
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الأول

التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

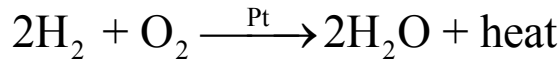
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الأول

التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

مقدمة

- وجد نتيجة للتجربة أن التفاعلات الكيميائية تختلف في سرعاتها :
- فبعض التفاعلات تحدث بشكل سريع جداً مثل المتفجرات ومختلف التفاعلات الأيونية (التي تحدث في أجزاء من الثانية).
 - ومنها البطيء الذي يأخذ زمناً طويلاً (شهوراً أو سنين أو حتى مئات السنين) لكي يتم، فعلى سبيل المثال يشتعل غاز الهيدروجين في جو من الأكسجين (في وجود قطعة صغيرة من حافز البلاتين Pt) محدثاً فرقة (تدل على سرعة التفاعل) ومعطياً كمية كبيرة من الحرارة :



- بينما يكون هذا التفاعل بطيئاً جداً بدون الحافز عند درجة حرارة الغرفة ولا يمكن إدراكه حتى لو ترك لأعوام (تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين عند الدرجات الحرارية الإعتيادية قد يستغرق سنين عديدة دون ملاحظة أي تغيير).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

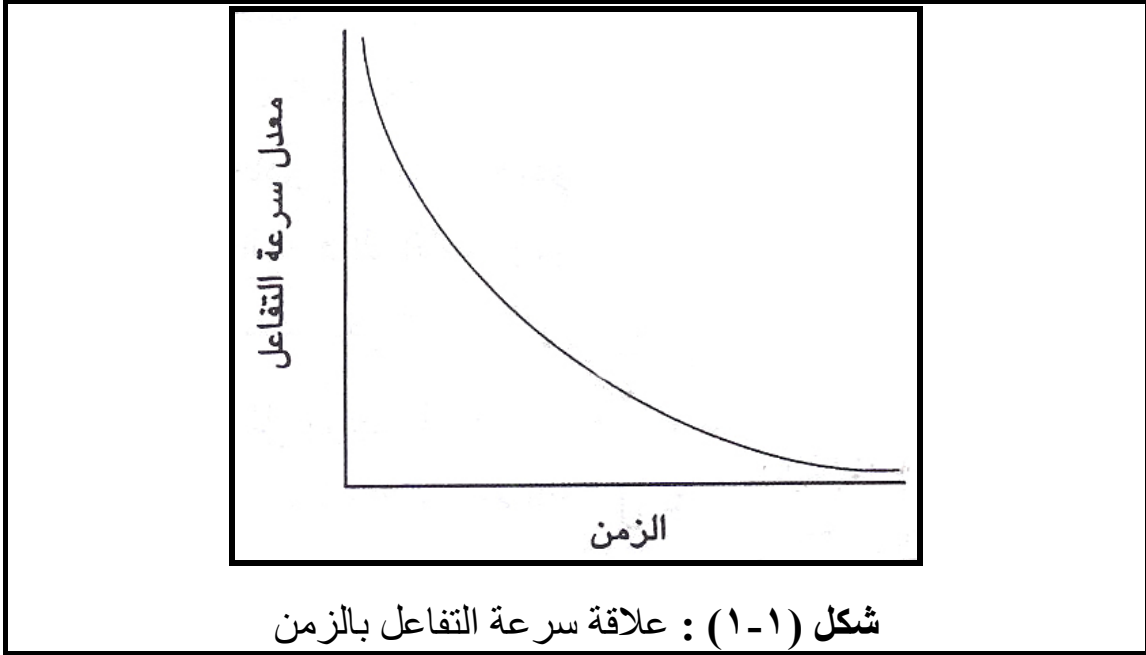
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- وعند ترك قطعة من الحديد في العراء لتتصدأ في هواء جاف (تأكسد الحديد في وجود الأكسجين وبخار الماء) فإن الأمر يأخذ بضعة أشهر ليتم التفاعل ولكنه يسرع بازدياد رطوبة الهواء.
- والأطعمة تفسد عند تركها دون تبريد مناسب.
- وجلد الإنسان يكتسب لوناً داكناً صيفاً أكثر منه شتاء.
- ويكون التفاعل بطيئاً جداً في حالات أخرى كما يحدث عند التعرية الكيميائية للصخور حيث تأخذ آلاف السنين، والله في ذلك الحكمة البالغة.
- ويوجد بين النوعين السريع والبطيء تفاعلات كثيرة سرعاتها متوسطة ويمكن قياسها بسهولة عند درجة حرارة الغرفة.
- إن التفاعلات السابقة تحدث بمعدلات مختلفة عندما تتغير ظروفها.
- وتمثل الطريقة التي يحدث بها التفاعل الكيميائي حجر الزاوية عند دراسة التغيرات الكيميائية وربما كانت أكثر أهمية من دراسة معدلاتها.
- إن سرعة التفاعل تتناسب طرئاً مع تراكيز المواد المتفاعلة والتي يتم استهلاكها من التفاعل وبذلك يقل تركيزها مع الزمن.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

كما وأن سرعة التفاعل الكيميائي تقل كثيراً حتى تتفاعل كل المواد المتفاعلة وتتحول الى نواتج (الشكل (١-١)).



إن باب الحركة يؤكد على موضوعين :

أولهما : معرفة معدل التفاعل (rate of reaction) وخصوصاً

في العمليات الصناعية، لأنه يساعد الكيميائي على اختيار العامل الحافز الأفضل للتفاعل حتى يعطي نواتج اقتصادية.

ثانيهما : كيفية حدوث التفاعل الكيميائي

(how does a chemical reaction occur) بمعنى إعطاء معلومات لتدل على ميكانيكية التفاعل والتي تعتبر واحداً من أهم المشاكل في الكيمياء الحديثة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ومما سبق يمكن تقسيم معدل التفاعل الى عدة أقسام :

أ) تفاعلات سريعة جداً (extremely fast reactions) :

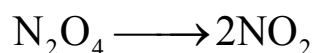
هذا النوع من التفاعل هو التفاعل الأيوني (تفاعلات أيونية تحدث في الطبيعة ووقوعها لحظي) ومن هذه الأنواع :

- تفاعلات التعادل (أحماض قوية وقواعد قوية) في الأوساط المائية وتنتهي هذه التفاعلات في خلال (10^{-7} s)

- كذلك تفاعل كلوريد الصوديوم (NaCl) مع نترات الفضة ($\text{Ag}(\text{NO}_3)$) ليعطي راسب كلوريد الفضة



- كذلك بعض التفاعلات الغازية حيث من شدة السرعة لمعدل تفاعلاتها تحدث فرقعة كما في تفكك مركب رابع أكسيد النيتروجين :



إن معدل هذه التفاعلات لا يمكن حسابها تحت ظروف عادية ولكن يوجد تقنية خاصة مطوعة لحساب معدل هذه التفاعلات.

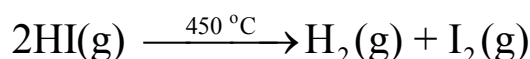
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

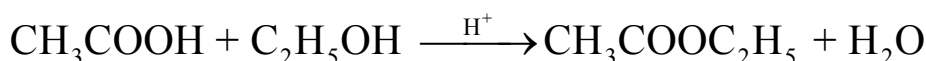
ب) تفاعلات متوسطة السرعة (Moderately slow reactions)

معظم سرعات هذه التفاعلات الكيميائية يمكن إدراكها، أي من المناسب قياسها معملياً، ومن هذه الأنواع عضوية وغير عضوية.

- مثل تفاعل تفكك يوديد الهيدروجين ليعطي هيدروجين ويود عند درجة حرارة (450 °C) :



- كذلك تفاعل الأسترة (تفاعل حمض عضوي مع كحول) عند درجة حرارة الغرفة.



ج) تفاعلات بطيئة جداً (Very slow reactions)

عديد من التفاعلات عند حدوثها لا يمكن إدراكها أو إحساسها عند درجة حرارة الغرفة، ويمكن أن تكون مؤكدة ثيرموديناميكياً بأن (ΔG°) لها سالبة.

مثال ذلك :

- الجازولين، البنزين، الغاز الطبيعي، الفحم كلها مواد لا تحترق في الهواء في درجة حرارة الغرفة إلا بواسطة الكبريت أو

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- اللهب، بحيث لو خلطنا البنزين والهواء في أسطوانة موتور ثم يسלט عليه لهب فإننا نلاحظ عند احتراقه فرقعة.
- **عندما يخلط الأكسجين والهيدروجين لا يتكون أي كمية ولو بسيطة من الماء عند درجة حرارة الغرفة ولو تركا لأعوام.**
- **مما سبق نستنتج أن كل التفاعلات يمكن أن توضع لدراسة الحركة تحت عوامل خاصة. ولكن التفاعلات التي لها معدل تفاعل متوسط هي أفضل التفاعلات التي من السهل تناولها.**

تعريف معدل سرعة التفاعل

- يعرف معدل سرعة التفاعل بأنه :
- **"سرعة تفاعل ما لمواد تتفاعل ليعطي ناتجا عند أي لحظة".**
- ومعرفة معدل سرعة التفاعل يكون من خلال حساب تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة سواء بالنقص أو الزيادة على التوالي مقسومة على وحدة زمن.

وحدة معدل التفاعل

- نعبر غالباً عن الزمن بالثانية والتركيز بوحدة (mol L^{-1}) .
- وبالتالي فوحدات معدل التفاعل هي $(\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$. وبالنسبة

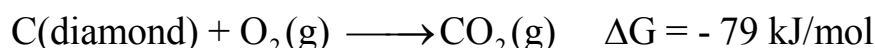
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

للتفاعلات الغازية نستبدل التركيز بالضغط أي أن وحدة معدل التفاعل هي (atm s^{-1}) .

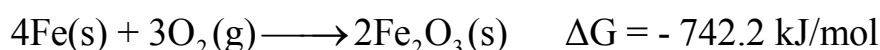
التغير في الطاقة الحرة وتلقائية التفاعلات

- لقد تبين من خلال دراسة التيرموديناميك أنه عندما تكون قيمة (ΔG) بالسالب فإن هذا يعني أن التفاعل يحدث تلقائياً
- ولكن تبين بعد ذلك أن هناك تفاعلات لها قيمة (ΔG) بالسالب ومع ذلك لا تحدث في الظروف العادية، فمثلاً :
- **تفاعل الألماس مع الأكسجين :**



لاحظ أن قيمة (ΔG) بالسالب أي أن التفاعل يحدث تلقائياً، ومع ذلك فإن الألماس لا يتفاعل مع الأكسجين إلا عند درجات حرارة مرتفعة.

• صدأ الحديد :



لا حظ أن قيمة (ΔG) بالسالب أي أنه يفترض أن يحدث التفاعل تلقائياً عند درجات حرارة عادية، ومع ذلك فإن صدأ الحديد بطيء جداً وتزداد سرعة التفاعل في وجود بخار الماء.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- فعلم الديناميكا الحرارية (الثيرموديناميك) يحكم فقط على تلقائية التفاعل، ولكنه لا يتعرض لشروط بدء التفاعل ولا لسرعة التفاعل ولا لميكانيكية تحويل المواد المتفاعلة الى مواد ناتجة.
ولذلك كان لا بد من دراسة سرعة التفاعل والظروف المحيطة بالتفاعل الكيميائي.
- ويتضح مما سبق أن التساؤل عن إمكانية حدوث التفاعل خلال مدة معينة من الزمن هو من **اختصاص الحركية الكيميائية**،
أما عن إمكانية حدوثه من عدمها فإنه من اختصاص علم الثيرموديناميك.

فوائد قياس سرعة التفاعلات

- ينصب اهتمام الإنسان لقياس سرعة التفاعلات في أربع فوائد :
- (١) محاولة معرفة الكيفية التي تحدث بها التفاعلات.
 - (٢) محاولة معرفة سرعة التفاعلات.
 - (٣) معرفة وجمع حقائق كافية عن الطريقة التي تتسرب بها المواد للحكم نظرياً بشكل عام على التفاعلات الكيميائية.
 - (٤) التحكم التام بالتفاعلات الكيميائية التي تحدث من حولنا وتوجيهها وفقاً للأغراض والفوائد التي نريدها.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومن أجل التحكم بسرعة تفاعل معين لاستخدامه في تحضير بعض المواد المفيدة من الناحية الصناعية بشكل اقتصادي لا بد من دراسة ومعرفة العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل

مثل :

- طبيعة المواد المتفاعلة وتركيزها
- درجة الحرارة
- الحافز الذي يمكن استخدامه
- وسوف نلقي الضوء على دور كل واحد منها.
- والجدير بالذكر أن الدراسات الحركية التي تجرى على سرعة التفاعل تعطي فهماً أعمق وأدق لميكانيكية التفاعل. فكلما تعرف الكيميائيون والمهندسون الكيميائيون على حالة التوازن وسرعة التفاعل وميكانيكيته كلما استطاعوا :
- ضبط مجرى التفاعل للحصول على المواد الناتجة التي يريدونها
- الحصول على الكميات المطلوبة وبالطرق الاقتصادية المناسبة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحركية والديناميكا الحرارية وفائدتهما المشتركة

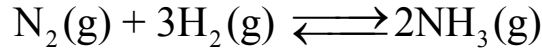
- يهتم الكيميائي بقوانين، الإتحاد الكيميائي والنظريات التي وضعت لتفسير هذا الإتحاد، معتمداً اعتماداً كبيراً على النتائج العملية. والدخول في هذه الدراسة يكون إما بالطرق الديناميكية الحرارية أو بالطرق الحركية.
- في الديناميكا الحرارية نحصل على الإجابة المفيدة وذلك اعتماداً على التغيرات في الطاقة المصاحبة للتغير الكيميائي، كما يشمل ذلك التغيرات في أنتروبي النظام.
- ومن قيمة التغير في الطاقة الحرة للتفاعل ومن ثم ثابت الإتزان يمكن التعرف على اتجاه سريان التفاعل.
- والديناميكا الحرارية – وللأسف - لا تعطي أية معلومات عن السرعة التي يحدث بها التفاعل أو خط سير التفاعل الذي يؤدي الى تكوين النواتج.
- في معظم النواحي العملية يمكن أن نحصل على معلومات خاصة بالتفاعل من القياسات الديناميكية الحرارية والحركية.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

فعلى سبيل المثال :

تتمثل طريقة هابر لتصنيع النشادر من النيتروجين والهيدروجين بالمعادلة التالية :



- وحيث أن التفاعل طارد للحرارة وتبعاً لقاعدة لوشاتلييه يتضح أن تكوين النشادر يناسبه استخدام ضغوط عالية ودرجة حرارة منخفضة وحيث أن سرعة تكوين النشادر عند (200 °C) تكون بطيئة ويكون الناتج قليلاً من الوجهة الصناعية. لذلك يناسب الحصول على نسبة عالية من النشادر (وفقاً للتفاعل السابق) استخدام درجة حرارة تصل الى (450 °C) وفي وجود عامل حفاز وعند ضغوط عالية بدرجة ملحوظة.

- **وفي هذه الحالة** تتعاون كل من الديناميكا الحرارية والحركية الكيميائية في التوصل الى أنسب الظروف للحصول على نسبة عالية من النشادر في الصناعة.
- ومن جهة أخرى فإنه لكي يمكن التوصل الى ميكانيكية التفاعل فإنه يستفاد من القيم الديناميكية الحرارية وكذلك النتائج العملية للكيناتيكية (الحركية).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مما سبق :

الكيمياء الحركية تختص بدراسة سرعة التفاعل والعوامل المؤثرة عليه، والتفسيرات المختلفة لكيفية حدوث التفاعل، وتوضيح سرعة التفاعل بدلالة ميكانيكية التفاعل، والحركية الكيميائية مكملة للديناميكية الحرارية في إعطاء معلومات يستفاد منها في معرفة وصول النظام الى حالة اتزان، وكذلك الآلية التي يتحول ها النظام من مواد متفاعلة الى نواتج.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مفاهيم الحركة الكيميائية**الكيمياء الحركية (Kinetic Chemistry)**

الكيمياء الحركية فرع من الكيمياء الفيزيائية تختص بدراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على سرعة (معدل) التفاعلات الكيميائية مثل طبيعة المواد الداخلة في التفاعل وتركيزها وكذلك قدرتها على الالتقاء والتغير في درجة الحرارة ووجود المواد المحفزة والضغط.

وتعرف الكيمياء الحركية بأنها :

"العلم الذي يدرس سرعة التغير في تركيز أو ضغوط المواد المتفاعلة أو الناتجة والعوامل المؤثرة عليها".

وهناك سببان هامين لدراسة معدلات التفاعلات الكيميائية :

- **السبب الأول :** معرفة ما مدى سرعة سير التفاعل وهذا مهم جداً من الناحية العملية، ففي الصناعات الكيميائية كما في المختبرات يعتبر الوقت عامل مهم جداً من الناحية الاقتصادية.
- **أما السبب الثاني :** فإن دراسة معدل التفاعل تبين الكيفية التي يسير بها التفاعل والتي تسمى ميكانيكية أو آلية التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أولى الدراسات لحساب سرعة التفاعلات

- تعتبر دراسة العالم ويلمي (Wihelmy) عام (1850 م) والتي حسب فيها سرعة تحول السكروز إلى جليكوز وفركتوز في وسط حمضي من أولى الدراسات في هذا المجال
- تلا ذلك الدراسات الدقيقة للعالمين بيثيلوت و جيلز (Beithelot and Gills) لتفاعل حمض الخل مع الكحول الميثيلي وذلك عام (1862م).
- وفي العام الذي تلاه أدخل العالمان واج و جويبرج (Wage and Guibrege) قانون فعل الكتلة (law of mass action) الذي يعتبر القانون الأساس في هذا العلم.

النظام المستخدم في دراسة حركية التفاعلات

- إن النظام المستخدم لدراسة الحركية الكيميائية يكون في الغالب نظاماً مغلقاً (closed system)، لإمكانية الحفاظ فيه على مواد التفاعل، ولا تطرأ أية زيادة أو نقص في المواد المتفاعلة لأسباب لا تتعلق بالتفاعل الكيميائي :
- فالمواد المتفاعلة في الحالة السائلة داخل إناء التفاعل تمثل نظاماً مغلقاً

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- كما أن المواد الغازية المتفاعلة في وعاء له حجم ثابت أيضاً يمثل نظاماً مغلقاً، إذ أن التغير الوحيد في تراكيز المواد المتفاعلة يحدث من جراء التفاعل الذي يحدث بينها.

النظام المغلق (closed system) أكثر شيوعاً في المعامل العلمية من النظام المفتوح كما وأن فائدته أكثر لأغراض القياسات الدقيقة للسرعة، وللتفسيرات النظرية التي تبني على النتائج المستخلصة.

- أما النظام المفتوح أو ما يسمى بنظام الإنسياب (flow system) فإن هناك تدفقاً مستمراً للمواد المتفاعلة، وأن جزءاً من هذه المواد يترك أثناء التفاعل مع نواتج التفاعل حيث تمرر المواد المتفاعلة بسرعة معينة في أنبوبة ساخنة أو مفاعل يضم عاملاً مساعداً، ويحدث عنده التفاعل الكيميائي بين المواد، ويبقى جزء من المواد بحالة غير متفاعلة، وهذا الجزء غير المتفاعل يترك أثناء التفاعل (المفاعل)، وأن نواتج التفاعل لا تبقى داخل المفاعل بل تتركه بسرعة معينة ومعها المواد المتفاعلة.

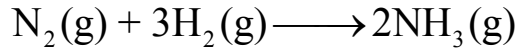
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الاستوكيومترية (Stoichiometry)

يكتب التفاعل الكيميائي في صورة المعادلة الاستوكيومترية وهذه تعطي النسبة بين عدد الجزيئات للمواد المتفاعلة والنواتج، وبذلك تكون عبارة عن علاقة كمية بين المتفاعلات والنواتج، وليس من الضروري أن تكون المعادلة الاستوكيومترية ممثلة لميكانيكية التفاعل.

- فعلى سبيل المثال تكون المعادلة الاستوكيومترية لإنتاج النشادر ممثلة بالمعادلة التالية :



- ولكن ذلك لا يوضح أنه لكي يتكون (2 mol) من النشادر لا بد أن يتحد واحد مول من النيتروجين مع (3 mol) من الهيدروجين.
- وبالنسبة للتفاعل التالي :



وهذه المعادلة تعطي معلومات غير كافية عن ميكانيكية التفاعل، لكن التغير يمكن تمثيله بالمعادلة الاستوكيومترية السابقة حيث أنها تعطي النسبة الكمية بين المتفاعلات والنواتج.

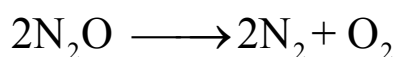
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وفي كثير من التفاعلات فإن المعادلة الأستوكيومترية تدل على أن التفاعل أبسط مما هو عليه في الحقيقة.

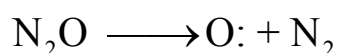
مثال توضيحي

الانحلال الحراري لأكسيد النيتروز :

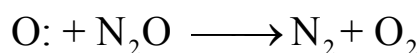


يتم على خطوتين :

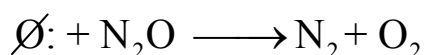
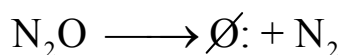
الأولى تتضمن تحلل أكسيد النيتروز إلى ذرة أكسجين وجزء نيتروجين :

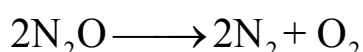


والثانية تتضمن تفاعل ذرة الأكسجين مع أكسيد النيتروز ليعطي جزء أكسجين وجزء نيتروجين.



ومجموع الخطوتين السابقتين يعطي التفاعل الكلي :





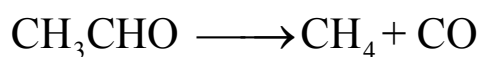
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

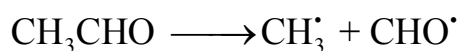
- وهذا المثال يمثل حالة بسيطة، حيث أن مجموع الخطوات المنفردة يعطي المعادلة الأستوكيومترية.
- وتوجد عمليات أخرى أكثر تعقيداً حيث أن المجموع الجبري للعمليات المنفردة يكون من التعقيد بحيث لا يعطي المعادلة الأستوكيومترية للتفاعل.

مثال توضيحي

التحلل الحراري لجزيء الأسيتالدهيد يعبر عنه بالمعادلة التالية :



وليس كل جزيء أسيتالدهيد يتفكك ليعطي في خطوة واحدة جزيء ميثان وجزيء أول أكسيد الكربون. والنتائج الميكانيكية تتوافق مع ميكانيكية التفاعل المقترحة والتي تبين أن جزيء الأسيتالدهيد ينحل أولاً ليعطي شق الميثيل وشق الفورمايل.

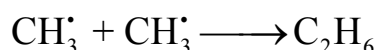
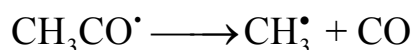
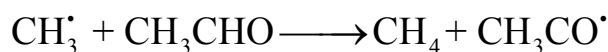
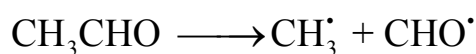


ونواتج التفاعل تتكون نتيجة التفاعلات المتتابعة بين هذه الشقوق وبين شق الأسيتايل والأسيتالدهيد نفسها.

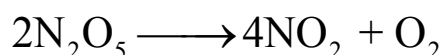
والميكانيكية الكلية للتفاعل في صورتها المبسطة هي كالتالي :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

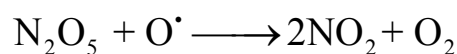
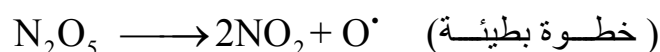
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



- المعادلة الأستوكيومترية لتحلل ثنائي نيتروجين خامس الأكسيد هي كالتالي :



وقد وجد أن هذا التفاعل يتم وفقاً للميكانيكية التالية :



وحيث أن الخطوة الأولى هي الخطوة البطيئة فتكون هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

ويكتب قانون السرعة للتفاعل كما يلي :

$$\text{Rate} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

حيث (k) تعبر عن ثابت السرعة.

وبذلك يكون التفاعل أحادي الرتبة رغم أنه ثنائي الجزيئية.

قاعدة : الخطوة البطيئة في ميكانيكية أي تفاعل هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أنواع التفاعلات الكيميائية

أولاً : أنواع التفاعلات حسب حالة المواد المتفاعلة

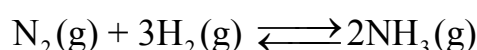
تقسم التفاعلات الكيميائية – حسب حالة المواد المتفاعلة – الى قسمين : وهما :

١) تفاعلات متجانسة (Homogeneous Reactions)

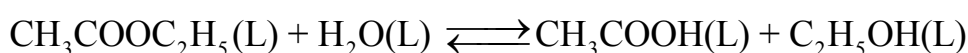
وهي التفاعلات التي تتم وتكون جميع مكوناتها في حالة واحدة أو طور واحد (تحدث في نظام يتكون من طور واحد) كما في التفاعلات الغازية والتفاعلات السائلة التي تحدث في وجود مذيب لجميع المواد المتفاعلة.

أمثلة توضيحية للتفاعلات المتجانسة

- تفاعل غاز النيتروجين مع غاز الهيدروجين لتكوين غاز النشادر (الأمونيا) طبقاً للمعادلة التالية :



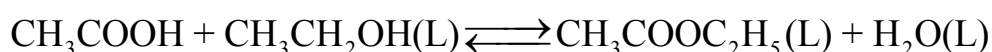
- تفاعل (انحلال) خلاات الإيثيل مع الماء لتكوين حمض الخليك والكحول الإيثيلي، طبقاً للمعادلة التالية :



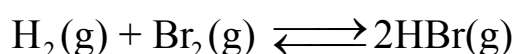
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- تفاعل حمض الخل مع الكحول الإيثيلي لتكوين خلات الإيثيل (عكس التفاعل السابق):



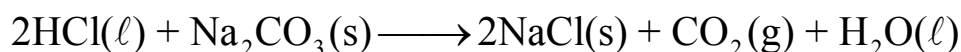
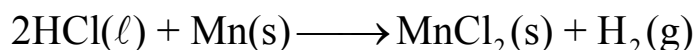
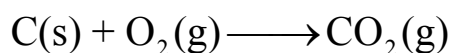
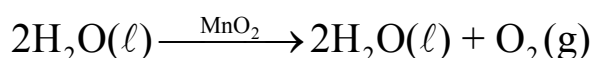
- تفاعل الهيدروجين مع البروم :



٢ (تفاعلات غير متجانسة (Heterogeneous Reactions)

هي التفاعلات التي تتم وتكون جميع مكوناتها موجودة في طورين (أي حالتين) أو أكثر (التفاعلات التي تحدث في نظام يتكون من طورين أو أكثر) وفي هذه الحالة يحدث التفاعل على السطح الفاصل بين الأطوار.

مثال ذلك :



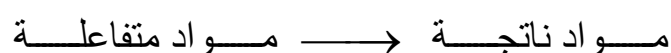
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

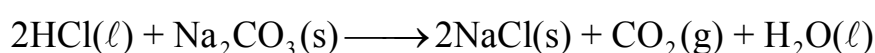
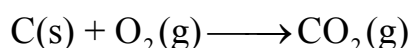
ثانياً : أنواع التفاعلات حسب اتجاه التفاعل

١) تفاعلات غير عكسية (ذات اتجاه واحد) :

وهي التفاعلات التي تسير في اتجاه واحد فقط، وهو اتجاه تكوين المواد الناتجة، حيث لا تكون للمواد الناتجة – وتحت نفس ظروف التفاعل – القدرة على أن تتفاعل مع بعضها لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة). ويمثل لهذه التفاعلات بسهم يشير رأسه الى اتجاه المواد الناتجة، أي أن :



مثال ذلك :

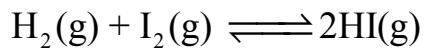
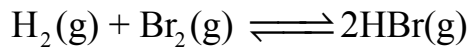
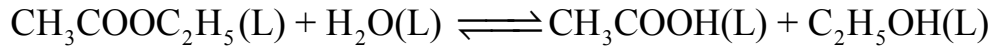
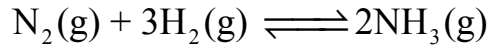


٢- تفاعلات عكسية (ذات اتجاهين) :

وهي التفاعلات التي تسير في اتجاهين (أمامي وخلفي)، حيث تكون للمواد الناتجة القدرة على أن تتفاعل مع بعضها – تحت نفس ظروف التفاعل – لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة). ويرمز لهذه التفاعلات بسهمين لهما رأسان متضادان (\rightleftharpoons).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال ذلك :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أنواع الأنظمة المستخدمة في الدراسات الحركية

يوجد نوعان من الأنظمة يستخدمان في الدراسات الحركية :

١) النظام المغلق (closed system) :

ويسمى أحياناً بالنظام الساكن (static system)، وفي هذا النوع لا

يكتسب ولا يفقد من المادة شيء ومن أمثلته :

• التفاعلات التي تجري في طور سائل (liquid phase) داخل

دورق (flask) أو مسعر مغلق (closed calorimeter).

• وكذلك في حالة التفاعلات التي تجري في طور غازي في حاو

للتفاعل (reaction vessel) ثابت الحجم.

٢) النظام المفتوح (open system) :

ويسمى أحياناً بالنظام التدفقي (flow system). وفي هذا النوع

يحدث اكتساب أو فقد للمادة ومن أمثلته :

• جريان غاز داخل أنبوبة مسخنة أو على سطح حفاز (catalyst)

صلب

• وفي حالة الأنظمة البيولوجية (biological system) حيث يتم

تبادل نواتج الأغذية (nutrients) والتفاعلات الحيوية مع

المحيط (surroundings).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وتجدر الإشارة هنا إلى أن استخدام النظام الساكن (المغلق) بشكل عام أفضل من استخدام النظام التدفقي (المفتوح) في الدراسات الحركية للحصول على قياسات دقيقة لسرعة التفاعل (rate of reaction)، وكذلك من أجل إجراء التفسير النظري. **وسوف نتعامل في هذا المقرر مع النظام الساكن فيما عدا إذا تم النص على النظام التدفقي.**
- **ويجب أن لا يفهم مما سبق أن إجراء التفاعلات باستخدام الأنظمة الساكنة (المغلقة) أهم من إجرائها في الأنظمة التدفقية (المفتوحة) لأن استخدام الأخيرة (التدفقية – المفتوحة) يحظى باهتمام كبير في المجالات الصناعية.**
- **ويمكن استخدام الأنظمة الساكنة أو التدفقية لدراسة التفاعلات المتجانسة أو غير المتجانسة، ولكن عادة ما يستخدم النظام التدفقي في دراسة التفاعلات غير المتجانسة** التي يمكن أن يصاحبها تدرج في التركيز في منطقة التفاعل (reaction zone) الأمر الذي يجعلها مختلفة عن التفاعلات المتجانسة النموذجية.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التفاعلات غير المتجانسة في الأنظمة الساكنة

- تعتبر التفاعلات غير المتجانسة في الأنظمة الساكنة ذات أهمية خاصة فيما يتعلق بالحفز السطحي (surface catalysis)، ولكن نظراً لأن الأنظمة الساكنة تحظى بأهمية أساسية كبيرة فيما يخص النظرية الحركية الكيميائية (chemical kinetic theory) لذا فإن التفاعلات المتجانسة في الأنظمة الساكنة سوف تمثل الموضوع الرئيس في مقررنا.

- وتجدر الإشارة إلى أن الأنظمة التي تكون فيها درجة الحرارة ثابتة (أنظمة آيزوثيرمالية) (isothermal) ذات أهمية كبرى لأنه يمكن اعتبار درجة الحرارة فيها متغيراً مستقلاً (independent variable)، وعلى كل حال فإن الأنظمة التي تكون فيها درجة الحرارة متغيرة (non-isothermal)، أو الأنظمة المكثومة جزئياً (المعزولة حرارياً) (adiabatic systems) مهمة في بعض الأحيان في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة (exothermic reactions) بشكل سريع مثل تفاعلات اللهب (flame reactions) والمتفجرات (explosions) حيث لا يمكن التخلص من حرارة التفاعل (heat of reaction) بسرعة كافية بعيداً عن حيز التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

سرعة التفاعل

- تقاس سرعة أي حادثة بمقدار التغير الذي يحدث خلال فترة زمنية معينة، فعلى سبيل المثال سرعة السيارة يعبر عنها عن طريق تغير مكانها خلال فترة زمنية معينة. ووحدات السرعة في هذه الحالة عبارة عن الكيلومتر في الساعة، فإذا قلنا أن السيارة تسير بسرعة (90 km/h) فهذا يعني أن مكان السيارة سوف يتغير كل ساعة بمقدار (90 km)
- وبالمثل فإن معدل أو سرعة تفاعل كيميائي يمكن التعبير عنها أيضاً بتغير معين خلال فترة معينة من الزمن مقدرة بالثواني أو الدقائق أو الساعات أو الأيام أو الشهور أو السنوات.
- وعادة ما يعبر عن سرعة أي تفاعل كيميائي بدلالة التغير في تركيز أو ضغط مكونات التفاعل خلال فترة زمنية معينة.

وبالتالي فإنه يمكن تعريف سرعة التفاعل الكيميائي بأنها :

التغير الحادث في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل بالنقص أو الزيادة على الترتيب في وحدة الزمن.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

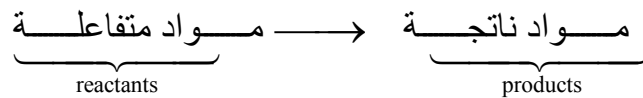
أو بعبارة أخرى تعرف سرعة التفاعل بأنها :

معدل النقص في تركيز إحدى المواد المتفاعلة، أو معدل الزيادة في تركيز إحدى المواد الناتجة خلال فترة زمنية معينة.

- ونظراً لاعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة، فإنه لا بد من تثبيت درجة الحرارة عند تعيين سرعة التفاعل، حيث أن معادلة سرعة التفاعل تستند على ثبوت درجة الحرارة.

مثال توضيحي

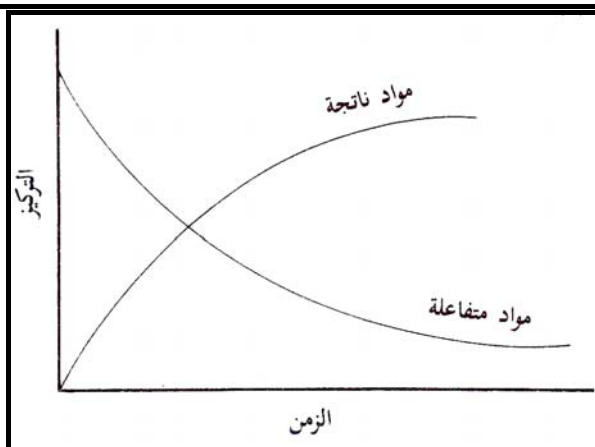
يمكن أن يعبر عن أي تفاعل كيميائي بالمعادلة التالية :



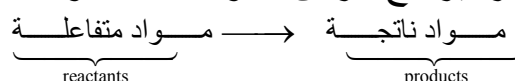
وهذه المعادلة توضح أن جزيئات المواد المتفاعلة تستهلك خلال حدوث التفاعل بينما جزيئات المواد الناتجة تتكون، وبناء عليه فإنه يمكن أن نتابع حدوث أي تفاعل بمتابعة نقصان تركيز المواد المتفاعلة أو زيادة تركيز المواد الناتجة مع الزمن كما يتضح من الشكل (٢-١).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (١-٢) : تغير التركيز مع الزمن للمواد الناتجة والمتفاعلة للتفاعل العام :

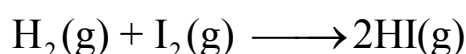


ويستخدم الحرف اللاتيني دلتا (Δ) للدلالة على تغير التركيز أو الزمن. وهي تمثل الفرق بين القيمة النهائية والقيمة الابتدائية للتركيز أو الزمن.

كما لاحظت أنه عند حدوث تفاعل كيميائي فإن تراكيز المتفاعلات تتناقص مع مرور الزمن، وتزداد تراكيز النواتج، وهذه الظاهرة يمكن الاستفادة منها في قياس معدل سرعة التفاعل.

مثال توضيحي

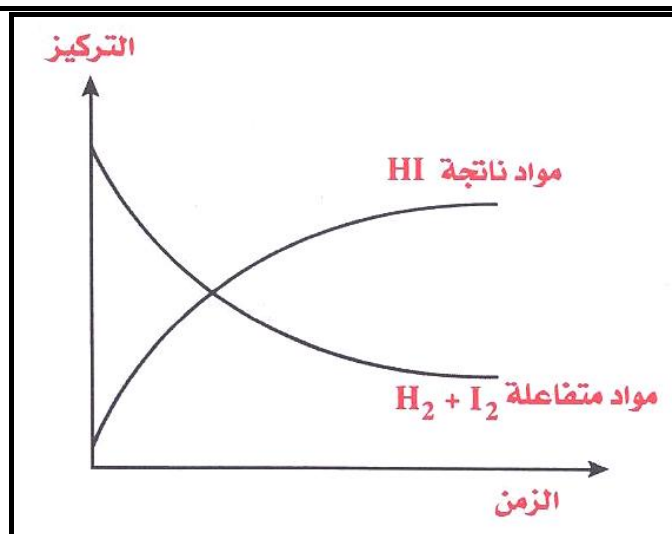
بالنسبة للتفاعل التالي :



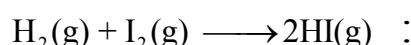
عند حدوث هذا التفاعل سوف يتناقص تركيز اليود (I_2) وتركيز الهيدروجين (H_2) وفي نفس الوقت يزداد تركيز يوديد الهيدروجين (HI). كما يتضح من الشكل (١-٣).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣-١) : تغير التركيز مع الزمن للمواد الناتجة والمتفاعلة بالنسبة للتفاعل



• يمكن التعبير عن سرعة أي تفاعل كيميائي بدلالة سرعة تكوين أي مادة ناتجة أو سرعة اختفاء أي مادة متفاعلة.

• وحيث أن قيم تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة تتغير مع مرور الزمن عند حدوث التفاعل الكيميائي فإن سرعة التفاعل الكيميائي تعرف بأنها معدل الزيادة في تركيز إحدى المواد الناتجة، أو معدل النقصان في تركيز إحدى المواد المتفاعلة.

• وعادة ما تسبق سرعة التفاعل بدلالة تركيز أي مادة متفاعلة بإشارة سالبة لإبقاء قيمة السرعة موجبة، والدلالة على أن تركيز المادة المتفاعلة يتناقص مع مرور الزمن، ولسوء الحظ فإن ذلك يمكن أن يؤدي إلى قيم مختلفة لسرعة التفاعل، وذلك حسب

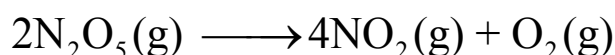
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

معاملات الموازنة بين كل مادة سواء كانت متفاعلة أو ناتجة في معادلة التفاعل الكيميائية الموزونة.

مثال توضيحي :

إذا كان لدينا التفاعل الغازي :



ولنفرض أننا بدأنا التفاعل بتركيز معين من (N_2O_5) وليكن - في بداية التفاعل مساوياً (0.16 M) ، فبمرور الزمن يمكننا متابعة النقص في تركيز (N_2O_5) وسوف نحصل كما في العمود الأول والثاني (الى اليمين) من الجدول (١-١) التالي :

جدول (١-١) : تغير تركيز (N_2O_5) بمرور الزمن

السرعة اللحظية mol/L min	معدل السرعة $-\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$ mol/L min.	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ mol/L	الزمن (دقيقة)
0.060	-	0.16	0
0.039	0.047	0.113	1
0.028	0.033	0.080	2
0.020	0.024	0.056	3
0.014	0.016	0.040	4

- ويمكننا حساب معدل سرعة التفاعل (average rate) خلال أي فترة زمنية، وذلك بقسمة مقدار التغير في التركيز على الفترة الزمنية التي حصل عليها التغير.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{معدل السرعة} = - \frac{\text{التغير في تركيز } [N_2O_5]}{\text{التغير في الزمن}}$$

$$\text{average rate} = - \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

حيث (t) تمثل الزمن والأقواس المربعة [] تمثل التركيز المولاري للمادة.

- يلاحظ من الجدول أن تركيز (N_2O_5) خلال الدقيقة الأولى نقص من (0.160 M) الى (0.113 M) وبالتالي فإن معدل السرعة خلال هذه الفترة يكون :

$$\text{average rate} = - \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = - \frac{(0.113 - 0.160)}{(1 - 0)} = 0.047 \text{ mol/L min}$$

- وتوضح قيم معدل سرعة التفاعل الموجودة في العمود الثالث من الجدول والتي حسبت بنفس الطريقة السابقة أن معدل السرعة يتناقص تدريجياً مع استمرار حدوث التفاعل أي نقصان تركيز المواد المتفاعلة وعند نقطة معينة سوف يتوقف التفاعل، وهذا معناه أنه لا يوجد أي تغير في التركيز مع الزمن.

ولقد تم حساب معدل السرعة للتفاعل ($2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$)

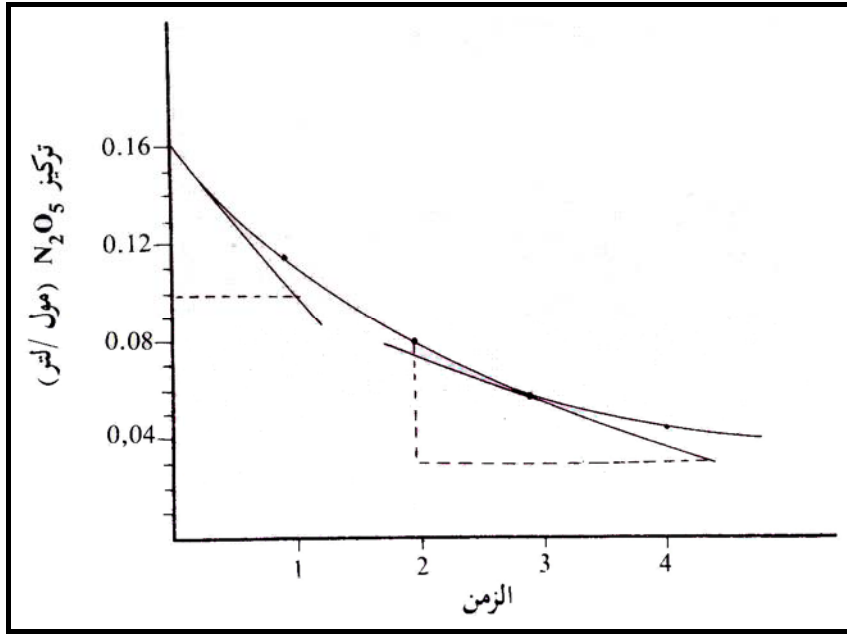
عن طريق المعادلة $\left(\text{average rate} = - \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} \right)$ خلال فترة زمنية قدرها (Δt) .

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

السرعة اللحظية للتفاعل وحسابها

إذا كانت قيمة (Δt) صغيرة جداً فإن المعادلة السابقة تعطينا السرعة اللحظية للتفاعل (instantaneous rate) وهي عبارة عن السرعة عند لحظة معينة. ويمكن تقديرها إذا رسمنا المعلومات الواردة في الجدول (١-١) بيانياً كما في الشكل (٤-١).



شكل (٤-١) : تغير تركيز (N_2O_5) مع الزمن

وذلك برسم مماس للمنحنى عند كل نقطة وحساب ميله حيث يمثل قيمة السرعة اللحظية عند ذلك الزمن كما توضحه القيم الموجودة في العمود الرابع (الى اليسار) من الجدول (١-١)،
وكمثال على ذلك فإنه تم رسم مماسين على الشكل (٤-١) الأول

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

عند $(t = 0)$ وميل هذا المماس يساوي السرعة اللحظية في بداية التفاعل أي عندما $(t = 0)$ وتسمى عادة بالسرعة الابتدائية (initial rate)، والثاني عند زمن يساوي ثلاث دقائق وميله يساوي السرعة اللحظية عند ذلك الزمن.

ميل المماس الأول يساوي :

$$\text{initial rate} = -\frac{(0.1 - 0.16)}{1 - 0} = 0.060 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

ميل المماس الثاني :

$$\text{instaneous rate} = -\frac{(0.3 - 0.07)}{4.1 - 2} = 0.019 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

- وحيث أن كميات المواد المتفاعلة والنواتجة لها علاقة ببعض من خلال المعادلة الكيميائية الموزونة فإنه يمكن استخدام تركيز أي مادة تشترك في التفاعل للتعبير عن سرعة التفاعل، وكذلك إيجاد معادلة عامة لسرعة التفاعل تربط سرعات التفاعل المختلفة بعضها البعض.

- فبالنسبة لتفكك (N_2O_5) الى (O_2) و (NO_2) حرارياً فإنه أيضاً يمكن أن يعبر عن سرعته بدلالة تكوين (NO_2) أو تكوين (O_2) كما يلي :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{average rate} = \frac{\Delta[\text{NO}_5]}{\Delta t}$$

$$\text{average rate} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

- ونلاحظ وجود الإشارة السالبة في المعادلة
- بدلالة المواد المتفاعلة لتبين أن تراكيز $\left(\text{average rate} = - \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} \right)$
- المواد المتفاعلة تتناقص مع مرور الزمن ولتعطي قيماً موجبة
- لسرعة التفاعل.

مما سبق :

- التغير في تركيز المواد المتفاعلة تكون إشارته بالسالب، والإشارة السالبة تعني أن تركيز المادة يتناقص مع الزمن.
- أما التغير في تركيز النواتج تكون إشارته بالموجب، والإشارة الموجبة تعني أن تركيز المادة يزداد مع الزمن.
- وبصفة عامة فإن وجود الإشارة السالبة يجعل النتيجة النهائية موجبة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وإذا أمعنا النظر في المعادلة الكيميائية

$$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$
نجد أنه عندما يتفكك مولان من (N_2O_5) تتكون أربع مولات من (NO_2) ومول واحد من (O_2) لذلك فإن معدل سرعة تفكك (N_2O_5) يساوي ضعف سرعة تكون الأوكسجين ونصف سرعة تكون (NO_2) وبناء على ذلك يمكن كتابة العلاقة بين معدل سرعات هذه المواد كالتالي :

$$\text{average rate} = - \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \right) = 2 \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right)$$

أو :

$$\text{average rate} = - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

- يلاحظ من المعادلة

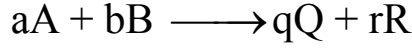
$$\left(\text{average rate} = - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) \text{ فإنه من أجل أن}$$

تتساوى السرعات المختلفة للتفاعل فإننا قسمنا سرعة تفاعل كل مادة على معاملات تلك المواد في المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

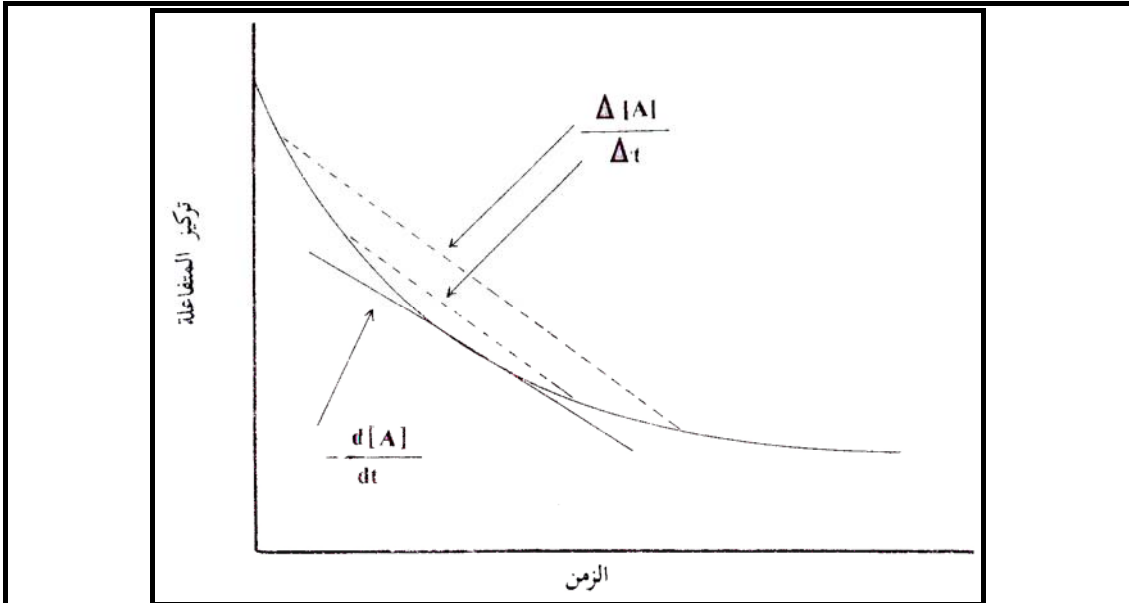
- وبشكل عام إذا أخذنا التفاعل الافتراضي التالي :



يمكن كتابة معدل سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{average rate} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{q} \frac{\Delta[Q]}{\Delta t} = \frac{1}{r} \frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

ويمكن توضيح الفرق بين معدل سرعة التفاعل (average rate) والسرعة اللحظية للتفاعل (instantaneous rate) (والمستخدمة في الحسابات الحركية) إذا رسمنا العلاقة بين تركيز المادة في المثال السابق والزمن كما في الشكل (١-٥).



شكل (١-٥) : تغير تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن حيث يمثل ميل المماس (الخط المتصل) سرعة التفاعل اللحظية، أما ميلا الخطين المقطعين فيمثلان معدل سرعة التفاعل خلال فترة معينة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث أن قيمة المماس (الخط المتصل) (تمثل السرعة اللحظية للتفاعل عند زمن معين $(d[A]/dt)$ ، أما ميل الخط المقطع يمثل قيمة معدل سرعة التفاعل خلال فترة زمنية معينة $(\Delta[A]/\Delta t)$.

• **وكما قلت الفترة الزمنية** فإن ميل الخط المقطع يقترب من

ميل المماس الذي يمثل سرعة التفاعل اللحظية.

• وبالاكتفاء على علم التفاضل فإن ميل المماس عند نقطة معينة

هو عبارة عن نهاية القيمة $(\Delta[A]/\Delta t)$ عندما تقترب (Δt) من

الصفر ويمكن تمثيل ذلك رياضياً كما يلي :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{d[A]}{dt}$$

حيث أن $(d[A]/dt)$ عبارة عن مشتقة تركيز المادة بالنسبة للزمن.

إن استخدام المشتقة ناجم من التغيرات المستمرة التي تحدث في

التركيز مع الزمن. كما وأن استخدام التركيز، بدلاً من كمية المادة،

للتعبير عن التركيز يجعل السرعة من الخواص التي لا تعتمد على

حجم النظام المستعمل.

• وعندما يراد تحديد القيمة العددية لـ سرعة التفاعل، يدخل عدد

المولات التي تشملها معادلة التفاعل في حساب السرعة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- مما تقدم يمكننا كتابة معادلة معدل سرعة التفاعل

$$\text{average rate} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{q} \frac{\Delta[Q]}{\Delta t} = \frac{1}{r} \frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

كما يلي :

$$\text{instantaneous rate} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt}$$

- وتسعى المعادلات

$$\text{instantaneous rate} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt}$$

بمعادلة سرعة

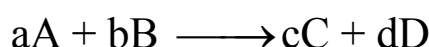
التفاعل اللحظية، وتجدر الإشارة الى أن قيم السرعة اللحظية

أكثر دقة من قيم معدل السرعة، لذا فإنها تستخدم دائماً في

الحسابات الحركية.

مثال توضيحي :

لو أخذنا التفاعل العام الافتراضي التالي :



يمكن قياس سرعة التفاعل السابق بدلالة اختفاء المواد المتفاعلة

وتكوين المواد الناتجة كما يلي :

سرعة معدل استهلاك المادة (A) :

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

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

سرعة معدل استهلاك المادة (B) :

$$r_B = - \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

سرعة معدل انتاج المادة (C) :

$$r_C = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

سرعة معدل انتاج المادة (D) :

$$r_D = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

• ويمكن مقارنة معدل سرعة التفاعل لكل مادة مع المواد الأخرى :

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = -\frac{1}{b} \left(\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{c} \left(\frac{\Delta[C]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{d} \left(\frac{\Delta[D]}{\Delta t} \right)$$

وحتى تكون معدلات سرعة التفاعل متساوية قسمنا على المعاملات حتى نحصل على نفس معدل سرعة التفاعل.

• ويمكن الاستفادة من المعادلة السابقة في الحصول على معدل سرعة التفاعل لمادة ما في التفاعل بمعرفة معدل سرعة التفاعل لمادة أخرى في نفس التفاعل وذلك بقسمة معدل سرعة التفاعل لكل مادة على معاملها في المعادلة الموزونة.

ومتى ما عرف معدل استهلاك أو انتاج المواد فإنه يمكن حساب معدل سرعة التفاعل كما يلي :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate} = \frac{1}{a}(r_{(A)}) = \frac{1}{b}(r_{(B)}) = \frac{1}{c}(r_{(C)}) + \frac{1}{d}(r_{(D)})$$

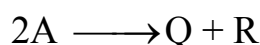
ومنه يمكن حساب معدل استهلاك أي مادة متفاعلة أو معدل انتاج أي مادة ناتجة، فمثلاً :

$$\frac{1}{a}r_{(A)} = \frac{1}{b}r_{(B)}$$

$$r_{(B)} = \frac{b}{a}r_{(A)}$$

مثال توضيحي :

إذا كان لدينا التفاعل :



فإنه يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بدلالة كل مادة متفاعلة وناتجة كما يلي :

$$r_A = - \frac{d[A]}{dt}, \quad r_Q = + \frac{d[Q]}{dt}, \quad r_R = \frac{d[R]}{dt}$$

حيث (t) تمثل الزمن، والأقواس المربعة [] تعبر عن التركيز، والإشارة السالبة التي تسبق سرعة تفاعل المادة المتفاعلة لتبقي قيمة السرعة موجبة لأن تركيز المادة المتفاعلة يتناقص مع مرور الزمن، وبإمعان النظر في معادلة التفاعل الكيميائية يتضح لنا أن

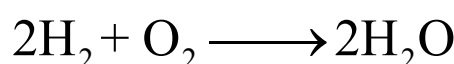
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

هذه السرعات غير متساوية لأن سرعة تكوين كل من المادتين (R) و (Q) نصف سرعة اختفاء المادة (A) أي أن :

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{d[A]}{dt}\right) = \frac{d[Q]}{dt} = \frac{d[R]}{dt}$$

• يمكن تطبيق ما سبق على أي تفاعل كيميائي مثل :



من الواضح أن اختفاء مولين من الهيدروجين مقابل اختفاء مول واحد من الأكسجين يتكون مولان من الماء، بناء على ذلك تكون سرعة اختفاء الهيدروجين ضعف سرعة اختفاء الأكسجين، وتساوي سرعة تكوين الماء أي إن :

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = -2\left(\frac{d[O_2]}{dt}\right) = \frac{d[H_2O]}{dt}$$

أو

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{d[H_2]}{dt}\right) = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2}\left(\frac{d[H_2O]}{dt}\right)$$

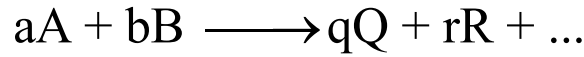
• وفي هذا المجال نود أن نؤكد أنه لا يكفي عند تحديد القيم العددية لسرعة التفاعل أن تحدد وحدات الزمن والتركيز فقط. ولكن أيضاً يجب تحديد المادة التي استخدم تركيزها لقياس سرعة

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

التفاعل لأن التفاعل يمكن أن يستهلك أو ينتج أعداداً مختلفة من مولات المواد المتفاعلة أو الناتجة على التوالي.

- وبشكل عام إذا كان لدينا التفاعل الافتراضي التالي :



فإن سرعة التفاعل (r) تعطى بالعلاقة :

$$r = -\frac{1}{a} \left(\frac{d[A]}{dt} \right) = -\frac{1}{b} \left(\frac{d[B]}{dt} \right) = \frac{1}{q} \left(\frac{d[Q]}{dt} \right) = \frac{1}{r} \left(\frac{d[R]}{dt} \right)$$

- يتضح من المعادلة $\left(r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt} \right)$ أن

وحدات سرعة التفاعل عبارة عن وحدات تركيز على زمن :

$$(\text{concentration}) (\text{time})^{-1}$$

فإذا عبر عن التركيز بالتركيز المولاري، والزمن بالثواني فإن

وحدات سرعة التفاعل تكون :

$$\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{M s}^{-1}$$

حيث $(1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L})$.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وحدات أخرى لسرعة التفاعل

تجدر الإشارة الى أنه يمكن استخدام متغيرات أخرى غير التركيز لقياس سرعة التفاعل، فعلى سبيل المثال :

- يمكن استخدام الضغط في التفاعلات الغازية.
 - أو التوصيلية (conductivity) في حالة التفاعلات الموصلة للتيار الكهربائي.
 - أو زاوية مستوى الاستقطاب (angle of optical rotation) في حالة التفاعلات ذات الفعالية الضوئية.
- إن مثل هذه المتغيرات دائماً لها علاقة بتركيز مادة أو أكثر وعادةً ما تكون هذه العلاقة خطية، لذا فإن معاملتها لهذا الغرض وكأنها مكافئة للتركيز.

- ويجب أن نؤكد هنا على أن السرعات المختلفة لأي تفاعل كيميائي غير متساوية، وهي تختلف حسب معدل اختفاء أو تكوين المادة المتفاعلة أو الناتجة على التوالي، ويمكن توحيد قيمها إذا تم تقسيم معدل تغير تركيز كل مادة على المعامل الموازن لتلك

$$\text{المادة كما في المعادلة} \left(r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt} \right)$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

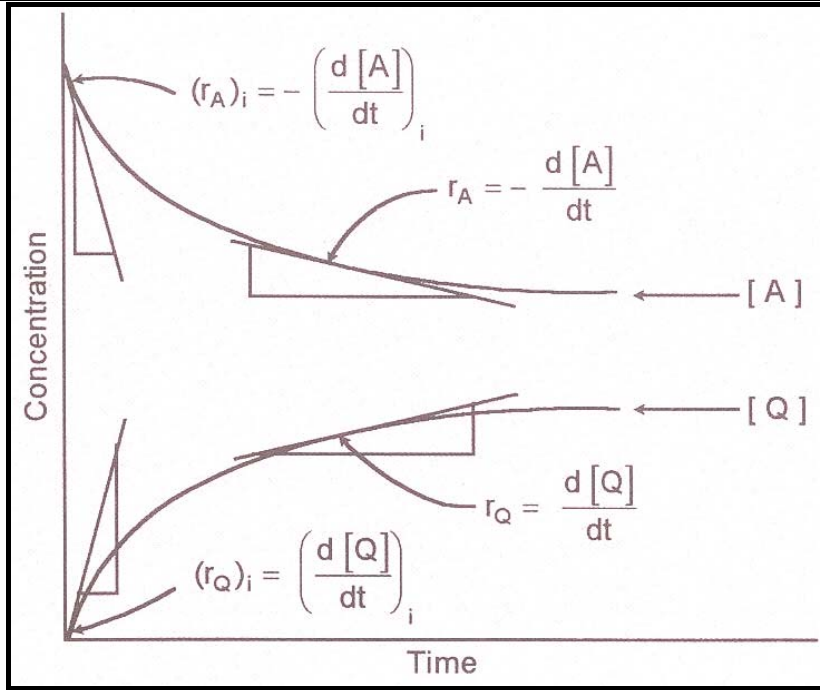
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- وأخيراً يتضح لنا مما سبق أن سرعة التفاعل ما هي إلا عبارة عن تغير متناه في الصغر في تركيز أي مادة من المواد المتفاعلة أو الناتجة خلال فترة زمنية متناهية في الصغر، وهذا يعني أنها تساوي ميل المماس (tangent) عند أي نقطة على منحنى التركيز – الزمن، فعلى سبيل المثال يوضح الشكل (٦-١) تغير تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة مع الزمن في التفاعل $(2A \longrightarrow Q + R)$ كما يوضح ميول مماسات تمثل سرعات المادة المتفاعلة (A) وسرعات المادة الناتجة (Q).
- يلاحظ من الشكل (٦-١) أن هناك نوعين من السرعات أحدهما يسمى بالسرعات الابتدائية للتفاعل (initial rates)، ومثلناها على الشكل بالحرف $(r_A)_i$ ، $(r_Q)_i$ وهي تمثل بميول المماسات في بداية التفاعل أي عندما كان الزمن يساوي تقريباً صفراً، أما السرعات الأخرى فهي تمثل بميول المماسات عند أي نقاط على منحنيات التركيز – الزمن، وهذه تسمى بالسرعات اللحظية للتفاعل (instantaneous rates) ومثلناها على شكل حرف (r_A) ، (r_Q) ، كما يلاحظ أن قيم هذه السرعات على أي من

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

المنحنيين تتناقص مع مرور الزمن كما هو واضح من ميول المماسات.



شكل (١-٦) : تغير تركيز كل من المادتين (A) و (Q) مع الزمن في التفاعل
 $(2A \longrightarrow Q + R)$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

- جدير بالذكر أن التفاعل الكيميائي يصاحبه حدوث نقص في تركيز المواد المتفاعلة وفي نفس الوقت يزداد تركيز المواد الناتجة من التفاعل.
- وعند تثبيت الظروف المحيطة بالتفاعل فإن سرعة التفاعل الكيميائي لا تظل ثابتة بل تتغير مع الزمن.
- وقد وجد أن سرعة التفاعل تنقص تدريجياً أثناء التفاعل نظراً للنقص المستمر في تركيز المواد المتفاعلة ومن ثم فإن القيمة العددية لسرعة التفاعل سوف تختلف تبعاً للفترة الزمنية التي يقاس فيها التغير في التركيز. فمثلاً، إذا فرضنا حدوث تغير محدود في تركيز المواد المتفاعلة مقداره $([A_2] - [A]_1)$ خلال فترة زمنية مقدارها $(t_2 - t_1)$ فإن متوسط سرعة التفاعل (\bar{v}) خلال هذه الفترة يمكن إيجاده من المعادلة :

$$\bar{v} = \pm \frac{[A_2] - [A_1]}{t_2 - t_1}$$

وإذا أخذنا في الاعتبار حدوث تغير في التركيز خلال فترة زمنية متناهية في الصغر فإن السرعة الحقيقية للتفاعل (v) توجد باستخدام العلاقة :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

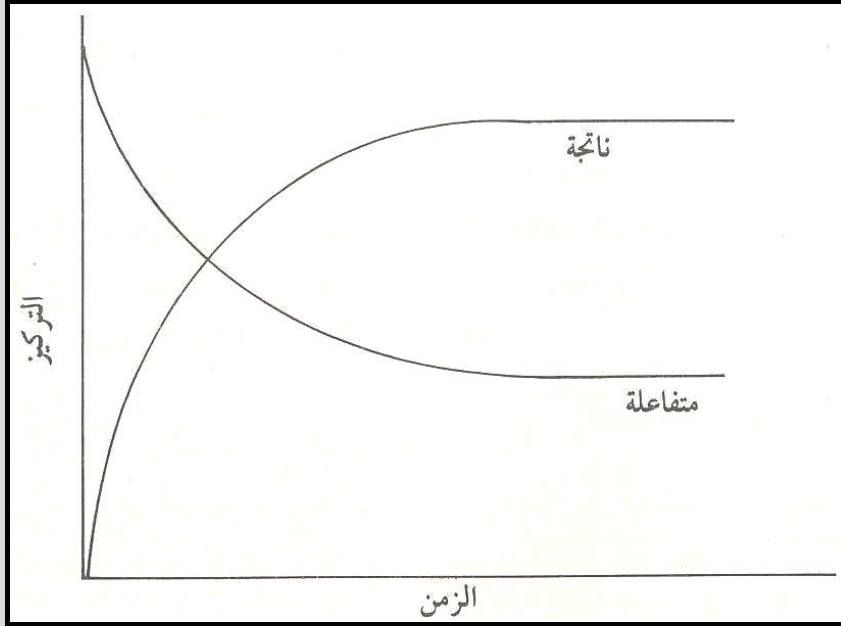
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\nu = \pm \frac{d[A]}{dt}$$

- ويجب أن يلاحظ أن القيمة العددية لسرعة التفاعل تكون دائماً موجبة حيث أن كلاً من النسبة $\left(\frac{[A_2] - [A_1]}{t_2 - t_1} \right)$ أو المشتقة $\left(\frac{d[A]}{dt} \right)$ تكون موجبة أو سالبة تبعاً للتركيز المعني هل هو خاص بالمواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل.
- ويبين الشكل (٧-١) تغير كل من تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة مع الزمن.
- ففي الحالة الأولى (منحنى المواد الداخلة في التفاعل) يقل التركيز مع الزمن أي أن $([A_1] > [A_2])$ وأيضاً $\left(\frac{d[A]}{dt} < 0 \right)$ ومن ثم لكي تكون سرعة التفاعل موجبة لا بد وأن يكون الجزء الأيمن في المعادلتين $\left(\left(\nu = \pm \frac{d[A]}{dt} \right), \bar{\nu} = \pm \frac{[A_2] - [A_1]}{t_2 - t_1} \right)$ ذا إشارة سالبة
- أما في الحالة الثانية (منحنى المواد الناتجة) فإن تركيز المواد الناتجة يزداد مع الزمن وبالتالي فإن $([A_2] > [A_1])$ وهكذا $\left(\frac{d[A]}{dt} > 0 \right)$ وكذلك الجزء الأيمن من المعادلات $\left(\nu = \pm \frac{d[A]}{dt} \right)$ و $\left(\bar{\nu} = \pm \frac{[A_2] - [A_1]}{t_2 - t_1} \right)$ يصبح ذا إشارة موجبة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (١-٧) : تغير كل من تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة مع الزمن.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات على حساب معدل السرعة

مثال (١-١)

يتحطم فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) لإعطاء ماء وأكسجين بتفاعل من الرتبة الأولى.

(أ) أكتب المعادلة الموزونة لهذا التفاعل.

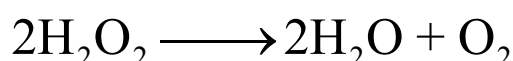
(ب) من الممكن متابعة سرعة تحطم (H_2O_2) في درجة حرارة معينة بقياس تركيز الأكسجين بعد فترات زمنية معينة. وقد رصدت بالجدول التالي بعض النتائج :

الزمن (s)	20	140
$[O_2]$	0.15	0.45

احسب : $\left(\frac{\Delta [O_2]}{\Delta t} \right), \left(\frac{\Delta [H_2O]}{\Delta t} \right), \left(-\frac{\Delta [H_2O_2]}{\Delta t} \right)$ من الفترة الزمنية (20 s) إلى (140 s).

الحل

(أ) معادلة تحطم فوق أكسيد الهيدروجين هي :



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) وفقاً للمعادلة $(2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2)$ فإن معدل سرعة التفاعل يحسب من تغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة على الزمن وتكون العلاقة بين هذه التغيرات هي :

$$\left(-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = \left(\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} \right) = 2 \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right)$$

ووفقاً للجدول السابق بالسؤال فإن معدل تغير تركيز الأكسجين في الزمن من (20 s) إلى (140 s) يحسب كالتالي :

$$r_{\text{O}_2} = \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{(0.45 - 0.15)}{(140 - 20)} = (2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

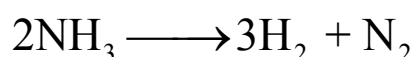
وبالتالي فإن :

$$\left(\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} \right) = 2 \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = 2 \times (2.5 \times 10^{-3}) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\left(-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = 2 \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = 2 (2.5 \times 10^{-3}) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مثال (١-٢)

يتحطم النشادر (NH_3) ليعطي (N_2) و (H_2) وفقاً للمعادلة التالية :



(أ) أكتب صيغة لمعادلة سرعة التفاعل تعبر فيها عن متوسط سرعة نقص النشادر، ثم أكتب صيغة ثانية لتعبر فيها عن متوسط ازدياد تركيز كل من (N_2) ، (H_2)

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ب) وضح العلاقة بين متوسطات السرعة في الفقرة (أ).

الحل

(أ)

$$r_{\text{NH}_3} = - \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$r_{\text{H}_2} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

$$r_{\text{N}_2} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

ب) العلاقة بين متوسطات السرعة :

$$r = - \frac{1}{2} \left(\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{d[\text{H}_2]}{dt} \right) = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

مثال (١-٣)

عندما تتفاعل الأمونيا (غاز النشادر) مع الأكسجين عند درجات الحرارة العالية يتكون أكسيد النيتروجين (NO) وبخار الماء فإذا علمت أن سرعة اختفاء الأمونيا تساوي $(3.5 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1})$:

أ) أكتب معادلة التفاعل

ب) احسب سرعة اختفاء الأكسجين

ج) احسب سرعة تكون أكسيد النيتروجين.

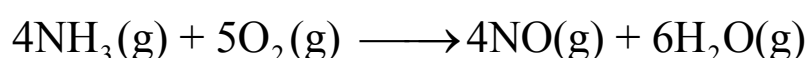
د) احسب سرعة تكون الماء.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

(أ) حيث إن سرعة الاختفاء أو التكوين ذات علاقة بعدد مولات المواد المتفاعلة والنااتجة في المعادلة الكيميائية الموزونة فإن أول خطوة يجب عملها هي كتابة معادلة التفاعل الكيميائية :



ومن هذه المعادلة الكيميائية يمكننا اعتماداً على المعادلة أن نكتب العلاقة التالية :

$$r = - \frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = - \frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

(ب) حساب سرعة اختفاء الأكسجين :

يتضح من المعادلة $\left(r = - \frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = - \frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \right)$ أن العلاقة بين سرعة اختفاء الأكسجين وسرعة اختفاء الأمونيا هي كما يلي :

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} &= \frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= \frac{(1/4)}{(1/5)} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= \frac{5}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= \frac{5}{4} \times (3.5 \times 10^{-2}) \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= 4.38 \times 10^{-2} \text{M s}^{-1} \end{aligned}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) حساب سرعة تكون أكسيد النيتروجين :

يتضح من المعادلة $\left(r = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \right)$ أن

لسرعتي اختفاء (NH_3) وتكوين (NO) نفس المعاملات $(1/4)$:

$$\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

وهذا يعني أن سرعة تكون (NO) تساوي سرعة اختفاء النشادر أي أن :

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 3.5 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1}$$

د) حساب سرعة تكون الماء :

يتضح من المعادلة $\left(r = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \right)$ أن :

$$\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \left(\frac{1/4}{1/6} \right) \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \left(\frac{6}{4} \right) \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

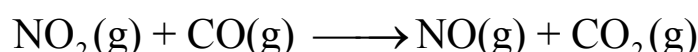
$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \left(\frac{6}{4} \right) \times 3.5 \times 10^{-2} = 5.25 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٤)

أكتب معادلة سرعة التفاعل التالي بدلالة اختفاء المواد المتفاعلة وتكوين المواد الناتجة :

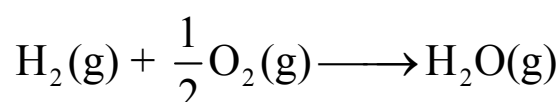


الحل :

$$\text{rate} = - \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$

مثال (١-٥)

كيف يمكن حساب معدل سرعة التفاعل التالي، بمعلومية اختفاء المواد المتفاعلة وتكون المواد الناتجة لكل مادة على حدة، ثم بين علاقة معدل سرعة التفاعل لكل مادة مع غيرها من المواد :



الحل

يمكن قياس سرعة التفاعل بإحدى الطرق الآتية :

(١) معدل سرعة التفاعل = - $\frac{\text{التغير في تركيز الهيدروجين}}{\text{التغير في الزمن}}$

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(٢) معدل سرعة التفاعل = $-\frac{\text{التغير في تركيز الأكسجين}}{\text{التغير في الزمن}}$

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

(٣) معدل سرعة التفاعل = $\frac{\text{التغير في تركيز الماء}}{\text{التغير في الزمن}}$

$$\text{rate} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

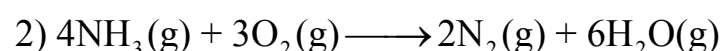
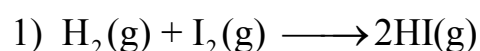
ويمكن مقارنة معدل سرعة التفاعل لكل مادة مع المواد الأخرى كما يلي :

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{(1/2)} \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -2 \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

مثال (١-٦)

كيف يمكن قياس سرعة التفاعلات التالية بدلالة اختفاء المواد المتفاعلة وتكوين المواد الناتجة لكل مادة على حدة :



الحل

(١) بالنسبة للتفاعل : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

يمكن قياس معدل سرعة التفاعل بإحدى الطرق الآتية :

$$\text{معدل سرعة استهلاك } (H_2) = - \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$$

$$\text{معدل سرعة استهلاك } (I_2) = - \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

$$\text{معدل سرعة انتاج } (HI) = \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

ويمكن مقارنة معدل سرعة التفاعل لكل مادة مع المواد الأخرى :

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = - \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} \right)$$

وحتى تكون معدلات سرعة التفاعل متساوية قسمنا على المعاملات حتى نحصل على نفس معدل سرعة التفاعل.

(٢) بالنسبة للتفاعل $4NH_3(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(g)$ يمكن

قياس معدل سرعة التفاعل له بإحدى الطرق الآتية :

$$\text{معدل سرعة استهلاك } (NH_3) = - \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

$$\text{معدل سرعة استهلاك } (O_2) = - \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

$$\text{معدل سرعة انتاج } (N_2) = \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t}$$

$$\text{معدل سرعة انتاج } (H_2O) = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن مقارنة معدل سرعة التفاعل لكل مادة مع المواد الأخرى :

$$\text{rate} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

مثال (٧-١)

كيف يمكن قياس سرعة التفاعلات التالية بدلالة اختفاء المواد المتفاعلة وتكوين المواد الناتجة :

- 1) $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 2) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{I}_2 \longrightarrow \text{HI}$

الحل

- 1) $\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$
- 2) $\text{rate} = -\frac{1}{4} \left(\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \right) = -\frac{1}{5} \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{6} \left(\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} \right)$
- 3) $\text{rate} = -2 \left(\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \right) = -2 \left(\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$

ويمكن التعبير عن التغير في التركيز $\Delta[]$ أو $d[]$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٨)

حسب التفاعل التالي : $A + 2B \longrightarrow C$

وبعد إجراء التجربة عند درجة حرارة ثابتة حدث تغير في تركيز المادة (A) مع مرور الزمن وظهرت النتائج المبينة في الجدول التالي :

[A], M	0.5	0.45	0.41
T (min.)	0	180	360

أ) احسب معدل اختفاء المادة (A) من بداية التفاعل وحتى مرور (180 min.)

ب) احسب معدل اختفاء المادة (A) في الفترة الزمنية من (180 min) وحتى (360 min.)

ج) قارن بين معدل سرعة التفاعل في الفقرة (أ) والفقرة (ب)

د) احسب معدل استهلاك المادة (B) بمعلومية معدل استهلاك المادة (A) في الفترة الزمنية من (0 – 180 min).

الحل

أ) معدل اختفاء المادة (A) من بداية التفاعل ($t = 0$) وحتى ($t = 180 \text{ min.}$):

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{(0.45 - 0.5)}{(180 - 0)} = 2.78 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

ب) معدل اختفاء المادة (A) في الفترة الزمنية من $(t = 180 \text{ min})$ الى $(t = 360 \text{ min})$:

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{(0.41 - 0.45)}{(360 - 180)} = 2.22 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$$

ج) عند مقارنة النتيجة في الفقرة (ب) (2.22×10^{-4}) بالنتيجة

في الفقرة (أ) (2.78×10^{-4}) نلاحظ أن سرعة التفاعل نقصت وهذه نتيجة حتمية، حيث أن تركيز المواد المتفاعلة سوف يقل مع مرور الزمن وبذلك سوف تقل سرعة التفاعل.

د) معدل استهلاك المادة (B) بمعلومية معدل استهلاك المادة (A) في الفترة الزمنية من $(0 - 180 \text{ min})$:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$r_A = \frac{1}{2} r_B$$

$$r_B = \frac{2}{1} r_A$$

$$r_B = 2 \times 2.77 \times 10^{-4}$$

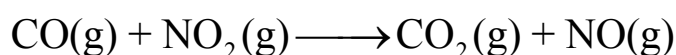
$$r_B = 5.54 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٩-١)

حسب التفاعل التالي :



فإذا كان تركيز المتفاعلات عند بداية التفاعل $[\text{CO}] = [\text{NO}_2] = 0.1 \text{ mol/L}$ ، وكان تركيز النواتج يساوي صفراً، وبعد مرور (25 s) أصبح تركيز المتفاعلات : $[\text{CO}] = [\text{NO}_2] = 0.025 \text{ mol/L}$ كما يتضح من الجدول التالي

Time , s	0	25
[CO]	0.1	0.025
[NO ₂]	0.1	0.025

أ) احسب مقدار التغير في تركيز المادة $[\text{NO}_2]$

ب) احسب مقدار التغير في تركيز المادة $[\text{CO}_2]$

ج) احسب معدل سرعة التفاعل من خلال تركيز المادة المتفاعلة

$[\text{NO}_2]$

د) احسب معدل سرعة التفاعل من خلال تركيز المادة المتفاعلة

$[\text{CO}_2]$

هـ) قارن بين ناتج الفقرة (ج) و الفقرة (د)

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

أ) مقدار التغير في تركيز المادة $[NO_2]$:

$$\Delta[NO_2] = [NO_2]_f - [NO_2]_i$$

$$\Delta[NO_2] = 0.025 - 0.1 = -0.075 \text{ mol/L}$$

ب) مقدار التغير في تركيز المادة $[CO_2]$:

$$\Delta[CO_2] = [CO_2]_f - [CO_2]_i$$

$$\Delta[CO_2] = 0.075 - 0 = 0.075 \text{ mol/L}$$

ج) معدل سرعة التفاعل من خلال تركيز المادة المتفاعلة $[NO_2]$

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = - \frac{(-0.075)}{(25 - 0)} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

د) معدل سرعة التفاعل من خلال تركيز المادة المتفاعلة $[CO_2]$

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = \frac{(0.075)}{(25 - 0)} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

هـ) من الفقرة (ج) والفقرة (د) نستنتج أن معدل سرعة استهلاك

(NO_2) يساوي معدل سرعة إنتاج (CO_2) . وذلك بسبب تساوي

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أعداد مولاتها في المعادلة. ولكن في حال اختلاف عدد المولات سوف يختلف معدل السرعة لكل مادة عن المادة الأخرى.

معدل سرعة استهلاك CO = معدل سرعة استهلاك (NO₂) =
معدل سرعة إنتاج (CO₂) = معدل سرعة إنتاج (NO) أي أن :

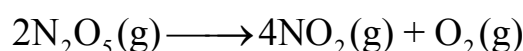
$$\therefore -\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t}$$

$$\therefore r_{\text{CO}} = r_{\text{NO}_2} = r_{\text{CO}_2} = r_{\text{NO}}$$

لاحظ في العلاقة الثانية ($r_{\text{CO}} = r_{\text{NO}_2} = r_{\text{CO}_2} = r_{\text{NO}}$) لم تكتب الإشارة السالبة أمام معدل السرعة للمواد المتفاعلة لأن السرعة موجبة.

مثال (١٠-١)

حسب التفاعل التالي :



وجد أن سرعة استهلاك (N₂O₅) عند لحظة زمنية تساوي :

$$(0.048 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

أوجد عند نفس اللحظة :

(أ) سرعة إنتاج (NO₂)

(ب) سرعة إنتاج (O₂).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

يمكن كتابة العلاقة بين سرعة استهلاك المتفاعلات وسرعة إنتاج النواتج كما يلي :

$$\frac{1}{2}(r_{\text{N}_2\text{O}_5}) = \frac{1}{4}(r_{\text{NO}_2}) = r_{\text{O}_2}$$

أ) سرعة إنتاج (NO₂) :

$$\frac{1}{2} r_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{1}{4} r_{\text{NO}_2}$$

$$r_{\text{NO}_2} = \frac{4}{2} r_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

$$r_{\text{NO}_2} = \frac{4}{2} \times (0.048)$$

$$r_{\text{NO}_2} = 0.096 \text{ mol/L s}$$

ب) سرعة إنتاج (O₂) :

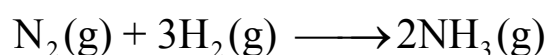
$$\frac{1}{2} r_{\text{N}_2\text{O}_5} = r_{\text{O}_2}$$

$$r_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \times 0.048$$

$$r_{\text{O}_2} = 0.024 \text{ mol/Ls}$$

مثال (١-١)

حسب التفاعل التالي :



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أ) ما علاقة معدل سرعة التفاعل لكل مادة من المواد السابقة بغيرها؟

ب) إذا كان التغير في تركيز (H_2) يساوي (0.6 mol/L -) فكم يكون التغير في تركيز (NH_3).

الحل

أ) علاقة معدل سرعة التفاعل لكل مادة من المواد السابقة بغيرها :

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = - \frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

ب) وفقاً للمعادلة : ($N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$)

فإن التغير في تركيز (NH_3) عندما يكون التغير في تركيز (H_2)

يساوي (0.6 mol/L -) يحسب كما يلي :

$$-\frac{1}{3} \left(\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} \right)$$

$$-\frac{1}{3} \left(\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} \right)$$

$$-\frac{1}{3} (\Delta[H_2]) = \frac{1}{2} (\Delta[NH_3])$$

$$\Delta[NH_3] = -\frac{2}{3} (\Delta[H_2])$$

$$\Delta[NH_3] = -\frac{2}{3} (-0.6)$$

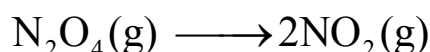
$$\Delta[NH_3] = 0.4 \text{ mol/L}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-١٢)

حسب التفاعل التالي :



إذا تغير تركيز (NO_2) من (0.05 molar) الى (0.06 molar) خلال (20 s).

أ) احسب مقدار التغير في تركيز المادة (NO_2).

ب) احسب معدل سرعة التفاعل من خلال إنتاج (NO_2) بالثانية والدقيقة.

ج) ما علاقة معدل سرعة التفاعل لكل مادة من المواد في المعادلة السابقة.

د) ما مقدار التغير الحاصل في تركيز (N_2O_4).

الحل

أ) حساب مقدار التغير في تركيز المادة (NO_2) :

$$\Delta[\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_f - [\text{NO}_2]_i$$

$$\Delta[\text{NO}_2] = 0.06 - 0.05 = 0.01 \text{ molar}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ب) حساب معدل سرعة التفاعل من خلال إنتاج (NO₂) بالثانية والدقيقة :

$$\text{rate} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{(0.06 - 0.05) \text{ molar}}{20 \text{ s}} = 5 \times 10^{-4} \text{ molar s}^{-1}$$

$$\text{rate} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{(0.06 - 0.05) \text{ molar}}{(20 / 60) \text{ min}} = 3 \times 10^{-2} \text{ molar min}^{-1}$$

ج) علاقة معدل سرعة التفاعل لكل مادة من المواد في المعادلة

(N₂O₄(g) → 2NO₂(g)) يحسب كما يلي :

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \right)$$

د) مقدار التغير الحاصل في تركيز (N₂O₄) وفقاً للمعادلة

(N₂O₄(g) → 2NO₂(g)) يحسب كما يلي :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \right) = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t}$$

$$\frac{1}{2} (\Delta[\text{NO}_2]) = -\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]$$

$$-\Delta[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{1}{2} (\Delta[\text{NO}_2])$$

$$-\Delta[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{1}{2} (\Delta[\text{NO}_2])$$

$$-\Delta[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{1}{2} \times (0.06 - 0.05)$$

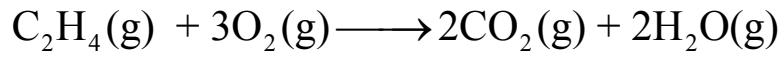
$$\therefore \Delta[\text{N}_2\text{O}_4] = - (5 \times 10^{-3} \text{ molar})$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-١٣)

حسب التفاعل التالي :



- (أ) أوجد علاقة معدل سرعة التفاعل لكل مادة من المواد في المعادلة
 (ب) إذا كان معدل سرعة استهلاك (O_2) يساوي (0.6 mol/L s)
 فما معدل سرعة استهلاك (C_2H_4).
 (ج) ما معدل سرعة إنتاج (CO_2)
 (د) ما معدل سرعة إنتاج (H_2O)

الحل

- (أ) علاقة معدل سرعة التفاعل لكل مادة من المواد في المعادلة :

$$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 تكون كالتالي :

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_4]}{\Delta t} = - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} \right)$$

- (ب) حيث أن المعطى في السؤال قيمة معدل سرعة التفاعل لذلك
 يمكن استخدام العلاقة التالية :

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_4]}{\Delta t} = - \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

$$\text{rate}_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{1}{3} r_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} r_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2} r_{\text{H}_2\text{O}}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإن معدل سرعة استهلاك (C_2H_4) :

$$\text{rate}_{C_2H_4} = \frac{1}{3} r_{O_2}$$

$$\text{rate}_{C_2H_4} = \frac{1}{3} \times 0.6 = 0.2 \text{ mol/L.s}$$

(ج) حساب معدل سرعة إنتاج (CO_2) :

$$\text{rate}_{C_2H_4} = \frac{1}{3} r_{O_2} = \frac{1}{2} r_{CO_2} = \frac{1}{2} r_{H_2O}$$

$$\frac{1}{3} r_{O_2} = \frac{1}{2} r_{CO_2}$$

$$r_{CO_2} = \left(\frac{1/3}{1/2} \right) r_{O_2}$$

$$r_{CO_2} = \left(\frac{2}{3} \right) r_{O_2}$$

$$r_{CO_2} = \left(\frac{2}{3} \right) \times 0.6 = 0.4 \text{ mol/L.s}$$

(د) حساب معدل سرعة إنتاج (H_2O) :

$$\text{rate}_{C_2H_4} = \frac{1}{3} r_{O_2} = \frac{1}{2} r_{CO_2} = \frac{1}{2} r_{H_2O}$$

$$\frac{1}{3} r_{O_2} = \frac{1}{2} r_{H_2O}$$

$$r_{H_2O} = \left(\frac{1/3}{1/2} \right) r_{O_2}$$

$$r_{H_2O} = \left(\frac{2}{3} \right) r_{O_2}$$

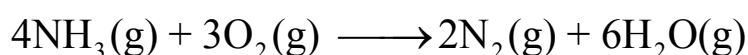
$$r_{H_2O} = \left(\frac{2}{3} \right) \times 0.6 = 0.4 \text{ mol/L s}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٤)

حسب التفاعل التالي :



فإذا كانت سرعة إنتاج غاز النيتروجين (1.4 mol/L s) فاحسب :

(أ) سرعة إنتاج بخار الماء

(ب) سرعة استهلاك غاز الأكسجين (O₂)

(ج) سرعة استهلاك غاز النشادر (NH₃)

الحل

وفقاً للمعادلة : $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ فإن :

$$\text{rate} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

$$\Rightarrow \text{rate} = \frac{1}{4} r_{\text{NH}_3} = \frac{1}{3} r_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} r_{\text{N}_2} = \frac{1}{6} r_{\text{H}_2\text{O}}$$

(أ) حساب سرعة إنتاج بخار الماء

$$\frac{1}{2} r_{\text{N}_2} = \frac{1}{6} r_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Rightarrow r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6}{2} r_{\text{N}_2} = \frac{6}{2} \times 1.4 = 4.2 \text{ mol/Ls}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) حساب سرعة استهلاك غاز الأكسجين (O_2) :

$$\frac{1}{2}r_{N_2} = \frac{1}{3}r_{O_2}$$

$$\Rightarrow r_{O_2} = \frac{3}{2}r_{N_2} = \frac{3}{2} \times 1.4 = 2.1 \text{ mol/Ls}$$

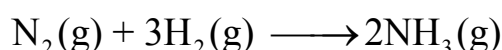
(ج) سرعة استهلاك غاز النشادر (NH_3)

$$3. \quad \frac{1}{2}r_{N_2} = \frac{1}{4}r_{NH_3}$$

$$\Rightarrow r_{NH_3} = \frac{4}{2}r_{N_2} = \frac{4}{2} \times 1.4 = 2.8 \text{ mol/Ls}$$

مثال (١٥-١)

حسب التفاعل التالي :



فإذا كانت سرعة انتاج الأمونيا (0.3 mol/L s) فاحسب سرعة استهلاك كل من غاز الهيدروجين وغاز النيتروجين.

الحل

وفقاً للمعادلة فإن : $(N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g))$ فإن :

$$r_{N_2} = \frac{1}{3}r_{H_2} = \frac{1}{2}r_{NH_3}$$

وبالتالي فإن :

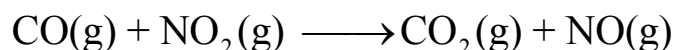
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

سرعة استهلاك غاز النيتروجين	سرعة استهلاك غاز الهيدروجين
$r_{N_2} = \frac{1}{2} r_{NH_3}$ $r_{N_2} = \frac{1}{2} \times 0.3$ $r_{N_2} = 0.15 \text{ mol/L s}$	$\frac{1}{3} r_{H_2} = \frac{1}{2} r_{NH_3}$ $r_{H_2} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)}{\left(\frac{1}{3}\right)} \times 0.3$ $r_{H_2} = \frac{3}{2} \times 0.3$ $r_{H_2} = 0.45 \text{ mol/Ls}$

مثال (١٦-١)

احسب معدل سرعة التفاعل التالي :



حسب المعلومات التالية :

Time (s)	[NO ₂] mol/L
10	0.067
20	0.05

الحل

معدل سرعة التفاعل من خلال تركيز (NO₂) :

$$\text{rate} = - \left(\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t} \right) =$$

$$\text{rate} = - \left(\frac{0.05 - 0.067}{20 - 10} \right)$$

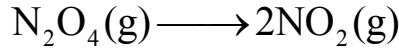
$$\text{rate} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L s}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٧-١)

حسب التفاعل التالي :



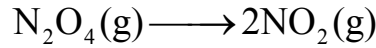
وحسب المعلومات التالية :

Time (s)	$[\text{NO}_2]$ mol/L	$[\text{N}_2\text{O}_4]$ mol/L
10	0.06	0.07
20	0.1	0.05

- (أ) احسب معدل سرعة استهلاك (N_2O_4) في الفترة الزمنية (10 – 20 s)
 (ب) احسب معدل سرعة تكون (NO_2) في الفترة الزمنية (10 – 20 s).

الحل

- (أ) معدل سرعة استهلاك (N_2O_4) في الفترة الزمنية (10 – 20 s) :



$$r_{\text{N}_2\text{O}_4} = - \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t}$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_4} = - \left(\frac{0.05 - 0.07}{20 - 10} \right)$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L s}$$

- (ب) معدل سرعة تكون (NO_2) في الفترة الزمنية (10 – 20 s).

$$r_{\text{NO}_2} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$r_{\text{NO}_2} = \left(\frac{0.1 - 0.06}{20 - 10} \right)$$

$$r_{\text{NO}_2} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/Ls}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ونلاحظ أن معدل سرعة تكون (NO_2) هو ضعف معدل سرعة استهلاك (N_2O_4)، وهذا يتناسب مع معاملات المواد المذكورة في المعادلة الموزونة، حيث يظهر من المعادلة ($\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$) أن معدل إنتاج (NO_2) يساوي ضعف معدل استهلاك (N_2O_4) :

$$\begin{aligned}\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) &\longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) \\ \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} &= - \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} \\ \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} &= 2 \left(- \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} \right)\end{aligned}$$

- ملحوظة : معدل سرعة التفاعل بشكل عام له معدل واحد :

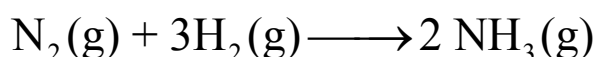
$$\begin{aligned}\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) &\longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) \\ \text{rate} &= - \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \\ \text{rate} &= - \left(\frac{0.05 - 0.07}{20 - 10} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{0.1 - 0.06}{20 - 10} \right) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L.s}\end{aligned}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٨-١)

حسب التفاعل التالي :



- (أ) ما علاقة معدل سرعة التفاعل لكل مادة من المواد السابقة.
- (ب) احسب معدل سرعة استهلاك (H_2) إذا كان معدل سرعة استهلاك (N_2) يساوي (0.3 mol/Ls).
- (ج) إذا كان التغير في تركيز (H_2) يساوي ($- 0.6 \text{ mol/L s}$) فكم يكون التغير في تركيز (NH_3)

الحل

- (أ) علاقة معدل سرعة التفاعل لكل مادة من المواد السابقة وفقاً للمعادلة ($\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$) هو :

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = - \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

ويمكن أيضاً كتابة العلاقة التالية :

$$\text{rate} = r_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} r_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} r_{\text{NH}_3}$$

- (ب) معدل سرعة استهلاك (H_2) عندما يكون معدل سرعة استهلاك (N_2) يساوي (0.3 mol/Ls) يحسب كما يلي :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate}_{(\text{H}_2)} = \frac{1}{3} r_{(\text{N}_2)}$$

$$r_{\text{H}_2} = 3 \times 0.3 =$$

$$r_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ mol/L s}$$

ج) التغير في تركيز (NH₃) عندما يكون التغير في تركيز (H₂) يساوي (- 0.6 mol/L s) يحسب كما يلي :

$$-\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

$$-\frac{1}{3} \Delta[\text{H}_2] = \frac{1}{2} \Delta[\text{NH}_3]$$

$$\Delta[\text{NH}_3] = -\left(\frac{1/3}{1/2}\right) \Delta[\text{H}_2]$$

$$\Delta[\text{NH}_3] = -\frac{2}{3} \Delta[\text{H}_2]$$

$$\Delta[\text{NH}_3] = -\frac{2}{3} (-0.6) =$$

$$\Delta[\text{NH}_3] = 0.4 \text{ mol/L}$$

مثال (١-٩)

عند تفاعل الليثيوم (Li) مع حمض الكلور (HCl) كان تركيز الحمض (0.075 mol/L) وبعد (9 min) أصبح التركيز (0.0534 mol/L)

أ) أوجد سرعة التفاعل بوحدة (mol/L min)

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) أوجد سرعة التفاعل (mol/L s)

الحل

(أ) سرعة التفاعل بوحدة (mol/L min) :

$$\begin{aligned} \text{rate} &= - \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = \\ \text{rate} &= - \frac{(0.0534 - 0.075)}{9} = \\ \text{rate} &= 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L min} \end{aligned}$$

(ب) سرعة التفاعل بوحدة (mol/L s) :

$$\begin{aligned} \text{rate} &= - \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = \\ \text{rate} &= - \frac{(0.0534 - 0.075)}{9 \times 60} = \\ \text{rate} &= 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L min} \end{aligned}$$

مثال (٢٠-١)

تفاعلت قطعة من الألومينيوم كتلتها (2.7 g) مع حمض الكبريت وبعد إجراء التفاعل بزمان قدره (3 min) تبين أن ما تبقى من المادة يساوي (1.35 g) أوجد معدل سرعة التفاعل بوحدة (mol/L s) (علماً بأن الوزن الذري للألومينيوم = 27).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

عدد مولات الألومنيوم قبل بدء التفاعل :

$$n_{Al} = \frac{m}{A_w} = \frac{2.7}{27} = 0.1 \text{ mol}$$

عدد مولات الألومنيوم المتبقية بدون تفاعل :

$$n_{Al} = \frac{m}{A_w} = \frac{1.35}{27} = 0.05 \text{ mol}$$

التغير في عدد مولات الألومنيوم :

$$\Delta[Al] = 0.05 - 0.1 = - 0.05 \text{ mol}$$

وبالتالي فإن معدل سرعة التفاعل يحسب كما يلي :

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[Al]}{\Delta t}$$

$$\text{rate} = - \frac{(- 0.05)}{3 \times 60}$$

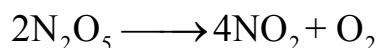
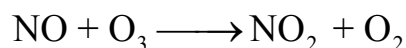
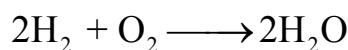
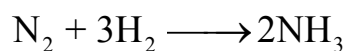
$$\text{rate} = 2.78 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$$

مثال (١-٢١)

أكتب سرعة التفاعل في حالة تكوين أو اختفاء كل مادة من المواد الناتجة أو المتفاعلة موضحاً العلاقة بينهما لكل تفاعل من التفاعلات الآتية :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



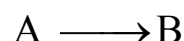
الحل

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$
$\text{rate} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}\right) = -\left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}\right)$ <p>أو :</p> $\frac{1}{2}r_{\text{H}_2} = r_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}r_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\left(\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}\right)$ <p>أو :</p> $r_{\text{N}_2} = \frac{1}{3}r_{\text{H}_2} = \frac{1}{2}r_{\text{NH}_3}$
$2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
$\text{rate} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{4}\left(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}\right) = \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}\right)$ <p>أو</p> $\frac{1}{2}r_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{1}{4}r_{\text{NO}_2} = r_{\text{O}_2}$	$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = -\left(\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t}\right) = \left(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}\right) = \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}\right)$ <p>أو</p> $r_{\text{NO}} = r_{\text{O}_3} = r_{\text{NO}_2} = r_{\text{O}_2}$

مثال (٢٢-١)

اختر الإجابة الصحيحة (أو الأصح) فيما يلي :

١) تكون سرعة تغير تراكيز المادة المتفاعلة $\left(\frac{d[A]}{dt}\right)$ حسب التفاعل :



(أ) متغيرة مع الزمن

(ب) دائماً قيمتها سالبة

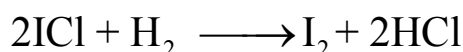
(ج) دائماً قيمتها موجبة

(د) تعتمد على قانون سرعة التفاعل

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢) حسب التفاعل التالي :



يمكن قياس سرعة هذا التفاعل بالمعادلة التالية :

a) $\text{rate} = - \frac{1}{2} \frac{[\text{ICl}]}{\Delta t}$

b) $\text{rate} = -[\text{ICl}]^2 - [\text{H}_2]$

c) $\text{rate} = [\text{I}_2] + [\text{HCl}]^2$

d) $\text{rate} = \{[\text{ICl}]^2 + [\text{H}_2]\} + \{[\text{I}_2] + [\text{HCl}]^2\}$

٣) معدل السرعة للتفاعل : $(\text{A} \longrightarrow \text{B})$ هو :

أ) $-\Delta[\text{A}]/\Delta t$ ب) $-\Delta t/\Delta[\text{A}]$ ج) $-\Delta[\text{B}]/\Delta t$ د) $\Delta[\text{A}]/\Delta t$

٤) في التفاعل التالي : $(\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow 4\text{C})$ أي العبارات التالية

صحيحة :

أ) سرعة إنتاج (C) يساوي (4) أضعاف سرعة استهلاك (B).

ب) سرعة إنتاج (C) تساوي ضعف سرعة استهلاك (B)

ج) سرعة استهلاك (B) تساوي نصف سرعة استهلاك (A)

د) سرعة استهلاك (A) تساوي (4) أضعاف سرعة إنتاج (C).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

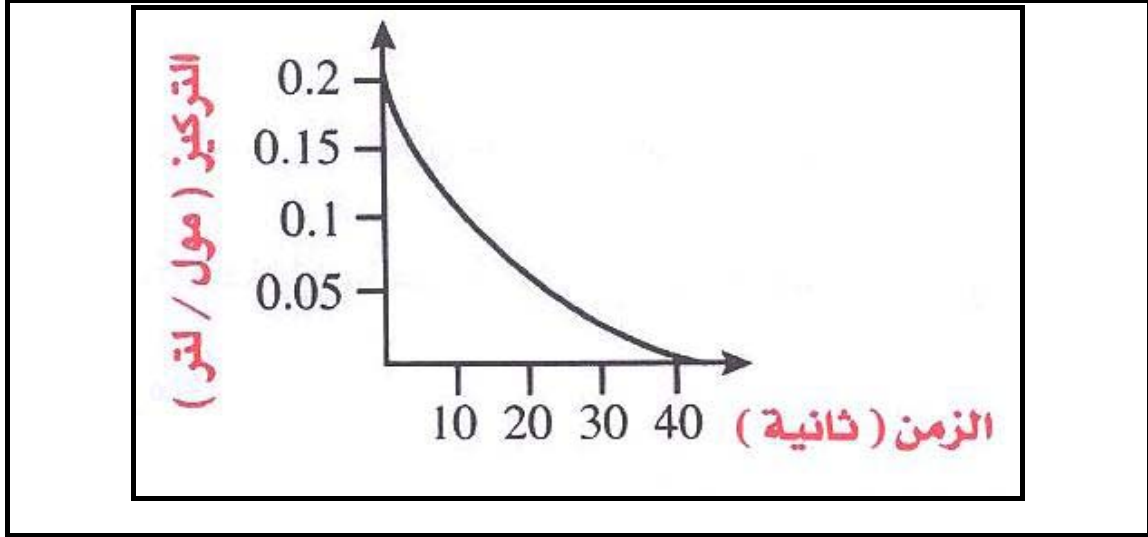
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٥) في التفاعل التالي : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

إذا كان الميثان يحترق بمعدل (0.4 mol/L s) فإن معدل تكون H_2O هو :

أ) 0.4 ب) 0.2 ج) 0.8 د) 0.08

٦) بالاعتماد على الرسم البياني التالي :



فإن سرعة التفاعل في الفترة الزمنية (s 20 – 10) بوحدة (mol/L s) تساوي

أ) 0.0025 ب) 0.005 ج) 0.0075 د) 0.015

٧) لنفس الشكل السابق بالسؤال (٦) تكون السرعة اللحظية بوحدة

(mol/L s) عندما يكون التركيز (0.05 mol/L) تساوي :

أ) 0.015 ب) 0.0025 ج) 0.005 د) 0.0075

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٨) أحد العبارات التالية تكون صحيحة فيما يتعلق بسرعة التفاعل الكيميائي :

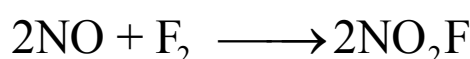
أ) تبقى السرعة ثابتة من بداية التفاعل الى نهايته.

ب) تزداد سرعة التفاعل بمرور الوقت

ج) تتناقص سرعة التفاعل بمرور الوقت

د) تزداد سرعة التفاعل بزيادة طاقة التنشيط

٩) في التفاعل التالي :



إذا كان معدل سرعة استهلاك (F₂) تساوي (0.2 mol/L s) فإن

معدل سرعة إنتاج (NO₂F) يساوي بوحدة (mol/L s) :

أ) 0.1 ب) 0.2 ج) 0.4 د) 0.04

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

قياس سرعة (معدل) التفاعل

(Measurement of Reaction Rate)

- يقاس معدل التفاعل الكيميائي بتحليل كمية المواد الناتجة أو المواد المتفاعلة في فترات زمنية معقولة وبطريقة مباشرة أو غير مباشرة.
- ونظراً إلى أثر الحرارة على معدل التفاعلات الكيميائية لذلك كان من الضروري بقاء درجة الحرارة دون تغير خلال دراسة التفاعل. ويتم ذلك عادة بوضع إناء التفاعل في حوض به ماء (أو سائل آخر) تثبت درجة حرارته بمنظم حراري يطلق عليه مثبت الحرارة (ثرموستات) وتعتمد طريقة تحليل المواد المتفاعلة أو النواتج على طبيعة المواد المتفاعلة كما تعتمد أيضاً على نوع التفاعل موضع الدراسة.

تقدير معدل التفاعل الكيميائي عملياً :

- وجود حمام مائي لثبوت درجة حرارة النظام عند درجة حرارة ثابتة
- ساعة إيقاف لقياس المعدل الزمني
- دورق مخروطي يوضع في الحمام
- ماصة لأخذ العينات من الدورق على فترات ثابتة ومعلومة
- وتعيين السرعة من تركيز المواد المتفاعلة أو تركيز المواد الناتجة كما أن تركيز المواد يمكن تقديرها بأحد الطرق التحليلية المناسبة. كما يمكن قياس الضغط كما في حالة الغازات، التوصيل للمحالييل الإليكتروليتيّة، وامتصاص الضوء للضوء المستقطب... الخ.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

حساب سرعة التفاعل

من حساب سرعة التفاعل لأي تفاعل كيميائي معروف المكونات يجري التفاعل عند درجة حرارة ثابتة بحيث يمكن قياس انخفاض تركيز إحدى المواد المتفاعلة ، أو زيادة تركيز إحدى المواد الناتجة كتابع للزمن بالطرق المناسبة

دراسة أثر الحرارة على التفاعل

أما بالنسبة لتأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل فيمكن إيجاده بإجراء التفاعل عند درجات حرارة مختلفة مع بقاء المتغيرات الأخرى ثابتة.

الطريقة الشائعة لمتابعة تغير التركيز مع الزمن في تفاعل ما

من الطرق الشائعة لمتابعة تغير التركيز مع الزمن في تفاعل ما أخذ عينات من التفاعل عند فترات زمنية مختلفة وإيقاف التفاعل في هذه العينات بسرعة بالطرق المناسبة :

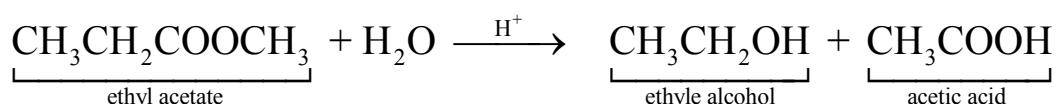
- كالتبريد المفاجئ لدرجة الحرارة أقل بكثير من درجة حرارة التفاعل
 - أو بإضافة مادة كيميائية أخرى حسب نوع التفاعل
- ومن ثم تحليل هذه العينات لتقدير تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة حسب التجربة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال على تقدير سرعة التفاعل

- يعتبر تقدير سرعة تفاعل خلات الإيثيل (ethyl acetate) مع الماء في الوسط الحمضي من التفاعلات التي تقدر بكل سهولة بإضافة مادة كيميائية. وتفاعل الخلات مع الماء يكون على النحو التالي :



وحيث أن هذا التفاعل بطيء فإنه يمكن تقدير تركيز حمض الخل الناتج بطريقة المعايرة دون حدوث مزيد من التفاعل يؤثر على دقة القياس.

- وتوجد طرق أخرى أفضل من ذلك بكثير وهي التي يتم خلالها متابعة التفاعل عن طريق ملاحظة التغير في بعض الخواص الفيزيائية للنظام (التفاعل) وهذه الطرق تتميز بأنها مناسبة في الغالب للتفاعلات البطيئة والسريعة.

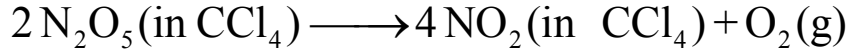
مثال توضيحي

- على سبيل المثال لتفاعل غازي يحدث فيه تغير في عدد الجزيئات فإن ضغط النظام يتغير عند حجم ودرجة حرارة ثابتين وبمتابعة الضغط يمكن تقدير قيمة سرعة التفاعل.

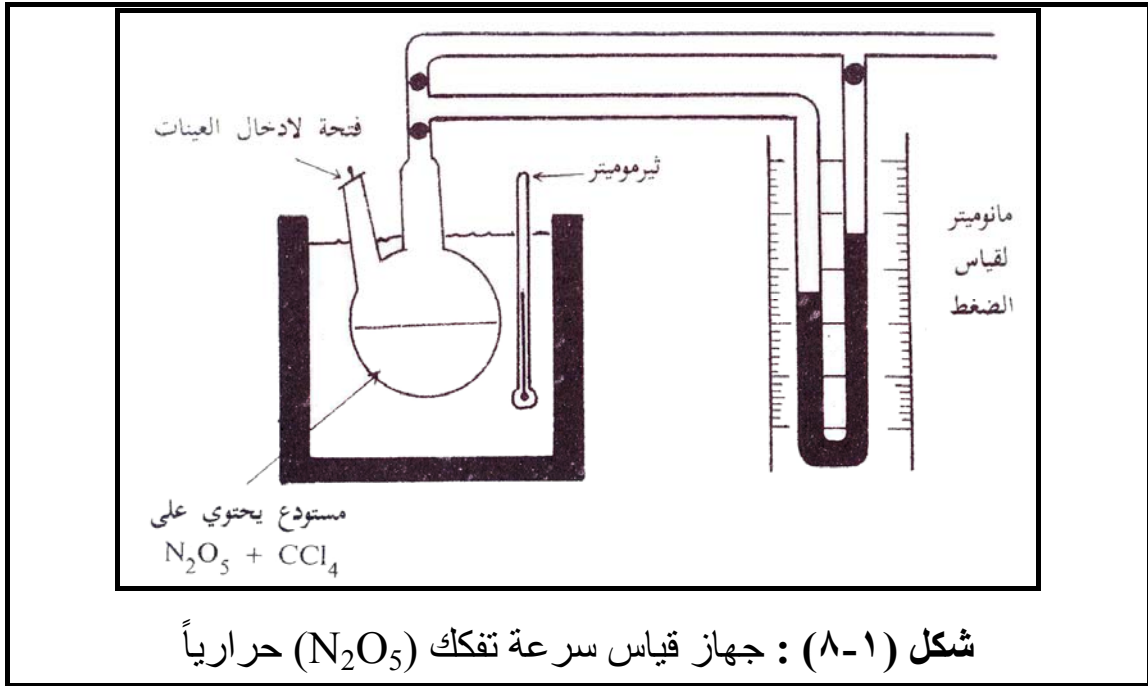
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وكمثال على ذلك تفكك (N_2O_5) في الطور السائل باستخدام مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكربون كما في المعادلة :



وذلك باستخدام وعاء للتفاعل متصل بخط تفريغ ومقياس للضغط (manometer) كما في الشكل (٨-١).



وحيث أن كلاً من (N_2O_5) و (NO_2) يذوب في رابع كلوريد الكربون و (O_2) غير ذواب فيه فإنه عندما يحدث التفاعل يمكننا متابعة ضغط كمية (O_2) المتصاعدة عند فترات زمنية مختلفة باستخدام الجهاز السابق.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

طرق أخرى لقياس سرعة التفاعل

وتجدر الإشارة الى أن هناك طرقاً أخرى كثيرة يمكن استخدامها عند ظروف مناسبة لقياس سرعة التفاعل حسب نوع التفاعل منها على سبيل المثال :

(١) طريقة التوصيلية الكهربائية (electrical conductivity)

(٢) طريقة معامل الانكسار (refractive index)

(٣) طريقة المطياف الضوئي (spectroscopy)

(٤) طريقة المطياف الكتلي (mass spectroscopy)

(٥) طريقة الفصل اللوني (chromatography)

التفاعلات الغازية

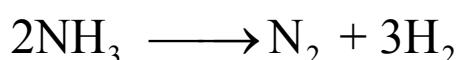
تستخدم طريقة التحليل الكيميائي لدراسة تركيب مخاليط الغازات المتفاعلة. وقد أدخلت طريقة التحليل الكروماتوجرافي الغازي منذ عدة سنوات، ومنذ عهد قريب استخدمت طريقة تحليل طيف الكتلة فجعل ذلك دراسة التفاعلات الغازية أمراً يسيراً. وفي كثير من هذه الدراسات يقاس ضغط الغازات ولا سيما عندما يتغير عدد جزيئات الغاز، بالزيادة أو بالنقصان، أثناء التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

- وكمثال لما سبق يمكننا دراسة تحطم غاز النشادر الى نيتروجين وهيدروجين في المعادلة التالية :



فإذا وضعت كمية من النشادر في إناء مقفل وله حجم ثابت فإننا نجد أن تحطم غاز النشادر يزيد في الضغط داخل الإناء بسبب ازدياد عدد الجزيئات نتيجة تحطم الغاز من (2 جزيء) نشادر (2NH_3) إلى (4 جزيئات $3\text{H}_2 + \text{N}_2$). فإذا قيس ضغط النشادر النقي عند بدء التجربة وكان (2.00 atm) فإن تحطم (25 %) منه (أي $1/4$ الغاز المتفاعل) يزيد الضغط داخل الإناء ليصبح (2.50 atm). وحين تصبح نسبة التحطم (50 %) فإن الضغط يزداد داخل الإناء ليصبح (3.00 atm) كما يتضح في الجدول (٢-١).

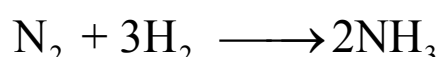
جدول (٢-١)

الضغط الكلي (atm)	ضغط الهيدروجين (atm)	ضغط النيتروجين (atm)	ضغط النشادر (atm)	النسبة المئوية للتفاعل (atm)
2.00	0	0	2.00	0
2.50	0.75	0.25	1.50	25
3.00	1.50	0.50	1.00	50

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ويحدث عكس ذلك حينما يتفاعل الهيدروجين النقي مع النيتروجين النقي ليعطي نشادر وذلك حينما يحدث التفاعل داخل إناء له حجم ثابت :



ونتوقع انخفاضاً مستمراً في الضغط داخل الإناء مع تقدم التفاعل ليعطي المزيد من النواتج فإذا كانت ضغوط الغازات (NH_3 , H_2 , N_2) هي على التوالي : (1, 3, 0) جوي عند بدء التفاعل فسنجد أن تفاعل (25 %) من الغازات (N_2) و (H_2) يخفض الضغط داخل الإناء إلى (3.50 atm) وحينما تصل نسبة التفاعل إلى (50 %) ينخفض الضغط داخل الإناء إلى (3.00 atm) كما يتضح من الجدول (٣-١).

جدول (٣-١)

الضغط الكلي (atm)	ضغط النشادر (atm)	ضغط النيتروجين (atm)	ضغط الهيدروجين (atm)	النسبة المئوية للتفاعل (atm)
4.00	0	1.00	3.00	0
3.50	0.50	0.75	2.25	25
3.00	1.00	0.50	1.50	50

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ويتم قياس الضغط أثناء التفاعل بواسطة جهاز خاص يتصل بالإناء.
- أما إذا حدث التفاعل دون تغير في الضغط، حيث يتساوى عدد جزيئات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، فإن الضغط لا يتأثر أثناء التفاعل وتستخدم طريقة التحليل الكيميائي لمتابعة التفاعل أثناء حدوثه. إلا إذا أمكن تكثيف أحد مكونات الخليط إلى سائل ففي هذه الحالة يمكن تتبع الضغط حيث ينخفض مع استمرار التفاعل.

تفاعلات المحاليل

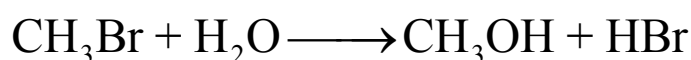
تستخدم طريقة التحليل الكيميائي للمتفاعلات والنواتج لمتابعة التفاعل عند حدوثه في المحلول فيقسم خليط التفاعل على عدد من الأنابيب تغلق بإحكام وتوضع في حمام مائي عند درجة حرارة ثابتة ثم ترفع كل أنبوبة بعد فترة زمنية محددة وتوضع في مخلوط مبرد لإيقاف التفاعل وتفتح الأنبوبة ويجرى بعد ذلك تحليل محتوياتها بأخذ حجم دقيق بالماصة لمعايرته بالطرق المعروفة والمناسبة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

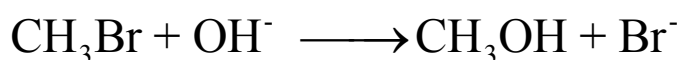
مثال توضيحي

- ونشير إلى سبيل المثال إلى تفاعل بروم الميثيل مع الماء لإعطاء كحول ميثيلي وحمض الهيدروبروميك.



فيقاس معدل التفاعل بمعايرة حمض الهيدروبروميك مع محلول عياري لهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ومنه نحسب كمية (HBr) الناتجة من التفاعل وهي مكافئة لكمية (CH₃Br) التي استهلكت في التفاعل.

- ويمكن قياس معدل تفاعل أيون الهيدروكسيد (OH⁻) مع بروميد الميثيل لإعطاء كحول ميثيلي وأيون البروم بمعايرة الأيون (OH⁻) مع محلول عياري لحمض (HCl) :



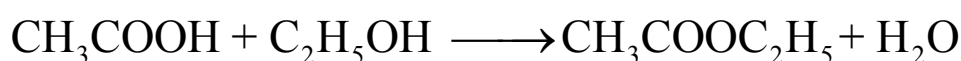
وتحدد كمية حمض (HCl) في المعايرة تركيز (OH⁻) التي لم تستهلك في التفاعل ومن ثم تحسب كمية (OH⁻) المستهلكة في التفاعل وتساوي كمية CH₃Br التي اشتركت معها في نفس التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

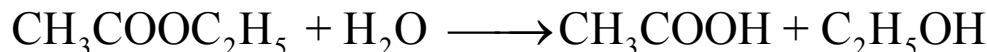
- والأمثلة الثلاثة التالية لتفاعل مركبات عضوية تعتبر مناسبة لدراستها، إذ يمكن إجراؤها بالمعايرة العادية. وهذه التفاعلات هي :

(١) تحضير خلات الإيثيل (استر) من تفاعل حمض الخليك مع الكحول الإيثيلي :



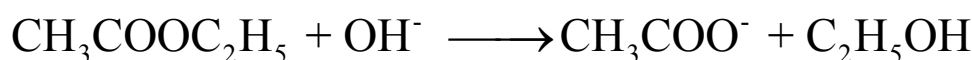
وهذا التفاعل يعرف بالأسطرة.

(٢) التحلل المائي لخلات الإيثيل :



ونجد أن التفاعلين (١، ٢) (تحضير خلات الإيثيل، التحلل المائي لخلات الإيثيل) يمكن متابعتهم بتعيين كمية حمض الخليك وذلك بمعايرته مع قاعدة.

(٣) التحلل المائي لخلات الإيثيل بواسطة قاعدة :



وهذا التفاعل يسمى بالتصبن لأنها شبيهة بإنتاج الصابون من الزيوت الطبيعية.

وهذا التفاعل (التحلل المائي لخلات الإيثيل) يمكن متابعته بمعايرة (OH^-) مع حمض عياري مثل (HCl) .

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- ويمكن متابعة التفاعلات التي يصاحبها تغير في اللون بسبب اختفاء مواد متفاعلة أو ظهور مواد جديدة، بقياس التغير في امتصاص طيف المواد المتفاعلة أو طيف المواد الناتجة كلما تقدم التفاعل.

- وتستخدم طريقة التحليل الكيميائي في متابعة التفاعلات البطيئة وبعض التفاعلات متوسطة السرعة.
- أما التفاعلات السريعة والتي تحدث في فترات قصيرة جداً تصل الى بيكو ثانية (10^{-12}) من الثانية أو واحد من مليون من المليون من الثانية :

- مثل اشتعال المواد المتفجرة
- أو انتقال بروتون من حمض الى قاعدة
- أو التغيرات الضوء كيميائية المرتبطة بعمليات النظر
- والتمثيل الضوئي
- فقد أمكن متابعتها بواسطة أجهزة متخصصة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مما سبق :

الطرق العملية المستخدمة في دراسة حركية التفاعلات

• التجارب العملية المستخدمة لتعيين سرعة التفاعل تتطلب وجود ثرموستات لحفظ درجة الحرارة ثابتة، وكذلك ساعة إيقاف لقياس زمن التفاعل.

• ومن الصعوبة بمكان تعيين تركيز المتفاعل أو الناتج عند زمن قدره "t" بطريقة أخذ عينات من وسط التفاعل. ولكن الطريقة المثلى للقياس هي الطريقة المستمرة، وهي طريقة لا تعتمد على أخذ العينات من وسط التفاعل، ولكن يتم القياس عن طريق خاصية فيزيائية، أي أن القياس يتم في ذات الوسط الذي يتم فيه التفاعل.

وتوجد طرق فيزيائية (طبيعية) متعددة تستخدم في القياس، نذكر

منها :

- ١- طيف الإمتصاص والتحليل اللوني.
 - ٢- قياس ثابت العزل.
 - ٣- قياس معامل الإنكسار.
 - ٤- التغير في الضغط المصاحب لبعض التفاعلات الغازية.
 - ٥- الطرق الديلاتومترية التي تعتمد على التغير في الحجم أثناء التفاعل.
- وسنخوض في كل هذه الطرق في فصل لاحق إن شاء الله تعالى.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

العوامل المؤثرة على سرعة (معدل) التفاعل الكيميائي

تختلف التفاعلات من حيث سرعاتها :

- فمنها السريع كتفاعل الصوديوم مع الماء
- ومنها الأسرع كالانفجارات
- ومنها البطيء كصدأ الحديد
- ومنها الأبطأ كتكون البترول

فإذا كان لدينا تفاعل بطيء فهل يمكن زيادة سرعته والحصول على النتائج في فترة زمنية قصيرة؟

والجواب هو : نعم، يمكن التحكم في سرعة التفاعل بشرط دراسة العوامل المؤثرة على سرعته.

- إن دراسة العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل يساعد على الحصول على النتائج في فترة زمنية قصيرة وبأقل كلفة.

تصنيف العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل

وتصنف العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الى :

- عوامل ذات أثر إيجابي :

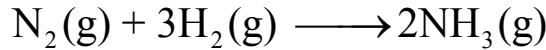
وهي تلك العوامل ذات الأثر المرغوب فيه، فمثلاً الصناعات البتروكيميائية لها أهمية كبيرة في حياتنا، لذا يجب أن نهتم ونبحث

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

عن العوامل التي تزيد من سرعة هذه التفاعلات وذلك حتى تقل التكاليف ويزداد الإنتاج.

مثال : تفاعل تكوين النشادر نرغب في زيادة سرعته :



• عوامل ذات أثر سلبي :

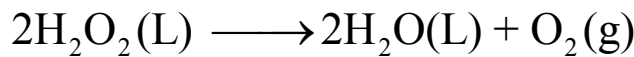
وهي تلك العوامل ذات الأثر غير المرغوب فيه، فمثلاً :

• الأطعمة إذا تركت فإنها تفسد، وذلك بسبب نمو البكتيريا والفطريات

• وكذلك تأكسد الحديد (صدأ الحديد)

ولهذا يجب أن نبحث عن العوامل التي تقاوم أو توقف فساد الطعام.

• تفكك فوق أكسيد الهيدروجين نسعى في تقليل سرعته :



• ويعتبر التآكل (تفاعل الأكسجين مع المعادن) من العوامل ذات الأثر السلبي لأنه يسبب تلفاً للجسور والآلات المصنوعة من المعادن مما يسبب خسارة كبيرة لكثير من المدن الصناعية، ولهذا يجب أن نبحث عن العوامل التي تقاوم أو توقف التآكل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

• وقد توصل العلماء من خلال تجاربهم الى العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل مثل طبيعة المواد الداخلة في التفاعل وتركيزها وطبيعة التفاعل نفسه والظروف التي تحكم التفاعل مثل درجة الحرارة والضغط ووجود حافز.

• ويمكن حصر العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي

على النحو الآتي :

- (١) طبيعة المواد المتفاعلة
- (٢) درجة تجزؤ المواد المتفاعلة
- (٣) درجة الحرارة
- (٤) تراكيز المواد المتفاعلة
- (٥) الضغط الذي يتم عنده التفاعل
- (٦) الوسط الذي يحدث فيه التفاعل.
- (٧) وجود العامل الحفاز (العامل المساعد) أو المواد المانعة (المثبطة inhibitors)
- (٨) عوامل الإثارة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أولاً : اعتماد سرعة التفاعل على طبيعة المواد المتفاعلة

Dependence of Reaction Rate on Nature of Reactants

- من البديهي أن السرعة التي تحدث فيها التفاعلات المختلفة عند نفس الظروف الفيزيائية تختلف من تفاعل إلى آخر حسب المواد الداخلة في التفاعل والنتيجة عنه، وهذا ناتج عن طبيعة كل مادة أو عنصر كيميائي داخل أو ناتج عن التفاعل، حيث تؤثر طبيعة المواد المتفاعلة (الصفات الكيميائية والحالات الفيزيائية للمواد المتفاعلة) تأثيراً مباشراً وفعالاً في سرعة التفاعل الكيميائي.

ما المقصود بطبيعة المواد المتفاعلة؟

يقصد بطبيعة المواد المتفاعلة اختلاف الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد المتفاعلة فمثلاً :

- اختلاف عدد ونوع الروابط بين الذرات الموجودة في المواد المتفاعلة
- اختلاف عدد ونوع الذرات المكونة للمواد المتفاعلة
- اختلاف حالة المواد المتفاعلة من حيث كونها صلبة، سائلة أو غازية، بالإضافة الى كونها مشحونة أو غير مشحونة.

تعتمد قابلية المواد الكيميائية للتفاعل على نشاطها الكيميائي، وهذا النشاط محكوم بقابليتها لتكوين روابط كيميائية، العامل الكبير الذي يحدد سرعة التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أمثلة توضيحية لأثر طبيعة المواد على سرعة التفاعل

- لو كان لدينا ثلاث قطع من معادن الصوديوم (Na) والزنك (الخاصين) (Zn) والقصدير (Sn) لها نفس الحجم والشكل ووضعنا كل قطعة في محلول من حمض كلوريد الهيدروجين (HCl) له نفس التركيز فإننا نجد أن :

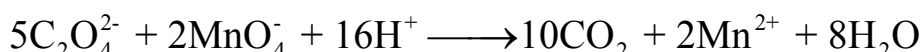
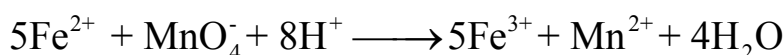
- قطعة الصوديوم تتفاعل بشدة

- أما قطعة الزنك فسوف يكون تفاعلها بمعدل أقل
- وبالنسبة لقطعة القصدير فإنها سوف تتفاعل ببطء شديد جداً.
- الحالة الفيزيائية للمادة مهمة جداً لتحديد فعاليتها، فالفسفور الأبيض والفسفور الأحمر يمثلان شكلين مختلفين من عنصر الفسفور في الحالة الصلبة، ولكنهما يختلفان في الفعالية عندما يتعرضان للهواء الجوي.
- فالفسفور الأبيض يتوهج بمجرد تعرضه للأكسجين في الهواء الجوي.
- أما الفسفور الأحمر فعلى العكس من ذلك حيث يمكن أن يبقى معرضاً للهواء لمدة طويلة من الزمن دون أن يتوهج.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- صدأ الحديد يحدث نتيجة لتفاعل الحديد مع أكسجين الهواء وبخار الماء وهذا التفاعل بطيء وذلك لأن الحديد لا يفقد إلكترونات تكافؤه بسهولة.
- تعريض الصوديوم للهواء يؤدي الى تكون طبقة من الأكسيد بسرعة وهذا نتيجة لتفاعل الصوديوم مع الأكسجين وبخار الماء الذي في الهواء ويفقد الصوديوم لإلكترون تكافئه بسرعة.
- وجد أن المركبات ذات الرباط الأيوني (المركبات الأيونية)، مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) تتفاعل بسرعة أكبر مقارنة بالمواد ذات الرباط التساهمي (المركبات التساهمية).
- المواد ذات التركيب الكيميائي المتشابه تتفاعل مع بعضها بسرعة أكبر مما لو كانت هذه المواد ذات تركيب كيميائي متباين (مختلف).
- أيونات الحديد الثنائي (Fe^{2+}) تتفاعل مع البرمنجنات (MnO_4^-) بشكل أسرع من تفاعل الأكسالات ($C_2O_4^{2-}$) مع البرمنجنات (MnO_4^-) :



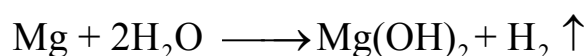
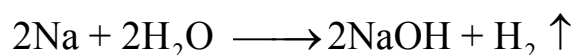
وسبب ذلك اختلاف طبيعة أيونات الحديد عن أيونات الأكسالات حيث يتطلب في الأكسالات ($C_2O_4^{2-}$) كسر روابط تساهمية.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن هنا فاختلاف الخواص الكيميائية للمواد المتفاعلة يؤثر على سرعة التفاعل.

- الصوديوم يتفاعل مع الماء بشكل أقوى وأسرع من المغنسيوم :

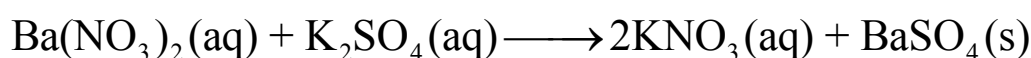


وسبب ذلك اختلاف طبيعة الصوديوم عن المغنسيوم، حيث أن الصوديوم أكثر نشاطاً من المغنسيوم.

- بعض المواد لا تتفاعل عندما تكون في الحالة الصلبة، ولكن عندما تكون على شكل محلول فإنها تتفاعل.

- فمثلاً خلط كمية صلبة وجافة من كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4) الصلب مع كمية صلبة وجافة من نترات الباريوم $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ فإنهما لا يتفاعلا حتى لو بقيا مدة طويلة من الزمن

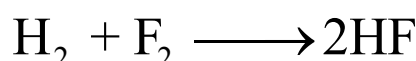
- ولكن إذا خلطنا المادتين وهما على شكل محاليل بتراكيز معينة فإنهما يتفاعلا بسرعة ويتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم (BaSO_4) كما يلي :



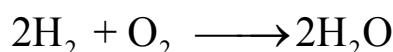
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- يتفاعل الهيدروجين (H_2) والفلور (F_2) بشدة تصل الى حد الانفجار في درجة الحرارة العادية (تفاعل سريع جداً في درجة حرارة الغرفة) :



- بينما الهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2) يتفاعلان ببطء في درجات الحرارة العادية (تفاعل بطيء جداً في درجة حرارة الغرفة) :



- النيكل والحديد يتآكلان في الهواء بدرجات مختلفة
 - فبينما يتآكل الحديد بسرعة في الهواء
 - نجد أن تآكل النيكل شديد البطء
- يتفاعل الصوديوم بشدة مع الماء في درجة الحرارة، في حين يتفاعل ببطء مع الكحول الإيثيلي وكذلك مع الكحول الميثيلي.
- وتعتبر جميع التفاعلات السابقة تفاعلات تلقائية ولها طاقة حرة سالبة ($\Delta G = -$).

- وينشأ الاختلاف في مدى نشاط – التفاعلات السابقة – من اختلاف بنية ذرات وجزيئات المواد المتفاعلة، فإذا حدث التفاعل بين نوعين مختلفين من الجزيئات وترتبط ذراتها بروابط

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

تساهمية وقوية فإن تصادمها عند درجات الحرارة العادية لا يصاحبه طاقة كافية لتحطم تلك الروابط.

مثال توضيحي

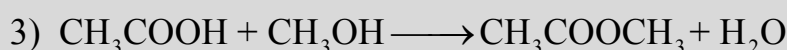
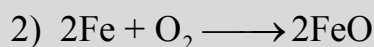
- تفاعل الهيدروجين (H_2) مع الأكسجين (O_2) لإعطاء الماء (H_2O) يحتاج الى طاقة تبلغ (436 kJ/mol) لتحطم رابطة ($H-H$) وكذلك الى طاقة تبلغ (498.3 kJ) لتحطم رابطة ($O-O$)، وهي قيم عالية تبين قوة الروابط التساهمية في كليهما.
- وفي المقابل نجد أن طاقة تحطم رابطة الفلور التساهمية ($F-F$) منخفضة إذ تبلغ (157 kJ/mol) (أقل من ثلث طاقة تحطم ($O-O$)).
- ويبرز الفارق الكبير في طاقة تحطم الروابط شدة تفاعل الهيدروجين والفلور في الدرجات العادية، بينما يحتاج تفاعل (H_2) و (O_2) الى درجات حرارة عالية لإحداث التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

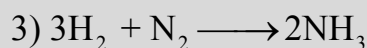
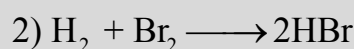
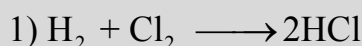
مما سبق :

- تفاعل الأيونات أسرع من الذرات وتفاعل الذرات أسرع من الجزيئات.
 - تفاعل الجزيئات قليلة الروابط أسرع من الجزيئات كثيرة الروابط.
 - تفاعل الأيونات قليلة الروابط أسرع من الأيونات كثيرة الروابط.
- (س) أي التفاعلات التالية أسرع تفاعلاً :



(ج) التفاعل الأول أسرع لأنه يتم بين أيونات.

(س) قارن بين سرعة التفاعلات لتالية :



(ج) التفاعل الثالث هو الأبطأ، ذلك لأن النيتروجين يحتوي على رابطة ثلاثية. والتفاعل الأول أبطأ من التفاعل الثاني، ذلك لأن طول الرابطة في Br_2 أطول (أضعف) منها في Cl_2 وذلك بسبب أن الحجم الذري للبروم أكبر من الكلور.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : درجة تجزؤ المواد المتفاعلة (مساحة السطح المعرض)

حجم المادة الصلبة (مساحة السطح المعرض) مهم جداً في تحديد سرعة التفاعل، حيث لوحظ أن المواد الصلبة الموجودة على هيئة كتل كبيرة تتفاعل ببطء عما لو كانت موجودة على صورة مسحوق أو بودرة.

أمثلة توضيحية

- وجد أن القطع الكبيرة من معظم المعادن لا تحترق ولكن مساحيق كثيرة من المعادن تحترق بسهولة.
- حمض الهيدروكلوريك (HCl) يتفاعل بسرعة أكبر مع كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) الموجودة على هيئة مسحوق عما لو كانت موجودة على هيئة متبلرة. ولذلك يقال أنه كلما زادت درجة تجزؤ المادة المتفاعلة زادت قدرتها على التفاعل بصورة أكبر.

- **ويفسر ذلك** بأنه عند سحق المادة المتبلرة (المتكتلة) إلى مسحوق، فإن ذلك يزيد من مساحة سطح تلك المادة، وبالتالي

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

يزداد الجزء الذي يشترك في حدوث التفاعل الكيميائي، مما يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الكيميائي.

- **برادة الحديد** تصدأ بتفاعلها مع الأكسجين بشكل أسرع من تفاعل قضيب الحديد إذا تساوت كتلتيهما **والسبب** لأن مساحة منطقة التلامس لبرادة الحديد المعرضة للأكسجين أكبر من قضيب الحديد.

س) علل : تحترق قطعة الخشب الصغيرة أسرع من احتراق قطع الخشب الكبيرة.

ج) بسبب اختلاف طبيعة الخشب الصغير عن الخشب الكبير حيث أن مساحة التماس للخشب الصغير المعرضة للأكسجين أكبر منها للخشب الكبير.

س) أي التفاعلات التالية ينتج غاز الهيدروجين بشكل أسرع ولماذا؟

١) قطعة خارصين مع حمض الكلور (0.2 M)

٢) مسحوق خارصين مع حمض الكلور (0.2 M).

ج) مسحوق الخارصين ينتج غاز الهيدروجين بتفاعله مع حمض

الكلور بشكل أسرع، وذلك لزيادة مساحة منطقة التماس المعرضة لحمض الكلور مقارنة بقطعة الخارصين.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثالثاً : مقدرة المواد الداخلة في التفاعل على الالتقاء

حيث أن أغلب التفاعلات الكيميائية تتم بين مادتين أو أكثر، ولكي يحدث تفاعل لا بد لجزيئات أو أيونات هذه المواد من التصادم مع بعضها، وهذا سبب من الأسباب الأولية الذي يدعو لأن تكون التفاعلات في الحالة السائلة أو الغازية إذ في هاتين الحالتين تكون الجزيئات أو الأيونات حرة الحركة مما يسمح لها بالالتقاء أو التصادم.

- عندما تكون المواد الداخلة في التفاعل موجودة في طور (phase) واحد سمي هذا التفاعل بالتفاعل المتجانس (homogeneous)
- أما إذا كانت تلك المواد موجودة في أكثر من طور فيسمى التفاعل بالتفاعل الغير متجانس (heterogeneous).

رابعاً : اعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة

- وجد من التجربة أن معدل سرعة تفاعل كيميائي ما، يتناسب طردياً مع درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل، وبالتالي فإن التفاعلات الكيميائية تسير بسرعة أكبر في درجات الحرارة العالية عنها في درجات الحرارة المنخفضة أي أن درجة

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحرارة تؤثر تأثيراً إيجابياً على معدل سرعة التفاعل بغض النظر عن كون التفاعل ماصاً أو طارداً للحرارة.

- وهذا يعني أنه كلما زادت درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل زاد معدل سرعة التفاعل، وذلك طبقاً لقانون **”فانت هوف”**، والذي ينص على أنه :

”عند زيادة درجة الحرارة بمقدار عشر درجات مئوية فإن سرعة التفاعل الكيميائي تزداد بمقدار مرتين (الضعف) أو أربع مرات، وفي المتوسط ثلاث مرات.

• تفسير أثر درجة الحرارة :

- يمكن تفسير أثر درجة الحرارة بالقول إن ازدياد درجة الحرارة من شأنه أن يحرك الجزيئات بسرعات أكبر فيزيد بذلك من احتمالات تصادمها بفعالية أكبر وتكون نسبة التصادمات المؤثرة والمؤدية الى التفاعل كبيرة مما يزيد في سرعة التفاعل.

- وعند درجات حرارة مرتفعة تنتج نسب مئوية أكبر من التصادمات من تفاعل كيميائي لأن نسب مئوية أكبر من الجزيئات لها سرعة أكبر، وعليه تتوفر طاقة كافية للتفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

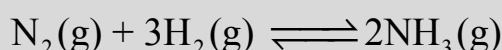
هناك كثير من الأمثلة التي توضح الأثر الإيجابي لارتفاع درجة الحرارة :

- زيادة درجة الحرارة تساعد على سرعة نضج الطعام
- زيادة الضغط في أواني الضغط يؤدي الى زيادة درجة الحرارة بالداخل فينضج الطعام بسرعة كبيرة.
- تحفظ الأطعمة في الثلاجة لكي لا تفسد وذلك لأن درجة حرارة الثلاجة منخفضة وهذا يؤدي الى نقص سرعة التفاعلات الحيوية الكيميائية التي تسبب فساد الطعام.

(س) علل : تتعفن المواد الغذائية في جو الغرفة أسرع من تعفنها داخل الثلاجة.

التفاعلات المتزنة وأثر درجة الحرارة

إن تأثير الحرارة على التفاعلات المتزنة يعتمد على نوعية التفاعل هل هو طارد للحرارة أو ماص لها، فمثلاً تفاعل النيتروجين والهيدروجين لتكوين الأمونيا هو تفاعل طارد للحرارة :

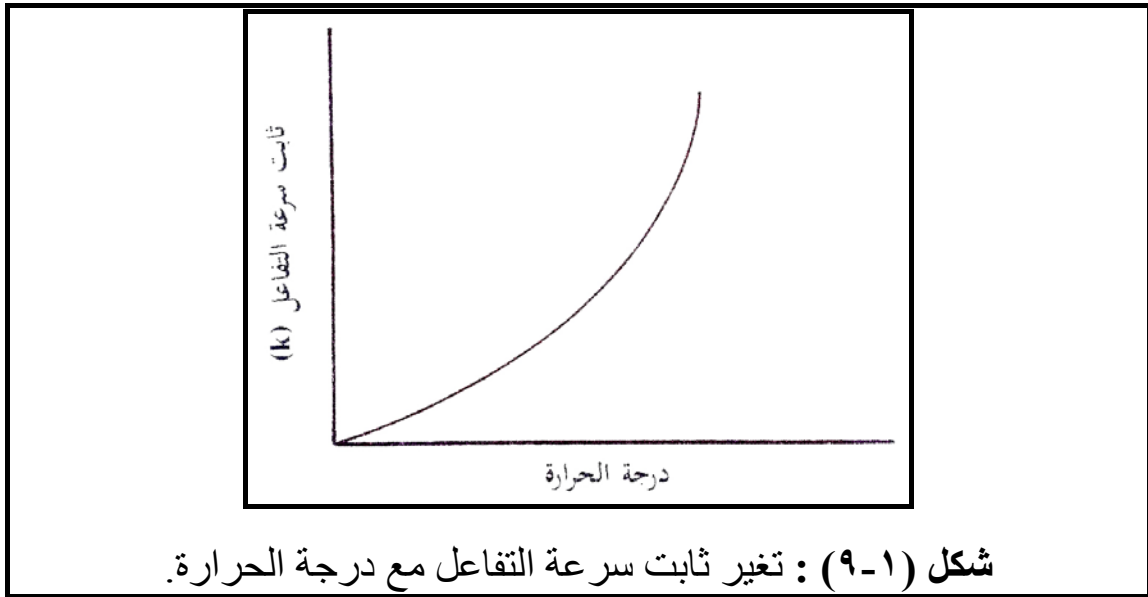


وحسب قاعدة لو شاتيليه فإن أي ارتفاع في درجة حرارة هذا التفاعل بمصدر خارجي كلهب مثلاً سيقاومه النظام بامتصاص جزء من الحرارة عن طريق تحلل جزء من الأمونيا الى نيتروجين وهيدروجين وهو تفاعل ماص للحرارة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وإذا أُجري تفاعل عند درجات حرارة مختلفة، فإنه عند رسم العلاقة بين درجة الحرارة وثابت سرعة التفاعل (k) نحصل على الشكل (٩-١).



- ويعتبر هذا السلوك نموذجاً عاماً لمعظم التفاعلات الكيميائية وهو يدل على أن سرعة التفاعل تزداد بسرعة كتابع لدرجة الحرارة
- ويلاحظ أن العلاقة غير خطية.
- ويمكن شرح تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية عن طريق النظرية الحركية للغازات، والتي تبرهن على أن متوسط الطاقة الحركية لمجموعة من الجزيئات يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

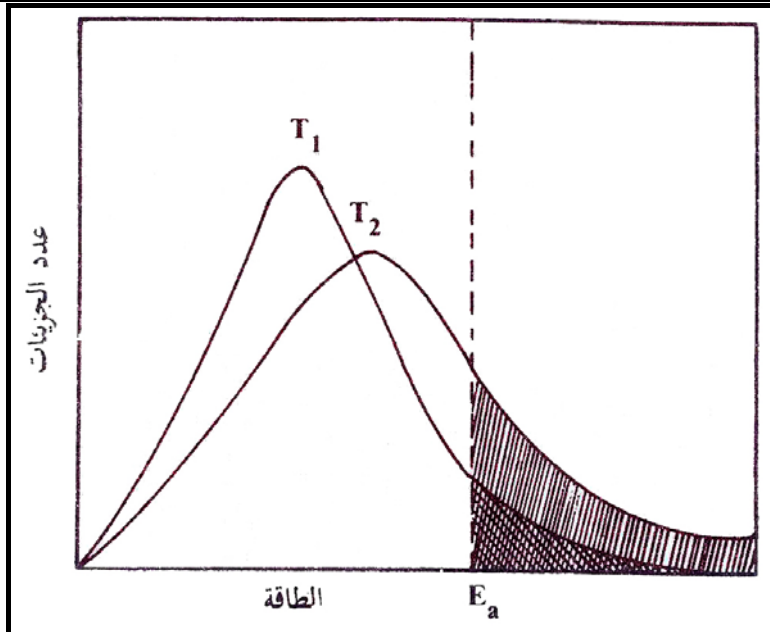
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من عدد الجزيئات التي لديها طاقة حركية عالية جداً. وهذه الجزيئات العالية الطاقة يمكن أن تتفاعل عند تصادمها. فعند أي درجة حرارة (T_1) يوجد عدد من الجزيئات يمتلك طاقة حركية متوسطة والبعض الآخر لديه طاقة أقل أو أكثر من المتوسط عند تلك الدرجة. لذلك فإن عدداً محدوداً من الجزيئات عند هذه الدرجة لديه الطاقة الكافية للتفاعل وهذه الطاقة تسمى **طاقة التنشيط** ويرمز لها بالرمز (E_a). وعند درجة حرارة أعلى من (T_2) فإن عدداً أكبر من الجزيئات سوف يكون لديه طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل وبالتالي فإن التفاعل سوف يحدث بسرعة أكبر. ويمكن إيضاح هذا التأثير بواسطة الشكل (١٠-١). حيث يوضح الشكل (١٠-١) توزيع الطاقة الحركية بين الجزيئات عند درجتَي حرارة مختلفتين (T_1) و (T_2) حيث (T_2) هي درجة الحرارة الأكبر.

- وتمثل المساحة المظللة (في الشكل ١٠-١) تحت المنحنيين عدد الجزيئات التي لديها طاقة حركية تساوي طاقة التنشيط أو أكثر.
- ويمكن ملاحظة أن المساحة تكون أكبر عند درجات الحرارة العالية منها عند المنخفضة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (١-١٠) : ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة ملحوظة في عدد الجزيئات التي لها طاقات عالية. وهذا معناه أن عدد الجزيئات التي لديها طاقة تساوي طاقة التنشيط أو أكثر سوف يزداد.

طاقة التنشيط (Activation Energy)

تحتاج جزيئات المواد المتفاعلة كي تتفاعل مع بعضها مقدراً من الطاقة يختلف باختلاف الجزيئات. تسمى هذه الطاقة بطاقة التنشيط (activation energy) ويرمز لها بالرمز (E_a) كما ذكرنا آنفاً.

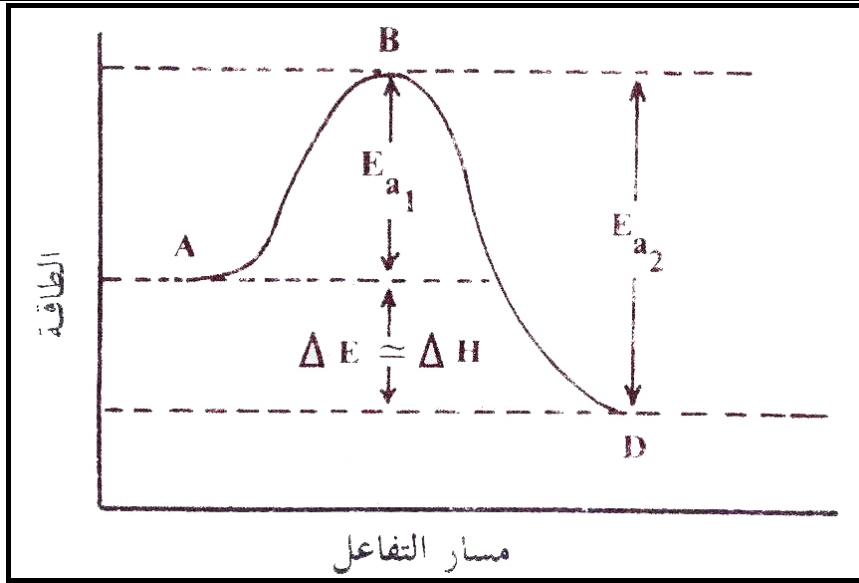
تعريف طاقة التنشيط

- طاقة التنشيط هي الطاقة اللازمة لتكسير الروابط الموجودة في الجزيئات المتفاعلة أو لتحرير الإلكترونات الخارجية كي تنتقل من ذرة الى أخرى.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- كلما كانت طاقة التنشيط كبيرة يكون التفاعل بطيئاً
- بينما يكون التفاعل سريعاً كلما كانت طاقة التنشيط صغيرة.
- ووفقاً لهذه الفكرة فإن الجزيئات المتفاعلة لا تتحول مباشرة الى مواد ناتجة بل يجب أن تكون لديها طاقة كافية للتغلب على حاجز طاقة التنشيط (energy barrier of activation) وهي تشبه التل الذي يجب أن نصل الى قمته قبل الانتقال الى الجهة الأخرى. ويمكن توضيح هذه الفكرة بالاستعانة بالشكل (١١-١).



شكل (١١-١) : منحنى الطاقة لتفاعل طارد للحرارة.

- تمثل النقطة (A) في الشكل (١١-١) معدل طاقة المواد المتفاعلة،
- أما النقطة (D) فتمثل طاقة المواد الناتجة،

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- كما تمثل النقطة (B) طاقة الجزيئات المنشطة وتكون الجزيئات عندئذ موجودة في الحالة المنشطة (activated state) أو الحالة الانتقالية (transition state) وهي حالة الجزيئات التي تصادمت وأصبحت لديها طاقة كافية لأن تتحول الى مواد ناتجة.
- وتمثل المسافة (AB) حاجز طاقة التنشيط وتساوي قيمتها طاقة التنشيط (E_{a1}) والتي يمكن تعريفها بأنها : أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة عند النقطة (A) لتصل الى الحالة المنشطة وتكون قادرة على تكوين النواتج، فالجزيئات التي تتصادم دون أن تكون لديها طاقة مساوية على الأقل لمستوى طاقة النقطة (B) لا يمكن أن تتحول الى مواد ناتجة.
- ويعرف التصادم الذي يؤدي الى مواد ناتجة بالتصادم المثمر أو النشط.

- يتضح مما سبق أن الجزيئات المتفاعلة لا بد وأن تعبر الطريق (ABD) لتكوين النواتج، وأنه لا يمكنها المرور من النقطة (A) الى (D) مباشرة، وبتعبير آخر لا بد وأن تتغلب الجزيئات المتفاعلة على حاجز طاقة التنشيط قبل أن تتحول الى نواتج،

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- والطاقة (E_{a1}) هي الطاقة اللازمة للتفاعل ($A \longrightarrow D$) وهي تساوي الفرق بين طاقة الحالة النشطة (E_B) وطاقة المواد المتفاعلة (E_A).

$$E_{a1} = E_B - E_A$$

- وبنفس الطريقة فإن (E_{a2}) هي طاقة التنشيط للتفاعل المعاكس ($D \longrightarrow A$) وهي تساوي :

$$E_{a2} = E_B - E_D$$

- وبذلك يكون الفرق بين (E_{a2} , E_{a1}) كالاتي :

$$\Delta E = (E_{a1} - E_{a2})$$

$$\Delta E = E_D - E_A$$

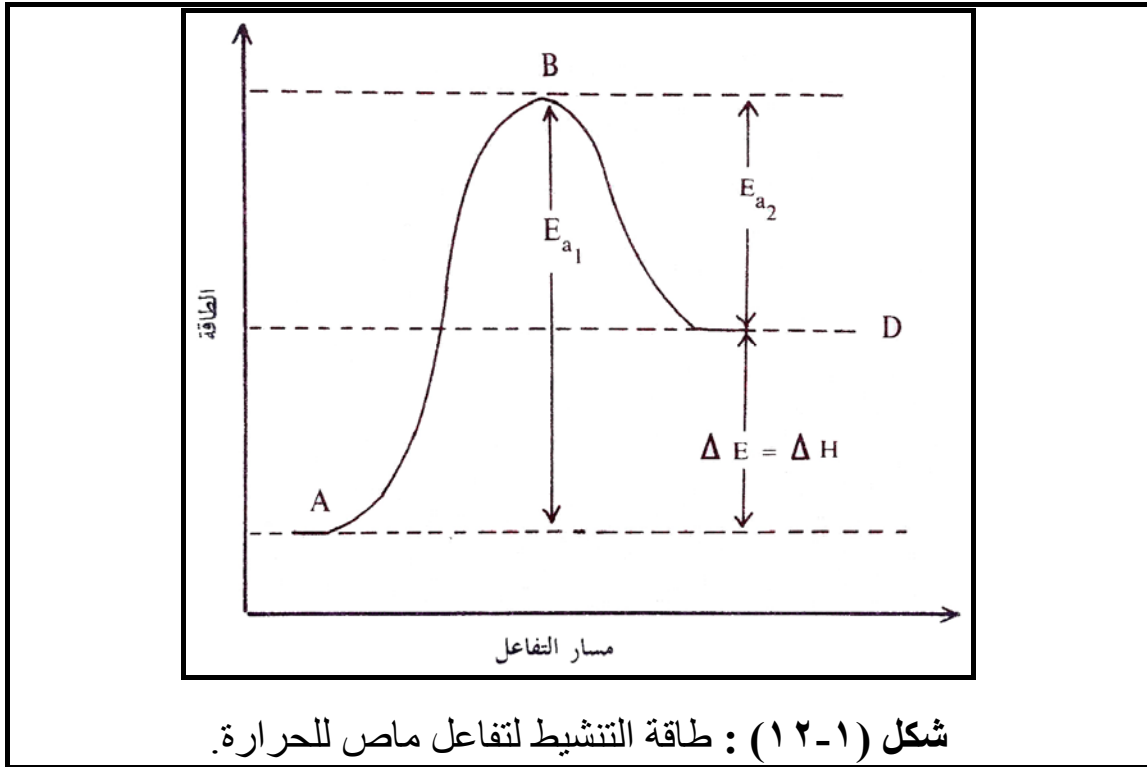
- وتمثل (ΔE) الفرق بين طاقة المواد الناتجة والمواد المتفاعلة وهي عبارة عن التغير في حرارة التفاعل (ΔH) وتكون كمية سالبة لأن ($E_A > E_D$) وفي هذه الحالة فإن التفاعل ناشر للحرارة.
- أما إذا كان التفاعل ماصاً للحرارة فإنه يمثل بالشكل (١-١٢) وتكون :

$$\Delta H = E_D - E_A$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويتضح من الشكل أن ($E_D > E_A$) وبذلك تكون قيمة (ΔH) موجبة ويكون التفاعل ماصاً للحرارة.



تعيين طاقة التنشيط عن طريق التجربة وقيمتها للتفاعلات

- لكل تفاعل طاقة تنشيط معينة يمكن تعيين قيمتها بدقة عن طريق التجربة، وذلك بإجراء التفاعل عند درجات حرارة مختلفة
- وتتراوح قيمة طاقة التنشيط لمعظم التفاعلات بين (40) و (200) كيلو جول/مول وتصل في بعضها الى حوالي (625) كيلو جول/مول، وقد تكون ذات قيمة قليلة قريبة من الصفر.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

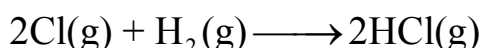
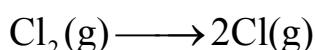
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- والعامل الرئيس الذي يحكم قيمة طاقة التنشيط هو طبيعة المواد المتفاعلة.

مثال توضيحي

- لو كان لدينا خليط من الهيدروجين (H_2) والكلور (Cl_2) فإنه يمكن تركه عند درجة حرارة الغرفة لمدة طويلة دون أن يحدث تغير
- ولكن إذا تعرض الخليط الى شرارة كهربية أو ضوء ذي موجة قصيرة فإن التفاعل سوف يحدث بسرعة هائلة مصحوباً بانطلاق طاقة حرارية (علل).

وذلك لأن الشرارة الكهربائية أو الضوء أمد (زود) الخليط بكمية من الطاقة كافية لتنشيط قليل من جزيئات الكلور لتصل الى الحالة المنشطة حيث يمكن أن تنشط لتكوين الكلور الذري (Cl) الذي يمكن أن يتفاعل بعد ذلك بسهولة مع الهيدروجين.



ويطلق التفاعل ($2Cl(g) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$) كمية من الطاقة كافية لتنشيط مزيد من جزيئات الكلور. وحالما تتمكن الجزيئات القليلة الأولى من الوصول الى الحالة المنشطة فإن التفاعل يستمر في الحدوث تلقائياً.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

- في حالة التفاعل بين البروم (Br_2) والهيدروجين (H_2) فإن الطاقة المنطلقة لا تكون كافية لتنشيط كثير من الجزيئات الإضافية من البروم وبذلك يكون التفاعل بطيئاً جداً على الرغم من أن ميكانيكية التفاعل تشبه ميكانيكية تفاعل الكلور والهيدروجين السابقة.
- **والخلاصة** أنه إذا كان لدينا كثير من الجزيئات عند درجة حرارة معينة ولديها طاقة كافية لتصل إلى الحالة المنشطة عندما تتصادم فإن التفاعل يكون سريعاً عند تلك الدرجة من الحرارة.
- ففي بعض الحالات تتفاعل المواد عند درجة حرارة الغرفة بمجرد خلطها مع بعضها، لأنه يوجد عدد كاف من الجزيئات المنشطة عند درجة حرارة الغرفة.
- وفي حالات أخرى لا بد من إعطاء كمية معينة من الطاقة كافية لتنشيط عدد قليل من الجزيئات التي يمكن أن تتفاعل مصحوبة بانطلاق كمية من الطاقة كافية لتنشيط الجزيئات المتبقية بحيث يستمر حدوث التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وفي بعض الحالات الأخرى لا بد من إمداد التفاعل بالطاقة بصورة مستمرة كي تتمكن الجزيئات من الوصول الى الحالة المنشطة وتحافظ على استمرارية التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

معادلة أرهينيوس The Arrhenius Equation

- استطاع العالم أرهينيوس عام (1889) التوصل الى علاقة رياضية هامة يمكن بواسطتها حساب أو معرفة الأثر الكمي لدرجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي وتعرف هذه المعادلة الآن بمعادلة أرهينيوس ويعبر عنها كما يلي :

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

- وتصبح المعادلة بعد أخذ اللوغاريتم الطبيعي (ln) لكلا الطرفين :

$$\ln k = \ln (A e^{-E_a/RT})$$

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

حيث :

(E_a) : طاقة التنشيط.

(R) : الثابت العام للغازات ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$).

(T) درجة الحرارة المطلقة.

و (A) : يمثل تردد التصادم (collision frequency) ويسمى بمعامل التردد (frequency factor) ويمكن أن يعامل كثابت لتفاعل معين في نطاق واسع نسبياً من درجة الحرارة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

استنتاجات من المعادلة $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right)$

يلاحظ من المعادلة $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right)$ أن ثابت سرعة التفاعل :

• يتناسب طردياً مع (A) أي مع تردد التصادم.

• يتناقص مع زيادة طاقة التنشيط

• يزداد مع زيادة درجة الحرارة.

أي أن سرعة التفاعلات تتناقص كلما كان حاجز الطاقة كبيراً وتزداد مع زيادة درجة الحرارة.

الرسم البياني للمعادلة $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right)$

المعادلة $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right)$ هي معادلة خط مستقيم $(y = a x + b)$

حيث يمكن أن تصاغ بالصورة التالية :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

حيث (ln k) يرسم على محور الصادات و (1/T) يمثل على محور السينات، فنحصل على خط مستقيم ميله $(-E_a/RT)$ والجزء المقطوع من محور الصادات يمثلته (ln A) ومنه يمكن حساب الثابت (A).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

معادلة أرهينيوس عند درجتين حرارة مختلفتين

- عند درجتين حرارة مختلفتين (T_1, T_2) نحصل على ثابتتي سرعة مختلفين (k_1, k_2)، وبتمثيل هذه القيم في معادلة أرهينيوس :

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

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

- وبطرح المعادلة الأولى من الثانية نحصل على :

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

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

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

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

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

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

وبذلك نحصل على المعادلة :

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

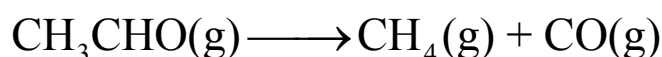
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات حسابية على معادلة أرهينيوس

مثال (٢٣-١)

إذا علمت أنه قيست ثوابت سرعة التفاعل لتفكك مركب الأسيتالدهيد في الطور الغازي عند خمس درجات حرارة مختلفة.



حسب الجدول التالي، فاحسب طاقة التنشيط للتفاعل.

T (K)	700	730	760	790	810
K (mol ⁻¹ L s ⁻¹)	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789

الحل

بتمثيل العلاقة الرياضية $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \right)$ بيانياً نحصل على خط

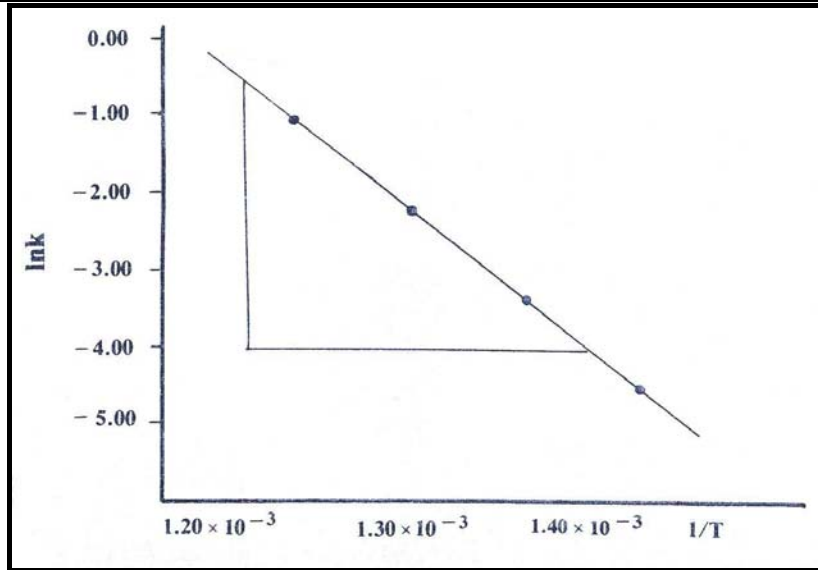
مستقيم ميله يساوي $(-E_a/R)$.

T (K)	700	730	760	790	810
k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789
ln k	- 4.51	- 3.35	- 2.250	- 1.070	- 0.240
1/T (K ⁻¹)	1.43×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.32×10^{-3}	1.27×10^{-3}	1.23×10^{-3}

وعند رسم هذه المعلومات نحصل على الشكل (١٣-١).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



(شكل (١-١٣))

ويحسب الميل من الشكل كالآتي :

$$\text{slope} = \frac{-4.00 - (-0.45)}{(1.41 \times 10^{-3} - 1.24 \times 10^{-3})}$$

$$\text{slope} = -2.09 \times 10^4 \text{ K}$$

وهذا الميل يساوي $(-E_a/R)$ وبالتالي يمكن استنتاج قيمة (E_a)

كالآتي حيث :

$$\text{slope} = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = -(\text{slope} \times R)$$

$$E_a = -(-2.09 \times 10^4 \times 8.314)$$

$$E_a = 173762.6 \text{ J/mol}$$

$$E_a = 173.76 \text{ kJ/mol}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٤-١)

إذا كان لديك تفاعلاً من الرتبة الأولى، وكان ثابت سرعة التفاعل له عند درجة حرارة (298 K) يساوي ($k_1 = 3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) فاحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل (k_2) عند درجة حرارة (350 K) إذا علمت أن طاقة التنشيط تساوي ($E_a = 50.2 \text{ kJ/mol}$).

الحل

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

$$\ln\left(\frac{k_2}{3.46 \times 10^{-2}}\right) = \frac{50.2 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{350 - 298}{350 \times 298} \right)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{3.46 \times 10^{-2}}\right) = 3.0$$

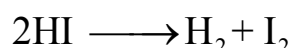
$$\frac{k_2}{3.46 \times 10^{-2}} = e^{3.0}$$

$$\frac{k_2}{3.46 \times 10^{-2}} = 20.085$$

$$k_2 = 0.695$$

مثال (٢٥-١)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل (k) للتفاعل :



يتغير مع درجة الحرارة كما في الجدول الآتي :

T (°C)	302	342	374	410	427
K ($\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$)	1.18×10^{-6}	1.24×10^{-5}	8.96×10^{-5}	5.53×10^{-4}	1.21×10^{-3}

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

فاحسب

أ) احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل

ب) ثابت سرعة التفاعل عند (400 °C).

الحل

أ) حساب طاقة التنشيط

باختيار درجتَي حرارة ولتكن (575 K, 615 K) يمكن حساب

طاقة التنشيط بالتعويض في معادلة أرهينيوس كما يلي :

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

$$\ln\left(\frac{1.24 \times 10^{-5}}{1.18 \times 10^{-6}}\right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{615 - 575}{615 \times 575} \right)$$

$$2.3522 = \frac{1.13 \times 10^{-4} E_a}{8.314}$$

$$1.13 \times 10^{-4} E_a = 2.3522 \times 8.314$$

$$E_a = \frac{2.3522 \times 8.314}{1.13 \times 10^{-4}}$$

$$E_a = 173063.6354 \text{ J}$$

$$E_a = 173.064 \text{ kJ}$$

ب) حساب ثابت سرعة التفاعل عند (400 °C = 673 K)

بالتعويض في معادلة أرهينيوس كما يلي :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

$$\ln \left(\frac{1.21 \times 10^{-3}}{k_1} \right) = \frac{173063.6354}{8.314} \left(\frac{700 - 673}{700 \times 673} \right)$$

$$\ln (1.21 \times 10^{-3}) - \ln k_1 = 1.19302$$

$$-\ln k_1 = 1.19302 - \ln (1.21 \times 10^{-3})$$

$$-\ln k_1 = 1.19302 - (-6.717135)$$

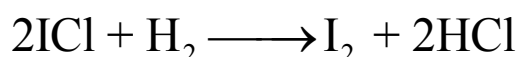
$$-\ln k_1 = 7.910155$$

$$\ln k_1 = -7.910155$$

$$k_1 = 3.670 \times 10^{-4}$$

مثال (٢٦-١)

وجد أن قيمتي ثابتي سرعة التفاعل :



عند درجتَي حرارة (230 °C) و (240 °C) تساوي
(0.163 L mol⁻¹ s⁻¹)، (0.348 L mol⁻¹ s⁻¹) على التوالي.

أ) احسب قيمة (E_a) بالكيلو جول لكل مول وكذلك بالكيلو كالوري لكل مول.

ب) احسب قيمة الثابت (A).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

أ) حساب قيمة طاقة التنشيط

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

$$\ln\left(\frac{0.348}{0.163}\right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{513 - 503}{513 \times 503}\right)$$

$$0.75845 = 4.661 \times 10^{-6} E_a$$

$$E_a = \frac{0.75845}{4.661 \times 10^{-6}}$$

$$E_a = 162723.0807 \text{ J}$$

$$E_a = 162.7231 \text{ kJ}$$

$$E_a = \frac{162.7231}{4.148} = 39.230 \text{ kCal}$$

ب) لحساب قيمة الثابت (A) نطبق معادلة أرهينيوس الأساسية كما يلي :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln(0.348) = \ln A - \frac{162723.0807}{8.314} \left(\frac{1}{513}\right)$$

$$-1.05555 = \ln A - 38.1524$$

$$\ln A = -1.05555 + 38.1524$$

$$\ln A = 37.09685$$

$$A = 1.2911 \times 10^{16} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٧-١)

احسب قيمة طاقة التنشيط إذا تضاعفت قيمة ثابت سرعة تفاعل ما عندما ترتفع درجة الحرارة من (27 °C) الى (37 °C).

الحل

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

$$\ln\left(\frac{2}{1}\right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{310 - 300}{310 \times 300}\right)$$

$$0.69315 = 1.2933 \times 10^{-5} E_a$$

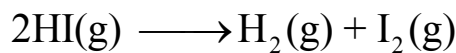
$$E_a = \frac{0.69315}{1.2933 \times 10^{-5}}$$

$$E_a = 53595.45349 \text{ J}$$

$$E_a = 53.595 \text{ kJ}$$

مثال (٢٨-١)

وجد أن قيمة طاقة التنشيط للتفاعل :



تساوي (182 kJ/mol) وثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة (700 °C) يساوي (1.57 ° 10⁻³ L mol⁻¹ s⁻¹) فما قيمة ثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة (600 °C)؟

طريقة الحل :

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

وجد أن تفكك ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) حرارياً من الرتبة الأولى وقيمة (k) له تساوي ($3.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) عند درجة حرارة (550°C) وتساوي ($9.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) عند درجة حرارة (575°C) فاحسب طاقة التنشيط مقدرة بالكيلو كالوري لكل مول لهذا التفاعل.

E_a = 59.0 kcal/mol : الجواب

طريقة الحل

This image shows a full page of white paper with horizontal dashed lines, typical of primary school handwriting practice paper. The lines are evenly spaced and run across the entire width of the page. There are no margins, text, or other markings present.

طريقة الحل

طريقة الحل

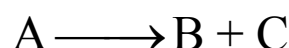
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

خامساً : اعتماد سرعة التفاعل على التركيز

Dependence of Reaction Rate on Concentration

- وجد بالتجربة أن زيادة سرعة التفاعلات الكيميائية تعتمد بشكل عام على تراكيز المواد المتفاعلة (أو بعضها) وكذلك تركيز الحافز في حالة وجوده في حيز.
- وغالباً ما يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيزات المواد الداخلة في التفاعل، حيث أنه في أغلب الأحوال يكون معدل سرعة التفاعل أعلى ما يمكن عندما تكون تركيزات المواد الداخلة في التفاعل (المتفاعلة) كبيرة.
- إن قياس سرعة التفاعل يعبر عنه بسرعة النقص في تركيز المواد المتفاعلة أو بسرعة الزيادة في تركيز المواد الناتجة. ففي التفاعل :



يكون تركيز المادة (A) في الزمن (t_1) يساوي $[A]_1$ ، وفي الزمن (t_2) يساوي $[A]_2$ بوحدة (mol/L). ويعبر عن متوسط سرعة النقص في تركيز (A) كما يلي :

$$\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالمثل يعبر عن متوسط سرعة الزيادة في تراكيز (B, C) بالمعادلة التالية :

$$\frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{[C]_2 - [C]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

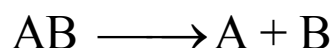
- وتكون الإشارة سالبة لصيغة النقص في تركيز [A] (أي $\left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\right)$ ، ذلك لأن $[A]_2$) أقل من قيمة $[A]_1$)، ومن المعتاد وضع إشارة سالبة تسبق صيغة السرعة وبذلك يكون الناتج موجباً.

$$\frac{-(\Delta[A])}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

وبذلك يعبر عن السرعة بكمية موجبة سواءً كان ذلك ممثلاً لنقص في التركيز أم لزيادة فيه.

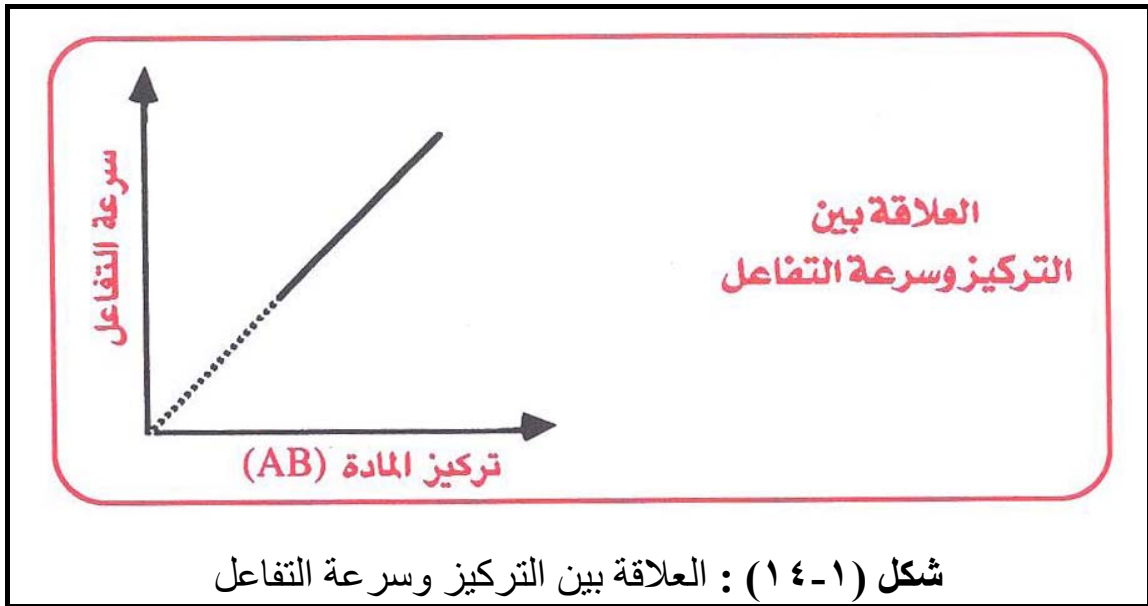
أمثلة توضيحية

- فإذا كان لدينا تفاعل من الرتبة (الدرجة) الأولى :

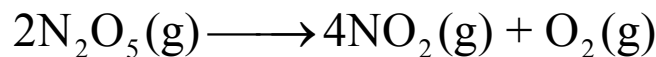


الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



- نلاحظ من الرسم بالشكل (١-٤) أن سرعة التفاعل تزداد بازدياد تركيز المادة (AB)، ونلاحظ أيضاً أن سرعة التفاعل تكون صفراً عندما يكون تركيز المادة يساوي صفراً.
- في حالة تفكك (N_2O_5) :



فإن سرعة التفاعل تتناقص تدريجياً مع استمرار حدوث التفاعل، وبمعنى آخر تتناقص مع انخفاض تركيز (N_2O_5) . ويعتبر هذا السلوك نموذجاً يحدث في معظم التفاعلات حيث وجد أن سرعة التفاعلات تحدث ببطء كلما انخفض تركيز المواد المتفاعلة ومن أجل زيادة سرعة التفاعل لا بد وأن يبدأ التفاعل بتركيز عال من المادة أو المواد المتفاعلة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

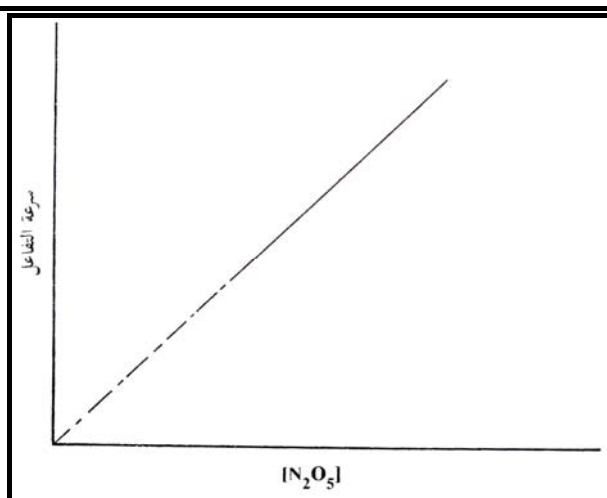
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وفي هذا المثال (تفكك N_2O_5) توجد علاقة بسيطة بين التركيز $[N_2O_5]$ والسرعة سنحاول التوصل إليها من قيم التراكيز.
- فعندما ينخفض التركيز من (0.160 M) إلى (0.80 M) أو من (0.80 M) إلى (0.04 M) فإن سرعة التفاعل قد تنخفض الى النصف أي من :

$$(0.056 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}) \text{ إلى } (0.028 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1})$$

$$\text{أو من } (0.028 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}) \text{ إلى } (0.014 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1})$$

- وهذا يؤكد على أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز (N_2O_5)
- ويمكن تحقق ذلك برسم العلاقة بين السرعة والتركيز كما في الشكل (١-١٥)، حيث نحصل على خط مستقيم
- وعند استكمال هذا الخط يمر بنقطة الأصل (وهذا يعني أن سرعة التفاعل تساوي صفراً عندما يكون التركيز صفراً).



شكل (١-١٥) : تغير سرعة التفاعل مع تركيز (N_2O_5) ويلاحظ عند استكمال الخط المستقيم أنه يمر من نقطة الأصل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومن أجل تحديد العلاقة بين التركيز وسرعة التفاعل الكيميائي بصورة دقيقة لا بد من إيجاد العلاقة الرياضية التي تربط بينهما وهو ما يسمى بقانون سرعة التفاعل (rate law).

- تكون معادلة السرعة للتفاعل $(2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}))$ كما يلي :

$$\text{Rate} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

ويعني هذا أن معدل سرعة تفاعل التحلل لأكسيد النيتروجين (N_2O_5) يتناسب طردياً مع تركيز الغاز نفسه،

- حيث أن "k" هو ثابت التناسب، ويطلق عليه اسم

- "ثابت معدل سرعة التفاعل"

- أو معدل التناسب

- أو ثابت المعدل النوعي.

- وهذا الثابت يعتمد على درجة الحرارة، ويختلف من تفاعل لتفاعل آخر.

س) أي التفاعلين التاليين أسرع؟ ولماذا؟

١) تفاعل محلول (HCl) تركيزه (0.1 M) مع محلول (NaOH) تركيزه (0.1 M).

٢) تفاعل محلول (HCl) تركيزه (0.2 M) مع محلول NaOH تركيزه (0.1 M).

الجواب : التفاعل الثاني أسرع لأن تركيز حمض الكلور فيه أكبر.

س) علل : شرب الماء كثيراً مع الطعام يعيق عملية الهضم.

الجواب : بسبب أن الماء يؤدي الى تخفيف تركيز المواد المسؤولة عن الهضم، ونقص التركيز يؤدي الى نقص سرعة التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

تثبيت العوامل المؤثرة

- عند دراسة أثر التركيز على سرعة التفاعل يجب تثبيت العوامل الأخرى مثل طبيعة المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة والضغط. ويمكن من خلال دراسة أثر التركيز على سرعة التفاعل التوصل لقانون سرعة التفاعل.

طرق التعبير عن التركيز

يتم التعبير عن التركيز بطريقتين وهما :

(١) المولارية في حالة المحاليل السائلة

(٢) الضغط الجزئي في حالة الغازات.

قانون فعل الكتلة

- هناك قانون يحكم تأثير تركيز المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل ويسمى "بقانون فعل الكتلة" وينص على :

"تناسب سرعة التفاعل الكيميائي مع حاصل ضرب الكتل الفعالة

للمواد المتفاعلة".

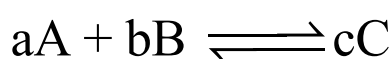
- ويعبر عن الكتل الفعالة بتركيز المادة مقدراً بالمولار مرفوعاً إلى أس يساوي عدد الجزيئات من المادة في معادلة التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

- إذا تفاعل (a) مول من المادة (A) مع (b) مول من المادة (B) ونتاج عن هذا التفاعل (c) مول من المادة (C) في مجموعة التفاعل التي حجمها (V) ديسمتر مكعب أي أن :



فإن سرعة التفاعل (v) في اتجاه تكوين النواتج تكون كالتالي :

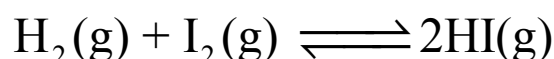
$$v = k [A]^a . [B]^b$$

- ويتضح من المعادلة ($v = k [A]^a . [B]^b$) أن سرعة التفاعل في اتجاه تكوين النواتج تتناسب مع التركيز المولاري للمواد المتفاعلة ومعروف أنه باستمرار التفاعل يتناقص تركيز المواد المتفاعلة وتتنخفض سرعة التفاعل تبعاً لذلك. وقد تكون لنواتج التفاعل القدرة على التفاعل مع بعضها لتكوين المواد الأصلية وبذلك يحدث تفاعل عكسي بمجرد أن يبدأ التفاعل الطردي في اتجاه تكوين النواتج، ويكون التفاعل العكسي بطيئاً في البداية نظراً لصغر تركيز المواد الناتجة من التفاعل ولكن تزداد سرعة التفاعل العكسي بتراكم تلك النواتج حتى تصبح مساوية لسرعة التفاعل الطردي وفي هذه الحالة يصبح التفاعل متزاناً ديناميكياً

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويسمى هذا النوع من التفاعلات بالتفاعلات العكسية ويمثله تفاعل اليود مع الهيدروجين لتكوين يوديد الهيدروجين.



التنبؤ بقانون سرعة التفاعل

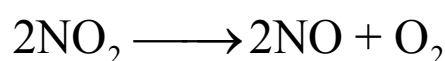
- لكل تفاعل كيميائي تعبير رياضي يسمى معادلة سرعة التفاعل أو قانون معدل السرعة.
- وقانون سرعة التفاعل هو المعادلة التي تربط بين تركيزات المواد المتفاعلة وبين معدل سرعة التفاعل.
- ولا يمكن بتاتا التنبؤ بقانون سرعة التفاعل بمجرد معرفة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الكلي، الأمر الذي يجعلنا نؤكد أن الحصول على قانون سرعة التفاعل يجب أن يتم عن طريق التجارب العملية فقط.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٣١)

يتحطم ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) الى أكسيد النيتروجين وأكسجين وفقاً للمعادلة التالية :



- (أ) أكتب صيغة تعبر بها عن متوسط سرعة تناقص تركيز (NO_2) وازدياد تركيز كل من (NO) و (O_2)
- (ب) إذا بلغت سرعة النقص في تركيز (NO_2) القيمة $(4.0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$ فما معدلات تزايد كل من (NO) و (O_2).

الحل

- (أ) يعبر عن متوسط معدل النقص في تركيز (NO_2) كما يلي :

$$\frac{-\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

- كما يعبر عن متوسط معدل الزيادة في تركيز (NO) و (O_2) كما يلي :

$$\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t}, \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) يلاحظ في المعادلة الموزونة أنه حينما يتحطم الجزيئان (2NO_2) يظهر في المقابل الجزيئان (2NO) وبناء على ما سبق فإننا نجد أن :

$$-\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = 4.0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

ويلاحظ أن ظهور جزيئين من (NO) يقابله ظهور جزيء واحد من (O_2). ومعنى ذلك أن سرعة ظهور (NO) تكون ضعف سرعة ظهور الأكسجين، وعليه نجد أن :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} \right) &= \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) \\ \Rightarrow \left(\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} \right) &= 2 \times \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right) = 4.0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1} \\ \Rightarrow \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} &= \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{4 \times 10^{-13}}{2} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

ومن هذه النتائج نلاحظ أن نسبة السرعات للجزيئات (NO_2) و (NO) و (O_2) تبلغ على التوالي :

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 &: \text{NO} : \text{O}_2 \\ (4.0 \times 10^{-13}) &: (4.0 \times 10^{-13}) : (2.0 \times 10^{-13}) \end{aligned}$$

أي بنسبة (2 : 2 : 1) وهي النسبة نفسها لمعاملات هذه المواد في المعادلة الموزونة ($2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

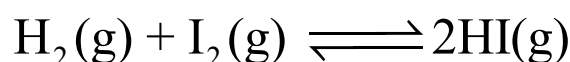
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

سادساً : الضغط الذي يحدث فيه التفاعل

- يكون هذا العامل ذا أثر واضح ومباشر في حالة التفاعلات الغازية أو التي يكون مشتركاً فيها أو ناتجاً منها أحد الغازات.
- ولقد وجد أن الضغط ذا أثر إيجابي على معدل سريان التفاعل الكيميائي. أي أنه كلما زاد الضغط – المؤثر على المواد المتفاعلة – زاد معدل سريان التفاعل الكيميائي.

أثر الضغط

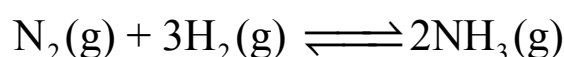
- يعمل الضغط على تقليل المسافة بين جزيئات المواد الغازية الداخلة في التفاعل وبالتالي يزيد من مقدرتها على الالتقاء والتفاعل
- ولا يوجد أي تأثير للضغط على التفاعلات في الحالة السائلة وفي الحالة الصلبة وأيضاً في التفاعلات الغازية التي يكون فيها عدد جزيئات المواد الداخلة في التفاعل متساوياً مع جزيئات المواد الناتجة من التفاعل، أي إذا تم التفاعل مع عدم تغير في الحجم كما في حالة تكوين يوديد الهيدروجين وفقاً للتفاعل التالي :



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

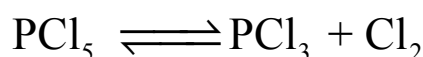
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- أما إذا كان عدد جزيئات غازات المواد المتفاعلة غير متساو مع جزيئات المواد الناتجة من التفاعل فإن تغيير الضغط يؤدي الى تغيير وضع الاتزان، فعندما يكون عدد الجزيئات للمواد المتفاعلة أكبر من عدد جزيئات المواد الناتجة من التفاعل أي أن التفاعل يتم مع نقصان في الحجم كما في حالة تكوين النشادر :



فإن زيادة الضغط الكلي الواقع على المجموعة ينتج عنه تبعاً لقاعدة لوشاتلييه وبراون أن تعدل المجموعة نفسها بحيث يقل الضغط، ويتحقق ذلك بإنقاص حجم المجموعة أي باتحاد النيتروجين والهيدروجين وتحولهما الى نشادر وهذا يؤدي الى زيادة نسبة النشادر الموجودة في مخلوط الاتزان وبالتالي نقص نسبة الهيدروجين والنيتروجين، أي أن التفاعل يتم في الاتجاه الطردى.

- أما عندما يكون عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل أقل من عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل، أي أن التفاعل يتم مع زيادة في الحجم كما في حالة تحلل خامس كلوريد الفوسفور :



فإن زيادة الضغط تؤدي الى توجيه التفاعل ناحية النقص في الحجم أي إلى اتجاه تكوين خامس كلوريد الفوسفور، بينما يعمل خفض

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الضغط على توجيه التفاعل الى الناحية العكسية أي في اتجاه تحلل خامس كلوريد الفوسفور.

سابعاً : الوسط الذي يحدث فيه التفاعل

- ويقصد بالوسط الذي يتم فيه التفاعل نوع المذيب (السائل) المستخدم في تحضير المحاليل أو السائل الذي تم مزجه مع محلول مادة التفاعل.
- ولقد وجد بالتجربة أن تغير المذيبات يؤثر تأثيراً كبيراً على معدل سرعة التفاعل. فالتفاعلات التي تتم في الأوساط المائية يكون لها معدلات تختلف عنها إذا ما تمت في أوساط أخرى، مثل : الأوساط الكحولية أو غيرها.

ثامناً : العامل الحفاز (المساعد)

تزداد سرعة التفاعل الكيميائي إذا ما أضيف الى حيز التفاعل مادة معينة تسمى بالحفاز (catalyst).

تعريف الحفاز

- يقصد بالعامل الحفاز تلك المادة التي تتم إضافتها بكميات ضئيلة إلى محتويات التفاعل، فتغير من معدل سرعة التفاعل (تزيد من

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

سرعة التفاعل) دون أن تشترك في ذلك التفاعل (دون أن يحدث أي تغير كيميائي في تركيبها – بنيتها الكيميائية - بعد انتهاء التفاعل) على الرغم من إمكانية حدوث بعض التغيرات الفيزيائية عليها (كتغير اللون مثلاً).

- ومما سبق من تعريف الحفاز فإنه يمكن استعادة المادة الحافزة بعد انتهاء التفاعل واستخدامها مرة أخرى.

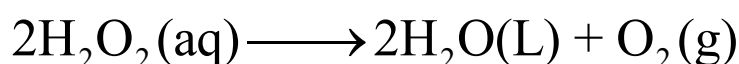
عمل الحفازات

- ويتمثل عملها في تقليل طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل.
- وهناك عدد قليل من التفاعلات الكيميائية الصناعية يحدث دون محفز خاص الأمر الذي يدعونا الى تخصيص فصل في نهاية هذا المرجع لكيناتيكية (ميكانيكية) التحفيز.

أمثلة للحفازات

أ) تفكك فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)

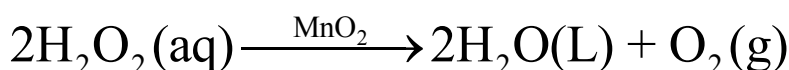
- وجد أن تفكك فوق أكسيد الهيدروجين يحدث بشكل بطيء جداً عند درجة حرارة الغرفة وفقاً للتفاعل التالي :



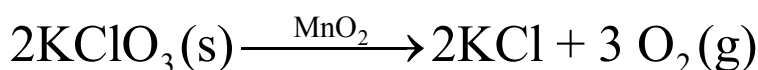
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ولكن إذا أضيف إليه كمية قليلة من ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) كحفاز فإن التفاعل يحدث بشكل يمكن ملاحظته
- أما بالنسبة لثاني أكسيد المنجنيز فإنه يمكن جمعه دون أن يطرأ عليه أي تغير كيميائي بعد نهاية التفاعل.
- وحيث أن الحفاز يخرج من التفاعل دون أن يطرأ عليه أي تغير كيميائي فإنه لا يظهر بشكل مادة متفاعلة أو ناتجة في المعادلة الكيميائية الموزونة لأي تفاعل معين، ولكن بدلاً من ذلك يدل على وجوده بكتابة اسمه أو رمزه الكيميائي على السهم الموجود بين المواد المتفاعلة والناتجة



ب) تفكك كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$)



- في هذا التفاعل يعمل مركب ثاني أكسيد المنجنيز كحفاز في عملية تحضير غاز الأكسجين من تفكك كلورات البوتاسيوم حرارياً وبذلك يحدث التفاعل عند درجات حرارة منخفضة نسبياً

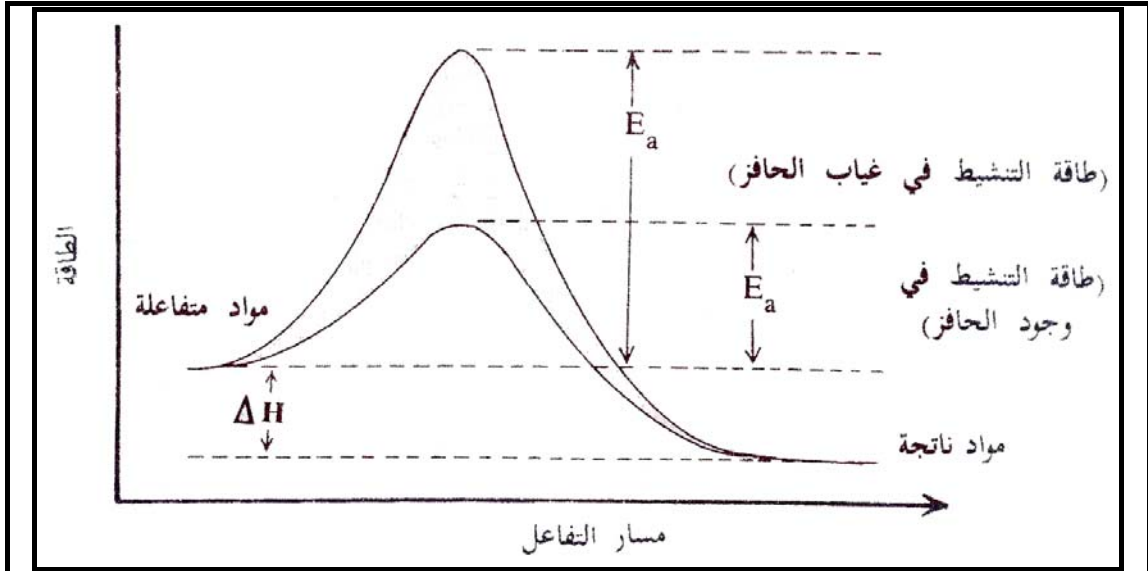
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- أما في حالة غياب الحفاز فيجب أن تسخن مادة كلورات البوتاسيوم لدرجات حرارة عالية من أجل أن يتفكك.

استنتاج

- يتضح من المثالين السابقين أنهما يحدثان بسرعة أكبر بوجود الحفاز.
- ويعود ذلك الى أن الحفاز يساعد التفاعل على الحدوث عبر طريق يحتاج لطاقة تنشيط أقل من طاقة التنشيط اللازمة بغياب الحفاز كما في الشكل (١٦-١)



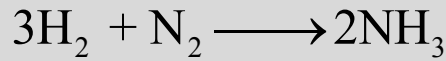
شكل (١٦-١) : تأثير الحفاز على طاقة التنشيط ويلاحظ أن قيمة (ΔH) لم تتغير لأنها تعتمد على الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والنواتجة فقط.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة**أمثلة أخرى على المواد الحافزة**

(١) أكاسيد الحديد تزيد من سرعة تفاعل النيتروجين مع الهيدروجين لإنتاج النشادر :



(٢) أنزيم الببسين يزيد من سرعة هضم البروتينات في المعدة.

(٣) أيونات المنجنيز (Mn^{2+}) تزيد من سرعة تفاعل البرمنجنات (MnO_4^-) مع الأكسالات ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

تصنيف الحفز

تصنف عمليات الحفز بشكل عام الى نوعين وهما :

١) **الحفز المتجانس** (homogeneous catalysis) :

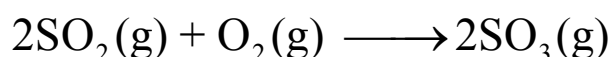
٢) **الحفز الغير متجانس** (heterogeneous catalysis).

أولاً : الحفز المتجانس

وفيه يجب أن يكون الحفاز من نفس طور المواد المتفاعلة والنااتجة، أي أن المواد المتفاعلة والنااتجة والحفاز يكونون طوراً واحداً فقط.

مثال توضيحي للحفز المتجانس

- يحدث خلال عمليات تصنيع حمض الكبريتيك بخارياً حيث يحضر ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) المستخدم في صناعة حمض الكبريتيك (H_2SO_4) عن طريق أكسدة ثاني أكسيد الكبريت (SO_2):

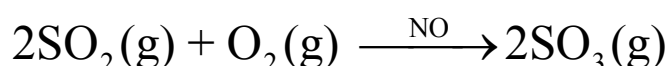


- إن تفاعل (SO_2) مع (O_2) عبارة عن تفاعل بطيء لذا فإن تحويل (SO_2) الى (SO_3) لا يتم في الحقيقة بشكل مباشر ولكنه

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

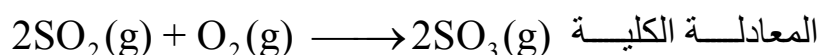
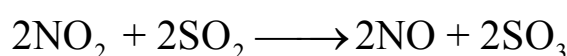
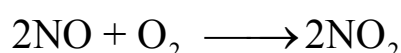
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

يجري بشكل أكثر ملاءمة من الناحية الصناعية في وجود حافز وهو عبارة عن أكسيد النيتريك (NO) والذي يجعل التفاعل يحدث بسرعة أكبر.



ميكانيكية حفز ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت

- يمكن أن تحدث عملية الحفز حسب الميكانيكية الآتية :



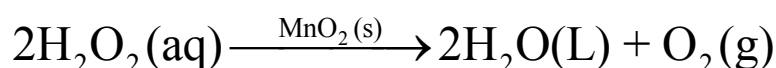
- ويلاحظ أن الخطوة الأخيرة من الميكانيكية الأولى تحدث مرة واحدة، وهكذا فإن جزيئين من أكسيد النيتريك قد استخدموا في الخطوة الأولى وأنتجا في الخطوة الثانية، كذلك فإن أكسيد النيتريك لم يظهر في معادلة التفاعل الكلية ولم يؤثر بأي طريقة على المكونات النهائية في مزيج التفاعل، وهكذا فإنه يعمل كحفاز في هذا التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : الحفز غير المتجانس

- أما الحفز غير المتجانس فإن الحفاز المستخدم فيها يوجد في طور (phase) يختلف عن طور المواد المتفاعلة وعادة ما يكون الحفاز صلباً والمواد المتفاعلة إما أن تكون غازية أو سائلة.



- وحيث أنه يحدث التفاعل على سطح الحفاز فإنه تمتاز المادتان المتفاعلتان أو إحداهما مع سطح الحفاز قبل التفاعل.

ظاهرة الامتزاز على سطح الحفاز

ظاهرة الامتزاز (adsorption) هي عملية ارتباط الذرات أو الجزيئات أو الأيونات على سطح الجسم الصلب الذي هو الحفاز هنا.

أنواع الامتزاز

أ) الامتزاز الفيزيائي (physisorption)

- يسمى الامتزاز فيزيائياً (physisorption) عندما تكون القوى الرابطة بين المادة الممتزة والسطح الماز ضعيفة.
- وفي هذه الحالة تدعى هذه القوى بقوى فان درفالز.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

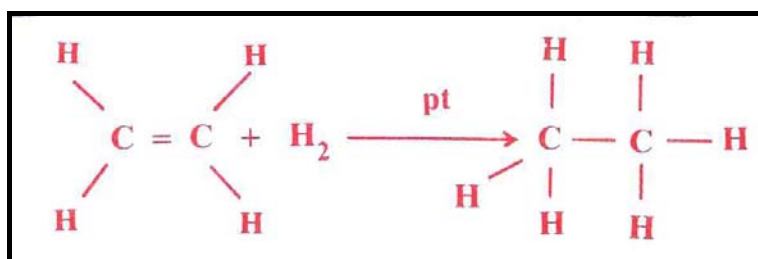
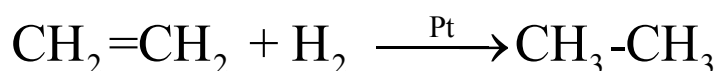
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ب) الامتزاز الكيميائي (chemisorption)

- يكون الامتزاز كيميائياً (chemisorption) عندما تقارب القوى الرابطة بين المادة الممتزة والسطح الماز في قيمتها قوى الرابطة الكيميائية.
- ويمكن أن تنكسر الروابط التي في الجزيئات خلال عملية الامتزاز وهذا يمكن أن يكون أساساً في عملية الحفز في بعض الحالات.

مثال توضيحي للحفز غير المتجانس

كمثال على الحفز الغير متجانس والذي يحدث فيه امتزاز كيميائي إضافة الهيدروجين (H_2) الى مركب مثل الإيثيلين (C_2H_4) باستخدام معدن البلاتين أو النيكل كحفاز.

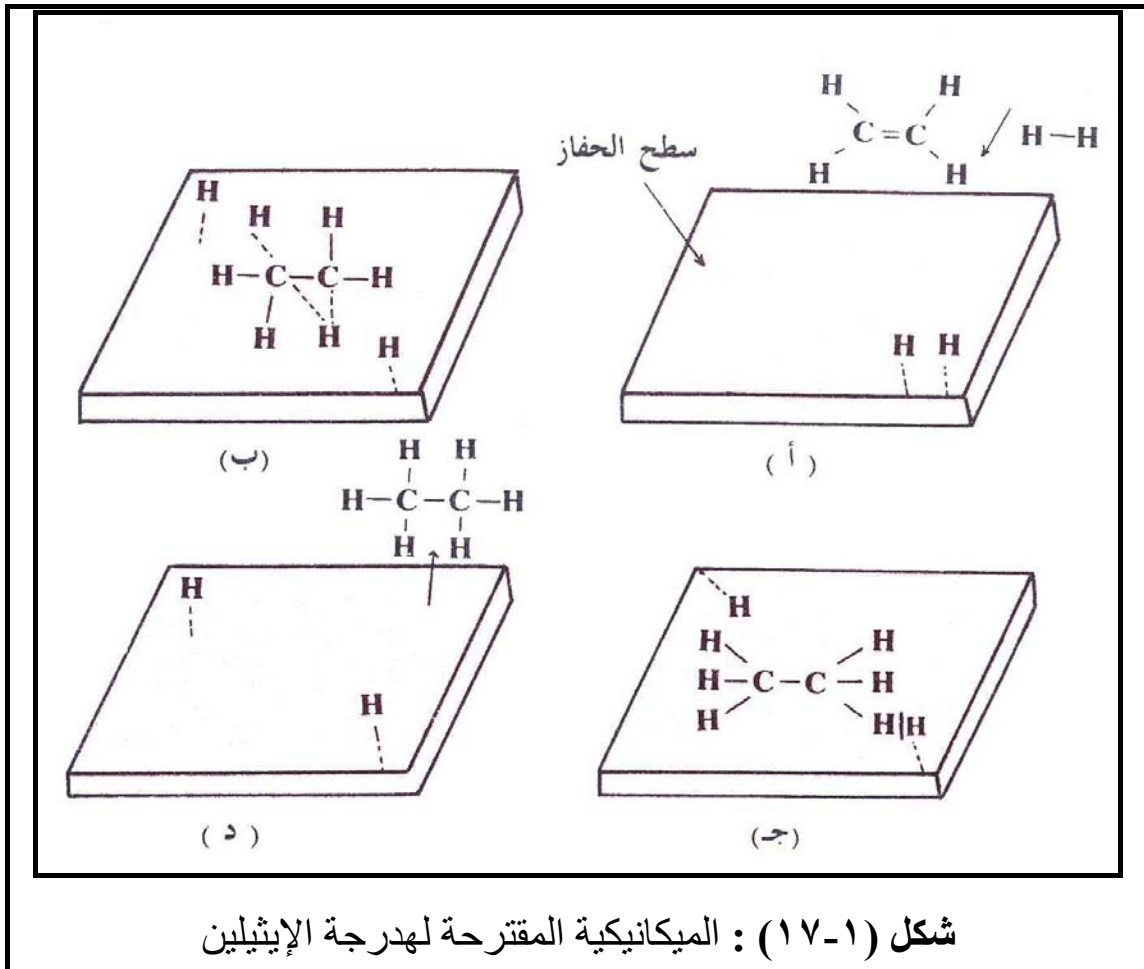


الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ميكانيكية تفاعل الهيدروجين مع الإيثيلين في وجود الحفاز

يمكن توضيح ميكانيكية هذا التفاعل على السطح بأربع خطوات كما في الشكل (١-١٧).



في الخطوة (أ) :

تندفع جزيئات الإيثيلين والهيدروجين نحو سطح الحفاز.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

في الخطوة (ب) :

- تتمز الجزيئات امتزازاً كيميائياً حيث أن زوجاً من الإلكترونات في الرابطة المضاعفة تكون رابطتين مع المعدن
- بالإضافة الى ذلك تنكسر جزيئات الهيدروجين الى ذرات هيدروجين ترتبط أيضاً مع المعدن، وهذه الذرات تنتقل بسهولة عبر سطح المعدن من ذرة الى أخرى.

في الخطوة (ج) :

- تتحد ذرتا هيدروجين مع جزيء الإيثيلين المرتبط مع السطح حيث تتفاعل وتكون مركب الإيثان.
- وتستمر العملية بهذا الشكل وذلك بإضافة ذرتي هيدروجين لكل جزيء إيثيلين لتكون الإيثان.

في الخطوة (د) :

يندفع مركب الإيثان بعيداً عن السطح لأنه ليس سهل الامتزاز على سطح المعدن. لاحظ أن السطح المستخدم خلال هذه الخطوة قد عاد كما كان في الخطوة (أ).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

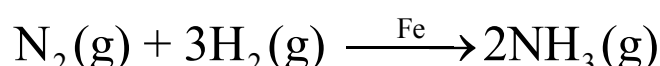
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أهم التفاعلات الصناعية التي تستخدم الحفز غير المتجانس

يستخدم الحفز الغير متجانس في مجال الصناعة بشكل واسع أكثر من الحفز المتجانس، ونذكر فيما يلي بعض التفاعلات المهمة من الناحية الصناعية :

(١) عملية هابر (Haber's process) لتصنيع غاز النشادر :

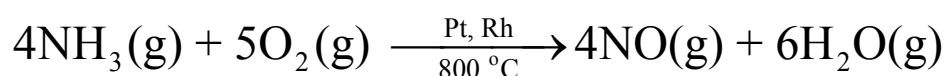
- وفيها يتحد النيتروجين والهيدروجين بوجود الحديد كحفاز :



- ولا يخفى ما لغاز النشادر من أهمية صناعية حيث يستخدم في صناعة المخصبات الزراعية وفي صناعة المتفجرات وفي كثير من المجالات الأخرى.

(٢) عملية أوستفالد (Ostwald Process) لتصنيع حمض النيتريك (HNO₃)

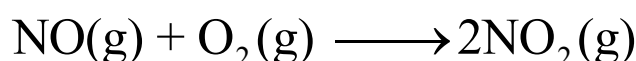
- وفيها يسخن غاز النشادر (NH₃) وغاز الأكسجين (O₂) في وجود حفاز مكون من معدن البلاتين والروديوم (platinum-rhodium catalyst) عند درجة حرارة (800 °C) :



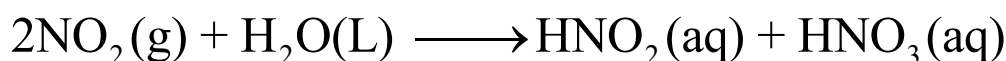
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

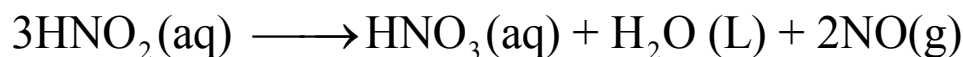
- ثم يتأكسد أول أكسيد النيتروجين (أكسيد النيتريك (nitric oxide) (NO) المتكون (دون عملية حفز) تلقائياً الى ثاني أكسيد النيتروجين (nitrogen dioxide) (NO₂) :



- وعندما يذوب ثاني أكسيد النيتروجين (nitrogen dioxide) (NO₂) في الماء يتكون مزيجاً من حامض النيتروز (HNO₂) (nitrous acid) وحامض النيتريك (HNO₃):



- وبالتسخين يتحول حمض النيتروز الى حمض النيتريك كالاتي :



- لا حظ أن أول أكسيد النيتروجين (nitrogen dioxide) (NO) أنتج مرةً أخرى من التفاعل الأخير (3HNO₂(aq) → HNO₃(aq) + H₂O (L) + 2NO(g)) ويمكن إعادة استخدامه لإنتاج ثاني أكسيد النيتروجين (nitrogen dioxide) (NO₂) حسب الخطوة الثانية.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) استخدام الحفازات لحماية البيئة من التلوث

- يستخدم الحفاز أيضاً في حماية البيئة من التلوث (pollution) بالمواد الضارة مثل أول أكسيد الكربون (CO) وأول أكسيد النيتروجين (NO) المتكونة نتيجة الاحتراق في مكائن السيارات.
- حيث يجري تحويلها باستخدام حفازات تتكون من البلاتين (Pt) أو البلاتينوم (Pd) أو أكسيد معدن انتقالي (transition metal oxide) مثل (CuO) أو (Cu₂O₃) الى مواد أخرى غير ضارة مثل (CO₂) و (N₂).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

أنواع تفاعلات الحفز

تفاعلات الحفز على نوعين :

أ) تفاعلات الحفز الإيجابي

وهي تفاعلات يزداد معدل سريانها نتيجة إضافة مادة أخرى (حفاز) بكميات صغيرة دون أن تشترك هذه المادة في التفاعل. وقد سبق ذكر أمثلة كثيرة على النوع من الحفز.

ب) تفاعلات الحفز السلبي

وهي تفاعلات يقل معدل سريانها نتيجة إضافة السموم وهي مواد تعيق عمل المواد الحافزة.

ومثالها :

الكبريت (S) يقلل من فعالية أكاسيد الحديد كمادة حافزة تساعد على زيادة سرعة تفاعل النيتروجين مع الهيدروجين لإنتاج النشادر.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

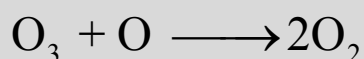
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

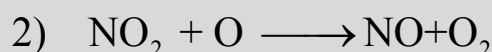
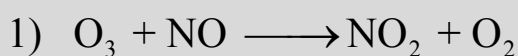
- إن جميع المواد الحافزة ليس في استطاعتها أن تمكن تفاعلاً ما من الحدوث إذا كان غير قابل للحدوث بغياب الحفاز.
- لا يؤثر الحفاز المستخدم في تفاعل معين على مستوى طاقة المواد المتفاعلة أو الناتجة ولا يزيد أو يقلل من كمية المواد الناتجة
- عند درجة حرارة معينة لا يغير الحفاز من قيمة ثابت التوازن الكيميائي، ويقتصر دور الحفاز على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي القابل للحدوث وبذلك يتيح للتفاعل الوصول الى حالة التوازن بسرعة.

(س) حدد المادة الحافزة في التفاعلات التالية :

(أ) التفاعل التالي :



الذي يمر بخطوتين هما :

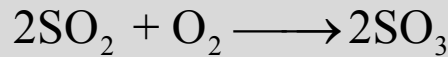


الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

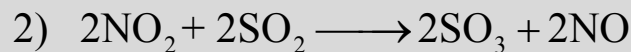
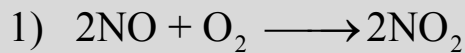
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ج) المادة الحافزة هي (NO) لأنها دخلت في التفاعل وخرجت منه دون أن تستهلك (بدون أن يتغير تركيبها الكيميائي).

٢) التفاعل التالي :



يمر بخطوتين هما :



ج) المادة الحافزة هنا هي (NO) أيضاً لأنها دخلت في التفاعل وخرجت منه دون أن تستهلك (دون أن يتغير تركيبها الكيميائي).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثامناً : عوامل الإثارة

- تؤثر عوامل الإثارة تأثيراً إيجابياً – في معظم التفاعلات – على سرعة التفاعل.
- ومن عوامل الإثارة : الحرارة، الإشعاعات ، الضوء.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أسئلة تطبيقية لما سبق

س ١) ما العامل المؤثر على سرعة كل من التفاعلات التالية :

أ) يتفاعل مسحوق الزنك مع حمض الكبريتيك بسرعة أكبر من تفاعل كتلة منه مع نفس الحمض.

ب) يتفاعل الصوديوم مع الماء بسرعة أكبر من تفاعل الحديد مع الماء.

ج) إلقاء عود الثقاب في مستودع أفرغ حديثاً من الجازولين يمثل خطورة أكبر مما لو كان المستودع مليئاً بالجازولين.

د) في أثناء عاصفة تشتعل النيران بسرعة في الحشائش ويمتد فيها اللهب بسرعة بينما يمتد اللهب فيها ببطء في يوم ساكن.

هـ) ينطفئ عود ثقاب مشتعل عند هبوب الريح.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

و) يحدث تفاعل الهدرجة بين الإيثيلين (C_2H_4) والهيدروجين لتكون الإيثان (C_2H_6) في وجود البلاتين بسرعة كبيرة.

س٢) يساعد الارتفاع في درجة الحرارة على حدوث تفاعل ذي طاقة تنشيط عالية بسرعة أكبر. أذكر سببين لتبرير ذلك.

س٣) تتفاعل مادتان مع بعضهما ببطء ولكن تفاعلهما يكون سريعاً في وجود حافز وتكون نواتج التفاعل متشابهة في كلتا الحالتين.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وضح الكيفية التي تتغير بها طاقة التنشيط (E_a) في كلتا الحالتين. وهل تتغير (ΔE).

س ٤) يقوم أكسيد النيتروجين (NO) بدور الحافز في تحطم ثالث

أكسيد الكبريت الى ثاني أكسيد الكبريت.

اكتب معادلتين توضحان دور الحافز في التفاعلين، وبين أن هاتين المعادلتين يمكن جمعهما لإعطاء المعادلة النهائية.

قانون فعل الكتلة

(Law of Mass Action)

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

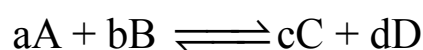
يربط قانون فعل الكتلة بين معدل التفاعل والكتل الفعالة (التركيزات) للمواد المتفاعلة.

نص قانون فعل الكتلة

" معدل التفاعل الكيميائي يتناسب طردياً مع حاصل ضرب الكتل الفعالة (التركيزات) للمواد المتفاعلة مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها، وذلك عند درجة حرارة معينة (ثابتة)".

مثال توضيحي

بالنسبة للتفاعل التالي :



● فإن معدل التفاعل الأمامي (r_f) ($aA + bB \longrightarrow cC + dD$) يعبر

عنه كما يلي :

$$r_f \propto [A]^a [B]^b$$

$$r_f = k_f [A]^a [B]^b$$

حيث (k_f) هو ثابت سرعة التفاعل الأمامي.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وبالنسبة للتفاعل الخلفي، حيث تصير المادتان (C) و (D) هما المواد المتفاعلة ($aA + bB \leftarrow cC + dD$)، فإن معدل التفاعل الخلفي (r_b) يعبر عنه كما يلي :

$$r_b \propto [C]^c [D]^d$$

$$r_b = k_b [C]^c [D]^d$$

حيث (k_b) هو ثابت سرعة التفاعل الخلفي.

- وعندما يصل التفاعل الى حالة الاتزان، فإن معدل سرعة التفاعل الأمامي يساوي معدل سرعة التفاعل الخلفي (العكسي)، أي أن :

$$r_f = r_b$$

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [C]^c [D]^d$$

- وبترتيب المعادلة السابقة :

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [C]^c [D]^d$$

$$\frac{k_f}{k_b} [A]^a [B]^b = \frac{k_b}{k_b} [C]^c [D]^d$$

$$\frac{k_f}{k_b} \frac{[A]^a [B]^b}{[A]^a [B]^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- حيث (k_f/k_b) تمثل حاصل قسمة ثابتي سرعة التفاعل الأمامي والخلفي، وهو قيمة ثابتة يرمز لها بالرمز " K_c " ويطلق على هذا الثابت اسم ثابت الاتزان " K_c ".
أي أن :

$$K_c = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

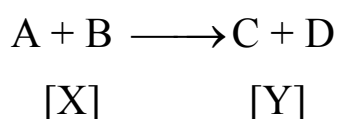
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

سرعة التفاعل الكيميائي

- يعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي بمعدل التغير في تراكيز المواد المتفاعلة (أو الناتجة من تفاعل كيميائي) في زمن معين.
- وتقاس عادة بوحدة $(\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

مثال توضيحي

- إذا افترضنا أن لدينا التفاعل التالي :



حيث أن $[\text{X}]$ تمثل تركيزات المواد المتفاعلة، في حين أن $[\text{Y}]$ تمثل تركيزات المواد الناتجة.

- وطبقاً للتعريف المذكور آنفاً لسرعة التفاعل، فإنه يمكن التعبير عن سرعة التفاعل (V) كما يلي :

(أ) عن طريق النقص في تركيزات المواد المتفاعلة.

$$V = - \frac{d[\text{X}]}{dt}$$

(ب) عن طريق الزيادة في تركيزات المواد الناتجة :

$$V = \frac{d[\text{Y}]}{dt}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وبالنسبة للتفاعل $(A + B \longrightarrow C + D)$ فإنه يمكن التعبير عن معدل هذا التفاعل بإحدى الصورتين التاليتين :

$$r = - \frac{d[X]}{dt}$$

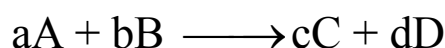
أو

$$r = \frac{d[Y]}{dt}$$

وتعني الإشارة السالبة في التعبيرين الأولين $\left(V = - \frac{d[X]}{dt}, r = - \frac{d[X]}{dt} \right)$ بأن التركيز يتناقص مع الزمن والإشارة الموجبة في التعبيرين $\left(V = \frac{d[Y]}{dt}, r = \frac{d[Y]}{dt} \right)$ تعني أن التركيز يزداد مع الزمن.

مزيد من الإيضاح

كما ذكرنا سابقاً، فإن معدل التفاعل يعني مقدار التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة في زمن معين. ولنأخذ المثال العام التالي

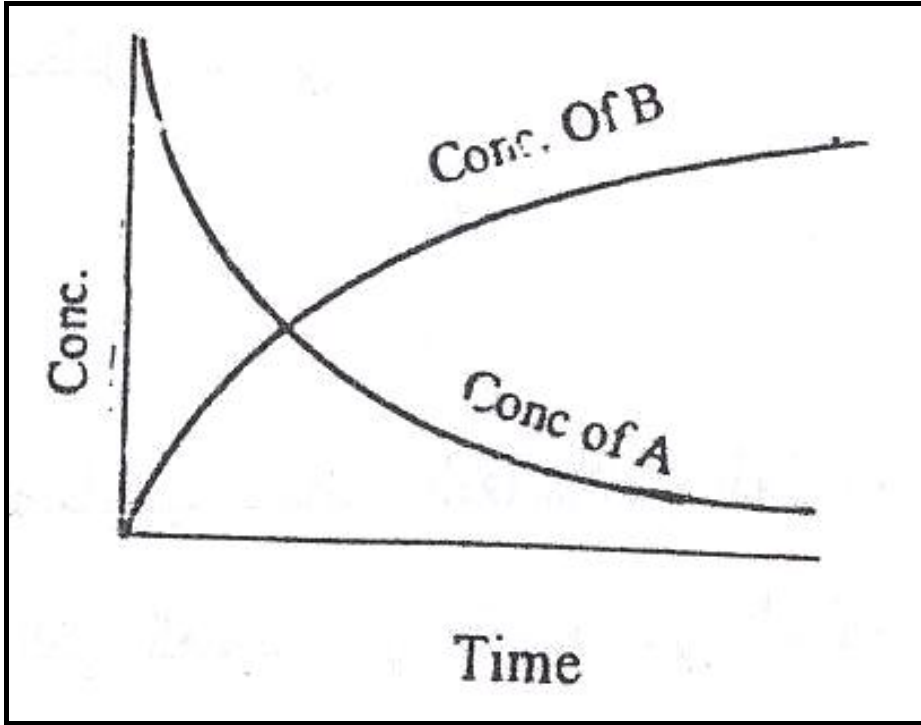


فإذا بدأنا التفاعل بخلط تركيز محدد من المادة "A" مع تركيز محدد من المادة "B" فإنه يمكن التعبير عن مدى التغير في تركيز كل من "A" و "B"، وكذلك مدى التغير في تركيز المواد الناتجة "C"

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

و "D" (مع الأخذ في الاعتبار أنه عند بداية التفاعل فإن تركيز كل من (C) و (D) يساوي صفراً) مع تغير الزمن منذ بداية التفاعل عند خلط "A" مع "B" وذلك برسم علاقة بيانية بين كل من التركيز والزمن كما هو موضح بالشكل (١٨-١).



الشكل (١٨-١) : العلاقة بين التركيز والزمن

وهكذا يمكن التعبير عن معدل سرعة التفاعل
($aA + bB \longrightarrow cC + dD$) إما :

- بقياس استهلاك المادة (A) أو (B) مع الزمن
- أو بقياس تكوين المادة (C) أو (D) مع الزمن، ويمكن التعبير

عن هذا بالصور التالية :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

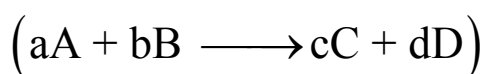
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التعبير عن معدل سرعة التفاعل	الصورة الرياضية
معدل سرعة نقصان المادة (A) الداخلة في التفاعل	$\text{rate} = - \frac{d[A]}{dt}$
معدل سرعة نقصان المادة (B) الداخلة في التفاعل	$\text{rate} = - \frac{d[B]}{dt}$
معدل سرعة تكوين المادة (C) الناتجة عن التفاعل	$\text{rate} = \frac{d[C]}{dt}$
معدل سرعة تكوين المادة (D) الناتجة عن التفاعل	$\text{rate} = \frac{d[D]}{dt}$

س) علل : عند التعبير عن سرعة التفاعل بدلالة المواد المتفاعل تسبق السرعة إشارة سالبة؟

ملحوظات :

١) من الملاحظ أن معدل سرعة التفاعل :



والمعبر عنها بالعلاقات :

$$\left(\text{rate} = \frac{d[D]}{dt} \right), \left(\text{rate} = \frac{d[C]}{dt} \right), \left(\text{rate} = - \frac{d[B]}{dt} \right), \left(\text{rate} = - \frac{d[A]}{dt} \right)$$

لم تأخذ بعين الاعتبار نسب الإتحاد العنصري (stoichiometry) للمواد المتفاعلة أو الناتجة (بشكل مبسط عدد المولات في المعادلة

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(a, b, c) مما يدل على أن نسبة الاتحاد العنصري للمواد ليس لها
أي تأثير على معدل السرعة.

٢) عند تطبيق العوامل الأربعة (طبيعة المواد المتفاعلة، درجة حرارة التفاعل، الوسط الذي يحدث فيه التفاعل، تركيز المواد المتفاعلة) نلاحظ أننا ثبتنا عامل طبيعة المواد والوسط بأخذ التفاعل $(aA + bB \longrightarrow cD + dD)$ وحينما يعمل التفاعل عند درجة حرارة معينة (ثابتة) يكون عامل درجة الحرارة عديم التأثير أيضاً ويبقى العامل الرابع وهو تركيز المواد المتفاعلة $[A]$, $[B]$.

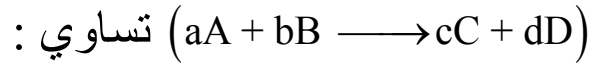
• وعندما نرسم بيانياً التغير في التركيز مع الزمن كما في الشكل (١-١٩).

• نلاحظ من منحنى تراكيز المتفاعلات (بالشكل (١-١٩) أن تغير التركيز للمادة المتفاعلة (ΔA) مثلاً، يتناقص مع الزمن مع ثبوت (Δt) حيث أن التغير بين (t_1, t_2) أكبر منه بين (t_3, t_4) أي أن سرعة التفاعل ستختلف باختلاف الزمن وهذا يجعل التعبير عن سرعة التفاعل أمراً صعباً وغير دقيق لدلالة التعبير بالتركيز مباشرة، ولكن هذا يعني أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة عند أي زمن خلال التفاعل وهذا ما

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

يعرف بقانون السرعة، لذا فإن سرعة التفاعل



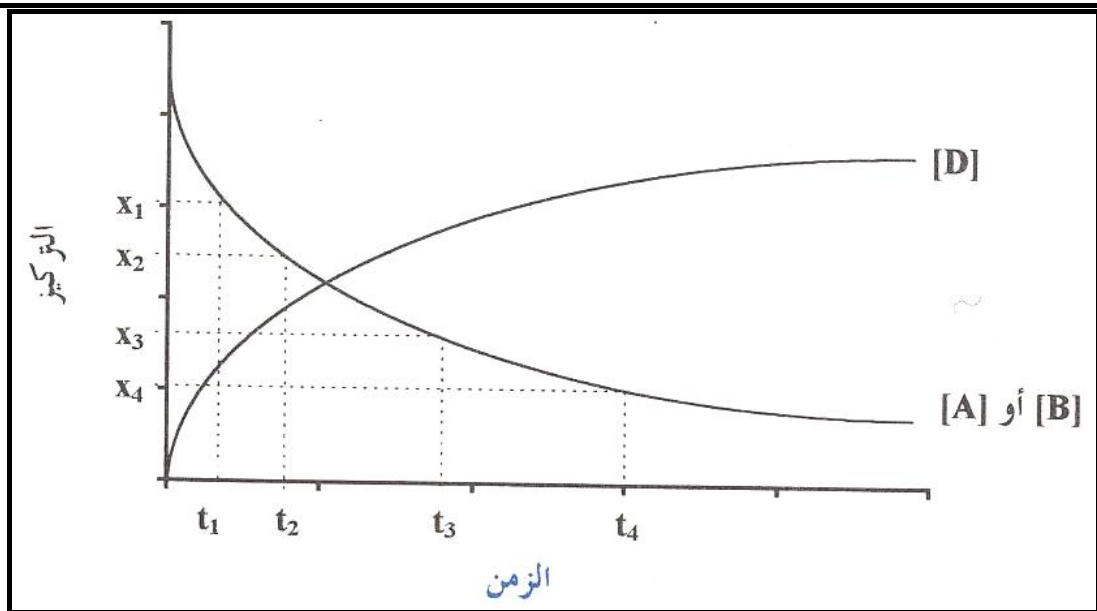
$$\text{rate} = k [A]^x [B]^y$$

حيث :

- k : ثابت السرعة

- القوتان (x) و (y) تعبران عن رتبة التفاعل وليس لهما علاقة بنسب الإتحاد العنصري للمواد.

- $[A]$ و $[B]$: تراكيز المواد المتفاعلة (A) ، (B) بالترتيب.



شكل (١٩-١) : التغير في تركيز المواد المتفاعلة والنواتجة بالنسبة للزمن.

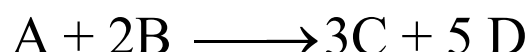
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- حينما نقارن سرعة التفاعل بالنسبة لاستهلاك أو تكوين المواد المتفاعلة أو الناتجة فإنه يمكننا استخدام نسب الإتحاد العنصري.

مثال توضيحي

لديك التفاعل التالي :



يمكننا المقارنة والقول بأن سرعة استهلاك (A) تساوي نصف سرعة استهلاك (B) وثلاث سرعة تكوين (C) وخمس سرعة تكوين (D) أي أن :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[D]}{dt}$$

مع العلم بأن سرعة التفاعل يعبر عنها بالعلاقة :

$$\left(\text{rate} = k [A]^n [B]^m \right)$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

س١) يتغير تركيز المادة المتفاعلة (A) من (3.5×10^{-2}) إلى (2.85×10^{-2}) خلال (23 min) ، احسب سرعة التفاعل معبراً عنه بالدقيقة وأخرى بالثانية.

س٢) إذا كانت قيمة ثابت السرعة (k) لتفاعل من الرتبة الأولى تساوي :

$(3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1})$ وكان التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة يساوي (0.1 mol L^{-1}) احسب سرعة التفاعل الابتدائية بالوحدة :

أ) $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ب) $\text{mol ml}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ج) $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

تأثير التركيز على سرعة التفاعل وقانون سرعة التفاعل

- لقد وجد عملياً أن سرعة التفاعل الكيميائي عند درجة حرارة ثابتة تابعة لتركيز بعض أو جميع المواد المشتركة في التفاعل، ولكنها في العادة تابعة لتركيز المواد المتفاعلة فقط.
- فإذا كانت تراكيز أو تركيز مادة ناتجة يؤثر على سرعة التفاعل فإن هذا التأثير يسمى تثبيطاً ذاتياً (autoinhibition) أو حفزاً ذاتياً (autocatalysis).
- أما إذا وجد مادة أخرى غير المواد المتفاعلة أو الناتجة تؤثر على سرعة التفاعل فإنها تسمى حسب طبيعة التأثير هل هي تقلل أو تزيد من سرعة التفاعل كما يلي :

أ) المثبط (retarder or inhibitor)

وهو يقلل من سرعة التفاعل ويسمى هذا التأثير بالحفز السالب (negative catalysis).

ب) المعجل (accelerator) :

وهو يزيد من سرعة التفاعل ويسمى هذا التأثير بالحفز الموجب (positive catalysis).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

قانون سرعة التفاعل

تسمى المعادلة التي تبين العلاقة بين سرعة التفاعل والتركيز بقانون سرعة التفاعل (rate law).

التنبؤ بقانون سرعة التفاعل

- لا يمكن بشكل عام التنبؤ بقانون سرعة التفاعل لأي تفاعل كيميائي بمجرد النظر للمعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الكلي (overall reaction) بل يجب معرفة ذلك بالتجربة، لذا فإنه يسمى أحياناً بقانون سرعة التفاعل التجريبي (انظر

الجدول (٤-١).

جدول (٤-١) : قوانين سرعة التفاعل لبعض التفاعلات الكيميائية

	التفاعل الكلي Overall reaction	قانون سرعة التفاعل المحدد تجريبياً عند درجة حرارة ثابتة Experimentally determined rate law (at constant temperature)
1.	$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	$r = \frac{d[HI]}{dt} = 2 \{k[H_2][I_2] - k' [HI]^2\}$
2.	$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$	$r = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k [H_2].[Br_2]^{1/2}}{1 + k' [HBr]/[Br_2]}$
3.	$OCI^- + I^- \xrightarrow{OH^-} OI^- + Cl^-$	$r = \frac{d[Cl^-]}{dt} = \frac{k[OCI^-][I^-]}{[OH^-]}$
4.	$(CH_3)_2CO + 3Br_2 + H_2O \xrightarrow{OH^-} CH_3COOH + CHBr_3 + 3HBr$	$r = - \frac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = k_4 [(CH_3)_2CO][OH^-]$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- يوضح الجدول (١-٤) بعض المعادلات التي توضح تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والنواتجة كتابع للزمن لبعض التفاعلات الكيميائية التي تمت دراستها عملياً عند درجة حرارة ثابتة، وهذه المعادلات تبين اعتماد سرعة التفاعل الكيميائي على تراكيز المواد المشتركة في التفاعل وهي في كل حالة تمثل قانون سرعة التفاعل.
- ويلاحظ من الجدول أنه على الرغم من أن تفاعل الهيدروجين مع كل من اليود والبروم يتبع المعادلة الكيميائية نفسها إلا أن كلا منهما له قانون سرعة تفاعل خاص به يختلف عن الآخر.
- لقد تمت دراسة التفاعلين الأول ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$) والثاني ($\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr}$) في الطور الغازي، أما الثالث ($\text{OCl}^- + \text{I}^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{OI}^- + \text{Cl}^-$) والرابع $\text{((CH}_3)_2\text{CO} + 3\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CHBr}_3 + 3\text{HBr})$ ففي محلول مائي، كما يجب ملاحظة أن (k_i) و (k'_i) ثوابت لها أبعاد تعتمد على التفاعل المعني وعلى ظروف التفاعل.

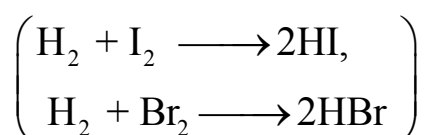
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ملاحظات على الجدول (١-٤) السابق

(١)

- قانون سرعة التفاعل لا تربطه علاقة بسيطة مع معادلة التفاعل الكيميائي الموزونة، فمثلاً نجد أن معادلتَي التفاعل للتفاعلين الأول والثاني متشابهتين :



- ولكن قانوني سرعتي التفاعلين يختلفان عن بعضهما بشكل جذري
 - كما أننا نلاحظ أن التفاعل الرابع
- $$(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 3\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CHBr}_3 + 3\text{HBr}$$
- أكثر تعقيداً من التفاعل الثاني $(\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr})$ ، ولكن قانون سرعته أبسط بكثير.

(٢)

- يمكن أن يكون قانون سرعة التفاعل غير معتمد على كل مادة متفاعلة أو ناتجة كما هو موضح في حالتَي التفاعلين
- $$(\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}, \text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr})$$
- حيث نجد أن قانون

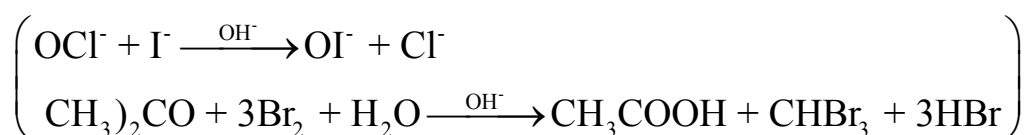
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

سرعة كل تفاعل يعتمد على تركيز المادة الناتجة بالإضافة الى تراكيز المواد المتفاعلة

$$\left(\begin{array}{l} r = \frac{d[HI]}{dt} = 2 \{ k[H_2][I_2] - k' [HI]^2 \}, \\ r = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + k' [HBr]/[Br_2]} \end{array} \right)$$

• بينما نجد في التفاعلين الثالث والرابع :



أن قانون سرعة التفاعل لكل منهما لا يعتمد على تراكيز المواد الناتجة

$$\left(\begin{array}{l} r = \frac{d[Cl^-]}{dt} = \frac{k[OCl^-][I^-]}{[OH^-]}, \\ r = -\frac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = k [(CH_3)_2CO][OH^-] \end{array} \right)$$

• كما أن قانون سرعة التفاعل الرابع :

$$\left(r = -\frac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = k [(CH_3)_2CO][OH^-] \right)$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

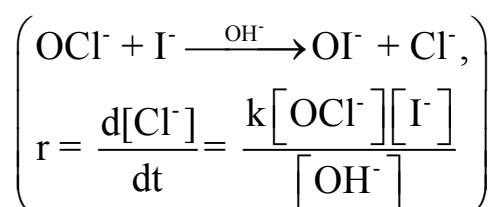
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

يوضح أن سرعة التفاعل ليس من الضروري أن تعتمد على تراكيز جميع المواد المتفاعلة، حيث أن زيادة تركيز البروم (Br_2) لن تؤثر على سرعة التفاعل.

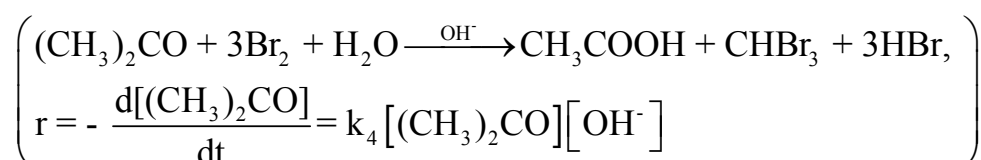
٣) يمكن أن يعتمد قانون سرعة التفاعل على تركيز مواد أخرى مثل الحوافز والمثبطات التي لا تظهر عادة في المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل كما في حالة وجود أيون الهيدروكسيد في كل من قانون سرعة التفاعلين الثالث والرابع :

$$\left(\begin{array}{l} r = \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = \frac{k[\text{OCl}^-][\text{I}^-]}{[\text{OH}^-]}, \\ r = -\frac{d[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]}{dt} = k [(\text{CH}_3)_2\text{CO}][\text{OH}^-] \end{array} \right)$$

على الرغم من عدم وجوده في المعادلة الكيميائية لكل منهما، ويلاحظ أن أيون الهيدروكسيد يقلل سرعة التفاعل الثالث :



ولكنه يعجل سرعة التفاعل الرابع :



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

يتضح لنا من الأمثلة الواردة في الجدول السابق (جدول (١-٤) أنه لا يمكن التنبؤ بقانون سرعة التفاعل بمجرد معرفة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل الكلي، الأمر الذي يجعلنا نؤكد أن الحصول على قانون سرعة التفاعل يجب أن يتم عن طريق التجارب العملية فقط.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

رتبة التفاعل (Order of Reaction)

- لا يمكن التنبؤ بالطريق الذي يتأثر به معدل التفاعل بواسطة التغير في تركيز المواد المتفاعلة في المعادلة الكيميائية الشاملة. لذا فإنه لا بد أن يعين تجريبياً كما مر معنا سابقاً.

مثال توضيحي

مثال ذلك مجموعة النتائج التجريبية التالية لتكسير خامس أكسيد النيتروجين (N_2O_5) مقابل ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) عند $(25^\circ C)$

$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$			
$[N_2O_5] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	0.020	0.040	0.080
Rate (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	0.70×10^{-6}	1.4×10^{-6}	2.8×10^{-6}
$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$			
$[NO_2]$	0.020	0.040	0.080
Rate (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	0.75×10^{-13}	3.0×10^{-13}	12.0×10^{-13}

- نلاحظ من قيم الجدول السابق أن مضاعفة تركيز (N_2O_5) يقابلها مضاعفة سرعة التفاعل، بينما نجد أن مضاعفة تركيز (NO_2) تزيد سرعة التفاعل أربعة أمثال سرعته الأولى.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعليه نجد أن سرعة التفاعل الأول تتناسب طردياً مع تركيز المادة بينما تتناسب سرعة التفاعل الثاني طردياً مع مربع تركيز المادة. ويعبر عن ذلك بالصيغ الرياضية التالية :

$$\text{rate} \propto [\text{N}_2\text{O}_5], \quad \text{rate} \propto [\text{NO}_2]^2$$

وبدلاً من التناسب الطردي تكتب المعادلتين بعد إدماج ثابت في كل منهما هو ثابت السرعة (k)، فتكون الصيغة الجديدة لكل منهما :

$$\text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\text{rate} = k [\text{NO}_2]^2$$

وتعرف هذه المعادلات بقانون السرعة أو معادلة السرعة. وهي توضح العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة. أما ثابت التناسب فيسمى ثابت السرعة لتفاعل معين.

قيمة سرعة التفاعل وثابت السرعة

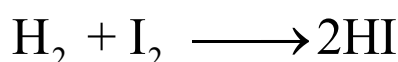
- نظراً لانخفاض تركيز المادة المتفاعلة بمرور الزمن ، نجد أن سرعة التفاعل تتناقص باضطراد
- أما ثابت السرعة (k) فتبقى قيمته ثابتة طوال التفاعل.
- وثابت السرعة يمثل صفة هامة للتفاعل، فكلما ازدادت سرعة التفاعل كلما كانت قيمة (k) كبيرة والعكس صحيح أيضاً.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

- اتحاد الهيدروجين واليود عند درجة حرارة متوسطة :

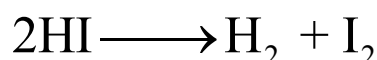


- لقد أجريت تجارب كثيرة على هذا التفاعل عند درجة 400 °C، فوجد أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع كل من (I₂) و (H₂) وبذلك تكون معادلة سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{rate} = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

- فإذا قيست السرعة عند تركيز معين من (H₂) و (I₂) ثم أعيدت التجربة مع تركيز جديد للهيدروجين (H₂) يصل الى ضعف تركيزه السابق وتركيز جديد لليود يصل الى ثلاثة أمثال تركيزه السابق فإننا نجد أن سرعة التفاعل تزداد الى ستة أمثال سرعته السابقة.

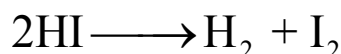
- ولقد وجد أن سرعة التفاعل المضاد، أي عندما يتحطم جزيء (HI) (بالحرارة) لإعطاء (H₂) و (I₂)، تتناسب طردياً مع مربع تركيز [HI]² :



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

لتكون معادلة السرعة بالشكل التالي :



$$\text{rate} = k[\text{HI}]^2$$

مثال (٣٢-١)

قيست سرعة تحطم (HI) فكانت $(8.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$ ،
حينما كان تركيز (HI) في إناء التفاعل مساوياً للقيمة
(0.040 M)، فما سرعة هذا التفاعل إذا كان تركيز
(0.010 M HI) مع بقاء الحرارة دون تغير؟

الحل

معادلة سرعة تحطم HI هي :

$$\text{rate} = k[\text{HI}]^2$$

نحسب ثابت سرعة التفاعل أولاً من التركيز (0.040 M) كما يلي :

$$\text{rate} = k[\text{HI}]^2$$

$$8.0 \times 10^{-6} = k(0.040)^2$$

$$k = \frac{8.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.040)^2 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}$$

$$k = 5 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي لحساب سرعة التفاعل عند التركيز $([HI] = 0.010 \text{ M})$:

$$\text{rate} = k[HI]^2$$

$$\text{rate} = (5 \times 10^{-3}) \times (0.010)^2$$

$$\text{rate} = 5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وعند مقارنة هذه السرعة بالسرعة الأولى نجد أن سرعة التفاعل تنخفض بمقدار :

$$\begin{aligned} & \frac{\text{rate at } ([HI] = 0.010)}{\text{rate at } ([HI] = 0.040)} \\ &= \frac{5 \times 10^{-7}}{8.0 \times 10^{-6}} \\ &= \frac{1}{16} \end{aligned}$$

وبالتالي تنقص سرعة التفاعل الى الربع عند نقصان التركيز ، والسبب أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع التركيز.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

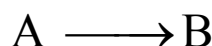
رتبة التفاعل

في قانون السرعة التالي :

$$(\text{rate} = k [A]^x [B]^y)$$

- أطلقنا على (x), اسم رتبة التفاعل للمواد (A) و (B)
- ورتبة التفاعل تعني أرقاماً من الصفر إلى (3) وقد تزيد عنها، وتكون في الغالب أرقاماً صحيحة ولكن في بعض الأحيان قد تصبح كسوراً.

مثال توضيحي



$$\text{rate} \propto [A]^x$$

$$\text{rate} = k[A]^x$$

- إذا كانت (x = 0) فإن التفاعل من الرتبة صفر، وفي هذه الحالة فإن زيادة أو نقص تركيز هذه المادة لا يؤثر في سرعة التفاعل.
- إذا كانت (x = 1) فإن التفاعل من الرتبة الأولى.
- إذا كانت قيمة (x = 2) فإن التفاعل من الرتبة الثانية.
- إذا كانت (x = 3) فإن التفاعل من الرتبة الثالثة.
- إذا كانت (x = 1/2) فإن التفاعل من الرتبة الكسرية.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

تعريف رتبة التفاعل الكلية

- تعرف رتبة التفاعل الكلية بأنها المجموع الجبري لأسس تركيزات المواد المتفاعلة المبين في معادلة أو قانون السرعة – والتي تؤثر على معدل التفاعل الكيميائي.
 - وفي العلاقة $(\text{rate} = k [A]^x [B]^y)$ فإن رتبة التفاعل (n) هي المجموع الجبري للقوى (x, y) :
- $$n = x + y$$
- ونقول إن التفاعل ذو رتبة (x) بالنسبة للمادة (A)، وذو رتبة (y) بالنسبة للمادة (B). و (k) هو ثابت سرعة التفاعل وهو ثابت عند نفس درجة الحرارة، وكل تفاعل له ثابت مميز له.
 - والتفاعل الأحادي والثنائي الرتبة هما الشائعان، بالرغم من أن الرتبة الجزئي (الكسر) معروف أيضاً،
 - وتفاعل الرتبة الصفري والثلاثي نادر وجودهما.

رتبة التفاعل لأي مادة، أو رتبة التفاعل الكلية لا يمكن تحديدها بمجرد النظر للمعادلة، بل يعتمد على التجربة بشكل أساس.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

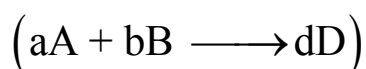
- وتتضمن النتائج العملية للقياسات الكيناتيكية كلاً من تركيزات المتفاعلات والنواتج عند الأزمنة المختلفة، مع مراعاة ثبوت درجة الحرارة في أثناء التفاعل.
- والتعبيرات النظرية لسرعة التفاعلات هي دوال لتركيزات المتفاعلات وأحياناً تركيزات النواتج. وهي معادلات تفاضلية من النوع :

$$\frac{dc_1}{dt} = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

- وفي معظم الأحيان تكون السرعة متناسبة مع النقص في تركيز المتفاعلات :

$$-\frac{dc_A}{dt} = K' c_A^a c_B^b \dots c_N^n$$

وإذا اعتبرنا التفاعل :



وسرعه تساوي :

$$\left(-\frac{d[A]}{dt} \right)$$

فلو فرضنا أن التركيز الابتدائي :

$$([A] = a, [B] = b)$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وتركيز (D) عند الزمن (t) يساوي (x) فإننا نستطيع القول أن
سرعة التفاعل عند الزمن (t) بالنسبة للمادة المتفاعلة (A) :

$$\text{rate} = - \frac{d[a - x]}{dt}$$

أو بالنسبة للمادة الناتجة (D) :

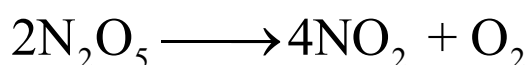
$$\text{rate} = - \frac{dx}{dt}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أمثلة توضيحية لرتب التفاعلات

- بدراسة تفاعل تكسير خامس أكسيد النيتروجين الممثل بالمعادلة التالية :

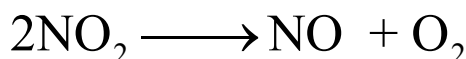


وهذا التفاعل يتبع القانون التالي :

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

وهو تفاعل أحادي الرتبة.

- انحلال ثاني أكسيد النيتروجين :



فقانون السرعة له يكون :

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k [\text{NO}_2]^2$$

وهو تفاعل ثنائي الرتبة.

- تفاعل ثلاثي إيثيل الأمين مع بروميد الإيثيل في البنزين، وتمثله المعادلة التالية :



ويكون قانون السرعة الذي يمثله هو :

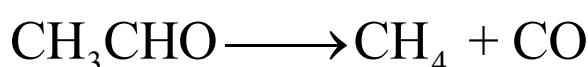
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]$$

وهو تفاعل ثنائي الرتبة.

- تفاعل تكسير الأسيتالدهيد في وسط غازي عند (720 K) :



ويكون قانون السرعة لهذا التفاعل هو :

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

- وكما هو واضح من المعادلة فإن رتبة التفاعل السابق هي

(3/2).

- وكما بينا سابقاً فإنه لا يشترط أن تكون رتبة التفاعل أعداداً

صحيحة، فمن الممكن أن تكون رتبة التفاعل كسراً، أو عدداً

صحيحاً أو صفراً كما يمكن أن تكون عدداً سالباً، ويعتمد هذا

على مدى تعقد التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الرتبة صفر للمادة

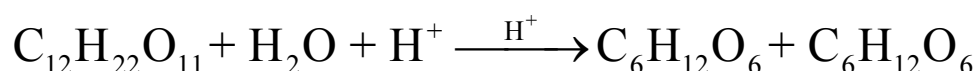
• **الرتبة صفر** لأي مادة تعني أن تركيز المادة يبقى ثابتاً أثناء

التفاعل، أو يحدث عليه تغير طفيف بحيث يمكن اعتباره في حكم الثابت.

• ويتم في مثل هذه الأحوال إدخال التراكيز الثابتة في ثابت سرعة التفاعل (k) ويقال للتفاعل عندئذ بأنه انتحل مرتبة كاذبة

(pseudo order)

• ومثال ذلك تحول سكر القصب بفعل عوامل حفازة كالأحماض القوية، حيث يكون التفاعل كما يلي :



ويكون سرعة التفاعل معبراً عنه بـ :

$$\text{rate} = - \frac{d[C_{12}H_{22}O_{11}]}{dt} = k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O][H^+]$$

حيث $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ تعبر عن تركيز سكر القصب، و $[H^+]$ تركيز الحامض الذي يعمل كعامل حافز، أما $[H_2O]$ فيعبر عن تركيز الوسط الذي يجري فيه التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وكما هو مبين في معادلة السرعة

$$\left(\text{rate} = - \frac{d[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]}{dt} = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+] \right) \text{ نجد التفاعل}$$

من الرتبة الثالثة، لأن حاصل جمع أسس التراكيز هو ثلاثة.

- إلا أن $[\text{H}^+]$ كعامل حافز يبقى ثابتاً، وكذلك $[\text{H}_2\text{O}]$ يظل ثابتاً

لقلة ما يعانيه من تغير نتيجة التفاعل ولذا فإن التفاعل منتحل

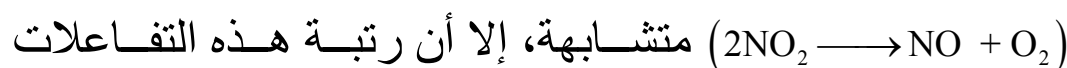
الرتبة الأولى (pseudo-first order) :

$$\text{rate} = - \frac{d[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]}{dt} = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

العلاقة بين رتبة التفاعل ومعادلة التفاعل

- لا توجد علاقة بين رتبة التفاعل ومعادلة التفاعل، فعلى الرغم

من أن تفاعلات تكسير كل من خامس أكسيد النيتروجين



مختلفة.

والجدول (٥-١) يلخص قوانين سرعة التفاعل البسيط وفقاً لرتبة

التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

جدول (١-٥) : يلخص قوانين سرعة التفاعل البسيط وفقاً لرتبة التفاعل.

رتبة التفاعل	قانون السرعة
0	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^0 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k$
1/2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^{1/2}$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$
3/2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^{3/2}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)^2$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(b - x)$

- تجدر الإشارة بأن إيجاد رتبة التفاعل يعتمد على أي من القوانين السابقة الذي يمكن تطبيقه على معطيات التجربة وليس له علاقة بقياس الاتحاد العنصري للمعادلة الكيميائية.

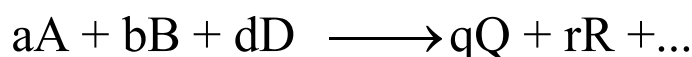
استنتاج مما سبق

- لقد اتضح لنا مما سبق أن سرعة التفاعل غالباً ما تكون تابعة لتراكيز المواد المتفاعلة، وفي بعض الأحيان تراكيز المواد

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

النتيجة، وحتى تراكيز مواد أخرى لا تظهر في المعادلة الكيميائية التي تمثل التفاعل الكلي، فإذا كان لدينا التفاعل التالي :



وكان قانون سرعة التفاعل التجريبي له يأخذ الشكل :

$$r = - \frac{1}{a} \frac{[A]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [D]^{\gamma}$$

• فإن رتبة التفاعل الكلية (overall order of reaction) لهذا التفاعل تعطى بالعلاقة :

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

حيث إن أسس (exponents) تراكيز المواد المتفاعلة (γ, β, α) الواردة في معادلة قانون سرعة التفاعل :

$$\left(r = - \frac{1}{a} \frac{[A]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [D]^{\gamma} \right)$$

عبارة عن أعداد مجردة، ويمكن أن تأخذ قيمة موجبة أو سالبة، أو كسرية أو صفراً كما شرحنا من قبل، وهي تمثل رتب التفاعل بالنسبة للمواد (A) و (B) و (D) على التوالي.

أما (n) فهي تمثل رتبة التفاعل الكلية والتي عرفناها سابقاً بأنها

عبارة عن مجموع أسس تراكيز المواد الواردة في قانون سرعة التفاعل التجريبي.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

رتبة التفاعل وجزيئية التفاعل

يجب أن نؤكد هنا أن رتبة التفاعل عبارة عن نتيجة عملية لأي تفاعل كيميائي عند ظروف خاصة، ويجب التمييز بينها وبين جزيئية التفاعل (Molecularity).

تعريف جزيئية التفاعل

هي عبارة عن مجموع عدد الجسيمات المتفاعلة (جزيئات، أو ذرات أو أيونات ... الخ) المشتركة في أي تفاعل كيميائي أولي (elementary reaction)، ويقصد بذلك التفاعل الذي يحدث خلال خطوة واحدة، كما سنوضحه لاحقاً.

كيف تعرف جزيئية التفاعل ورتبته؟

يمكن معرفة جزيئية التفاعل من المعادلة الكيميائية مباشرة بينما لا يمكن معرفة رتبة التفاعل إلا عن طريق التجربة.

ثابت سرعة التفاعل وأبعاده (وحداته)

• الثابت (k) الوارد في المعادلة :

$$\left(r = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k [A]^a [B]^b [D]^r \right)$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

يسمى بثابت سرعة التفاعل (rate constant)، وأحياناً ثابت سرعة التفاعل النوعي (specific rate constant) وكما يتضح من المعادلة فإن أبعاده هي :

$$(\text{concentration})^{(1-n)}(\text{time})^{-1}$$

- وتكون وحداته حسب النظام العالمي، ونظام آخر شائع الاستخدام لقياس التراكيز في الكيمياء هي :

$$(\text{concentration})^{(1-n)}(\text{time})^{-1}$$

$$(\text{mol dm}^{-3})^{(1-n)} \text{ s}^{-1}$$

$$= \text{mol}^{(1-n)} (\text{dm}^{-3})^{(1-n)} \text{ s}^{-1}$$

$$= \text{mol}^{(1-n)} \text{ dm}^{3(n-1)} \text{ s}^{-1}$$

- وتكون الوحدات في حالة استخدام الحجم باللتر :

$$(\text{mol L}^{-1})^{(1-n)} \text{ s}^{-1}$$

$$= \text{mol}^{(1-n)} (\text{L}^{-1})^{(1-n)} \text{ s}^{-1}$$

$$= \text{mol}^{(1-n)} \text{ L}^{(n-1)} \text{ s}^{-1}$$

فإذا كان لدينا تفاعل من الرتبة الأولى فإن وحدة ثابت السرعة له :

$$\text{mol}^{(1-1)} \text{ dm}^{3(1-1)} \text{ s}^{-1} = \text{s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وإذا كان التفاعل من الرتبة الثانية فإن وحدة ثابت السرعة له :

$$\text{mol}^{(1-2)} \text{dm}^{3(2-1)} \text{s}^{-1} = \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$$

- وعلى الرغم من أن ثوابت سرعة التفاعل لا تعتمد على التركيز والزمن فإنها عادة تتأثر بشكل ملحوظ بدرجة حرارة التفاعل كما سنرى فيما بعد.

- وعندما تعرف سرعة التفاعل (r) كما في المعادلة

$$\left(r = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k [A]^x [B]^y [D]^z \right) \text{ فإن ثابت سرعة التفاعل}$$

يكون مستقلاً عن نوع المادة المتفاعلة أو الناتجة التي تم اختيارها لتقدير سرعة التفاعل، وهذا لن يكون صحيحاً إذا لم يقسم معدل تغير تركيز تلك المادة المتفاعلة أو الناتجة على المعامل الموازن لتلك المادة كما في المعادلة

$$\left(r = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k [A]^x [B]^y [D]^z \right)$$

- ويجب التأكيد هنا على أن الأسس (x , y , z) كميات لا بد أن تقدر عملياً، ويمكن أن تكون أعداداً موجبة أو سالبة أو كسرية أو أصفاراً كما ذكرنا آنفاً، وبشكل عام لا يوجد بينها وبين معاملات

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

التوازن (a, b, d...) في معادلة التفاعل الكيميائي أية علاقة مهما كانت بسيطة أي أن :

$$(x \neq a, y \neq b, z \neq d...)$$

- بالإضافة الى ما سبق فإن فكرة رتبة التفاعل الكيميائي ليس لها أي معنى إذا لم يكن قانون سرعة التفاعل مماثلاً للشكل الوارد

$$\text{في المعادلة} \left(r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k [A]^x [B]^b [D]^z \right)$$

مثال توضيحي

- فعلى سبيل المثال قانونا سرعة التفاعل للتفاعلين (١، ٢) في الجدول (٤-١) هما :

$$\left(\begin{array}{l} r = \frac{d[HI]}{dt} = 2 \{ k[H_2][I_2] - k' [HI]^2 \}, \\ r = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k [H_2].[Br_2]^{1/2}}{1 + k' [HBr]/[Br_2]} \end{array} \right)$$

وهذان القانونان لا يمكنان من تعريف رتبة أي من التفاعلين.

أما قانونا سرعة التفاعلين :

$$\left(\begin{array}{l} r = \frac{d[Cl^-]}{dt} = \frac{k [OCl^-][I^-]}{[OH^-]}, \\ r = -\frac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = k [(CH_3)_2CO][OH^-] \end{array} \right)$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

فإنهما يمكنان من ذلك. فمثلاً نجد في قانون السرعة للتفاعل

$$\text{الثالث} \left(r = \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = \frac{k[\text{OCl}^-][\text{I}^-]}{[\text{OH}^-]} \right) \text{ أن رتبة التفاعل بالنسبة للمادتين}$$

(OCl^-) و (I^-) تساوي واحداً لكل منهما،

• أما بالنسبة لأيون الهيدروكسيد (OH^-) الذي لم يظهر في

المعادلة الكيميائية للتفاعل ($\text{OCl}^- + \text{I}^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{OI}^- + \text{Cl}^-$) فإنها

تساوي ناقص واحد أي أن (OH^-) تعمل كمثبط للتفاعل

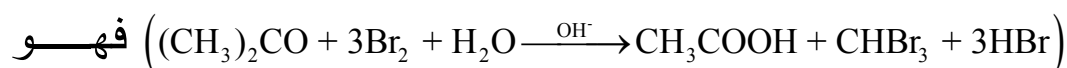
• وبتطبيق المعادلة ($n = x + y + z$) لحساب رتبة التفاعل الكلية

$$(n) \text{ للتفاعل } : (\text{OCl}^- + \text{I}^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{OI}^- + \text{Cl}^-)$$

$$n = x + y + z$$

$$n = 1 + 1 - 1 = 1$$

• أمّا التفاعل الرابع



من الرتبة الثانية $\left(r = -\frac{d[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]}{dt} = k [(\text{CH}_3)_2\text{CO}][\text{OH}^-] \right)$ لأنه

من الرتبة الأولى بالنسبة لكل من الأسيتون (CH_3COCH_3) و

(OH^-) ومن الرتبة صفر لكل من البروم والماء أي أن :

$$n = 1 + 1 + 0 + 0 = 2$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

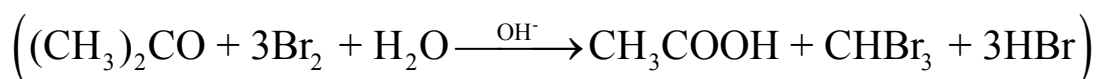
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

• كما يلاحظ أيضاً في قانون

السرعة $\left(r = - \frac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = k [(CH_3)_2CO][OH^-] \right)$ أن تركيز أيون

الهيدروكسيد يشترك في قانون سرعة التفاعل على الرغم من أنه

لم يظهر في معادلة التفاعل الكيميائية



وهو في هذه الحالة يعمل كمعجل أو حافز للتفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثابت السرعة (rate constant)

- ثابت السرعة (k) عبارة عن ثابت التناسب في المعادلة التي تربط بين السرعة والتركيز
- وقيمة ثابت السرعة لا تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة وإنما تعتمد على طبيعة المواد المتفاعلة وعلى درجة الحرارة.
- وقيمتها ثابتة بثبوت الضغط ودرجة الحرارة.

تعريف ثابت سرعة التفاعل

- يمكن تعريف ثابت السرعة (k) على أنه معدل التغير بتركيز النواتج أو المتفاعلات مع الزمن لتفاعل تراكيز جميع متفاعلاته تساوي واحد مولار، أي أن ثابت السرعة عددياً يساوي سرعة التفاعل عند اختيار جميع تراكيز المواد المتفاعلة مساوياً (1 M)
- لكن وحداته تحددها رتبة التفاعل حيث تختلف وحداته باختلاف الرتبة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

العوامل المؤثرة على ثابت سرعة التفاعل

(١) طبيعة المواد المتفاعلة.

(٢) درجة الحرارة :

ثابت سرعة التفاعل ذا قيمة ثابتة عند درجة حرارة معينة وتزداد قيمته بشكل عام مع ارتفاع درجة الحرارة.

دلالة قيمة ثابت سرعة التفاعل

يعتبر ثابت السرعة مؤشراً قوياً لمدى قابلية مادة ما للتفاعل

- فتكون قيمة (k) كبيرة بالنسبة للتفاعلات السريعة،

- وصغيرة بالنسبة للتفاعلات البطيئة.

رتبة التفاعل (Order of the Reaction)

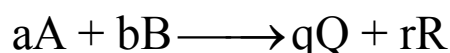
تعين رتبة أي تفاعل كيميائي – كما مر معنا - من المعادلة أو المعادلات التي توضح العلاقة بين معدل التفاعل وتركيزات المواد المتفاعلة وهي تساوي مجموع أسس تراكيز المواد الظاهرة في قانون سرعة التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

- إذا كان لدينا التفاعل التالي :



فإن قانون سرعة التفاعل يأخذ عادة الشكل التالي :

$$\text{rate} = k [A]^x [b]^y$$

حيث (x) تمثل رتبة التفاعل (order of reaction) بالنسبة للمادة (A) و (y) رتبة التفاعل بالنسبة للمادة (B).

- ومجموع أسس التركيز يعطى ما يسمى برتبة التفاعل الكلية (overall reaction order) ويرمز له عادة بالرمز (n) أي أن :

$$n = x + y$$

- يمكن أن تكون قيم كل من (x) و (y) أعداداً صحيحة أو كسرية أو صفراً.

- عندما يكون أس تركيز أي مادة مساوية للصفر فإن ذلك يعني ببساطة أن سرعة التفاعل لن تتأثر بتغير تركيز تلك المادة

- يجب تحديد قيمة رتبة التفاعل عملياً ولا يمكن الحصول عليها بمجرد النظر الى معادلة التفاعل الكيميائية حيث أنها ليس لها

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

علاقة بمعاملات المواد (a) و (b) في معادلة التفاعل الكيميائية الموزونة.

أقسام رتب التفاعلات

تقسم التفاعلات تبعاً لرتبتها – كما سبق وأخذنا - إلى :

(١) تفاعلات الرتبة صفر (Zero-order Reactions)

(٢) تفاعلات الرتبة الأولى : (First- Order Reactions)

(٣) تفاعلات الرتبة الثانية : (Second- Order Reactions)

٤- تفاعلات الرتبة الثالثة : (Third – Order Reactions)

كما يوجد بالإضافة الى ذلك تفاعلات الرتبة نصف، والواحد والنصف، وهكذا.

وفي مثالنا $(aA + bB \longrightarrow qQ + rR)$

• إذا كانت قيمة $(x = 0)$ و $(y = 1)$ فإن التفاعل يكون من الرتبة

صفر بالنسبة لمادة (A) وهذا يعني أن سرعة التفاعل لن تتأثر

بتركيز المادة (A) ومن الرتبة الأولى بالنسبة للمادة (B) وبذلك

يكون قانون سرعة التفاعل كالاتي :

$$\text{rate} = k [A]^0 [b]^1 = k[B]$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ورتبة التفاعل الكلية تساوي واحداً ويعتبر التفاعل من الرتبة الأولى.

- إذا كانت $(x = 1)$ و $(y = 1)$ فإن قانون سرعة التفاعل يكون :

$$\text{rate} = k [A][B]$$

ورتبة التفاعل الكلية تساوي اثنين، ويعتبر التفاعل من الرتبة الثانية (second order reaction).

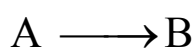
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

استنتاج وحدة ثابت سرعة التفاعل

أ) وحدات ثابت سرعة التفاعل (k) في تفاعلات الرتبة صفر

للتفاعل من الرتبة صفر ستكون وحدات (k) تساوي وحدات سرعة التفاعل:



$$\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k[A]^0$$

$$k = \frac{\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{[A]^0}$$

$$k = \frac{\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{1}$$

$$k = (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

ويمكن إثبات الوحدة باستخدام المعادلات التفاضلية :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^0$$

$$\Rightarrow k = \frac{dx}{dt} = \frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$$

وبشكل عام :

$$-\frac{dC}{dt} = k(C)^0$$

$$\Rightarrow k = -\frac{dC}{dt} = \frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$$

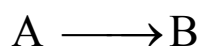
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وبالتالي فتفاعل الرتبة صفر تكون وحدات ثابت سرعة التفاعل مثل وحدات سرعة التفاعل (mol/L s) وإذا كان الزمن مقاساً بالدقيقة فإن الوحدة تصبح (mol/L min.).

ب) وحدات ثابت سرعة التفاعل (k) في تفاعلات الرتبة الأولى

أما الرتبة الأولى فإن وحدات (k) تساوي :



$$\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k[A]$$

$$k = \frac{\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{[A](\text{mol L}^{-1})}$$

$$k = \text{s}^{-1}$$

ويمكن إثبات الوحدة باستخدام المعادلات التفاضلية :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^1$$

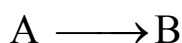
$$k = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)}{(a - x)} = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

- وبالتالي فوحدة ثابت سرعة التفاعل لتفاعلات الرتبة الأولى هي (s⁻¹) إذا كان الزمن مقاساً بالثانية، وإذا كان مقاساً بالدقيقة فالوحدة هي (min⁻¹).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) وحدات ثابت سرعة التفاعل (k) في تفاعلات الرتبة الثانية



$$\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k[A]^2$$

$$k = \frac{\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{[A]^2 (\text{mol}^2 \text{ L}^{-2})}$$

$$k = \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وباستخدام المعادلات التفاضلية :

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

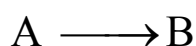
$$k = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)}{(a - x)^2} = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\text{mol}^2 \text{ L}^{-2}} = \text{mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وبالتالي فوحدة ثابت سرعة التفاعل لتفاعلات الرتبة الثانية هي

(L/ mol s) إذا كان الزمن مقاساً بالثانية، وإذا كان مقاساً

بالدقيقة فالوحدة هي (L/ mol min).

د) وحدات ثابت سرعة التفاعل (k) في تفاعلات الرتبة الثالثة



$$\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k[A]^3$$

$$k = \frac{\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{[A]^3 (\text{mol}^3 \text{ L}^{-3})}$$

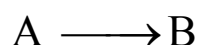
$$k = \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فوحدة ثابت سرعة التفاعل لتفاعلات الرتبة الثالثة هي $(L^2/ \text{mol}^2 \text{ s})$ إذا كان الزمن مقاساً بالثانية، وإذا كان مقاساً بالدقيقة فالوحدة هي $(L^2/ \text{mol}^2 \text{ min})$.

د) وحدات ثابت سرعة التفاعل (k) في تفاعلات الرتبة الرابعة



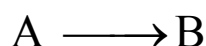
$$\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k[A]^4$$

$$k = \frac{\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{[A]^4 (\text{mol}^4 \text{ L}^{-4})}$$

$$k = L^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

وبالتالي فوحدة ثابت سرعة التفاعل لتفاعلات الرتبة الرابعة هي $(L^3/ \text{mol}^3 \text{ s})$ إذا كان الزمن مقاساً بالثانية، وإذا كان مقاساً بالدقيقة فالوحدة هي $(L^3/ \text{mol}^3 \text{ min})$.

هـ) وحدات ثابت سرعة التفاعل (k) في تفاعلات الرتبة (1/2) :



$$\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k[A]^{1/2}$$

$$k = \frac{\text{rate (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{[A]^{1/2} (\text{mol}^{1/2} \text{ L}^{-1/2})}$$

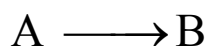
$$k = \text{mol}^{1/2} \text{ L}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فوحدة ثابت سرعة التفاعل لتفاعلات الرتبة (1/2) هي $(\text{mol}^{1/2}/\text{L}^{1/2} \text{ s})$ إذا كان الزمن مقاساً بالثانية، وإذا كان مقاساً بالدقيقة فالوحدة هي $(\text{mol}^{1/2}/\text{L}^{1/2} \text{ min.})$.

و) وحدات ثابت سرعة التفاعل (k) في تفاعلات الرتبة (3/2) :



$$\text{rate } (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k[A]^{3/2}$$

$$k = \frac{\text{rate } (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})}{[A]^{3/2} (\text{mol}^{3/2} \text{ L}^{-3/2})}$$

$$k = \text{L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

وبالتالي فوحدة ثابت سرعة التفاعل لتفاعلات الرتبة (3/2) هي $(\text{L}^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \text{ s})$ إذا كان الزمن مقاساً بالثانية، وإذا كان مقاساً بالدقيقة فالوحدة هي $(\text{L}^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \text{ min.})$.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

قاعدة عامة لتحديد وحدات ثابت سرعة التفاعل

تكون وحدات "k" لتفاعل رتبته "n" هي :

$$(concentration)^{1-n} \cdot (time)^{-1}$$

- والوحدات التي يعبر بها عن التركيز تكون عادة المول في اللتر، المول في المتر المكعب (أو الديسمتر المكعب أو السنتيمتر المكعب)، أو عدد الجزيئات في المتر المكعب.
 - أما وحدات الزمن فهي الثانية أو الدقيقة أو الساعة.
- والجدول (٦-١) يلخص وحدات ثابت سرعة التفاعل للرتب المختلفة.

جدول (٦-١) : ملخص لوحدات ثابت سرعة التفاعل

وحدات ثابت سرعة التفاعل k		رتبة التفاعل الكلية
$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	M s^{-1}	0
s^{-1}		1
$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	2
$\text{mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$	3
$\text{mol}^{-3} \text{L}^3 \text{s}^{-1}$	$\text{M}^{-3} \text{s}^{-1}$	4
$\text{mol}^{1/2} \text{L}^{-1/2} \text{s}^{-1}$	$\text{M}^{1/2} \text{s}^{-1}$	1/2
$\text{mol}^{-1/2} \text{L}^{1/2} \text{s}^{-1}$	$\text{M}^{-1/2} \text{s}^{-1}$	3/2

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

طرق تعيين قانون سرعة التفاعل

(Determining the Rate Law)

- من أجل أن نحدد قانون سرعة التفاعل الكيميائي لتفاعل معين يلزمنا أن نحدد عملياً رتبة التفاعل بالنسبة لكل مادة من المواد المتفاعلة.

طريقة السرعة الابتدائية

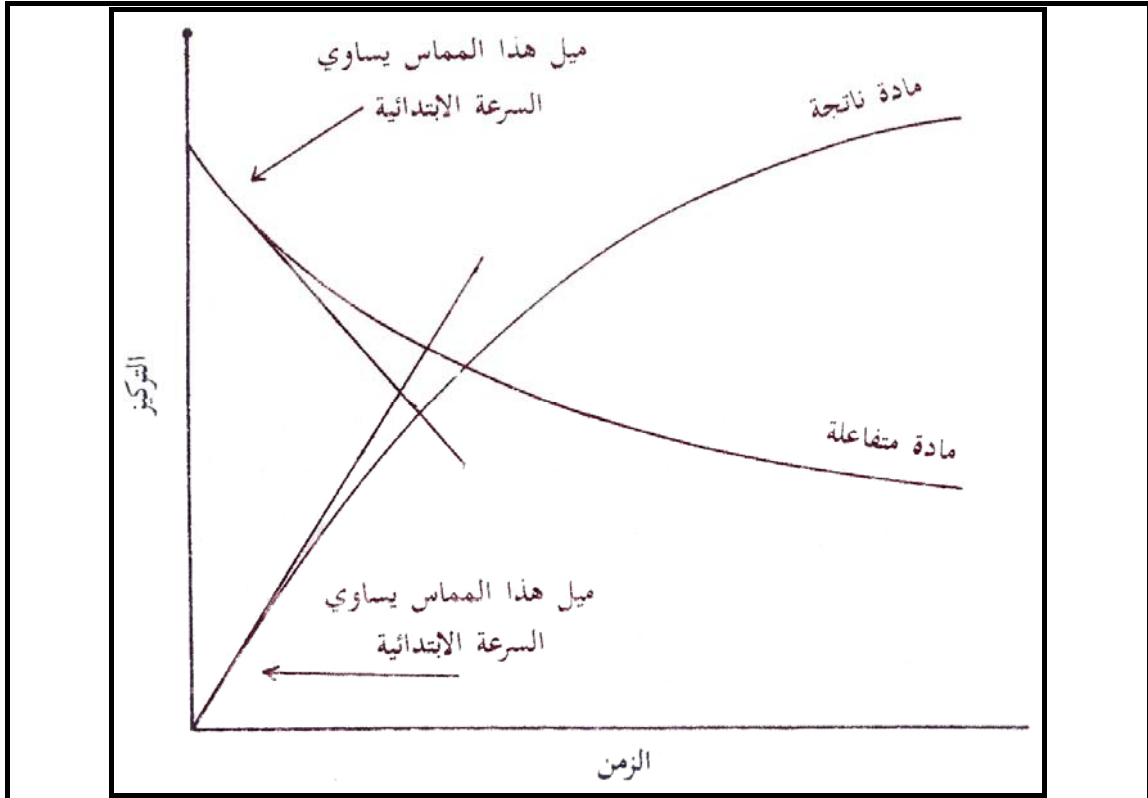
- تعتبر طريقة السرعة الابتدائية (initial rate) طريقة بسيطة للحصول على رتبة التفاعل وهذا يتلخص في إجراء سلسلة من التجارب يكون فيها التركيز الابتدائي (concentration initial) مختلفاً، وفي كل حالة يتتبع تغير التركيز مع الزمن وترسم العلاقة بينهما، ومن ثم تحسب السرعة الابتدائية والتي هي عبارة عن ميل مماس منحنى تغير التركيز مع الزمن عند بداية التفاعل أي عندما كان الزمن يساوي صفراً تقريباً. كما في الشكل (١-٢٠).

- وعندما تشترك في التفاعل مادتين أو أكثر فإنه تجري الطريقة السابقة وذلك بتثبيت جميع تراكيز المواد ماعدا واحدة ويقاس

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

تغير السرعة الابتدائية مع تغير تركيز تلك المادة، ثم تعاد نفس الطريقة مع كل مادة.



شكل (١-٢٠) : علاقة تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة مع الزمن، وكذلك سرعة التفاعل الابتدائية.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

جدول (٧-١) : أمثلة لتفاعلات ذات رتب مختلفة

تفاعلات الرتبة الأولى	معدل التفاعل
$2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$
$2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{H}_2\text{O}_2]$
$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	$k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	$k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]$
تفاعلات الرتبة الثانية	معدل التفاعل
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{NO}][\text{O}_3]$
$2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$k[\text{NO}_2]^2$
$\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	$k[\text{NO}_2][\text{CO}]$
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 3\text{KI} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KBr} + \text{KI}_3$	$k[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2][\text{KI}]$
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-]$
تفاعلات الرتبة الثالثة	معدل التفاعل
$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	$k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NOCl}$	$k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{NOBr}$	$k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$
$2\text{NO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$
تفاعلات أجزاء من الرتب	معدل التفاعل
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{COCl}_2$	$k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$
$\text{COCl}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	$k[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

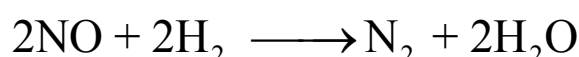
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات حسابية

تحديد رتب التفاعلات وقانون سرعة التفاعل وثابت سرعة التفاعل

مثال (١-٣٥)

يتفاعل أكسيد النيتروجين (NO) مع الهيدروجين (H_2) ليعطي نيتروجين وماء :



أكتب معادلة السرعة الأكثر احتمالاً من القيم الواردة بالجدول التالي :

Exp.	1	2	3
$[H_2]$	0.20	0.20	0.40
$[NO]$	0.20	0.40	0.20
rate mol L ⁻¹ s ⁻¹	3.2×10^{-3}	1.28×10^{-2}	6.40×10^{-3}

الحل

لمعرفة رتبة التفاعل لمادة فإننا نغير في التجربة من تركيزها ونثبت تركيز المادة الأخرى :

أولاً : حساب رتبة التفاعل للمادة (NO) :

يمكن كتابة سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{rate} = k [NO]^x \cdot [H_2]^y$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبأخذ سرعتي التفاعل للتجربتين (1, 2) والتي يتغير فيها تركيز (NO) من (0.20) إلى (0.40) مع ثبات تركيز (H₂) عند (0.20) فإن :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$$

$$6.40 \times 10^{-3} = k \times (0.40)^x \times (0.20)^y \dots\dots\dots(1)$$

$$3.2 \times 10^{-3} = k (0.20)^x \times (0.20)^y \dots\dots\dots(2)$$

وبقسمة المعادلة (1) على (2) نحصل على :

$$\frac{6.40 \times 10^{-3}}{3.2 \times 10^{-3}} = \frac{k \times (0.40)^x \times (0.20)^y}{k (0.20)^x \times (0.20)^y}$$

$$2 = \left(\frac{0.40}{0.20} \right)^x$$

$$2 = (2)^x$$

$$\log(2) = \log(2)^x$$

$$\log(2) = x \log(2)$$

$$x = \frac{\log(2)}{\log(2)}$$

$$x = 1$$

مما يدل أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ (NO).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

طريقة أخرى للحل

عند مضاعفة تركيز (NO) من (0.20) إلى (0.40) مع ثبات تركيز (H₂) عند (0.20) فإن سرعة التفاعل تضاعفت بمقدار مرتين من (3.2 x 10⁻³) إلى (6.40 x 10⁻³)

$$\left(\frac{6.40 \times 10^{-3}}{3.2 \times 10^{-3}} = 2 \right)$$

مما يدل أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ (NO).

ثانياً : حساب رتبة التفاعل للمادة (H₂) :

يمكن كتابة سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$$

وبأخذ سرعتي التفاعل للتجربتين (1, 3) والتي يتغير فيها تركيز (H₂) من (0.20) إلى (0.40) مع ثبات تركيز (NO) عند (0.20) فإن :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$$

$$6.40 \times 10^{-3} = k \times (0.20)^x \times (0.40)^y \dots\dots\dots(1)$$

$$3.20 \times 10^{-3} = k (0.20)^x \times (0.20)^y \dots\dots\dots(2)$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبقسمة المعادلة (1) على (2) نحصل على :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$$

$$6.40 \times 10^{-3} = k \times (0.20)^x \times (0.40)^y \dots\dots\dots(1)$$

$$3.20 \times 10^{-3} = k (0.20)^x \times (0.20)^y \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{6.40 \times 10^{-3}}{3.20 \times 10^{-3}} = \frac{k \times (0.20)^x \times (0.40)^y}{k (0.20)^x \times (0.20)^y}$$

$$2 = \left(\frac{0.40}{0.20} \right)^y$$

$$\log 2 = \log (2)^y$$

$$\log 2 = y \log (2)$$

$$y = \frac{\log (2)}{\log (2)}$$

$$y = 1$$

مما يدل أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ (H₂).

طريقة أخرى للحل

- عند مضاعفة تركيز الهيدروجين من (0.20) إلى (0.40) مع ثبات تركيز (NO) تضاعفت سرعة التفاعل مرتين من (1.28 x 10⁻²) إلى (6.40 x 10⁻³) :

$$\left(\frac{1.28 \times 10^{-2}}{6.40 \times 10^{-3}} = 2 \right)$$

مما يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للمادة (H₂)

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومما سبق فإن رتبة التفاعل الكلية هي مجموع رتبتي التفاعل للمادتين (H₂, NO) أي :

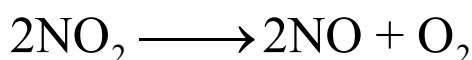
$$1 + 1 = 2$$

وبالتالي فإن قانون سرعة التفاعل يكون على الصورة التالية :

$$\text{rate} = k [\text{H}_2] \cdot [\text{NO}]$$

مثال (١-٣٦)

ينتمي التفاعل التالي لتحطم ثاني أكسيد النيتروجين الى الرتبة الثانية ويحدث كما يلي :



وقد قيست سرعة التفاعل فوجدت (rate = $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

حينما كان تركيز (NO₂) يساوي (0.500 M).

ما سرعة التفاعل حينما يتغير تركيز (NO₂) الى (0.250) M ؟

ثم حينما يكون تركيزها (0.125) M

بافتراض ثبات درجة الحرارة.

الحل

نوجد أولاً ثابت سرعة التفاعل بدلالة سرعة التفاعل عند تركيز

(0.500 M) كما يلي :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate} = k [\text{NO}_2]^2$$

$$1.4 \times 10^{-3} = k (0.500)^2$$

$$k = \frac{(1.4 \times 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.500)^2 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}$$

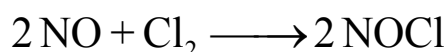
$$k = 0.0056 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ولمعرفة سرعة التفاعل عند التراكيز الجديدة نتبع ما يلي :

التركيز	سرعة التفاعل
0.250 M	$\text{rate} = k [\text{NO}_2]^2$ $\text{rate} = 0.0056 \times (0.250)^2$ $\text{rate} = 3.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0.125 M	$\text{rate} = k [\text{NO}_2]^2$ $\text{rate} = 0.0056 \times (0.125)^2$ $\text{rate} = 8.75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

مثال (١-٣٧)

أكتب معادلة السرعة الأكثر احتمالاً للتفاعل :



وذلك بالاستعانة بقيم الجدول التالي :

Exp.	1	2	3
[NO] (mol L ⁻¹)	0.380	0.380	0.760
[Cl ₂] (mol L ⁻¹)	0.380	0.760	0.760
rate (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	5.0 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻²	4.0 × 10 ⁻²

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

أولاً : حساب رتبة التفاعل للمادة (NO) :

يمكن كتابة سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{Cl}_2]^y$$

وبأخذ سرعتي التفاعل للتجربتين (2, 3) والتي يتغير فيها تركيز (NO) من (0.380) إلى (0.760) مع ثبات تركيز (Cl₂) عند (0.760) فإن :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{Cl}_2]^y$$

$$4.0 \times 10^{-2} = k (0.760)^x \cdot (0.760)^y \dots\dots\dots(1)$$

$$1.0 \times 10^{-2} = k (0.380)^x \cdot (0.760)^y \dots\dots\dots(2)$$

وبقسمة المعادلة رقم (١) على (٢) نحصل على :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{Cl}_2]^y$$

$$4.0 \times 10^{-2} = k (0.760)^x \cdot (0.760)^y \dots\dots\dots(1)$$

$$1.0 \times 10^{-2} = k (0.380)^x \cdot (0.760)^y \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{4.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}} = \frac{k (0.760)^x \cdot (0.760)^y}{k (0.380)^x \cdot (0.760)^y}$$

$$4 = \left(\frac{0.760}{0.380} \right)^x \Rightarrow \log 4 = \log \left(\frac{0.760}{0.380} \right)^x$$

$$\log 4 = x \log \left(\frac{0.760}{0.380} \right) \Rightarrow \log 4 = x \log (2)$$

$$x = \frac{\log 4}{\log 2} = 2$$

مما يدل أن التفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة لـ (NO).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

طريقة أخرى للحل

عند مضاعفة تركيز (NO) من (0.380) إلى (0.760) مع ثبات تركيز (Cl_2) عند (0.760) فإن سرعة التفاعل تضاعفت بمقدار أربع مرات من (1.0×10^{-2}) إلى (4.0×10^{-2})

$$\left(\frac{4.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}} = 4 \right)$$

مما يدل أن التفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة لـ (NO).

ثانياً : حساب رتبة التفاعل للمادة (Cl_2) :

يمكن كتابة سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{Cl}_2]^y$$

وبأخذ سرعتي التفاعل للتجربتين (2, 3) والتي يتغير فيها تركيز (Cl_2) من (0.380) إلى (0.760) مع ثبات تركيز (NO) عند (0.380) فإن :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{Cl}_2]^y$$

$$1.0 \times 10^{-2} = k (0.380)^x \cdot (0.760)^y \dots\dots\dots(1)$$

$$5.0 \times 10^{-3} = k (0.380)^x \cdot (0.380)^y \dots\dots\dots(2)$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبقسمة المعادلة رقم (١) على (٢) نحصل على :

$$\frac{1.0 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-3}} = \frac{k (0.380)^x \cdot (0.760)^y}{k (0.380)^x \cdot (0.380)^y}$$

$$2 = \left(\frac{0.760}{0.380} \right)^y$$

$$\log 2 = \log \left(\frac{0.760}{0.380} \right)^y$$

$$\log 2 = \log (2)^y$$

$$\log 2 = y \log (2)$$

$$y = \frac{\log (2)}{\log (2)}$$

$$y = 1$$

وبالتالي فإن رتبة التفاعل للمادة (Cl_2) هي الرتبة الأولى

طريقة أخرى للحل

عند مضاعفة تركيز (Cl_2) من (0.380) إلى (0.760) مع ثبات تركيز (NO) (عند 0.380) تضاعفت سرعة التفاعل مرتين من (5.0×10^{-3}) إلى (1.0×10^{-2}) :

$$\left(\frac{1.0 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-3}} = 2 \right)$$

مما يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للمادة (Cl_2)

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومما سبق فإن رتبة التفاعل الكلية هي مجموع رتبتي التفاعل للمادتين (Cl₂, NO) أي :

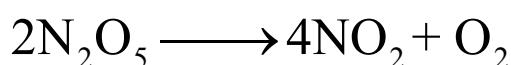
$$1 + 2 = 3$$

وبالتالي فإن قانون سرعة التفاعل (2 NO + Cl₂ → 2 NOCl)

يكون على الصورة التالية :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$$

مثال (٣٨-١)



احسب ثابت سرعة تحطم خامس أكسيد النيتروجين في معادلة السرعة

(rate = k [N₂O₅]) علماً بأن تركيزه يبلغ ([N₂O₅] = 0.040 M)

وسرعته الأولية (rate = 1.4 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ s⁻¹)

الحل

$$\text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$1.4 \times 10^{-6} = k \times (0.040)$$

$$k = \frac{(1.4 \times 10^{-6}) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.040) \text{ mol L}^{-1}}$$

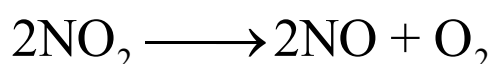
$$k = 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣٩-١)

احسب ثابت السرعة لتحطم ثاني أكسيد النيتروجين في معادلة
السرعة $(\text{rate} = k [\text{NO}_2]^2)$:



علماً بأن التركيز يبلغ $([\text{NO}_2] = 0.040 \text{ M})$ وتبلغ سرعة التفاعل
 $(\text{rate} = 3 \times 10^{-13} \text{ mol L s}^{-1})$.

الحل

$$\text{rate} = k [\text{NO}_2]^2$$

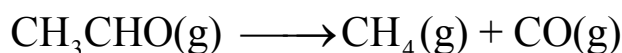
$$3 \times 10^{-13} = k \times (0.040)^2$$

$$k = \frac{(3 \times 10^{-13}) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.040)^2 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}$$

$$k = 1.875 \times 10^{-10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٤٠-١)

إذا علمت أن سرعة تفكك الأسيتالدهيد (CH_3CHO) الابتدائية
حرارياً في الطور الغازي :



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

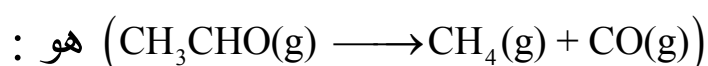
تتغير مع تركيز الأسيتالدهيد كما في الجدول التالي :

Exp.	1	2	3	4
التركيز الابتدائي [CH ₃ CHO] mol/L	0.1	0.2	0.3	0.4
السرعة الابتدائية rate mol/L	0.085	0.340	0.760	1.400

استخدم هذه المعلومات لتحديد رتبة وقانون سرعة التفاعل، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

الحل

نفرض أن قانون سرعة التفاعل



$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^x$$

وبأخذ قيم تجربتين (ولتكن الأولى والثانية) وتعويضهما في القانون

السابق :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^x$$

$$0.085 = k(0.1)^x$$

$$0.340 = k(0.2)^x$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى نحصل على :

$$\frac{0.340}{0.085} = \frac{k(0.2)^x}{k(0.1)^x}$$

$$4 = \left(\frac{0.2}{0.1}\right)^x$$

$$4 = (2)^x$$

$$\log 4 = \log (2)^x$$

$$\log 4 = x \log 2$$

$$x = \frac{\log 4}{\log 2}$$

$$x = 2$$

وهذا يعني أن التفاعل من الرتبة الثانية وقانون سرعة التفاعل له
عبارة عن :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

ولحساب ثابت سرعة التفاعل نستخدم قانون سرعة التفاعل السابق
بالتعويض عن التركيز والسرعة في أحد التجارب ولتكن التجربة
(3) مثلاً :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2}$$

$$k = \frac{0.760}{(0.3)^2}$$

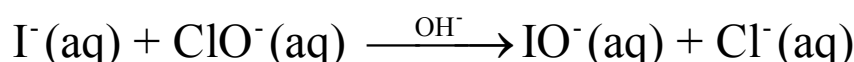
$$k = 8.4 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٤١)

أ) أوجد رتبة التفاعل لكل مادة من المواد المشتركة في التفاعل الآتي :



مستعيناً بالمعلومات الواردة في الجدول التالي :

Exp.	1	2	3	4
التركيز				
[I ⁻]	0.010	0.020	0.010	0.010
الإبتدائية				
[ClO ⁻]	0.010	0.010	0.020	0.010
mol/L				
[OH ⁻]	0.010	0.010	0.010	0.020
السرعة الإبتدائية				
rate (mol/L s)	6.10×10^{-4}	12.20×10^{-4}	12.20×10^{-4}	3.05×10^{-4}

ب) احسب رتبة التفاعل الكلية.

ج) اقترح قانون سرعة التفاعل

د) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل

الحل

نفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{I}^{-}]^x [\text{ClO}^{-}]^y [\text{OH}^{-}]^z$$

ولحساب رتب التفاعل (x, y, z) نطبق في القانون السابق بقيم

التركيز والضغط على أن نثبت التركيز لرتبتين في تجربتين ونغير

التركيز للرتبة المراد تحديدها كما يلي :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أولاً : تحديد الرتبة (x) للمتفاعل (I⁻) بتعويض قيم التركيز من التجربتين (1, 2) :

$$\begin{aligned} \text{rate} &= k [I^-]^x [ClO^-]^y [OH^-]^z \\ 6.10 \times 10^{-4} &= k (0.010)^x (0.010)^y (0.010)^z \\ 12.20 \times 10^{-4} &= k (0.20)^x (0.010)^y (0.010)^z \end{aligned}$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

$$\begin{aligned} \frac{12.20 \times 10^{-4}}{6.10 \times 10^{-4}} &= \frac{k (0.20)^x (0.010)^y (0.010)^z}{k (0.010)^x (0.010)^y (0.010)^z} \\ 2 &= \left(\frac{0.20}{0.010} \right)^x \\ 2 &= 2^x \\ x &= 1 \end{aligned}$$

وبالتالي فرتبة التفاعل للمتفاعل (I⁻) يساوي (x = 1).

ثانياً : تحديد الرتبة (y) للمتفاعل (ClO⁻) بتعويض قيم التركيز من التجربتين (1, 3) :

$$\begin{aligned} \text{rate} &= k [I^-]^x [ClO^-]^y [OH^-]^z \\ 6.10 \times 10^{-4} &= k (0.010)^x (0.010)^y (0.010)^z \\ 12.20 \times 10^{-4} &= k (0.01)^x (0.020)^y (0.010)^z \end{aligned}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

$$\frac{12.20 \times 10^{-4}}{6.10 \times 10^{-4}} = \frac{K (0.010)^x (0.020)^y (0.010)^z}{K (0.010)^x (0.010)^y (0.010)^z}$$

$$2 = \left(\frac{0.020}{0.010} \right)^y$$

$$2 = 2^y$$

$$y = 1$$

وبالتالي فرتبة التفاعل للمتفاعل (ClO^-) يساوي ($y = 1$).

ثالثاً : تحديد الرتبة (z) للمتفاعل (OH^-) بتعويض قيم التركيز من

التجربتين (1, 4) :

$$\text{rate} = k [\text{I}^-]^x [\text{ClO}^-]^y [\text{OH}^-]^z$$

$$6.10 \times 10^{-4} = k (0.010)^x (0.010)^y (0.010)^z$$

$$3.05 \times 10^{-4} = k (0.02)^x (0.010)^y (0.010)^z$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

$$\frac{3.05 \times 10^{-4}}{6.10 \times 10^{-4}} = \frac{K (0.010)^x (0.010)^y (0.020)^z}{K (0.010)^x (0.010)^y (0.010)^z}$$

$$0.5 = \left(\frac{0.020}{0.010} \right)^z$$

$$0.5 = 2^z$$

$$\log 2^z = \log 0.5$$

$$z = \frac{\log 0.5}{\log 2}$$

$$z = -1$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وهذا يعني أن التفاعل من الرتبة (1 -) بالنسبة لأيون الهيدروكسيد أي أن سرعة التفاعل تتناسب عكسياً مع تركيز أيون الهيدروكسيد.
ب) حساب رتبة التفاعل الكلية :

$$n = x + y + z$$

$$n = 1 + 1 - 1 = 1$$

وبذلك يكون التفاعل من الرتبة الأولى.

ج) قانون سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = k \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

د) حساب ثابت سرعة التفاعل بالتعويض في معادلة قانون سرعة التفاعل في أحد التجارب ولتكن التجربة (3) :

$$\text{rate} = k \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

$$k = \frac{\text{rate}[\text{OH}^-]}{[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}$$

$$k = \frac{(12.20 \times 10^{-4})(0.010)}{(0.010)(0.020)}$$

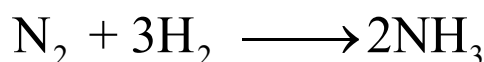
$$k = 0.061 \text{ s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤٢-١)

يتم التفاعل التالي :



برتبة تفاعل تساوي صفر.

احسب قيمة (k) إذا كانت سرعة التفاعل (rate = 0.3 mol/L s).

الحل

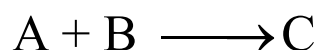
$$\text{rate} = k [\text{N}_2]^0 [\text{H}_2]^0$$

$$0.3 \text{ mol/Ls} = k \times (1) \times (1)$$

$$k = 0.3 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

مثال (٤٣-١)

حسب التفاعل التالي :



فإذا كانت رتبة التفاعل للمادة (A) من الدرجة الأولى وللمادة (B)

من الدرجة الثانية فأوجد قانون سرعة التفاعل وما رتبة التفاعل

الكلية؟

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

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

وبالتالي فإن رتبة التفاعل الكلية من الرتبة الثالثة.

مثال (٤٤-١)

حسب التفاعل التالي :



ومن التجربة تبين أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k[A]$$

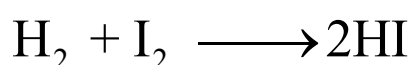
فأوجد رتبة التفاعل للمادة A، ورتبة التفاعل الكلية.

الحل

رتبة التفاعل للمادة A = 1، وبالتالي فإن رتبة التفاعل الكلية = 1

مثال (٤٥-١)

حسب التفاعل التالي :



ومن التجربة تبين أن قانون سرعة التفاعل هو :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate} = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

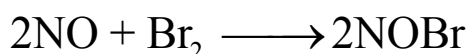
فأوجد رتبة التفاعل للمواد المتفاعلة، ورتبة التفاعل الكلية.

الحل

رتبة التفاعل للمادة (H_2) تساوي (1)، ورتبة التفاعل للمادة (I_2) تساوي (1)، ورتبة التفاعل الكلية تساوي (2).

مثال (١-٤٦)

حسب التفاعل التالي :



ومن التجربة تبين أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$$

فأوجد رتبة التفاعل للمواد المتفاعلة، ورتبة التفاعل الكلية.

الحل

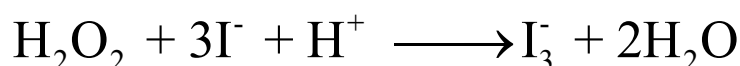
الرتبة		
رتبة التفاعل	رتبة Br_2	رتبة NO
$2 + 1 = 3$	1	2

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٤٧)

حسب التفاعل التالي :



ومن التجربة تبين أن قانون سرعة هو :

$$\text{rate} = k [\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

فأوجد رتبة التفاعل للمواد المتفاعلة، ورتبة التفاعل الكلية.

الحل

الرتبة			
H_2O_2	I^-	H^+	التفاعل
1	1	0	$1 + 1 = 2$

مثال (١-٤٨)

حسب التفاعل التالي :



فإذا كانت رتبة التفاعل هي الأولى لكل من المواد المتفاعلة فأجب

عما يلي :

(١) اكتب معادلة معدل سرعة التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(٢) أكتب قانون سرعة التفاعل

(٣) ما رتبة التفاعل الكلية.

الحل

(١) معادلة معدل سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Br}^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}^+]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

(٢) قانون سرعة التفاعل :

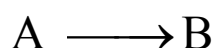
$$\text{rate} = k [\text{Br}^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]$$

(٣) رتبة التفاعل :

$$1 + 1 + 1 = 3$$

مثال (١-٤٩)

إذا كان لدينا التفاعل التالي :



وعند مضاعفة التركيز تتضاعف سرعة التفاعل، فكم تصبح رتبة التفاعل للمادة (A).

الحل

نفرض أن قانون سرعة التفاعل قبل مضاعفة التركيز :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate} = k [A]^x$$

ويكون القانون بعد مضاعفة التركيز :

$$2 \text{ rate} = k (2[A]^x)$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى نحصل على :

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2)^x [A]^x}{k [A]^x}$$

$$2 = 2^x$$

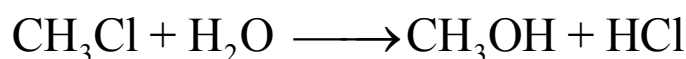
$$x = 1$$

وبالتالي فرتبة التفاعل للمادة (A) هي الرتبة الأولى، ويصبح قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]$$

مثال (١-٥٠)

حسب التفاعل التالي :



فإذا علمت أن سرعة التفاعل تتضاعف مرتين عند مضاعفة تركيز (CH₃Cl) مرتين، كما تتضاعف السرعة أربع مرات عند مضاعفة تركيز (H₂O) مرتين.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(١) احسب رتبة التفاعل لكل من المادتين (CH_3Cl , H_2O)

(٢) أكتب قانون سرعة التفاعل

(٣) عندما يكون تركيز $[\text{CH}_3\text{Cl}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0.2 \text{ mol/L}$

احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل إذا كانت سرعة التفاعل تساوي (1.5 mol/L s) .

الحل

نفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y$$

بما أن سرعة التفاعل تتضاعف مرتين عند مضاعفة تركيز

(CH_3Cl) مرتين فإنه يمكن حساب رتبة (CH_3Cl) كما يلي :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y$$

$$2 \text{ rate} = k (2[\text{CH}_3\text{Cl}])^x [\text{H}_2\text{O}]^y$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2[\text{CH}_3\text{Cl}])^x [\text{H}_2\text{O}]^y}{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y}$$

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2)^x ([\text{CH}_3\text{Cl}])^x [\text{H}_2\text{O}]^y}{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y}$$

$$(2)^x = 2$$

$$x = 1$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبما أن السرعة تتضاعف أربع مرات عند مضاعفة تركيز (H₂O) مرتين فإن :

$$\frac{4 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x (2[\text{H}_2\text{O}]^y)}{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y}$$

$$\frac{4 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k[\text{CH}_3\text{Cl}]^x (2)^y ([\text{H}_2\text{O}]^y)}{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y}$$

$$(2)^y = 4$$

$$y = 2$$

وبالتالي فالتفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للمادة (CH₃Cl) ومن الرتبة الثانية للمادة (H₂O).

والرتبة الكلية للتفاعل هي الثالثة (3 = 1 + 2).

(٢) وفقاً لإجابة الفقرة (١) السابقة فإن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]^2$$

(٣) حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$1.5 \text{ mol/L s} = k (0.2) (0.2)^2$$

$$k = \frac{1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.2) (0.2)^2 \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}}$$

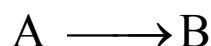
$$k = 187.5 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٥١)

حسب التفاعل التالي :



فإذا كان تركيز المادة (A) يساوي (0.2 mol/L) وسرعة التفاعل (0.04 mol/L. s) فاحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل ووحدته

عندما يكون التفاعل :

(١) من الرتبة صفر

(٢) من الرتبة الأولى

(٣) من الرتبة الثانية

(٤) من الرتبة الثالثة

الحل

$$1) \text{ rate} = k[A]^0 \Rightarrow \text{rate} = k = 0.04 \text{ mol/L s}$$

$$2) \text{ rate} = k[A]^1 \Rightarrow k = \frac{\text{rate}}{[A]} = \frac{0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0.2 \text{ mol L}^{-1}} = 0.2 \text{ s}^{-1}$$

$$3) \text{ rate} = k[A]^2 \Rightarrow k = \frac{\text{rate}}{[A]^2} = \frac{0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.2)^2 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}} = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

$$4) \text{ rate} = k[A]^3 \Rightarrow k = \frac{\text{rate}}{[A]^3} = \frac{0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.2)^3 \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}} = 5 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٥٢)

أوجد رتبة التفاعل الكلية، واحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل بين مادتين (A, B) تتفاعلان، فإذا كانت سرعة التفاعل هي :
 $(4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1})$ عند التراكيز (0.2 mol/L) لكل منهما، والرتبة هي الأولى لكل منهما أيضاً.

الحل

رتبة التفاعل الكلية هي الثانية $(1 + 1 = 2)$
 وقانون سرعة التفاعل الذي يمكن منه حساب ثابت سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k[A].[B]$$

$$k = \frac{\text{rate}}{[A][B]}$$

$$k = \frac{4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{(0.2 \times 0.2) \text{ mol}^2 \text{ L}^2}$$

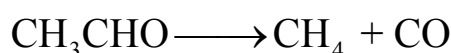
$$k = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٥٣)

وجد عملياً أن رتبة التفاعل التالي هي الثانية :



وأن معدل سرعة التفاعل $(0.18 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$ حينما يكون تركيز

الأسيتالدهيد يساوي (0.1 mol L^{-1})

(١) أكتب قانون سرعة التفاعل

(٢) أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل.

الحل

(١) قانون سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

(٢) قيمة ثابت سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2}$$

$$k = \frac{0.18 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.1)^2 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}$$

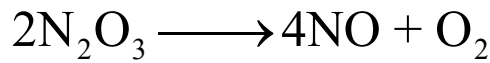
$$k = 18 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٥٤)

أجري التفاعل التالي :



فكانت النتائج التالية :

Exp.	1	2	3
$[\text{N}_2\text{O}_3]$ mol/L	0.1	0.2	0.05
rate mol/L s	4×10^{-2}	8×10^{-2}	2×10^{-2}

(١) حدد رتبة التفاعل

(٢) أكتب قانون سرعة التفاعل

(٣) احسب قيمة k

(٤) إذا أصبح تركيز $[\text{N}_2\text{O}_3] = 0.5 \text{ mol/L}$

فاحسب سرعة التفاعل.

الحل

(١) نفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_3]^x$$

$$(\text{rate})_1 = k [\text{N}_2\text{O}_3]_1^x \Rightarrow 4 \times 10^{-2} = k(0.1)^x$$

$$(\text{rate})_2 = k [\text{N}_2\text{O}_3]_2^x \Rightarrow 8 \times 10^{-2} = k(0.2)^x$$

$$\frac{8 \times 10^{-2}}{4 \times 10^{-2}} = \frac{k(0.2)^x}{k(0.1)^x}$$

$$2 = (2)^x$$

$$\log 2 = \log (2)^x$$

$$\log 2 = x \log (2)$$

$$x = \frac{\log 2}{\log 2}$$

$$x = 1$$

وبالتالي فإن رتبة التفاعل هي الأولى.

(٢) قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_3]$$

(٣) حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_3]$$

$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{N}_2\text{O}_3]}$$

$$k = \frac{(4 \times 10^{-2}) \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(0.1) \text{ mol L}^{-1}}$$

$$k = 0.4 \text{ s}^{-1}$$

(٤) حساب سرعة التفاعل عندما $[\text{N}_2\text{O}_3] = 0.5 \text{ mol/L}$

$$\text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_3]$$

$$\text{rate} = 0.4(0.5)$$

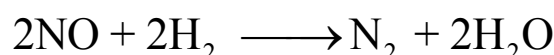
$$\text{rate} = 0.2 \text{ mol/L s}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٥٥)

من المعلومات التجريبية للتفاعل التالي :



تم الحصول على النتائج التالية :

Exp.	1	2	3
[NO]	5×10^{-3}	15×10^{-3}	15×10^{-3}
[H ₂]	2.5×10^{-3}	2.5×10^{-3}	10×10^{-3}
Rate (Ms ⁻¹)	3×10^{-5}	9×10^{-5}	3.6×10^{-4}

أكتب قانون سرعة التفاعل واحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل (k)

الحل

لكي نوجد قانون سرعة التفاعل، نفرض أنه يساوي :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$$

نوجد أولاً رتبة التفاعل للمادة (NO) كما يلي :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$$

$$9 \times 10^{-5} = k(15 \times 10^{-3})^x \cdot (2.5 \times 10^{-3})^y$$

$$3 \times 10^{-5} = k(5 \times 10^{-3})^x \cdot (2.5 \times 10^{-3})^y$$

$$\frac{9 \times 10^{-5}}{3 \times 10^{-5}} = \frac{k(15 \times 10^{-3})^x \cdot (2.5 \times 10^{-3})^y}{k(5 \times 10^{-3})^x \cdot (2.5 \times 10^{-3})^y}$$

$$3 = \left(\frac{15 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-3}} \right)^x \Rightarrow 3 = (3)^x$$

$$\log 3 = \log (3)^x \Rightarrow \log 3 = x \log (3)$$

$$x = \frac{\log 3}{\log 3} = 1$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

إذا رتبة التفاعل للمادة (NO) من الرتبة الأولى.

• والآن نوجد رتبة التفاعل للمادة (H₂) من التجربتين (2) و (3) :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$$

$$3.6 \times 10^{-4} = k (15 \times 10^{-3})^x \cdot (10 \times 10^{-3})^y$$

$$9 \times 10^{-5} = k (15 \times 10^{-3})^x \cdot (2.5 \times 10^{-3})^y$$

$$\frac{3.6 \times 10^{-4}}{9 \times 10^{-5}} = \frac{k (15 \times 10^{-3})^x \cdot (10 \times 10^{-3})^y}{k (15 \times 10^{-3})^x \cdot (2.5 \times 10^{-3})^y}$$

$$4 = \left(\frac{10 \times 10^{-3}}{2.5 \times 10^{-3}} \right)^y$$

$$4 = (4)^y$$

$$\log 4 = \log (4)^y$$

$$\log 4 = y \log 4$$

$$y = \frac{\log 4}{\log 4}$$

$$y = 1$$

وبالتالي فرتبة التفاعل الكلية هي :

$$1 + 1 = 2$$

وبالتالي فقانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{NO}] \cdot [\text{H}_2]$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولحساب قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) نعوض بقيم أحد التجارب ولتكن التجربة (1) :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$$

$$3 \times 10^{-5} = k (5 \times 10^{-3}) (2.5 \times 10^{-3})$$

$$k = \frac{3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(5 \times 10^{-3}) (2.5 \times 10^{-3}) \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}$$

$$k = 2.4 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

$$k = 2.4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مثال (١-٥٦)

النتائج التالية لسرعات التفاعل عند تراكيز مختلفة :

Exp.	1	2	3
[A]	0.2	0.2	0.4
[B]	0.12	0.24	0.12
rate mol L ⁻¹ s ⁻¹	2 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³	8 × 10 ⁻³

(١) احسب رتبة التفاعل لكل من (A) و (B) المتفاعلتين.

(٢) اكتب قانون سرعة التفاعل واحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل (k). وبين وحدته.

الحل

نفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{A}]^x \cdot [\text{B}]^y$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن الجدول السابق نأخذ تركيزين مختلفين للمادة (A) مع ثبات تركيز المادة (B) وليكن التجربتين (1, 3) :

$$\text{rate} = k [A]^x \cdot [B]^y$$

$$8 \times 10^{-3} = k (0.12)^x \cdot (0.4)^y \dots\dots\dots(1)$$

$$2 \times 10^{-3} = k (0.12)^x \cdot (0.2)^y \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{8 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} = \frac{k (0.12)^x \cdot (0.4)^y}{k (0.12)^x \cdot (0.2)^y}$$

$$4 = \left(\frac{0.4}{0.2} \right)^x$$

$$4 = (2)^x$$

$$\log 4 = \log (2)^x$$

$$\log 4 = x \log (2)$$

$$x = \frac{\log (4)}{\log (2)}$$

$$x = 2$$

إذا فالتفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة للمادة (A).

• ولإيجاد رتبة التفاعل في المادة (B) نتبع نفس الخطوات كما

يلي:

بأخذ تجربتين يتغير فيها تركيز المادة (B) بينما يثبت فيها تركيز المادة (A) وهي التجربتان (1, 2) :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate} = k [A]^x \cdot [B]^y$$

$$4 \times 10^{-3} = k (0.2)^x \cdot (0.24)^y \dots\dots\dots(1)$$

$$2 \times 10^{-3} = k (0.2)^x \cdot (0.12)^y \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{4 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} = \frac{k (0.2)^x \cdot (0.24)^y}{k (0.2)^x \cdot (0.12)^y}$$

$$2 = \left(\frac{0.24}{0.12} \right)^y$$

$$2 = (2)^y$$

$$\log 2 = \log (2)^y$$

$$\log 2 = y \log (2)$$

$$y = \frac{\log (2)}{\log (2)}$$

$$y = 1$$

وبالتالي فالتفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للمادة (B).

● رتبة التفاعل الكلية :

$$2 + 1 = 3$$

● وبالتالي فقانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]^2 \cdot [B]$$

ولحساب قيمة ثابت سرعة التفاعل نعوض في التجربة الأولى مثلاً :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate} = k [A]^2 \cdot [B]$$

$$2 \times 10^{-3} = k (0.2)^2 \cdot (0.12)$$

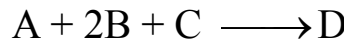
$$k = \frac{(2 \times 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.2)^2 \cdot (0.12) \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}}$$

$$k = 0.417 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$k = 0.417 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

مثال (١-٥٧)

حسب التفاعل التالي :



ونتيجة للتجارب العملية ظهرت النتائج التالية :

Exp.	1	2	3	4
[A]	0.1	0.1	0.2	0.1
[B]	0.1	0.2	0.1	0.2
[C]	0.1	0.1	0.1	0.2
rate mol/L s	0.028	0.028	0.057	0.114

أكتب قانون سرعة التفاعل، ثم أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل.

الحل

لإيجاد قانون سرعة التفاعل لا بد من إيجاد رتبة التفاعل لكل مادة من المواد المتفاعلة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

والصورة العامة لقانون سرعة التفاعل $(A + 2B + C \longrightarrow D)$ هي :

$$\text{rate} = k [A]^x \cdot [B]^y \cdot [C]^z$$

بالتطبيق في التجربتين الأولى والثالثة والتي يتغير فيها تركيز (A) ويثبت فيها تركيز (B, C)

$$\text{rate} = k [A]^x \cdot [B]^y \cdot [C]^z$$

$$0.057 = k (0.2)^x (0.1)^y \cdot (0.1)^z$$

$$0.028 = k (0.1)^x (0.1)^y \cdot (0.1)^z$$

$$\frac{0.057}{0.028} = \frac{k (0.2)^x (0.1)^y \cdot (0.1)^z}{k (0.1)^x (0.1)^y \cdot (0.1)^z}$$

$$2.036 = \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^x$$

$$2.036 = (2)^x$$

$$\log 2.036 = \log (2)^x$$

$$\log 2.036 = x \log (2)$$

$$x = \frac{\log 2.036}{\log (2)}$$

$$x = 1.026$$

إذا التفاعل من الرتبة الأولى للمادة (A)

حساب رتبة التفاعل
للمادة (A)

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

بالتطبيق في التجربتين الأولى والثانية والتي يتغير فيها تركيز (B) ويثبت فيها تركيز (A, C)

$$\text{rate} = k [A]^x \cdot [B]^y \cdot [C]^z$$

$$0.028 = k (0.1)^x (0.2)^y \cdot (0.1)^z$$

$$0.028 = k (0.1)^x (0.1)^y \cdot (0.1)^z$$

$$\frac{0.028}{0.028} = \frac{k (0.1)^x (0.2)^y \cdot (0.1)^z}{k (0.1)^x (0.1)^y \cdot (0.1)^z}$$

$$1 = \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^y$$

$$1 = (2)^y$$

$$\log 1 = \log (2)^y$$

$$\log 1 = y \log (2)$$

$$y = \frac{\log 1}{\log (2)}$$

$$y = 0$$

إذا التفاعل من الرتبة صفر بالنسبة للمادة (B).

حساب رتبة التفاعل
للمادة (B)

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

بالتطبيق في التجريبتين الثانية والرابعة والتي يتغير فيها تركيز (C) ويثبت فيها تركيز (A, B)

$$\text{rate} = k [A]^x \cdot [B]^y \cdot [C]^z$$

$$0.114 = k (0.1)^x (0.2)^y \cdot (0.2)^z$$

$$0.028 = k (0.1)^x (0.2)^y \cdot (0.1)^z$$

$$\frac{0.114}{0.028} = \frac{k (0.1)^x (0.2)^y \cdot (0.2)^z}{k (0.1)^x (0.2)^y \cdot (0.1)^z}$$

$$4.071 = \frac{k (0.1)^x (0.2)^y \cdot (0.2)^z}{k (0.1)^x (0.2)^y \cdot (0.1)^z}$$

$$4.071 = \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^z$$

$$4.071 = (2)^z$$

$$\log 4.071 = \log (2)^z$$

$$\log 4.071 = z \log (2)$$

$$z = \frac{\log 4.071}{\log (2)}$$

$$z \approx 2$$

وبالتالي فالتفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة للمادة (C)

حساب رتبة التفاعل
للمادة (C)

وبالتالي فالرتبة الكلية للتفاعل هي :

$$1 + 0 + 2 = 3$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويكون قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]^1 . [B]^0 [C]^2$$

$$\text{rate} = k [A]^1 . [C]^2$$

ولحساب ثابت سرعة التفاعل نعوض بقيم إحدى التجارب في قانون

سرعة التفاعل ولتكن التجربة (1) مثلاً :

$$\text{rate} = k [A]^1 . [B]^0 [C]^2$$

$$0.028 = k (0.1) \times (0.1)^0 \times (0.1)^2$$

$$0.028 = k (0.1) \times (0.1)^2$$

$$k = \frac{0.028}{(0.1) \times (0.1)^2}$$

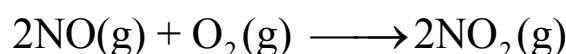
$$k = \frac{0.028 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.1) \times (0.1)^2 \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}}$$

$$k = 28 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$k = 28 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

مثال (١-٥٨)

أوجد قانون سرعة التفاعل للتفاعل الآتي :



الذي يحدث عند درجة حرارة (25 °C) مستعيناً بالمعلومات

الواردة في الجدول الآتي :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

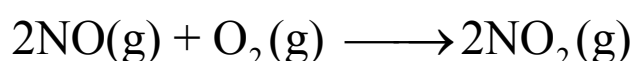
Experiment	التركيز الابتدائي Initial concentration (mol dm ⁻³)		معدل السرعة الابتدائي Initial rate (mol dm ⁻³ s ⁻¹)
	NO	O ₂	
1	0.001	0.001	7×10^{-6}
2	0.001	0.002	14×10^{-6}
3	0.001	0.003	21×10^{-6}
4	0.002	0.003	84×10^{-6}
5	0.003	0.003	189×10^{-6}

(ب) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل.

(ج) حدد رتبة التفاعل الكلية.

الحل

نظراً لأننا لا نعرف رتب المواد الداخلة في التفاعل :



فسنفرض أن قانون سرعة التفاعل :

$$\text{Rate} = k [\text{NO}]^x [\text{O}_2]^y$$

وبمقارنة التجربتين (١ ، ٢) في الجدول :

Experiment	Initial concentration (mol dm ⁻³)		Initial rate (mol dm ⁻³ s ⁻¹)
	NO	O ₂	
1	0.001	0.001	7×10^{-6}
2	0.001	0.002	14×10^{-6}

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

نجد أن السرعة الابتدائية قد تغيرت عندما تغير تركيز الأكسجين من (0.001 M) إلى (0.002 M) مع بقاء تركيز (NO) ثابتاً لذلك نستطيع أن نكتب :

$$\text{Rate} = k [\text{NO}]^x [\text{O}_2]^y$$

$$7 \times 10^{-6} = k(1 \times 10^{-3})^x (1 \times 10^{-3})^y$$

$$14 \times 10^{-6} = k(1 \times 10^{-3})^x (2 \times 10^{-3})^y$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى نحصل على :

$$\frac{14 \times 10^{-6}}{7 \times 10^{-6}} = \frac{k(1 \times 10^{-3})^x (2 \times 10^{-3})^y}{k(1 \times 10^{-3})^x (1 \times 10^{-3})^y}$$

$$2 = \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right)^y$$

$$\log 2 = \log \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right)^y$$

$$\log 2 = y \log \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right)$$

$$y = \frac{\log 2}{\log \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right)}$$

$$y = 1$$

وهذا يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للأكسجين.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالمثل إذا قارنا التجربتين (3) و (4) :

Experiment	Initial concentration (mol dm ⁻³)		Initial rate (mol dm ⁻³ s ⁻¹)
	NO	O ₂	
3	0.001	0.003	21×10^{-6}
4	0.002	0.003	84×10^{-6}

نجد أن السرعة الابتدائية قد تغيرت عندما تغير تركيز (NO) مع بقاء تركيز الأكسجين ثابتاً لذلك نستطيع أن نكتب :

$$\text{Rate} = k [\text{NO}]^x [\text{O}_2]^y$$

$$21 \times 10^{-6} = k(1 \times 10^{-3})^x (3 \times 10^{-3})^y$$

$$84 \times 10^{-6} = k(2 \times 10^{-3})^x (3 \times 10^{-3})^y$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى نحصل على :

$$\text{Rate} = k [\text{NO}]^x [\text{O}_2]^y$$

$$\frac{84 \times 10^{-6}}{21 \times 10^{-6}} = \frac{k(2 \times 10^{-3})^x (3 \times 10^{-3})^y}{k(1 \times 10^{-3})^x (3 \times 10^{-3})^y}$$

$$4 = \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right)^x$$

$$\log 4 = \log \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right)^x$$

$$\log 4 = x \log \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right)$$

$$x = \frac{\log 4}{\log \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right)}$$

$$x = 2$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإن رتبة التفاعل بالنسبة للمادة (A) هي من الثانية.

مما سبق يكون سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{Rate} = k [\text{NO}]^x [\text{O}_2]^y$$

$$\text{Rate} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]^1$$

(ب) حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل :

يمكن حساب قيمة (k) من أي تجربة في الجدول السابق حيث يجب الحصول على قيمة ثابتة في كل حالة.

من التجربة (1) نجد أن :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]^1$$

$$7 \times 10^{-6} = k (1 \times 10^{-3})^2 (1 \times 10^{-3})$$

$$k = \frac{7 \times 10^{-6}}{(1 \times 10^{-3})^2 (1 \times 10^{-3})}$$

$$k = 7 \times 10^3 (\text{dm}^3)^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

(ج) حساب رتبة التفاعل الكلية :

$$n = 2 + 1 = 3$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٥٩)

حسب التفاعل التالي :



فإذا كان قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]^2 [C]$$

فأوجد رتبة التفاعل لكل مادة على حدة، ثم أوجد رتبة التفاعل الكلية.

الحل

رتبة التفاعل الكلية	رتبة التفاعل للمادة			قانون سرعة التفاعل
	C	B	A	
3	1	0	2	$\text{rate} = k [A]^2 [C]$

ملحوظة :

لأن رتبة التفاعل للمادة (B) يساوي صفراً فإن هذا يعني أن زيادة تركيزها أو نقصانها لن يؤثر على سرعة التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٦١)

ما رتبة التفاعل لكل مادة متفاعلة، واحسب رتبة التفاعل الكلية للتفاعلات التالية ، والتي تم كتابة قوانين سرعاتها :

$$1) \text{ rate} = k [A]^0$$

$$2) \text{ rate} = k [A]^0 [B]$$

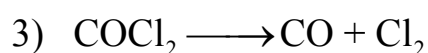
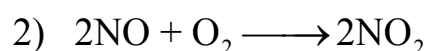
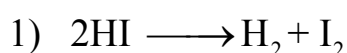
$$3) \text{ rate} = k [A]^1 [B]^2$$

الحل

رتبة التفاعل الكلية	رتبة التفاعل للمادة		قانون سرعة التفاعل
	المادة (B)	المادة (A)	
0	--	0	$\text{rate} = k [A]^0$
1	1	0	$\text{rate} = k [A]^0 [B]$
3	2	1	$\text{rate} = k [A]^1 [B]^2$

مثال (١-٦١)

على فرض أن التفاعلات التالية تحصل مباشرة وبخطوة واحدة، ما قانون سرعة التفاعل والدرجة (الرتبة) لكل منها.



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

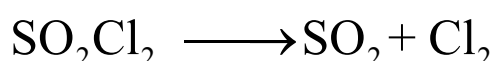
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الرتبة	قانون سرعة التفاعل	التفاعل
2	$\text{rate} = [\text{HI}]^2$	$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$
3	$\text{rate} = [\text{NO}]^2[\text{O}_2]$	$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$
1	$\text{rate} = [\text{COCl}_2]$	$\text{COCl}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$

مثال (٦٢-١)

التفاعل التالي من الرتبة الأولى :



(١) أكتب قانون سرعة التفاعل

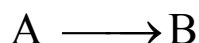
(٢) ما وحدة ثابت سرعة التفاعل.

الحل

وحدة ثابت سرعة التفاعل	قانون سرعة التفاعل	تفاعل الرتبة الأولى
$k = \frac{\text{rate}}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]} = \frac{\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$	$\text{rate} = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$

مثال (٦٣-١)

حسب التفاعل التالي :



فإذا كان تركيز المادة (A) يساوي (0.2 mol L^{-1}) وسرعة

التفاعل تساوي $(\text{rate} = 0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$ فاحسب قيمة ثابت

سرعة التفاعل ووحدته عندما يكون التفاعل :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(١) من الرتبة صفر

(٢) من الرتبة الأولى

(٣) من الرتبة الثانية

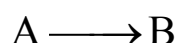
(٤) من الرتبة الثالثة

الحل

الرتبة	قيمة ثابت سرعة التفاعل ووحدته
صفر	$\text{rate} = k [A]^0$ $k = 0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
الأولى	$\text{rate} = k [A]$ $k = \frac{\text{rate}}{[A]} = \frac{0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}{0.2 \text{ mol L}^{-1}} = 0.2 \text{ s}^{-1}$
الثانية	$\text{rate} = k [A]^2$ $k = \frac{\text{rate}}{[A]^2} = \frac{0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}{(0.2 \text{ mol L}^{-1})^2} = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
الثالثة	$\text{rate} = k [A]^3$ $k = \frac{\text{rate}}{[A]^3} = \frac{0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}{(0.2 \text{ mol L}^{-1})^3} = 5 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$

مثال (١-٦٤)

إذا كان لدينا التفاعل التالي :



وعند مضاعفة التركيز مرتين سوف تتضاعف سرعة التفاعل

مرتين، فما رتبة التفاعل للمادة A ؟

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

نفترض أن قانون سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = k [A]^x$$

وعند مضافة التركيز تتضاعف سرعة التفاعل مرتين وتصبح على الصورة :

$$2\text{rate} = k (2[A])^x$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2[A])^x}{k [A]^x}$$

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2)^x \times [A]^x}{k [A]^x}$$

$$2 = 2^x$$

$$\log 2 = x \log 2$$

$$x = \frac{\log 2}{\log 2}$$

$$x = 1$$

وبالتالي فإن رتبة التفاعل للمادة (A) من الدرجة الأولى، وبالتالي فإن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]$$

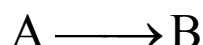
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

نستنتج أنه عندما يؤدي مضاعفة التركيز لمادة ما الى مضاعفة سرعة التفاعل فإن رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة من الدرجة الأولى.

مثال (١-٦٥)

إذا كان لدينا التفاعل التالي :



وعند مضاعفة التركيز مرتين سوف تتضاعف سرعة التفاعل أربع مرات، فما رتبة التفاعل للمادة (A)؟

الحل

نفترض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]^x$$

عند مضاعفة التركيز للمادة (A) مرتين تتضاعف سرعة التفاعل أربع مرات ويصبح قانون سرعة التفاعل :

$$4 \text{ rate} = k (2[A])^x$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{4 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2[A])^x}{k [A]^x}$$

$$\frac{4 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2)^x [A]^x}{k [A]^x}$$

$$4 = (2)^x$$

$$\log 4 = \log (2)^x$$

$$\log 4 = x \log (2)$$

$$x = \frac{\log 4}{\log 2} = 2$$

وبالتالي فإن رتبة التفاعل للمادة (A) من الرتبة الثانية.

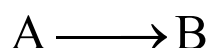
نستنتج أنه عندما يؤدي مضاعفة التركيز لمادة ما الى مضاعفة

سرعة التفاعل أربع مرات فإن رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة

من الدرجة الثانية.

مثال (١-٦٦)

إذا كان لدينا التفاعل التالي :



وعند مضاعفة التركيز مرتين تضاعفت سرعة التفاعل ثمان

مرات، فما رتبة التفاعل للمادة (A).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

نفترض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]^x$$

عند مضاعفة التركيز للمادة (A) مرتين تتضاعف سرعة التفاعل ٨ مرات ويصبح قانون سرعة التفاعل :

$$8 \text{ rate} = k (2[A])^x$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

$$\frac{8 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2[A])^x}{k [A]^x}$$

$$8 = \frac{2^x [A]^x}{[A]^x}$$

$$8 = 2^x$$

$$\log 8 = \log 2^x$$

$$\log 8 = x \log 2$$

$$x = \frac{\log 8}{\log 2}$$

$$x = 3$$

وبالتالي فإن رتبة التفاعل للمادة (A) من الرتبة الثالثة.

نستنتج أنه عندما يؤدي مضاعفة التركيز لمادة ما الى مضاعفة

سرعة التفاعل ثمان مرات فإن رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة

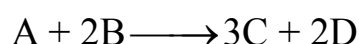
من الدرجة الثالثة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٦٧)

إذا كان لدينا التفاعل التالي :



إذا علمت أن سرعة التفاعل تتضاعف مرتين عند مضاعفة تركيز (A) مرتين، وتتضاعف السرعة تسع مرات عند مضاعفة تركيز (B) ثلاث مرات.

(١) ما رتبة التفاعل لكل من المواد المتفاعلة (A, B)

(٢) أكتب قانون سرعة التفاعل.

(٣) إذا بلغت سرعة التفاعل $(2.4 \times 10^{-3} \text{ M/s})$ عندما كان تركيز (A) يساوي (0.1 M) وتركيز (B) يساوي (0.2 M) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل وبين وحدته.

(٤) كم تكون سرعة التفاعل عندما يصبح تركيز (A) يساوي (0.02 M) وتركيز (B) يساوي (0.03 M) .

الحل

نفرض أن قانون السرعة للتفاعل $(A + 2B \longrightarrow 3C + 2D)$ هو :

$$\text{rate} = k [A]^x [B]^y$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبما أن السرعة تتضاعف مرتين عندما مضاعفة تركيز (A) فإن قانون سرعة التفاعل يصبح :

$$2 \text{ rate} = k (2[A])^x [B]^y$$

ولإيجاد رتبة التفاعل في المادة (A) نقسم المعادلة الثانية
 $(2 \text{ rate} = k (2[A])^x [B]^y)$ على المعادلة الأولى
 $:(\text{rate} = k [A]^x [B]^y)$

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2[A])^x [B]^y}{k [A]^x [B]^y}$$

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2)^x [A]^x [B]^y}{k [A]^x [B]^y}$$

$$2 = (2)^x$$

$$\log 2 = \log (2)^x$$

$$\log 2 = x \log 2$$

$$x = \frac{\log 2}{\log 2} = 1$$

وبالتالي فإن رتبة التفاعل للمادة (A) هي الرتبة الأولى.

● ولإيجاد رتبة التفاعل للمادة (B) نفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]^x [B]^y$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند مضاعفة تركيز (B) ثلاث مرات تتضاعف سرعة التفاعل تسع مرات وبالتالي فإن قانون سرعة التفاعل يصبح :

$$9 \text{ rate} = k [A]^x (3[B])^y$$

وبقسمة المعادلة $(9 \text{ rate} = k [A]^x (3[B])^y)$ على المعادلة

$(\text{rate} = k [A]^x [B]^y)$ نحصل على :

$$\frac{9 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k [A]^x (3[B])^y}{k [A]^x [B]^y}$$

$$\frac{9 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k [A]^x (3)^y [B]^y}{k [A]^x [B]^y}$$

$$9 = (3)^y$$

$$\log 9 = \log 3^y$$

$$\log 9 = y \log 3$$

$$y = \frac{\log 9}{\log 3}$$

$$y = 2$$

إذا رتبة التفاعل للمادة (B) هي الثانية.

ورتبة التفاعل الكلية :

$$n = x + y$$

$$n = 1 + 2 = 3$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(٢) قانون سرعة التفاعل هو :

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

(٣) حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل عندما :

(rate = $2.4 \times 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$) و ($[A] = 0.1 \text{ M}$, $[B] = 0.2 \text{ M}$) :

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

$$k = \frac{\text{rate}}{[A][B]^2}$$

$$k = \frac{2.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.1 \text{ mol L}^{-1}) \times (0.2 \text{ mol L}^{-1})^2}$$

$$k = 0.6 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

(٤) عندما ($[A] = 0.02 \text{ M}$, $[B] = 0.03$) فإن سرعة التفاعل

تصبح :

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

$$\text{rate} = (0.6 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) \times (0.02 \text{ mol L}^{-1}) \times (0.03 \text{ mol L}^{-1})^2$$

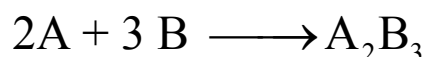
$$\text{rate} = 1.08 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٦٨-١)

إذا كان لدينا التفاعل التالي :



وجد أن مضاعفة تركيز (A) ثلاث مرات أدت الى مضاعفة سرعة التفاعل ثلاث مرات، وأن مضاعفة تركيز كل من (A, B) معاً بمقدار مرتين لكل منهما تؤدي الى مضاعفة سرعة التفاعل بمقدار ثمان مرات. أكتب قانون سرعة التفاعل.

الحل

نوجد أولاً رتب التفاعل لكل مادة كما يلي :

رتبة التفاعل للمادة (A) :

نفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]^x [B]^y$$

ومن السؤال فإن مضاعفة تركيز (A) ثلاث مرات يؤدي الى مضاعفة سرعة التفاعل ثلاث مرات، وبالتالي فإن قانون سرعة التفاعل يصبح :

$$3 \text{ rate} = k (3[A])^x [B]^y$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبقسمة المعادلة ($3 \text{ rate} = k (3[A])^x [B]^y$) على

($\text{rate} = k [A]^x [B]^y$) نحصل على :

$$\frac{3 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (3[A])^x [B]^y}{k [A]^x [B]^y}$$

$$\frac{3 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (3)^x [A]^x [B]^y}{k [A]^x [B]^y}$$

$$3 = 3^x$$

$$\log 3 = \log 3^x$$

$$x = \frac{\log 3}{\log 3}$$

$$x = 1$$

وبالتالي فإن رتبة التفاعل للماد (A) هي الأولى.

والآن نحسب رتبة التفاعل للمادة (B) كما يلي :

قانون سرعة التفاعل بعد حساب رتبة (A) في الفقرة السابقة :

$$\text{rate} = k [A][B]^y$$

ومن السؤال فإن مضاعفة تركيز كل من (A, B) معاً بمقدار مرتين

لكل منهما تؤدي الى مضاعفة التفاعل بمقدار ثمان مرات، وبالتالي

فإن قانون سرعة التفاعل يصبح :

$$8 \text{ rate} = k (2[A])(2[B])^y$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبقسمة المعادلة الثانية $(8 \text{ rate} = k (2[A])(2[B]^y))$ على المعادلة الأولى $(\text{rate} = k [A][B]^y)$ نحصل على :

$$\frac{8 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2[A])(2[B]^y)}{k [A][B]^y}$$

$$\frac{8 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2)[A](2)^y [B]^y}{k [A][B]^y}$$

$$8 = (2)(2)^y$$

$$(2)^y = \frac{8}{2}$$

$$(2)^y = 4$$

$$\log (2)^y = \log 4$$

$$y \log 2 = \log 4$$

$$y = \frac{\log 4}{\log 2}$$

$$y = 2$$

وبالتالي فإن التفاعل من الرتبة الثانية للمادة (B) ، ويكون قانون سرعة التفاعل هو :

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

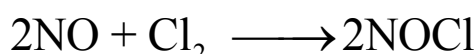
وتكون رتبة التفاعل هي الرتبة الثالثة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٦٩)

إذا كان لدينا التفاعل التالي :



وجد أن مضاعفة تركيز (Cl_2) مرتين أدت إلى مضاعفة سرعة التفاعل مرتين، وأن مضاعفة تركيز كل من (Cl_2 , NO) معاً بمقدار مرتين لكل منهما تؤدي إلى مضاعفة سرعة التفاعل بمقدار ثمان مرات. أكتب قانون سرعة التفاعل.

الحل

حساب رتبة التفاعل للمادة (Cl_2) :

نفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{Cl}_2]^y$$

وبما أن مضاعفة تركيز (Cl_2) مرتين تؤدي إلى مضاعفة سرعة التفاعل مرتين فيصبح قانون سرعة التفاعل هو :

$$2\text{rate} = k [\text{NO}]^x (2[\text{Cl}_2])^y$$

وبقسمة المعادلة ($2\text{rate} = k [\text{NO}]^x (2[\text{Cl}_2])^y$) على ($\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{Cl}_2]^y$)

نحصل على :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$(2 \text{ rate} = k [\text{NO}]^x (2[\text{Cl}_2])^y)$$

$$(\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{Cl}_2]^y)$$

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k [\text{NO}]^x \cdot (2[\text{Cl}_2])^y}{k [\text{NO}]^x \cdot [\text{Cl}_2]^y}$$

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k [\text{NO}]^x \cdot (2)^y [\text{Cl}_2]^y}{k [\text{NO}]^x \cdot [\text{Cl}_2]^y}$$

$$2 = (2)^y$$

$$\log 2 = \log (2)^y$$

$$\log 2 = y \log (2)$$

$$y = \frac{\log 2}{\log (2)}$$

$$y = 1$$

إذاً التفاعل من الرتبة الأولى في المادة (Cl_2) .

ثانياً : حساب رتبة التفاعل للمادة (NO) :

قانون سرعة التفاعل (بعد معرفة رتبة (Cl_2) هو :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{Cl}_2]$$

ويؤول هذا القانون عند مضاعفة تركيزي (Cl_2, NO) والتي ينتج

عنها مرتين مضاعفة سرعة التفاعل ثمان مرات :

$$8 \text{ rate} = k (2[\text{NO}])^x (2[\text{Cl}_2])$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبقسمة $(8 \text{ rate} = k (2[\text{NO}])^x (2[\text{Cl}_2]))$ على $(\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{Cl}_2])$

نحصل على :

$$\frac{8 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2[\text{NO}])^x (2[\text{Cl}_2])}{k [\text{NO}]^x [\text{Cl}_2]}$$

$$\frac{8 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2)^x [\text{NO}]^x (2) [\text{Cl}_2]}{k [\text{NO}]^x [\text{Cl}_2]}$$

$$8 = 2 \times (2)^x$$

$$(2)^x = \frac{8}{2}$$

$$(2)^x = 4$$

$$\log (2)^x = \log 4$$

$$x \log (2) = \log 4$$

$$x = \frac{\log 4}{\log (2)}$$

$$x = 2$$

إذا التفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة للمادة (NO).

وتكون رتبة التفاعل الكلي هي :

$$n = x + y$$

$$n = 2 + 1 = 3$$

ويكون قانون سرعة التفاعل هو :

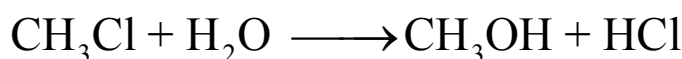
$$\text{rate} = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٧٠)

حسب التفاعل التالي :



فإذا علمت أن سرعة التفاعل تتضاعف مرتين عند مضاعفة تركيز (CH_3Cl) مرتين، كما تتضاعف السرعة أربع مرات عند مضاعفة (H_2O) مرتين.

(١) احسب رتبة التفاعل لكل من المادتين $(\text{CH}_3\text{Cl}, \text{H}_2\text{O})$

(٢) أكتب قانون سرعة التفاعل.

(٣) إذا كانت سرعة التفاعل تساوي (1.5 mol/L s) عندما يكون :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0.2 \text{ mol/L}, [\text{CH}_3\text{Cl}] = 0.2 \text{ mol/L}$$

احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل.

الحل

نفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y$$

وعند مضاعفة تركيز (CH_3Cl) مرتين تتضاعف سرعة التفاعل

(rate) مرتين، فيصبح قانون سرعة التفاعل :

$$2 \text{ rate} = k (2[\text{CH}_3\text{Cl}])^x [\text{H}_2\text{O}]^y$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند قسمة $(2 \text{ rate} = k (2[\text{CH}_3\text{Cl}])^x [\text{H}_2\text{O}]^y)$ على $(\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y)$

نحصل على :

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2[\text{CH}_3\text{Cl}])^x [\text{H}_2\text{O}]^y}{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y}$$

$$\frac{2 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k (2)^x ([\text{CH}_3\text{Cl}])^x [\text{H}_2\text{O}]^y}{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y}$$

$$2 = (2)^x$$

$$\log 2 = \log (2)^x$$

$$\log 2 = x \log (2)$$

$$x = \frac{\log 2}{\log (2)}$$

$$x = 1$$

وعند مضاعفة تركيز (H_2O) مرتين تتضاعف السرعة أربع مرات

فيصبح قانون سرعة التفاعل $(\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y)$

كالتالي:

$$(2 \text{ rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x (2[\text{H}_2\text{O}]^y))$$

وبقسمة $(2 \text{ rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x (2[\text{H}_2\text{O}]^y))$ على $(\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y)$

نحصل على :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{4 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x (2[\text{H}_2\text{O}]^y)}{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y}$$

$$\frac{4 \text{ rate}}{\text{rate}} = \frac{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x (2)^y [\text{H}_2\text{O}]^y}{k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y}$$

$$(2)^y = 4$$

$$\log (2)^y = \log 4$$

$$y \log 2 = \log 4$$

$$y = \frac{\log 4}{\log 2}$$

$$y = 2$$

(٢) وبالتالي فـقانون سرعة التفاعل ($\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$)

هو :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]^2$$

(٣) حساب ثابت سرعة التفاعل عندما :

(rate = ، ([H₂O] = 0.2 mol/L , [CH₃Cl] = 0.2 mol/L

: 1.5 mol/L s)

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$1.5 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1} = k (0.2 \text{ mol L}^{-1})(0.2 \text{ mol L}^{-1})^2$$

$$k = \frac{1.5 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(0.2 \text{ mol L}^{-1}) (0.2 \text{ mol L}^{-1})^2}$$

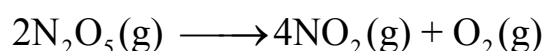
$$k = 187.5 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٧١)

حسب التفاعل التالي :



فكانت النتائج التالية :

EXP.	1	2	3
$[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ mol/L}$	2×10^{-4}	3×10^{-4}	4×10^{-4}
Rate mol/L s	1.8×10^{-2}	2.7×10^{-2}	3.6×10^{-2}

(١) حدد رتبة التفاعل

(٢) اكتب قانون سرعة التفاعل

(٣) احسب قيمة (k)

الحل

بفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_5]^x$$

وبالتعويض في هذا القانون بتجربتين ولتكن الأولى والثالثة :

$$1.8 \times 10^{-2} = k [2 \times 10^{-4}]^x$$

$$3.6 \times 10^{-2} = k [4 \times 10^{-4}]^x$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$1.8 \times 10^{-2} = k (2 \times 10^{-4})^x$$

$$3.6 \times 10^{-2} = k (4 \times 10^{-4})^x$$

$$\frac{3.6 \times 10^{-2}}{1.8 \times 10^{-2}} = \frac{k (4 \times 10^{-4})^x}{k (2 \times 10^{-4})^x}$$

$$\frac{3.6 \times 10^{-2}}{1.8 \times 10^{-2}} = \left(\frac{4 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-4}} \right)^x$$

$$2^x = 2$$

$$\log 2^x = \log 2$$

$$x \log 2 = \log 2$$

$$x = \frac{\log 2}{\log 2}$$

$$x = 1$$

وبالتالي فإن رتبة التفاعل من الدرجة الأولى.

٢) قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_5]^x$$

$$\Rightarrow \text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

٣) حساب قيمة (k) :

يمكن حساب قيمة (k) بالتعويض بأحد المعطيات في الجدول عن

سرعة التفاعل وتركيز (N₂O₅) ولناخذ مثلاً التجربة الثانية :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$2.7 \times 10^{-2} = k (3 \times 10^{-4})$$

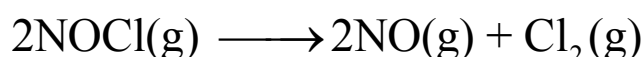
$$k = \frac{2.7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$$

$$k = 90 \text{ s}^{-1}$$

وسنحصل على نفس النتيجة فيما لو عوضنا بقيم التجارب الأخرى.

مثال (٧٢-١)

حسب التفاعل التالي :



فكانت النتائج التالية :

Exp.	1	2	3
$[\text{NOCl}] \text{ mol L}^{-1}$	0.2	0.4	0.6
$\text{Rate mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1.6×10^{-9}	6.4×10^{-9}	1.44×10^{-8}

(١) حدد رتبة التفاعل.

(٢) أكتب قانون سرعة التفاعل.

(٣) احسب قيمة (k)

(٤) إذا أصبح تركيز (NOCl) يساوي (0.5 mol L^{-1}) فاحسب

سرعة التفاعل

(٥) إذا زاد التركيز من (0.4) الى (0.49) فكم مرة سوف تتضاعف

سرعة التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

بفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k[\text{NOCl}]^x$$

يمكن أن نحدد رتبة التفاعل بقسمة سرعة التفاعل للتجربة الثانية

على سرعة التفاعل للتجربة الأولى كما يلي :

$$1.6 \times 10^{-9} = k(0.2)^x$$

$$6.4 \times 10^{-9} = k(0.4)^x$$

$$\frac{6.4 \times 10^{-9}}{1.6 \times 10^{-9}} = \frac{k(0.4)^x}{k(0.2)^x}$$

$$4 = \left(\frac{0.4}{0.2}\right)^x$$

$$4 = (2)^x$$

$$(2)^x = 4$$

$$x \log 2 = \log 4$$

$$x = \frac{\log 4}{\log 2}$$

$$x = 2$$

ب) قانون سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = k[\text{NOCl}]^2$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ج) حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) :

يمكن إيجاده باستخدام سرعة التفاعل وتركيز (NOCl) لأي تجربة ولتكن التجربة الثالثة :

$$\text{rate} = k[\text{NOCl}]^2$$

$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{NOCl}]^2}$$

$$k = \frac{1.44 \times 10^{-8}}{(0.6)^2}$$

$$k = 4 \times 10^{-8}$$

(٤) حساب سرعة التفاعل عندما $[\text{NOCl}] = 0.5 \text{ mol/L}$:

$$\text{rate} = k[\text{NOCl}]^2$$

$$\text{rate} = 4 \times 10^{-8} \times (0.5)^2$$

$$\text{rate} = 1 \times 10^{-8}$$

(٥) عند زيادة التركيز من 0.4 الى 0.49 فإن سرعة التفاعل

عند 0.4 تساوي $(6.4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$

ويمكن حساب سرعة التفاعل عند التركيز 0.49 كما يلي :

$$\text{rate} = k[\text{NOCl}]^2$$

$$\text{rate} = 4 \times 10^{-8} \times (0.49)^2$$

$$\text{rate} = 9.604 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

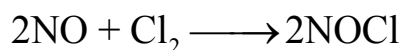
وبقسمة سرعة التفاعل عند التركيز (0.49) وسرعة التفاعل عند التركيز (0.4) نحصل على :

$$\frac{(9.604 \times 10^{-9}) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(6.4 \times 10^{-9}) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 1.5$$

وهذا يعني أن سرعة التفاعل تزداد مرة ونصف عندما يتغير التركيز من (0.4) الى (0.49).

مثال (٧٣-١)

من النتائج التالية عند درجة حرارة ثابتة وحسب التفاعل التالي :



تم الحصول على النتائج التالية :

Exp	1	2	3
rate mol/L min	0.18	0.36	1.44
[NO]	0.1	0.1	0.2
[Cl ₂]	0.1	0.2	0.2

(١) أوجد رتبة التفاعل للمادة (NO) و (Cl₂) وللتفاعل الكلي.

(٢) أكتب قانون سرعة التفاعل

(٣) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل (k)

(٤) أوجد سرعة التفاعل عندما يكون التركيز :

$$[\text{NO}] = [\text{Cl}_2] = 0.5 \text{ mol/L}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

(١) نفرض أن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{Cl}_2]^y$$

وبتطبيق نتائج التجربة الأولى على هذا القانون :

$$0.18 = k (0.1)^x (0.1)^y$$

وبتطبيق نتائج التجربة الثانية والتي ثبتنا فيها تركيز $[\text{NO}]$

وضاعفنا تركيز $[\text{Cl}_2]$:

$$0.36 = k (0.1)^x (0.2)^y$$

وبقسمة $(0.36 = k (0.1)^x (0.2)^y)$ على $(0.18 = k (0.1)^x (0.1)^y)$

نحصل على :

$$\frac{0.36}{0.18} = \frac{k (0.1)^x (0.2)^y}{k (0.1)^x (0.1)^y}$$

$$2 = \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^y$$

$$2 = (2)^y$$

$$\log(2)^y = \log 2$$

$$y \log 2 = \log 2$$

$$y = \frac{\log 2}{\log 2}$$

$$y = 1$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

إذا فالتفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ (Cl_2) .
والآن نستخدم التجربة الثانية والثالثة ونطبق بهما في قانون سرعة
التفاعل $(rate = k [NO]^x [Cl_2]^y)$ لنحصل على رتبة المادة
 (NO) .

$$\frac{1.44}{0.36} = \frac{k (0.2)^x (0.2)^y}{k (0.1)^x (0.2)^y}$$

$$4 = \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^x$$

$$4 = (2)^x$$

$$\log (2)^x = \log 4$$

$$x \log 2 = \log 4$$

$$x = \frac{\log 4}{\log 2}$$

$$x = 2$$

إذا فالتفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة لـ (NO) .

وبالتالي فإن رتبة التفاعل الكلية هي :

$$n = 2 + 1 = 3$$

٢) ويكون قانون سرعة التفاعل :

$$rate = k [NO]^2 [Cl_2]$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) ولحساب قيمة ثابت سرعة التفاعل نعوض بمعطيات أحد التجارب (ولتكن الأولى مثلاً) :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

$$0.18 = k (0.1)^2 (0.1)$$

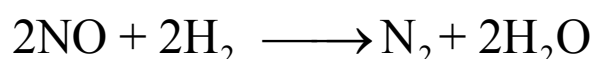
$$k = \frac{0.18}{(0.1)^2 (0.1)}$$

$$k = 180 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

ويمكن الحصول على نفس النتيجة عند التعويض في التجربة الثانية أو الثالثة.

مثال (١-٧٤)

من المعلومات التجريبية للتفاعل التالي :



تم الحصول على النتائج التالية :

Exp	1	2	3
rate M s^{-1}	3×10^{-5}	9×10^{-5}	3.6×10^{-5}
[NO]	5×10^{-3}	15×10^{-3}	15×10^{-3}
[H ₂]	2.5×10^{-3}	2.5×10^{-3}	10×10^{-3}

اكتب قانون سرعة التفاعل واحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

للتفاعل $(2\text{NO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ نفرض قانون السرعة

التالي :

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$$

ولإيجاد (x, y) فإننا نعوض في معادلة قانون سرعة التفاعل بالمعطيات في تجربتين ثم نقسم المعادلتين الناتجتين على بعضهما كما يلي :

حساب رتبة التفاعل (y) للمادة (H_2)	حساب رتبة التفاعل (x) للمادة (NO)
$\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$ $9 \times 10^{-5} = k (15 \times 10^{-3})^x \times (2.5 \times 10^{-3})^y$ $3.6 \times 10^{-4} = k (15 \times 10^{-3})^x \times (10 \times 10^{-3})^y$ $\frac{3.6 \times 10^{-4}}{9 \times 10^{-5}} = \frac{k (15 \times 10^{-3})^x \times (10 \times 10^{-3})^y}{k (15 \times 10^{-3})^x \times (2.5 \times 10^{-3})^y}$ $4 = \left(\frac{10 \times 10^{-3}}{2.5 \times 10^{-3}} \right)^y$ $4 = (4)^x$ $y = 1$	$\text{rate} = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$ $3 \times 10^{-5} = k (5 \times 10^{-3})^x \times (2.5 \times 10^{-3})^y$ $9 \times 10^{-5} = k (15 \times 10^{-3})^x \times (2.5 \times 10^{-3})^y$ $\frac{9 \times 10^{-5}}{3 \times 10^{-5}} = \frac{k (15 \times 10^{-3})^x \times (2.5 \times 10^{-3})^y}{k (5 \times 10^{-3})^x \times (2.5 \times 10^{-3})^y}$ $3 = \left(\frac{15 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-3}} \right)^x$ $3 = (3)^x$ $x = 1$
<p>إذاً رتبة التفاعل الكلية :</p> $x + y = 1 + 1 = 2$	

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإن قانون سرعة التفاعل يكون على الصورة :

$$\text{rate} = k [\text{NO}][\text{H}_2]$$

ولحساب ثابت سرعة التفاعل نعوض في (rate = k [NO][H₂])

بمعطيات التجربة الأولى مثلاً :

$$\text{rate} = k [\text{NO}][\text{H}_2]$$

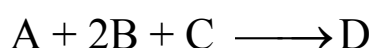
$$3 \times 10^{-5} = k (5 \times 10^{-3})(2.5 \times 10^{-3})$$

$$k = \frac{3 \times 10^{-5}}{(5 \times 10^{-3})(2.5 \times 10^{-3})}$$

$$k = 2.4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٧٥-١)

حسب التفاعل التالي :



ونتيجة للتجارب العملية ظهرت النتائج التالية :

Exp.	1	2	3	4
rate M s ⁻¹	0.028	0.028	0.057	0.112
[A]	0.1	0.1	0.2	0.1
[B]	0.1	0.2	0.1	0.2
[C]	0.1	0.1	0.1	0.2

أكتب قانون سرعة التفاعل، ثم أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل وبين وحدته.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

للمعادلة ($A + 2B + C \longrightarrow D$) نفرض قانون سرعة التفاعل التالي :

$$\text{rate} = k [A]^x [B]^y [C]^z$$

ولكي نوجد قيم (x, y, z) فإننا نعوض بالمعطيات الواردة بالجدول في قانون سرعة التفاعل، بحيث أنه في كل مرة نوجد قيمة أحد هذه الرتب نعوض بتراكيز ثابتة للرتب الأخرى :

أولاً : إيجاد الرتبة (x) لمادة (A) :

وسنستخدم معطيات التجربتين (1) و (3) لأن قيم تراكيز [B] و [C] متساوية

$$\text{rate} = k [A]^x [B]^y [C]^z$$

$$0.028 = k(0.1)^x (0.1)^y (0.1)^z$$

$$0.057 = k(0.2)^x (0.1)^y (0.1)^z$$

$$\frac{0.057}{0.028} = \frac{k(0.2)^x (0.1)^y (0.1)^z}{k(0.1)^x (0.1)^y (0.1)^z}$$

$$2 = \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^x$$

$$2 = 2^x$$

$$x = 1$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : إيجاد الرتبة (y) للمادة (B) :

وسنستخدم معطيات التجربتين (1) و (2) لأن قيم تراكيز [C] و [A] متساوية

$$\text{rate} = k [A]^x [B]^y [D]^z$$

$$0.028 = k(0.1)^x (0.1)^y (0.1)^z$$

$$0.028 = k(0.1)^x (0.2)^y (0.1)^z$$

$$\frac{0.028}{0.028} = \frac{k(0.1)^x (0.2)^y (0.1)^z}{k(0.1)^x (0.1)^y (0.1)^z}$$

$$1 = \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^y$$

$$1 = 2^y$$

$$2^y = 1$$

$$\log 2^y = \log 1$$

$$y \log 2 = 0$$

$$y = \frac{0}{\log 2}$$

$$y = 0$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثالثاً : إيجاد الرتبة z

للمادة (C) باستخدام معطيات التجربتين (2) و (4) كما يلي :

$$\text{rate} = k [A]^x [B]^y [C]^z$$

$$0.028 = k(0.1)^x (0.2)^y (0.1)^z$$

$$0.112 = k(0.1)^x (0.2)^y (0.2)^z$$

$$\frac{0.112}{0.028} = \frac{k(0.1)^x (0.2)^y (0.2)^z}{k(0.1)^x (0.2)^y (0.1)^z}$$

$$4 = \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^z$$

$$4 = 2^z$$

$$\log 4 = \log 2^z$$

$$z \log 2 = \log 4$$

$$z = \frac{\log 4}{\log 2}$$

$$z = 2$$

وبالتالي فإن رتبة التفاعل الكلية هي :

$$x + y + z$$

$$1 + 0 + 2 = 3$$

وبالتالي فإن قانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [A]^x [B]^y [C]^z$$

$$\text{rate} = k [A][B]^0 [C]^2$$

$$\Rightarrow \text{rate} = k [A][C]^2$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل بالتعويض في معطيات التجربة الأولى مثلاً :

$$\text{rate} = k [A][C]^2$$

$$0.028 = k (0.1)(0.1)^2$$

$$k = \frac{0.028 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0.1)(0.1)^2 \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}}$$

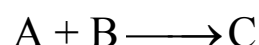
$$k = 28 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 28 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

ويمكن الحصول على نفس القيمة لثابت سرعة التفاعل إذا عوضنا بمعطيات التجارب (٢، ٣، ٤).

مثال (١-٧٦)

عند إجراء التفاعل التالي :



تم الحصول على النتائج التالية :

Exp	1	2	3
rate M s^{-1}	2.3×10^{-4}	9.2×10^{-4}	9.2×10^{-4}
$[A] \text{ M}$	5.4×10^{-2}	5.4×10^{-2}	2.7×10^{-2}
$[B] \text{ M}$	3.2×10^{-2}	6.4×10^{-2}	6.4×10^{-2}

احسب قيمة k واكتب وحدتها ثم بين رتبة التفاعل الكلية .

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

باتباع نفس الخطوات في الأسئلة السابقة نتوصل الى أن :
 رتبة المادة (A) تساوي الصفر ، ورتبة المادة (B) تساوي (2)
 ورتبة التفاعل الكلية تساوي (2)
 وقانون سرعة التفاعل هو :

$$\text{rate} = k [B]^2$$

ولحساب (k) باستخدام المعطيات في التجربة الأولى :

$$\text{rate} = k [B]^2$$

$$k = \frac{\text{rate}}{[B]^2}$$

$$k = \frac{2.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(3.2 \times 10^{-2})^2 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}$$

$$k = 0.225 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 0.225 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

طريقة الحل

طريقة الحل

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٨٩)

عند تفاعل المادتين (A, B) حسب النتائج التالية :

Exp.	1	2	3
[A]	0.2	0.2	0.4
[B]	0.12	0.24	0.12
Rate mol/Ls	2×10^{-3}	4×10^{-3}	8×10^{-3}

- (١) أوجد رتبة التفاعل لكل مادة، ورتبة التفاعل الكلية
- (٢) أكتب قانون سرعة التفاعل واحسب قيمة (k) وبين وحدته.

الجواب :

رتبة التفاعل للمادة (A) تساوي (2) ، ورتبة التفاعل للمادة (B) تساوي (1) ، والرتبة الكلية تساوي 3
 قانون سرعة التفاعل : $\text{rate} = k [A]^2[B]$
 قيمة ثابت سرعة التفاعل $k = 0.416 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$

طريقة الحل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

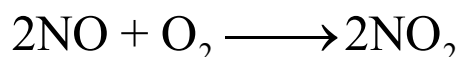
طريقة الحل

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٩١)

عند إجراء التفاعل التالي :



Exp.	1	2	3
[NO]	0.0125	0.025	0.0125
[O ₂]	0.0253	0.0253	0.0506
Rate mol/L s	0.028	0.112	0.056

(١) أوجد رتبة التفاعل لكل مادة، ورتبة التفاعل الكلية

(٢) أكتب قانون سرعة التفاعل واحسب قيمة (k)، وبين وحدته.

الجواب

(١) رتبة التفاعل للمادة (NO) تساوي (2)

ورتبة التفاعل للمادة (O₂) تساوي (1)

ورتبة التفاعل الكلية تساوي (3)

(٢) قانون سرعة التفاعل: $k = [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ ،

وقيمته: $k = 7083 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$

طريقة الحل

.....

.....

.....

.....

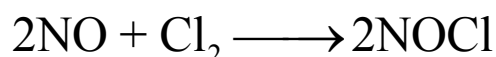
.....

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٩٢-١)

من المعطيات التالية للتفاعل :



Exp.	1	2	3
[NO], M	0.3	0.3	0.6
[Cl ₂], M	0.15	0.3	0.3
Rate, M/s	7×10^{-4}	1.4×10^{-3}	2.8×10^{-3}

أكتب قانون سرعة التفاعل واحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل (k)،
وبين وحدته.

الجواب

قانون سرعة التفاعل : $\text{rate} = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$
قيمة ثابت سرعة التفاعل : $k = 0.0156 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

طريقة الحل

.....

.....

.....

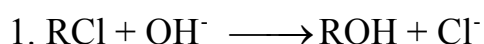
.....

.....

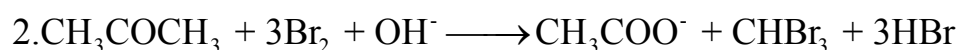
.....

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

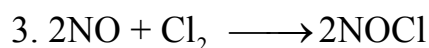
استنتج رتبة التفاعل بالنسبة لكل مادة متفاعلة، وكذلك رتبة التفاعل الكلية معتمداً على قوانين سرعة التفاعل التجريبية للتفاعلات الآتية :



$$\frac{d[\text{ROH}]}{dt} = \frac{k_1[\text{RCl}]}{k_1'[\text{Cl}^-] + 1}$$



$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{OH}^-]$$



$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

طريقة الحل

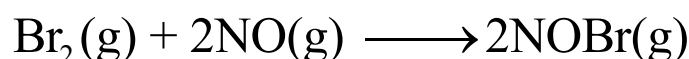
[illegible]

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٩٤-١)

وجد عملياً أن التفاعل :



من الرتبة الأولى بالنسبة لـ (Br_2) ومن الرتبة الثانية بالنسبة لـ (NO) وعند درجة حرارة معينة وجد أن قيمة ثابت سرعة التفاعل تساوي $(0.050 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1})$.

(أ) ما رتبة التفاعل الكلية.

(ب) احسب سرعة التفاعل عند هذه الدرجة عندما يكون :

$$[\text{NO}] = 0.050 \text{ mol/L}, [\text{Br}_2] = 0.10 \text{ mol/L}$$

الجواب : (أ) الرتبة الثالثة (ب) $\text{rate} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

طريقة الحل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

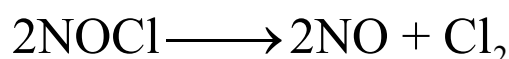
.....

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٩٥-١)

لاحظ أن سرعة التفاعل الابتدائية في حالة التفاعل :



عند درجة حرارة (27 °C) تعتمد على التركيز كما في الجدول التالي :

[NOCl] mol/L	0.30	0.60	0.90
السرعة الابتدائية mol/L s	3.6×10^{-9}	1.44×10^{-8}	3.24×10^{-8}

(أ) أكتب قانون سرعة التفاعل

(ب) احسب ثابت سرعة التفاعل

(ج) إذا زاد تركيز (NOCl) الابتدائي من (0.3 M) الى (0.45 M) فكم مرة ستتضاعف سرعة التفاعل.

الجواب :

(أ) $\text{rate} = k [\text{NOCl}]^2$

(ب) $k = 4 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(ج) 2.25 مرة

طريقة الحل

.....

.....

.....

.....

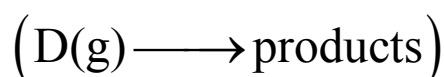
.....

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٩٦-١)

إذا كانت سرعة التفاعل للتفاعل



تساوي $(0.030 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1})$ عندما يكون تركيز المادة (D) يساوي (0.150 mol/L) فما قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) إذا كان التفاعل :

(أ) من الرتبة صفر (ب) من الرتبة الأولى (ج) من الرتبة الثانية.

الجواب :

$$k = 0.03 \text{ mol L}^{-1} \text{ mo}^{-1} \text{ (أ)}$$

$$k = 0.20 \text{ min}^{-1} \text{ (ب)}$$

$$k = 1.3 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1} \text{ (ج)}$$

طريقة الحل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

طريقة الحل

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

س ١-٩٨) اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي :

(١) تعتمد رتبة التفاعل على :

(أ) درجة الحرارة

(ب) طبيعة المواد المتفاعلة

(ج) طاقة التنشيط

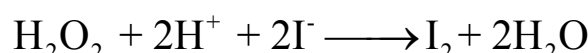
(د) العامل الحافز.

(٢) حسب التفاعل : $2\text{ICl} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{HCl}$

قانون سرعة التفاعل هو :

(أ) $\text{rate} = k [\text{ICl}]^2 [\text{H}_2]$	(ب) $\text{rate} = k [\text{I}_2] [\text{HCl}]$
(ج) $\text{rate} = [\text{ICl}]^n [\text{H}_2]^m$	(د) $\text{rate} = k [\text{ICl}]^n [\text{H}_2]^m$

(٣) حسب التفاعل :



فإذا علمت أن قانون سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = k [\text{H}_2\text{O}_2]^x [\text{H}^+]^y [\text{I}^-]^z$$

من المعلومات السابقة فإن جميع العبارات الآتية صحيحة ما عدا :

(أ) رتبة التفاعل الكلية تساوي $(x + y + z)$	(ب) قيم الأسس لا يمكن تحديدها إلا تجريبياً.
(ج) الحرف (k) يرمز لثابت سرعة التفاعل.	(د) من المعادلة فإن $(x = 1, y = 2, z = 2)$.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٤) وحدة ثابت سرعة تفاعل من الدرجة الثانية هي :

(أ) $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	(ب) mol L s^{-2}	(ج) $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	(د) L mol s^{-1}
---------------------------------------	---------------------------	---------------------------------------	---------------------------

٥) إذا كان ثابت السرعة لتفاعل ما هو $(k = 8.5 \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ فإن رتبة التفاعل هي :

(أ) الثالثة	(ب) الثانية	(ج) الصفر	(د) لا توجد إجابة صحيحة.
-------------	-------------	-----------	--------------------------

٦) تفاعل كيميائي له قانون السرعة التالي :

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

فإذا كان تركيز المادة (A) يساوي (0.3 mol/L) والمادة (B) تساوي (0.1 mol/L) وكانت سرعة التفاعل عند هذه التراكيز تساوي $(1 \times 10^{-4} \text{ mol/Ls})$ فإن قيمة ثابت سرعة التفاعل تساوي :

(أ) 0.3	(ب) 3	(ج) 0.03	(د) 30
---------	-------	----------	--------

٧) أحد العوامل التالية يزيد قيمة ثابت سرعة التفاعل :

(أ) زيادة تركيز المواد المتفاعلة	(ب) زيادة تركيز المواد الناتجة
(ج) زيادة درجة الحرارة	(د) نقص درجة الحرارة

٨) تعتمد رتبة التفاعل على :

(أ) تركيز المواد المتفاعلة	(ب) درجة الحرارة	(ج) طبيعة المواد المتفاعلة	(د) كل ما سبق صحيح
----------------------------	------------------	----------------------------	--------------------

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

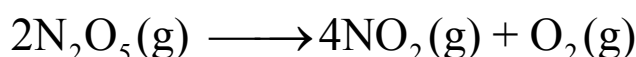
٩) إذا كانت سرعة تفاعل مادتين (A, B) هي :
 $(4 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1})$ عند التراكيز (0.2 M) لكل منهما، والرتبة
هي الأولى لكل منهما أيضاً فإن قيمة ثابت سرعة التفاعل هي :

أ) $1 \times 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$	ب) $4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$
ج) $3 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}$	د) $1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$

١٠) إذا كانت رتبة التفاعل بالنسبة لمادة متفاعلة ما تساوي (2)
وزاد تركيز هذه المادة بمقدار ثلاثة أضعاف، فإن سرعة التفاعل
تزداد بمقدار :

أ) 3 مرات	ب) 6 مرات	ج) 9 مرات	د) مرتان
-----------	-----------	-----------	----------

١١) إذا وجد للتفاعل التالي عند (80°C) أن :

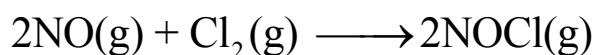


$[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ mol/L}$	0.021	0.035	0.056
rate (mol/L s^{-1})	0.15	0.25	0.4

فإن رتبة التفاعل بالنسبة للمادة المتفاعلة هي :

أ) صفر	ب) الأولى	ج) الثانية	د) الثالثة
--------	-----------	------------	------------

١٢) من النتائج التالية عند درجة حرارة ثابتة حسب التفاعل التالي :



Exp.	1	2	3
$[\text{NO}]$	0.1	0.1	0.2
$[\text{Cl}_2]$	0.1	0.2	0.2
rate M/min	0.18	0.36	1.44

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

فإن قانون سرعة التفاعل هي :

rate = k [NO] [Cl ₂] (ب)	rate = k [NO] ² [Cl ₂] (أ)
rate = k [NO] [Cl ₂] ² (د)	rate = k [NO] ² [Cl ₂] ² (ج)

١٣) قانون السرعة للتفاعل : $2A + B \longrightarrow C$

rate = k [A] [B] (ب)	rate = k [A] ² [B] (أ)
(د) لا يمكن تحديده من المعلومات السابقة.	rate = k [C] (ج)

١٤) إذا ازدادت سرعة التفاعل (8 مرات) عند مضاعفة تركيز

المادة المتفاعلة (X) مرتين فإن رتبة المادة المتفاعلة (X) هي :

2 (أ)	3 (ب)	4 (ج)	8 (د)
-------	-------	-------	-------

١٥) لديك التفاعل التالي : $A + B \longrightarrow C$

إذا تضاعفت سرعة التفاعل مرتين، عند مضاعفة تركيز المادة

المتفاعلة (A) مرتين، وعند مضاعفة تركيز المادة المتفاعلة (B)

مرتين تضاعفت سرعة التفاعل أربع مرات فإن ثابت السرعة

تكون وحدته :

L ² /mol ² s (د)	L ³ /mol ³ s (ج)	mol ³ /L ³ s (ب)	L/mol s (أ)
--	--	--	-------------

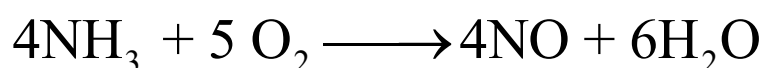
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ميكانيكية (آلية) التفاعل الكيميائي

Reaction Mechanisms

- تعبر المعادلات الكيميائية العامة في غالب الأحيان فقط عن تغير المواد المتفاعلة الى نواتج نهائية لكن المعادلات لا توضح كيفية التي تتغير بها الجزيئات كلما تقدم التفاعل نحو النواتج النهائية.
- ففراءة المعادلة التالية :



تقودنا لتصور أن (9) جزيئات، (4) منها نشادر، و (5) أكسجين، لا بد لها وأن تصطدم ببعضها لكي يحدث هذا التفاعل. ومعنى ذلك تحطم روابط (9) جزيئات متفاعلة وتكون روابط (10) جزيئات ناتجة في نفس اللحظة مما يصعب تصور حدوثه بهذه الصورة المبسطة في خطوة واحدة. إن الدراسة الإحصائية تبين مدى صعوبة ذلك وربما استحالة حدوثه بين عدد كبير من الجزيئات تصطدم وتتحطم وعدد كبير منها يتكون في آن واحد.

- ومهما تبدو المعادلات الكيميائية في صورتها النهائية شديدة التعقيد إلا أن التفاعل الكيميائي الذي تمثله هذه المعادلات يحدث غالباً في خطوات بسيطة تقع فقط لجزيء واحد أو بين جزيئين

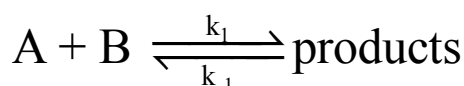
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أو ثلاثة جزيئات. ويطلق اسم العمليات الأولية أو التفاعلات الأولية على المراحل التي يصاحبها تحول كيميائي.

ميكانيكية التفاعل

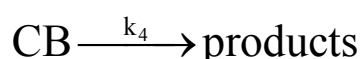
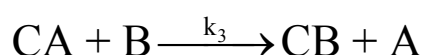
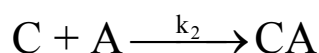
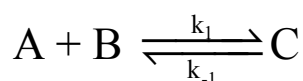
- إن ميكانيكية التفاعل مصطلح يعني الخطوات التفصيلية المتتالية (سلسلة من التفاعلات البسيطة) التي يشتمل عليها التفاعل والتي تنقل المتفاعلات الى نواتج وتؤدي في النهاية الى إجمالي التغير الكيميائي (تؤدي الى تكوين النواتج)، والذي يكون محل دراسة كيناتيكيًا أي حركيًا.
- وتسمى كل خطوة في هذه العملية بالتفاعل الابتدائي (الأولي)(elementary reaction) لأنها تصف سريان التفاعل على المستوى الجزيئي.
- وهذه السلسلة من التفاعلات الأولية التي تؤدي الى تكوين النواتج تسمى بميكانيكية التفاعل.
- فلو فرضنا أن :



فهذا التفاعل البسيط يمكن أن يحدث كالآتي :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

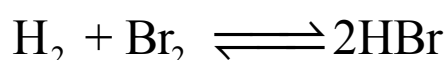


حيث $(k_4, k_3, k_2, k_{-1}, k_1)$ هي ثوابت للتفاعلات الابتدائية.

- أما المواد المتوسطة التي تكونت مثل : (CB, CA, C) فمن الممكن أن تكون مركبات ثابتة أو متراكبات غير ثابتة يصعب عزلها.

- وفي أي تفاعل كيميائي تكون بعض التفاعلات الابتدائية سريعة وبعضها الآخر بطيء

- وعادة ما يسمى أبطأ تفاعل بالخطوة المحددة لسرعة التفاعل في الميكانيكية ويمكن تحديد الرتبة الكلية لمثل هذا التفاعل بفرض الحالة المتواترة وهذا ما يحدث في التفاعلات المتسلسلة مثل التفاعل بين الهيدروجين والبروم للحصول على بروميد الهيدروجين.



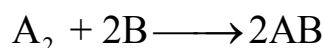
فقد وجد أن القانون الكيناتيكي الذي يحكم هذا التفاعل معقد ولا يتبع الرتبة الثانية كما ستري لاحقاً.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

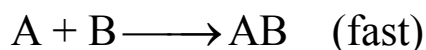
لديك الفاعل التالي :



- فإذا ثبت بالتجربة أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للمادة (A_2) والرتبة صفر بالنسبة للمادة (B) ، فإن صيغة معادلة السرعة تكون :

$$\text{rate} = k [A_2][B]^0 = k[A_2]$$

- وإذا افترضنا حدوث التفاعل بخطوة بطيئة تشترك فيها المادة (A_2) فقط ثم يعقبها خطوة سريعة تشترك فيها المادة (B) بحيث تكون مراحل التفاعل كما يلي :

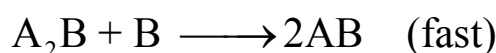


- والخطوة البطيئة $(A_2 \longrightarrow 2A \quad (\text{slow}))$ هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل لأنها تحدد السرعة العامة التي يحدث بها التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- والميكانيكية السابقة هي إحدى الاحتمالات التي يحدث بها التفاعل غير أن هناك احتمال ثانٍ لحدوث التفاعل يعتمد على ثلاث خطوات ومع ذلك يظل منتمياً للرتبة الأولى :

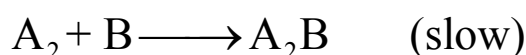


- إن معرفة رتبة التفاعل من شأنها تأكيد الميكانيكية التي حدث بها التفاعل.

- وإذا كان التفاعل $(A_2 + 2B \longrightarrow 2AB)$ ينتمي إلى الرتبة الثانية بحيث يكون أحادي الرتبة في كل من (A_2, B) لتكون معادلة السرعة :

$$\text{rate} = k [A_2][B]$$

ففي هذه الحالة يمكننا تصور التفاعل بإحدى ميكانيكيتين :



أو



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وهنا تعتمد الخطوة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل على تركيز المادة A_2 كما تعتمد أيضاً على تركيز (B).

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التفاعلات الأولية

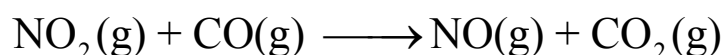
Elementary Reaction

تعريف التفاعلات الأولية

يقصد بالتفاعلات الأولية التفاعلات الكيميائية التي تحدث خلال خطوة واحدة.

مثال توضيحي

- لدينا التفاعل بين ثاني أكسيد النيتروجين وأول أكسيد الكربون.



- إن حدوث هذا التفاعل يلزمه عملية أولية يصاحبها حالة انتقال تنشأ من تصادم بين مركز ذرتين. لكن هذه الميكانيكية تعمل فقط عند درجات حرارة أعلى من (500 K). أما في الدرجات المنخفضة فإن هذا التفاعل ينتمي للرتبة الثانية بالنسبة لتركيز $[\text{NO}_2]$ ، كما ينتمي لرتبة الصفر لتركيز $[\text{CO}]$:

$$\text{rate} = k [\text{NO}_2]^2 [\text{CO}]^0$$

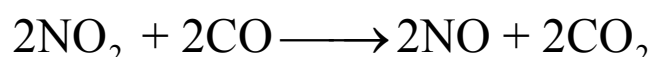
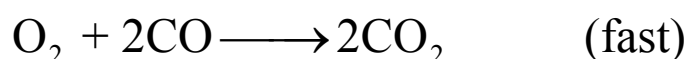
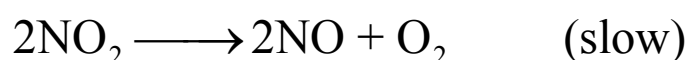
$$\text{rate} = k [\text{NO}_2]^2$$

- وتبين معادلة التفاعل الموزونة أن جزيئاً واحداً من (NO_2) يدخل في التفاعل ولكن معادلة السرعة تؤكد ضرورة اشتراك

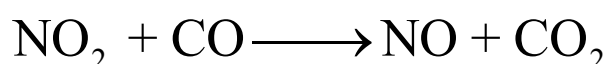
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

جزيئين من (NO_2) (أي 2NO_2) في الخطوة البطيئة المحددة لسرعة هذا التفاعل وبسبب ذلك اقترحت ميكانيكيات عديدة لتفاعل بطيء بين جزيئين من (NO_2) لإعطاء (NO) و (O_2) ثم يتبعها تفاعل سريع بين (CO) و (O_2) لإعطاء (CO_2) :



- ويمكن كتابة المعادلة الأخيرة بقسمة المعاملات على (2) لتصبح :



وقد وجهت اعتراضات على هذه الميكانيكية (لماذا؟)

- فالمعروف أن تفاعل (CO) و (O_2) لإعطاء (CO_2) بطيء جداً في درجات الحرارة المنخفضة (أقل من 500 K).

- كذلك تفترض الميكانيكية المقترحة حدوث الصدام بين ثلاثة جزيئات غازية. وهو احتمال نادر الحدوث لأنه أقل كثيراً من

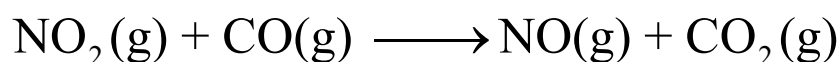
احتمال حدوث الصدام بين جزيئين.

- ولتفادي الاعتراضات السابقة اقترحت ميكانيكية بديلة خلال خطوتين عند درجات حرارة أقل من (500 K) تتفق ودراسة

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

حركية التفاعل فيتفاعل في البداية جزيئان من (NO_2) ببطء لإعطاء (NO) و (NO_3) ، ثم يعقب ذلك تفاعل سريع بين (NO_3) و (CO) لإعطاء (CO_2) و (NO_2) كما يلي :



- وتعتبر جزيئات (NO_3) جزيئات وسطية غير ثابتة وتتفاعل بسرعة بمجرد ظهورها لإعطاء نواتج التفاعل.
- كل خطوة من الخطوات السابقتين تسمى تفاعلاً أولياً. وهذه التفاعلات الأولية المتتالية والتي تكون أخيراً المواد الناتجة تسمى بميكانيكية التفاعل. وطبقاً لميكانيكية التفاعل السابقة يتصادم جزيئان من (NO_2) ليعطيا جزيئين من المركب (NO) ومركب وسطي (NO_3) (intermediate compound) وهذه المادة تنتج خلال التفاعل، ولكنها لا تظهر ضمن النواتج النهائية للتفاعل لأنها تتفاعل في الخطوة التالية في الميكانيكية وهي ذات عمر قصير جداً ولا يمكن عزلها من مزيج التفاعل. لذا فإنها تتفاعل مع (CO) وتعطي النواتج (CO_2) و (NO_2).

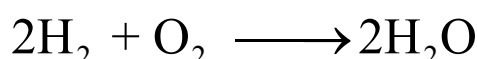
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وحيث أن التفاعل الكلي يحدث خلال أكثر من خطوة واحدة فإنه يسمى تفاعلاً معقداً (complex reaction)
- ومن المهم جداً التمييز بين التفاعل الكلي الذي توضحه المعادلة الكيميائية العامة للتفاعل والتفاعلات الأولية الممثلة للخطوات التي تكون ميكانيكية التفاعل المحتملة كما توضح الخطوتان السابقتان في حالة تفاعل ثاني أكسيد النيتروجين وأول أكسيد الكربون.

مثال توضيحي

- تفاعل الهيدروجين والأكسجين لإعطاء الماء يعتبر مثلاً جيداً للتفاعلات التي تتبع طريقاً أكثر تعقيداً مما توضحه المعادلة العامة لهذا التفاعل :



ولقد كان هذا التفاعل موضوعاً رئيساً لكثير من البحوث العلمية تم تفسيرها على أساس الخطوات التالية للتفاعلات الأولية :

1. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{HO}_2$
2. $\text{H} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{OH}$
3. $\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{OH}$
4. $\text{H}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$
5. $\text{H}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
6. $\text{H} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ولقد اتفق على إطلاق كلمة الشقوق (جمع شق) على $(\text{HO}_2, \text{OH}, \text{O}, \text{H})$
- والشق عبارة عن ذرة أو مجموعة من الذرات تحتوى على إلكترون منفرد أو أكثر.
- ويعتبر الشق حالة انتقالية عمرها قصير جداً قبل أن تتصادم لإعطاء نواتج ذات روابط تساهمية.
- إن الغرض الأساسي عند من يهتمون بالحركية الكيميائية هو قياس سرعة التفاعل الكيميائي وذلك بمعلومية مجموعة من الظروف العملية. ويمكن أن تقترح ميكانيكية التفاعل بشرط أن تكون في توافق تام كمي وكيفي مع القياسات العملية للكيناتيكية.

النقاط التي تختبر بها ميكانيكية التفاعل

عندما تقترح ميكانيكية لتفاعل ما فإنها تختبر بالنقاط التالية :

أ) التوافق مع النتائج العملية :

- من السهولة اقتراح ميكانيكية للتفاعل الذي تقل عنه المعلومات العملية (التجريبية). ولمثل هذا التفاعل وفي هذه الحالة من الصعوبة إثبات صحة أو عدم صحة الميكانيكية المقترحة.

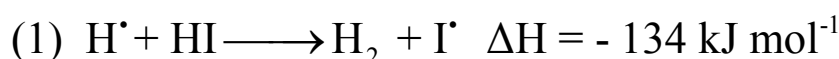
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وإذا كان هناك كثير من القراءات العملية لتفاعل ما فإنه من الصعوبة أن نجد ميكانيكية للتفاعل تتفق مع النتائج المعروفة. ويمكن القول بأن ميكانيكية التفاعل تكون صحيحة عندما يكون هناك توافق مع كل القراءات العملية للسرعة لذلك التفاعل.

ب) التوافق الطاقى :

- عندما يحدث تفاعل انحلال أو تفكك يحدث أن تتكسر أضعف رابطة في المركب.
- ففي انحلال ثنائي فوق أكسيد البوتائل الثلاثي (ditertiary butyl peroxide) يحدث كسر في الرابطة (O-O) وتعطي شقين من ثنائي بيوتوكسيل الثلاثي.
- وفي ميكانيكية التفاعل المشتملة على ذرات منفردة أو شقوق حرة تكون الخطوة الطاردة (أو التى تكون أقل امتصاصا للحرارة) هي الخطوة المهمة فى التفاعل.
- ففي عملية التفكك الضوئي ليوديد الهيدروجين (HI) تكون تفاعلات الانتشار (النمو) كما يلي :

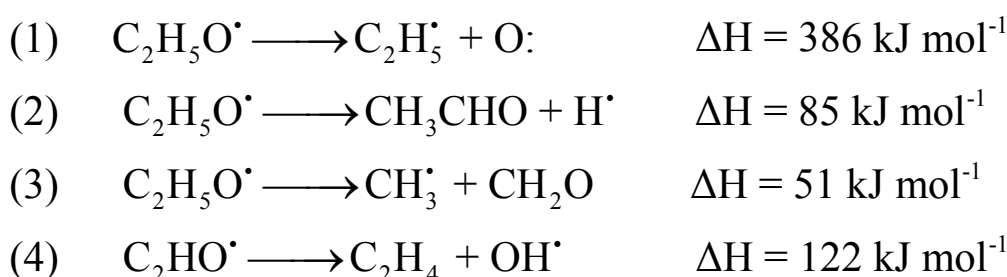


الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ولكى تتم الخطوة الثانية من التفاعل لا بد أن يمتص قدراً من الطاقة (146 kJ) لكي يحدث تصادم بين ذرة اليود وجزيئات يوديد الهيدروجين. ولذلك تكون الخطوة (2) أبطأ من الخطوة (1).

- وإذا كانت ميكانيكية التفاعل تشتمل على انحلال شق الإيثوكسي تكون التفاعلات التالية ممكنة :



وقد أظهرت حرارات التفاعل أن التفاعل رقم (3) يعتبر أهم العمليات الأربعة.

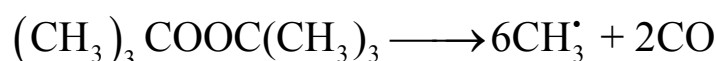
ج) الانعكاس الميكروسكوبي

- تنص هذه القاعدة على أنه " في التفاعل الأولي يحدث التفاعل العكسي في الاتجاه الخلفي ويسلك نفس الطريق وعليه فإنه من المستحيل أن تشتمل ميكانيكية تفاعل ما على أي خطوة لم تحدث في التفاعل عند انعكاسه".

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

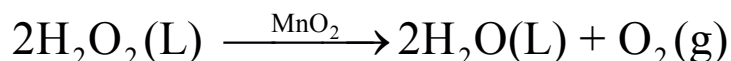
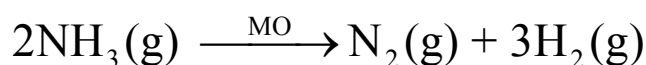
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- فعلى سبي المثال : الانحلال الحراري لمركب ثنائي فوق أكسيد البيوتاييل الثلاثي لا يمكن أن نقترح أن تكون الخطوة الأولى هي كالتالي :



د) التوافق مع التفاعلات المتشابهة (التمثالة) :

من المتوقع القول بأنه إذا استقر الأمر على ميكانيكية التحلل الحراري للأسيتالدهيد، فإن ميكانيكية الانحلال للألدهيدات الأخرى تكون متشابهة لتلك الخاصة بالأسيتالدهيد. فيوجد كثير من الأمثلة لتفاعلات لمركبات متشابهة في التركيب الكيميائي ولكن لكل واحد منهم ميكانيكية خاصة به. والمثال على ذلك هي تفاعلات الهيدروجين مع الهالوجينات (الكلور، البروم، اليود).

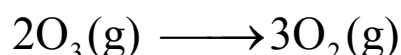


الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

- عند دراسة التفاعل الغازي المتجانس التالي :



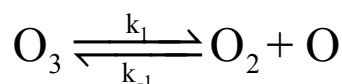
فإنه لا يمكن التنبؤ بقانون السرعة لهذا التفاعل بمجرد النظر إلى المعادلة الكيميائية التي تمثله. فالتفاعل السابق هو تفاعل ثنائي الجزيئية، ويتوقع البعض أن يكون ثنائي الرتبة، ويتبع قانون السرعة التالي :

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2 [\text{O}_3]^2$$

- ولكن التجربة العملية أثبتت أن قانون السرعة لذلك التفاعل هو :

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k [\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

وبناءً على ذلك، تم اقتراح ميكانيكية التفاعل لتكون على النحو التالي :



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ويكون التحلل العكسي للأوزون والممثل بالمعادلة

$$(O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2)$$
سريعاً ويؤدي الى التركيز المتزن لذرات
الأكسجين :

$$[O] = \frac{K[O_3]}{[O_2]}$$

- حيث (K) هو ثابت الاتزان للتفاعل، وهو عبارة عن (k_1/k_{-1}) .
وبذلك تكون الخطوة والمثلة بالمعادلة $(O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2)$ ،
هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل، وهي أبطأ خطوة في التفاعل.
وتعطي السرعة الكاملة لتحلل " O_3 " بالعلاقة التالية :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = K_2[O][O_3] = \frac{k_2 K [O_3]^2}{[O_2]}$$

حيث أن :

$$K_a = k_2 K$$

- وعلى ذلك، فإن الميكانيكية المقترحة للتفاعل توصل الى نفس
قانون السرعة الذي حصلنا عليه من التجربة. وهذا التوافق يدل
على صحة الميكانيكية المقترحة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

التقسيم الحركي للتفاعلات الكيميائية

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية من الناحية الحركية تبعاً لجزيئية هذه التفاعلات (Molecularity) أو مرتبتها (order).

جزيئية التفاعل (Molecularity)

• يعتبر مفهوم جزيئية التفاعل من أصعب المفاهيم الكيميائية تقريباً للذهن لاعتماده المباشر على كيفية حدوث التفاعل أو ما يسمى بميكانيكية التفاعل والتي بدورها لها عدة مفاهيم نشأت عن نظرتنا الى التفاعل الكيميائي من زوايا مختلفة حسب المعطيات التي نعرفها عن التفاعل.

- تحدث معظم التفاعلات على عدة خطوات
- وتحدد سرعة التفاعل الخطوة الأبطأ وتسمى بالخطوة المحددة للتفاعل (rate determining step).

تعريف جزيئية التفاعل

- تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات (أو الذرات أو الأيونات) التي تتحد في هذه الخطوة لتعطي النواتج.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ولكن إذا نظرنا من مفهوم أن جميع التفاعلات تحدث مروراً بحالة انتقالية (مركب نشط) فإن الجزيئية تعرف على أنها :
عدد الجزيئات (الذرات أو الأيونات) اللازمة لتكوين المتراكب

النشط

أي أنها مجموع أعداد الجزيئات الداخلة في التفاعل طبقاً لمعادلة التفاعل الموزونة. لذا وجب معرفة ميكانيكية التفاعل أو على الأقل افتراضها حتى نوجد جزيئية التفاعل.

تقسيم التفاعلات وفقاً للجزيئية

- يمكن تقسيم التفاعلات الى :
(أ) تفاعلات أحادية الجزيئية
(ب) تفاعلات ثنائية الجزيئية
(ج) تفاعلات ثلاثية الجزيئية وأكثر ويندر حدوثها (لماذا؟) نظراً لصعوبة تصادم ثلاث جزيئات أو أكثر في نفس اللحظة.
- وعندما توضع معادلة لتفاعل ما يشترك فيه عدد كبير من المواد المتفاعلة فإن هذا يعني أن التفاعل يتم بطريقة معقدة من خلال خطوات متعاقبة يحدث في كل منها تصادم بين جزيئين وفي حالات نادرة بين ثلاثة أجزاء.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

تطبق فكرة جزيئية التفاعل بشكل عام على التفاعلات الأولية.

• وتعرف الجزيئية لتفاعل أولي بأنها :

عبارة عن مجموع أعداد الجزيئات (أو الذرات أو الأيونات) من الأصناف المتفاعلة التي تساهم في تفاعل بسيط (أولي) يحتوي على خطوة واحدة.

• ومعظم التفاعلات الكيميائية الأولية تكون أحادية أو ثنائية

الجزيئية. هذا بالإضافة الى أن بعض التفاعلات تشتمل على ثلاث جزيئات تتصادم مع بعضها البعض وتكون الجزيئية لها ثلاثية إلا أن هذا نادر. ويرجع سبب ذلك إلى أن احتمال تصادم ثلاث جزيئات (أو ذرات أو أيونات) أو أكثر تتوفر لديها الطاقة والوضع المناسب للتفاعل في نفس اللحظة غير محتمل الحدوث بخلاف التصادمات الثنائية.

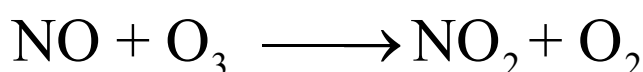
• وأما التفاعلات في المحاليل والتي تشتمل على أربعة أصناف متفاعلة فإنها تكون نادرة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

- تفاعل أكسيد النيتريك (NO) مع الأوزون (O₃) :



فعندما يصطدم جزيء (NO) مع جزيء (O₃) بطاقة عالية، فإنه يمكن لجزيء (NO) أن يستحوذ على ذرة (O) حيث يستكمل التفاعل. وكما هو واضح، فإن هذا التفاعل يشتمل على جزيئين، وبالتالي فهو ثنائي الجزيئية.

- ولكي يحدث تفاعل ما، فإن الجزيئات المتفاعلة لا بد لها أن تصل إلى مستوى طاقة معين (عالي) ويقال حينئذ أن الجزيء تنشط وكون مترابكاً معقداً.

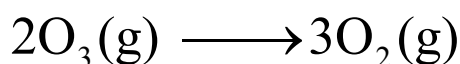
المتفاعلات والنواتج تمتلك طاقة وضع منخفضة، في حين يكون المترابك المعقد له طاقة وضع عالية.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

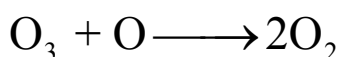
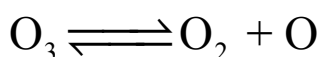
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

لدينا تحول الأوزون الى أكسجين :



والذي وجد أنه يحدث خلال الميكانيكية الآتية :



- فإن كل خطوة من الخطوات السابقتين تمثل تفاعلاً أولياً.
- في الخطوة الأولى يكون التفاعل أحادي الجزيئية (Unimolecular) نظراً لاشتراك جزيء واحد فقط من الأوزون في التفاعل.
- أما في الخطوة الثانية فإن التفاعل عبارة عن تفاعل ثنائي الجزيئية (bimolecular)، لأن المواد المتفاعلة تتكون من جزيء لأوزون وذرة أكسجين.

قيمة جزيئية التفاعل

تعتبر قيمة جزيئية التفاعل دائماً رقماً صحيحاً ولا تكون صفراً. وتستخدم عبارة أحادي الجزيئية أو ثنائي الجزيئية للتعبير عن جزيئية التفاعل المساوية للواحد أو اثنين على التوالي.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

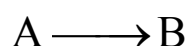
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أقسام التفاعلات من حيث الجزيئية

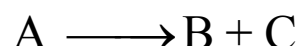
تنقسم التفاعلات من حيث الجزيئية – حسب أعداد الجزيئات الداخلة في التفاعل – الى :

١) تفاعلات أحادية الجزيئية Unimolecular Reactions

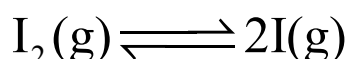
تشتمل التفاعلات أحادية الجزيئية على متفاعل واحد فقط وتكون العملية إما أزمرة :



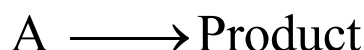
أو انحلال (التفكك) الجزيء لبعض المواد :



مثل تفكك اليود :



وبتطبيق قانون فعل الكتلة يمكن تعيين سرعة التفاعلات أحادية الجزيئية بصورة عامة من المعادلة الرمزية التالية :



كما يلي :

$$\nu = k [A]$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

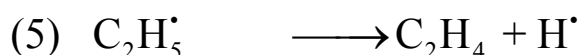
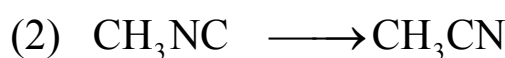
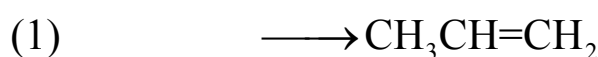
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث :

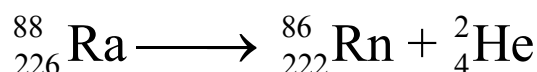
(k) هو ثابت السرعة، ووحداته في هذه الحالة تكون
(1/time = time⁻¹)

و [A] هو : التركيز المولاري للمادة الداخلة في التفاعل.
وسنستخدم الأقواس المربعة [] للتعبير عن التركيز
(mol/dm³ = mol /L).

والأمثلة على التفاعلات أحادية الجزيئية كثيرة ومنها :



• وتعتبر تفاعلات التحلل الإشعاعي هي أمثلة للتفاعلات أحادية الجزيئية. فالتحلل الإشعاعي لعنصر الراديوم يتم طبقاً للمعادلة :



حيث يتفكك عنصر الراديوم (Ra) معطياً عنصر الرادون (Rn) وتتطلق إشعاعات ألفا.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفي التفاعل السابق، تتفكك ذرة واحدة ويسمى التفاعل- مجازاً – أحادي الجزيئية. وتكون رتبة التفاعل – أيضاً – أحادية، كما يتضح ذلك من قانون السرعة لذلك التفاعل، والذي تمثله المعادلة التالية :

$$-\frac{dC_{Ra}}{dt} = k C_{Ra}$$

• وكذلك تعتبر تفاعلات الأزمرة وتفاعلات التحلل الكيميائي أمثلة للتفاعلات أحادية الجزيئية.

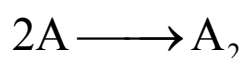
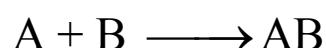
ف نجد أن أزمرة البروبان الحلقي الى بروبين (تحول مركب حلقي الى مركب خطي يحوي رابطة ثنائية) تتم كما يلي :



٢) تفاعلات ثنائية الجزيئية : Bimolecular Reactions

وفي هذه التفاعلات يمتد جزيئان لنفس المركب أو جزيئان مختلفان ليعطيا ناتجاً واحداً أو عدداً من النواتج وتكون إما :

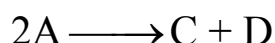
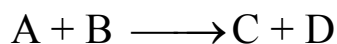
• تفاعلات تجمع (عكس التفكك) :



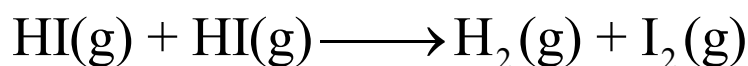
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

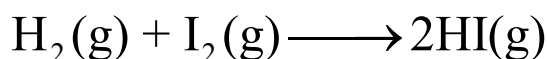
• أو تفاعلات تبادل :



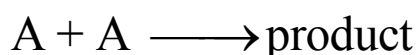
- تحدث هذه التفاعلات نتيجة لتصادم جزيئين من مادة واحدة كما في تحلل يوديد الهيدروجين الذي اتضح أنه يتبع التفاعل التالي :



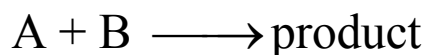
- أو تصادم ما بين جزيئين مختلفين كما في تكون يوديد الهيدروجين :



- ويمكن تعيين سرعة هذا النوع من التفاعلات بصورة عامة من المعادلة الرمزية :



أو من :



كما يلي :

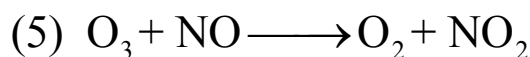
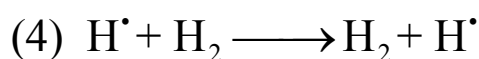
$$\nu = k [A] [A] = k [A]^2$$

$$\nu = k [A] [B]$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

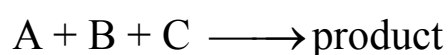
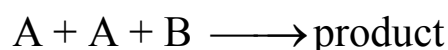
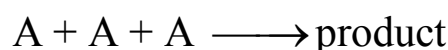
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- والأمثلة على تفاعلات ثنائية الجزيئية كثيرة، ومنها على سبيل المثال :



٣) تفاعلات ثلاثية الجزيئية Trimolecular Reactions

- في هذه الحالة يحدث التفاعل بين ثلاثة جزيئات نتيجة لتصادمها في نفس اللحظة ومن الممكن أن تكون هذه الجزيئات لمادة واحدة أو لمواد مختلفة والمعادلات الرمزية التالية توضح ذلك :

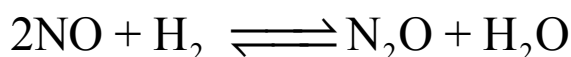


- تعتبر التفاعلات من هذا النوع نادرة الوجود نظراً لصعوبة التصادم التلقائي بين ثلاثة جزيئات لتعطي ناتجاً واحداً أو نواتج متعددة.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

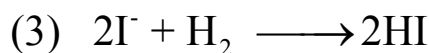
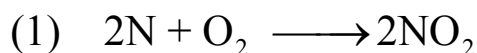
- والتفاعل بين أكسيد النيتروز (NO) والهيدروجين هو مثال لهذا النوع من التفاعلات :



وتعين سرعة التفاعل كالاتي :

$$\nu = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$$

- ومن الأمثلة الأخرى على تفاعلات ثلاثية الجزيئية :

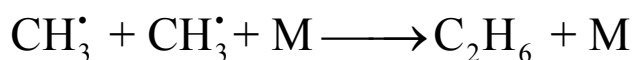
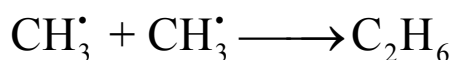


- وكما هو واضح من الأمثلة السابقة فإن تسمية الجزيئية لا تتوقف فقط على اتحاد جزيئات مستقرة ولكنها تستخدم أيضاً إذا كانت الأصناف المتفاعلة ذرات أو شقوق حرة أو أيونات.

- ولذا ففي تحلل الأسيتالدهيد فإن تكسير شق الأسيتايل ينحل إلى شق الميثيل وأول أكسيد الكربون، وتعتبر عملية أحادية الجزيئية رغم أن الصنف المتفكك هو شق حر وليس جزيء.
- كذلك الحال بالنسبة لاتحاد شقي الميثيل في نفس التفاعل حيث تكون العملية ثنائية الجزيئية :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

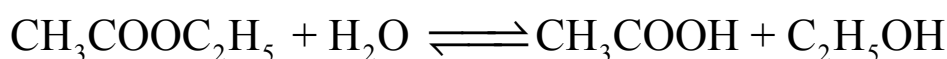
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



ويعتبر التفاعل الأخير من النوع الثلاثي الجزيئية، حيث M هو ما يسمى جسم ثالث.

العلاقة بين رتبة التفاعل وجزيئية التفاعل

- لقد كان سائداً من قبل اعتقاد خاطئ أن هناك توافقاً ما بين الجزيئية ورتبة التفاعل أي أن رتبة التفاعل تساوي جزيئته ، بمعنى أن التفاعل أحادي الجزيئية يكون أحادي الرتبة.
- إلا أن التجارب العملية أظهرت خطأ هذا الاعتقاد كما في تفاعل تميؤ الإستر لتكوين حمض الخليك والكحول الإيثيلي



والذي ثبت من التجارب المعملية بأنه يتبع الرتبة الأولى بالرغم من أنه ثنائي الجزيئية (جزيء ماء + جزيء استر).

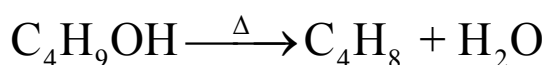
- إن الجزيئية دائماً ما تكون كل العدد الداخل في التفاعل،
- بينما الرتبة يمكن أن تكون صفراً أو كل العدد أو جزيئية منه.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

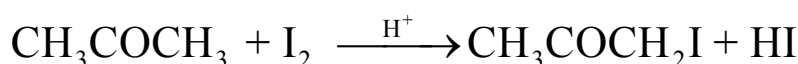
مثال توضيحي

- قد تتساوى قيمة الجزيئية ورتبة التفاعل كما في حالة التحلل الحراري للبيوتانول :



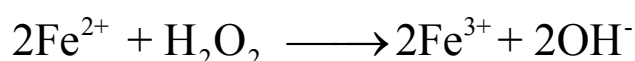
فالتفاعل من الرتبة الأولى وكذلك أحادي الجزيئية.

- أما تفاعل أيدنة الأسيتون :



فهو تفاعل من الرتبة صفر وثنائي الجزيئية.

- أكسدة الحديدوز بفوق أكسيد الهيدروجين في المحاليل المائية كما في هذه المعادلة القياسية :



فمعدل تكون أيون الحديديك يكون على هذا الشكل :

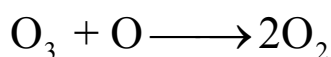
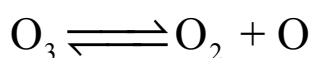
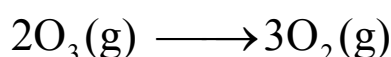
$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = k[Fe^{2+}][H_2O_2]$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

قانون سرعة التفاعل للتفاعلات الأولية Rate Law for Elementary Reactions

- ذكرنا سابقاً أنه لا يمكن التنبؤ بقانون سرعة تفاعل كيميائي ورتبته مباشرة من المعادلة الكيميائية العامة للتفاعل بل لا بد من إيجاد ذلك عملياً. ويرجع ذلك الى أن قانون سرعة التفاعل يعتمد على نوعية التفاعلات الأولية التي يحدث خلالها التفاعل والتي لا توضح المعادلة الكيميائية العامة للتفاعل أية معلومات عنها.
- أما إذا كان التفاعل أولياً فإنه يمكن كتابة قانون سرعة التفاعل له مباشرة بالاعتماد على جزيئته.
- وهذا يعني أن التفاعل الأولي الأحادي الجزيئية هو من الرتبة الأولى، والثنائي الجزيئية من الرتبة الثانية.
- وفي الفصل الثاني سنتطرق بمشيئة الله تعالى للمعادلات التكاملية لرتب التفاعلات وسنفرض أن جميع التفاعلات تكون أولية.
- وفي مثالنا السابق عن تحول الأوزون الى أكسجين :



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

يكون قانون سرعة التفاعل للخطوة الأولى $(O_3 \rightleftharpoons O_2 + O)$:

$$\text{rate} = k_1 [O_3]$$

يكون قانون سرعة التفاعل للخطوة الثانية $(O_3 + O \longrightarrow 2O_2)$:

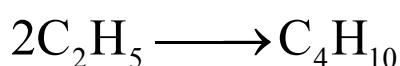
$$\text{rate} = k_2 [O_3][O]$$

• **ويجب التأكد هنا الى أن الرتبة مساوية للجزيئية لأي تفاعل**

أولي، وأن سرعته تتناسب طردياً مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة، وقد رفع كل تركيز لأس مساو لعدد جزيئات أو ذرات أو أيونات المادة المتفاعلة.

• **فعلى سبيل المثال يتحد جذران حران (free radicals) من**

(C₂H₅) حسب التفاعل الأولي التالي :



ويعبر عن سرعة هذا التفاعل بالعلاقة :

$$\text{rate} = k [C_2H_5]^2$$

لذلك فإنه يجب أن نكون حريصين قبل كتابة قانون سرعة التفاعل وذلك بالتأكد فيما إذا كان التفاعل، تفاعلاً معقداً أو تفاعلاً أولياً.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

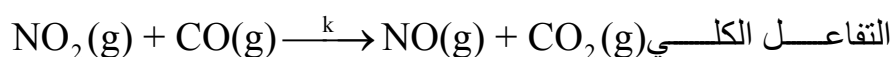
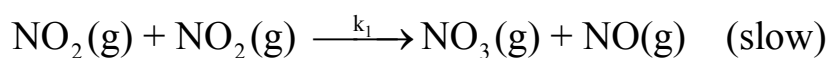
قانون سرعة التفاعل والميكانيكية

The Rate Law and the Mechanism

- عندما يحدث تفاعل كيميائي خلال ميكانيكية تفاعل يشترك فيها عدد من التفاعلات الأولية المتتابة فإنه غالباً ما يوجد واحد منها يكون أبطأ من التفاعلات الأخرى والسرعة الكلية للتفاعل لا يمكن أن تتعدى سرعة أبطأ تفاعل أولي في ميكانيكيته، أي أن سرعة هذا التفاعل هي التي تحدد سرعة التفاعل الكلية، لذا فإن هذا التفاعل يسمى بالخطوة المحددة لسرعة التفاعل (rate determining step)، فعندما يحدث أحد التفاعلات الأولية في الميكانيكية بسرعة أبطأ من أي تفاعل أولي آخر يكون هذا التفاعل الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وسرعة هذه الخطوة هي التي تحدد سرعة التفاعل الكلية سواء كانت هذه الخطوة في بداية التفاعل أم في آخره أو في وسطه. فعندما تحتوى الميكانيكية على خطوة محددة لسرعة التفاعل فإن قانون سرعة التفاعل للتفاعل كله يحكم بقانون سرعة تفاعل أبطأ خطوة،
- ولتوضيح ذلك نأخذ تفاعلاً تكون فيه الخطوة المحددة لسرعة التفاعل أول خطوة في الميكانيكية مثل تفاعل ثاني أكسيد النيتروجين مع أول أكسيد الكربون :

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



وحيث أن قانون سرعة التفاعل يتبع الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (الخطوة البطيئة) أي الخطوة الأولى في الميكانيكية السابقة فإن قانون سرعة التفاعل يكون :

$$\text{rate} = k_1 [\text{NO}_2]^2$$

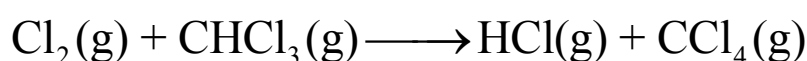
- وتبين المعادلة $(\text{rate} = k_1 [\text{NO}_2]^2)$ أن التفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة لـ (NO_2) ومن الرتبة صفر بالنسبة لـ (NO) وهذا يتفق مع ما وجد عملياً عندما درس هذا التفاعل عند درجة حرارة أقل من (225°C) .
- ولكنه يختلف عن ما يمكن استنتاجه لأول وهلة بالاعتماد على معادلة التفاعل الكلي السابقة $(\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{k} \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}))$ وذلك بأن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لكل من (CO) و (NO_2) .
- وتجدر الإشارة هنا إلى أنه ليس سهلاً اشتقاق قانون سرعة التفاعل الميكانيكية عندما يشترك مركب وسطي

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(intermediate) كمادة متفاعلة في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. وهذا يمكن أن يحدث في الميكانيكية المتعددة الخطوات عندما تكون الخطوة المحددة ليست أول خطوة،

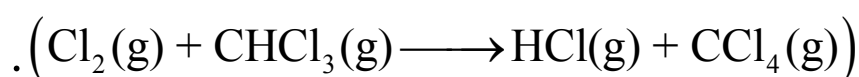
• **وكمثال على ذلك تفاعل الكلور مع الكلوروفورم في الطور الغازي :**



فقد بينت التجارب العملية على هذا التفاعل أن قانون سرعة التفاعل كما يلي

$$\text{rate} = k [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

ويتضح من المعادلة $\left(\text{rate} = k [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}\right)$ أن التفاعل لا يمكن أن يحدث خلال خطوة أولية واحدة حيث أنه إذا حدث ذلك فلا بد أن يكون قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى لكل من (CHCl_3) و (Cl_2) كما تدل معاملات كل منهما في المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومن أجل تفسير قانون سرعة التفاعل التجريبي والنتائج العملية الأخرى لهذا التفاعل فإنه قد اقترحت التفاعلات الأولية المتتابعة الآتية كميكانكية لهذا التفاعل :



- وحيث أن الخطوة الثانية في الميكانكية المحددة لسرعة التفاعل فإن سرعة التفاعل تحدد من قبل قانون سرعة التفاعل لهذه الخطوة.

$$\text{rate} = k_2 [\text{CHCl}_3][\text{Cl}]$$

وذرة الكلور التي ظهرت كمادة وسطية تكونت نتيجة لتفكك جزيئات (Cl_2) .

- وعادة ما توجد المواد الوسطية بتركيزات قليلة وغير معروفة في حيز التفاعل نظراً لفعاليتها. لذا فإن قوانين سرعة التفاعلات التجريبية يعبر عنها بشكل عام بدلالة المواد الموجودة في حيز التفاعل بتركيزات يمكن قياسها وليس بدلالة المواد الوسطية. وهكذا

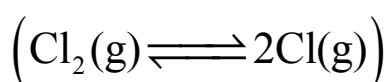
الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

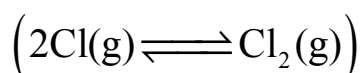
فإن قانون سرعة التفاعل التجريبي للتفاعل السابق عبر عنه

بدلالة المادة المتفاعلة (Cl_2) التي تكونت منها ذرات (Cl).

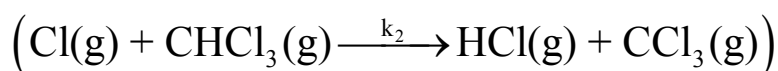
- ولكي نرى كيف أن تركيز ذرات الكلور (Cl) يعتمد على تركيز (Cl_2) نفترض أن الخطوة الأولى :



تبدأ بعكس نفسها مباشرة :



بعد بدء التفاعل وقبل أن يكون لدى الخطوة الثانية :



الفرصة لتكوين كثير من المواد الناتجة. أي التفاعل المباشر (forward) والمعاكس (reverse) في الخطوة الأولى ($Cl_2(g) \rightleftharpoons 2Cl(g)$) سريعين بالنسبة للتفاعل. وإذا افترضنا أن التفاعل المباشر والمعاكس في حالة توازن سريع أي أنهما متساويان في السرعة تقريباً. فإن :

$$rate_1 = rate_{-1}$$

$$k_1 [Cl_2] = k_{-1} [Cl]^2$$

$$[Cl] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [Cl_2] \right)^{1/2}$$

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتعويض عن قيمة $[Cl] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [Cl_2] \right)^{1/2}$ في معادلة قانون سرعة

التفاعل للخطوة المحددة لسرعة التفاعل أي في المعادلة

$$rate = k_2 [CHCl_3][Cl] \text{ نحصل على :}$$

$$[Cl] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [Cl_2] \right)^{1/2}$$

$$rate = k_2 [CHCl_3][Cl]$$

$$rate = k_2 [CHCl_3] \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [Cl_2] \right)^{1/2}$$

$$rate = k [CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$$

حيث (k) هي ثابت سرعة التفاعل الكلي وهو يتعلق بثوابت سرعة التفاعل في الخطوات المكونة لميكانيكية التفاعل حيث أن $k = k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2}$ وبذلك نكون قد توصلنا الى نفس قانون سرعة التفاعل المستنتج تجريبياً وذلك بالاعتماد على ميكانيكية التفاعل المقترحة السابقة.

• وتجدر الإشارة هنا الى أن استنتاج قانون سرعة التفاعل من

خلال ميكانيكية مقترحة يتفق مع ما وجد عملياً لا يعنى

بالضرورة أن هذه الميكانيكية هي ميكانيكية التفاعل. حيث أنه

يمكن اقتراح عدة ميكانيكيات لتفاعل معين بعضها يتفق مع قانون

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

سرعة التفاعل والبعض الآخر لا يتفق لذا فإن تحديد قانون سرعة التفاعل عملياً يتيح لنا في البداية تحديد الميكانيكيات المحتملة وذلك باستبعاد جميع الميكانيكيات التي لا تتفق بوضوح مع قانون سرعة التفاعل التجريبي. وبعد ذلك فإنه غالباً ما تجرى تجارب أخرى للحصول على المعلومات الإضافية الضرورية مثل معرفة جميع المواد الموجودة في حيز التفاعل واقتراح المواد الوسيطة من أجل المفاضلة بين الميكانيكيات التي تتفق مع قانون سرعة التفاعل.

- وعلى كل حال فإنه يمكننا القول بأن ميكانيكية معينة فقط مقبولة لتفاعل معين إذا كانت هذه الميكانيكية متوافقة مع قانون سرعة التفاعل التجريبي ومع جميع المعلومات الأخرى الضرورية عن التفاعل.

(ب) استنتج رتبة التفاعل.

فاستنتج لماذا يكون التفاعل من الرتبة صفر بالنسبة لأول أكسيد الكربون.

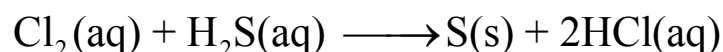
فاستنتاج قانون سرعة التفاعل.

الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-١٠٢)

إذا كان قانون سرعة التفاعل للتفاعل :

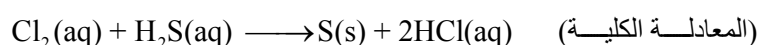
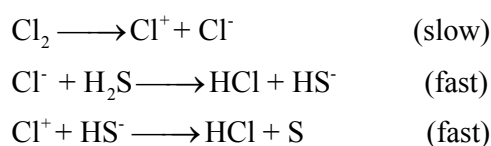


هو :

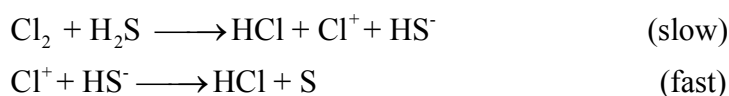
$$\text{rate} = k [\text{Cl}_2][\text{H}_2\text{S}]$$

فأي من ميكانيكيات التفاعل الآتية المقترحة موافقاً لقانون سرعة التفاعل :

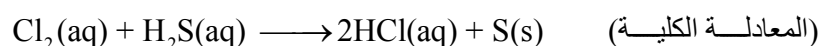
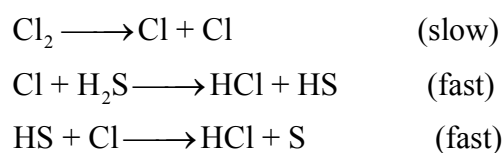
(أ)



(ب)



(ج)



الفصل الأول : التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

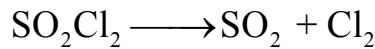
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-١٠٣)

يتحطم (SO_2Cl_2) في تفاعل من الرتبة الأولى ليعطي (SO_2) و (Cl_2) وبميكانيكية تتكون من خطوتين.
 أ) أكتب ما تعتبر ميكانيكية معقولة للتفاعل.
 ب) ما الخطوة التي تحدد سرعة التفاعل؟

الحل

1. $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2\text{Cl} + \text{Cl}$ (slow)
2. $\text{SO}_2\text{Cl} + \text{Cl} \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ (fast)



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثاني

قانون سرعة التفاعل

(Reaction Rate Law)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثاني**قانون سرعة التفاعل****(Reaction Rate Law)****تغير تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن**

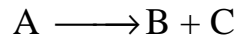
توضح معادلة سرعة التفاعل كيف تتغير سرعة التفاعل بتغير تركيز المادة أو المواد المتفاعلة. وإن اشتقاق معادلة رياضية تبين تغيرات تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن أجدى وأنفع من الناحية العملية حيث أن معادلة كهذه يكون تطبيقها مباشرة على المعلومات التجريبية والتي عادةً ما تكون عبارة عن تراكيز عند أزمنة مختلفة. إضافة الى ذلك فإنه يمكن التنبؤ بالتركيز عند أي زمن معين وباستخدامها يمكن الإجابة على تساؤلات مختلفة مثل : ما الزمن اللازم لتفاعل (50 %) أو (90 %) من المواد المتفاعلة؟ ويمكن اشتقاق هذه المعادلة باستخدام قانون سرعة التفاعل وشكل المعادلة يمكن أن يكون بسيطاً أو معقداً حسب رتبة التفاعل وعدد المواد المشتركة في التفاعل.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

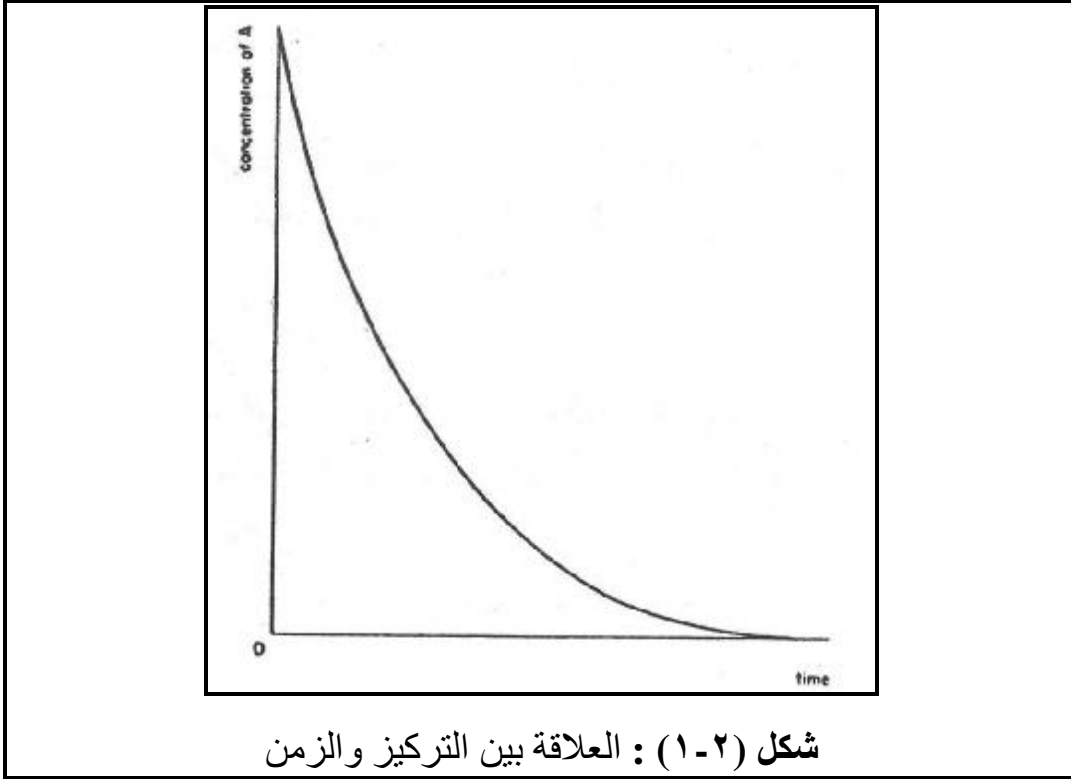
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

معادلة السرعة

نعتبر تفاعلاً كيميائياً ينحل فيه المتفاعل (A) معطياً ناتجين هما :
(B، C) على النحو التالي :



وفي أثناء سير التفاعل يقل تركيز المتفاعل (A) في حين يزداد تركيز كل من (B)، (C). ويمكن تمثيل ذلك بيانياً باستخدام العلاقة بين التركيز والزمن للمتفاعل (A) على الصورة بالشكل (١-٢).



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

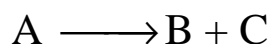
وتعين السرعة بالتغير في كمية مقاسة مع التغير في الزمن. وتقاس سرعة التفاعل الكيميائي بالتغير في تركيز المتفاعل مع التغير في الزمن. وتعطى سرعة التفاعل عند أي زمن "t" بميل المنحنى عند هذه اللحظة، بمعنى أنه يساوي النقص في تركيز (A) عند هذه اللحظة. ويمكن أن يعبر عن السرعة بالزيادة في تركيز (B) أو (C) مع الزمن :

$$\text{rate} = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

فيعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي بمعدل اختفاء المتفاعل أو معدل تكوين أو ظهور النواتج. فالشكل (٢-١) يوضح أن سرعة التفاعل تتغير أثناء سير التفاعل. فالسرعة التي تكون في أعلى قيمة لها في البداية تقل أثناء سير التفاعل.

سرعة التفاعل واعتمادها على تركيز المتفاعلات

وجد أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المتفاعلات طبقاً للعلاقة :



$$\text{rate} \propto [A]^n$$

حيث (n) ثابت يسمى رتبة المتفاعل. والعلاقة بين سرعة التفاعل والتركيز تسمى معادلة السرعة وتأخذ الصورة التالية :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n$$

حيث (k) ثابت للتفاعل الواحد عند درجة حرارة ثابتة ويسمى ثابت السرعة النوعي للتفاعل. وتوضح معادلة السرعة أو قانون السرعة أن سرعة التفاعل تتغير بتغير تركيزات المتفاعلات، ولا يتضمن تركيز النواتج.

ثابت السرعة

يكون ثابت السرعة بمثابة مقياس سرعة التفاعل الكيميائي عند درجة حرارة معينة.

وحدات ثابت السرعة (k)

وتعتمد وحدات الثابت لسرعة التفاعل على رتبة التفاعل

- فعلى سبيل المثال يكون قانون سرعة التفاعل الأحادي الرتبة :

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

وبذا تكون :

$$\frac{\text{concentration}}{\text{time}} = k (\text{concentration})$$

لذا فإنه لجميع العمليات أحادية الرتبة تكون وحدات الثابت "k" هي (time⁻¹).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

- أما بالنسبة للتفاعلات ثنائية الرتبة، تأخذ معادلة السرعة الصورة التالية :

$$\text{rate} = k (\text{concentration})^2$$

ولذلك فإن ثابت السرعة للتفاعلات ثنائية الرتبة يأخذ الوحدات $(\text{concentration}^{-1} \text{ time}^{-1})$ ويعبر عنها رمزياً : $(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ أو $(\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ وذلك حسب وحدات الحجم والزمن المستخدمة التي قد تتغير.

وحدة ثابت السرعة بشكل عام

ثابت السرعة لتفاعل ذي رتبة (n) يأخذ الوحدات :

$$(\text{concentration})^{1-n} \text{ time}^{-1}$$

ويمكن تطبيق هذه القاعدة على الرتب كما في الجدول (٢-١) أدناه.

جدول (٢-١) : وحدات ثابت سرعة التفاعل وفقاً لرتبته.

وحدة ثابت السرعة	القاعدة $(\text{concentration})^{1-n} \text{ time}^{-1}$	الرتبة
$\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$(\text{mol dm}^3)^{1-0} (\text{s})^{-1}$	0
s^{-1}	$(\text{mol dm}^3)^{1-1} (\text{s})^{-1}$	1
$\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$(\text{mol dm}^3)^{1-2} (\text{s})^{-1}$	2
$\text{mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$	$(\text{mol dm}^3)^{1-3} (\text{s})^{-1}$	3

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

تعيين رتبة التفاعل وثابت السرعة

من قانون سرعة التفاعل العام :

$$(\text{rate} = k [A]^n [B]^m)$$

نرى أن القانون مكون من :

- سرعة التفاعل (rate)
- تركيز المواد المتفاعلة $[A][B]$
- رتبة التفاعل بالنسبة لكل مادة متفاعلة (n, m)
- ثابت السرعة (k).

ولقد خلصنا في الجزء السابق الى أن قانون سرعة التفاعل يساوي ثابت السرعة مضروباً بدالة المتفاعلات ومرفوع كل منها الى رتبة التفاعل :

$$\frac{dx}{dt} = k f (\text{تركيز المتفاعلات})$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

طرق إيجاد ثابت التفاعل ورتبة التفاعل للتفاعلات البسيطة

حينما يكون هناك تفاعل بسيط، تتفاعل فيه المتفاعلات لتعطي نواتج بخطوة واحدة بدون تكوين نواتج جانبية، يمكن إيجاد رتبة التفاعل وثابت السرعة بالطرق التالية :

(١) طريقة التفاضل (Differential Method)

قوانين السرعة المستخدمة هي عبارة عن معادلات تفاضلية. ولقد اقترح هذه الطريقة العالم فانت هوف (Van't Hoff) عام (1884م)، وذلك بمعالجة المعادلة التفاضلية :

$$\frac{dx}{dt} = k f(\text{تركيز المتفاعلات})$$

وباعتبار (c) مساوياً لتركيز المواد المتفاعلة و (n) مساوياً لرتبة التفاعل لتصبح :

$$\frac{dx}{dt} = k c^n$$

وإذا رسمنا العلاقة بين (التركيز – الزمن) فإن سرعة التفاعل تعين مباشرة من ميل المنحنى. ويمكن رسم مماس للمنحنى عند مختلف

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

النقاط ونحصل على القيمة $(-dc/dt)$. ويعطى الميل الابتدائي لمنحنى السرعة الابتدائية.

وبأخذ اللوغاريتم العشري (\log) للطرفين في العلاقة $\left(\frac{dx}{dt} = k c^n\right)$ سينتج :

$$\log \left(\frac{dx}{dt} \right) = \log (k c^n)$$

$$\log \text{ rate} = \log k + n \log c$$

$$\log \text{ rate} = n \log c + \log k$$

والعلاقة الناتجة $(\log \text{ rate} = n \log c + \log k)$ تمثل معادلة خط مستقيم، ميله (n) (رتبة التفاعل) والجزء المقطوع من محور الصادات هو $(\log k)$.

ويمكن رسم هذه العلاقة والحصول على الخط المستقيم بتمثيل $(\log \text{ rate})$ على محور الصادات و $(\log c)$ على محور السينات.

إيجاد سرعة التفاعل (rate)

لكي نوجد (rate) للتفاعل يقاس تغير التراكيز (النواتج عادة) مع الزمن، ويرسم علاقة التركيز (c) مع الزمن (t) نحصل على منحنى ميل مماسه هو سرعة التفاعل (rate) .

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

طرق حساب سرعة التفاعل

هناك طريقتان لحساب سرعة التفاعل :

أ) طريقة سرعة التفاعل الابتدائية

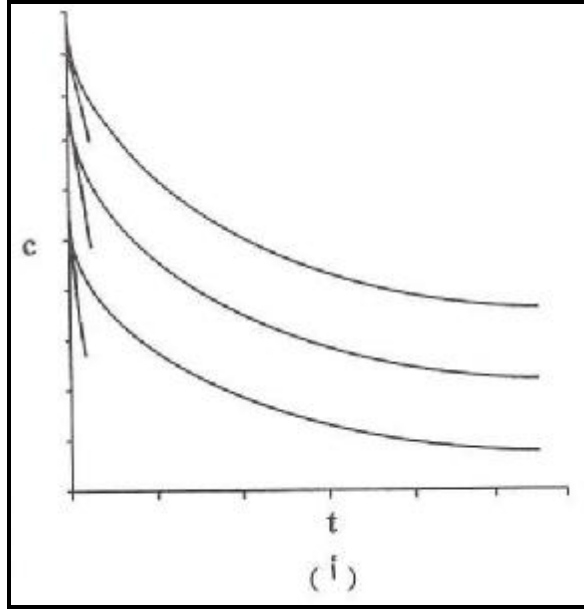
(Initial Rate Method)

كما في الشكل (٢-٢) حيث تقاس سرعة التفاعل لمنحنيات عند تراكيز ابتدائية مختلفة للمتفاعلات وذلك بأخذ المماس عند بداية التفاعل ($t = 0$). وعند رسم العلاقة البيانية مع لو غاريتمات التركيز ($\log c$) نحصل على خط مستقيم ميله رتبة التفاعل (n_c) كما في الشكل (٣-٢).

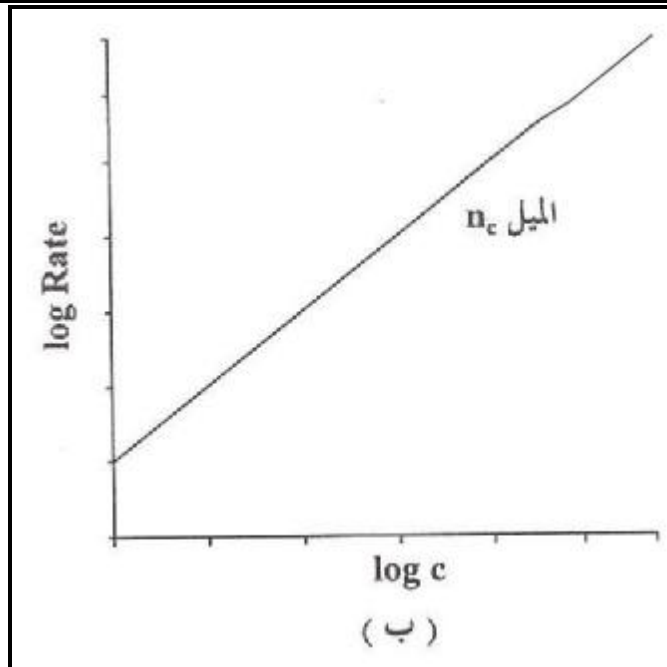
وتمتاز هذه الطريقة بتحاشي التداخلات التي تسببها زيادة تراكيز النواتج أثناء التفاعل. ويطلق على رتبة التفاعل (n_c) الناتجة عن هذه الطريقة، الرتبة الحقيقية (true order) أو الرتبة بدلالة التركيز.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٢-٢) : رسم لعلاقة التركيز (c) مع الزمن (t) عند تراكيز ابتدائية مختلفة ويقاس ميل المماس عند (t = 0).



شكل (٣-٢) : العلاقة بين (log rate) مقابل (log c) وميل هذا الخط يمثل رتبة التفاعل

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

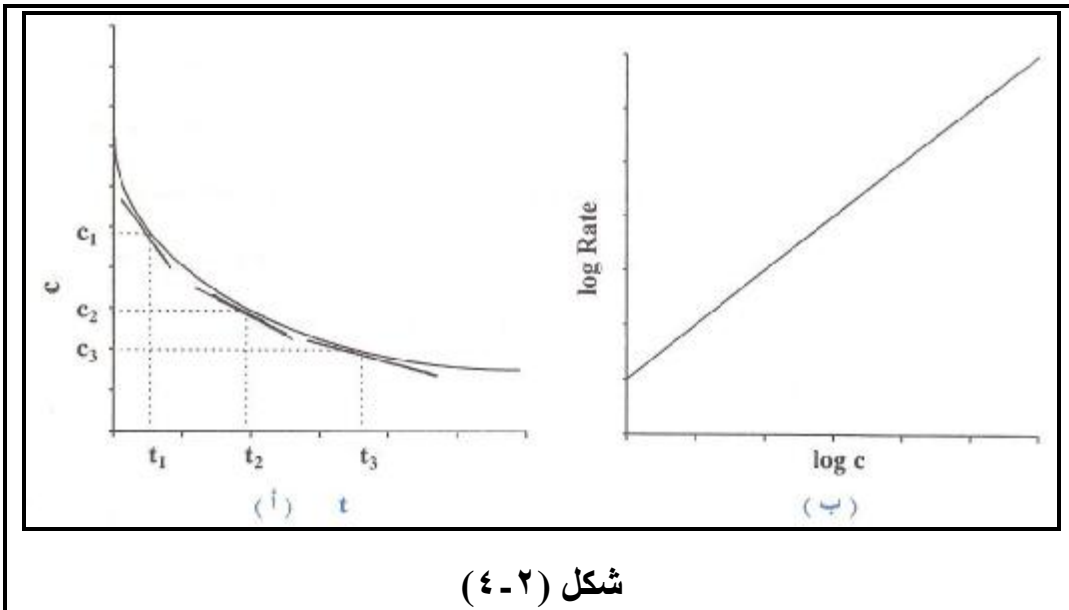
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ب) طريقة سرعة التفاعل اللحظية

(Instantaneous Rate Method)

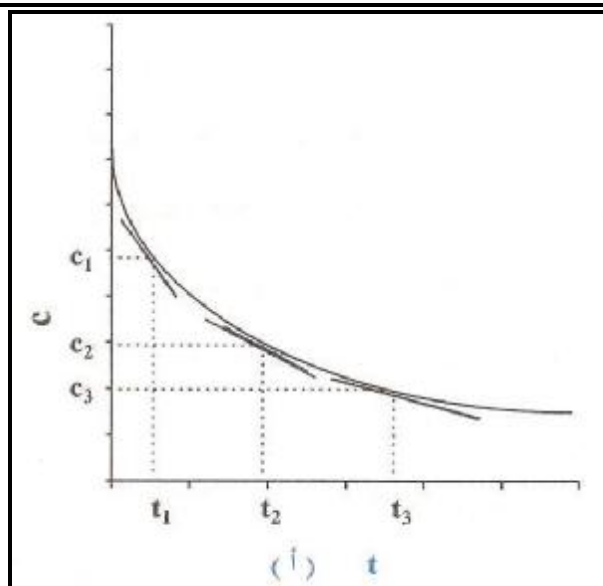
في هذه الطريقة يقاس تغير التراكيز مع الزمن باستخدام تركيز ابتدائي معين ومن المنحنى الناتج تقاس سرعة التفاعل عند أزمنة مختلفة وذلك بحساب ميل مماس المنحنى عند الزمن المطلوب كما في الشكل (٢-٤ أ)، (٢-٥).

وبرسم لوغاريتمات السرعات اللحظية ($\log \text{ rate}$) مع لوغاريتمات التركيز المقابلة ($\log c$) لها في الشكل (٢-٤ ب) والشكل (٢-٦) ينتج عن ذلك خط مستقيم ميله رتبة التفاعل والتي رمزنا لها بالرمز (n_t) وتسمى الرتبة بدلالة الزمن.

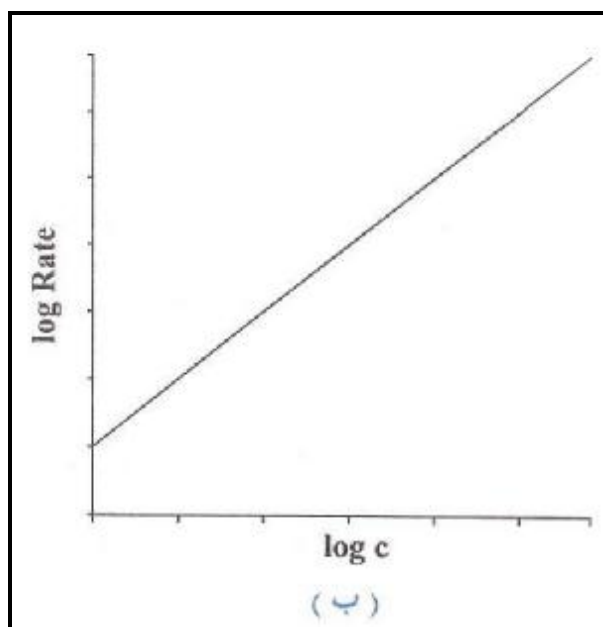


الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٥-٢) : منحنى تغير التركيز (c) مع الزمن (t) عند تركيز ابتدائي معين، ميل المنحنى عند (t_1, t_2, t_3) لإيجاد سرعة التفاعل عند تراكيز مختلفة (C_1, C_2, C_3) .



شكل (٦-٢) : لوغاريتم سرعة التفاعل ضد لوغاريتم التراكيز (C_1, C_2, C_3, \dots) وميل الخط المستقيم يمثل رتبة التفاعل.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ويعتبر التفاعل بسيطاً إذا تساوت قيم (n_c) و (n_t) ولكن قد لا تكون القيم متساوية دائماً وهناك احتمالين :

الاحتمال الأول : $(n_c < n_t)$

ويكون هذا الاحتمال وارداً حينما تتناقص سرعة التفاعل مع الزمن بشكل أكبر مما لو كانت الرتبة الحقيقية للتفاعل سائدة وهذا راجع الى تكوين مركب وسطي (intermediate) يعمل كمثبط للتفاعل (inhibitor).

الاحتمال الثاني $(n_c > n_t)$

ويكون هذا الاحتمال وارداً حينما يكون تتناقص سرعة التفاعل مع الزمن أقل مما هو في الحالة الأولى إذا كانت الرتبة الحقيقية سائدة وهذا راجع الى أن بعض النواتج قد تنشط سرعة التفاعل في عملية تسمى الحفز الذاتي (auto-catalysis).

س) قارن بين طريقتي سرعة التفاعل اللحظية وسرعة التفاعل الابتدائي.

وبما أن قياس السرعات الابتدائية ليست من السهولة بمكان، فإنه من الأفضل تكامل معادلة السرعة. فمعادلة السرعة التكاملية تعطي

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

العلاقة بين ثابت السرعة وسرعة التغير الكيميائي لأي تفاعل، وتعتمد صورة المعادلة التكاملية على رتبة التفاعل.

٢- طريقة التكامل (Integration Method)

تقتضي هذه الطريقة على التعبير عن قوانين السرعة بصيغتها التكاملية على أساس الصيغة التفاضلية.

ملخص الطريقة التكاملية

تتلخص هذه الطريقة باختيار قانون السرعة الذي نعتقد أنه مناسب للتفاعل ثم تحول الصيغة التفاضلية الى الصيغة التكاملية المناسبة التي تعطي خطأ مستقيماً ميله دائماً يساوي ثابت السرعة (k) لذا قد نجرب عدة قوانين قبل أن نحصل على القانون المناسب. وسوف نتطرق الى إجراء التكامل لبعض قوانين سرعة التفاعلات البسيطة والتي تكون فيها رتبة التفاعل تساوي صفراً – واحداً – اثنين – ثلاثة مع توضيح الغاية من ذلك، وسوف نناقش ذلك على أساس ما يلي ما لم ينص على غير ذلك :

- أن التفاعل يحدث عند درجة حرارة ثابتة، وبثبات درجة الحرارة يكون ثابت سرعة التفاعل (k) ثابتاً.
- يجرى التفاعل عند حجم ثابت أي في نظام ساكن.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

• أن التفاعل غير عكسي بمعنى أن التفاعل لا يحدث في الاتجاه المعاكس، وهذا يتحقق فقط إذا كان ثابت التوازن كبيراً جداً، أو أن يدرس التفاعل بالإعتماد فقط على سرعة التفاعل الابتدائية فقط.

- رتبة التفاعل تساوي الجزيئية.
- جميع التفاعلات متجانسة، وتجرى عند درجة حرارة ثابتة.

١) تفاعلات الرتبة صفر (Zero Order Reactions)

المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات ذات الرتبة صفر

(Zero Order)

تعريف تفاعلات الرتبة صفر

تفاعلات الرتبة صفر هي التفاعلات التي لا تتأثر فيها سرعة التفاعل بالتغير في تركيز أي من المواد الداخلة في التفاعل (المشاركة في التفاعل) لأن المعدل (سرعة التفاعل) يتحدد ببعض العوامل الأخرى غير التركيز مثل :

- كمية الضوء الممتص في حالة التفاعلات الكيميائية الضوئية (photochemical reactions).

- أو كمية الحافز في التفاعلات المحفزة (catalytic reactions).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

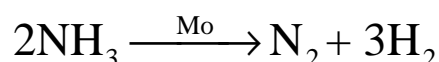
- أو مساحة سطح وعدد النقاط النشطة في التفاعلات غير المتجانسة.

مواصفات سرعة التفاعلات ذات الرتبة صفر

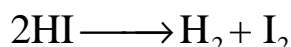
- يفهم مما سبق بأن سرعة التفاعل في هذا النوع من التفاعلات :
- عبارة عن كمية ثابتة لا تتغير مع الزمن.
- لا تعتمد على تركيز المادة أو المواد المتفاعلة مهما كان التركيز.
- رتبة التفاعل لا تساوي الجزيئية.
- وهذا النوع من التفاعلات غير شائع ويحدث عادة في التفاعلات الغير متجانسة.

أمثلة للتفاعلات ذات الرتبة صفر في التفاعلات الغير متجانسة

- تفكك الأمونيا عند درجات حرارة مرتفعة بوجود معدن المولبدنيوم (Mo) كعامل حافز :



- تحلل يوديد الهيدروجين (HI) على سطح كل من الذهب والموليبدنيوم :



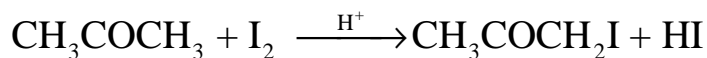
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح العامل الحافز والذي يحدث عليه التفاعل يتغطى تماماً بالجزيئات المتفاعلة، وعلى هذا فإن الزيادة في ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أي تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح، أي أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر.

أمثلة للتفاعلات ذات الرتبة صفر في التفاعلات متجانسة

وقد تحدث هذه الرتبة في التفاعلات المتجانسة أيضاً مثل تفاعل أيدنة الأسيتون في وسط حمضي عند تركيز عال :

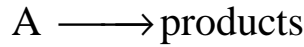


الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

قانون سرعة التفاعل للرتبة صفر

إذا كان لدينا تفاعل من الرتبة صفر :



وكان تركيز المادة المتفاعلة الابتدائي يساوي $([A]_0 = a)$ قبل بدء التفاعل، وتركيز المواد الناتجة يساوي صفراً، ولو افترضنا أن تركيز المادة المتفاعلة يساوي بعد زمن معين $([A] = c)$ وتركيز المادة الناتجة يساوي (x) وهو يساوي التركيز المستهلك من المادة (A) ، وبالتالي فإن ما تبقى من تركيز المادة المتفاعلة يكون $(c = a - x)$.

وبالاعتماد على ما سبق يكون قانون سرعة التفاعل بدلالة تركيز المادة المتفاعلة كما يلي :

$$-\frac{dc}{dt} = k c^0 = k$$

وبدلالة تركيز المادة الناتجة كما يلي :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^0 = k$$

ويمكن مكاملة المعادلة $\left(-\frac{dc}{dt} = k c^0 = k \right)$ بين $(c = a)$ عندما $(t = 0)$

و $(c = c)$ عندما $(t = t)$ كما يلي :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$-\frac{dc}{dt} = k c^0 = k$$

$$-\int_a^c dc = \int_0^t k dt$$

$$-(c - a) = kt$$

$$\Rightarrow (a - c) = kt$$

ومنها فإن :

$$k = \frac{(a - c)}{t}$$

ويمكن كتابة المعادلة $[(a - c) = kt]$ كما يلي :

$$(a - c) = kt$$

$$c = -kt + a$$

وتبين المعادلة :

$$c = -kt + a$$

أن تركيز المادة المتبقي في التفاعلات من الرتبة صفر يتغير مع الزمن حسب علاقة خطية، فعند رسم العلاقة بين (c) مقابل (t) نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (- k) ويقطع محور الصادات بمقدار (a).

ويمكن إيجاد علاقة أخرى توضح العلاقة بين تركيز المادة الناتجة

مع الزمن وذلك إما مباشرة بالتعويض عن قيمة $(c = a - x)$ في

المعادلة $(c = -kt + a)$ ، أو بمكاملة المعادلة $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - x)^0 = k\right)$ عند

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

($x = 0$) عند الزمن ($t = 0$)، وتركيز المادة ($x = x$) عند الزمن ($t = t$) كما يلي :

$$\text{rate} = \text{constant}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^0$$

باعتبار أن (x) تساوي تركيز النواتج عند التفاعل، فإذا كاملنا العلاقة ($t = 0 \longrightarrow t_x$) :

$$\int_0^x dx = \int_0^t k dt$$

$$\int_0^x dx = k \int_0^t dt$$

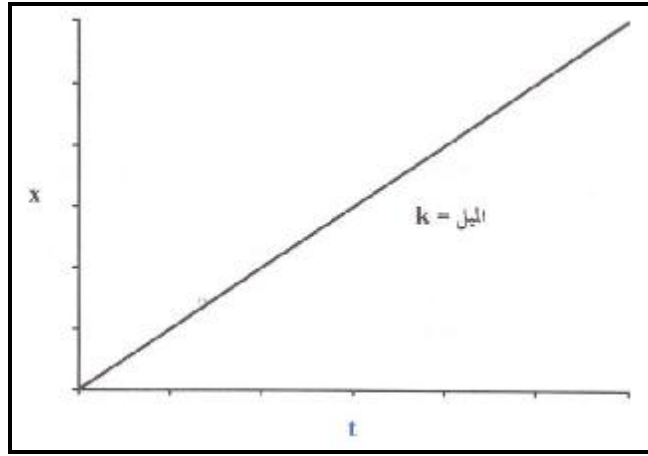
وعند ($t = 0$) فإن ($x = 0$) أيضاً، وعليه فإن العلاقة $\left(\int_0^x dx = k \int_0^t dt \right)$ تصبح

$$x = k t$$

والمعادلة ($x = k t$) تبين أن (x) تتناسب طردياً مع الزمن (t)، وعند رسم العلاقة بين تركيز المادة الناتجة (x) مع الزمن (t) يعطي خطاً مستقيماً يمر بنقطة الأصل ميله يساوي (k)، كما في الشكل (٧-٢).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٢-٧) : العلاقة البيانية بين التركيز والزمن في تفاعل من الرتبة صفر

وتجدر الإشارة هنا الى أن قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) المحسوب عن طريق المعادلة ($c = -kt + a$) أو المعادلة ($x = kt$) يمكن أن تكون تلك القيمة تابعة لشدة الضوء (intensity of light) أو تركيز الحافز.

ومن المعادلة ($x = kt$) فإن :

$$k = \frac{x}{t}$$

ونلاحظ من العلاقة $\left(k = \frac{x}{t}\right)$ أن وحدات k تساوي :

$$(L^{-1} \text{ mol s}^{-1}) \text{ أو } (dm^{-3} \text{ mol s}^{-1}).$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ملحوظة :

بعض المراجع العلمية تعبر عن التركيز الابتدائي $[A]_0$ والتركيز عند زمن (t) بـ $[A]$.

وبالتالي فإن :

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

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة فإن :

$$-d[A] = kdt$$

وبتكاملها بين النهايتين t_0 و t :

$$-\int_{A_0}^A d[A] = k \int_{t=0}^t dt$$

$$-[A]_{A_0}^A = [t]_{t=0}^t$$

$$[A]_0 - [A] = kt$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 - kt$$

والعلاقة $([A] = [A]_0 - kt)$ هي علاقة خط مستقيم وبترتيبها لتصبح

على الصورة $(y = ax + b)$ فإن :

$$[A] = [A]_0 - kt$$

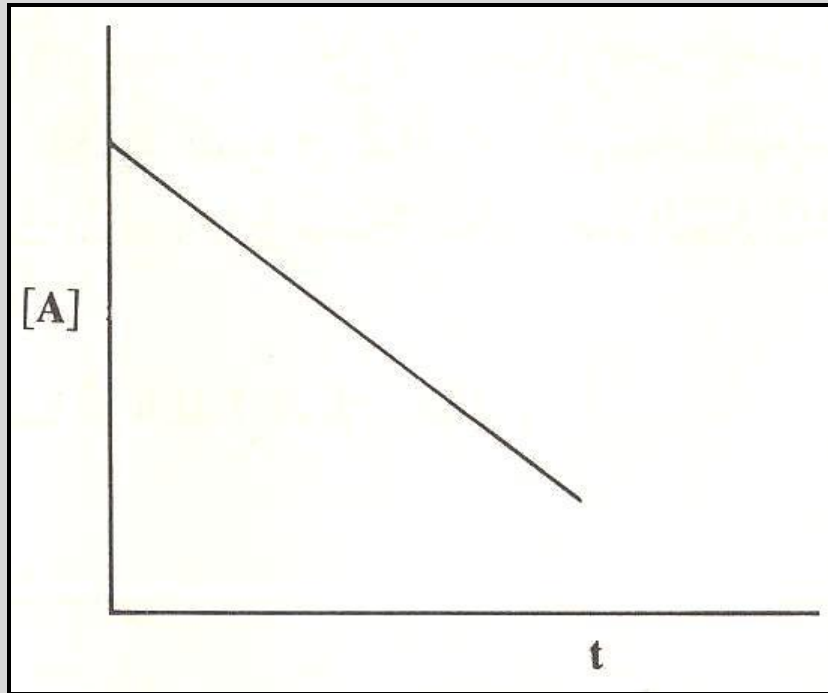
$$\Rightarrow [A] = -kt + [A]_0$$

وعند رسم هذه العلاقة بتمثيل $[A]$ على محور الصادات مقابل الزمن (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم شكل

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

(٨-٢) والذي ميله يساوي $(-k)$ ، والجزء المقطوع من محور الصادات يمثل التركيز $([A]_0)$. وفي هذه الحالة يمكن أن يدخل في قيمة الثابت k ثوابت أخرى مقابلة لشدة الضوء أو كمية الحافز.



شكل (٨-٢) : تغير تركيز (A) بدلالة الزمن

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

فترة نصف العمر ($t_{\frac{1}{2}}$) لتفاعل الرتبة صفر :

Half life period of a zero order reaction

تعريف فترة نصف العمر

يمكن تعريف فترة نصف العمر (وهو شائع في الكيمياء الإشعاعية) بأنه الزمن اللازم لتفاعل (أو تفكك) نصف كمية المادة الداخلة في التفاعل (نصف تركيز المادة المتفاعلة) ويأخذ الرمز ($t_{\frac{1}{2}}$).

حساب قيمة فترة نصف العمر

ويمكن حساب قيمته بسهولة إذا ما عوضنا عن $[A]$ وهو التركيز ($a - x$) عند زمن (t) بالقيمة $\left(\frac{[A]_0}{2}\right)$ والتي يمكن كتابتها على الصورة $\left(\frac{a}{2}\right)$ في المعادلة التكاملية للرتبة صفر $([A]_0 - [A] = kt)$ ،
أي أن :

$$[A]_0 - [A] = kt$$

$$[A]_0 - \frac{[A]_0}{2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2[A]_0 - [A]_0}{2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{[A]_0}{2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن كتابة نفس المعادلات عند كتابة المعادلة التكاملية للرتبة صفر على الصورة $(x = k t)$ حيث $(x = [A]_0 - [A] = a - c)$:

$$x = kt$$

$$a - c = kt$$

$$a - \frac{a}{2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2a - a}{2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{a}{2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}$$

العلاقة بين فترة نصف العمر وتركيز المادة المتفاعلة لتفاعلات الرتبة صفر

يمكن حساب فترة نصف العمر (عمر نصف التفاعل) إذا كان التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة وثابت سرعة التفاعل معروفين.

وتوضح المعادلة $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}\right)$ أن فترة نصف العمر للتفاعل من

الرتبة صفر يتناسب طرذاً مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

مثال للتفاعل الرتبة صفر

من أمثلة التفاعلات التي تتبع هذا النوع من الرتب (الرتبة صفر) :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعل اليود (I_2) مع الأسيتون (CH_3COCH_3) بوجود وسط حامضي على أن يكون تركيز الحامض أعلى بكثير من تركيز اليود.

- تفكك مركب الفوسفين (PH_3) على سطح معدن التنغستن (w) عند الضغوط العالية.

مثال (٢-١)

من البيانات التالية، بين أن التفاعل من الرتبة صفر، ثم احسب المعدل وثابت معدل التفاعل :

Time (min.)	0.000	10.0	20.0
Concentration ($mol\ dm^{-3}$)	0.035	0.027	0.019

الحل

في تفاعلات الرتبة صفر يتغير تركيز المواد المتفاعلة بصورة خطية، أي أن معدل التفاعل لا يتناقص مع الزمن.

$$[A]_0 - [A] = kt$$

وفعلاً نلاحظ من البيانات السابقة أن الفرق في التركيز بين لحظة الزمن (0.000) و (10.0 min.) هو (0.008) مولار، وبين الزمن (10.0) و (20.0) دقيقة هو كذلك (0.008) مولار أي أن التفاعل من الرتبة صفر.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن التأكد من أن التفاعل من الرتبة صفر بحساب قيمة ثابت معدل التفاعل (k) عند أزمنة مختلفة بالتعويض في العلاقة :

$$[A]_0 - [A] = kt$$

$$\Rightarrow k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$$

$[A]_0 = 0.035 \text{ mol dm}^{-3}$		
Time (min.)	10.0	20.0
$[A] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.027	0.019
$k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$	$k = \frac{0.035 - 0.027}{10} = 0.0008$	$k = \frac{0.035 - 0.019}{20} = 0.0008$

ونلاحظ من الجدول أننا حصلنا على قيمة ثابتة :

لـ ($k = 0.0008 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) عند عوضنا في قانون الرتبة صفر $\left(k = \frac{[A]_0 - [A]}{t} \right)$ مما يدل على أن التفاعل صفري الرتبة.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

تفاعلات الرتبة الأولى (First Order Reactions)

٢) المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات أحادية الرتبة

(First Order)

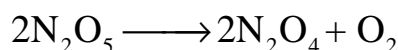
يعتبر هذا النوع من التفاعلات شائعاً ، كما يعتبر قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى من القوانين الشائعة في الحركية الكيميائية، ويحدث غالباً حينما يكون المذيب المستخدم أحد المتفاعلات.

شيوع الرتبة الأولى

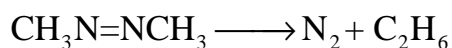
تكثر هذه الرتبة في التفاعلات الغازية وتفاعلات تفكك المواد المشعة ويمكن حدوثها في المحاليل السائلة.

أمثلة تفاعلات الرتبة الأولى :

- تفكك غاز أكسيد النيتروجين الخماسي:



- التحلل الحراري للآزوميثان :



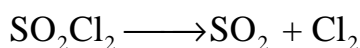
- التحلل الحراري للآزوأيزوبروبان :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

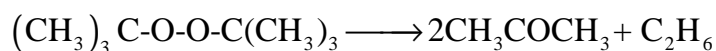
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري



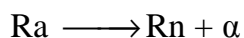
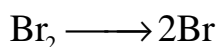
- التكسير (التحطم) الحراري لكلوريد الكبروتيل (كلوريد السلفونيل) :



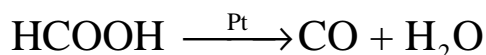
- التكسير الحراري لرباعي فوق أكسيد البيوتيل :



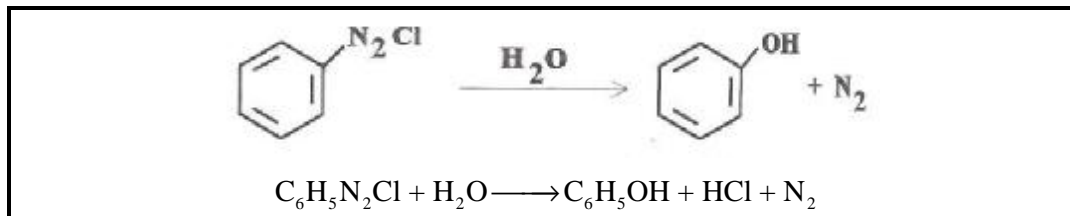
- تفكك البروم :



- تحلل الأحماض العضوية على سطح من عامل حافز كالبلاتين، مثل تحلل حمض الفورميك (حمض النمل) :



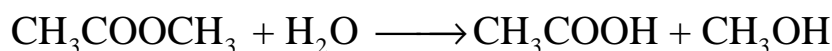
- تفكك بعض أملاح الديازونيوم في الماء مثل تحلل كلوريد بنزين الديازونيوم :



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

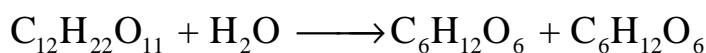
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

- تحلل خلاات الميثيل (الإستر) في محلول مائي والذي يكون بطيئاً جداً :

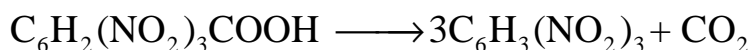


ويمكن زيادة السرعة باستعمال عامل مساعد وهو الحامض حيث يبقى تركيزه ثابتاً في التفاعل. ووجود الماء في هذا التفاعل يكون في حالة زيادة عن الكمية اللازمة وإن تركيزه يبقى ثابتاً تقريباً أثناء التفاعل، وبالتالي فإن سرعة التفاعل تحسب من تركيز الخلاات فقط وبالتالي فإن التفاعل يعتبر من الرتبة الأولى. وهذا التفاعل يدعى بالتفاعل الكاذب (pseudo reaction) وسيتم التنويه عنه لاحقاً.

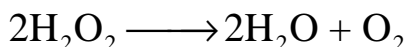
- تحلل سكر القصب :



- التكسير الحراري لثلاثي نيتروحمض البنزويك :



- تكسير فوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيون اليود :



- تكسير ثنائي أسيتون الكحول في وجود حفاز قاعدي :



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

قانون سرعة التفاعلات ذات الرتبة الأولى

تكون تفاعلات الرتبة الأولى على الشكل التالي :



فإذا اعتبرنا أن التركيز الابتدائي لـ (A) هو (a) أي ($[A] = a$) و (x) هو تركيز النواتج ($[\text{products}] = x$) وهي تعبر عن النقص في تركيز (A) عند زمن قدره (t) ويكون مقدار ما يتبقى من تركيز المادة (A) يساوي ($[A] = c = a - x$). وعليه يكون تركيز (A) عند زمن قدره (t) هو ($a - x$).

بناءً على ذلك تكون سرعة التفاعل بدلالة تركيز المادة المتفاعلة

كما يلي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dc}{dt} = k c$$

ويمكن الحصول على سرعة التفاعل بدلالة تركيز المادة الناتجة

بالتعويض عن المقدار ($[A] = c = (a - x)$) في المعادلة

$$\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dc}{dt} = k c \right), \text{ ويصبح قانون السرعة بصيغته التفاضلية :}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

$$\Rightarrow -\frac{da}{dt} + \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

وحيث أن **(a)** مقدار ثابت فإن : $\left(\frac{da}{dt} = 0\right)$ وبالتعويض عن ذلك في

المعادلة $\left(-\frac{da}{dt} + \frac{dx}{dt} = k(a-x)\right)$ نحصل على :

$$-\frac{da}{dt} + \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$0 + \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

وتكتب المعادلة التفاضلية للسرعة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = k[A]\right)$ أو

$\left(-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)\right)$ في الصورة التالية :

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

وهذه المعادلة هي معادلة سرعة التفاعل من الرتبة الأولى بدلالة التركيز **(a)** للمادة المتفاعلة، والتركيز **(x)** المستهلك من المادة

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

المتفاعلة، وهو يساوي تركيز المادة الناتجة، وأن $(a - x)$ هو تركيز المادة المتفاعلة عند الزمن (t) .

وبترتيب العلاقة بدليل (x) نحصل على :

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

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

فإذا كاملنا العلاقة $\left(\frac{dx}{(a - x)} = k dt \right)$ بين $(t = 0 \longrightarrow t_x)$:

$$\int_{x_0}^{x_t} \frac{dx}{(a - x)} = k \int_0^{t_x} dt$$

تنتج العلاقة التالية :

$$-\ln(a - x) = kt + I$$

حيث I = ثابت التكامل (constant).

وعند زمن قدره $(t = 0)$ تكون $(x = 0)$ وبالتالي فإن قيمة الثابت

(I) تصبح :

$$-\ln(a - x) = kt + I$$

$$-\ln(a - 0) = k(0) + I$$

$$-\ln a = I$$

$$\Rightarrow I = -\ln a$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتعويض عن قيمة (I) بـ $(I = -\ln a)$ في العلاقة $(-\ln(a-x) = kt + I)$
نحصل على :

$$\begin{aligned} -\ln(a-x) &= kt + (-\ln a) \\ \Rightarrow -\ln(a-x) &= kt - \ln a \end{aligned}$$

أو

$$\ln(a-x) = -kt + \ln a$$

وبترتيب العلاقة $(-\ln(a-x) = kt - \ln a)$ نحصل على :

$$\begin{aligned} -\ln(a-x) &= kt - \ln a \\ -\ln(a-x) + \ln a &= kt \\ \ln a - \ln(a-x) &= kt \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{a}{(a-x)} = kt$$

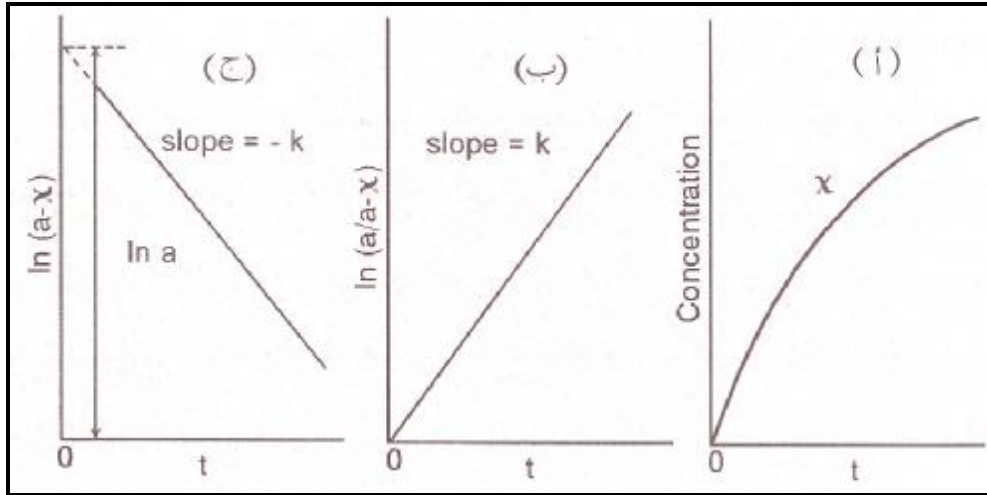
وعند رسم العلاقة بين $(\ln(a/a-x))$ والزمن (t) حسب المعادلة

$$\left(\ln \frac{a}{(a-x)} = kt \right) \text{ نحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل ميله}$$

يساوي (k)، كما في الشكل (٩-٢ ب) والشكل (١٠-٢).

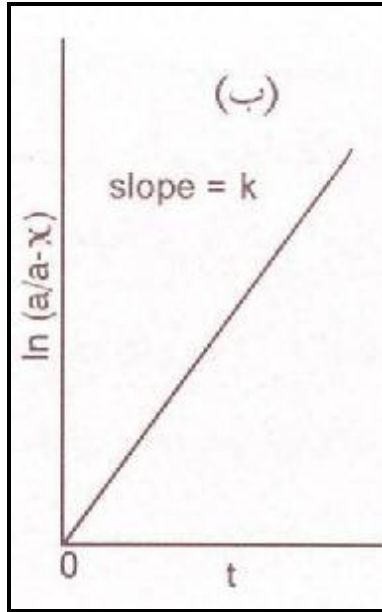
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٢ - ٩) :

أ) تغير تركيز المادة الناتجة مع الزمن. (ب) و (ج) : العلاقات الخطية للتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة الناتجة.

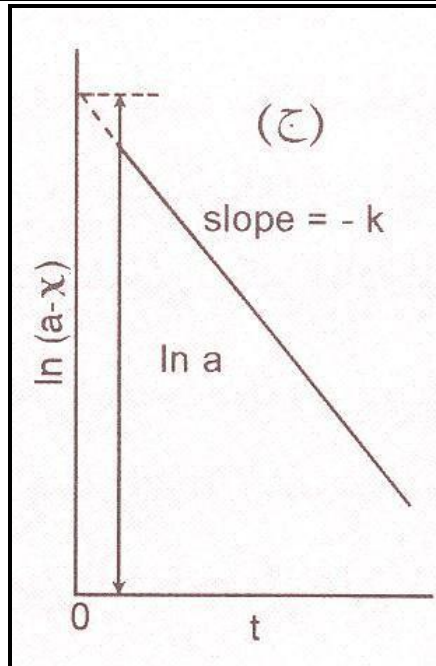


شكل (٢ - ١٠) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$ لتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة الناتجة.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وعند رسم العلاقة $(\ln(a - x) = -kt + \ln a)$ بين $(\ln(a - x))$ والزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-k)$ ويقطع محور الصادات بالمقدار $(\ln a)$ كما في الشكل (٩-٢ ج) والشكل (١١-٢).



شكل (١١-٢) : العلاقة الخطية للمعادلة $(\ln(a - x) = -kt + \ln a)$ لتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة الناتجة.

ويمكن الحصول على نفس العلاقة إذا استخدمنا $(\ln(a - x) = -kt + \ln a)$ حيث :

$$\ln(a - x) = -kt + \ln a$$

$$\ln(a - x) - \ln a = -kt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{(a - x)}{\ln a} = -kt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

لكننا في الغالب نستخدم الصورة الرياضية $\left(\ln \frac{a}{(a-x)} = kt \right)$ بدلاً من

$\left(\ln \frac{(a-x)}{\ln a} = -kt \right)$ وهما يمثلان العلاقة نفسها.

ومنها يمكن حساب ثابت السرعة (k) :

$$\ln \frac{a}{(a-x)} = kt$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

وحدات ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الأولى

من العلاقة $\left(k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \right)$ نلاحظ أن وحدات ثابت السرعة (k)

يساوي مقلوب الزمن (s^{-1}) ويمكن إيجاد قيمته بيانياً عن طريق

تمثيل أحد العلاقةين : $(\ln(a-x) = -kt + \ln a)$ أو

$$\cdot \left(\ln \frac{a}{(a-x)} = kt \right)$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

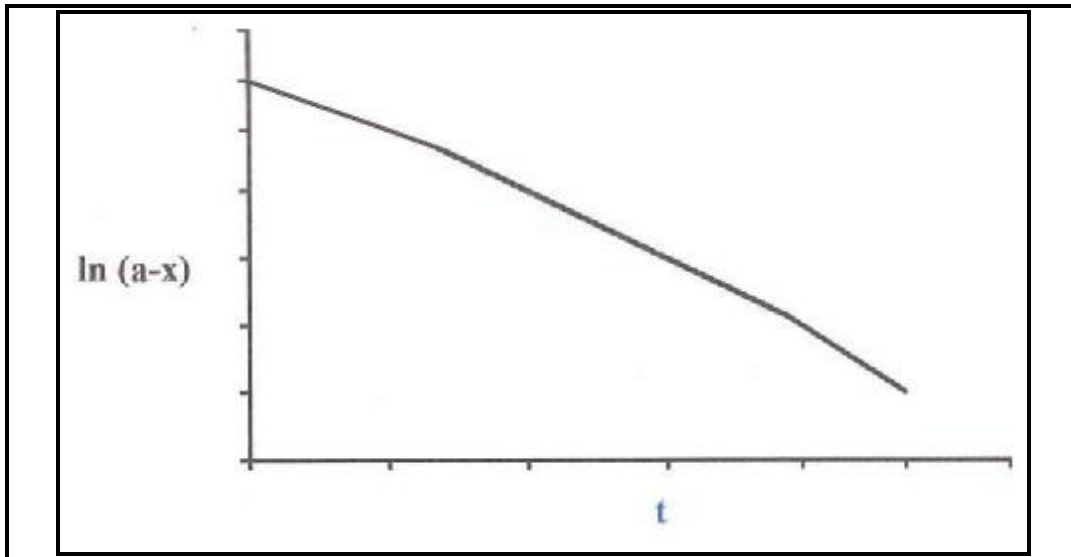
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

إيجاد الثابت (k) لتفاعلات الرتبة الأولى بيانياً

أولاً : إيجاد الثابت (k) عن طريق رسم العلاقة

$$: (\ln (a - x) = - kt + \ln a)$$

يمكن تمثيل قيمة $\ln(a - x)$ مع الزمن (t) حيث نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (- k) وتقاطع الخط المستقيم مع محور الصادات يساوي $(\ln a)$ حسب الشكل (١٢-٢).



شكل (١٢-٢) : العلاقة بين $\ln(a - x)$ مع الزمن (t) لتفاعل من الرتبة الأولى.

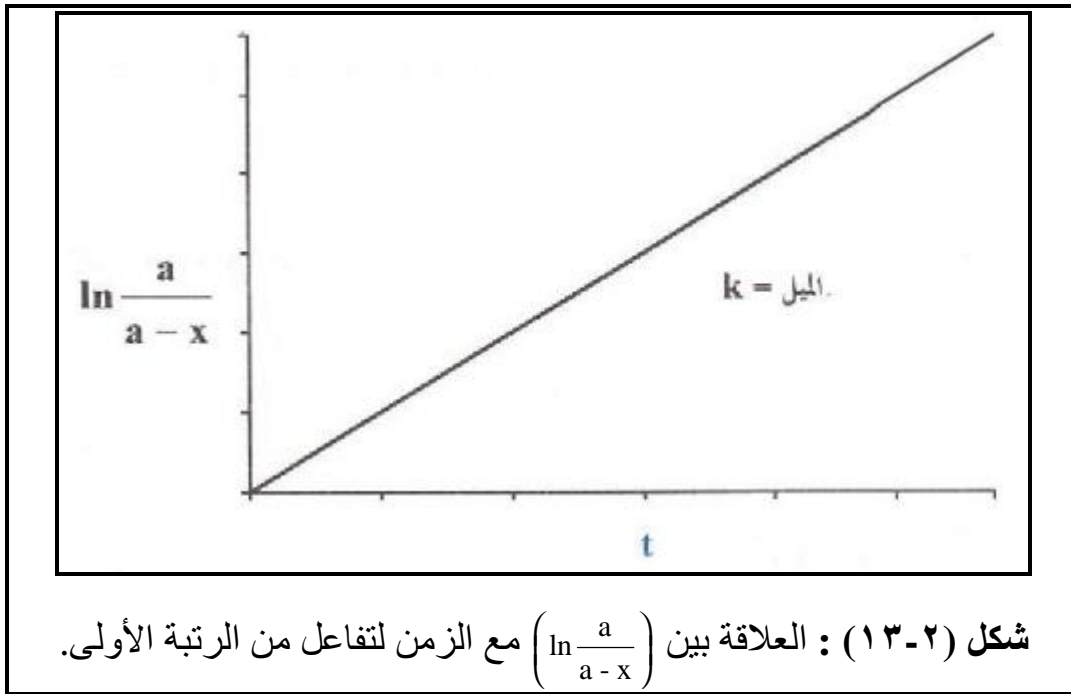
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : إيجاد الثابت (k) عن طريق رسم العلاقة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$

فيمكن رسم تغير $\left(\ln \frac{a}{a-x} \right)$ مع الزمن (t) حيث نحصل على خط

مستقيم ميله (k) ويمر بنقطة الأصل، كما في الشكل (١٣-٢).



أهمية الرسم البياني في إثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى

إن الرسم البياني السابق للعلاقة $(\ln(a-x) = -kt + \ln a)$ أو للعلاقة

$\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$ ، واستقامة الخط الناتج فيها هي الفيصل لإثبات أن

التفاعل من الرتبة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الطريقة الحسابية لإثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى

هناك طريقة حسابية لإثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى وذلك عن طريق حساب (k) عند أزمنة مختلفة بتطبيق العلاقة :

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

وباستخدام اللوغاريتم العشري (اللوغاريتم للأساس 10)
(اللوغاريتم الطبيعي) نحصل على :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

وبحساب قيمة الثابت (k) لعدة قيم من الزمن (t) ، فإذا كان الناتج دائماً متساو (مع الأخذ بالاعتبار نسبة الخطأ في التجربة) فهذا يعنى أن التفاعل من الرتبة الأولى ، أما إذا حصل العكس فهذا يعنى أن نجرب الحساب عن طريق رتبة أخرى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة لقوانين تفاعلات الرتبة الأولى

(١) يمكن الحصول على قانون الرتبة الأولى بمكاملة المعادلة

$$: \left(-\frac{dc}{dt} = k c \right)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k c$$

$$-\frac{dc}{c} = k dt$$

وبمكاملة المعادلة $\left(-\frac{dc}{c} = k dt \right)$ بين $(c = a)$ عند $(t = 0)$ و $(c = c)$

عند $(t = t)$ كما يلي :

$$-\frac{dc}{c} = k dt$$

$$-\int_a^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt$$

$$-\int_a^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt$$

وحيث إن تكامل $(dc/c = \ln c)$ فإن :

$$-\int_a^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{c}{a} = -kt$$

وبتطبيق قواعد اللوغاريتمات على المعادلة السابقة نحصل على :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\ln \frac{c}{a} = -kt$$

$$\ln c - \ln a = -kt$$

$$\ln c = \ln a - kt$$

$$\Rightarrow c = a e^{-kt}$$

والمعادلة $\left(\ln \frac{c}{a} = -kt \right)$ يمكن كتابتها بأحد الصورتين التاليتين :

$$\ln \frac{c}{a} = -kt$$

$$\ln \frac{a}{c} = kt$$

والمعادلة $\left(\ln \frac{a}{c} = kt \right)$ يمكن أن تكتب على صورة معادلة خط مستقيم :

$$\ln \frac{a}{c} = kt$$

$$\ln a - \ln c = kt$$

$$\Rightarrow \ln c = -kt + \ln a$$

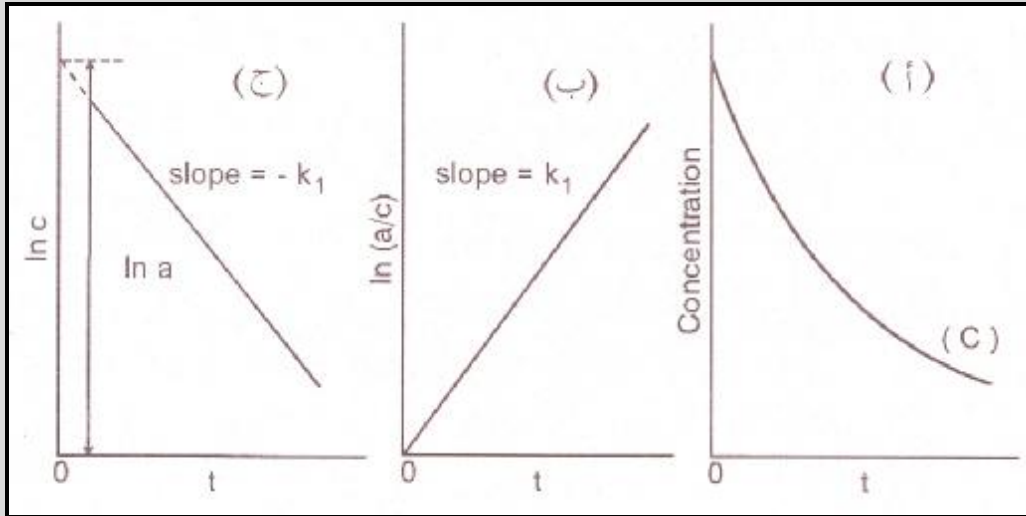
وعند رسم العلاقة حسب المعادلة $\left(\ln \frac{a}{c} = kt \right)$ بين $\ln(a/c)$

والزمن (t) نحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل وميله يساوي (k) كما في الشكل (٢-٤ ب).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

أما رسم العلاقة حسب المعادلة $(\ln c = -kt + \ln a)$ بين $(\ln c)$ والزمن (t) فإننا نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-k)$ ويقطع محور الصادات بمقدار $(\ln a)$ كما في الشكل (٢-١٤ ج).



شكل (٢-١٤) :

أ) تغير تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن.

ب) العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\ln \frac{a}{c} = k t\right)$ لتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة المتفاعلة.

ج) العلاقة الخطية للمعادلة $(\ln c = -kt + \ln a)$ لتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة المتفاعلة

وتجدر الإشارة هنا الى أن أي تفاعل يحقق المعادلة $\left(\ln \frac{a}{c} = k t\right)$ أو

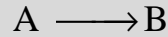
المعادلة $(\ln c = -kt + \ln a)$ يعتبر من الرتبة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٢) يمكن إجراء التكامل باستخدام التراكيز $[A]$, $[A]_0$ كما يلي :

إذا فرضنا التفاعل الرمزي التالي من الرتبة الأولى :



فإن معدل سرعة التفاعل :

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

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

وبتكامل المعادلة السابقة $\left(-\frac{d[A]}{[A]} = kdt \right)$ بين (t_1) و (t_2) :

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

$$-\int_{A_1}^{A_2} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$-(\ln[A])_{A_1}^{A_2} = k(t)_{t_1}^{t_2}$$

$$-(\ln[A]_2 - \ln[A]_1) = k(t_2 - t_1)$$

$$\ln[A]_1 - \ln[A]_2 = k(t_2 - t_1)$$

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = k(t_2 - t_1)$$

وحيث أن $(t_1 = 0)$ في بداية التفاعل فإن $[A]_0 = [A]_1$ وبذلك

تصبح المعادلة $\left(\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = k(t_2 - t_1) \right)$ كالآتي :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = k(t_2 - t_1)$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k(t - 0)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

كما يمكن كتابة المعادلة $\left(\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \right)$ في الصورة الآتية :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\ln [A]_0 - \ln [A] = kt$$

$$\Rightarrow \ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

والتي يمكن كتابتها على الصورة :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

ويمكن كتابتها باستخدام اللوغاريتم العشري :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$2.303 \log \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\frac{2.303}{2.303} \log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2.303}$$

$$\log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2.303}$$

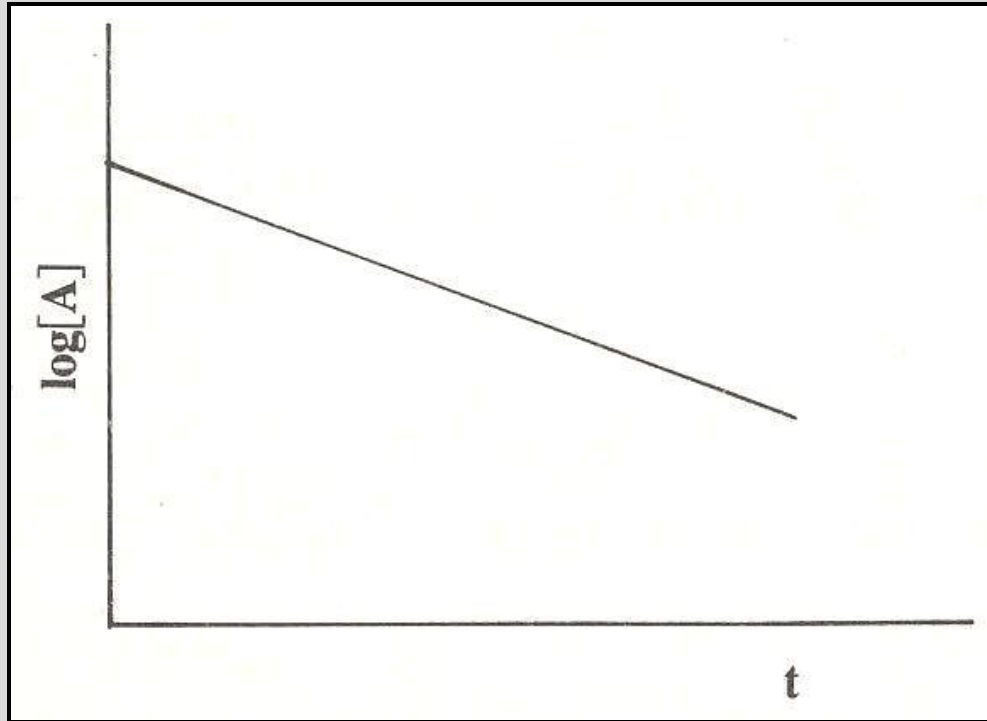
$$\log [A]_0 - \log [A] = \frac{kt}{2.303}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Rightarrow \log [A] = \frac{-kt}{2.303} + \log [A]_0$$

والعلاقة $\left(\log [A] = \frac{-kt}{2.303} + \log [A]_0 \right)$ هي علاقة خط مستقيم، فإذا رسم لوغاريتم التركيز $(\log [A])$ مقابل الزمن (t) فإنه ينتج عنها خط مستقيم ميله $(-k/2.303)$ وتقاطعه مع محور الصادات يساوي $(\log [A]_0)$ والشكل (١٥-٢) يوضح ذلك.

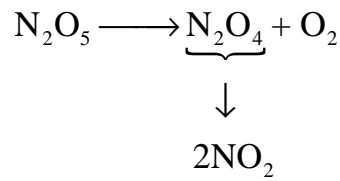


شكل (١٥-٢) : تغير لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات تحلل خامس أكسيد النيتروجين الى أكسجين ورابع أكسيد النيتروجين الذي يتحلل بدوره ليعطي ثاني أكسيد النيتروجين :



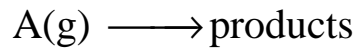
هذا عندما يكون الضغط مرتفعاً أما في حالة الضغط المنخفض فإن هذا التفاعل لا يتبع قانون الرتبة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

تفاعلات الرتبة الأولى في الطور الغازي

التفاعلات في الطور الغازي يمكن استبدال التراكيز فيها بضغط المادة الغازية المتفاعلة، فإذا كان لدينا تفاعل ما مثل :



فإنه باستخدام معادلة الغاز المثالي :

$$P_A V = n_A RT$$

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$$

وبالتعويض عن $[A]$ بالمقدار (P_A/RT) في المعادلة

$$\left(\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \right) \text{ نحصل على :}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\ln \frac{(P_A)_0}{(P_A)_t} = kt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ملحوظة

عندما نرمز لتركيز المادة المتفاعلة (C_A) في التفاعل :
 $(A \longrightarrow \text{products})$

يمكن إجراء التكامل للمعادلة $\left(-\frac{dC_A}{dt} = k C_A \right)$ لقيمتي تركيز (x_1) و (x_2) ولزمني (t_1) و (t_2) على التوالي لتتحول المعادلة الى الشكل التالي :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k dt$$

$$k \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \left(-\frac{dC_A}{C_A} \right)$$

$$k(t_2 - t_1) = -\ln \frac{C_{A2}}{C_{A1}}$$

$$k(t_2 - t_1) = \ln \frac{C_{A1}}{C_{A2}}$$

$$k(t_2 - t_1) = 2.303 \log \frac{C_{A1}}{C_{A2}}$$

$$\Rightarrow k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{C_{A1}}{C_{A2}}$$

ويمكن كتابة المعادلة $\left(k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{C_{A1}}{C_{A2}} \right)$ على الصورة :

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

طرق تعيين ثابت السرعة (k) في التفاعلات أحادية الرتبة

(١) طريقة التعويض

يتم تعيين قيم $(a - x)$ تجريبياً بإحدى الطرق المستخدمة وذلك عند مختلف الأزمنة "t" من خلال تجارب على الكيناتيكية. وهذه القيم يعوض بها في العلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a - x} \right) \right)$ ومنها يمكن تعيين القيمة المتوسطة لثابت السرعة.

(٢) الطريقة البيانية

من المعادلة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a - x} \right) \right)$ والتي يمكن ترتيبها على الصورة :

$$\log \left(\frac{a}{a - x} \right) = \frac{k}{2.303} t$$

وبتمثيل $\log \left(\frac{a}{a - x} \right)$ على محور الصادات والزمن "t" على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\left(\frac{k}{2.303} \right)$ إذا كان التفاعل المدروس أحادي الرتبة.

ويمكن كتابة العلاقة $\left(\log \left(\frac{a}{a - x} \right) = \frac{k}{2.303} t \right)$ على الصورة :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \frac{k}{2.303} t$$

$$\log a - \log (a-x) = \frac{k}{2.303} t$$

$$-\log (a-x) = \frac{k}{2.303} t - \log a$$

$$\Rightarrow \log (a-x) = - \frac{k}{2.303} t + \log a$$

وهذه المعادلة تمثل معادلة خط مستقيم . ويتضح من هذه المعادلة أنه برسم العلاقة بين ($\log (a-x)$) والزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله يكون $\left(- \frac{k}{2.303} \right)$.

وإذا أعطت القيم الناتجة من التجربة خطأ مستقيماً كان التفاعل أحادي الرتبة، ويمكن بالتالي تعيين ثابت السرعة من ميل الخط المستقيم. والطريقة البيانية لتحديد ثابت السرعة تكون أكثر دقة من طريقة التعويض.

٣) طريقة الكسر من عمر التفاعل (فترة نصف العمر)

Half – life period

في التفاعلات أحادية الرتبة يكون الزمن اللازم لإنقاص تركيز المتفاعل بكسر من التركيز الابتدائي لا يعتمد على التركيز الابتدائي لذلك المتفاعل.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

نفرض أن الزمن $(t_{1/2})$ هو الزمن اللازم لوصول تركيز المتفاعل الابتدائي الى النصف أي $(0.5 a)$ ويعرف ذلك الزمن بأنه فترة

نصف العمر للمتفاعل. فبالتعويض في العلاقة $\left(k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} \right)$

نحصل على :

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

$$k = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{a}{\left(a - \frac{a}{2} \right)}$$

$$k = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{a}{\left(\frac{2a-a}{2} \right)}$$

$$k = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{a}{\left(\frac{a}{2} \right)} \Rightarrow k = \frac{1}{t_{0.5}} \ln 2$$

$$k = \frac{0.693}{t_{0.5}}$$

$$\Rightarrow t_{0.5} = \frac{0.693}{k}$$

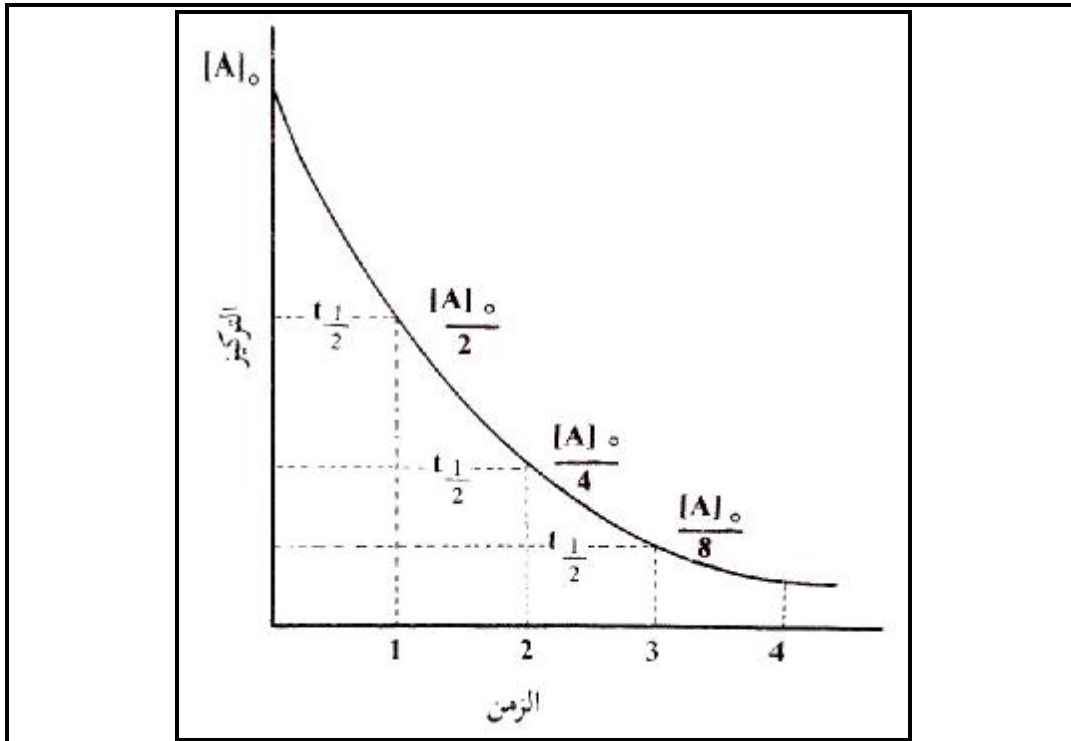
ومن العلاقة الأخيرة $\left(t_{0.5} = \frac{0.693}{k} \right)$ نلاحظ أن زمن نصف العمر

لأي تفاعل من الرتبة الأولى لا يعتمد على التركيز الابتدائي للمتفاعل (مستقلة تماماً عن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة) وهذا يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى يستغرق الفترة الزمنية نفسها ليتم

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

نصف التفاعل سواء أكان التركيز الابتدائي عالياً أو منخفضاً. أي أنها تستغرق نفس الوقت سواء انخفض تركيز المادة المتفاعلة من (1 M) الى (0.5 M) أو من (0.1 M) الى (0.05 M) كما في الشكل (١٦-٢).



شكل (١٦-٢) : التغير في تركيز مادة متفاعلة مع عدد فترات نصف العمر لتفاعل من الرتبة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

تعيين فترة نصف العمر عملياً لتفاعل الرتبة الأولى

تعيين فترة نصف العمر عملياً باستخدام عدة تركيزات ابتدائية فلو تبين أن $(t_{0.5})$ تختلف من حالة الى أخرى فإن هذا التفاعل لا يعتبر تفاعل من الدرجة الأولى والعكس صحيح.

وعموماً يكون الزمن $(t_{1/f})$ اللازم لإنقاص التركيز الابتدائي بالكسر $(1/f)$ يعطى بالقيمة :

$$t_{1/f} = \frac{\ln f}{k}$$

(س) وضح كيف يمكن استنباط المعادلة التفاضلية لثابت السرعة للتفاعلات أحادية الرتبة.

(س) وضح بإيجاز الطرق المستخدمة لتعيين ثابت السرعة في التفاعلات أحادية الرتبة.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٤) طريقة جوجينهايم (Guggenheim) لحساب ثابت معدل التفاعل لتفاعلات الرتبة الأولى :

اقترح العالم جوجينهايم عام (1926 م) طريقة لحساب ثابت معدل التفاعل لتفاعلات الرتبة الأولى في حالة عدم معرفة التركيز الابتدائي أو التركيز النهائي للمواد الداخلة في التفاعل وهذه المشكلة تبرز عندما تطبق طريقة طبيعية لتتبع التفاعل.

وتتلخص الطريقة في أن تؤخذ سلسلة من القراءات لتركيز الناتج $[x]$ في أوقات (t) موزعة على فترات تكون مساوية مرتين أو ثلاثة لفترات نصف العمر.

تؤخذ سلسلة أخرى من القراءات $[x]$ في أوقات $(t + t')$ حيث (t') هي فترة حقيقية ثابتة بعد وقت القراءة المقابلة $[x]$ ولا بد أن تكون لفترة (t') مثل فترة نصف العمر مرتين أو ثلاثة على الأقل.

وإذا كانت قيمة $[A]^0$ هي القيمة الغير معروفة لـ (x) عند اللانهاية فإنه يتبع من معادلة الرتبة الأولى لقراءة معينة عند زمن (t_1) :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt_1$$

$$\ln [A]_0 - \ln [A] = kt_1$$

$$\ln [A]_0 - \ln ([A]_0 - x_1) = kt_1$$

$$- \ln ([A]_0 - x_1) = - \ln [A]_0 + kt_1$$

$$\ln ([A]_0 - x_1) = \ln [A]_0 - kt_1$$

$$\Rightarrow ([A]_0 - x_1) = [A]_0 e^{-kt_1}$$

ووفقاً للعلاقة الأخيرة $(([A]_0 - x_1) = [A]_0 e^{-kt_1})$ فإن القراءة بعد

الفترة (t') هي :

$$([A]_0 - x'_1) = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')}$$

وكذلك الحال لقيم حقيقية في أوقات عند (t_2) و $(t_2 + t')$

وبطرح المعادلتين (المعادلة $(([A]_0 - x_1) = [A]_0 e^{-kt_1})$ من

$(([A]_0 - x'_1) = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')})$ نحصل على :

$$([A]_0 - x'_1) - ([A]_0 - x_1) = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')} - [A]_0 e^{-kt_1}$$

$$[A]_0 - x'_1 - [A]_0 + x_1 = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')} - [A]_0 e^{-kt_1}$$

$$-x'_1 + x_1 = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')} - [A]_0 e^{-kt_1}$$

$$x_1 - x'_1 = [A]_0 e^{-kt_1} - [A]_0 e^{-k(t_1 + t')}$$

$$x_1 - x'_1 = [A]_0 e^{-kt_1} (1 - e^{-kt'})$$

$$\ln (x_1 - x'_1) = \ln ([A]_0 (1 - e^{-kt'})) - kt_1$$

$$\Rightarrow kt_1 + \ln (x_1 - x'_1) = \ln ([A]_0 (1 - e^{-kt'}))$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الطرف الأيمن من هذه المعادلة ثابت حيث (t') اختيرت لكي تكون ثابتة يتبع من هذا إذاً أن لكل قراءة مقابلة أي $(x'_1 \text{ and } x_1, x'_2 \text{ and } x_2 \dots \text{etc.})$.

$$kt + \ln(x' - x) = \text{constant}$$

ورسم $(\ln(x' - x))$ مقابل (t) يعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي $(-k)$.

مثال (٢-٢)

ينتمي التحطم الحراري للأسيتون $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ الى تفاعلات الرتبة الأولى (درجة الحرارة 600°C)، ويبلغ نصف زمن التفاعل $(t_{1/2} = 80 \text{ s})$

أ) احسب ثابت السرعة لهذا التفاعل
ب) ما الزمن اللازم لتحطم (25%) من المادة؟ ثم لتحطم (85%) من نفس المادة؟.

الحل

أ) حساب ثابت السرعة للتفاعل :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$$k = \frac{0.693}{80} = 8.66 \times 10^{-3}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) حساب الزمن اللازم لتحطم (25 %) :

لحل هذه المسألة نفترض أن التركيز الابتدائي للأسيتون :

$$[A]_0 = a = 1$$

وبالتالي فإن :

$$(x = 0.25)$$

والتركيز المتبقي من الأسيتون :

$$[A] = (a - x) = 1 - 0.25 = 0.75$$

وبتطبيق العلاقة :

$$kt = 2.303 \log \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{2.303}{k} \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

$$t = \frac{2.303}{8.66 \times 10^{-3}} \log \frac{1}{0.75}$$

$$t = 33.22 \text{ s}$$

وبتطبيق نفس الطريقة لحساب الزمن اللازم لتحطم (85 %) من

مادة الأسيتون :

$$kt = 2.303 \log \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{2.303}{k} \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

$$t = \frac{2.303}{8.66 \times 10^{-3}} \log \frac{1}{0.15}$$

$$t = 219.11 \text{ s}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٢)

إذا كان لديك تفاعل من الرتبة الأولى يحدث عند درجة حرارة (70

°C) تم منه (20 %) في زمن قدره (22 min.) فاحسب :

(أ) ثابت سرعة التفاعل

(ب) نصف عمر التفاعل.

(ج) نسبة ما يتبقى من المادة المتفاعلة بعد خمس ساعات.

الحل

(أ) بما أن التفاعل من الرتبة الأولى فإننا نطبق العلاقة :

$$2.303 \log \frac{a}{a-x} = kt$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

$$k = \frac{2.303}{22} \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

في المسألة لم يذكر التركيز الابتدائي (a)، لذلك سنفرض أنه يساوي

(100) :

$$a = 100$$

$$x = \frac{20}{100} \times 100 = 20$$

$$(a-x) = 100 - 20 = 80$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة $\left(k = \frac{2.303}{22} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) \right)$ نحصل على :

$$k = \frac{2.303}{22} \log \left(\frac{100}{80} \right)$$

$$k = \frac{2.303}{22} \log \left(\frac{100}{80} \right)$$

$$k = 1.014 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

(ب) حساب نصف عمر التفاعل :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{1.014 \times 10^{-2}}$$

$$t_{1/2} = 68.34 \text{ min}$$

(ج) نسبة ما يتبقى من المادة المتفاعلة $([A] = c = a - x)$ بعد خمس ساعات :

$$2.303 \log \left(\frac{a}{c} \right) = k t$$

$$2.303 \log \left(\frac{100}{c} \right) = 1.014 \times 10^{-2} \times (5 \times 60)$$

$$\log \left(\frac{100}{c} \right) = \frac{1.014 \times 10^{-2} \times (5 \times 60)}{2.303}$$

$$\log \left(\frac{100}{c} \right) = 1.321$$

$$\left(\frac{100}{c} \right) = 20.94$$

$$c = \frac{100}{20.94} = 4.77$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن الحصول على نفس النتائج إذا افترضنا أن التركيز الابتدائي ($[A]_0 = a = 1$) بدلاً من الافتراض أنه يساوي (100).

مثال (٢-٤)

إذا كان تحول البروبان الحلقي (cyclopropane) الى بروبان (propane) في الطور الغازي:



عند درجة حرارة ($250^\circ C$) تفاعلاً من الرتبة الأولى وثابت سرعة التفاعل عند هذه الدرجة يساوي ($6.71 \times 10^{-4} s^{-1}$)، وكان التركيز الابتدائي للبروبان الحلقي ($0.25 M$) فاحسب :
أ) تركيزه بعد ($4.5 min$).

ب) الفترة الزمنية اللازمة لخفض البروبان الحلقي من ($0.25 M$) الى ($0.15 M$).

ج) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (72%) من التركيز الابتدائي.

د) فترة عمر النصف

الحل

أ) تركيزه بعد ($4.5 min$) :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{kt}$$

$$\frac{0.25}{[A]} = e^{(6.71 \times 10^{-4} \times 4.5 \times 60)}$$

$$\frac{0.25}{[A]} = 1.20$$

$$[A] = \frac{0.25}{1.2} = 0.21 \text{ M}$$

ب) الفترة الزمنية اللازمة لخفض البروبان الحلقي من (0.25 M) الى (0.15M).

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = kt$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$t = \frac{1}{6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln \left(\frac{0.25}{0.15} \right)$$

$$t = 761.3 \text{ s}$$

$$t = 12.70 \text{ min}$$

ج) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (72 %) من التركيز الابتدائي :
في مسائل من هذا النوع لا نحتاج الى معرفة التركيز الحقيقي حيث
يمكن افتراض أنه يساوي (1 M)، وبالتالي فإن تركيز البروبان
الحلقي بعد زمن قدره (t) يساوي :

$$[A] = 1 - 0.72 = 0.28 \text{ M}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي لحساب الزمن اللازم لتحويل (72 %) من البروبان الحلقي الى نواتج نطبق في معادلة الرتبة الأولى :

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = kt$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$t = \frac{1}{6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln \left(\frac{1}{0.28} \right)$$

$$t = 1897.1 \text{ s}$$

$$t = 31.62 \text{ min}$$

ويمكن الحصول على نفس النتيجة إذا افترضنا أن التركيز الابتدائي يساوي (100) وأن التركيز بعد تحويل (72 %) الى نواتج يساوي :

$$[A] = 100 - 72 = 28 \text{ M}$$

(د) حساب نصف زمن العمر :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{6.71 \times 10^{-4}}$$

$$t_{1/2} = 1032.8 \text{ s}$$

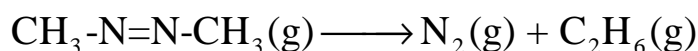
$$t_{1/2} = 17.21 \text{ min}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٥)

إذا علمت أنه قد تمت دراسة سرعة تفكك مركب الآزوميثان (azomethane) حرارياً عند درجة حرارة (300 °C) في الطور الغازي، وذلك بتتبع التغير الحاصل في ضغطه الجزئي (partial pressure) مع الزمن :



وكانت نتيجة الدراسة كما في الجدول التالي :

Time (s)	0	100	150	200	250	300
P _t (mmHg)	284	220	193	170	150	132

(أ) أثبت حسابياً أن هذه المعلومات موافقة لتفاعلات الرتبة الأولى
(ب) أثبت بالرسم البياني أن هذه المعلومات موافقة لتفاعلات الرتبة الأولى

(ج) أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل عن طريق الرسم البياني.

(د) احسب فترة نصف العمر

الحل

(أ) لكي نثبت حسابياً أن هذه المعلومات موافقة لتفاعلات الرتبة الأولى فإننا نعوض في قانون الرتبة الأولى الذي يحسب قيمة (k) :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$\ln \left(\frac{P_0}{P_t} \right) = k t$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{P_0}{P_t} \right)$$

وبحساب قيمة (**k**) من قانون الرتبة الأولى فإننا نحصل على قيم ثابتة إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى :

$P_0 = 284 \text{ mmHg}$					
Time (s)	100	150	200	250	300
$P_t \text{ (mmHg)}$	220	193	170	150	132
$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{P_0}{P_t} \right)$	2.55×10^{-3}	2.57×10^{-3}	2.57×10^{-3}	2.55×10^{-3}	2.55×10^{-3}
k	$2.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$				

وتقارب قيم قيمة (**k**) يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى. ويصبح ثابت سرعة التفاعل هو معدل هذه القيم المتقاربة ويساوي
($k = 2.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

ب) لكي نثبت بالرسم البياني أن هذه المعلومات موافقة لتفاعلات الرتبة الأولى فإننا نمثل العلاقة التالية بيانياً :

$$\ln \left(\frac{P_0}{P_t} \right) = k t$$

$$\ln P_0 - \ln P_t = k t$$

$$\Rightarrow \ln P_t = - k t + \ln P_0$$

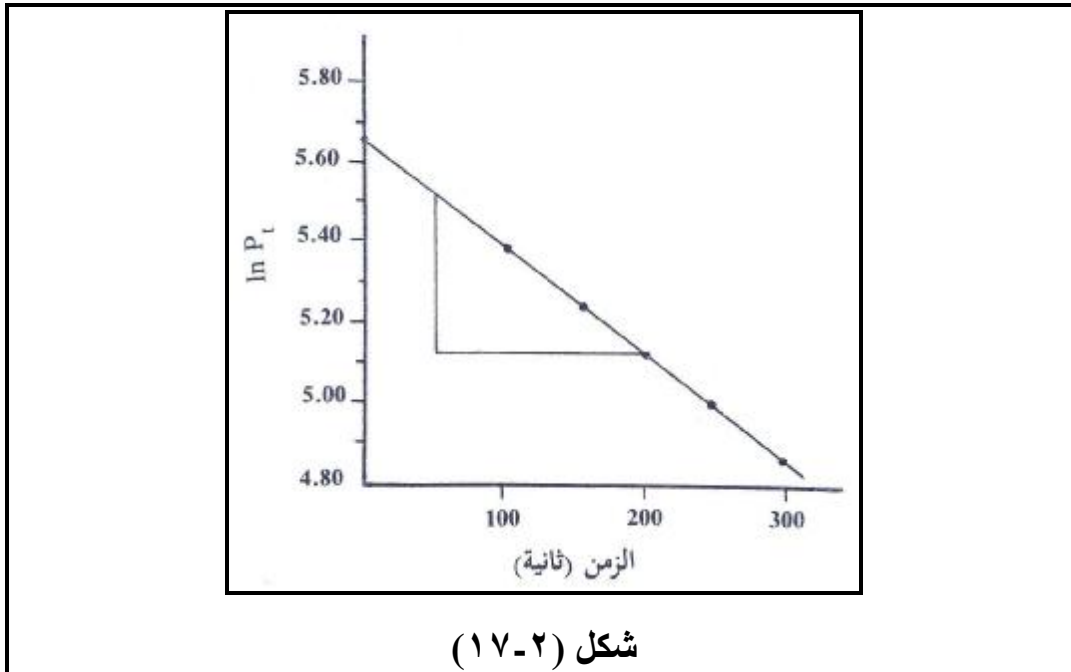
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبتمثيل العلاقة الأخيرة ($\ln P_t = -kt + \ln P_0$) بيانياً حيث يمثل ($\ln P_t$) على محور الصادات و (t) على محور السينات. فإذا حصلنا على خط مستقيم فإن هذا يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى ويكون ميله هو ($-k$) والجزء المقطوع من محور الصادات هو ($\ln P_0$).

$P_0 = 284 \text{ mmHg}, \ln P_0 = 5.649$					
Time (s)	100	150	200	250	300
P_t (mmHg)	220	193	170	150	132
$\ln P_t$	5.394	5.263	5.136	5.011	4.883

وبتمثيل ($\ln P_t$) مقابل (t) نحصل على الشكل (١٧-٢) ومنه يتضح أن العلاقة بين ($\ln P_t$) و (t) خطية لذلك فإن التفاعل السابق من الرتبة الأولى.



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

(ج) قيمة ثابت سرعة التفاعل عن طريق الرسم البياني.
يمكن استنتاج قيمة (k) من الرسم البياني السابق من خلال إيجاد الميل (slope) حيث :

$$\text{slope} = -k$$

$$k = -\text{slope}$$

$$k = -\left(\frac{5.136 - 5.520}{200 - 50}\right)$$

$$k = -(-2.56 \times 10^{-3})$$

$$k = 2.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(د) حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{2.56 \times 10^{-3}}$$

$$t_{1/2} = 270.70 \text{ s}$$

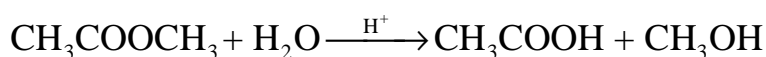
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

معادلة الرتبة الأولى بدلالة الحجم والضغط

من الأمثلة على تفاعلات الرتبة الأولى :

- تميؤ خلاات الميثيل في محلول مائي :



- تفكك مركب الآزوأيزوبروبان (Azoisopropan) حرارياً في

الطور الغازي :

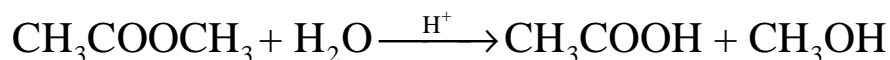


وتجدر الإشارة هنا الى أنه يمكن تحويل معادلة الرتبة الأولى في كل من التفاعلين السابقين بدلالة الحجم والضغط على التوالي كما يتضح من مناقشة كل منهما كما يلي :

١) قانون الرتبة الأولى بدلالة الحجم

أ) تميؤ خلاات الميثيل في محلول مائي (التحلل المائي) :

حيث أن هذا التفاعل بطيء جداً فإنه يضاف إليه كمية قليلة من حمض معدني يعمل كمحفز للتفاعل ويمثل هذا التفاعل بالمعادلة الكيميائية التالية :



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

قانون سرعة هذا التفاعل هو :

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]$$

وحيث أن الماء موجود بكمية كبيرة في حيز التفاعل فإن تركيزه يكون خلال التفاعل ثابت تقريباً، بناءً على ذلك تصبح المعادلة السابقة كما يلي :

$$\frac{dx}{dt} = k' [\text{CH}_3\text{COOCH}_3] = k' (a - x)$$

وهذا يعني أن سرعة هذا التفاعل تتأثر فقط بتركيز الخلات لذا فإنه من الرتبة الأولى، ونتأجه العملية تحقق معادلات الرتبة الأولى، ويعرف هذا النوع من التفاعلات بتفاعلات الرتبة الأولى الظاهرية (Pseudo-first order reactions).

اشرح كيف يمكن دراسة هذا التفاعل؟

- تؤخذ كمية معينة من مزيج التفاعل الذي يحتوي على خلات الميثيل الذائبة في الماء التي تحتوي على كمية قليلة من حمض الهيدروكلوريك (HCl) وتوضع في ورق مخروطي لمعايرته بواسطة محلول قياسي من مادة قاعدية (Alkali)
- بعد انتهاء المعايرة يكون حجم القاعدة المستخدم مكافئاً لجميع حمض الهيدروكلوريك المضاف، وحمض الخل

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

(acetic acid) الناتج من التفاعل. وتكون كمية حمض الهيدروكلوريك المضافة مكافئة لحجم القاعدة الناتج من أول معايرة عند بداية التفاعل، فإذا كان حجم القاعدة (V_0) المستخدم لمعايرة حمض الهيدروكلوريك في بداية التفاعل، و (V_1) حجم القاعدة بعد زمن قدره (t) فإن ($V_t - V_0$) هو حجم القاعدة اللازم لمعايرة حمض الخل فقط عند الزمن (t)، وهذا يكافئ الإنخفاض في تركيز المادة المتفاعلة الواردة في قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$. وإذا كان حجم القاعدة المستخدم بعد اكتمال التفاعل يساوي (V_∞) وهذا يكافئ - حجم حمض الهيدروكلوريك وحمض الخل المتكون نتيجة لتحلل جميع خلاص الميثيل - فإن التركيز الابتدائي لخلاص الميثيل يكافئ ($V_\infty - V_0$) وتركيزها ($a - x$) عند أي زمن مقداره (t) يكون مكافئاً لما يلي :

$$(V_\infty - V_0) - (V_t - V_0) = V_\infty - V_t$$

بناءً على ذلك فإن المعادلة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$ يمكن كتابتها كما يلي :

$$\ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)} = k t$$

أو أن :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٦)

يحتوي الجدول التالي على بعض المعلومات الحركية عن تميؤ خلات الميثيل عند درجة حرارة (25 °C) في وجود (0.35 M) من حمض الهيدروكلوريك كحفاز.

Time/min	0	20	75	119	∞
Volume of alkali used/cm ³	24.36	25.85	29.43	31.85	47.15

بالاعتماد على المعلومات السابقة برهن بأن تميؤ خلات الميثيل تفاعل من الرتبة الأولى.

الحل

لإثبات أن التفاعل يتبع الرتبة الأولى فإننا نوجد قيمة (k) عند أزمنة مختلفة باستخدام معادلة الرتبة الأولى التي قررنا أنها تأخذ الصورة التالية بدلالة الحجم :

$$\ln \frac{(V_{\infty} - V_0)}{(V_{\infty} - V_t)} = k t$$

ولإيجاد (k) تؤول هذه العلاقة الى :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_{\infty} - V_0)}{(V_{\infty} - V_t)}$$

حيث :

V_0 : حجم القاعدة المستخدم عند بداية التفاعل

V_t : حجم القاعدة المستخدم عند زمن t من التفاعل

V_{∞} : حجم القاعدة المستخدم عند اكتمال التفاعل.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبعمل الجدول اللازم :

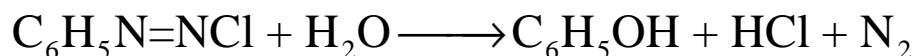
$(V_0 = 24.36), (V_\infty = 47.15 \text{ cm}^3)$			
$(V_\infty - V_0 = 47.15 - 24.36 = 22.79 \text{ cm}^3)$			
Time/min	20	75	119
Volume of alkali used/cm ³	25.85	29.43	31.85
$(V_\infty - V_t)$	21.3	17.72	15.3
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)} (\text{min}^{-1})$	3.38×10^{-3}	3.36×10^{-3}	3.35×10^{-3}

ومن الجدول فإن قيمة (k) ثابتة تقريباً، وبالتالي فإن تميؤ خلات الميثيل تفاعل من الرتبة الأولى.

(ب) تفكك المركب ديازونيوم كلوريد بنزين ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCl}$) في الماء

تجدر الإشارة الى أن شكل المعادلة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$ بدلالة الحجم

يتغير حسب نوع التفاعل المدروس، فعلى سبيل المثال في حالة تفكك المركب ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCl}$) في الماء حسب المعادلة التالية :



حيث درس التفاعل عن طريق قياس حجم غاز النيتروجين المتكون نتيجة لتفكك ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCl}$) عند فترات زمنية مختلفة. وفي هذا التفاعل يكون حجم غاز النيتروجين المتصاعد مكافئاً للانخفاض الحاصل في تركيز المركب ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCl}$)، فإذا كان حجم غاز النيتروجين المتصاعد في نهاية التفاعل يساوي (V_∞)، وحجمه عند

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

أي زمن (t) يساوي (V_t) فإن : ($V_\infty - V_t$) يكافيء ($a - x$) و (V_∞) يكافيء (a).

وبتعويض ذلك في المعادلة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$ نحصل على :

$$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = kt$$

أو أن :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

لاحظ أن المعادلة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$ أخذت شكلين مختلفين عند

تحويلها بدلالة الحجم، وذلك حسب نوع التفاعل المدروس، ففي

تميؤ خلات الميثيل تأخذ الصورة $\left(\ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)} = k t \right)$ وفي تفكك

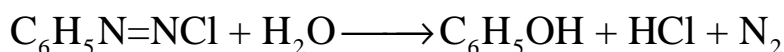
المركب ($C_6H_5N=NCl$) أخذت الصورة $\left(\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = kt \right)$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٧)

إذا علمت أنه تمت دراسة حدوث التفاعل التالي :



عند درجة حرارة معينة وذلك بقياس حجم غاز النيتروجين المتصاعد عند أزمنة مختلفة وتم الحصول على النتائج التالية :

Time/s	0	1200	3000	4200	∞
Volume of N_2 cm^3	0	10	25	33	162

برهن بأن هذا التفاعل من الرتبة الأولى.

الحل

عند مناقشة تفكك المركب ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCl}$) توصلنا الى أن قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى بدلالة الحجم وهو كالتالي:

$$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} = kt$$

ويكون قانون حساب (k) كالتالي :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

حيث :

(V_{∞}) : حجم النيتروجين عند نهاية التفاعل

(V_t) : حجم النيتروجين عند أي زمن (t)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ولكي نبرهن أن التفاعل من الرتبة الأولى لا بد من حساب قيمة (k) عند أزمنة مختلفة باستخدام المعادلة $\left(k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}\right)$ ، وبعمل الجدول اللازم :

$(V_{\infty} = 162 \text{ cm}^3)$			
Time/s	1200	3000	4200
Volume of $N_2 \text{ cm}^3$	10	25	33
$(V_{\infty} - V_t)$	152	137	129
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	5.31×10^{-5}	5.59×10^{-5}	5.42×10^{-5}

ومن الجدول فإن قيمة (k) تقريباً ثابتة وهذا يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٨)

يتفكك ديازونيوم كلوريد بنزين طبقاً للدرجة الأولى :

Time (min.)	5	10	15	20	∞
Volume of N ₂ (ml)	17.5	29.7	38.2	44.3	58.3

أثبت أن التفاعل يتبع الرتبة الأولى؟

الحل

بالتعويض بالمعادلة :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

$$k = \frac{2.303}{5} \log \frac{58.3}{58.3 - 17.5} = 0.0713 \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{10} \log \frac{58.3}{58.3 - 29.7} = 0.0712 \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{20} \log \frac{58.3}{58.3 - 44.3} = 0.0713 \text{ min}^{-1}$$

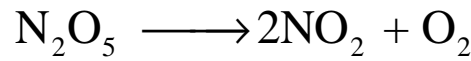
نلاحظ أن قيم (k) ثابتة تقريباً مع مرور الزمن مما يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

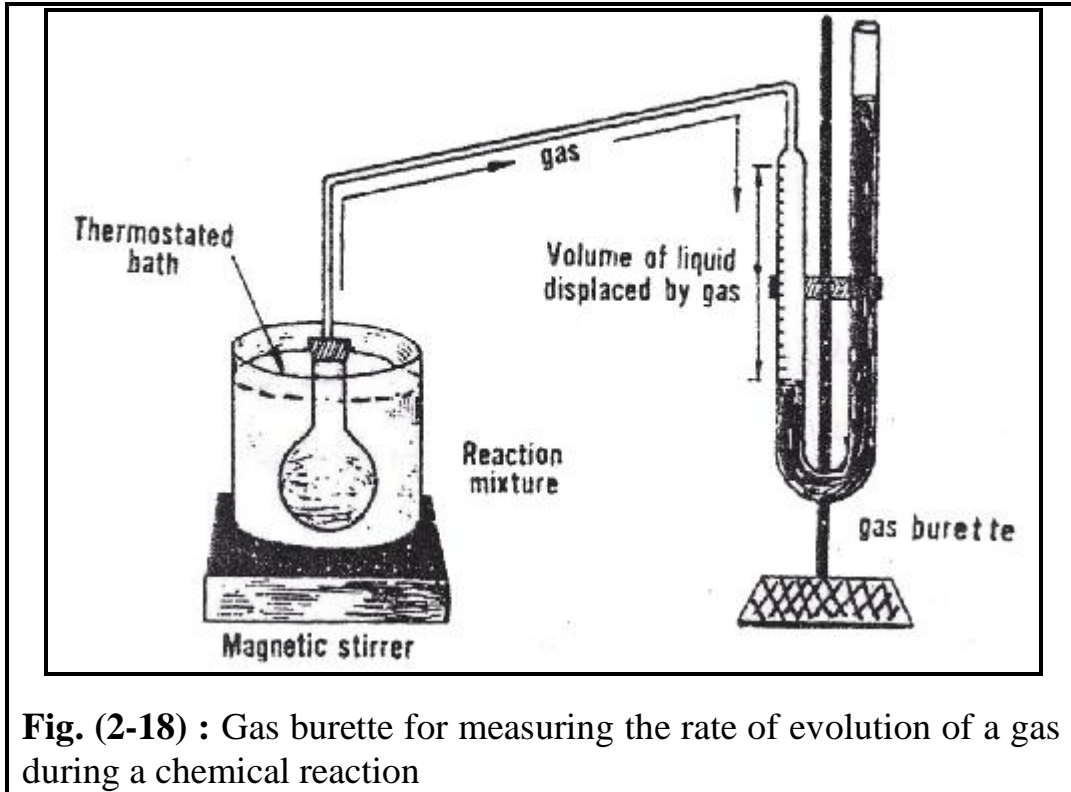
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ج) التفكك الحراري لخامس أكسيد النيتروجين (N_2O_5)

يتفكك خامس أكسيد النيتروجين في وجود رابع كلوريد الكربون عند $(30^\circ C)$ كما هو مبين بالمعادلة :



وحيث أن كلاً من (N_2O_5) و (NO_2) يذوب في رابع كلوريد الكربون بينما (O_2) يتحرر ويخرج من المذيب، ويمكن قياس الأكسجين بمقياس مدرج متصل بدورق التفاعل كما في الشكل (١-٢).



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبمرور الزمن يقاس الأكسجين، حتى إتمام خروج الأكسجين. فلو فرضنا أن الحجم الكلي (V_{∞}) للأكسجين، و (V_t) حجم الأكسجين عند أزمنة مختلفة.

التركيز الابتدائي (a) هو (V_{∞})

التركيز الزمني (x) هو V_t

وبالتعويض في معادلة الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)} \right)$ نحصل

على

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٢) قانون الرتبة الأولى بدلالة الضغط

تفكك الآزوايزوبروبان (Azoisopropane)

يتفكك مركب الآزوايزوبروبان حرارياً في الطور الغازي الى هكسان ونيتروجين حسب المعادلة التالية :



ولقد تمت دراسة تفكك هذا المركب حرارياً في الطور الغازي، وذلك بمتابعة تغير الضغط مع الزمن. ومن الواضح أن المعلومات التي يمكن قياسها هي الضغط الابتدائي للمادة المتفاعلة، والضغط الكلي في النظام عند مراحل مختلفة في التفاعل، وسوف نوضح كيف يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل بالاعتماد على هذا الضغط كما يلي :

نفترض أن الضغط الابتدائي للمركب (Azoisopropane) يساوي (P_o) وهو يكافئ التركيز الابتدائي (a) ، وأن (P_A) ضغط ما تبقى من المركب (Azoisopropane) وهو يكافئ الحد $(a - x)$ الذي يمثل تركيز ما تبقى من المادة المتفاعلة. ومن ذلك نستنتج أن الإنخفاض في التركيز (x) يكافئ ضغط المادة المتفككة $(P_o - P_A)$.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

بالاعتماد على ما سبق يمكن كتابة المعادلة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$ كما يلي :

$$\ln \frac{P_o}{P_A} = kt$$

أو أن :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{P_A}$$

وتجدر الإشارة هنا الى أنه لا يمكن قياس ضغط ما تبقى من المادة المتفاعلة (P_A) بمفرده، الأمر الذي لا يمكن من استخدام المعادلة $\left(\ln \frac{P_o}{P_A} = kt \right)$ ، لذا فإنه يجب إجراء تعديل على هذه المعادلة، وذلك بإدخال المتغير الذي يمكن قياسه في مثل هذا النظام، وهو الضغط الكلي (P_t) عند أي زمن قدره (t) وهو يساوي مجموع الضغوط الجزيئية كما يلي :

$$P_t = P_A + P_{N_2} + P_{C_6H_{14}}$$

$$P_t = P_A + 2 (P_o - P_A)$$

ولقد تم ضرب الحد $(P_o - P_A)$ بالعدد اثنين لأنه كلما تفكك جزيء واحد من المادة المتفاعلة نتج عنه جزيئان من المواد الناتجة ضغط كل منهما يساوي $(P_o - P_A)$.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

من المعادلة السابقة يمكن استنتاج أن ضغط ما تبقى من المادة المتفاعلة بدلالة الضغط الكلي (P_t) والضغط الابتدائي (P_o) يكون كما يلي :

$$P_t = P_A + 2 (P_o - P_A)$$

$$P_t = P_A + 2P_o - 2P_A$$

$$P_t = - P_A + 2 P_o$$

$$\Rightarrow P_A = 2P_o - P_t$$

وبالتعويض بـ $(P_A = 2P_o - P_t)$ في المعادلة $\left(\ln \frac{P_o}{P_A} = kt \right)$ نحصل

على :

$$\ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} = kt$$

والمعادلة $\left(\ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} = kt \right)$ قابلة للتطبيق حيث أنه يمكن قياس كل من

الضغط الابتدائي (P_o) للمادة المتفاعلة، والضغط الكلي (P_t) في النظام، وذلك لحساب قيمة الثابت (k) عن طريق رسم العلاقات البيانية المناسبة بين الضغط والزمن.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٩)

يحتوي الجدول التالي على بعض المعلومات الحركية عند تفكك مركب الآزوأيزوبروبان في الطور الغازي عند درجة حرارة (270 °C) وذلك بمتابعة تغير الضغط مع الزمن.

Time/min.	0	3	6	9	12	17
Pressure/ mmHg	35.15	46.30	53.90	58.85	62.20	65.85

برهن بالإعتماد على هذه المعلومات على أن التفاعل يتبع قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى.

الحل

عند مناقشة تفكك الآزوأيزوبروبان توصلنا الى أن قانون ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى يصبح بدلالة الضغط كما يلي :

$$\ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} = kt$$

وقيمة (k) تحسب منه كما يلي :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{2P_o - P_t}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

حيث :

P_0 : الضغط في بداية التفاعل

P_t : الضغط الكلي عند أي زمن (t) .

ولكي نبرهن أن التفاعل من الرتبة الأولى نحسب قيمة (k) عند أزمنة مختلفة بالتعويض في قانون الرتبة الأولى الذي يأخذ الصورة

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_0 - P_t} \quad , \text{ وبعمل الجدول اللازم :}$$

$(P_0 = 35.15 \text{ mmHg})$					
$(2P_0 = 2 \times 35.15 = 70.3 \text{ mmHg})$					
Time/ min.	3	6	9	12	17
P_t/mmHg	46.30	53.90	58.85	62.20	65.85
$2P_0 - P_t$	24	16.4	11.45	8.1	4.45
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_0 - P_t} (\text{min}^{-1})$	0.1272	0.1271	0.1246	0.1223	0.1216

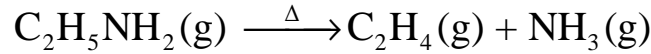
وحيث أن قيمة (k) تقريباً ثابتة فإن هذا يبرهن أن تفكك مركب الآزوايزوبروبان حرارياً يتبع قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-١٠)

يتفكك إيثيل الأمين عند ضغط ابتدائي قدره (55 mmHg) ودرجة حرارة (500 °C) في تفاعل غير عكسي لينتج الأمونيا والإيثلين حسب المعادلة التالية :



فإذا قيس تغير الضغط مع الزمن حسب الجدول التالي :

t (min)	1	2	4	8	10	20	30	40
P	60	64	72	84	89	102	107	108.5

أوجد رتبة التفاعل وقيمة (k) بالطريقة الحسابية ثم بالطريقة البيانية؟

الحل

بتطبيق العلاقة $\left(\ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} = kt \right)$ والتي ينتج منها العلاقة

نحسب قيمة (k) كما في الجدول التالي :

(P _o = 55 mmHg)								
(2P _o = 2 × 55 = 110 mmHg)								
Time/ min.	1	2	4	8	10	20	30	40
P _t /mmHg	60	64	72	84	89	102	107	108.5
2P _o - P _t								
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} (\text{min}^{-1})$								

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبعد إكمال الجدول السابق ستجد أن قيمة (k) حينما عوضنا بها في قانون الرتبة الأولى وتساوي تقريباً $(k = 9.53 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1})$.

This image shows a full page of a document template. It consists of approximately 28 horizontal dotted lines spaced evenly down the page, providing a guide for handwriting practice or structured note-taking. The lines are light gray and extend across the entire width of the page. There is no text or other content on the page.

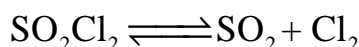
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات حسابية على تفاعلات الرتبة الأولى

مثال (٢-١١)

التفاعل الكيميائي التالي من المرتبة الأحادية وله ثابت سرعة مقداره
 $(k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$ عند درجة حرارة $(T = 593 \text{ K})$.



فما نسبة تحلل (SO_2Cl_2) بعد تسخينه الى نفس الدرجة الحرارية
 ولمدة ساعتين.

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$\frac{a}{a-x} = e^{kt}$$

$$\frac{a}{(a-x)} = e^{2.2 \times 10^{-5} \times 2 \times 3600}$$

$$\frac{a}{(a-x)} = 1.1716$$

$$\frac{(a-x)}{a} = \frac{1}{1.1716}$$

$$\frac{(a-x)}{a} = 0.8535$$

ويمثل هذا نسبة التحلل بعد مرور ساعتين.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-١٢)

في تفاعل معين من الرتبة الأولى تبين أن تركيز المادة المتفاعلة ينخفض الى نصف قيمته الابتدائية بعد (5000 s) في درجة حرارة (25 °C). أما في درجة حرارة (37 °C) فإن التركيز ينخفض الى النصف بعد مرور (1000 s).

احسب :

(أ) ثابت معدل سرعة (k) التفاعل تحت درجة (25 °C) و (37 °C).

(ب) الزمن اللازم لانخفاض التركيز الى ربع القيمة الابتدائية في درجة (37 °C).

(ج) طاقة التنشيط للتفاعل.

الحل

(أ) بما أن التفاعل من الرتبة الأولى فإن :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

وباستخدام زمن نصف العمر فإن ثابت سرعة التفاعل عند درجتَي الحرارة

$$\text{at } 25^\circ\text{C} \quad k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5000} = 1.39 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{at } 37^\circ\text{C} \quad k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1000} = 6.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) لحساب الزمن اللازم لانخفاض التركيز الى ربع قيمته الابتدائية عند درجة حرارة (37 °C) فإننا نعوض بقيمة (k) عند هذه الدرجة

في العلاقة $\left(kt = 2.303 \log \frac{a}{a-x} \right)$ كما يلي :

$$kt = 2.303 \log \frac{a}{a-x}$$

$$6.93 \times 10^{-4} t_{1/4} = 2.303 \log \frac{a}{0.25 a}$$

$$t_{1/4} = \frac{2.303 \log \frac{a}{0.25 a}}{6.93 \times 10^{-4}}$$

$$t_{1/4} = \frac{2.303 \log \frac{1}{0.25}}{6.93 \times 10^{-4}}$$

$$t_{1/4} = 2000.78 \text{ s}$$

(ج) لحساب طاقة التنشيط نطبق معادلة أرهينيوس عند درجتين حرارة (25 °C, 37 °C) :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\log \frac{6.93 \times 10^{-4}}{1.39 \times 10^{-4}} = \frac{\Delta E}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{310 - 300}{300 \times 310} \right)$$

$$0.698 = \frac{\Delta E}{19.15} (1.075 \times 10^{-4})$$

$$\Delta E = \frac{0.698 \times 19.15}{(1.075 \times 10^{-4})}$$

$$\Delta E = 124.341 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

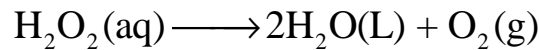
$$\Delta E = 124.341 \text{ kJ/mol}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-١٣)

يتحلل بيروكسيد الهيدروجين (فوق أكسيد الهيدروجين) (H_2O_2) وفقاً للمعادلة التالية :



وتم دراسة هذا التفاعل في درجة حرارة ثابتة ، فوجد أن انخفاض تركيز فوق أكسيد الهيدروجين مع الزمن يتم وفق النتائج التالية :

Time, sec	0	300	600	900	1200
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol/L	0.100	0.0776	0.0603	0.0468	0.0363

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى من خلال المعادلات واحسب ثابت السرعة.

الحل

$a = 0.100$				
Time, sec	300	600	900	1200
$[\text{H}_2\text{O}_2] = (a - x)$ mol/L	0.0776	0.0603	0.0468	0.0363
$\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}\right) \text{s}^{-1}$	8.45×10^{-4}	8.43×10^{-4}	8.44×10^{-4}	8.45×10^{-4}
$k = 8.443 \times 10^{-4}$				

وبما أن القيم ثابتة تقريباً فإن التفاعل من الرتبة الأولى. وقيمة ثابت سرعة التفاعل بعد أخذ معدل تلك القيم المتقاربة هي :
 $(k = 8.443 \times 10^{-4})$.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٤)

وجد أن (30 %) من مركب يتحلل في مدة (10 h) وتحت درجة حرارة معينة. فكم يلزم من الوقت لتحلل (99 %) من نفس المركب في حال كون التفاعل من الدرجة الأولى.

الحل

$$\begin{array}{ccc}
 A & \longrightarrow & B \\
 t = 0 & a & x = 0 \\
 t = 10 & a - x = (a - 0.3a) & x = 0.3a \\
 t = h? & a - x = (a - 0.99a) & x = 0.99a \\
 k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)} \\
 k = \frac{2.303}{(10 \times 3600 - 0)} \log \frac{a}{(a - 0.3a)} \\
 k = \frac{2.303}{(36000 - 0)} \log \frac{a}{0.7a} \\
 k = 9.91 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}
 \end{array}$$

إن قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) ثابت للتفاعل الواحد عند درجة حرارة ثابتة، لذلك بإعادة تطبيق المعادلة بالنسبة للحالة الثانية نستطيع حساب الزمن المطلوب كما يلي :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$9.91 \times 10^{-6} = \frac{2.303}{(t - 0)} \log \frac{a}{(a - 0.99 a)}$$

$$9.91 \times 10^{-6} = \frac{2.303}{t} \log \frac{x}{0.01 x}$$

$$9.91 \times 10^{-6} = \frac{2.303}{t} \times 2$$

$$t = 4.648 \times 10^5 \text{ s}$$

$$t = 129.1 \text{ h}$$

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

عند تحليل إيثيل بروبانوين بوجود عامل مساعد حامضي فإن (14.1 %) من الإستر يتحلل بعد (30 min)، و(70.3 %) يتحلل بعد (240 min). بين أن التفاعل من الرتبة الأولى. ثم احسب قيمة ثابت السرعة وزمن نصف العمر.

الحل

الجواب : $k = 8.40 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ، وزمن نصف العمر يساوي $(t_{1/2} = 8240 \text{ s})$.

تفصيل الحل

This image shows a single sheet of white paper with horizontal dashed lines, typical of primary-ruled notebook paper. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-١٦)

من النتائج التالية لتحلل بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) في محلول مائي، بين أن التفاعل من الدرجة الأولى، واحسب ثابت السرعة (k).

Time, s	0	10	20	30	40
V $KMnO_4$, cm^3	25	20	15.7	12.5	9.6

V : هي حجم برمنجنات البوتاسيوم اللازمة لتحلل حجم معين من بيروكسيد الهيدروجين (فوق أكسيد الهيدروجين).

الحل

كمية حجم ($KMnO_4$) المستخدمة تعتمد على كمية فوق أكسيد الهيدروجين غير المتحللة أي أن ($V = (a - x)$) لذلك فإن حجم ($KMnO_4$) المستخدم في زمن صفر يمثل التركيز الابتدائي (a)، والحجم المستخدم بعد زمن (t) يمثل ($a - x$).

$V_{t=0} = a = 25$				
time, s	10	20	30	40
V $KMnO_4$, $cm^3 = (a - x)$	20	15.7	12.5	9.6
$\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a - x} \right) \min^{-1}$	0.0223	0.0233	0.0231	0.0239

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبما أن قيمة الثابت ثابتة تقريباً فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وأن متوسط ثابت السرعة لتحلل (H_2O_2) في وسط مائي هو :

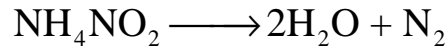
$$k = \frac{(0.0223 + 0.0233 + 0.0231 + 0.0239)}{4}$$

$$k = 0.02315 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 3.86 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٢-١٧)

إن تحلل نترات الأمونيوم (NH_4NO_2) في وسط مائي يتبع المعادلة التالية



بين أن التفاعل من تفاعلات الرتبة الأولى مستفيداً من نتائج الجدول التالي :

Time, min	10	15	20	25	∞
V (N_2) cm^3	6.25	9.0	11.40	13.65	35.05

الحل

إن حجم النيتروجين المتجمع من التفاعل في زمن (t) هو مقياس لكمية نترات الأمونيوم المتحللة أي (x). وإن حجم النيتروجين الكلي المتجمع في نهاية التفاعل (أي بعد زمن ∞) يمثل التركيز الكلي لنترات الأمونيوم الابتدائي أي (a).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن :

$$a = V_{\infty}$$

$$x = V_t$$

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

$a = V_{\infty} = 35.05$				
Time, min	10	15	20	25
$x = V_t (N_2) \text{ cm}^3$	6.25	9.0	11.40	13.65
$(a - x) = V_{\infty} - V_t$	28.8	26.05	23.65	21.4
$\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a - x} \right) \text{ min}^{-1}$	0.01964	0.01979	0.01967	0.01974

$$k = \frac{(0.01964 + 0.01979 + 0.01967 + 0.01974)}{4}$$

$$k = 19.71 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k = 32.85 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٢-٨)

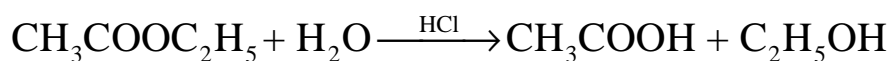
أضيف (5 cm³) من خلاات الإيثيل إلى إناء يحتوي على (100 cm³) من (0.1 N) حامض الهيدروكلوريك (HCl) موضوع في حمام مائي ثابت درجة حرارته عند (30 °C). وأنه يتم سحب (5 cm³) من خليط التفاعل في أزمنة مختلفة وبعد تبريده يتم تسحيحه مع قاعدة قياسية، فتم الحصول على النتائج التالية :

time, min	0	75	119	183	∞
V (NaOH), ml	9.62	12.10	13.10	14.75	21.05

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

بين من خلال هذه النتائج أن التحلل المائي لخلات الإيثيل هو من تفاعلات الرتبة الأولى علماً بأن معادلة التفاعل هي :



الحل

إن كمية القاعدة المستخدمة تكافيء الكمية الكافية لحامض الهيدروكلوريك (الذي يستخدم كمادة حافزة للتفاعل) وكمية حامض الخليك المتكونة من التفاعل. ويمكن حساب كمية القاعدة المستخدمة لمكافئة حامض الهيدروكلوريك الكلي المستخدم في التفاعل ومنه أيضاً يمكن معرفة كمية حامض الخليك المتكون (x) من زمن (t).
إن كمية حامض الخليك المتكونة في نهاية التفاعل تكافئ (V_∞) التركيز الابتدائي (a) لخلات الإيثيل. وإن كمية (NaOH) المعادلة لـ (HCl) هي (V₀). لذا فإن :

$$x = V_t - V_0$$

$$a = V_{\infty} - V_0 = 21.05 - 9.62 = 11.43$$

$$a - x = (V_{\infty} - V_0) - (V_t - V_0) = V_{\infty} - V_t$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وباستخدام قانون الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \right)$ الذي يؤول في

هذه المسألة الى الصورة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \right)$ يمكن تعبئة

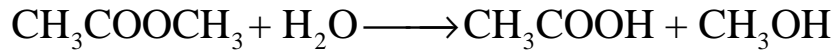
الجدول التالي :

$V_0 = 9.62$ $V_{\infty} = 21.05$ $a = V_{\infty} - V_0 = 21.05 - 9.62 = 11.43$				
time, min.	75	119	183	∞
$V_t(\text{NaOH}), \text{ml} = V(\text{HCl}) + V(\text{CH}_3\text{COOH})$	12.10	13.10	14.75	21.05
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_t = x = (V_t - V_0)$	2.48	3.48	5.13	11.43
$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_t = (a - x) = (V_{\infty} - V_t)$	8.95	7.95	6.3	0
$\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \right)$	3.26×10^{-3}	3.05×10^{-3}	3.26×10^{-3}	

وبما أن قيم الثابت متقاربة جداً فإن التفاعل من تفاعلات الرتبة الأولى.

مثال (٢-١٩)

تم تحلل خلات الميثيل في محلول مائي وبوجود (0.05 mol/L) من حامض الهيدروكلوريك في درجة حرارة (25 °C).



فعند إزالة (25 cm³) من خليط التفاعل في أزمان مختلفة وتسحيه مع محلول الصودا الكاوية (NaOH) فإن حجم القاعة اللازمة لتعادله في زمن (t) كما يلي :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

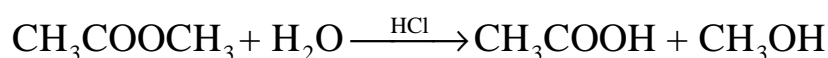
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

Time, min	0	21	75	119	∞
V (NaOH) cm ³	24.4	25.8	29.3	31.7	47.2

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى، ثم احسب فترة نصف العمر للتفاعل.

الحل

من خلال معادلة التفاعل :



يبدو أن التفاعل من الرتبة الثانية :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{HCl}]$$

وقد وجد أن تركيز الحامض يكون كبيراً بحيث أن التغير في تركيزه قليل جداً لذا فإنه يمكن تحويل معدل سرعة التفاعل للشكل التالي :

$$\text{rate} = k'[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

حيث (k') ثابت سرعة التفاعل الكاذب والذي يمثل :

$$k' = k [\text{HCl}]$$

إن كمية حامض الخليك المتكونة في نهاية التفاعل تكافيء (V_∞) التركيز الابتدائي (a) لخلات الميثيل. وإن كمية (NaOH) المعادلة لكمية (HCl) الكلية هي (V₀). لذا فإن :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$x = V_t - V_0$$

$$a = V_{\infty} - V_0 = 47.2 - 24.4 = 22.8$$

$$a - x = (V_{\infty} - V_0) - (V_t - V_0) = V_{\infty} - \cancel{V_0} - V_t + \cancel{V_0} = V_{\infty} - V_t$$

وباستخدام قانون الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \right)$ الذي يؤول في

هذه المسألة الى الصورة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \right)$ والتي نجعلها على

صورة خط مستقيم كالتالي :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}$$

$$\left(\frac{k}{2.303} \right) t = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}$$

$$\frac{k}{2.303} t = \log (V_{\infty} - V_0) - \log (V_{\infty} - V_t)$$

$$\Rightarrow \log (V_{\infty} - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log (V_{\infty} - V_0)$$

ويرسم العلاقة $\left(\log (V_{\infty} - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log (V_{\infty} - V_0) \right)$ بتمثيل

$(\log (V_{\infty} - V_t))$ على محور الصادات، والزمن (t) على محور

السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-k/2.303)$. وبعمل

الجدول اللازم :

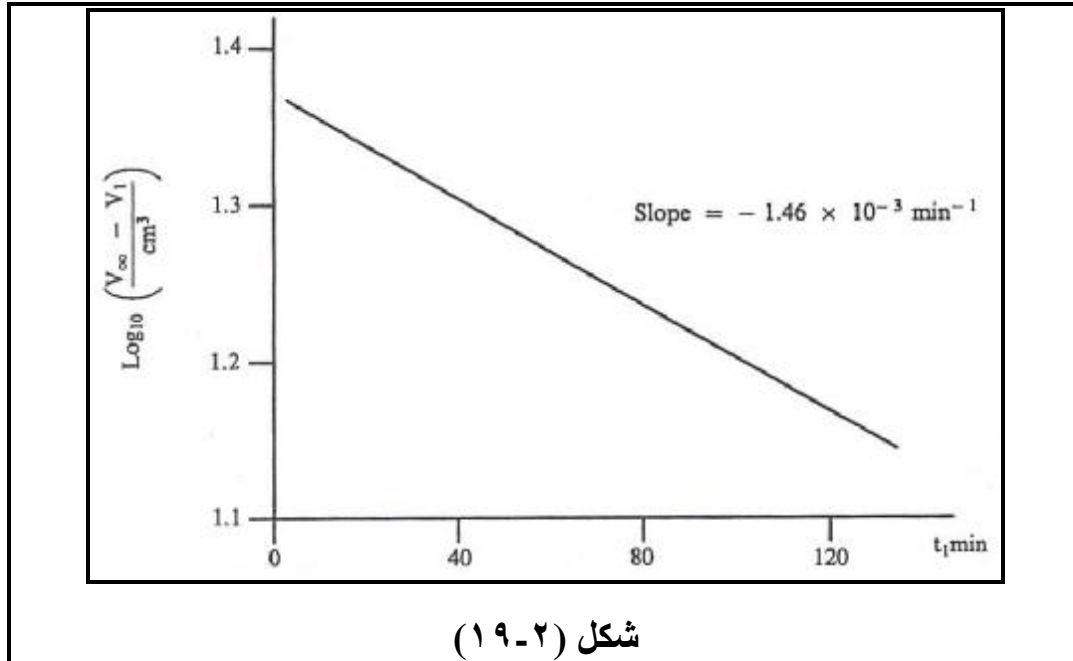
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$V_0 = 24.4$					
$V_\infty = 47.2$					
$a = V_\infty - V_0 = 47.2 - 24.4 = 22.8$					
time, min.	0	21	75	119	∞
V_t (NaOH), ml = $V(\text{HCl}) + V(\text{CH}_3\text{COOH})$	24.4	25.8	29.3	31.7	47.2
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_t = x = (V_t - V_0)$	0	1.4	4.9	7.3	22.8
$[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_t = (a - x) = (V_\infty - V_t)$	22.8	21.4	17.9	15.5	0
$\log(V_\infty - V_t)$	1.358	1.330	1.253	1.190	
$\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \right)$		3.02×10^{-3}	3.23×10^{-3}	3.24×10^{-3}	

من قيم (k) الثابتة تقريباً من الجدول السابق يظهر جلياً أن التفاعل من الرتبة الأولى.

وعند تمثيل $\log(V_\infty - V_t)$ مقابل الزمن (t) نحصل على الشكل (١٩-٢).



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبما أن العلاقة هي علاقة خطية فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وأن الميل يساوي : $(- 1.46 \times 10^{-3})$ ، ومنه يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{slope} = \left(\frac{-k}{2.303} \right)$$

$$k = \text{slope} \times (-2.303)$$

$$k = (-1.46 \times 10^{-3}) \times (-2.303)$$

$$k = 3.36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k = 5.60 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

أما فترة نصف العمر فإن التفاعل ينتج نصف الكمية أي $0.5(V_{\infty} - V_0)$ وتصبح المعادلة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}$$

$$5.60 \times 10^{-5} = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{(V_{\infty} - V_0)}{\frac{1}{2}(V_{\infty} - V_0)}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{5.60 \times 10^{-5}} \log 2$$

$$t_{1/2} = 112.38 \times 10^3 \text{ s}$$

$$t_{1/2} = 206.33 \text{ min}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٢٠)

تتمياً خلاات الميثيل في حامض الهيدروكلوريك عياري (1 N) عند درجة حرارة (25 °C). وتم أخذ أجزاء مختلفة من المحلول مقدارها (5 cm³) في فترات زمنية مختلفة وسححت مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تركيزه (0.1852 N). احسب ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الأولى من البيانات التالية :

time, s	339	1242	2745	4546	∞
Volume, ml	26.34	27.80	29.70	31.81	39.81

الجواب : $k = 1.26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

التفصيل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

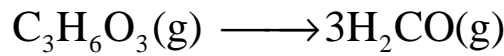
.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٢١)

يحتوي الجدول التالي على نتائج تحطم تراي أوكسان (غاز) عند درجة حرارة (260 °C) لإعطاء فورمالدهيد :



الزمن / ساعة	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	∞
ضغط الغاز mmHg	100.0	173.0	218.0	248.0	266.0	300.0

(أ) ما رتبة التفاعل؟

(ب) ما ثابت سرعة هذا التفاعل (k)؟

(ج) ما نصف زمن التفاعل ($t_{1/2}$)؟

(د) ما ضغط تراي أوكسان عندما يتحطم نصفه؟

الجواب :

(أ) رتبة أولى (ب) $k = 0.448 \text{ h}^{-1}$ (ج) $t_{1/2} = 1.55 \text{ h}$ (د) $P = 200 \text{ mmHg}$

التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٢٢)

يتحطم الأسيتون (CH_3COCH_3) بفعل الحرارة ليعطي الميثان (CH_4) و كيتين ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$) :



وهو تفاعل من الرتبة الأولى. فإذا بلغ ضغط الأسيتون في بداية التفاعل (0.100 atm) (عند درجة حرارة معينة) وبعد مرور (60 s) ارتفع الضغط داخل الإناء الى (0.160) بينما ظل الحجم ثابتاً.

(أ) احسب ثابت سرعة التفاعل (k)

(ب) ما عدد الثواني اللازمة لكي يرتفع الضغط الى (0.181 atm) ثم الى (0.190 atm)؟

الجواب (أ) $k = 1.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (ب) $150 \text{ s}, 110 \text{ s}$

التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

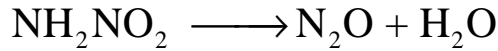
.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٢٣)

يبلغ نصف زمن التفاعل (123 min) عند درجة (15 °C) وذلك عندما يتحطم نتراميد (NH_2NO_2) الى أكسيد نيتروز (N_2O) وماء (H_2O):



فإذا علمنا أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى.

(أ) احسب قيمة ثابت السرعة (k) لهذا التفاعل.

(ب) ما المدة اللازمة لكمية تبلغ من (NH_2NO_2) حتى تتحطم ويبقى منها فقط (0.20 g)، وكم من الزمن يمر لكي يتبقى (0.020 g) من تلك المادة؟

الجواب : (أ) $5.63 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (ب) 818 min, 409 min.

التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٢٤)

تتحطم مادة (SO_2Cl_2) بتفاعل من الرتبة الأولى لتعطي (SO_2) و (Cl_2) فإذا علمنا أن زمن نصف التفاعل يبلغ (8.75 h) عند درجة (320°C).

(أ) احسب ثابت السرعة لهذا التفاعل.

(ب) إذا بدأ التفاعل بكمية تبلغ (2.5 g) من (SO_2Cl_2) فكم يتبقى منها بعد مرور (3.00 h).

الجواب : (أ) $k = 7.92 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ (ب) 1.97 g

التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٢٥)

يتحطم فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) في وجود حافز ليعطي ماء وأكسجين في تفاعل من الرتبة الأولى، وقد عيّن ثابت السرعة عند أحد درجات الحرارة فكانت قيمته $(2.40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$

أ) احسب نصف زمن التفاعل ($t_{1/2}$) بوحدة (ثانية).

ب) ما الزمن اللازم لتحطم (75.0 %) (ثلاث أرباع المادة)؟

ج) ما الزمن اللازم لتحطم (87.5 %) من المادة (سبع أثمان).

د) أذكر العلاقة بين ($t_{1/2}$, $t_{3/4}$, $t_{7/8}$).

الجواب :

أ) $2.89 \times 10^3 \text{ s}$	ب) $5.78 \times 10^3 \text{ s}$
ج) $8.67 \times 10^3 \text{ s}$	د) $t_{1/2} = 1/2 (t_{3/4}) = 1/3 (t_{7/8})$

التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

إذا بدأ تفاعل الرتبة الأولى ($A \longrightarrow B + C$) بعشرة جرامات من (A) فكم يبقى من تلك المادة بعد مرور ثلاثة أنصاف ($3t_{1/2}$) وستة أنصاف ($6t_{1/2}$) أزمنة. وأخيراً كم يبقى من المادة بعد مرور عشرة أنصاف ($10t_{1/2}$) من زمن التفاعل.

(0.0098 g, 0.156 g, 1.25 g : **الجواب**

التفصيل للحل النهائي

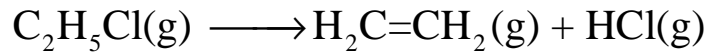
[illegible]

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٢٧)

تتحطم مادة كلوريد الإيثيل (C_2H_5Cl) لإعطاء إيثيلين (C_2H_4) وكلوريد الهيدروجين (HCl) في تفاعل من الرتبة الأولى.



فإذا علمنا أن نصف زمن التفاعل يبلغ (90 min) عند درجة حرارة $(200^\circ C)$.

(أ) احسب ثابت سرعة التفاعل (k)

(ب) ما الزمن اللازم لتحطم (75 %) من كلوريد الإيثيل؟

الجواب : (أ) $k = 7.70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (ب) 180 min

التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٢٨)

يتحطم غاز كلوريد الإيثيل (C_2H_5Cl) ليعطي إيثلين (C_2H_4) وكلوريد الهيدروجين (HCl) في تفاعل من الرتبة الأولى وعند درجة حرارة ($200^\circ C$).



سنفترض أنك عينت بتجربة السرعة (k) ونصف زمن التفاعل ($t_{1/2}$) وسرعة التفاعل (تلقائياً) عند تحطم (25 %) وعند درجة ($200^\circ C$) وتحت ضغط ثابت يبلغ (1.0 atm). ماذا سيكون تأثير ازدياد الضغط الى الضعف (2 atm) على ما يلي :

(أ) ثابت السرعة k

(ب) نصف زمن التفاعل ($t_{1/2}$).

(ج) سرعة التفاعل عندما يتحطم (25 %) من المادة وعند درجة حرارة ($200^\circ C$).

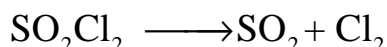
الجواب : (أ) لا تأثير (ب) لا تأثير (ج) تأثيره مضاعف.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٣٠)

في تفاعل تحلل كلوريد السلفونيل :



كان التفاعل أحادي الرتبة وكان ثابت السرعة للتفاعل عند (320 °C) هو $(2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$ ما النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل بتسخينه عند (320 °C) لمدة (90) دقيقة.

الحل

في هذه المسألة لم نعط التركيز الابتدائي للسلفونيل، لذلك سنفرضه بأنه يساوي (1)، وسنفرض أن الجزء المنحل منه (الناتج) يساوي (x). وبما أن التفاعل أحادي الرتبة كما أشار السؤال فإننا نطبق العلاقة الخاصة بمعادلة السرعة التكاملية لتفاعلات الرتبة الأولى :

$$\begin{aligned} 2.303 \log \left(\frac{a}{a-x} \right) &= k t \\ 2.303 \log \left(\frac{1}{1-x} \right) &= 2.0 \times 10^{-5} \times (90 \times 60) \\ \log \left(\frac{1}{1-x} \right) &= \frac{2.0 \times 10^{-5} \times (90 \times 60)}{2.303} \\ \log \left(\frac{1}{1-x} \right) &= 0.047 \\ \left(\frac{1}{1-x} \right) &= 1.114 \\ 1 &= 1.114 (1-x) \\ 1 &= 1.114 - 1.114 x \\ 1.114 x &= 1.114 - 1 \\ 1.114 x &= 0.114 \\ x &= \frac{0.114}{1.114} = 0.102 \end{aligned}$$

وبالتالي فإن النسبة المئوية لتحلل SO_2Cl_2 هي (10.2 %)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٣١)

النتائج التالية حصلنا عليها لانحلال سكر الجلوكوز في المحلول المائي :

Glucose concentration mmol. dm ⁻³	56.0	55.3	54.2	52.5	49.0
Time/min.	0	45	120	240	480

أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة، ثم احسب ثابت السرعة للتفاعل وكذا فترة نصف العمر لتحلل الجلوكوز عند هذه الظروف.

الحل

من القراءات السابقة فإن التركيز الابتدائي للجلوكوز هو $(a = 56.0 \text{ mmol. dm}^{-3})$ وما يلي هذا التركيز من التركيزات الأخرى يعبر عن تركيز الجلوكوز بعد استهلاك كمية منه مقدارها (x) لذلك هو يعبر عن القيمة $(a - x)$:

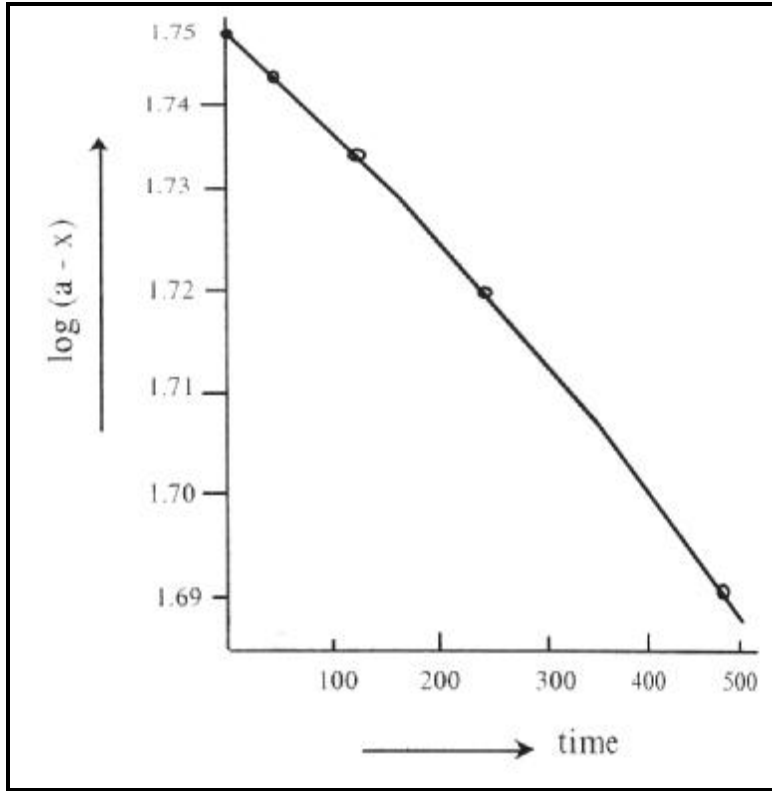
$(a = 56.0 \text{ mmol. dm}^{-3})$				
Time/min.	45	120	240	480
$(a - x)$	55.3	54.2	52.5	49.0
$\log (a - x)$	1.743	1.734	1.720	1.690

وبتمثيل العلاقة $\left(\log (a - x) = - \frac{k}{2.303} t + \log a \right)$ بأن نرسم

$\log (a - x)$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات نحصل على الشكل (٢-٢٠).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٢-٢٠) : العلاقة بين التركيز والزمن لتحلل سكر الجلوكوز

وحيث إننا حصلنا من هذه العلاقة على خط مستقيم دل ذلك على أن التفاعل أحادي الرتبة، ويكون ميل الخط المستقيم هو :

$$\text{slope} = \frac{-k}{2.303} = -1.18 \times 10^{-4}$$

$$-k = -1.18 \times 10^{-4} \times 2.303$$

$$k = 2.72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

ولحساب زمن نصف العمر نتبع العلاقة :

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{2.72 \times 10^{-4}}$$

$$t_{0.5} = 2547.8 \text{ min.}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ملحوظة :

يمكن حل المسألة الحسابية باستخدام قانون الرتبة الأولى على الصورة التالية :

$$\ln \frac{a}{(a-x)} = kt$$

$$2.303 \log \frac{a}{(a-x)} = kt$$

$$\Rightarrow \log \frac{a}{(a-x)} = \frac{k}{2.303} t$$

(a = 56.0 mmol. dm ⁻³)				
Time/min.	45	120	240	480
(a - x)	55.3	54.2	52.5	49.0
$\log \frac{a}{(a-x)}$	5.5×10^{-3}	14.2×10^{-3}	28×10^{-3}	58×10^{-3}

وعند تمثيل $\left(\log \frac{a}{(a-x)} \right)$ على محور الصادات و (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله هو الثابت "k/2.303".

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (۲-۳۲)

تم الحصول على النتائج التالية لتحلل المائي للسكروز عند (27 °C) :

Time, min	0	60	130	180
Sugar conc. (mol/L)	1	0.807	0.630	0.531

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى ثم احسب ثابت السرعة.

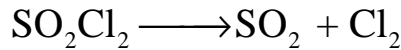
[illegible]

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٣٣)

يعتبر تحلل كلوريد السلفونيل الى ثاني أكسيد الكبريت وغاز الكلور حسب المعادلة :



من الرتبة الأولى، وثابت سرعته (k) في درجة حرارة (320 °C) هو $(k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$. احسب نسبة تحلله في درجة الحرارة المذكورة بعد مضي (90 min.)

الحل

بتطبيق قانون الرتبة الأولى :

$$\log \frac{a}{(a-x)} = \frac{kt}{3.303}$$

$$\log \frac{a}{(a-x)} = \frac{2.2 \times 10^{-5} \times 90 \times 60}{3.303}$$

$$\log \frac{a}{(a-x)} = 0.0516$$

$$\frac{a}{(a-x)} = 1.126$$

$$a = 1.126 (a-x)$$

$$a = 1.126a - 1.126x$$

$$a - 1.126a + 1.126x = 0$$

$$-0.126a + 1.126x = 0$$

$$0.126a = 1.126x$$

$$x = \frac{0.126}{1.126} = 0.112$$

$$\% x = 0.119 \times 100 = 11.2$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن الحل باستخدام \ln بدلاً من \log والرموز $[A]_0$ ، $[A]$ بدلاً من a و $(a - x)$ حيث :

$$[A]_0 = a, [A] = ([A]_0 - x)$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = 2.2 \times 10^{-5} \times (90 \times 60)$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = 0.1188$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{0.1188}$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = 1.126$$

$$\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = 1.126$$

$$[A]_0 = 1.126[A]_0 - 1.126x$$

$$[A]_0 - 1.126[A]_0 + 1.126x = 0$$

$$0.126[A]_0 = 1.126x$$

$$x = \frac{0.126}{1.126} = 0.112$$

$$\% x = 0.112 \times 100 = 11.2 \%$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٣٤)

تفاعل من الرتبة الأولى تم من (30 %) في زمن قدره (35 min.)

فاحسب ما يلي :

(أ) ثابت سرعة التفاعل

(ب) فترة نصف العمر

(ج) الزمن اللازم لإتمام (80 %) من التفاعل.

الجواب :

$$k = 1.70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ (أ)}$$

$$t_{1/2} = 68.0 \text{ min. (ب)}$$

$$t = 157.8 \text{ min (ج)}$$

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣٥-٢)

إذا كانت قيمة ثابت سرعة تفاعل من الدرجة الأولى ($k = 6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) فاحسب نصف العمر لهذا التفاعل.

الحل

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 1032.79 \text{ s}$$

مثال (٣٦-٢)

يعتبر تفكك البيوتان تفاعلاً من الدرجة الأولى، فإذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل تساوي ($9.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) وأن التركيز الابتدائي للبيوتان هو (0.5 M) . احسب الزمن اللازم لاستهلاك (80 %) من هذا التركيز.

الحل

$$[A]_0 = a = 0.5 \text{ M}$$

$$x = \frac{80}{100} \times 0.5 = 0.4 \text{ M}$$

$$[A] = (a - x) = 0.5 - 0.4 = 0.1 \text{ M}$$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

$$t = \frac{1}{9.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \ln \frac{0.5}{0.1}$$

$$t = 175.0 \text{ s}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣٧-٢)

إذا كان ثابت سرعة تفكك (N_2O_5) هو ($8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) فاحسب الزمن اللازم لخفض تركيزه من (0.03 M) إلى (0.02 M) بوحدة (min).

الحل

$$[A]_0 = a = 0.03 \text{ M} = \text{التركيز الابتدائي}$$

$$[A] = (a - x) = 0.02 \text{ M} = \text{التركيز عند زمن } t$$

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

$$t = \frac{1}{8.1 \times 10^{-3}} \ln \frac{0.03}{0.02}$$

$$t = 50.1 \text{ min}$$

مثال (٣٨-٢)

تتفكك مادة ما تفككاً من الرتبة الأولى، فإذا استغرق تغير تركيزها من (0.705 M) إلى (0.173 M) أربع دقائق، فاحسب ثابت سرعة التفاعل بوحدة (s^{-1}).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

$$[A]_0 = a = 0.705 \text{ M} = \text{التركيز الابتدائي}$$

$$[A] = (a - x) = 0.173 \text{ M} = \text{التركيز عند زمن } t$$

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

$$k = \frac{1}{(4 \times 60) \text{ s}} \ln \frac{0.705}{0.173}$$

$$k = 5.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٢-٣٩)

إذا كان ثابت سرعة تفاعل ما يساوي $(5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ فاحسب الزمن اللازم لتحويل (60 %) من هذا التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة الى نواتج بوحدة الثانية.

الحل

في هذه المسألة لم يذكر قيمة التركيز الابتدائي، لذلك سنفرض أنه يساوي $(a = 1)$.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$[A]_0 = a = 1 \text{ M} = \text{التركيز الأولي}$$

$$x = \frac{60}{100} \times 1 = 0.6 \text{ M} = \text{التركيز المستهلك (الناتج)}$$

$$[A] = (a - x) = 1 - 0.6 = 0.4 \text{ M} = \text{التركيز المتبقى}$$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

$$t = \frac{1}{5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{1}{0.4}$$

$$t = 1832.58 \text{ s}$$

مثال (٢-٤٠)

اكتمل (35.5 %) من تفاعل ما من الرتبة الأولى في زمن قدره (4.9 min) وذلك عند (25 °C) فما هو ثابت معدل سرعته بوحدة (s⁻¹)؟

الحل

لم يحدد التركيز الابتدائي في المسألة لذلك سنفرض أنه يساوي (a = 1).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$[A]_0 = a = 1 \text{ M}$$

$$x = \frac{35.5}{100} \times 1 = 0.355 \text{ M}$$

$$[A] = (a - x) = 1 - 0.355 = 0.645 \text{ M}$$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

$$k = \frac{1}{(4.9 \times 60)} \ln \frac{1}{0.645}$$

$$k = 1.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٢-٤١)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل هو $(k = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$ فما الزمن الذي يستغرقه تغير تركيز المادة المتفاعلة من (2 M) الى (0.92 M) بوحدة (s).

الحل

$$[A]_0 = a = 2 \text{ M}$$

$$[A] = (a - x) = 0.92 \text{ M}$$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

$$t = \frac{1}{3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{2}{0.92}$$

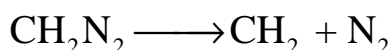
$$t = 258.84 \text{ s}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٤٢)

يعتبر تفكك (CH_2N_2) حسب المعادلة التالية :



تفاعلاً من الدرجة الأولى، وفترة نصف العمر له تساوي (17.3 min) عند درجة حرارة ثابتة، وكان تركيز (CH_2N_2) بعد مضي خمس دقائق يساوي (0.076 M).

(١) احسب التركيز الابتدائي لـ (CH_2N_2)

(٢) احسب الزمن اللازم لتفاعل (40 %) من تركيزه الابتدائي.

(٣) ما تأثير زيادة تركيز (CH_2N_2) على فترة نصف العمر.

الحل

نحسب أولاً ثابت سرعة التفاعل من قيمة زمن نصف العمر كما يلي :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{17.3 \text{ min}} = 0.04 \text{ min}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

(١) حساب التركيز الابتدائي لـ CH_2N_2 :

$$[A]_0 = a = ?$$

$$[A] = (a - x) = 0.076 \text{ M}$$

$$t = 5 \text{ min.}$$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$kt = \ln a - \ln(a - x)$$

$$\ln a = kt + \ln(a - x)$$

$$\ln a = (0.04 \text{ min}^{-1} \times 5 \text{ min}) + \ln 0.076$$

$$\ln a = -2.377$$

$$a = 0.093 \text{ M}$$

ويمكن حلها بشكل أبسط حسابياً :

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt$$

$$\frac{a}{a - x} = e^{kt}$$

$$\frac{a}{0.076} = e^{0.04 \times 5}$$

$$a = 0.076 \times e^{0.04 \times 5}$$

$$a = 0.093 \text{ M}$$

حيث تحسب (e^{kt}) كما يلي :

$$(e^{kt} = (k \times t) \text{ then shift ln})$$

وتعني أن تضرب بالآلة الحاسبة قيمة ثابت سرعة التفاعل (k)

بالزمن (t) ثم تضغط كلمة shift تليها ln

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٢) حساب الزمن اللازم لتفاعل (40 %) من تركيزه :

$$[A]_0 = a = 0.093 \text{ M}$$

$$x = \frac{40}{100} \times 0.093 = 0.0372$$

$$[A] = a - x = 0.093 - 0.0372 = 0.0558$$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

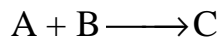
$$t = \frac{1}{0.04} \ln \frac{0.093}{0.0558}$$

$$t = 12.77 \text{ min}$$

٣) زيادة تركيز (CH_2N_2) لا يؤثر على فترة نصف العمر.

مثال (٢-٤٣)

إذا علمت أن التفاعل التالي من الرتبة الأولى :



وأن ($t_{1/2} = 200 \text{ s}$) فاحسب الزمن بالثواني اللازم لا استهلاك خمس الكمية الأصلية من المادة المتفاعلة.

الحل

أولا نحسب ثابت سرعة التفاعل من زمن نصف العمر بوحدة (s^{-1})

كما يلي :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{200 \text{ s}} = 3.465 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

ونفرض أن تركيز المادة المتفاعلة يساوي (a = 1 M) ولحساب الزمن اللازم لاستهلاك خمس الكمية الأصلية من المادة المتفاعلة :

$$[A]_0 = a = 1 \text{ M}$$

$$x = \frac{1}{5} \times 1 = 0.2$$

$$[A] = a - x = 1 - 0.2 = 0.8$$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

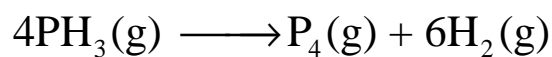
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{3.465 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{1}{0.8}$$

$$t = 64.4 \text{ s}$$

مثال (٢-٤٤)

التفاعل التالي من تفاعلات الرتبة الأولى :



فإذا كانت (t_{1/2} = 35 s) عند (680 °C)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

احسب :

(١) ثابت معدل سرعة التفاعل.

(٢) الزمن اللازم لتفكك (5 %) من (PH_3)

الحل

(١) حساب ثابت سرعة التفاعل :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{35 \text{ s}} = 1.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

(٢) الزمن اللازم لتفكك (5 %) من (PH_3)

نفرض أن التركيز الابتدائي يساوي (1 M) :

$$[A]_0 = a = 1 \text{ M}$$

$$x = \frac{5}{100} \times 1 = 0.05$$

$$[A] = a - x = 1 - 0.05 = 0.95$$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{1.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{1}{0.95}$$

$$t = 2.59 \text{ s}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٤٥)

يعد تحلل (N_2O_5) تفاعلاً من الدرجة الأولى، فإذا كانت فترة نصف العمر لهذا التفاعل تساوي (1114 s) فاحسب الزمن اللازم لخفض التركيز من (0.1 M) الى (0.01 M).

الحل

من فترة نصف العمر نحسب ثابت سرعة التفاعل :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{1114 \text{ s}} = 6.221 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

وبالتالي فإن الزمن اللازم لخفض التركيز من (0.1 M) إلى (0.01 M) :

$$[A]_0 = a = 0.1 \text{ M}$$

$$[A] = a - x = 0.01$$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{6.221 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{0.1}{0.01}$$

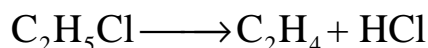
$$t = 3701.3 \text{ s}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٤٦)

يتفكك كلوريد الإيثيل عند درجة حرارة معينة حسب التفاعل التالي :



فإذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل يساوي $(1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1})$

والتركيز الابتدائي لكلوريد الإيثيل يساوي $(0.165 \text{ mol L}^{-1})$.

(١) ما رتبة التفاعل.

(٢) ما تركيز $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})$ بعد مضي (125 h) ؟

(٣) ما نصف العمر للتفاعل؟

الحل

(١) رتبة التفاعل هي الأولى بسبب أن وحدة ثابت سرعة التفاعل هي (s^{-1}) .

(٢) حساب تركيز $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})$ بعد مضي (125 h) :

$$[\text{A}]_0 = a = 0.165 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{A}] = (a - x) = ?$$

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\frac{a}{(a - x)} = e^{kt}$$

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}}$$

$$(a - x) = \frac{0.165}{e^{125 \times 3600 \times 1.6 \times 10^{-6}}}$$

$$(a - x) = \frac{0.165}{2.054} = 0.080 \text{ mol L}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٣) حساب فترة نصف العمر :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

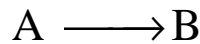
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{1.6 \times 10^{-6}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 433125 \text{ s}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 120.3 \text{ h}$$

مثال (٢-٤٧)

ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى :



يساوي $(k = 1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1})$ ، فإذا كان التركيز الأصلي للمادة

يساوي (2 M) فما المتبقي منها بعد مرور (200 s) ؟

الحل

$$[A]_0 = a = 0.165 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\frac{a}{(a - x)} = e^{kt}$$

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}}$$

$$(a - x) = \frac{2}{e^{1.2 \times 10^{-2} \times 200}}$$

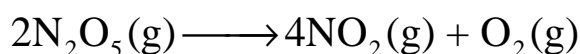
$$(a - x) = \frac{2}{11.02} = 0.181 \text{ mol L}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٤٨)

إذا كان تفكك $(\text{N}_2\text{O}_5 \text{ (g)})$ المذاب في رابع كلوريد الكربون هو تفاعل من الرتبة الأولى حسب المعادلة التالية :



فإذا بدأ التفاعل عند درجة حرارة (45°C) بتركيز (N_2O_5) قدره $(9.00 \text{ mol L}^{-1})$ وانخفض تركيزه بعد (3 h) إلى (1.21×10^{-3}) ، فما فترة نصف العمر لـ (N_2O) معبراً عنها بالدقائق.

الحل

نحسب أولاً ثابت سرعة التفاعل كما يلي :

$$[\text{A}]_0 = a = 9.00 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{A}] = (a - x) = 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$kt = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

$$k = \frac{1}{3 \times 60} \ln \frac{9}{1.21 \times 10^{-3}}$$

$$k = 0.0495 \text{ min}^{-1}$$

وبالتالي فإنه لحساب نصف العمر نتبع العلاقة :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{0.0495 \text{ min}^{-1}}$$

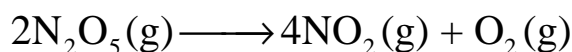
$$t_{\frac{1}{2}} = 14 \text{ min}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٩٤)

ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى عند (45 °C) :



هو ($k = 4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) وكان التركيز الابتدائي للمادة (N_2O_5)

هو ($1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) احسب :

(١) تركيز (N_2O_5) بعد مرور (10 min)

(٢) فترة نصف العمر

(٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (70 %) من التركيز الابتدائي لـ (N_2O_5).

الحل

(١) تركيز (N_2O_5) بعد مرور (10 min)

$$[\text{A}]_0 = a = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{A}] = (a - x) = ?$$

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\frac{a}{(a - x)} = e^{kt}$$

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}}$$

$$(a - x) = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{e^{4.8 \times 10^{-4} \times 10 \times 60}}$$

$$(a - x) = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{1.33} = 0.012 \text{ mol L}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٢) فترة نصف العمر

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 1443.75 \text{ s}$$

٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (70 %) من التركيز الابتدائي
 N_2O_5 لـ

$$[A]_0 = a = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$x = \frac{70}{100} \times 1.6 \times 10^{-2} = 0.0112$$

$$[A] = (a - x) = (1.6 \times 10^{-2} - 1.12 \times 10^{-2}) = 4.8 \times 10^{-3}$$

$$kt = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

$$t = \frac{1}{4.8 \times 10^{-4}} \ln \frac{1.6 \times 10^{-2}}{4.8 \times 10^{-3}}$$

$$t = 2508.28 \text{ s}$$

$$t = 41.80 \text{ min}$$

مثال (٢-٥٠)

إذا كان تحول البروبان الحلقي الى بروبين في الحالة الغازية يتم عند (250°C) فإذا كان التفاعل من الرتبة الأولى وكان ثابت سرعة التفاعل هو $(k = 6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ ، احسب :

١) تركيز البروبان الحلقي بعد مرور (4.5 min) إذا كان التركيز الابتدائي للبروبان الحلقي (0.25 mol /L) .

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٢) فترة نصف العمر

٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (72 %) من التركيز المبدئي للبروبان.

الحل

١) تركيز البروبان الحلقي بعد مرور (4.5 min) إذا كان التركيز الابتدائي للبروبان الحلقي (0.25 mol /L).

$$[A]_0 = a = 0.25 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\frac{a}{(a - x)} = e^{kt}$$

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}}$$

$$(a - x) = \frac{0.25}{e^{6.71 \times 10^{-4} \times 4.5 \times 60}}$$

$$(a - x) = \frac{0.25}{1.2} = 0.21 \text{ mol L}^{-1}$$

٢) فترة نصف العمر

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 1032.8 \text{ s}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (72 %) من التركيز المبدئي للبروبان.

$$[A]_0 = a = 0.25 \text{ mol L}^{-1}$$

$$x = \frac{72}{100} \times 0.25 = 0.18$$

$$[A] = (a - x) = (0.25 - 0.18) = 0.07$$

$$kt = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

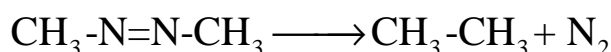
$$t = \frac{1}{6.71 \times 10^{-4}} \ln \frac{0.25}{0.07}$$

$$t = 1897.12 \text{ s}$$

$$t = 31.62 \text{ min}$$

مثال (٢-٥١)

يمكن تحويل الأيزوميثان الى إيثان ونيتروجين عند (300 °C) حسب التفاعل التالي الذي هو من الرتبة الأولى :



ووجد أن ثابت سرعة التفاعل عند هذه الدرجة ($k = 2.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) وكان

الضغط الجزئي للأيزوميثان (284 mmHg) فاحسب :

(١) الضغط الجزئي للأيزوميثان بعد (3 min).

(٢) الفترة الزمنية لخفض الضغط الجزئي للأيزوميثان من

(248 mmHg) الى (100 mmHg).

(٣) فترة نصف العمر.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

الضغط الابتدائي (P_0) يقابل التركيز الابتدائي $[A]_0$ ، والضغط (P_t) عند زمن (t) يقابل التركيز الابتدائي $[A]$ عند زمن (t).
وقانون الرتبة الأولى يمكن أن يصاغ في حالة الضغوط كما يلي :

$$kt = \ln \frac{P_0}{P_t}$$

(١) الضغط الجزئي للآيزوميثان بعد (3 min).

$$\ln \frac{P_0}{P_t} = kt$$

$$\frac{P_0}{P_t} = e^{kt}$$

$$P_t = \frac{P_0}{e^{kt}}$$

$$P_t = \frac{284 \text{ mmHg}}{e^{2.56 \times 10^{-3} \times 3 \times 60}}$$

$$P_t = \frac{284 \text{ mmHg}}{1.585}$$

$$P_t = 179.2 \text{ mm Hg}$$

(٢) الفترة الزمنية لخفض الضغط الجزئي للآيزوميثان من (248 mmHg) الى (100 mmHg).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$P_0 = 284 \text{ mmHg}$$

$$P = 100 \text{ mmHg}$$

$$kt = \ln \frac{P_0}{P_t}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{P_0}{P_t}$$

$$t = \frac{1}{2.56 \times 10^{-3}} \ln \frac{284}{100}$$

$$t = 407.74 \text{ s}$$

(٣) فترة نصف العمر.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{2.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 271.7 \text{ s}$$

مثال (٢-٥٢)

إذا علمت أن ثابت سرعة تفكك المادة (AB) يساوي (3.2×10^{-2}) فاحسب الزمن اللازم لخفض تركيزه الى النصف بوحدة (s).

الجواب : 21.65 s

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (۲-۵۳)

إذا علمت أن ($t_{1/2} = 80 \text{ min}$) وذلك لتفاعل من الرتبة الأولى فاحسب ثابت سرعة التفاعل بوحدة (min^{-1}).

$k = 8.66 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$: **الجواب**

الحل التفصيلي

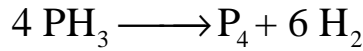
[illegible]

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٥٤)

يعتبر تفكك الفوسفين تفاعلاً من الدرجة الأولى :



فإذا استغرقت عملية تفكك نصف كمية معينة منه زمناً قدره (35 s)

فاحسب :

(١) ثابت سرعة التفاعل

(٢) الزمن اللازم لتفكك ربع الكمية عند نفس الظروف.

الجواب :

(١) ثابت سرعة التفاعل : $k = 0.02 \text{ s}^{-1}$

(٢) الزمن اللازم لتفكك ربع الكمية : $t = 14.4 \text{ s}$

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

إذا كان ثابت سرعة تفكك غاز (N_2O_5) هو ($k = 8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) فاحسب الزمن اللازم لخفض تركيزه من (0.03 M) إلى (0.003 M) بوحدة (min).

t = 284.27 min : **الجواب**

الحل التفصيلي

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

إذا علمت أن تفكك ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) تفاعلاً من الرتبة الأولى وكان تركيز ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) بعد مرور دقيقة واحدة هو (0.01 mol/L). فما التركيز الابتدائي لهذه المادة؟ علماً بأن ($t_{1/2} = 22 \text{ s}$).

الجواب : التركيز الابتدائي : $[A] = a = 0.066 \text{ mol/L}$

الحل التفصيلي

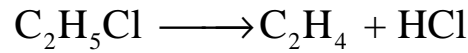
This image shows a full page of white paper with horizontal dashed lines, typical of primary school writing paper. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٥٨)

يتفكك كلوريد الإيثيل عند درجة حرارة معينة حسب التفاعل :



فإذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل يساوي ($k = 1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

والتركيز الابتدائي لكلوريد الإيثيل يساوي (0.165 mol/L).

(١) ما رتبة التفاعل؟

(٢) ما تركيز $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ بعد مضي (125 h)

(٣) ما نصف العمر للتفاعل.

الجواب :

(١) رتبة التفاعل هي الأولى

(٢) التركيز بعد مضي (125 h) يساوي (0.08 mol/L)

(٣) نصف العمر للتفاعل : $t_{1/2} = 120.3 \text{ h}$

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٥٩)

التفكك الحفزي لفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي أمكن تتبعه وذلك بمعايرة عينات منه مع KMnO_4 عند مختلف الأزمنة وذلك لتعيين تركيز فوق أكسيد الهيدروجين الغير متفاعل، تبعاً للنتائج التالية :

time/min	5	10	20	30	50
Volume of $\text{KMnO}_4/\text{cm}^3$	37.1	29.8	19.6	12.3	5.0

وضح بالرسم البياني أن التفاعل أحادي الرتبة، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٦٣)

النتائج التالية تم الحصول عليها من تحليل (17 %) من السكروز في (0.099 N) من محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) في درجة حرارة (T = 308 K).

Time, min.	0.00	9.82	59.60	93.18	142.9	249.8	589.4
[Sucrose] $\times 10^2$, mol/L	99.00	96.5	80.3	71.3	59.8	32.8	11.1

فما درجة التفاعل بالنسبة للسكروز، وما قيمة ثابت السرعة.

الحل

نفترض أن التفاعل من الرتبة الأولى. ونتأكد بحساب قيمة ثابت سرعة التفاعل عند أزمنة مختلفة فإذا حصلنا على قيمة ثابتة لـ (k) فإن التفاعل يكون بالفعل من الرتبة الأولى. أما إذا حصلنا على قيم غير ثابتة (أو غير متقاربة) فإن التفاعل يكون من رتبة غير الأولى وبالتالي نحاول مع قوانين رتب أخرى. ويمكن حساب قيمة (k) بطريقتين :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$a \times 10^3 = 99.00$						
Time, min.	9.82	59.60	93.18	142.9	249.8	589.4
$[\text{Sucrose}] \times 10^3 \text{ N}$ $= (a - x) \times 10^3$	96.5	80.3	71.3	59.8	32.8	11.1
$\left(\frac{a}{a-x}\right)$	1.026	1.233	1.388	1.655	3.018	8.919
$\log\left(\frac{a}{a-x}\right)$	0.0111	0.0910	0.1424	0.2188	0.4797	0.950
$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$	2.614×10^{-3}	3.515×10^{-3}	3.519×10^{-3}	3.526×10^{-3}	4.423×10^{-3}	3.713×10^{-3}
$k = 3.552 \times 10^{-3}$						

ونلاحظ أن القيم متقاربة جداً وأن متوسط قيمة ثابت سرعة التفاعل :
 $(k = 3.552 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$ مما يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى.
ويمكن حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل بالعلاقة الأخرى

$$: k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$a \times 10^3 = 99.00$						
	1	2	3	4	5	6
Time, min.	9.82	59.60	93.18	142.9	249.8	589.4
$(a - x) \times 10^3$	96.5	80.3	71.3	59.8	32.8	11.1

فمثلاً نأخذ الزمن $(t_1 = 9.82 \text{ min})$ والذي يقابله التركيز
 $(a - x_1 = 96.5 \times 10^{-3})$
والزمن $(t_2 = 59.60 \text{ min})$ والذي يقابله التركيز
 $(a - x_2 = 80.3 \times 10^{-3})$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق العلاقة :

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$k = \frac{2.303}{(59.60 - 9.82)} \log \frac{(96.5 \times 10^{-3})}{(80.3 \times 10^{-3})}$$

$$k = 3.692 \times 10^{-3}$$

ولنأخذ النقطة الأولى والأخيرة ونطبق عليها نفس القانون :

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$k = \frac{2.303}{(589.4 - 9.82)} \log \frac{(96.5 \times 10^{-3})}{(11.1 \times 10^{-3})}$$

$$k = 3.732 \times 10^{-3}$$

والقيمتان لثابت سرعة التفاعل متقاربة، مما يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى.

مثال (٢-٦٤)

يتميو (57%) من محلول السكرور الحمضي بعد (66 min.)

فبفرض أن التفاعل أحادي الجزيئية فاحسب :

(أ) الزمن اللازم لتميو (75 %).

(ب) درجة التميؤ بعد ساعتين.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الجدول التالي يعطي معلومات على التفاعل الرمزي
(A → products) عند درجة حرارة (25 °C) كالتالي :

Time (Sec.)	0	5	10	20	30
[A] mol/dm ³	0.461	0.371	0.298	0.196	0.123

بين عن طريق التعويض في القانون وكذلك عن طريق الرسم
البياني أن التفاعل من الرتبة الأولى، واحسب فترة نصف العمر.

الحل التفصيلي

[illegible]

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٦٧) : اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي :

(١) تؤدي زيادة درجة الحرارة لتفاعل من الرتبة الأولى الى :

(أ) نقص $t_{1/2}$	(ب) زيادة $t_{1/2}$	(ج) نقص E_a	(د) زيادة E_a
-------------------	---------------------	---------------	-----------------

(٢) فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الأولى :

(أ) تتناسب طردياً مع التركيز الابتدائي	(ب) تتناسب عكسياً مع ثابت سرعة التفاعل
(ج) تتناسب طردياً مع ثابت سرعة التفاعل	(د) تتناسب عكسياً مع التركيز الابتدائي

(٣) في تفاعل $(A \rightarrow B)$ من الرتبة الأولى فإن مضاعفة تركيز (A)

(أ) تزيد قيمة $t_{1/2}$ الى الضعف	(ب) تنقص قيمة $t_{1/2}$ الى النصف
(ج) تزيد قيمة $t_{1/2}$ بمقدار 0.693 من القيمة الأصلية	(د) لا توجد إجابة صحيحة

(٤) تتأثر قيمة $(t_{1/2})$ لتفاعل من الدرجة الأولى بـ :

(أ) قيمة ثابت سرعة التفاعل (k)	(ب) الضغط
(ج) نقص التركيز الابتدائي	(د) زيادة التركيز الابتدائي.

(٥) يتناسب عمر النصف مع التركيز لتفاعل من الرتبة الأولى تناسباً :

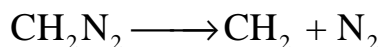
(أ) طردياً	(ب) عكسياً	(ج) عكسياً مع مربع التركيز	(د) لا توجد إجابة صحيحة
------------	------------	----------------------------	-------------------------

(٦) قيمة ثابت سرعة تفاعل من الدرجة الأولى $(k = 6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$

فعمر النصف للتفاعل هو :

(أ) طردياً	(ب) عكسياً	(ج) عكسياً مع مربع التركيز	(د) لا توجد إجابة صحيحة
------------	------------	----------------------------	-------------------------

(٧) يعتبر تفكك (CH_2N_2) حسب المعادلة التالية :



تفاعلاً من الدرجة الأولى وفترة عمر النصف تساوي (17.3 min) عند

درجة حرارة ثابتة وكان تركيز (CH_2N_2) بعد مضي خمس دقائق يساوي

(0.076 M) فإن التركيز الابتدائي يساوي :

(أ) 0.039 M	(ب) 10.77 M	(ج) 0.093 M	(د) لا توجد إجابة صحيحة.
-------------	-------------	-------------	--------------------------

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٨) إذا كانت فترة عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى تساوي (38.5 min) فإن ثابت سرعة هذا التفاعل بوحدة (s^{-1}) تساوي :

(أ) 2×10^{-3}	(ب) 5×10^4	(ج) 3×10^{-4}	(د) 7×10^{-5}
------------------------	---------------------	------------------------	------------------------

٩) إذا كان عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى يساوي (2.5 h) فإن قيمة ثابت سرعة التفاعل تساوي :

(أ) $7.7 \times 10^{-5} s^{-1}$	(ب) $0.77 s^{-1}$	(ج) $4.6 \times 10^{-3} s^{-1}$	(د) $4.6 \times 10^{-5} min^{-1}$
---------------------------------	-------------------	---------------------------------	-----------------------------------

١٠) إذا كان ثابت سرعة تفكك (N_2O_5) هو ($k = 8.1 \times 10^{-3} min^{-1}$) فإن الزمن اللازم لخفض تركيزه من (0.03 M) الى (0.02 M) بوحدة (min) يساوي :

(أ) 50	(ب) 45	(ج) 55	(د) 60
--------	--------	--------	--------

١١) إذا كان ثابت سرعة تفاعل ما يساوي ($k = 5 \times 10^{-4} s^{-1}$) فإن الزمن اللازم لتحويل (60 %) من هذا التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة الى نواتج بوحدة (s) يساوي :

(أ) 1832.6	(ب) 1021.6	(ج) 5000	(د) 10^2
------------	------------	----------	------------

١٢) إذا علمت أن ثابت سرعة تفكك (C_2H_5Cl) هو ($k = 3.2 \times 10^{-2} s^{-1}$) فإن الزمن اللازم لخفض تركيزه الى النصف يساوي بوحدة (s)

(أ) 21.66	(ب) 0.693	(ج) 3.2	(د) 3050
-----------	-----------	---------	----------

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

١٣) ثابت سرعة التفاعل ($A \longrightarrow B$) من الرتبة الأولى يساوي $(k = 1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1})$ فإذا كان التركيز الأصلي للمادة يساوي (2 M) فإن المتبقي منها بعد مرور (200 s) يساوي :

١) 0.55 M	٢) 1.0 M	٣) 0.18 M	٤) 1.7 M
-----------	----------	-----------	----------

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

تفاعلات الرتبة الثانية

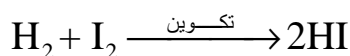
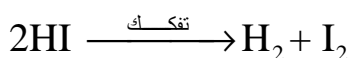
(Second Order Reactions)

معادلات السرعة التكاملية للتفاعلات ثنائية الرتبة

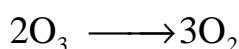
تعتبر هذه الرتبة الأكثر شيوعاً حيث تكثر في تفاعلات الحالة الغازية والمحاليل السائلة وخصوصاً في التفاعلات العضوية.

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة الغازية

- تفاعل تكوين أو تفكك حمض اليود (يوديد الهيدروجين) :



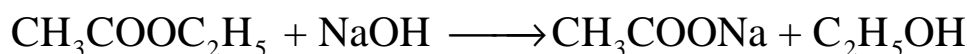
- التكسير الحراري للأوزون :



أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة السائلة

أما تفاعلات الحالة السائلة فالأمثلة كثيرة منها :

- تصبن خلات الإيثيل (تحلل الإستر) في وسط قاعدي :

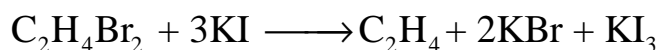


- تفاعل بروميد الإيثيلين ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$) ويوديد البوتاسيوم (KI)

بوجود محلول تركيزه (99 %) من الكحول الميثيلي.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



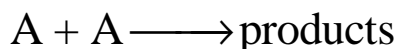
وفي هذا النوع من التفاعلات تعتمد سرعة التفاعل على حدين متغيرين للتركيز (a, b)، هذان الحدان يمكن أن يكونا متساويين (a = b) (حالة متجانسة) أو مختلفين (a ≠ b) (حالة غير متجانسة)، ويمكن أن يكون حد التركيز تابعاً لمادة (A + A) أو مادتين مختلفتين (A + B).

أولاً : الحالة المتجانسة : تركيز المواد المتفاعلة متساوي

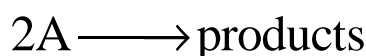
يعنى بالحالة المتجانسة هنا أن الجزيئات تكون من نفس المادة وفي هذه الحالة يتناسب معدل سرعة التفاعل مع مربع تركيز المادة المتفاعلة كما هو الحال في تخرثر الغروانيات. وتنطبق نفس الصيغ التكاملية في الحالتين التاليتين :

(١) (تفاعلات تشتمل على جزيئين من متفاعل واحد (مثلاً A) أي أن المادة المتفاعلة واحدة

ويكون لهذا النوع من التفاعلات المعادلة التالية :



أو تكتب اختصاراً :



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

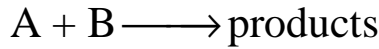
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

بحيث أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز هذه المادة مرفوعاً لأس اثنين.

(ب) أو متفاعلين (A, B) لهما نفس التركيز الابتدائي :

حيث $[A] = a, [B] = b$ لكن $a = b$

ويكون لهذا النوع من التفاعلات المعادلة التالية :



ولهذا النوع من التفاعلات العلاقة التفاضلية التالية :

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

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

وبمكاملة العلاقة التفاضلية $\left(\frac{dx}{(a - x)^2} = k dt \right)$ عند زمن

$$(t = 0 \longrightarrow t_x)$$

(حيث $x = 0$ عندما $t = 0$ و $x = x$ عندما $t = t$) :

فتصبح العلاقة :

$$\int_0^{x_t} \frac{dx}{(a - x)^2} = k \int_0^t dt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

أو بمعنى آخر :

$$\frac{1}{(a - x)} = kt + I$$

حيث I = ثابت التكامل (constant) .

وعند زمن $(t = 0)$ فإن $(x = 0)$ وبالتالي فإن قيمة (I) تساوي :

$$\frac{1}{(a - x)} = kt + I$$

$$\frac{1}{(a - 0)} = k(0) + I$$

$$\Rightarrow I = \frac{1}{a}$$

وبالتعويض عن $\left(I = \frac{1}{a}\right)$ في العلاقة $\left(\frac{1}{(a - x)} = kt + I\right)$ ينتج :

$$\frac{1}{(a - x)} = kt + \frac{1}{a}$$

وبترتيب العلاقة بدلالة التركيز :

$$\frac{1}{(a - x)} = kt + \frac{1}{a}$$

$$kt = \frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{a}$$

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

$$kt = \frac{\cancel{a} - \cancel{a} + x}{a(a - x)}$$

$$\Rightarrow kt = \frac{x}{a(a - x)}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن إيجاد قيمة الثابت حسابياً بترتيب العلاقة $\left(kt = \frac{x}{a(a-x)} \right)$

بحيث تصبح

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$$

والتي يمكن كتابتها على الصورة :

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

or

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

ومن ثم توجد القيمة الحسابية للثابت (k) عند أزمنة (t) مختلفة، فإذا كان الناتج متساوياً (مع الأخذ بعين الاعتبار نسبة الخطأ في التجربة) فإن التفاعل من الرتبة الثانية أما إذا حدث العكس فيجب تطبيق رتبة أخرى.

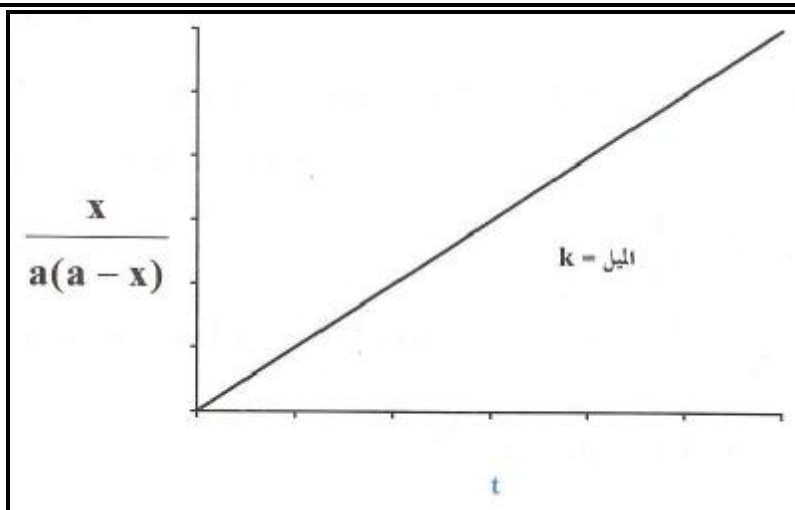
والعلاقة $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ هي علاقة خط مستقيم ميله يساوي ثابت

السرعة k، ويمكن الحصول عليه من تمثيل $\left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$ على

محور الصادات و (t) على محور السينات كما في الشكل (٢-٢١).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٢-٢١) : العلاقة بين $\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$ مع الزمن لتفاعل من الرتبة الثانية.

وحدات ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة

من العلاقة $\left(k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x}\right)\right)$ نلاحظ أن وحدات ثابت السرعة (k) يساوي مقلوب التركيز مضروباً في مقلوب الزمن فإذا قيس التركيز بالوحدات (mol dm^{-3}) والزمن بالثواني فإن وحدات ثابت السرعة تكون $(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$. وإذا قيس التركيز بوحدة (mol L^{-1}) والزمن بالدقائق مثلاً فإن وحدات ثابت السرعة تكون $(\text{L. mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$. علماً بأن $(1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3)$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

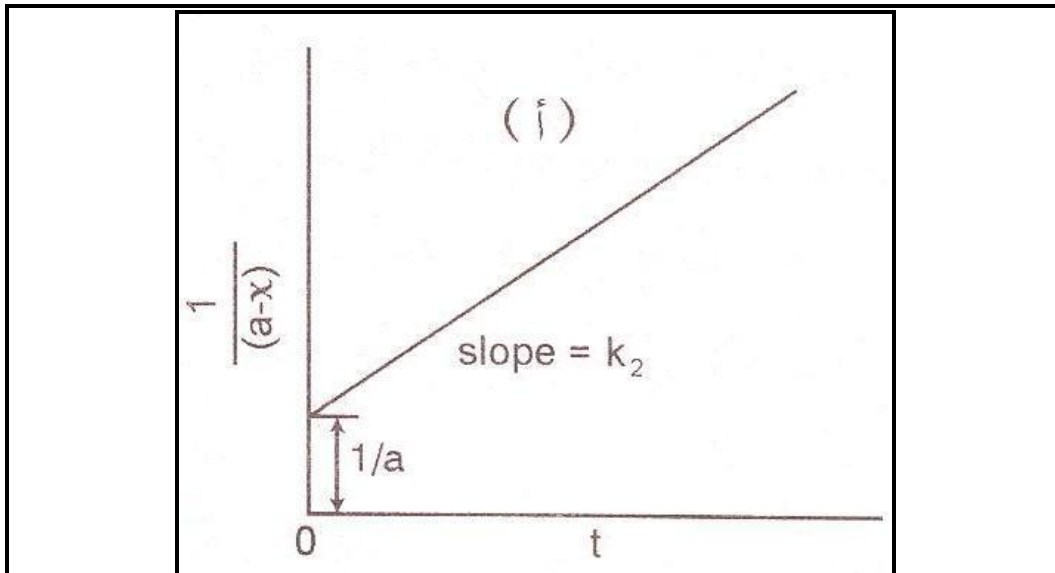
وتمثل العلاقتان $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \right)$ و $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ المعادلات

التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعل.

رسم العلاقة $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \right)$ بيانياً

عند رسم العلاقة $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \right)$ بين $1/(a-x)$ والزمن (t)

نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (k) ويقطع محور الصادات بمقدار $(1/a)$ كما في الشكل (٢٢-٢).



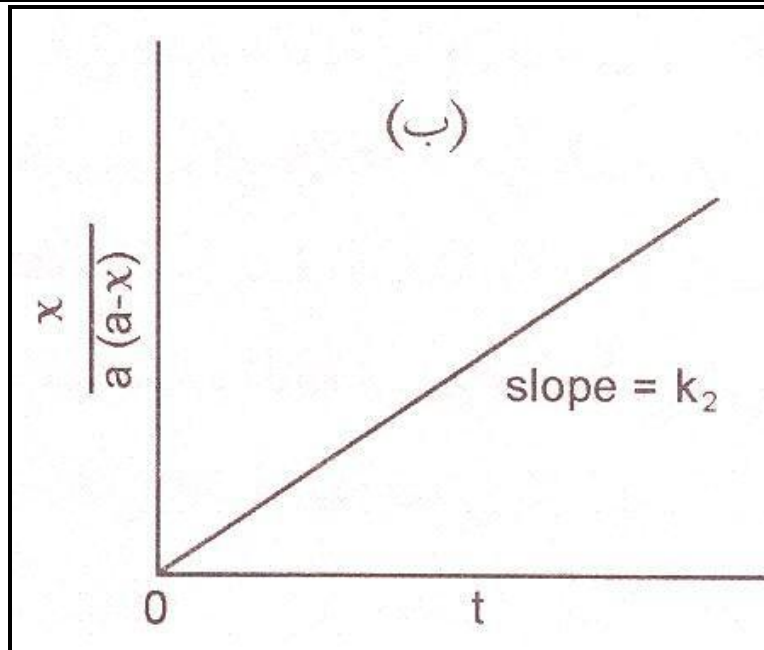
شكل (٢٢-٢) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

رسم العلاقة $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ بيانياً

كما أن رسم العلاقة $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ بين $x/a(a-x)$ والزمن (t) يعطي خطاً مستقيماً يمر من نقطة الأصل، وميله يساوي (k) كما في الشكل (٢-٢٣).



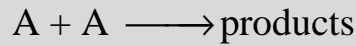
شكل (٢-٢٣) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ملحوظة

يمكن إجراء التكامل لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة المتجانسة بدلالة تركيز المتفاعلات حيث $[A]_0$ تركيز المتفاعل عند زمن $(t = 0)$ بمعنى التركيز الابتدائي، و $[A]$ تركيز المتفاعل عند زمن (t) :



معدل سرعة التفاعل :

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

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

وبإجراء التكامل :

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_{t=0}^t dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-2} d[A] = k \int_{t=0}^t dt$$

$$-\left[\frac{1}{-[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = k(t)_{t=0}^t$$

$$-\left[\frac{1}{-[A]} - \frac{1}{-[A]_0} \right] = k(t - 0)$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

or

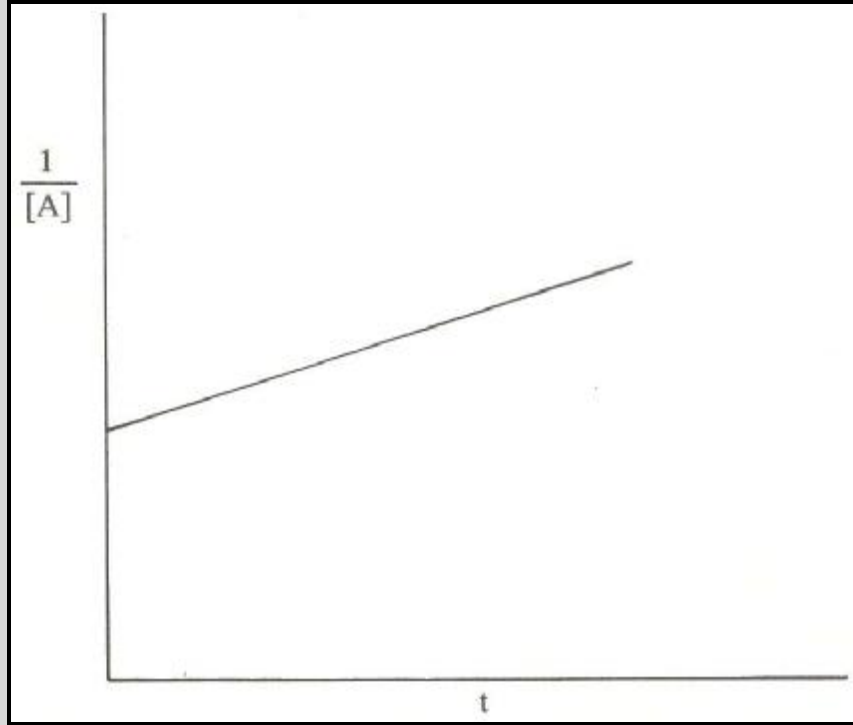
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

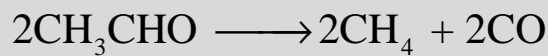
وبتمثيل العلاقة $\left(\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}\right)$ برسم $\left(\frac{1}{[A]}\right)$ بدلالة (t) كما في

الشكل (٢٤-٢) نحصل على خط مستقيم ميله (k) وتقاطعه $\left(\frac{1}{[A]_0}\right)$.



شكل (٢٤-٢) : تغير $(1/A)$ بدلالة الزمن.

ويمثل التحلل (التفكك، التحطم) الحراري للأسيتالدهيد الى ميثان وأول أكسيد الكربون هذا النوع من التفاعلات.



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال توضيحي لتفاعل من الرتبة الثانية من النوع (a = b)

التحلل بالماء لإستر خلات الإيثيل في وجود قاعدة حيث (a = b).
والجدول التالي يبين نتائج تجربة عن هذا التفاعل :

ثابت السرعة (الرتبة الأولى) (k) s ⁻¹ $k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right)$	ثابت السرعة (الرتبة الثانية) (k) L mol ⁻¹ s ⁻¹ $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$	[OH ⁻] = [CH ₃ COOC ₂ H ₅] = [A] _t	الزمن (s)
-	-	0.0500	0
5.23	1.12	0.0441	240
4.79	1.09	0.0386	540
4.38	1.07	0.0337	900
4.05	1.10	0.0279	1440
3.54	1.07	0.0228	2220
3.13	1.07	0.0185	3180
2.61	1.07	0.0136	4980
2.00	1.07	0.00895	8580

يلاحظ ثبات قيم (k) المحتوية في الجدول (العمود الرأسي الثالث) مؤكدة بذلك انتماء التفاعل الى الرتبة الثانية. كما يلاحظ أيضاً عدم ثبات قيم (k) (العمود الرأسي الرابع) عندما طبقت معادلة السرعة لتفاعلات الرتبة الأولى وهو دليل ثان على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وتبين المعادلة $\left[k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right) \right]$ أن مقلوب تركيز المادة المتفاعلة

وهو $\left(\frac{1}{[A]_t} \right)$ يتغير على خط مستقيم مع الزمن. ويستفاد من الرسم

البياني للعلاقة $\left(\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \right)$ لحساب ثابت السرعة (k) ، حيث

ميل الخط البياني يمثل ثابت سرعة التفاعل.

ويحسب ميل الخط المستقيم لتفاعلات خلات الإيثيل مع هيدروكسيد

الصوديوم من تركيز المادة عند فترات زمنية حددت في هذا المثال

عند $(t = 0)$ و $(t = 6000 \text{ s})$:

$$k = \frac{(84.0 - 20.0) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{(6000 - 0) \text{ (s)}} = 1.07 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

حساب فترة نصف العمر لتفاعل الرتبة الثانية للمواد

المتفاعلة المتساوية التركيز

ولحساب فترة نصف العمر لهذا التفاعل نطبق العلاقة :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.07 \times 10^{-2} \times 0.0500}$$

$$t_{1/2} = 1869.16 \text{ s}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ويلاحظ احتواء معادلة نصف زمن التفاعل $\left(t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \right)$ على تركيز المادة المتفاعلة على عكس الرتبة الأولى، إذ تتناسب عكسياً مع تركيز المادة فيكون التفاعل أكثر سرعة عند زيادة التركيز. وقد وجد في التفاعل السابق أن $(t_{1/2} = 1869.16 \text{ s})$ عندما يكون التركيز الابتدائي $([A]_0 = 0.0500 \text{ M})$ ، لكنه عند تركيز ابتدائي $([A]_0 = 0.0250 \text{ M})$ يصبح :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.07 \times 10^{-2} \times 0.0250}$$

$$t_{1/2} = 3738.32 \text{ s}$$

مثال (٢-٦٨)

احسب ثابت السرعة (k) لتحلل خلاات الإيثيل في الماء في وجود قاعدة، مستعيناً بتركيز المادة بالجدول السابق في الأوقات التالية :

$$(t = 2220 \text{ s}, t = 0)$$

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

$$k = \frac{1}{2220} \left(\frac{1}{0.0228} - \frac{1}{0.0500} \right)$$

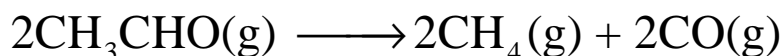
$$k = 0.0107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال توضيحي

يتفكك الأسيتالدهيد حرارياً وفقاً للتفاعل التالي :



وفي هذا التفاعل نلاحظ ازدياد الضغط عند حجم ثابت أثناء عملية التحلل هذه، ومن تغير الضغط هذا يمكننا حساب ثابت السرعة (k) بالطريقة التالية :

نفرض أن (P_0) يمثل الضغط الابتدائي للأسيتالدهيد

و (x) يمثل الانخفاض في الضغط بعد مضي زمن (t).

وأن ضغط المتفاعلات بزمن (t) هو ($P_0 - x$).

وفي حالة انخفاض ضغط الأسيتالدهيد بمقدار (x) فإن ضغط الميثان وأول أكسيد الكربون يزداد بمقدار (x) وبالتالي فإن الضغط الكلي للنظام هو :

$$P = P_{\text{CH}_3\text{CHO}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}}$$

$$P = (P_0 - x) + x + x$$

$$P = P_0 - \cancel{x} + \cancel{x} + x$$

$$P = P_0 + x$$

$$\Rightarrow x = P - P_0$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وحيث أن :

$$(P_0 - x) \propto (a - x)$$

وبالتالي فإن :

$$P_0 \propto a$$

وبالتعويض في معادلة الدرجة الثانية :

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a - x} \right)$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{x}{P_0 - x} \right)$$

وبالتعويض بقيمة $(x = P - P_0)$

$$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{x}{P_0 - x} \right)$$

$$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{P - P_0}{P_0 - (P - P_0)} \right)$$

$$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{P - P_0}{P_0 - P + P_0} \right)$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{P - P_0}{2P_0 - P} \right)$$

والجدول التالي يبين نتائج تجربة تفكك الأسيتالدهيد عند درجة

حرارة (791 K) وضغط ابتدائي مقداره

$$(P_0 = 0.47 \times 10^6 \text{ N/m}^2 = 0.47 \times 10^0 \text{ Pa})$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{x}{P_0 - x} \right)$	$(x = P - P_0) \text{ N/m}^2$	الزمن (ثانية)
8.934×10^{-4}	4.47×10^3	42
8.67×10^{-4}	7.11×10^3	73
8.82×10^{-4}	9.74×10^3	105
8.74×10^{-4}	1.5×10^3	190
8.76×10^{-4}	1.76×10^3	242
8.62×10^{-4}	2.03×10^3	310
8.70×10^{-4}	2.29×10^3	384
8.67×10^{-4}	2.55×10^3	480
8.79×10^{-4}	2.95×10^3	665
8.84×10^{-4}	3.21×10^3	840
9.03×10^{-4}	3.47×10^3	1070
9.05×10^{-4}	3.74×10^3	1440
$k = 8.802 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$		

كما وأن رسم العلاقة بين معكوس التركيز والزمن تكون خطية لهذا النوع من تفاعلات المرتبة الثنائية.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

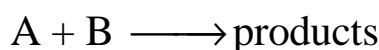
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : الحالة الغير متجانسة لتفاعلات الرتبة الثانية ($a \neq b$)

ويعنى بالحالة غير المتجانسة هنا هو أن الجزيئات تكون لمادتين مختلفتين (A, B) مختلفتي التركيز ($[A] = a, [B] = b, a \neq b$)

تفاعل مادتين (A, B) مختلفتي التركيز ($[A] \neq [B]$) :
حيث ($[A] = a, [B] = b$)

نفرض أن لدينا تفاعلاً ممثلاً بالمعادلة التالية :



وحيث أن التركيزات الابتدائية للمتفاعلين (A, B) هما (a, b) على التوالي. و (x) سنستخدمها للتعبير عن النقص في تركيز كل من (B, A) عند زمن قدره " t ".

ويكون قانون سرعة التفاعل بدلالة تركيزي المادتين المتفاعلتين يكون كما يلي :

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

ولمكاملة المعادلة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A][B] \right)$ سوف يعبر عن $[A]$

و $[B]$ بدلالة متغير واحد وهو عبارة عن النقصان في تركيز كل من المادتين الذي اعتدنا أن نرمز له بالحرف (x). فإذا افترضنا أن

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

(a) و (b) هما التركيزان الابتدائيان عندما ($t = 0$) للمادتين (A) و (B) على التوالي، وبعد مرور فترة زمنية مقدارها (t) يتفاعل تركيز مقداره (x) من المادة (A) مع تركيز مقداره (x) من المادة (B) لتتحول الى نواتج فإن تركيز كل من المادتين المتفاعلتين عند الزمن (t) يصبح كما يلي :

$$[A] = a - x$$

$$[B] = b - x$$

وبالاعتماد على ما سبق يمكن كتابة المعادلة

$$\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A][B] \right) \text{ بالعلاقة التفاضلية التالية :}$$

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

وبتنظيم هذه المعادلة :

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

وباستخدام طريقة تجزأة الكسور (partial fractions) فإن المعادلة التفاضلية تصبح :

$$\frac{1}{(a - b)} \left[\frac{1}{(b - x)} - \frac{1}{(a - x)} \right] dx = k dt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبترتيب العلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)} \left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right] dx = k dt \right)$ ومكاملتها :

$$\frac{1}{(a-b)} \left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right] \int_{x_0}^{x_1} dx = k dt$$

$$\Rightarrow \frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{(a-b)} + I = kt$$

وتكون قيمة (I) عند (t = 0) و (x = 0) :

$$\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{(a-b)} + I = kt$$

$$I = kt - \left(\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{(a-b)} \right)$$

$$I = k(0) - \left(\frac{\ln(a-0) - \ln(b-0)}{(a-b)} \right)$$

$$I = - \left(\frac{\ln a - \ln b}{(a-b)} \right)$$

$$I = \frac{-\ln a + \ln b}{(a-b)}$$

$$I = \frac{\ln b - \ln a}{(a-b)}$$

$$\Rightarrow I = \frac{\ln(b/a)}{a-b}$$

وبالتعويض عن قيمة (I) في العلاقة $\left(\frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{(a-b)} + I = kt \right)$

وترتيبها :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{\ln (a - x) - \ln (b - x)}{(a - b)} + I = kt$$

$$\frac{\ln (a - x) - \ln (b - x)}{(a - b)} + \frac{\ln (b/a)}{(a - b)} = kt$$

$$\frac{\ln (a - x) - \ln (b - x) + \ln (b/a)}{(a - b)} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a - b)} \ln \left[\frac{b (a - x)}{a (b - x)} \right] = kt$$

و عند التعبير باللوغار يتم العشري (الطبيعي) تؤوول هذه العلاقة الى :

$$\frac{2.303}{(a - b)} \log \left[\frac{b (a - x)}{a (b - x)} \right] = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a - b)} \log \left[\frac{b (a - x)}{a (b - x)} \right] = \frac{k}{2.303} t$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

يمكن الحصول على العلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \right)$ من مكاملة

العلاقة التفاضلية $\left(\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \right)$ بوضع حدود التكامل

$(x=0)$ عندما $(t=0)$ و $(x=x)$ عندما $(t=t)$:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t k dt$$

ويمكن مكاملة المعادلة : $\left(\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t k dt \right)$ باستخدام

طريقة تجزئة الكسور كما يلي :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^x \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{J}{(b-x)} \right] dx = \int_0^t k dt$$

بحل المعادلة السابقة بالنسبة للثابتين (I, J) نحصل على :

$$I = \frac{1}{b-a}$$

$$J = \frac{1}{a-b}$$

وبالتعويض عن (I, J) في المعادلة :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^x \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{J}{(b-x)} \right] dx = \int_0^t k dt$$

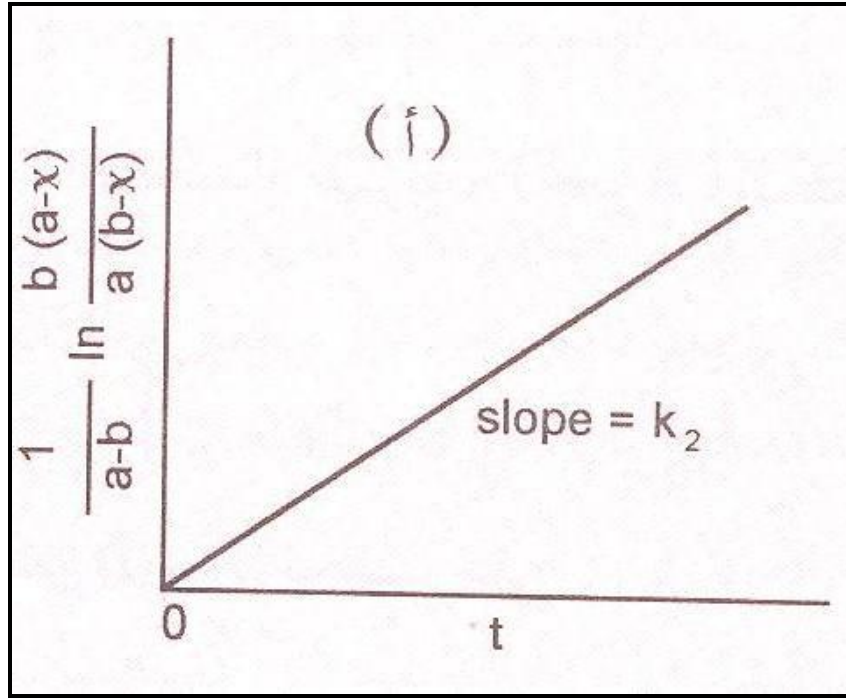
$$\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \quad \text{نحصل على :}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

والعلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \right)$ هي علاقة خط مستقيم ميله (k) .

ويمكن الحصول على (k) بتمثيل $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right)$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات كما في الشكل (٢-٢٥).



شكل (٢-٢٥) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة عدم تساوي التراكيز

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن تمثيل العلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)} \log \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = \frac{k}{2.303} t \right)$ كذلك بنفس

الطريقة : $\left(\frac{1}{(a-b)} \log \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] \right)$ على محور الصادات ، و (t) على

محور السينات فنحصل على خط مستقيم ميله $(k/2.303)$.

والعلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \right)$ يمكن كتابتها على الصورة :

$$\begin{aligned} \frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] &= kt \\ \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b}{a} + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} &= kt \\ \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} &= kt - \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b}{a} \\ \Rightarrow \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} &= kt + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b} \end{aligned}$$

وعند رسم العلاقة وفقاً للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = kt + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b} \right)$ بين

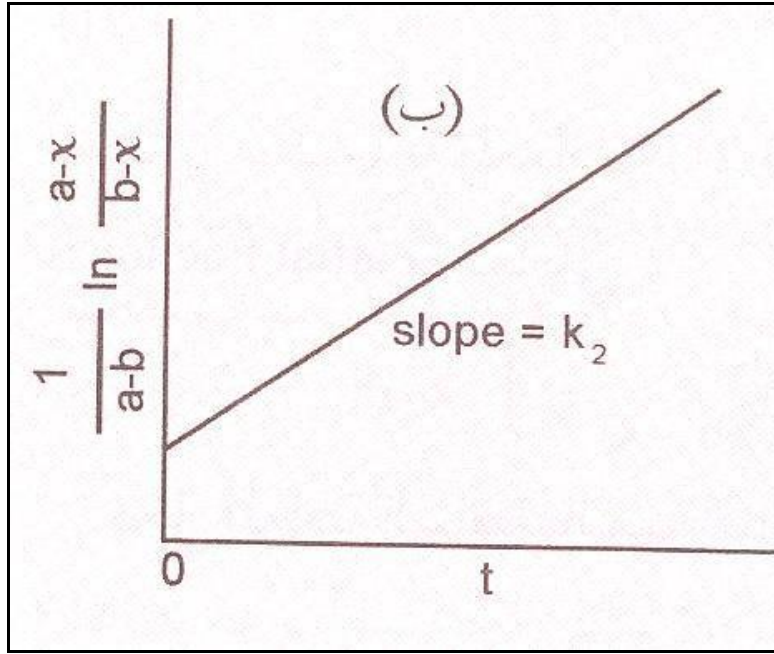
الحد $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} \right)$ والزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله

يساوي (k) ويقطع محور الصادات بالمقدار $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b} \right)$ كما في

الشكل (٢-٢٦).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٢٦-٢) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = kt + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b} \right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة عدم تساوي التراكيز.

ويمكن إيجاد "k" من العلاقة : $\left(\frac{2.303}{(a-b)} \log \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \right)$ كالتالي :

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

ويمكن أن نلاحظ من العلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right)$ أن وحدات

ثابت السرعة (k) هي مقلوب الزمن مضروباً في مقلوب التركيز وهذا يتوافق مع الحالة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية

ويمكن إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية بإيجاد قيمة (k) عند أزمنة مختلفة من العلاقة :

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

أو العلاقة :

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

وتعتبر المعادلة الكيميائية $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) = kt$ أو

$$\left(\frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) = kt$$

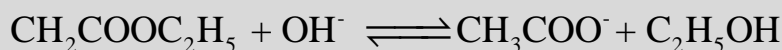
الثانية حيث أن نسب الإتحاد العنصري من المتفاعلات متساو.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال لتفاعلات الرتبة الثانية

ومن الأمثلة المعروفة على هذه التفاعلات تميؤ أو تصبن (saponification) خلات الإيثيل (Ethyl Acetate) مع قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم في حالة عدم تساوي تركيز الخلات مع هيدروكسيد الصوديوم.



وفي حالة اختلاف تركيزي الإستر والقاعدة (a, b) فإن تراكيز المواد المتفاعلة تختلف مع الزمن وبذلك تؤثر على سرعة التفاعل ويمكن تتبع سرعة التفاعل بطرق عديدة منها إزالة الهيدروكسيد وإبدالها بأيونات الإستر والمصحوبة بانخفاض في التوصيلية الكهربائية للمواد المتفاعلة. ومن هذا الإنخفاض يمكن بيان سرعة التفاعل، أو أن يتم سحب كميات محددة من المواد المتفاعلة ومن وقت لآخر وإن كمية القاعدة المتبقية (b - x) تحسب من عملية التسحيح الإعتيادية. وفي حالة معرفة التراكيز الابتدائية لإستر (a) و الهيدروكسيد (b) فإن قيم (a - x) يمكن حسابها ومنه نحسب ثابت السرعة النوعية.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

والجدول التالي يبين بعض القيم المخبرية لتفاعل خلات الإيثيل (A) مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) والممثلة بالرمز (B) وعند الدرجة (288.8 K).

جدول (٢-٢) : تحلل خلات الإيثيل بوجود قاعدة وعند درجة (288.8 K)

(a = 0.01211 mol/L, b = 0.02578 mol/L)

$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ L. mol ⁻¹ s ⁻¹	(b - x)	(a - x)	الزمن (ثانية)
5.74×10^{-2}	0.02256	0.00889	224
5.74×10^{-2}	0.02101	0.00734	337
5.68×10^{-2}	0.01921	0.00554	629
5.68×10^{-2}	0.01821	0.00454	816

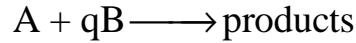
وتجدر الملاحظة أن تفاعلات الرتبة الثانية السابقة تنطبق فقط عندما يتفاعل جزيء من المادة (A) مع جزيء من المادة (B).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

قوانين الرتبة الثانية في حالة اختلفت نسب الإتحاد

العنصري حسب المعادلة التالية :



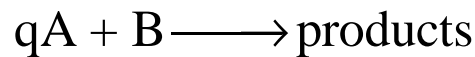
فستكون العلاقة التفاضلية للسرعة كما يلي :

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

وستكون العلاقة التكاملية النهائية لها مساوية :

$$\frac{1}{(qa - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - qx)} = kt$$

وبنفس الطريقة إذا كانت المعادلة من النوع الثاني :



فستكون العلاقة التفاضلية للسرعة كما يلي :

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

وستكون العلاقة التكاملية النهائية لها مساوية :

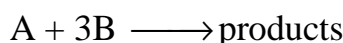
$$\frac{1}{(a - qb)} \ln \frac{b(a - qx)}{a(b - x)} = kt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال توضيحي

عندما يتفاعل جزيء من المادة (A) مع ثلاث جزيئات من المادة (B) مثل :



فإن قانون سرعة التفاعل يكون :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

وحيث أنه إذا اختفى (x) من (A) يختفي (3 x) من (B) فإن :

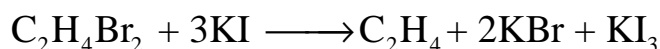
$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - 3x)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - 3x) \right)$ نحصل على :

$$\frac{1}{(3a - b)} \ln \left[\frac{b(a - x)}{a(b - 3x)} \right] = kt$$

ومن الأمثلة المعروفة التي تتبع المعادلة $\frac{1}{(3a - b)} \ln \left[\frac{b(a - x)}{a(b - 3x)} \right] = kt$

تفاعل بروميد الإيثيلين مع يوديد البوتاسيوم في وجود الكحول الميثيلي النقي :



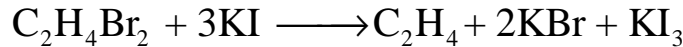
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

يتضح مما سبق أن المعادلات التكاملية لتفاعلات الرتبة الثانية تختلف حسب المعادلة الكيميائية للتفاعل.

مثال توضيحي

تفاعل بروميد الإيثيلين ويوديد البوتاسيوم بوجود محلول تركيزه (99 %) من الكحول الميثيلي يمثل تفاعلاً من الدرجة الثانية.



وتكون معادلة الرتبة الثانية لهذا التفاعل على الصورة :

$$kt = \frac{1}{(3a - b)} \ln \left[\frac{b(a - x)}{a(b - 3x)} \right]$$

س) استنتج معادلة السرعة للتفاعلات ثنائية الرتبة في الحالات التالية :

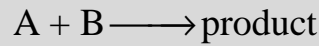
- أ- إذا كان المتفاعلين مختلفي التركيز الابتدائي
- ب- إذا كان للمتفاعلين نفس التركيز الابتدائي.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

يمكن الحصول على الصورة التكاملية لتفاعلات الدرجة الثانية في الحالة الغير متجانسة بطريقة أخرى :



$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A][B]$$

لو أخذنا **B** كدالة لـ **[A]** فإن :

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

وتصبح :

$$[B] = [B]_0 - [A]_0 + [A]$$

أي أن المعدل :

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

$$\therefore [B] = [B]_0 - [A]_0 + [A]$$

$$\Rightarrow - \frac{d[A]}{dt} = k [A]([B]_0 - [A]_0 + [A])$$

وبالترتيب نحصل على :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k [A]([B]_0 - [A]_0 + [A])$$

$$- \frac{d[A]}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = k dt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وباستعمال طريقة الكسر الجزئي (Partial Fraction) لتسهيل

عملية التكامل بتحويل المعادلة $\left(- \frac{d[A]}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = k dt \right)$ الصعبة

الى معادلتين سهلتين كما يلي :

$$\frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{([B]_0 - [A]_0 + [A])}$$

حيث P و q هما ثوابت.

وبضرب طرفي المعادلة $\left(\frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{([B]_0 - [A]_0 + [A])} \right)$ في

$([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))$ نحصل على :

$$\frac{1([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))}{[A]} + \frac{q([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))}{([B]_0 - [A]_0 + [A])}$$

$$\Rightarrow 1 = P([B]_0 - [A]_0 + [A]) + q[A]$$

وبأخذ :

$$[A] = [A]_0 - [B]_0$$

تصبح :

$$\Rightarrow 1 = P([B]_0 - [A]_0 + [A]) + q[A]$$

$$\therefore [A] = [A]_0 - [B]_0$$

$$1 = P([B]_0 - [A]_0 + [A]_0 - [B]_0) + q([A]_0 - [B]_0)$$

$$1 = P(0) + q([A]_0 - [B]_0)$$

$$\Rightarrow 1 = q([A]_0 - [B]_0)$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

أي :

$$1 = q([A]_0 - [B]_0)$$

$$\Rightarrow q = \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)}$$

وبأخذ

$$[A] = 0$$

فإن :

$$P = \frac{1}{([B]_0 - [A]_0)}$$

وبالتعويض عن q و p في المعادلة

$$\left(\frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{([B]_0 - [A]_0 + [A])} \right) \text{ نحصل على :}$$

$$\frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{([B]_0 - [A]_0 + [A])}$$

$$\therefore q = \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \text{ and } P = \frac{1}{([B]_0 - [A]_0)}$$

$$\frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \frac{1}{[A]} + \frac{1}{([B]_0 - [A]_0 + [A])}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{1}{[A]([A]_0 - [B]_0)} + \frac{1}{([B]_0 - [A]_0)([B]_0 - [A]_0 + [A])}$$

$$\left(\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \right) \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} - \left(\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \right) \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{([A] + [B]_0 - [A]_0)} = k \int_{t=0}^t dt$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A] + [B]_0 - [A]_0}{[B]_0} = kt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

أي :

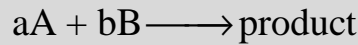
$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A] + [B]_0 - [A]_0}{[B]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0 ([A] + [B]_0 - [A]_0)} = kt$$

$$[A] + [B] - [A]_0 = [B]_0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0 [B]} = kt$$

هذا ويمكن كتابة المعادلة بصورة عامة كما يلي :



أي أن :

$$n = k [A]^a [B]^b$$

وتكاملها يعطي :

$$\frac{a}{(b[A]_0 - a[B]_0)} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0 [B]} = kt$$

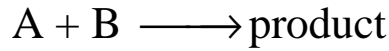
وفي هذه الحالة لا نرسم العلاقة وإنما نعوض بالأرقام لنحصل على قيمة ثابتة لثابت سرعة التفاعل إذا ما كنا نريد معرفة رتبة التفاعل.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٦٩)

قانون معدل التفاعل :



هو : $n = k [A] [B]$

وثابت معدله يساوي $(0.521 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$ فإذا ما كان تركيز (A) الابتدائي هو $(0.1 \text{ mol dm}^{-3})$ وتركيز (B) الابتدائي ضعف تركيز (A) فبعد كم من الوقت يكون قد تبقى (70 %) من (A) دون أن يتفاعل.

الحل

حيث أن التركيز الابتدائي للمتفاعلين كان مختلفاً من البداية فيجب أن نستعمل المعادلة :

$$\frac{a}{(b[A]_0 - a[B]_0)} \cdot \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

وحيث أن معامل A = معامل B = 1 إذا من الممكن كتابة المعادلة كالآتي

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

من السؤال :

$$[A]_0 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[B]_0 = 2[A]_0 = 2 \times 0.1 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[A] = \frac{70}{100} \times 0.1 = 0.07 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[B] = 0.2 - 0.03 = 0.170 \text{ mol dm}^{-3}$$

كمية (A) المتبقية هي $(0.07 \text{ mol dm}^{-3})$ وهذا يعني أنه قد تفاعل منها :

$$(0.1 - 0.07 = 0.03 \text{ mol dm}^{-3})$$

وبسبب أنه يتفاعل واحد مول من (A) مع واحد مول من (B) ،
لذلك فإنه يتفاعل (0.03 mol) من (A) مع (0.03 mol) من

$$(B) ، \text{ وهذا يعني أن } [B] = 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$$

وبالتعويض في المعادلة :

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

$$\frac{1}{0.1 - 0.2} \ln \frac{0.07 \times 0.2}{0.1 \times 0.170} = (0.521) t$$

$$1.942 = 0.521 t$$

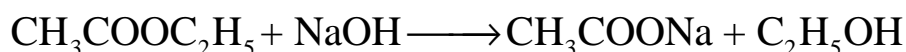
$$t = 3.73 \text{ min.}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٧٠)

وجد أن تصبن خلاات الإيثيل في محلول قلوي من الرتبة الثانية يتم عند درجة حرارة (30 °C) حسب المعادلة التالية :



فإذا علمت أن تركيز عينة من الخلاات والمحلول القلوي يساوي (0.05 M) وكان تركيز خلاات الصوديوم يزداد مع الزمن كما في الجدول التالي :

Time/min.	4	9	15	24	37	53
$[\text{CH}_3\text{COONa}] \times 10^3 \text{ (M)}$	5.91	11.42	16.3	22.07	27.17	31.47

فاحسب :

(أ) ثابت سرعة التفاعل (ب) عمر نصف التفاعل

الحل

بما أن التفاعل من الرتبة الثانية وتركيز المادتين المتفاعلتين متساوياً فإنه يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل من رسم العلاقة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a} \right)$ بتمثيل $(1/(a-x))$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات، فنحصل على خط مستقيم يقطع محور الصادات بمقدار $(1/a)$ وميله يساوي ثابت السرعة (k).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

كما يمكن إيجاد ثابت السرعة من الرسم البياني للعلاقة $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ بتمثيل $(x/a(a-x))$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات فنحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله ثابت السرعة (k) . ونحصل على قيمة (x) من العلاقة :

$$(x = [A]_0 - [A]_t)$$

إلا أنه في مثل هذا السؤال لا نحتاج لمثل هذه المعادلة $(x = [A]_0 - [A]_t)$ لأن قيمة (x) معطاة في الجدول حيث

$$([CH_3COON_A] = x)$$

وبعمل الجدول اللازم لتمثيل $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a} \right)$ و $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$:

$[A]_0 = a = 0.05 \text{ M}$						
$\frac{1}{a} = \frac{1}{0.05} = 20$						
Time/min.	4	9	15	24	37	53
$[CH_3COON_A] \times 10^3 \text{ (M)} = x$	5.91	11.42	16.3	22.07	27.17	31.47
$(a - x)$	0.0441	0.03858	0.0337	0.02793	0.02283	0.01853
$\left(\frac{1}{a-x} \right)$	22.68	25.92	29.67	35.80	43.80	53.97
$a(a-x)$	2.205×10^{-3}	1.929×10^{-3}	1.685×10^{-3}	1.3965×10^{-3}	1.1415×10^{-3}	9.265×10^{-4}
$\left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$	2.68	5.92	9.67	15.80	23.80	33.97

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ومن الجدول يمكن أن نمثل كلا المعادلتين $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \right)$

و $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$:

ولنأخذ المعادلة الأولى $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \right)$ بتمثيل قيم $\left(\frac{1}{a-x} \right)$ التالية على

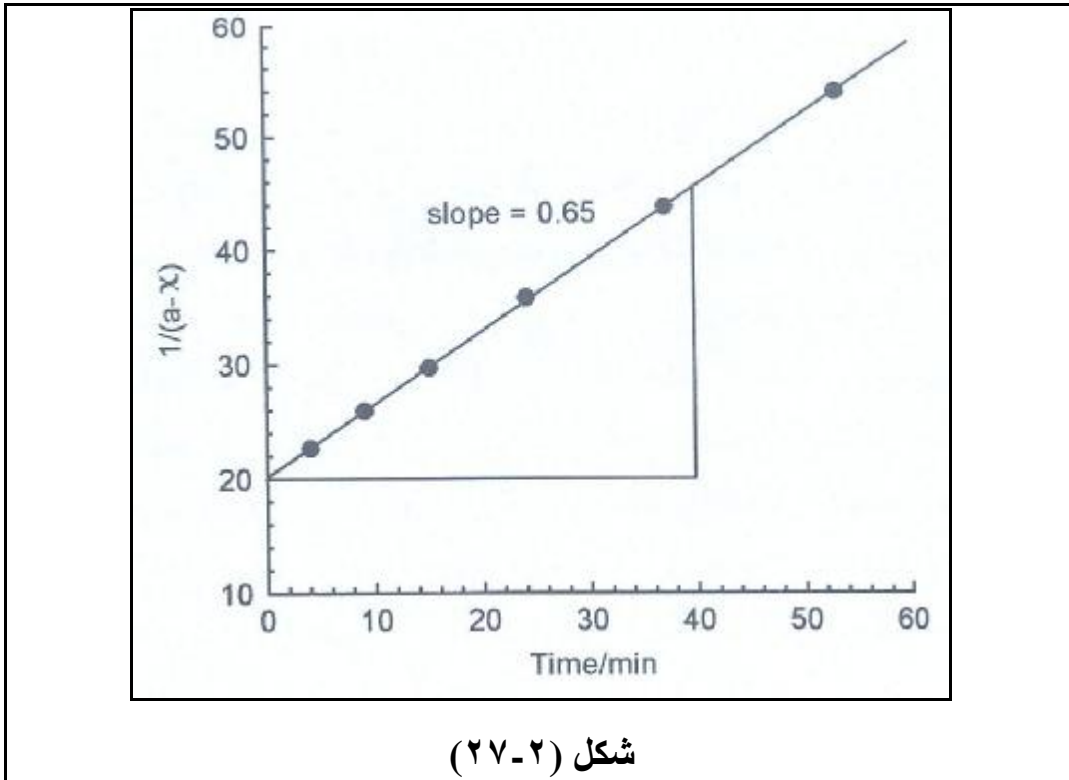
محور الصادات :

$\left(\frac{1}{a-x} \right)$	22.68	25.92	29.67	35.80	43.80	53.97
--------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

وتمثيل قيم الزمن على محور السينات :

Time/min.	4	9	15	24	37	53
-----------	---	---	----	----	----	----

فحصل على الشكل (٢-٢٧).



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ومنه فإن الميل :

$$\text{slope} = \frac{46 - 20}{40 - 0} = 0.65$$

$$\Rightarrow k = 0.65 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(ب) حساب فترة نصف العمر من العلاقة :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{a k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0.05 \times 0.65}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 30.77 \text{ min.}$$

ومن الأمثلة المشهورة على تفاعلات الرتبة الثانية تفاعل خلات الإيثيل مع قاعدة قوية (وأخذنا لها مثلاً أعلاه) وكذلك تفكك مركب الأسيتالدهيد (acetaldehyde) حرارياً في الطور الغازي وسوف نناقش هذين التفاعلين بشيء من التفصيل، وذلك بالإعتماد على الحجم والضغط على التوالي كما فعلنا في تفاعلات الرتبة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

أ) قانون الرتبة الثانية $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ بدلالة الحجم

تفاعل خلاات الميثيل مع قاعدة قوية

سوف نناقش هذا التفاعل عندما يحدث التفاعل نتيجة لمزج تراكيز متساوية من الخلاات والقاعدة.

كيف يمكن متابعة هذا التفاعل؟

يمكن متابعة هذا التفاعل بأخذ عينة محددة من مزيج التفاعل عند فترات زمنية مختلفة ومعايرتها بواسطة حمض قياسي، في هذه الحالة يكون حجم الحامض (V_t) المستخدم في المعايرة مكافئاً لما تبقى من تركيز القاعدة في العينة، فإذا كان تركيز القاعدة الابتدائي يساوي (a) و (x) مقدار الإنخفاض في التركيز فإن ما يتبقى من تركيز القاعدة ($a - x$) يكون مكافئاً لحجم الحمض المستخدم (V_t)، أما حجم الحمض المستخدم في بداية التفاعل (V_o) عندما ($t = 0$) تقريباً فإنه يكافئ التركيز الابتدائي (a) للقاعدة.

من ذلك نستنتج أن الإنخفاض في التركيز (x) يكافئ ($V_o - V_t$)، وإذا عوضنا ذلك في المعادلة التكاملية $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ تتحول بدلالة

الحجوم الى ما يلي :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$$

$$\Rightarrow \frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} = k t$$

ومنها يمكن حساب ثابت السرعة كما يلي :

$$k = \frac{1}{t} \frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)}$$

وتمثل المعادلة $\left(\frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} = k t \right)$ المعادلة التكاملية من الرتبة الثانية

لهذا التفاعل بدلالة حجوم المواد المتفاعلة. كما نؤكد أن شكل المعادلة التكاملية بدلالة الحجوم يمكن أن يختلف باختلاف التفاعل المدروس كما هو الحال في تفاعلات الرتبة الأولى.

مثال (٢-٧١)

يحتوي الجدول التالي على بعض المعلومات الحركية عن تميؤ خلات الإيثيل عند درجة حرارة (25 °C) في وجود تراكيز متساوية من الإستر والهيدروكسيد :

Time/min.	0	5	15	25	35
Volume of acid used cm ³	16.0	10.24	6.13	4.32	3.41

برهن مستعيناً بالمعلومات السابقة على أن تميؤ خلات الإيثيل تفاعل من الرتبة الثانية.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

توصلنا عند مناقشة تميؤ خلات الإيثيل الى أن قانون سرعة التفاعل

$$\left(\frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} = k t \right) \text{ وأنه يمكن حساب ثابت السرعة منه } \left(k = \frac{1}{t} \frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} \right),$$

وبحساب (k) عند أزمنة مختلفة فإنه يمكن إثبات أن التفاعل من

الرتبة الثانية إذا حصلنا على قيمة ثابتة (تقريباً) لقيم (k)، بعمل

الجدول اللازم :

$V_o = 16.0 \text{ cm}^3$				
Time/min.	5	15	25	35
Volume of acid used $\text{cm}^3 (V_t)$	10.24	6.13	4.32	3.41
$V_o - V_t$	5.76	9.87	11.68	12.59
$V_o V_t$	163.84	98.08	69.12	54.56
$\left(\frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} \right)$	0.0352	0.1006	0.1690	0.2310
$\left(\frac{1}{t} \right)$	0.2	0.067	0.04	0.029
$k = \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} \right)$	7.04×10^{-3}	6.74×10^{-3}	6.76×10^{-3}	6.70×10^{-3}

وحيث أن قيمة (k) تقريباً ثابتة، فإن هذا يدل على أن تفاعل تميؤ

خلات الإيثيل من الرتبة الثانية.

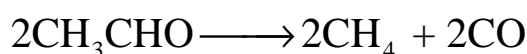
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ب) قانون الرتبة الثانية $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ بدلالة الضغط

مثاله : تفكك الأسيتالدهيد حرارياً

يتفكك مركب الأسيتالدهيد حرارياً في الطور الغازي حسب المعادلة :



لقد أجري هذا التفاعل في حجم ثابت، وتمت متابعة تغير الضغط

الكلي (P_t) مع الزمن، ولتحويل المعادلة التكاملية $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$

بدلالة الضغوط نفترض أن :

P_o : الضغط الابتدائي للأسيتالدهيد وهو يكافئ التركيز الابتدائي
(a).

P_A : ضغط ما تبقى من الأسيتالدهيد وهو يكافئ ما تبقى من تركيز
الأسيتالدهيد $(a - x)$

P_t : الضغط الكلي للنظام عند أي زمن (t)

$(P_o - P_A)$: مقدار الإنخفاض في التركيز ويكافئ (x)

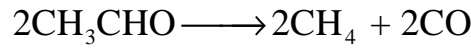
بناء على ما سبق تصبح المعادلة $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ كما يلي :

$$\begin{aligned} \frac{x}{a(a-x)} &= kt \\ \Rightarrow \frac{P_o - P_A}{P_o (P_A)} &= kt \end{aligned}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وحيث أنه لا يمكن قياس ضغط ما تبقى من الأسيتالدهيد بمفرده (P_A) فإنه لا بد من استخدام الضغط الكلي حيث يمكن قياسه بسهولة لمتابعة هذا التفاعل، في هذه الحالة يكون :



$$P_A \qquad \qquad P_{\text{CH}_4} \qquad P_{\text{CO}}$$

$$P_t = P_A + \underbrace{P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}}}_{2x}$$

$$P_t = P_A + 2x$$

وحيث أن ($x = P_o - P_A$) فإن المعادلة ($P_t = P_A + 2x$) تؤول الى :

$$P_t = P_A + 2x$$

$$P_t = P_A + 2(P_o - P_A)$$

$$P_t = P_A + 2P_o - 2P_A$$

$$P_t = -P_A + 2P_o$$

$$\Rightarrow P_A = 2P_o - P_t$$

وبالتالي أوجدنا علاقة لحساب P_A التي يصعب حسابها مباشرة.

وبالتعويض بها في القيمة ($P_o - P_A$) الموجودة في العلاقة

$$\left(\frac{P_o - P_A}{P_o (P_A)} = kt \right) \text{ نحصل على :}$$

$$P_o - P_A = P_o - (2P_o - P_t)$$

$$P_o - P_A = P_o - 2P_o + P_t$$

$$P_o - P_A = -P_o + P_t$$

$$\Rightarrow P_o - P_A = P_t - P_o$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتعويض بهذه القيم : $P_A = 2P_o - P_t$ و $P_o - P_A = P_t - P_o$ في

المعادلة $\left(\frac{P_o - P_A}{P_o (P_A)} = kt \right)$ نحصل على :

$$P_A = 2P_o - P_t$$

$$P_o - P_A = P_t - P_o$$

$$\frac{P_o - P_A}{P_o (P_A)} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} = kt$$

والمعادلة $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} = kt \right)$ معادلة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل

وميله (k) ويمكن رسمه بتمثيل قيم $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} \right)$ على محور

الصادات مقابل الزمن (t) على محور السينات.

ولحساب قيمة ثابت السرعة من المعادلة $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} = kt \right)$ فإن :

$$k = \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} \right)$$

وهذه هي المعادلة التكاملية للتفاعل $(2CH_3CHO \longrightarrow 2CH_4 + 2CO)$

بدلالة الضغط حيث يمكن حساب قيمة (k) عن طريق قياس الضغط

الكلي (P_t)، ومعرفة الضغط الابتدائي (P_o) لمركب الأسيتالدهيد،

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وذلك برسم العلاقات البيانية المناسبة بين الضغط والزمن أو بالحساب.

مثال (٢-٧٢)

بالاعتماد على المعلومات الواردة في الجدول التالي برهن أن تفكك مركب الأسيتالدهيد حرارياً في الطور الغازي عند درجة حرارة (518 °C) تفاعل من الرتبة الثانية.

Time/ min.	0	42	73	105	190
Pressure mmHg	363	397	417	437	477

الحل

عند مناقشة تفكك مركب الأسيتالدهيد حرارياً توصلنا الى قانون حساب ثابت سرعة التفاعل (k) من الرتبة الثانية بدلالة الضغط كما يلي :

$$k = \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} \right)$$

حيث :

P_o : الضغط في بداية التفاعل أي عند (t = 0)

P_t : الضغط الكلي (للمتفاعلات والنواتج) عند زمن (t).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية نحسب قيمة (k) عند أزمنة مختلفة باستخدام المعادلة $k = \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} \right)$. وبعمل الجدول اللازم للحسابات سنلاحظ أن إن قيمة (k) الثابتة تقريباً تدل على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

$(P_o = 363 \text{ mmHg})$				
$(2P_o = 2 \times 363 = 726 \text{ mmHg})$				
Time/ min.	42	73	105	190
Pressure mmHg (P_t)	397	417	437	477
$(P_t - P_o)$	34	54	74	114
$(2P_o - P_t)$	329	309	289	249
$P_o (2P_o - P_t)$	119427	112167	104907	90387
$\left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} \right)$	2.85×10^{-4}	4.81×10^{-4}	7.05×10^{-4}	12.6×10^{-4}
$\left(\frac{1}{t} \right)$	0.0238	0.0137	0.0095	0.0053
$k = \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} \right)$	6.78×10^{-6}	6.59×10^{-6}	6.70×10^{-6}	6.68×10^{-6}

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

طرق تعيين ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة

(١) طريقة التعويض :

يمكن تعيين ثابت السرعة للتفاعل بالتعويض عن القيم التي حصلنا عليها بالتجربة عن كل من $(a - x)$ ، $(b - x)$ عند مختلف

الأزمنة وذلك في المعادلة $\left(k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right)$ أو المعادلة

$\left(k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right)$. وإذا كانت قيم (k) المحسوبة ثابتة في مدى

من الخطأ التجريبي المسموح به لمجموعة التجارب يكون التفاعل ثنائي الرتبة وتكون متوسط القيمة للثابت (k) هي ثابت السرعة للتفاعل.

(٢) الطريقة البيانية :

في التفاعلات ثنائية الرتبة $(a \neq b)$ يمكن كتابة المعادلة

$\left(k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right)$ في صورة خط مستقيم كالتالي :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$k t = \frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b}{a} \times \frac{(a-x)}{(b-x)}$$

$$k t = \frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b}{a} + \log \frac{(a-x)}{(b-x)}$$

$$\Rightarrow \log \frac{(a-x)}{(b-x)} = \frac{k(a-b)}{2.303} t - \log \left(\frac{b}{a} \right)$$

ومن العلاقة $\left(\log \frac{(a-x)}{(b-x)} \right)$ نرسم $\left(\log \frac{(a-x)}{(b-x)} = \frac{k(a-b)}{2.303} t - \log \left(\frac{b}{a} \right) \right)$

على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات، نحصل على خط مستقيم يكون ميله هو : $\left(\frac{k(a-b)}{2.303} \right)$ ، ومنها يمكن تعيين قيمة (k).

٣) طريقة الكسر من عمر التفاعل :

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية لا يمكن استخدامها في حالة عدم تساوي تركيزي المادتين (A) و (B) لأن كلاً منهما يحتاج وقتاً يختلف عن الآخر لكي يكتمل تفكك نصف تركيز كل منهما، ولكن يمكن استخدام فترة نصف العمر إذا كانت التراكيز متساوية ($a = b$) للمادتين المختلفتين أو في حالة وجود مادة متفاعلة واحدة (A) مثلاً.

إن فترة نصف العمر هي الفترة الزمنية اللازمة لإنقاص تركيز المتفاعل إلى نصف قيمته الابتدائية فيكون حينئذ ($t = t_{1/2}$)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

و ($x = a/2$) وبالتعويض في المعادلة $\left(k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right) \right)$ نحصل على :

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right)$$

$$t = \frac{1}{k a} \left(\frac{x}{a-x} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k a} \left(\frac{a/2}{a-a/2} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k a} \left(\frac{a/2}{a-a/2} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k a} \left(\frac{a/2}{a/2} \right)$$

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

وبالتالي ففي هذا النوع من التفاعلات تتناسب فترة نصف العمر عكسياً مع التركيز الابتدائي للمتفاعل. ويمكن تعيين ثابت السرعة مباشرة من قياس فترة نصف العمر وبمعلومية التركيز الابتدائي للمتفاعل.

وإذا أمكن تعيين فترة نصف العمر في تجربتين مختلفتين حيث تكون التركيزات الابتدائية مختلفة أي عند (a_2, a_1) نحصل على العلاقة التالية :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{\frac{1}{k a_1}}{\frac{1}{k a_2}} \right)$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{1}{k a_1} \times \frac{k a_2}{1}$$

$$\Rightarrow \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{a_2}{a_1}$$

طريقة أخرى لحساب فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة

الثانية ذات الحالة المتجانسة

بما أن فترة نصف العمر هي الزمن الذي تصبح فيه قيمة :

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

وبالتعويض في معادلة الرتبة الثانية :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 k}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٧٣)

إذا كان تركيز (A) و (B) في التفاعل $(A + B \longrightarrow C)$ واحداً ويساوي (0.5 M) وبعد (25 Min.) من خلط المادتين كان التفاعل (25 %) تاماً، احسب ثابت سرعة التفاعل وفترة نصف العمر؟ وإذا ما كان التفاعل السابق من الرتبة الأولى في كل من (A) و (B) فكم من الزمن يمضي حتى يتبقى (25 %) من المتفاعلات.

الحل

حيث أن التركيز الابتدائي متساو فيجب إذا استعمال القانون :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

وبما أن التفاعل (25 %) تام إذاً (75 % $[A]$) من التركيز الأصلي الذي هو (0.5 M) ويساوي :

$$[A] = \frac{75}{100} \times 0.5 = 0.375 \text{ M}$$

وبالتعويض عن $[A] = 0.375$ في المعادلة $\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \right)$:

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{0.375} - \frac{1}{0.500} = k \times (25 \times 60)$$

$$\frac{0.500 - 0.375}{0.375 \times 0.500} = 1500 k$$

$$\frac{0.125}{0.1875} = 1500 k$$

$$k = \frac{0.125}{0.1875 \times 1500}$$

$$k = 4.44 \times 10^{-4} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

حساب فترة نصف العمر :

وحيث أن معادلة نصف العمر هي :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0.500 \times 4.44 \times 10^{-4}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 4.504 \times 10^3 \text{ s}$$

حساب الزمن الذي يمضي حتى يتبقى (25 %) من المتفاعلات :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{0.125} - \frac{1}{0.500} = 4.44 \times 10^{-4} t$$

$$\frac{0.500 - 0.125}{0.125 \times 0.500} = 4.44 \times 10^{-4} t$$

$$\frac{0.375}{0.0625} = 4.44 \times 10^{-4} t$$

$$t = \frac{0.375}{0.0625 \times 4.44 \times 10^{-4}}$$

$$t = 1.35 \times 10^4 \text{ s}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن تطبيق الكسر العمري للتفاعل من أي رتبة بشرط أن تكون المتفاعلات لها نفس التركيزات الابتدائية . وعموماً ترتبط فترة نصف العمر (لتفاعل رتبته n) مع التركيز الابتدائي بالعلاقة التالية :

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

$$t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}}$$

وبأخذ لوغاريتمات العلاقة $\left(t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}}\right)$ نحصل على :

$$t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}}$$

$$\log t_{1/2} = \log \frac{k}{a^{n-1}}$$

$$\log t_{1/2} = \log k + \log a^{n-1}$$

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

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

والعلاقة $(\log t_{1/2} = (n-1) \log a + \log k)$ هي علاقة خط مستقيم.

وبرسمها بيانياً يتمثل $(\log t_{1/2})$ على محور الصادات، و $(\log a)$

على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(n-1)$

والجزء المقطوع من المحور الصادي هو ثابت السرعة للتفاعل

.(k)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبالنسبة للعلاقة $\left(t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}} \right)$ ، فإذا افترضنا أنه لدينا $(t_{1/2})_1$ عندما كان التركيز الابتدائي (a_1) ، وأن $(t_{1/2})_2$ هي فترة نصف العمر عندما يكون التركيز الابتدائي (a_2) ، وبالتالي فإن :

$$(t_{1/2})_1 = \frac{k}{(a^{n-1})_1}$$

$$(t_{1/2})_2 = \frac{k}{(a^{n-1})_2}$$

وبقسمة (a_1) على (a_2) نحصل على :

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

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{k}{(a^{n-1})_1} \times \frac{(a^{n-1})_2}{k}$$

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

$$\Rightarrow \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

وبأخذ اللوغاريتمات للعلاقة $\left(\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1} \right)$ نحصل على :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

$$\log \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \log \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

$$\Rightarrow \log \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (n-1) \log \left(\frac{a_2}{a_1} \right)$$

ومنها يمكن حساب قيمة الرتبة (n).

(س) عرف فترة نصف العمر ($t_{0.5}$) للتفاعل.

(س) تكلم بإيجاز عن طريقة الكسر من عمر التفاعل والمستخدم لتعيين ثابت السرعة للتفاعلات من الرتبة الثانية.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٧٤)

عندما تغير التركيز الابتدائي للمتفاعل (A) في التفاعل $A \longrightarrow B$ ، من $(0.51 \text{ mol L}^{-1})$ الى $(1.03 \text{ mol L}^{-1})$ ، فإن فترة نصف العمر للتفاعل تغيرت من (150 s) الى (75 s) عند (25°C) . احسب رتبة التفاعل وكذلك قيمة ثابت السرعة عند (25°C) .

الحل

المعطيات :

$$(a_1 = 0.51 \text{ mol/L}, a_2 = 1.03 \text{ mol/L}, (t_{0.5})_1 = 150 \text{ s}, (t_{0.5})_2 = 75 \text{ s})$$

بالتعويض في المعادلة : $\left(\log \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (n - 1) \log \left(\frac{a_2}{a_1} \right) \right)$ نحصل على :

$$\log \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (n - 1) \log \left(\frac{a_2}{a_1} \right)$$

$$\log \frac{150}{75} = (n - 1) \log \left(\frac{1.03}{0.5} \right)$$

$$\log 2 = (n - 1) \log 2.06$$

$$\frac{\log 2}{\log 2.06} = n - 1$$

$$0.959 + 1 = n$$

$$n = 1.959 \approx 2$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ومن هنا فإن التفاعل ثنائي الرتبة ، وبالتالي يمكن حساب (k) من

$$\text{العلاقة} : \left(t_{1/2} = \frac{1}{k a} \right)$$

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

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

$$k = \frac{1}{150 \times 0.51}$$

$$k = 0.0131 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ويمكن حل المسألة كذلك عند التعويض بقيمة التركيز

(1.03 mol/L) الذي له نصف عمر (75 s) :

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

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

$$k = \frac{1}{75 \times 1.03}$$

$$k = 0.013 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۲-۷۵)

حصلنا على النتائج التالية لتفكك الأمونيا على سطح التنجستن الساخن.

Initial pressure /torr	65	105	150	185
Half life/s	290	460	670	820

احسب رتبة التفاعل.

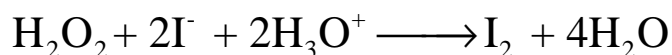
[illegible]

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٤) طريقة العزل

هذه الطريقة تستخدم لإيجاد رتبة المتفاعل، وذلك بالتحكم في ظروف التفاعل بحيث أن واحداً فقط من المتفاعلات هو الذي يتغير تركيزه مع الزمن لمجموعة واحدة من التجارب. ويمكن أخذ المثال التالي في الاعتبار، ويتضمن أكسدة اليوديد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محلول حامض كما في المعادلة التالية :



وتعطى سرعة التفاعل بالمعادلة :

$$V = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^a [\text{I}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c$$

حيث (a, b, c) هي الرتب بالنسبة للمتفاعلات، (k) هي ثابت السرعة للتفاعل ككل. وفي وجود زيادة من الحمض يكون تركيز الحمض $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ثابتاً، وإذا أضيفت ثيوكبريتات الصوديوم لتحويل اليود المتكون الى اليوديد فإن $[\text{I}^-]$ تكون أيضاً قيمتها ثابتة. وتحت هذه الظروف تصير المعادلة السابقة كالتالي :

$$n = k [\text{H}_2\text{O}_2]^a$$

فإذا كانت (a = 2) كان المتفاعل ثنائي الرتبة، وإذا كانت (a = 1) كان المتفاعل أحادي الرتبة. وإذا كررنا التجربة وكانت الظروف

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مهياً بحيث كان تركيز (H_2O_2) عالياً فإنه يمكن حساب قيمة (b).
وبطريقة مشابهة يمكن حساب قيمة (c).

س) تكلم بإيجاز عن طريقة العزل المستخدمة لتعيين ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الثانية.

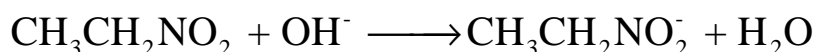
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

تطبيقات إضافية على حسابات تفاعلات الرتبة الثانية

مثال (٢-٧٦)

في تفاعل النيتروإيثان مع القاعدة كما في التفاعل الكيميائي التالي :



فقد وجد أنه من الرتبة الثنائية وفيه ثابت السرعة عند الصفر المئوي هو $(39.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$ في محلول مكون من $(0.004 \text{ mol L}^{-1})$ من النيترو إيثان، و $(0.005 \text{ mol L}^{-1})$ من هيدروكسيد الصوديوم فكم الزمن اللازم لتفاعل (90%) من النيتروإيثان.

الحل

تركيز النيتروإيثان المتفاعل هو :

$$0.004 \times \frac{90}{100} = 0.0036 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإن الكمية غير المتفاعلة من النيتروإيثان :

$$0.004 - 0.0036 = 0.0004 \text{ mol/L}$$

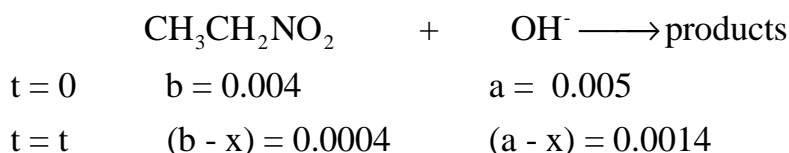
وتصبح كمية القاعدة غير المتفاعلة هي :

$$0.005 - 0.0036 = 0.0014 \text{ mol/L}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن توضيح ذلك كما يلي :



وبتطبيق المعادلة :

$$kt = \frac{2.303}{(a - b)} \log \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$$

$$t = \frac{2.303}{k(a - b)} \log \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$$

$$t = \frac{2.303}{39.1(0.005 - 0.004)} \log \frac{0.004(0.0014)}{0.005(0.0004)}$$

$$t = 26.34 \text{ min.}$$

مثال (٢-٧٧)

تم خلط محلول من (A) مع حجم مساو له من (B) ويحتوي على نفس عدد مولاته. وقد وجد أنه بعد مرور ساعة فإن (75 %) من (A) قد تفاعل. فكم يبقى من (A) غير متفاعل في نهاية الساعة الثانية في حال كون التفاعل :

أ) مرتبة أحادية بالنسبة لـ (A) ومرتبة صفرية بالنسبة لـ (B)

ب) مرتبة أحادية بالنسبة لكليهما

ج) مرتبة صفرية بالنسبة لكليهما.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

(أ) التفاعل هو :

	A	+	B	→	products
t = 0	a				0
t = 1 h	(a - x ₁) = (a - 0.75 a)				x ₁ = 0.75a
t = 2 h	(a - x ₂)				x ₂

وبما أن التفاعل من الرتبة الأحادية بالنسبة لـ (A) ومرتبة صفرية بالنسبة لـ (B) فإن التفاعل من الرتبة الأولى. وبتطبيق معادلة الرتبة الأولى في زمن (t = 1) :

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$k = \frac{2.303}{(1 - 0)} \log \frac{x}{0.25x}$$

$$k = \frac{2.303}{1} \log \frac{1}{0.25}$$

$$k = 1.3865 \text{ h}^{-1}$$

وبتطبيق المعادلة مرة ثانية لحساب كمية المادة غير المتفاعلة من (A) في نهاية الساعة الثانية :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)}$$

$$1.3865 = \frac{2.303}{2} \log \frac{a}{(a - x)}$$

$$\log \frac{a}{(a - x)} = 1.2041$$

$$\frac{a}{(a - x)} = 16.0$$

وبفرض أن تركيز (a = 1 mol/L) فإن كمية المادة غير المتفاعلة
: (a - x)

$$\frac{a}{(a - x)} = 16.0$$

$$(a - x) = \frac{1}{16} = 0.0625 \text{ mol/L}$$

ب) بما أن التفاعل مرتبة أحادية لكليهما فإن التفاعل رتبته الكلية
هي الثنائية، وبتطبيق قانون الرتبة الثنائية مع افتراض أن (a = 1
: mol/L)

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{(a)} \right)$$

$$k = \frac{1}{1} \left(\frac{1}{(0.25)} - \frac{1}{1} \right)$$

$$k = 3 \text{ L mol}^{-1} \text{h}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ولحساب قيمة المتبقي من (A) (غير المتفاعل) وهو (a - x) بعد زمن (2 h) :

$$kt = \left(\frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{(a)} \right)$$

$$3 \times 2 = \frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{1}$$

$$6 = \frac{1}{(a - x)} - 1$$

$$\frac{1}{(a - x)} = 7$$

$$(a - x) = \frac{1}{7} = 0.1428$$

(ج) وفي حالة الرتبة الصفرية لكلا المتفاعلين فإن التفاعل العام من الرتبة الصفرية وقانونها هو :

$$k t = a - (a - x)$$

$$k t = a - (a - 0.74a)$$

$$k \times 1 = 1 - (1 - 0.75)$$

$$k = 1 - 0.25$$

$$k = 0.75 \text{ mol /L}$$

وبإعادة تطبيق المعادلة ($k t = a - (a - x)$) لإيجاد تركيز (A) غير المتفاعل (a - x) في نهاية الساعة الثانية :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$k t = a - (a - x)$$

$$0.75 \times 2 = 1 - (a - x)$$

$$(a - x) = -(0.75 \times 2) + 1$$

$$(a - x) = -0.5 \text{ mol/L}$$

وبالطبع لا يوجد تركيز بالسالب، وبالتالي فإن هذا يعني أن جميع المركب (A) يتفاعل قبل الوصول الى نهاية الساعة الثانية. ولمعرفة الزمن اللازم لانتهاء المادة (A) أي عند $(a - x = 0)$ فإن :

$$k t = a - (a - x)$$

$$0.75 \times t = 1 - 0$$

$$t = \frac{1}{0.75}$$

$$t = 1.33 \text{ h}$$

وهو الزمن اللازم لتفاعل المادة (A).

مثال (٢-٧٨)

وجد أنه عند تحلل (HI) الى (H_2) و (I_2) عند درجة حرارة (781 K) ، بأن فترة نصف العمر هي (135 min.) عندما يكون الضغط الابتدائي لـ (HI) هو $(1 \times 10^4 \text{ N/m}^2)$ ، وفترة نصف العمر هي $(1.3.5 \text{ min})$ عندما يكون الضغط الابتدائي لـ (HI) مساوياً للضغط الجوي الإعتيادي.
(أ) بين أن التفاعل من الرتبة الثانية.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) احسب ثابت السرعة (k) بوحدة ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

الحل

أ) لكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية فإننا نحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل للرتبة الثانية بدلالة زمن نصف العمر في كلا الضغطين، فإذا كان الناتج واحداً فإن هذا يدل على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

عندما يكون الضغط (التركيز) مساوياً ($P_{\text{HI}} = 1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) وزمن نصف العمر (134 min) فإن ثابت سرعة التفاعل يحسب كما يلي :

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

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

$$k = \frac{1}{(135 \times 60 \text{ s}) \times (1 \times 10^4 \text{ N/m}^2)}$$

$$k = 1.234 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

عندما يكون الضغط (التركيز) مساوياً ($P_{\text{HI}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$) وزمن نصف العمر (13.5 min) فإن ثابت سرعة التفاعل يحسب كما يلي

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

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

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

$$k = \frac{1}{(13.5 \times 60 \text{ s}) \times (1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2)}$$

$$k = 1.218 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(ب) حساب ثابت سرعة التفاعل بوحدة $(\text{m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1})$:

بفرض أن الغاز مثالي السلوك، وباستخدام قانون الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT$$

$$P = CRT$$

$$C = \frac{P}{RT}$$

$$C = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 781 \text{ K}}$$

$$C = \frac{1.01325 \times 10^5 \cancel{\text{N}} \text{ m}^{-2}}{8.314 \cancel{\text{J}} \cdot \cancel{\text{m}} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 781 \cancel{\text{K}}}$$

$$C = 15.605 \text{ mol/m}^3$$

وبتطبيق معادلة الرتبة الثانية لحساب ثابت السرعة للتفاعل :

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

$$k = \frac{1}{135 \times 60 \times 15.605}$$

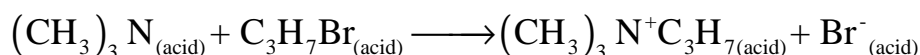
$$k = 7.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٧٩)

إن التفاعل بين ثلاثي ميثيل أمين وبروموبروبان في محلول حامض الخليك تمثله المعادلة التالية :



حيث تمت متابعة التفاعل في درجة حرارة ثابتة، وكانت المواد المتفاعلة موجودة في نفس التركيز وكان استهلاكها كما يلي :

Time , sec.	0	780	2040	3540	7200
$C = [\text{A}]_t = (a - x) \text{ mol/L}$	0.100	0.0888	0.0743	0.0633	0.0448

أثبت من خلال المعادلات أن التفاعل من الرتبة الثانية، واحسب ثابت سرعة التفاعل.

الحل

بتطبيق قانون الرتبة الثانية في حالة تساوي التراكيز الابتدائية
 $(2\text{A} \longrightarrow \text{products})$ للمواد المتفاعلة :

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$\Rightarrow k = \frac{a - (a-x)}{a t (a-x)}$$

$a = 0.100$				
Time , sec.	780	2040	3540	7200
$C = (a - x) \text{ mol/L}$	0.0888	0.0743	0.0633	0.0448
$k = \frac{a - (a-x)}{a t (a-x)}$	1.62×10^{-3}	1.70×10^{-3}	1.64×10^{-3}	1.71×10^{-3}

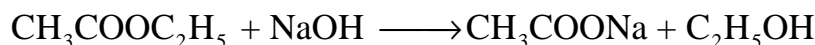
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبما أن القيم متقاربة جداً فإن التفاعل من الرتبة الثانية ، وثابت السرعة يمثل معدل القراءات أعلاه

مثال (٢-٨٠)

إن النتائج التالية قد تم الحصول عليها لصوبنة خلات الإيثيل باستخدام تراكيز متساوية من الإستر والقاعدة :

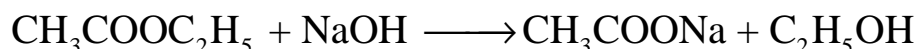


time, min	0	4.89	10.07	23.66	∞
V acid cm ³	47.65	38.92	32.62	22.58	11.84

بين أن التفاعل من الرتبة الثانية؟

الحل

من المعادلة :



فإن مول من القاعدة (NaOH) تختفي مع كل مول من الإستر المتفاعل (CH₃COOC₂H₅) فإنه يمكن تتبع التفاعل بسحب كميات بسيطة من المحلول بفترات مختلفة وتسحيحها مع حامض. إن كمية الحامض المستخدم في التسحيح يمثل مقياساً لكمية القاعدة غير المتفاعلة.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

لذا فإن الإنخفاض في كمية الحامض المستخدم في أي زمن (t) يمثل القيمة (x). وإن تركيز الحامض في زمن صفر يمثل التركيز الابتدائي (a).

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right) : \text{ومعادلة الرتبة الثانية}$$

حيث التركيز الابتدائي لخلات الإيثيل يكافيء التركيز الابتدائي لقاعدة (NaOH) قبل بدء التفاعل أي عند زمن (t = 0) وحجم الحمض المكافئ للقاعدة قبل تفاعلها يعبر عن تركيز الإستر، ومن الجدول فإن : (a = 47.65).

وعند المعايرة بالحمض عند أزمنة مختلفة فإن الحجم المكافيء من الحمض يعبر عن كمية (NaOH) الغير متفاعلة أي يعبر عن (a - x).

وبالتالي لحساب قيمة (x) نتبع العلاقة : (x = a - (a - x)). ويمكن عمل الجدول التالي :

a = [CH ₃ COOC ₂ H ₅] = [NaOH] = V _{t=0} = 47.65			
time, min	4.89	10.07	23.66
(a - x) = [CH ₃ COOC ₂ H ₅] _t = [NaOH] _t = V _t (HCl)	38.92	32.62	22.58
x = a - (a - x)	8.73	15.03	25.07
$k = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$	9.63×10^{-4}	9.60×10^{-4}	9.85×10^{-4}

وبما أن قيمة ثابت السرعة ثابتة تقريباً فإن التفاعل من الرتبة.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٨١)

مادتان (A) و (B) تتبع تفاعل ثنائي الرتبة. والجدول التالي يعطي تركيز المادة (A) بأزمان مختلفة والتي جرت عند درجة حرارة ثابتة مقدارها (17°C) .

time, min.	0	10	20	30	40
Conc. A $\times 10^4 \text{ mol/L}$	10.0	7.94	6.31	5.01	3.98

والتركيز الابتدائي لـ (B) هو (2.5 mol/L) . احسب قيمة ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الثانية.

الجواب : $k = (1.54 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

طريقة الحل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

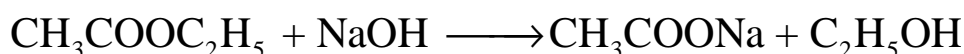
.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٨٢)

إن عملية صوبنة خلات الإيثيل بوجود هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة (30 °C) هي :



فإذا كان التركيز الابتدائي للإستر (خلات الإيثيل) والقاعدة متساوياً (0.05 mol/L) وإن الانخفاض في تركيز الإستر (x) قد تم دراسته في أزمنة مختلفة كما يلي :

time, min.	4	9	15	24	37	53	83
$x \times 10^3$, mol/L	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44

احسب ثابت السرعة للتفاعل.

الجواب : $(k = 1.08 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٨٣)

أكتب معادلة السرعة لتفاعل، $(2A \longrightarrow \text{products})$ من الرتبة الثانية ثم استنتج معادلة تعبر بها عن نصف زمن التفاعل $(t_{1/2})$.

.....

.....

.....

.....

.....

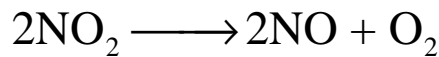
.....

.....

.....

مثال (٢-٨٤)

يتحطم ثاني أكسيد النيتروجين بتفاعل من الرتبة الثانية :



ويبلغ ثابت السرعة $(k = 2.00 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ ، فإذا كان تركيز (NO_2) في بداية التفاعل (0.500 M) ، فكم ثانية تلزم لكي ينقص تركيز (NO_2) الى (0.12 M) ؟

الجواب : $3.00 \times 10^8 \text{ s}$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

مثال (٢-٨٥)

يتفاعل اليود (I_2) والهيدروجين (H_2) لإعطاء يوديد الهيدروجين (HI). ويتبع التفاعل قانون السرعة التالي :

$$\text{rate} = k [H_2][I_2]$$

وبلغت قيمة ثابت السرعة ($k = 2.0 \times 10^{-6} \text{ L. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

(أ) ما هو نصف زمن التفاعل ($t_{1/2}$) إذا كان تركيز المواد المتفاعلة في بداية التفاعل (0.50 M) لكل منها.

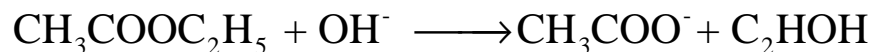
(ب) ما الزمن اللازم لتفاعل (75 %) من (H_2) و (I_2) لإعطاء (HI)؟

(ج) ما العلاقة بين ($t_{1/2}$) و ($t_{3/4}$)؟

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (۲-۸۶)

يحدث تفاعل تصبن خلاات الإيثيل بالصورة التالية :



فإذا بلغ نصف زمن التفاعل ($t_{1/2} = 925 \text{ s}$) عند درجة حرارة

(30 °C) وتركيز من خلات الإيثيل و (OH⁻) مساوياً (0.100 M).

فما هو عدد الثواني اللازم لتفاعل (75 %) من خلايا الإيثيل؟

الجواب : 2780 s

الحل التفصيلي

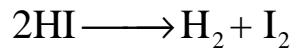
[illegible]

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٨٧)

إذا كان قانون سرعة التفاعل :



هو عبارة عن :

$$r = k [\text{HI}]^2$$

فكيف تتغير سرعة تفاعله عندما ينخفض تركيز (HI) الى ثلث قيمته الأصلية.

الحل

بفرض أن تركيز [HI] يساوي واحد وتركيزه الثاني (1/3).
وبقسمة قانوني سرعة التفاعل :

$$\frac{r'}{r} = \frac{k \left[\frac{1}{3} \right]^2}{k [1]^2}$$

$$\frac{r'}{r} = \frac{1}{9} = \frac{1}{9}$$

$$r' = \frac{1}{9} r$$

$$r = 9 r'$$

تتغير سرعة التفاعل بنسبة 1 : 9 أي $r'/r = 1/9$ حيث (r') هي سرعة التفاعل عندما ينخفض التركيز.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٨٨)

- تفاعل من الرتبة الثانية، يتم منه (20 %) في زمن قدره (40) دقيقة عندما بدأ التفاعل بتركيز يساوي (0.1 M) احسب ما يلي :
- أ) ثابت سرعة التفاعل.
- ب) فترة عمر النصف.
- ج) الوقت اللازم لإتمام (20 %) من التفاعل عندما يكون التركيز الابتدائي يساوي (0.01 M)

الجواب :

أ) ثابت سرعة التفاعل. $k = 6.25 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

ب) عمر النصف : $(t_{1/2} = 160 \text{ min})$

ج) الوقت اللازم لإتمام (20 %) من التفاعل $(t = 400 \text{ min.})$

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٨٩)

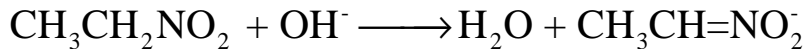
إذا مزج تركيزان متساويان من خلاات الإيثيل وهيدروكسيد الصوديوم وتم (25 %) من التفاعل بعد زمن قدره (5 min.) فأثبت أن (50 %) من التفاعل يتم بعد (15 min.)، ثم احسب الانخفاض في تركيز كل من الخلاات والهيدروكسيد بعد زمن قدره (10 min).

الجواب

الانخفاض في التركيز بعد عشر دقائق يساوي (40 %) من تركيز كل من الخلاات والهيدروكسيد.

مثال (٢-٩٠)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل بين مركب النيتروإيثان وهيدروكسيد الصوديوم :



يساوي ($k = 39.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) عند درجة الصفر المئوي، وكانت التراكيز الابتدائية لهما :

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2] = 0.004 \text{ M}, \quad [\text{OH}^-] = 0.005 \text{ M}$$

فاحسب الزمن اللازم لتفاعل (90%) من مركب النيتروإيثان.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٩١)

في تفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ويوديد الميثيل (CH_3I) عند (25°C) كانت تركيزات المتفاعلات عند مختلف الأزمنة كالتالي بالوحدات المعروفة :

Time/min.	0.00	4.75	10.00	20.00	35.00	55.00	∞
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	$a = 35.35$	30.50	27.00	23.20	20.30	18.60	17.10
$[\text{CH}_3\text{I}]$	$b = 18.25$	13.40	9.90	6.10	3.20	1.50	0.00

أثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة.

الحل

بسبب أن تركيز المتفاعلات الابتدائية مختلفة، فإذا كان التفاعل

ثنائي الرتبة فإن المعادلة $\left(\log \frac{(a-x)}{(b-x)} = \frac{k(a-b)}{2.303} t - \log \left(\frac{b}{a} \right) \right)$ تكون

صحيحة، وتكون $(a-x)$ هي تركيز $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ و $(b-x)$

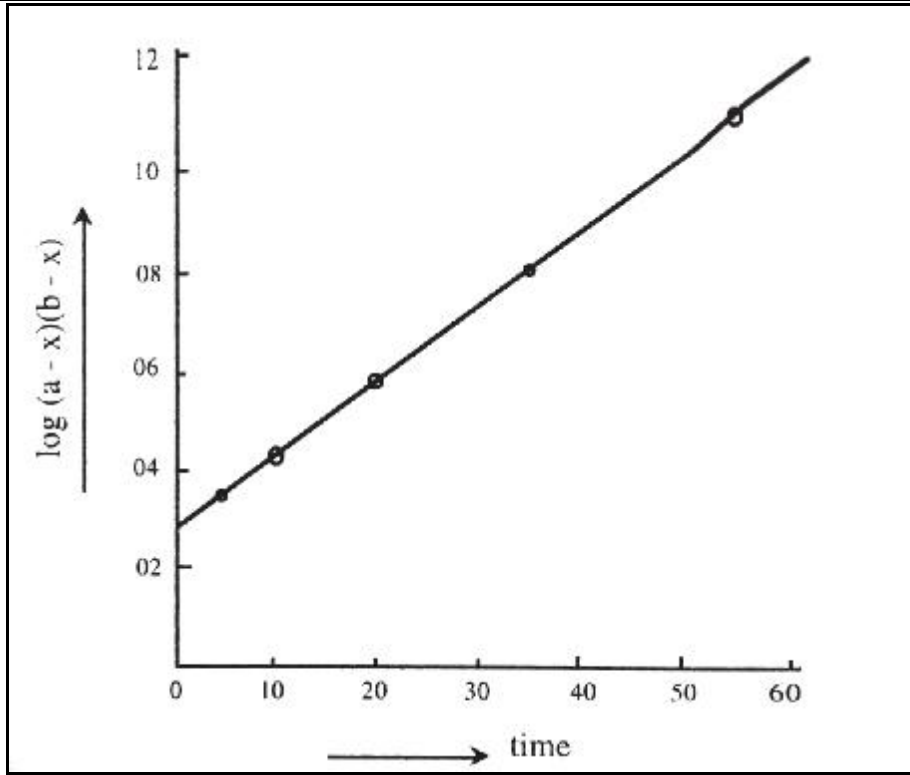
(x) هي تركيز $[\text{CH}_3\text{I}]$. وبالتالي يمكن عمل الجدول التالي :

Time/min.	4.75	10.00	20.00	35.00	55.00
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = (a-x)$	30.50	27.00	23.20	20.30	18.60
$[\text{CH}_3\text{I}] = (b-x)$	13.40	9.90	6.10	3.20	1.50
$\log \frac{(a-x)}{(b-x)}$	0.357	0.436	0.580	0.802	1.093

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبرسم العلاقة بين $\left(\log \frac{(a-x)}{(b-x)} \right)$ على محور الصادات، و (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم كما في الشكل (٢-٢٨)، وبذلك يكون التفاعل ثنائي الرتبة.



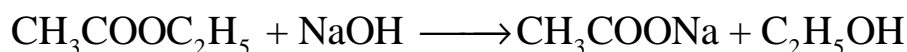
شكل (٢-٢٨) : العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع يوديد الميثيل

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٩٢)

في عملية تصبن خلات الإيثيل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم عند
(30 °C) :



فإذا علمت أن التركيز الابتدائي لكل من الإستر والقلوي هو
(0.05 mol dm⁻³) وكان النقص في تركيز الإستر عند أزمنة
مختلفة هو

Time (min.)	4	9	15	24	37	53	83
$x \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44

احسب قيمة (k) للتفاعل.

الحل

بمّا أن تركيز المتفاعلات متساو
[CH₃COOC₂H₅] = [NaOH] = a
الرتبة فإنه يمكن تطبيق المعادلة $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بتمثيل $\left(\frac{1}{a-x}\right)$
على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات، ونحصل
على خط مستقيم ميله (k) ويقطع محور الصادات عند النقطة $\left(\frac{1}{a}\right)$.
وبعمل الجدول اللازم :

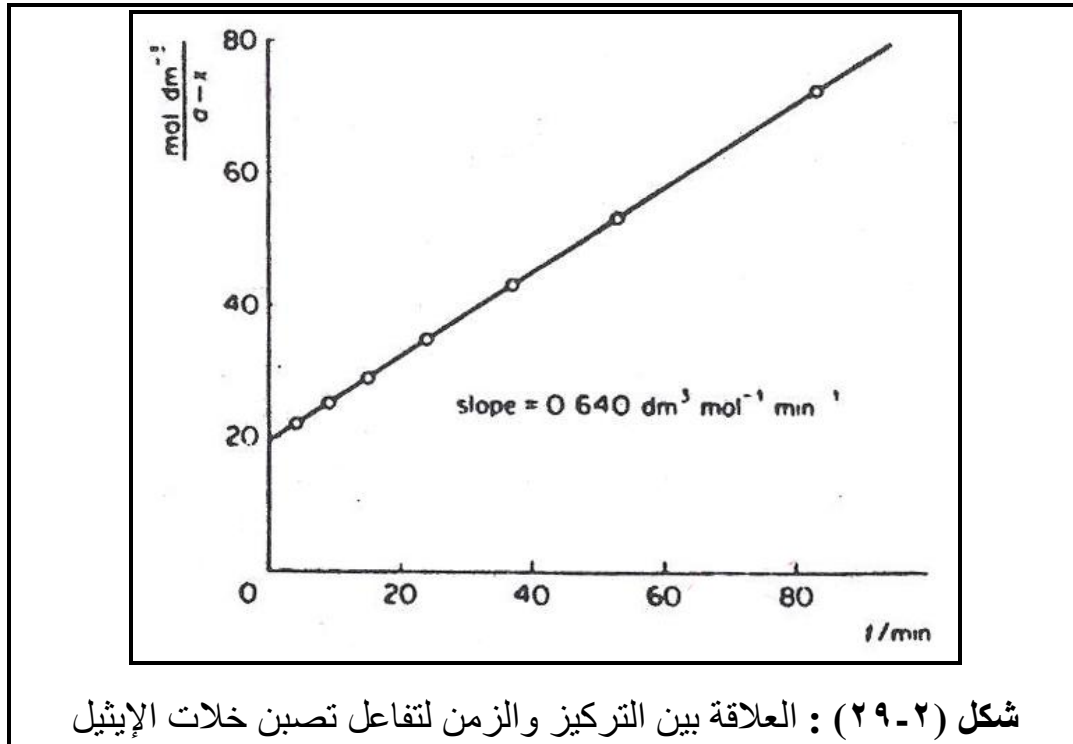
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{NaOH}] = a = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$							
Time (min.)	4	9	15	24	37	53	83
$x \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44
$(a - x)$	0.044	0.0386	0.0337	0.0279	0.0228	0.0185	0.01356
$\frac{1}{(a - x)}$	22.73	25.91	29.67	35.84	43.86	54.05	73.75

وبرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ والزمن (t) كما هو موضح بالشكل

(٢٩-٢).



وحيث حصلنا على خط مستقيم فإن التفاعل يكون ثنائي الرتبة، وميله هو :

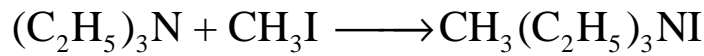
$$\text{slope} = k = 0.640 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٩٣)

في تفاعل بين ثلاثي إيثيل الأمين ويوديد الميثيل تكون رباعي الأمين :



وعند (20 °C) كانت التركيزات الابتدائية كالآتي :

$$[amine]_0 = [CH_3I]_0 = 0.224 \text{ mol dm}^{-3}$$

وذلك في محلول رابع كلوريد الكربون. وقد أمكن تتبع التفاعل وذلك من خلال تقدير تركيز الأمين الغير متفاعل عن طريق مقياس الجهد ووجدت النتائج التالية :

time/min	10	40	90	150	300
Amine conc./mol dm ⁻³	0.212	0.183	0.149	0.122	0.084

أثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة ثم احسب ثابت السرعة للتفاعل.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

تفاعل كل من (A, B) في خطوة ثنائية الجزيئية والجدول التالي يبين تراكيزات (A) عند مختلف الأزمنة وذلك في تجربة أجريت عند (17 °C)

10 [A]/mol dm ⁻³	10.00	7.94	6.31	5.01	3.98
time/min	0	10	20	30	40

فإذا كان التركيز الابتدائي للمتفاعل (B) هو (25 mol dm^{-3}) ،
فاحسب ثابت سرعة التفاعل للتفاعل ثنائي الرتبة.

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

في تفاعل ثنائي الرتبة بين بروميد الأيزوبيوتيل وأيثوكسيد الصوديوم عند (95 °C)، كان التركيز الابتدائي للبروميد هو (0.0505 mol dm⁻³) والتركيز الابتدائي للأيثوكسيد هو (0.0762 mol dm⁻³) ، وكان النقص (x) في تركيز كل من المتفاعلين في مختلف الأزمنة كالتالي :

10 x mol dm ⁻³	0	5.9	10.7	16.6	23.0	27.7	33.5
time/min	0	5	10	17	30	40	60

احسب ثابت سرعة التفاعل.

[illegible]

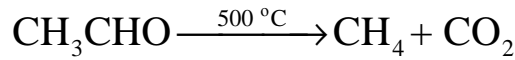
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٩٦)

يتفكك الأسيتالدهيد (CH_3CHO) عند (500°C) معطياً غازي

الميثان وثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية :



تعتمد سرعة التفاعل على نسبة التفكك حسب الجدول التالي :

نسبة التفكك	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
سرعة التفكك mmHg. min^{-1}	8.53	7.49	6.74	5.9	5.14	4.69	4.31	3.75	3.11	2.67	2.29

أوجد رتبة التفاعل؟

الجواب : الرتبة الثانية.

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٩٧)

درست فاعلية الأنزيم (A) بوجود تراكيز مختلفة من المادة (B) حسب الجدول التالي :

t (min)	[B] M			
	50	100	200	300
	فاعلية A			
0	100	100	100	100
10	97	94	89	84
20	94	89	79	71
40	89	79	63	50
60	84	71	50	35
80	79	63	40	25
100	75	56	31	18
150	64	42	18	7.5
200	56	31	10	3

احسب ثابت سرعة التفاعل ؟

الجواب : $k = 5.75 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

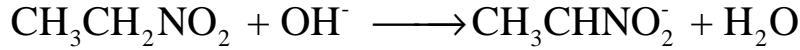
.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٩٨)

أجري التفاعل التالي :



في درجة حرارة (273 K) حيث كان التركيز الابتدائي لكلا المتفاعلين يساوي ($0.005 \text{ mol dm}^{-3}$). وقد وجد أن تركيز أيون الهيدروكسيد يتغير مع الزمن كما يلي :

Time(second)	5	10	15
[OH-] mol dm ⁻³	2.60×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}

بين عن طريق الرسم البياني أن التفاعل من الرتبة الثانية وأوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل.

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

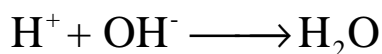
.....

.....

.....

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثابت معدل التفاعل :



یساوی $(k = 1.3 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

احسب فترة نصف العمر لهذا التفاعل إذا علمت أن :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \text{ (f)}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ (ب)}$$

الحل التفصيلي

This image shows a single page of white paper with horizontal dashed lines, typical of primary school writing paper. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

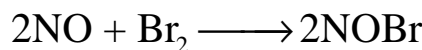
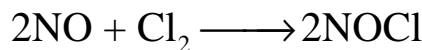
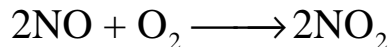
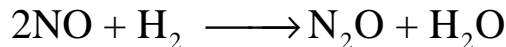
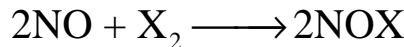
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

تفاعلات الرتبة الثالثة (third order)

المعادلات التكاملية للتفاعلات ثلاثية الرتبة

يعتبر هذا النوع من التفاعلات نادر الحدوث في الحالة الغازية لصعوبة اصطدام ثلاث جزيئات في نفس الوقت ويحدث بقلّة في حالة المحاليل (الطور السائل) مثل :

- أكسدة كبريتات الحديدوز في الماء
- تفاعل أيونات اليود مع أيونات الحديد في المحلول المائي.
- ومن أمثلة الرتبة الثالثة في الطور الغازي تفاعلات أول أكسيد النيتروجين (أكسيد النيتريك NO) مع بعض الغازات مثل الأكسجين والكلور والبروم والهيدروجين في الطور الغازي المتجانس حيث يتفاعل جزيئان من أكسيد النيتريك مع جزيء آخر من أي من الغازات السابقة كما يلي :



حيث (X = H₂, Br₂, Cl₂, O₂)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

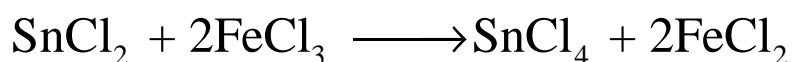
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ويكون قانون سرعة التفاعل في كل حالة كما يلي :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{X}_2]}{dt} = k [\text{NO}]^2 [\text{X}_2]$$

• ومن الأمثلة أيضاً لتفاعل ثلاثي الرتبة التفاعل بين كلوريد

الحديدك وكلوريد القصديروز في وسط مائي :



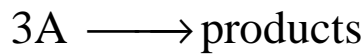
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

قوانين الرتبة الثالثة

الحالة الأولى : في حالة تراكيز المواد المتفاعلة المتساوية

وتعد هذه أبسط الحالات، وهي الحالة التي يكون حدوث النواتج فيها من مادة متفاعلة واحدة كما في التفاعل



أو أكثر من مادة $([A], [B], [C])$ لكن لها جميعاً نفس التركيز وهو $(a) : (a = b = c)$.

ويكون قانون سرعة التفاعل عبارة عن الصورة التفاضلية التالية :

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

وبتنظيم المعادلة $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3 \right)$ نحصل على :

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

وبمكاملة العلاقة $\left(\frac{dx}{(a - x)^3} = k dt \right)$ بين $(t = 0 \longrightarrow t_x)$

(بين $(x = 0)$ عندما $(t = 0)$ و $(x = x)$ عندما $(t = t)$ كما يلي :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = k \int_0^t dt$$

ونتيجة التكامل تكون :

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

وتكون قيمة الثابت (I) عند (x = 0, t = 0) :

$$I = \frac{1}{2a^2}$$

وبالتعويض عن (I) في العلاقة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + I \right)$ نحصل على :

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

وبترتيب العلاقة بدليل التراكيز نحصل على :

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

أو

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

والمعادلة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$ يمكن أن تؤول بعد توحيد المقامات الى :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} &= kt \\ \frac{\cancel{2}(a^2 - (a-x)^2)}{\cancel{2}a^2 \times 2(a-x)^2} &= kt \\ \frac{a^2 - (a^2 - 2ax + x^2)}{2a^2(a-x)^2} &= kt \\ \frac{\cancel{a^2} - \cancel{a^2} + 2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} &= kt \\ \frac{2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} &= kt \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

إن المعادلات : $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$ ، $\left(\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt \right)$ ،

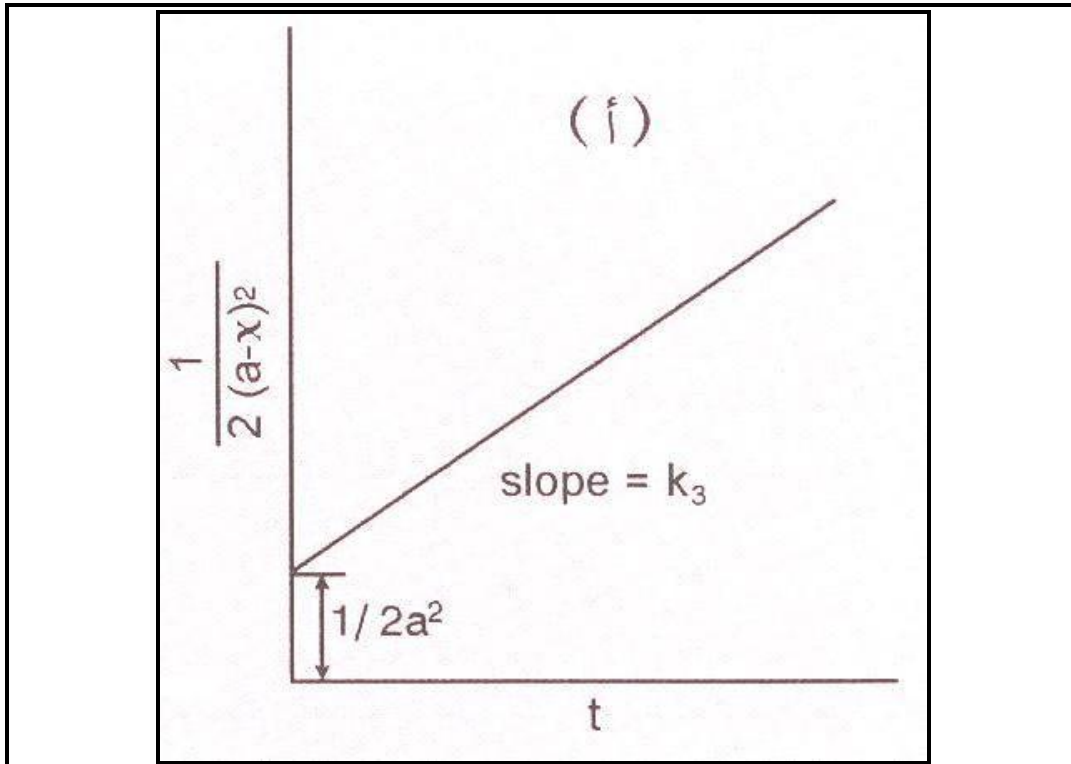
تمثل المعادلات التكاملية $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$ ، $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$

للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة، وهي تمثل صوراً مختلفة لمعادلة واحدة .

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

والمعادلة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$ هي معادلة خط مستقيم ميله (k) والجزء المقطوع من محور الصادات هو $\left(\frac{1}{2a^2} \right)$ ، ويمكن الحصول على هذا الخط بتمثيل $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} \right)$ على محور الصادات و (t) على محور السينات (شكل ٣٠-٢).



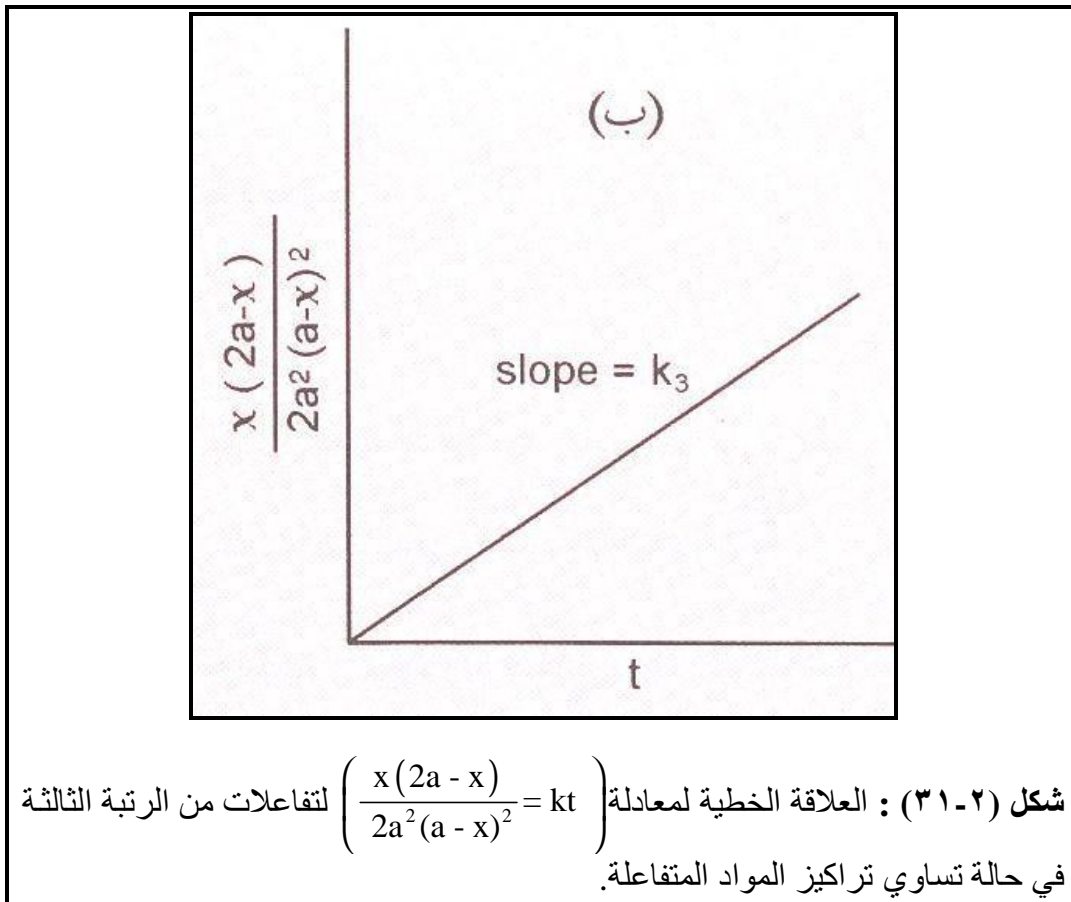
شكل (٣٠-٢) : العلاقة الخطية لمعادلة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$ لتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ورسم المعادلة $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$ بتمثيل $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right)$ على محور

الصادات والزمن (t) على محور السينات فتعطي خطاً مستقيماً يمر بنقطة الأصل ميله يساوي (k) كما في الشكل (٢-٣١).



ويمكن حساب (k) وفقاً للعلاقة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$ كما يلي :

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ونلاحظ من العلاقة $\left(k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \right)$ أو العلاقة

$\left(k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right)$ أن وحدات الثابت (k) هي مربع مقلوب

التركيز مضروباً في مقلوب الزمن :

$$(\text{concentration})^{-2} (\text{time})^{-1}$$

فإذا قيس التركيز بوحدات (mol dm^{-3}) والزمن بالثواني (s) فإن

وحدات ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الثالثة تكون كما يلي :

$$(\text{concentration})^{-2} (\text{time})^{-1}$$

$$(\text{mol dm}^{-3})^{-2} (\text{s})^{-1} = (\text{dm}^3)^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1} = \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

وهذه أيضاً تختلف عن وحدات ثابت سرعة التفاعل في حالة

التفاعلات من الرتبة الأولى والثانية.

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثالثة

في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة

كما هي الحال في التفاعلات من الرتبة الثانية لا نستطيع استنتاج

فترة نصف العمر (أو فترة عمر النصف) في حالة عدم تساوي

تراكيز المواد المتفاعلة، ولكن يمكن استنتاجها في حالة تساوي

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right) \text{ أو } \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right) \text{ التراكيز من المعادلة}$$

وذلك بالتعويض عن :

$$(x = a/2) \text{ عندما } (t = t_{1/2}) \text{ لنحصل على } \left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k} \right)$$

الإثبات :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} &= kt \\ t &= \frac{1}{k} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{k} \left(\frac{1}{2(a-a/2)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{k} \left(\frac{1}{2(a/2)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{k} \left(\frac{1}{\left(\frac{2a^2}{4} \right)} - \frac{1}{2a^2} \right) \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{k} \left(\frac{4}{2a^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{k} \left(\frac{3}{2a^2} \right) \\ \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} &= \frac{3}{2ka^2} \end{aligned}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن حساب ثابت السرعة (k) لهذه الحالة إما بـ :

(١) التعويض عن القراءات التجريبية في العلاقة

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \text{ ، أو العلاقة } \left(k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right) \text{ لنحصل}$$

على قيمة ثابتة تقريباً نأخذ متوسطها بعد ذلك والذي يعبر عن ثابت سرعة التفاعل.

(٢) برسم العلاقة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$ **بيانياً وذلك بتمثيل** $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} \right)$

على محور الصادات و $\left(\frac{1}{2a^2} \right)$ على محور السينات فنحصل على خط مستقيم ميله يمثل (k).

ويمكن كذلك الحصول على قيمة (k) برسم العلاقة

$$\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right) \text{ بيانياً وذلك بتمثيل } \left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right) \text{ على محور}$$

الصادات مقابل الزمن (t) على محور السينات. فنحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل وميله يساوي (k).

٣- من قياس فترة نصف العمر للتفاعل وذلك بالتعويض في

المعادلة :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 k a^2}$$

$$\Rightarrow k = \frac{3}{2 t_{\frac{1}{2}} a^2}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

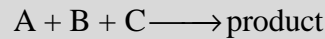
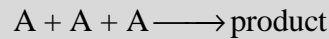
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

طريقة تكامل أخرى لتفاعلات الرتبة الثلاثة ذات المتفاعلات

المتساوية التركيز باستخدام تراكيز المتفاعلات

بفرض تفاعل ثلاثة جزيئات من مادة واحدة أو ثلاثة جزيئات من ثلاثة مواد مختلفة ولكنها بنفس التركيز الابتدائي، ونمثّلها بالمعادلات التالية :



فإن معدل التفاعل يكون :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^3$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^3} = k dt$$

وبالتكامل ما بين (t = 0) و t :

$$-\frac{d[A]}{[A]^3} = k dt$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^3} = k \int_{t=0}^t dt$$

$$-\int_{A_0}^A [A]^{-3} d[A] = k \int_{t=0}^t dt$$

$$-\left[\frac{1}{-2[A]^2} \right]_{[A]_0}^{[A]} = k [t]_0^t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \left[\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] = k t$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

أو

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] = k t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t$$

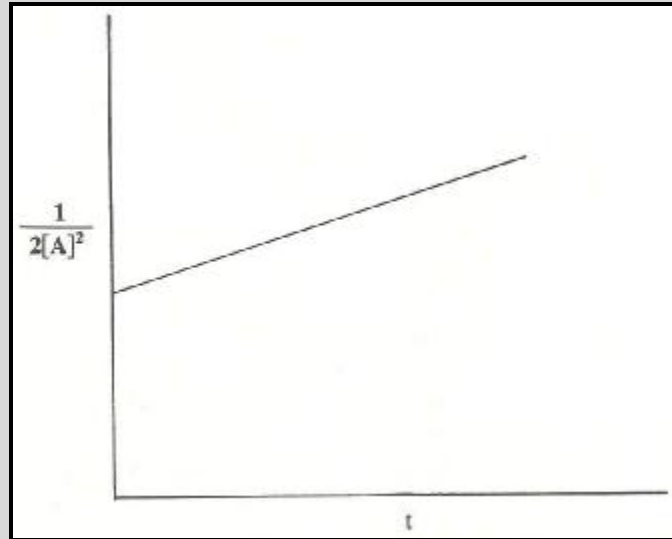
وبترتيب المعادلة $\left(\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t \right)$ لتأخذ معادلة خط مستقيم

كالتالي :

$$\frac{1}{2[A]^2} = k t + \frac{1}{2[A]_0^2}$$

وتمثيل المعادلة $\left(\frac{1}{2[A]^2} = k t + \frac{1}{2[A]_0^2} \right)$ برسم $\left(\frac{1}{2[A]^2} \right)$ بدلالة (t) يعطي

خطاً مستقيماً ميله يساوي (k) وتقاطعه $\left(\frac{1}{2[A]_0^2} \right)$ كما في الشكل (٣٢-٢).



شكل (٣٢-٢) : تغير $\frac{1}{2[A]^2}$ بدلالة الزمن

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

فترة نصف العمر

Half-life period

بالتعويض عن $[A]$ بـ $\left(\frac{[A]_0}{2}\right)$ في معادلة الرتبة الثالثة :

$$\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t$$

$$\frac{1}{2\left[\frac{[A]_0}{2}\right]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{2[A]_0^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{4}{2[A]_0^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{4-1}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{3}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

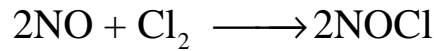
$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 k [A]_0^2}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-١٠١)

وجد عملياً أن التفاعل التالي :



يتبع معدل يتناسب مع $[\text{NO}]^2[\text{Cl}]$. كيف يمكن التعبير عن معدل

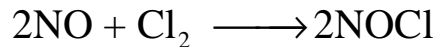
اختفاء المواد الداخلة في التفاعل $\left(-\frac{d[\text{NO}]}{dt}, -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}\right)$ ، أو بظهور

الناتج $\left(\frac{d[\text{NOCl}]}{dt}\right)$

الحل

من المعادلة الموزونة : $(2\text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NOCl})$ يمكن أن

نكتب الآتي :



$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -2\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{d[\text{NOCl}]}{dt}$$

وبما أن المعدل يتناسب مع $[\text{NO}]^2[\text{Cl}]$ إذاً فالتفاعل من الرتبة الثالثة.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن كتابة معادلة المعدل بإحدى الطرق التالية :

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_{\text{NO}}[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k_{\text{Cl}_2}[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

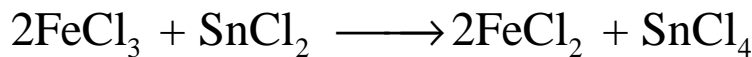
$$+\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k_{\text{NOCl}}[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

حيث $(k_{\text{NOCl}}, k_{\text{Cl}_2}, k_{\text{NO}})$ هي ثوابت معدل التفاعل المقابلة للطرق المختلفة لكتابة معدل التفاعل. وترتبط ثوابت معدل التفاعل مع بعضها كالاتي :

$$k_{\text{NO}} = 2k_{\text{Cl}_2} = k_{\text{NOCl}}$$

مثال (٢-١٠٢)

يتفاعل كلوريد الحديدك (FeCl_3) مع كلوريد القصديروز (SnCl_2) طبقاً للمعادلة الكيميائية التالية :



فإذا علمت أن تركيز كل منهما عند بداية التفاعل يساوي **0.0625** (M) وكان تركيز كلوريد الحديدوز (FeCl_2) يتغير مع الزمن كما يلي :

Time	0	1	3	7	11	40
$[\text{FeCl}_2] / \text{M}$	0	0.01434	0.02664	0.03612	0.04102	0.05058

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- (أ) أثبت أن التفاعل من الرتبة الثالثة.
 (ب) احسب عمر نصف التفاعل (فترة نصف العمر)

الحل

لكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثالثة نحسب قيم (k) عند أزمنة مختلفة بالتعويض في العلاقة :

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

أو العلاقة

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

$$\left(k = \frac{1}{t} \left[\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right] \right)$$

وإذا اخترنا العلاقة $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$ مثلاً فإن قيم (k) يجب أن تكون متساوية أو على الأقل مقاربة حتى نحكم على التفاعل أنه ثلاثي الرتبة.

بعمل الجدول اللازم :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

a = 0.0625 M					
$\frac{1}{2a^2} = \frac{1}{2(0.0625)^2} = 128$					
Time/min.	1	3	7	11	40
[FeCl ₂] / M = x	0.01434	0.02664	0.03612	0.04102	0.05058
(a - x)	0.04816	0.03586	0.02638	0.02148	0.01192
(a - x) ²	2.319 × 10 ⁻³	1.286 × 10 ⁻³	6.959 × 10 ⁻⁴	4.614 × 10 ⁻⁴	1.421 × 10 ⁻⁴
2(a - x) ²	4.638 × 10 ⁻³	2.572 × 10 ⁻³	1.392 × 10 ⁻³	9.228 × 10 ⁻⁴	2.842 × 10 ⁻⁴
$\frac{1}{2(a - x)^2}$	215.61	388.80	718.390	1083.66	3518.65
$\left(\frac{1}{2(a - x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$	87.61	260.8	590.39	955.66	3390.65
$\left(\frac{1}{t} \right)$	1	0.333	0.143	0.091	0.025
$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a - x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$	87.61	86.85	84.43	86.96	84.80
متوسط ثابت سرعة التفاعل يساوي (k = 86.13 M ⁻¹ min ⁻¹)					

وحيث أن قيم (k) تقريباً ثابتة فإن التفاعل من الرتبة الثالثة.

ويمكن استخدام العلاقة الأخرى $k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$ وهي نفسها لكنها أقل في الحسابات كما يظهر من الجدول التالي :

a = 0.0625 M					
$\frac{1}{a^2} = \frac{1}{(0.0625)^2} = 256$					
Time/min.	1	3	7	11	40
[FeCl ₂] / M = x	0.01434	0.02664	0.03612	0.04102	0.05058
(a - x)	0.04816	0.03586	0.02638	0.02148	0.01192
(a - x) ²	2.319 × 10 ⁻³	1.286 × 10 ⁻³	6.959 × 10 ⁻⁴	4.614 × 10 ⁻⁴	1.421 × 10 ⁻⁴
$\frac{1}{(a - x)^2}$	431.22	777.6	1436.78	2167.32	7037.3
$\left(\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$	175.22	521.6	1180.78	1911.32	6781.3
$\left(\frac{1}{2t} \right)$	0.5	0.1665	0.0715	0.0455	0.0125
$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$	87.61	86.85	84.43	86.96	84.8
متوسط ثابت سرعة التفاعل يساوي (k = 86.13 M ⁻¹ min ⁻¹)					

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ب) لحساب عمر نصف التفاعل نستخدم العلاقة :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 k a^2}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 \times 86.13 \times (0.0625)^2}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 4.46 \text{ min.}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

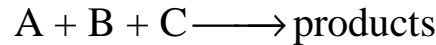
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الحالة الثانية

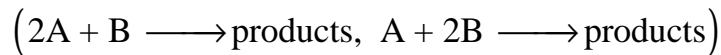
أ) عندما يكون تركيز المادة (A) مساو لتركيز المادة (B)

ويختلف عن تركيز المادة (C) حيث $a = b \neq c$

وتمثله المعادلة التالية :



أو



وتكون الصورة التفاضلية لقانون سرعة التفاعل هي :

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

$$\because a = b$$

$$\Rightarrow (a - x) = (b - x)$$

$$\Rightarrow (a - x)(b - x) = (a - x)^2$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x) = k(a - x)^2(c - x)$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(c - x)$$

بتنظيم المعادلة الأخيرة $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(c - x) \right)$:

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\therefore \frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = kdt$$

وبتكامل المعادلة التفاضلية $\left(\frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = kdt \right)$:

$$\frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = \int_0^t kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = k \int_0^t dt$$

وبمكاملة المعادلة $\left(\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = k \int_0^t dt \right)$ بطريقة تجزئة الكسور

نحصل على :

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

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

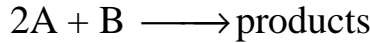
التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تركيز مادتين من المواد المتفاعلة.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

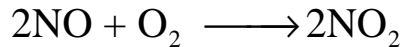
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ب) تفاعل بين جزيئين من نفس النوع وجزئي ثالث يختلف .

الذي تمثله المعادلة الرمزية التالية :



وخير مثال على هذا النوع من التفاعلات هو تفاعل أكسيد النيتروجين والأكسجين لتكوين ثاني أكسيد النيتروجين :



وعلى الرغم من أن التفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثي الجزيئية إلا أن قانون سرعة التفاعل يختلف عما سبق، حيث أننا في هذه الحالة نجد أن انخفاض تركيز المادة (B) بمقدار (x) يرافقه انخفاض في تركيز المادة (A) بمقدار (2x)، الأمر الذي يجعلنا نكتب قانون سرعة التفاعل في هذه الحالة على الصورة التفاضلية التالية :

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

بعد زمن (t) تكون تراكيز النواتج هي (x) والمتفاعلات (A) و (B) تراكيزها بعد ذلك الزمن تساوي (a - 2x) و (b - x) على التوالي.

وبتنظيم المعادلة : $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - 2x)^2(b - x) \right)$ تصبح :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = kdt$$

وبمكاملة المعادلة $\left(\frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = kdt \right)$ بين $(t = 0)$ عند $(x = 0)$

و $(x = x)$ عند $(t = t)$:

$$\frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = \int_0^t kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = k \int_0^t dt$$

وبمكاملة المعادلة $\left(\int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = k \int_0^t dt \right)$ بطريقة تجزئة الكسور

وبعد الترتيب نحصل على :

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

وبالإمكان إيجاد قيمة الثابت (k) بيانياً كما سبق وكذلك إيجاد قيمة (k) حسابياً.

حيث أن العلاقة $\left(\frac{1}{(2b - a)^2} \left[\frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left(\frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right] = kt \right)$ هي

علاقة خط مستقيم وبرسمها بيانياً يتمثيل

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

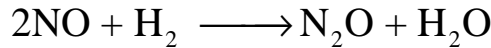
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

على محور الصادات والزمن $\left(\frac{1}{(2b-a)^2} \left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln \left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right) \right] \right)$

(t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل وميله يساوي (k).

مثال توضيحي

التفاعل التالي من الرتبة الثالثة :



ويمكن حساب قيمة (k) من العلاقة :

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

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t(2b-a)^2} \left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln \left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right) \right]$$

وعند زمن مقداره (t) فإن (NO) يستهلك نصفه أي ($x = a/2$)

وبالتالي فإن المعادلة $\left(k = \frac{1}{t(2b-a)^2} \left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln \left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right) \right] \right)$

تؤول الى :

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

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t(2b-a)^2} \left[\frac{2b-a}{a} + \frac{2b}{4b-a} \right]$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

حيث يمكن قياس ثابت سرعة التفاعل (k) من الضغوط الابتدائية المختلفة لأكسيد النيتروجين ($a = P_{NO}$) وللهيدروجين ($b = P_{H_2}$) وعند الزمن (t) لنصف تحلل (NO) فإن النتائج مبينة في الجدول التالي ومن قيم ثابت السرعة نستدل على أن التفاعل من الرتبة الثالثة :

جدول سرعة التفاعل ($2NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$) عند درجة حرارة $(1099 K)$.

k	t sec	P_{H_2}	P_{NO}
1.76×10^{-9}	270	4.16×10^4	1.45×10^4
1.6×10^{-9}	204	5.32×10^4	2×10^4
-	89	5.26×10^4	4.72×10^4
-	227	4.26×10^4	1.89×10^4
-	264	2.7×10^4	2.38×10^4
-	92	4.95×10^4	4.87×10^4
-	100	5.32×10^4	3.95×10^4
-	152	4.12×10^4	3.05×10^4

ويمكن إجراء التكامل بصورة أخرى كالتالي :

المعادلة الرمزية :



تأخذ المعادلة التفاضلية الشكل :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$$

وبتكامل هذه المعادلة نحصل على :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$\left(\frac{2}{2[B]_0 - [A]_0} \right) \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) + \frac{2}{(2[B]_0 - [A]_0)^2} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(2[B]_0 - [A]_0)} \left[\frac{2(2[B]_0 - [A]_0)}{[A]_0 [A]} + \ln \left(\frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} \right) \right] = kt$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

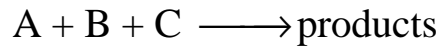
الحالة الثالثة

إذا كانت تراكيز المواد المتفاعلة مختلفة :

$$[A] = a, [B] = b, [C] = c$$

$$\text{حيث } a \neq b \neq c$$

ويمكن أن تمثل المعادلة الرمزية التالية :



وتكون سرعة التفاعل بالنسبة لكل منها عند كل لحظة كما يلي :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k [A] [B] [C]$$

وإذا كانت (a)، (b) و (c) هي التراكيز الابتدائية للمواد (A)، (B) و (C) على التوالي، و (x) هي مقدار الإنخفاض في تركيز كل منها عند أي زمن مقداره (t) فإن قانون سرعة التفاعل

$$\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k [A] [B] [C] \right) \text{ يمكن أن يختزل الى :}$$

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

وبتنظيم المعادلة التفاضلية $\left(\frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x)(c - x) \right)$ نحصل على :

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

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

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبمكاملة المعادلة $\left(\frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k dt \right)$ بين :

$(t = 0, x = 0)$ و $(t = t, x = x)$:

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

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \int_0^t k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k \int_0^t dt$$

وبمكاملة المعادلة $\left(\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k \int_0^t dt \right)$ بطريقة تجزئة

الكسور نحصل على :

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

$$\frac{1}{(a-b)(c-a)} \ln \left(\frac{a-x}{a} \right) + \frac{1}{(a-b)(b-c)} \ln \left(\frac{b-x}{b} \right) + \frac{1}{(c-a)(b-c)} \ln \left(\frac{c-x}{c} \right) = kt$$

وهذه المعادلة هي المعادلة التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في

حالة اختلاف تراكيز المواد المتفاعلة

س) استنتج معادلة السرعة للتفاعلات من الرتبة الثالثة، على فرض أن المتفاعلات لها نفس التركيز الابتدائي.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

تطبيقات شاملة

على تفاعلات الرتبة الأولى والثانية والثالثة

مثال (٢-١٠٣)

إن حركيات التفاعل بين (methyl p-toluene sulphonate) ويوديد الصوديوم (NaI) في محلول الأسيتون في درجة حرارة (26.5 °C) يمكن تتبعه بواسطة التسحيح. ففي حالة استعمال تراكيز أولية متساوية لكل مادة متفاعلة تغيرت هذه التراكيز مع الزمن كما يلي :

time, h	0	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8
$[A] \times 10^2$ mol/L	5	4.85	4.72	4.48	4.26	4.03	3.86	3.70	3.55	3.40

ما رتبة التفاعل، وما ثابت السرعة؟

الحل

بما أن تراكيز المادتين المتفاعلتين قد تغيرت مع الزمن فإن التفاعل من الرتبة الثانية. ومعادلة التفاعل لها هي :

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

$$\Rightarrow \frac{1}{a - x} = k t + \frac{1}{a}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبرسم العلاقة بين $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ مقابل الزمن (t) نحصل على علاقة خطية في حالة كون التفاعل من الرتبة الثانية، حيث أن التركيز المعطى في المسألة عند الزمن (t) يمثل (a - x)، والتركيز عند الزمن (t = 0) يمثل (a).

وبعمل الجدول اللازم نحصل على :

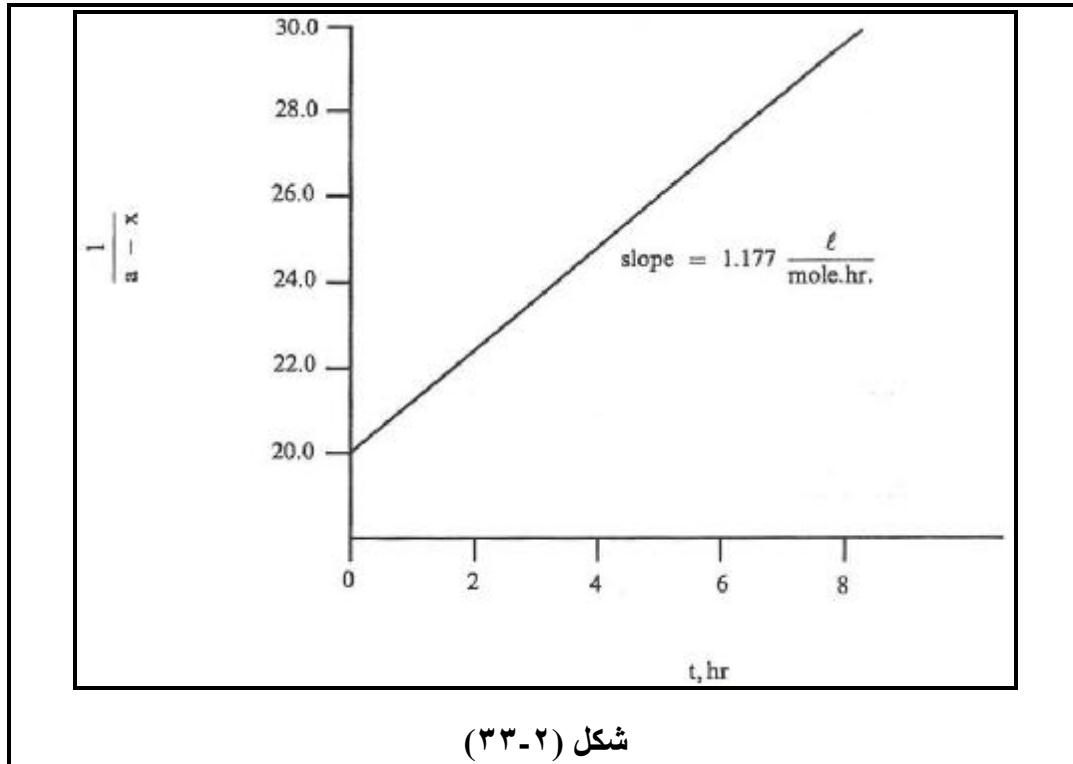
$\frac{1}{a}$	$\left(\frac{1}{a-x}\right)$	[A] = (a - x) mol/L	time, h
0.2	20	0.05	0
	20.62	0.0485	0.5
	21.19	0.0472	1
	22.32	0.0448	2
	23.47	0.0426	3
	24.81	0.0403	4
	25.91	0.0386	5
	27.03	0.0370	6
	28.17	0.0355	7
	29.41	0.0340	8

وبتمثيل العلاقة بين $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ مقابل الزمن (t) نحصل على الشكل

(٣٣-٢)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



وبما أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم فإن التفاعل من الرتبة الثانية.

ولحساب ثابت سرعة التفاعل فإن الميل من الشكل :

$$\text{slope} = k = 1.177 \text{ L. mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\text{slope} = k = 3.27 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٢-١٠٤)

الجدول التالي يعطي مدى تفكك فينيل أثيل إيثر في درجة

(389 °C) في أزمان مختلفة ولضغط ابتدائي قدره (51 torr).

% decompose (تحلل)	20	30	40	50
Time, s	264	424	609	820

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ما رتبة التفاعل، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

الحل

نفرض أن التفاعل من تفاعلات الرتبة الأولى التي لها معادلة التفاعل :

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

$$\log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t$$

وعند رسم العلاقة بين $\log \left(\frac{a}{a-x} \right)$ و الزمن (t) نحصل على خط

مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله يساوي $(k/2.303)$.

ونظراً لأن التركيز الابتدائي (a) غير معلوم، فسنفرضه بأنه يساوي $(a = 1)$ ، وبالتالي فإن قيمة. وتكون نسب النسب المئوية للتحلل

تعبّر عن (x). وتصبح العلاقة $\log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t$

$$\log \left(\frac{1}{1-x} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t$$

وبعمل الجدول اللازم :

a = 1				
time, s	264	424	609	820
% decompose (تحلل)	20	30	40	50
x	0.20	0.30	0.40	0.50

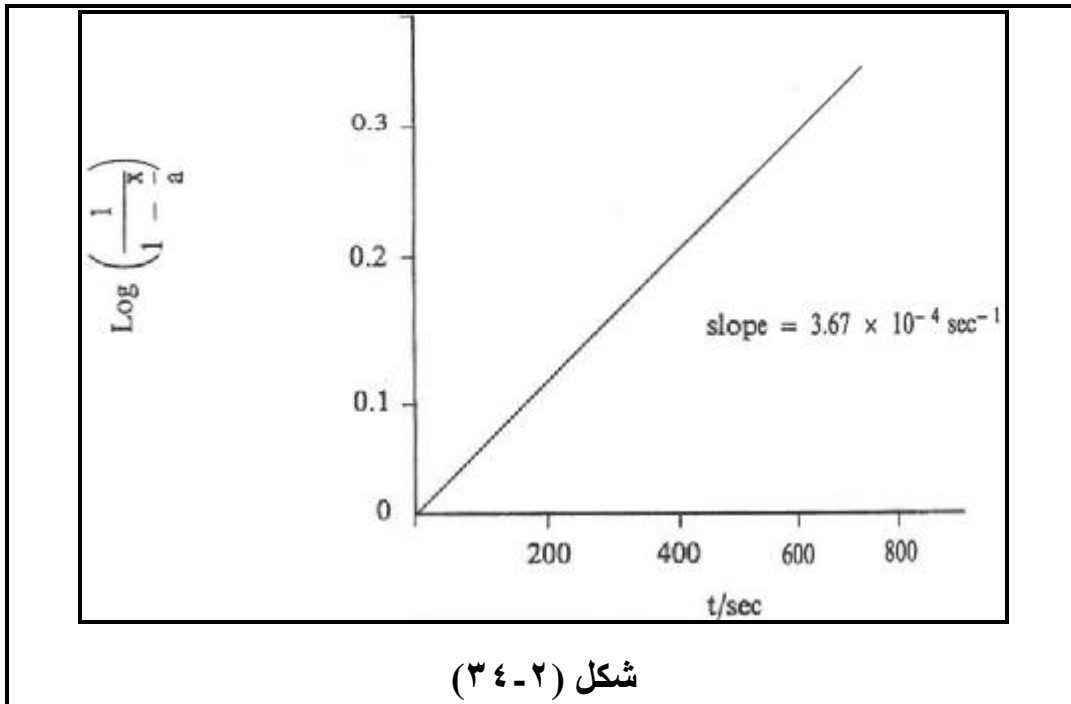
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$\log\left(\frac{a}{a-x}\right)$	0.097	0.155	0.222	0.301
----------------------------------	-------	-------	-------	-------

وبرسم $\log\left(\frac{a}{a-x}\right)$ مقابل (t) نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة

الأصل (شكل ٢-٣٤).



$$\text{slope} = 3.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{slope} = \frac{k}{2.303}$$

$$k = \text{slope} \times 2.303$$

$$k = 3.67 \times 10^{-4} \times 2.303$$

$$k = 8.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-١٠٥)

إن فترات نصف العمر لتحلل الحراري للفوسفين في ضغوط مختلفة ثلاثة كما يلي :

Initial Pressure, mmHg	707	79	37.5
$t_{1/2}$ (s)	84	84	83.5

فما رتبة التفاعل؟

الحل

بما أن فترة نصف العمر ($t_{1/2}$) ثابتة تقريباً لا تعتمد على التركيز (الضغط هنا) الابتدائي فإن التفاعل هو من تفاعلات الرتبة الأولى.

مثال (٢-١٠٦)

في درجة حرارية معينة فإن فترات نصف العمر لتحلل الأمونيا بوجود العامل المساعد (المحفزات) كما يلي :

Pressure, mmHg	50	100	200
Half time ($t_{1/2}$), h	3.52	1.92	1.00

أوجد رتبة التفاعل.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

بما أن نصف التفاعل يختلف باختلاف التركيز (الضغط) فإن التفاعل ليس من الرتبة الأولى، لأن نصف زمن العمر في تفاعل الرتبة الأولى ثابت لا يتغير بتغير التركيز لأنه لا يعتمد عليه. ومن أجل معرفة رتبة التفاعل نطبق العلاقة :

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{n-1}$$

$$\frac{3.52}{1.92} = \left(\frac{100}{50} \right)^{n-1}$$

$$1.833 = (2)^{n-1}$$

$$\log 1.83 = (n - 1) \log 2$$

$$n - 1 = \frac{\log 1.83}{\log 2}$$

$$n = \frac{\log 1.83}{\log 2} + 1$$

$$n = 1.872 \approx 2$$

وبالتالي فالتفاعل من الرتبة الثانية.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولمزيد من التأكد نأخذ قيمتي ضغط ونصف عمر آخرين :

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{n-1}$$

$$\frac{1.92}{1} = \left(\frac{200}{100} \right)^{n-1}$$

$$1.92 = (2)^{n-1}$$

$$\log 1.92 = (n - 1) \log 2$$

$$n - 1 = \frac{\log 1.92}{\log 2}$$

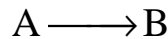
$$n = \frac{\log 1.92}{\log 2} + 1$$

$$n = 1.94 \approx 2$$

وهذا يؤكد أن التفاعل من الرتبة الثانية.

مثال (٢-١٠٧)

في التفاعل البسيط التالي :



فعندما يتغير تركيز (A) من (0.502) الى (1.007) مول/لتر فإن فترة نصف العمر تتغير من (51) الى (26) ثانية عند درجة حرارة (26 °C)، فما رتبة التفاعل، وما قيمة ثابت السرعة.

الجواب :

التفاعل من الرتبة الثانية، وقيمة ثابت سرعة التفاعل ($k = 0.039 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-١٠٨)

إن تحليل مركب معين عند درجة حرارة (57.4) أعطى النتائج التالية :

زمن نصف التحلل، ثانية	4280	885	174
التركيز الابتدائي Initial Concentration mol/cm ³	0.50	1.10	2.48

احسب رتبة التفاعل وثابت سرعة التفاعل.

الحل

من قيم زمن نصف العمر، فإنه يظهر جلياً أن التفاعل ليس من الرتبة الأولى، بسبب أن زمن نصف العمر لتفاعلات الرتبة الأولى ثابت ولا يعتمد على التركيز. على كل حال فإننا في الجدول التالي سنحسب ثابت سرعة التفاعل وفقاً لنصف زمن العمر المعطى في الجدول، والذي يعطي قيمة (k) ثابتة يمثل رتبة التفاعل.

التركيز الابتدائي Initial Concentration mol/cm ³	0.50	1.10	2.48
زمن نصف التحلل، ثانية	4280	885	174
$k_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}}$	1.62×10^{-4}	7.83×10^{-4}	39.8×10^{-4}
$k_2 = \frac{1}{a t_{1/2}}$	4.67×10^{-4}	10.27×10^{-4}	23.17×10^{-4}
$k_3 = \frac{3}{2a^2 t_{1/2}}$	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}

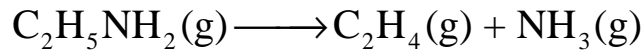
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبما أن قيمة ثابت سرعة التفاعل ثابتة في الرتبة الثالثة، فإذا التفاعل من الرتبة الثالثة ويساوي $(k = 1.4 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1})$.

مثال (٢-١٠٩)

يتحلل الإيثيل أمين في عملية غير عكسية لتكوين الأمونيا والإيثيلين كما في المعادلة التالية :



فإذا علمت أن الضغط الابتدائي $(a = P_0)$ يساوي (55 mmHg). ودرجة الحرارة (500°C) . وقد تم الحصول على النتائج التالية :

Time, min	1	2	4	8	10	20	30	40
$x = \Delta P$, mmHg	5	9	17	29	34	47	52	53.5

احسب رتبة التفاعل وثابت السرعة باستخدام المعادلات.

الحل

$P_0 = 55 \text{ mmHg}$								
Time, min	1	2	4	8	10	20	30	40
$x = \Delta P$, mmHg	5	9	17	29	34	47	52	53.5
$(a - x) = (P_0 - \Delta P)$, mmHg	50	46	38	26	21	8	3	1.5
الرتبة الأولى :	9.53	8.95	9.24	9.37	9.62	9.63	9.70	9.01
$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_0}{P_0 - \Delta P} \right)$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$
الرتبة الثانية :	1.82	1.78	2.03	2.54	2.94	5.34	10.51	16.21
$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right) = \frac{1}{t} \left(\frac{\Delta P}{P_0(P_0 - \Delta P)} \right)$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$
الرتبة الثالثة	0.35	0.36	0.45	0.72	0.97	3.82	18.5	55.5
$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(P_0 - \Delta P)^2} - \frac{1}{P_0^2} \right)$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مما سبق يتضح أن قيم (k_1) تكاد تكون متقاربة جداً لذا فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وأن متوسط قيمة ثابت السرعة هو :

$$k_1 = \frac{(9.53 + 8.95 + 9.24 + 9.37 + 9.62 + 9.63 + 9.70 + 9.01) \times 10^{-2}}{8}$$

$$k_1 = 9.38 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

مثال (٢-١١٠)

النتائج التالية تم الحصول عليها من تحليل (17 %) من السكروز في (0.099 N) من محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl) في (308 °C) :

$[C_{12}H_{22}O_{11}]_{t=0} = [A]_0 = a = 0.099 \text{ N}$						
Time, min	9.82	59.60	93.18	142.9	294.8	589.4
$[C_{12}H_{22}O_{11}]_t = [A]_t = (a - x) \times 10^3$	96.5	80.3	71.3	59.8	32.8	11.1

ما درجة التفاعل بالنسبة للسكروز وما قيمة ثابت السرعة؟

الحل

$[C_{12}H_{22}O_{11}]_{t=0} = [A]_0 = a = 0.099 \text{ N}$						
Time, min	9.82	59.60	93.18	142.9	294.8	589.4
$[C_{12}H_{22}O_{11}]_t = [A]_t = (a - x)$	0.0965	0.0803	0.0713	0.0598	0.0328	0.0111
$x = [A]_0 - [A] = a - (a - x)$	0.0025	0.0187	0.0277	0.0392	0.0662	0.0879
$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) \text{ min}^{-1}$	0.00260	0.00351	0.00352	0.00353	0.00375	0.00371
$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$	0.02665	0.0395	0.0421	0.0463	0.0691	0.1357
$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$	0.273	0.445	0.508	0.621	1.403	6.7986

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مما سبق يتضح أن قيم (k_1) تكاد تكون متقاربة جداً لذا فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وأن متوسط قيمة ثابت السرعة هو :

$$k_1 = \left(\frac{0.00260 + 0.00351 + 0.00352 + 0.00353 + 0.00375 + 0.00371}{6} \right)$$

$$k_1 = 0.00344$$

مثال (٢-١١١)

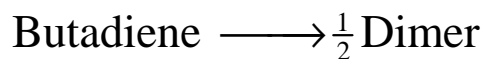
عند درجة حرارة (326°C) فإن عملية ازدواج الصيغة (**dimerization**) للبيوتاديين تحدث بشكل غير متجانس في الطور الغازي. والجدول التالي يبين العلاقة بين الزمن (t) والضغط الكلي (P).

t, min.	0	20.78	49.50	77.57	103.58
total pressure, Pt (mmHg)	632.0	556.9	498.1	464.1	442.6

فما رتبة التفاعل؟ وما ثابت السرعة؟ أجب على السؤال بدلالة المعادلات والرسم البياني.

الحل

معادلة عملية ازدواج الصيغة كما يلي :



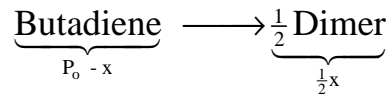
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

والضغوط الجزئية للبيوتاديين (P_B) والدايمر (P_D) مجموعها يمثل
الضغط الكلي (P) :

$$P = P_B + P_D$$

وإذا كان الضغط الابتدائي للبيوتاديين هو (P_0) فإن الضغط بعد
زمن (t) :



$$P_B = P_0 - x$$

$$P_D = \frac{1}{2}x$$

$$P = P_B + P_D$$

$$P = (P_0 - x) + \frac{1}{2}x$$

$$P = P_0 - x + \frac{1}{2}x$$

$$P = P_0 - \frac{1}{2}x$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}x = P_0 - P$$

$$x = 2(P_0 - P)$$

$$x = 2P_0 - 2P$$

وبالتالي فإن ضغط (P_B) والذي يمثل ($a - x$) يمكن أن يحسب كما
يلي :

$$P_B = P_0 - y$$

$$P_B = P_0 - (2P_0 - 2P)$$

$$P_B = P_0 - 2P_0 + 2P$$

$$P_B = 2P - P_0 = (a - x)$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن معادلة الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}\right)$ تؤول الى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)$$

ومن العلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)\right)$ يمكن إثبات أن التفاعل من الرتبة

الأولى أو لا بطريقتي الحساب والرسم البياني.

أولاً طريقة حساب ثابت سرعة التفاعل (k) على افتراض أن التفاعل من الرتبة الأولى.

$(P_o)_{t=0} = 632 \text{ mmHg}$					
t, min	0	20.78	49.50	77.57	103.58
total pressure, P (mmHg)	632.0	556.9	498.1	464.1	442.6
$\log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)$		0.118	0.2394	0.3291	0.3972
$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)$		0.0131	0.0111	0.0098	0.0088

نلاحظ أن قيم ثابت سرعة التفاعل غير متساوية أو متقاربة وبالتالي فإن التفاعل لا يمكن أن يكون من تفاعلات الرتبة الأولى.

ثانياً : طريقة الرسم البياني للعلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)\right)$ والتي

يمكن تحويلها الى : $\log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t$ والتي يمكن تمثيلها

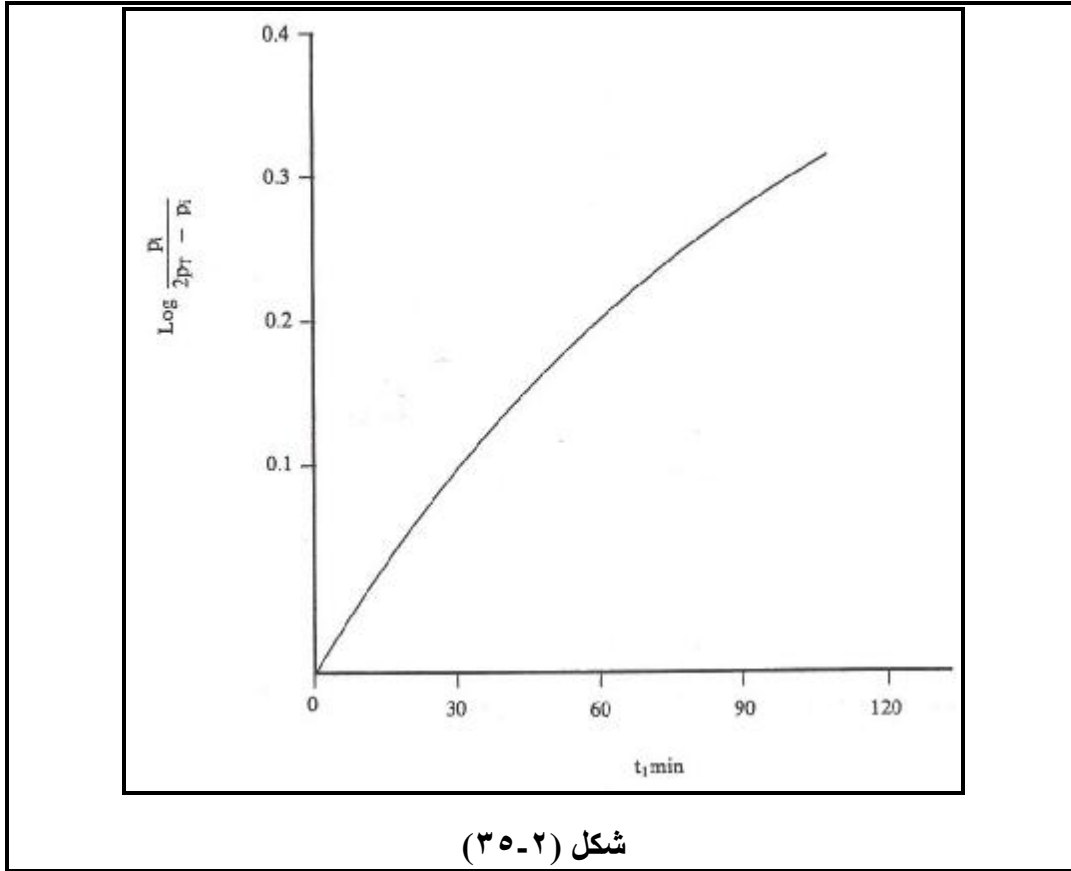
برسم $\log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)$ مقابل (t) فنحصل إذا كان التفاعل من الرتبة

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

الأولى على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل ميله $\left(\frac{k}{2.303}\right)$ (شكل ٣٥-٢).

وبما أن العلاقة غير خطية فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى.



والآن نفرض أن التفاعل من الرتبة الثانية التي لها العلاقة :

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right) \text{ وحيث أن } (x = 2P_o - 2P) \text{ و } (a - x = 2P - P) \text{ و } (a = P_o)$$

تؤول المعادلة $\left(k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right) \right)$ إلى :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$k = \frac{1}{P_o t} \left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o} \right)$$

وبحساب قيم (k) عند أزمنة مختلفة :

$(P_o)_{t=0} = 632 \text{ mmHg}$					
t, min	0	20.78	49.50	77.57	103.58
total pressure, P (mmHg)	632.0	556.9	498.1	464.1	442.6
$2P_o - 2P$		150.2	267.8	335.8	378.8
$2P - P_o$		481.8	364.2	296.2	253.2
$\left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o} \right)$		0.3117	0.7353	1.1337	1.4960
$k = \frac{1}{P_o t} \left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o} \right)$		2.37 $\times 10^{-5}$	2.35 $\times 10^{-5}$	2.31 $\times 10^{-5}$	2.30 $\times 10^{-5}$

ومن حساب قيمة (k) عملياً يظهر تقارب القيم جداً عند أزمنة مختلفة، مما يعني أن التفاعل من الرتبة الثانية. ومعدل ثابت سرعة التفاعل هو :

$$k = \frac{(2.37 + 2.35 + 2.31 + 2.30) \times 10^{-5}}{4}$$

$$k = 2.332 \times 10^{-5} \text{ mmHg}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.332 \times 10^{-5}}{\left(\frac{1 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg atm}^{-1}} \right) \times (101325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1}) (1 \text{ min} \times 60 \text{ s min}^{-1})}$$

$$k = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ويمكن رسم العلاقة $k = \frac{1}{P_o t} \left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o} \right)$ بيانياً بعد تحويلها لتصبح على

الصورة :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o} \right) = (k P_o) t$$

وهي تمثل معادلة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل، ميله يساوي
(slope = k P_o).

وبتمثيل $\left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o} \right)$ على محور الصادات، مقابل (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي
(slope = k P_o = k (632) (شكل ٢-٣٦).

ومن الشكل (٢-٣٦) يظهر أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل، مما يثبت أن التفاعل حقاً من الرتبة الثانية. وميل الخط من هذا المستقيم :

$$\text{slope} = 0.014 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{slope} = k P_o$$

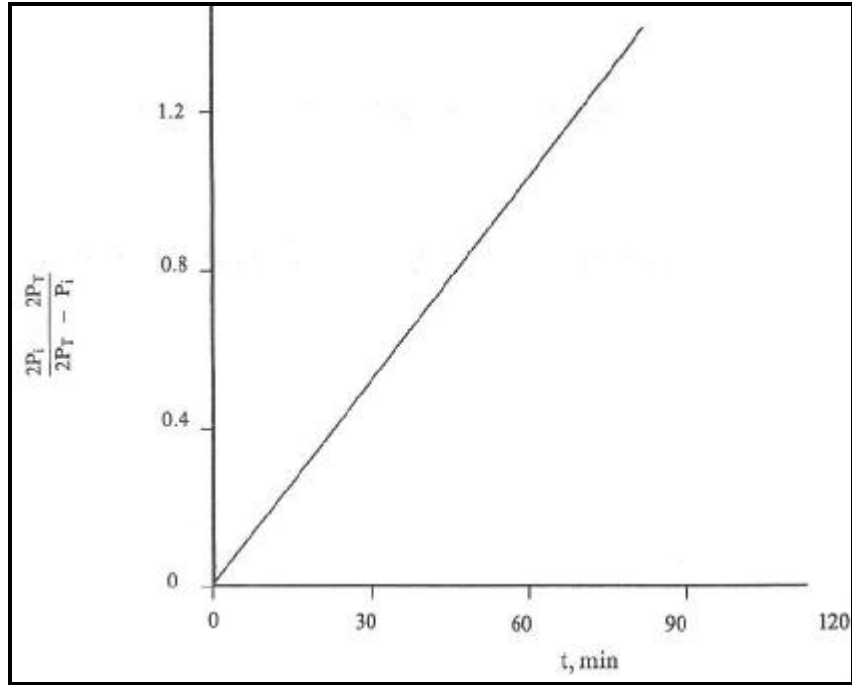
$$k = \frac{\text{slope}}{P_o}$$

$$k = \frac{0.014 \text{ min}^{-1}}{632 \text{ mmHg}}$$

$$k = 2.215 \times 10^{-5} \text{ mmHg}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣٦-٢)

وبتحويل وحدة التركيز (وحدة الضغط mm Hg) الى (N/m²)
والزمن بالثانية نتبع ما يلي :

$$k = \frac{2.215 \times 10^{-5}}{\left(\frac{1 \text{ mmHg}}{760(\text{mmHg/atm})} \right) \times (101325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1}) (60 \text{ s})}$$

$$k = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

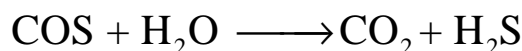
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

تفاعلات الرتبة الظاهرية

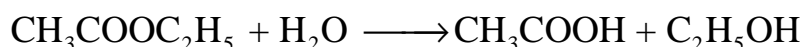
Pseudo Order Reactions

يوجد تفاعلات كيميائية كثيرة تحقق على سبيل المثال قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى على الرغم من أنها ثنائية أو ثلاثية الجزيئية حيث تبدو وكأنها من رتبة أخرى، وهذا يعني أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز إحدى المواد المتفاعلة ومستقلة عن تراكيز المواد الأخرى، ولقد دلت التجارب على أن وجود تركيز مادة أو أكثر من المواد المشتركة في التفاعل بكمية زائدة في حيز التفاعل يبقي تركيزها (أو تراكيزها) ثابتاً تقريباً خلال التفاعل مما يؤدي إلى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بشكل ملحوظ بهذا التركيز أو التراكيز، وسوف تظهر قيمة تركيز هذه المادة أو قيم هذه التراكيز ضمن قيمة ثابت سرعة التفاعل (k).

كما هو الحال في تحلل كبريتيد الكربونيل (Carbonyl Sulfide) :



وتميو الإستر :

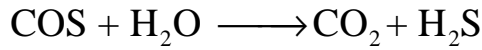


ومن الواضح أن كلا من هذين التفاعلين يتكون من متفاعلين أحدهما الماء وهذا يعني أن هذين التفاعلين ثنائيي الجزيئية لكن وجود الماء

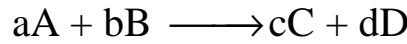
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

بكمية كبيرة بالنسبة للمتفاعل الآخر أمر يجعل التغير في تركيز الماء طفيفاً جداً أثناء التفاعل وبذلك يمكن اعتبار تركيزه ثابتاً من الناحية العملية مما يجعل التفاعل من الرتبة الأولى وإذا ما رجعنا الى المعادلة :



ورمزنا لكبريتيد الكربونيل بالرمز (A) وللماء بالرمز (B) فإن :



أي أن :

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

وحيث أن تركيز الماء يعتبر ثابتاً فإن $(b - x) = b$ وتصبح المعادلة :

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

وبإعادة ترتيب المعادلة $\left(-\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b) \right)$:

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

وبتكامل المعادلة $\left(-\frac{dx}{(a - x)} = k_2 b dt \right)$:

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

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

$$-\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)} = k_2 b \int_{t=0}^t dt$$

أي أن :

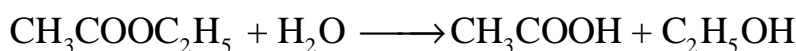
$$k = k_2 b = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

وهذه هي نفسها معادلة الرتبة الأولى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

مثال توضيحي

وإذا أخذنا على سبيل المثال تميؤ خلات الإيثيل :



حيث يستخدم الماء كمادة متفاعلة وكمذيب في الوقت نفسه. ويبدو

أن قانون سرعة هذا التفاعل كما يلي :

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$$

فلو افترضنا أن التفاعل بدأ بتركيز ابتدائية للماء وخلات الإيثيل

تساوي (55.6 M) و (0.1 M) على التوالي، وتحللت جميع خلات

الإيثيل فإن تركيز الماء سوف ينخفض بمقدار (0.1 M)، وهذا

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الانخفاض يعتبر قليل جداً بالنسبة للتركيز الابتدائي للماء، لذا فإنه يمكن اعتبار تركيز الماء ثابتاً تقريباً خلال التفاعل، ويمكن ضم قيمته مع الثابت (k) أي أن :

$$K = k' [H_2O]$$

وبتعويض ذلك في المعادلة $\left(-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k [CH_3COOC_2H_5][H_2O] \right)$ فإنها تؤول الى :

$$-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k' [CH_3COOC_2H_5]$$

ويعتبر هذا التفاعل طبقاً للمعادلة

$$\left(-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k' [CH_3COOC_2H_5] \right) \text{ تفاعلاً من الرتبة الأولى}$$

على الرغم من أنه يبدو كأنه من الرتبة الثانية وفقاً للمعادلة

$$\left(-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k [CH_3COOC_2H_5][H_2O] \right) \text{، ويطلق على هذا النوع}$$

من التفاعلات تفاعلات الرتبة الأولى الظاهرية، أما الثابت (k')

فيسمى بثابت سرعة التفاعل التجريبي، أو ثابت سرعة تفاعل الرتبة

الأولى الظاهري، ووحداته هي وحدات ثابت سرعة التفاعل من

الرتبة الأولى. أما الثابت (k) في المعادلة

$$\left(-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k [CH_3COOC_2H_5][H_2O] \right) \text{ فيسمى بثابت التفاعل}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

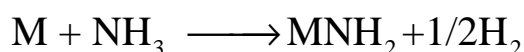
الحقيقي، وقيمته تساوي حاصل قسمة قيمة ثابت سرعة التفاعل الظاهري (k') على التركيز المولاري للماء أي أن :

$$k = \frac{k'}{[H_2O]} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ويتضح من ذلك أن وحدات ثابت سرعة التفاعل الحقيقي هي نفس وحدات ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الثانية.

مثال توضيحي

تفاعل عنصر قلوي (M) مع النشادر السائل وهو من الرتبة الأولى :



ولأن النشادر يقوم بدور المذيب فهو موجود بكمية كبيرة ولا يتأثر تركيزه أثناء التفاعل، بينما تعتمد سرعة التفاعل على تركيز $[M]$. وفي حالة عنصر البوتاسيوم (K) نجد أن التركيز المناسب هو $(1 \times 10^{-3} \text{ M})$ لأنه المؤثر الوحيد في سرعة التفاعل حيث نجد أن تركيز النشادر غير متغير. وتكتب معادلة السرعة بالصيغة التالية :

$$\text{rate} = k'[M][NH_3]$$

ونظراً لأن قيمة $[NH_3]$ ثابتة لذا نجد أن $(k'[NH_3])$ يكون ثابتاً ويرمز له بالثابت k وتكتب المعادلة السابقة بالصيغة :

$$\text{rate} = k[M]$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وعلى الرغم من أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى، إلا أنه حدث نتيجة تفاعل مادتين وهما في هذه الحالة البوتاسيوم (K) والنشادر (NH_3)، ولذلك يطلق عليه بتفاعل الرتبة الأولى الظاهري دون أن يغير ذلك من صيغة معادلة السرعة الأخيرة ($\text{rate} = k [\text{M}]$).

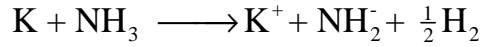
ويمكن متابعة تفاعل البوتاسيوم مع النشادر بقياس التغير في لون المحلول عند فترات زمنية معينة. ففي بداية التفاعل يكون للمحلول لوناً أزرقاً داكناً لكنه يختفي تدريجياً فيصبح لا لون له عند نهاية التفاعل. وتقاس كمية البوتاسيوم الباقية دون تفاعل في أي وقت من شدة لون المحلول بواسطة مقياس طيف الإمتصاص.

ولقد رصدت بالجدول التالي نتائج قياسات الامتصاص الضوئي للمحلول عقب ذوبان عنصر البوتاسيوم في سائل النشادر، واستخدمت معادلة السرعة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]} \right)$ لتعيين ثابت السرعة (k) لتفاعلات الرتبة الأولى اعتماداً على قياسات الامتصاص وشدته.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

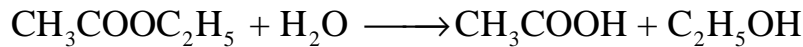
جدول (٢-٣) تغير التركيز المولاري للبوتاسيوم مع الزمن أثناء التفاعل



ثابت السرعة $\left(k = \frac{2.303}{t} (\log [K]_0 - \log [K]) \right)$ h^{-1}	لوغاريتم التركيز المولاري	التركيز المولاري	شدة اللون	الزمن		
				الزمن بعد جمع الدقائق والساعة h	دقيقة	ساعة
-	- 2.947	$[K]_0 = 1.13 \times 10^{-3}$	1.702	0	0	0
5.59×10^{-2}	- 3.009	$[K] = 9.80 \times 10^{-4}$	1.476	2.55	33	2
5.55×10^{-2}	- 3.057	$[K] = 8.77 \times 10^{-4}$	1.322	4.57	34	4
5.35×10^{-2}	- 3.100	$[K] = 7.94 \times 10^{-4}$	1.196	6.6	36	6
5.55×10^{-2}	- 3.179	$[K] = 6.62 \times 10^{-4}$	0.996	9.63	38	9
5.62×10^{-2}	- 3.253	$[K] = 5.59 \times 10^{-4}$	0.841	12.52	31	12
5.66×10^{-2}	- 3.474	$[K] = 3.36 \times 10^{-4}$	0.506	21.35	26	21

مثال (٢-١١٢)

إذا علمت أن تميؤ خلات الإيثيل في محلول مائي من الرتبة الأولى بالنسبة للخلات :



وعند تغيير قاعدية المحلول (pH) يتغير ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى كما يلي :

$[H^+] \text{ mol dm}^{-3}$	0.001	0.01	0.1
$k / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	1.1	11	110

أ) احسب رتبة التفاعل بالنسبة لأيون الهيدروجين (H^+)

ب) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل الحقيقي.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

الجواب :

(أ) رتبة التفاعل بالنسبة لأيون الهيدروجين هي الأولى

(ب) ثابت سرعة التفاعل الحقيقي : $k_1 = k_2 = 1.10 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

تفصل الحل

[illegible]

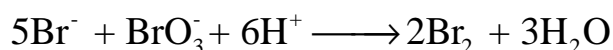
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الرتب الأخرى

تفاعلات من الرتبة (n) nth Order Reaction

لقد لوحظ إمكانية وجود رتب كسرية مثل النصف والثلاثة أنصاف كما وجد من التجربة عدد قليل من التفاعلات ذات الرتبة الرابعة مثل تفاعل البروميد مع البرومات في وسط حامضي :

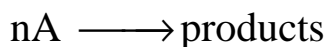


حيث سرعة التفاعل تساوي :

$$\text{Rate} = k [\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

وسوف نستنتج في هذا القسم معادلة تكاملية مهمة تكون فيها رتبة التفاعل تساوي (n) حيث تأخذ (n) أية قيمة فيما عدا الواحد، أي أن (n ≠ 1)، معنى ذلك أنه يمكن عن طريق هذه المعادلة استنتاج المعادلات التكاملية من أي رتبة غير الرتبة الأولى سواء كانت قيمة (n) عدداً صحيحاً أو كسراً.

لذا يمكن إيجاد العلاقة التفاضلية والتكاملية للتفاعل البسيط للرتبة (n) كما يلي :



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وأن (a) تمثل التركيز الابتدائي لهذه المادة، و (x) هي مقدار الإنخفاض في تركيز هذه المادة عند أي زمن قدره (t) فإن قانون سرعة التفاعل من الرتبة (n) يكون :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$$

وبتنظيم هذه المعادلة :

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

وعند مكاملة العلاقة التفاضلية $\left(\frac{dx}{(a - x)^n} = k dt \right)$ عند $(t = 0 \longrightarrow t_x)$ إجراء التكامل لها بين $(x = 0)$ عندما $(t = 0)$ و $(x = x)$ عندما $(t = t)$ ، لتصبح :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(a - x)^n} &= \\ \int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} &= \int_0^t k dt \\ \int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} &= k \int_0^t dt \\ \Rightarrow \frac{1}{(n - 1)(a - x)^{n-1}} &= kt + I \end{aligned}$$

وعند $(t = 0)$ و $(x = 0)$ تصبح قيمة ثابت التكامل (I) :

$$I = \frac{1}{(n - 1)a^{n-1}}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتعويض عن (I) في العلاقة $\left(\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + I \right)$ ينتج :

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

وبترتيب العلاقة $\left(\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + \frac{1}{(n-1)a^{n-1}} \right)$ بدلالة التركيز

تصبح :

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt$$

والعلاقة $\left(\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt \right)$ تعتبر مهمة في استنتاج

المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتب البسيطة السابقة أو أي رتبة أخرى حيث تنطبق على جميع الرتب فيما عدا الرتبة الأولى.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

فترة نصف العمر (Half Life Method)

يعرف نصف العمر على أنه الزمن اللازم لاختفاء نصف الكمية (التركيز) الابتدائية من المتفاعلات، وتعتمد هذه الطريقة على قياس سرعة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة وعند تراكيز ابتدائية مختلفة على أن تكون تراكيز المواد المتفاعلة (إذا وجد أكثر من مادة متفاعلة) دائماً متساوية حتى ينطبق على التفاعل أحد قوانين السرعة السابق ذكرها.

ومما سبق اتضح أن فترة نصف العمر لا تعتمد على التركيز الأصلي في حالة تفاعلات الرتبة الأولى $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}\right)$ ، ويتناسب

عكسياً مع التركيز الأصلي في تفاعلات الرتبة الثانية $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 k}\right)$ ،

ويتناسب عكسياً مع مربع التركيز في تفاعلات الرتبة الثالثة

$$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k[A]_0^2}\right)$$

ترسم النسبة المئوية لتكملة التفاعل مع الزمن ثم يوجد نصف العمر المساوية لنسبة (50 %).

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

كما يمكن استنتاج قانون عام لفترة عمر النصف، وذلك بالتعويض عن :

$$(t = t_{1/2}, x = a/2)$$

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(n-1)k} \left[\frac{1}{\left(a - \frac{a}{2}\right)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(n-1)k} \left[\frac{1}{\left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(n-1)k} \left[\frac{(2)^{n-1}}{(a)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{(2)^{n-1} - 1}{(n-1)k(a)^{n-1}}$$

تدل المعادلة $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{(2)^{n-1} - 1}{(n-1)k(a)^{n-1}} \right)$ على أن فترة نصف العمر تتناسب

عكسياً مع التركيز الابتدائي مرفوعاً للأس $(n - 1)$ على شرط أيضاً أن $(n \neq 1)$.

وحيث يتناسب نصف العمر طردياً مع التركيز الابتدائي للمتفاعلات مرفوعاً الى $(1 - n)$:

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$t_{\frac{1}{2}} \propto a^{n-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = k \cdot a^{n-1}$$

وبأخذ اللوغاريتم العشري (أو الطبيعي) للطرفين نحصل على :

$$t_{\frac{1}{2}} = k \cdot a^{n-1}$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log k + (1 - n) a$$

برسم العلاقة بين $\log t_{\frac{1}{2}}$ و $\log a$ نحصل على خط مستقيم ميله (1

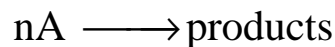
n) – وتكون رتبة التفاعل حسب الجدول (٢-٤).

جدول (٢-٤)

علاقة رتبة التفاعل مع الميل لعلاقة نصف العمر

الميل	رتبة التفاعل (n)
1	0
0	1
- 1	2
- 2	3

تنطبق طريقة نصف العمر على التفاعلات البسيطة من النوع :



حيث تكون الرتبة عدداً صحيحاً.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

يعتمد زمن نصف العمر على التركيز وثابت السرعة (k) حسب رتبة التفاعل n وفقاً للمعادلة التالية :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1) k a^{n-1}}$$

وتنطبق العلاقة $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1) k a^{n-1}} \right)$ على الرتب (0, 2, 3) ولا تنطبق على الرتبة الأولى لأسباب رياضية ويبين الجدول (٢-٥) $(t_{\frac{1}{2}})$ لجميع الرتب :

جدول (٢-٥) : $(t_{\frac{1}{2}})$ لرتب التفاعلات

الرتبة	زمن نصف العمر $(t_{\frac{1}{2}})$
0	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}$
1	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$
2	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}$
3	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2ka^2}$

ويمكن إيجاد رتبة التفاعل إذا علمنا قيم $t_{\frac{1}{2}}$ عند تركيزين ابتدائيين مختلفين بمعالجة العلاقة $(t_{\frac{1}{2}} \propto a^{n-1})$ بحيث تصبح عند التركيز الابتدائي الأول a_1 مساوياً :

$$(t_{\frac{1}{2}})_1 \propto \frac{1}{a_1^{n-1}}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وعند التركيز الثاني a_2 مساوياً :

$$\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 \propto \frac{1}{a_2^{n-1}}$$

وبقسمة العلاقة $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 \propto \frac{1}{a_1^{n-1}}$ على العلاقة $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 \propto \frac{1}{a_2^{n-1}}$ ينتج :

$$\frac{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1}{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

أي أن :

$$\log \left(\frac{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1}{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2} \right) = (n - 1) \log \left(\frac{a_2}{a_1} \right)$$

أي أن رتبة التفاعل (n) تصبح :

$$n = 1 + \frac{\log \left(t_{\frac{1}{2}(1)} / t_{\frac{1}{2}(2)} \right)}{\log (a_2/a_1)}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

طريقة أخرى لإثبات نصف العمر لتفاعل من الرتبة n

في الحالة العامة بالنسبة لتفاعل من الرتبة (n) وجد أن فترة نصف العمر :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(n-1)k_n} \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

وبأخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) + \log \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) + \log(1) - \log [A]_0^{(n-1)}$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) - \log [A]_0^{(n-1)}$$

$$\Rightarrow \log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) - (n-1) \log [A]_0$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وترتيب العلاقة $\left[\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) - (n-1) \log [A]_0 \right]$ على صورة معادلة خط مستقيم

$$\log t_{\frac{1}{2}} = -(n-1) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right)$$

$$\Rightarrow \log t_{\frac{1}{2}} = (1-n) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right)$$

ويرسم العلاقة $\left[\log t_{\frac{1}{2}} = (1-n) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) \right]$ بتمثيل $\log t_{\frac{1}{2}}$

على محور الصادات و $\log [A]_0$ على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله $(1-n)$.

كما يمكن تحديد رتبة التفاعل بتحديد فترات نصف العمر عند تركيزين ابتدائيين مختلفين $[A]_{0(1)}$, $[A]_{0(2)}$ والتعويض في العلاقة التالية والتي تربط بين فترتي نصف العمر :

$$t_{\frac{1}{2}(1)} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}}$$

$$t_{\frac{1}{2}(2)} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}}$$

وبقسمة $\left(t_{\frac{1}{2}(1)} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}} \right)$ على $\left(t_{\frac{1}{2}(2)} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}} \right)$:

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{\frac{(2^{(n-1)} - 1)}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}}}{\frac{(2^{(n-1)} - 1)}{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}}}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}} \times \frac{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}}{(2^{(n-1)} - 1)}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{[A]_{0(2)}^{(n-1)}}{[A]_{0(1)}^{(n-1)}}$$

$$\Rightarrow \frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

وبأخذ لو غاريتم الطرفين للعلاقة :

$$\left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1} \right)$$

$$\left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right) = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

$$\log \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right) = \log \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

$$\log \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right) = (n-1) \log \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)$$

$$(n-1) = \frac{\log \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right)}{\left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$\Rightarrow n = 1 + \frac{\log(t_{\frac{1}{2}(1)} / t_{\frac{1}{2}(2)})}{\log([A]_{0(2)} / [A]_{0(1)})}$$

وهذه الطريقة يمكن أن تعطي نتائج موهمة إذا كان التفاعل من مراتب ليست بسيطة أو إذا كانت هناك تعقيدات كالتثبيط بالنواتج مثلاً.



الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-١١٣)

درس فاركاس (Farkas) عملية تحويل باراهيدروجين الى الأورثوهيدروجين في درجة حرارة (650 °C) وتحصل على القيم التالية لفترة نصف العمر :

P (mmHg) الضغط الابتدائي	50	100	200	400
(t _{1/2}) min. فترة نصف العمر	10.8	7.5	5.3	3.7

أوجد رتبة التفاعل وذلك باستعمال طريقة الرسم البياني.

الحل

حيث أن العلاقة بين فترة نصف العمر والتركيز الابتدائي هي

$$\left[\log t_{\frac{1}{2}} = (1 - n) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) \right] \text{ وبرسم } [\log t_{\frac{1}{2}}] \text{ بدلالة}$$

$\log [A]_0$ نحصل على خط مستقيم ميله (1 - n) وحيث أن الضغط

الابتدائي يتناسب مع التركيز الابتدائي إذاً بأخذ اللوغاريتم نحصل

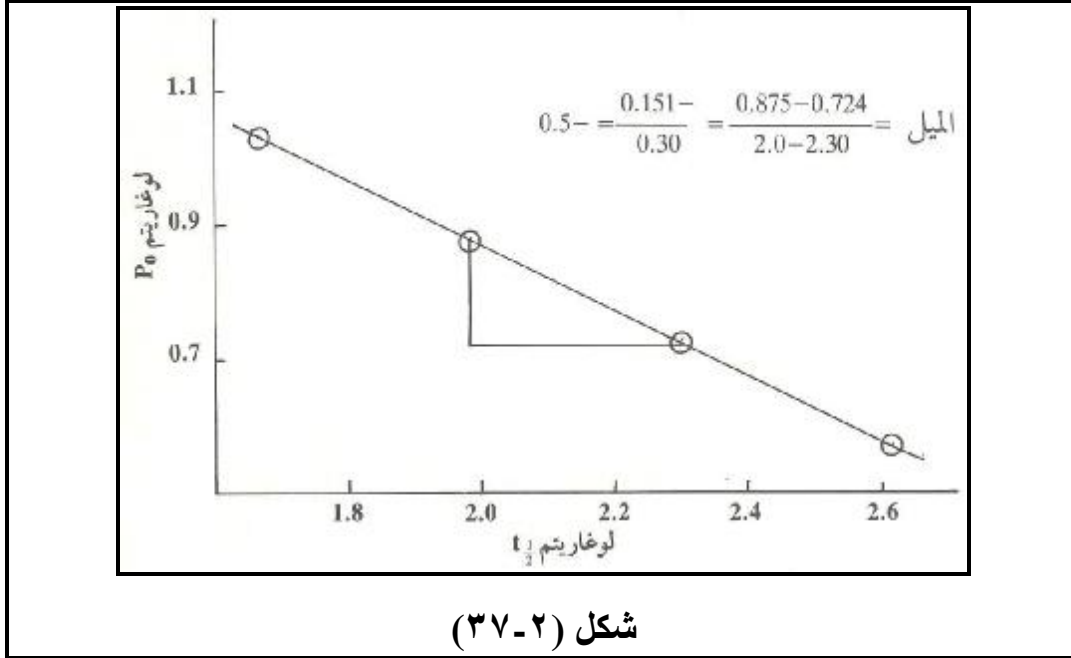
على :

P (mmHg) الضغط الابتدائي	50	100	200	400
(t _{1/2}) min. فترة نصف العمر	10.8	7.5	5.3	3.7
$\log t_{1/2}$	1.70	2.00	2.30	2.60
$\log P_0$	1.03	0.875	0.724	0.568

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

وبالرسم البياني نحصل على الشكل (٣٧-٢).



ومن الرسم فإن :

$$\text{slope} = -0.5$$

$$\therefore \text{slope} = 1 - n$$

$$n = 1 - \text{slope}$$

$$n = 1 - (-0.5) = 1.5$$

أي أن الرتبة هي 1.5

مثال (٢-١١٤)

لتفاعل من الرتبة الثانية تراكيز كل من المتفاعلات الابتدائية فيه

يساوي (0.1 mol L^{-1}) وجد أنه يستغرق 30 min ليتفاعل 20

% منه أوجد :

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) نصف العمر ($t_{0.5}$)

(ج) الزمن اللازم لإتمام % 20 من التفاعل عندما يكون التركيز

الإبتدائي للمتفاعلات يساوي 0.01 mol L^{-1}

الجواب :

$$k = 8.3 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1} \text{ (I)}$$

$$t_{0.5} = 120.5 \text{ min (ب)}$$

t = 300 min. (८)

الحل التفصيلي

This image shows a single sheet of white paper with ten horizontal dashed lines, typical of primary-ruled notebook paper. The lines are evenly spaced and extend across the width of the page. There is no handwriting or other markings on the paper.

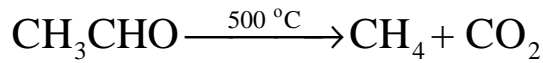
[illegible]

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-١١٥)

يتفكك الأسيتالدهيد (CH_3CHO) عند (500°C) معطياً غازي الميثان وثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية :



ولقد وجد أن ($t_{1/2}$) وعمر ثلاثة أرباع ($t_{3/4}$) بوحدة الثانية يعتمد على الضغط الابتدائي (P°) بوحدة (mmHg) حسب الجدول التالي :

(P°)	420	363	290	225	184
$t_{1/2}$	385	420	492	572	665
$t_{3/4}$	1135	1210	1400	1710	1920

أوجد رتبة التفاعل وقيمة (k) حسابياً ثم بيانياً.

الجواب :

$$k = 6.69 \times 10^{-6} \text{ mmHg s}^{-1} \text{ قيمة الرتبة الثانية}$$

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

طرق إيجاد رتبة التفاعل

(١) طريقة المحاولة (Trial Method)

أ) التحقق من ثبوت قيم ثابت السرعة (k) عند التعويض عن قيم a و $(a - x)$ في معادلة السرعة المناسبة. فإذا كانت قيم (k) متشابهة أو متقاربة جداً عند التعويض في معادلة الرتبة الأولى $\left(k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \right)$ ، فإنه يستدل بأن التفاعل من الرتبة الأولى. أما إذا كانت قيم (k) مختلفة فنحاول التعويض في معادلة الرتبة الثانية $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a} \right)$ أو $k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right)$. ويستدل من ثبوت قيم k على أن التفاعل من الرتبة الثانية، وهكذا للرتبة الثالثة $k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$.

(٢) الطريقة التفاضلية (The Differential Method)

من الشكل (٢-٣٨) نجد أن الميل في النقطة الأولى المقابل للتركيز (C_1) هو $(-dC_1/dt)$ والميل في النقطة الثانية المقابل للتركيز (C_2) هو $(-dC_2/dt)$. وبفرض أن رتبة التفاعل هي (n)، فالعلاقة التي تربط بين الميل (سرعة التفاعل) والتركيز عند ذلك الميل هي :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$-\frac{dC_1}{dt} = k C_1^n$$

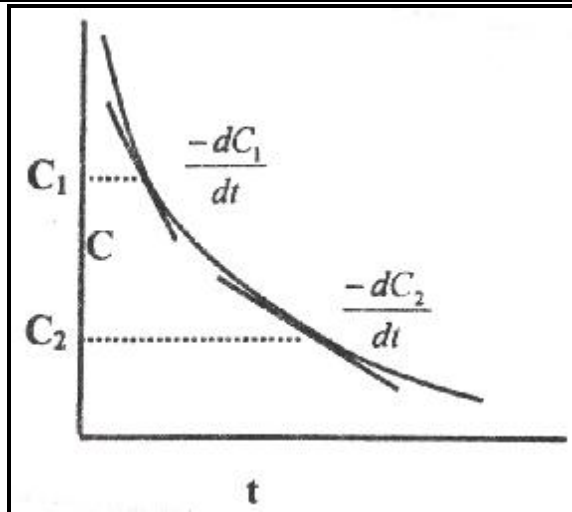
$$-\frac{dC_2}{dt} = k C_2^n$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

$$\begin{aligned} \frac{\left(-\frac{dC_2}{dt}\right)}{\left(-\frac{dC_1}{dt}\right)} &= \frac{k C_2^n}{k C_1^n} \\ \Rightarrow \frac{\left(-\frac{dC_2}{dt}\right)}{\left(-\frac{dC_1}{dt}\right)} &= \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n \end{aligned}$$

ومن المعادلة $\left[\frac{(-dC_2/dt)}{(-dC_1/dt)} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n\right]$ نحصل على (n) بعد إدخال كل

من الميل والتركيز فيها.



شكل (٢-٣٨)

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٣) تمثيل معادلة الرتبة التكاملية (الطريقة التكاملية)

(Method of integration)

وفي هذه الطريقة نمثل معادلة رتبة التفاعل بيانياً، فإذا كان التفاعل يتبع الرتبة التي مثلناها بيانياً فإننا نحصل على خط مستقيم.

الرسم البياني	معادلة الرتبة	الرتبة
	$\ln \frac{a}{(a-x)} = kt$	1
	$(\ln(a-x) = -kt + \ln a)$	
	$\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$	2
	$\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a} \right)$	
	$\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \right)$	
	$\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$	3
	$\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$	
	$\left(\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt \right)$	
	$\left(\frac{1}{(c-a)^2} \left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \left(\frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right) \right] = kt \right)$	$a = b \neq c$
$\frac{1}{(a-b)(c-a)} \ln \left(\frac{a-x}{a} \right) + \frac{1}{(a-b)(b-c)} \ln \left(\frac{b-x}{b} \right) + \frac{1}{(c-a)(b-c)} \ln \left(\frac{c-x}{c} \right) = kt$		$a \neq b \neq c$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٤) طريقة فترة عمر النصف (Method of Half-life)

كما سبق من قيمته نصف العمر أنه إذا كانت القيمة تتناسب طردياً مع التركيز $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}\right)$ فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر ، وإذا كانت لا تعتمد على التركيز $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}\right)$ فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وإذا كانت تتناسب عكسياً مع التركيز الأولي $\left(t_{1/2} = \frac{1}{ka}\right)$ فإن التفاعل من الرتبة الثانية، وإذا كان يتناسب عكسياً مع مربع التركيز الأولي $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k}\right)$ فإن التفاعل يكون ثلاثي الرتبة.

رتبة التفاعل (n)	0	1	2	3
فترة عمر النصف $t_{1/2}$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}\right)$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}\right)$	$\left(t_{1/2} = \frac{1}{ka}\right)$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k}\right)$

ويمكن كتابة المعادلة العامة كما يلي :

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

فإذا كان التركيز الأولي في تجربتين مختلفتين هو (a_1) و (a_2) والفترات المقابلة لعمر النصف هي $(t_{1/2})_1$ و $(t_{1/2})_2$ على التوالي فإنه يمكن كتابة :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{\frac{1}{a_1^{n-1}}}{\frac{1}{a_2^{n-1}}} \right)$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2^{n-1}}{a_1^{n-1}} \right)$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

$$\log \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \log \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

$$\log \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (n - 1) \log \left(\frac{a_2}{a_1} \right)$$

$$\log (t_{1/2})_1 - \log (t_{1/2})_2 = (n - 1) (\log a_2 - \log a_1)$$

$$\frac{\log (t_{1/2})_1 - \log (t_{1/2})_2}{(\log a_2 - \log a_1)} = (n - 1)$$

$$n = 1 + \frac{\log (t_{1/2})_1 - \log (t_{1/2})_2}{(\log a_2 - \log a_1)}$$

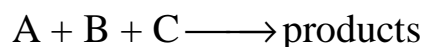
الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

هـ) طريقة العزل (Isolation Method)

للتفاعلات متعددة الجزيئية قد يصعب استخدام الطرق السابقة لإيجاد رتبة التفاعل وكذلك حينما يكون إيجاد رتبة التفاعل بالنسبة للمتفاعلات كل على حدة مهماً لذا نلجأ الى استخدام تراكيز عالية من المتفاعلات عدا المادة المتفاعلة المراد دراستها وتسمى هذه الطريقة "طريقة العزل". فإذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك باستعمال زيادة من تركيزه. وفي هذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طول التفاعل وعلى هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل.

تتكرر هذه العملية في التفاعلات المائية حيث تركيز الماء لا يتغير في التفاعل إلا بشكل طفيف. فإذا كان لدينا التفاعل التالي :



فإن سرعة التفاعل له :

$$\text{Rate} = k [A]^n [B]^m$$

فإذا استخدمنا تراكيز عالية من (B) (عشرة أضعاف تركيز A على الأقل) فإن سرعة التفاعل ستصبح :

$$\text{Rate} = k' [A]^n$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

حيث (k') تساوي :

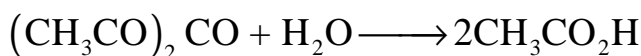
$$k' = k[B]^m$$

باستخدام إحدى الطرق الثلاث السابقة نوجد رتبة التفاعل (n)

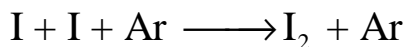
بالنسبة للمتفاعل (A) وقيمة الثابت (k) من العلاقة $k' = k[B]^m$:

$$\log k' = \log k - m \log [B]$$

وبرسم تغير ($\log k'$) مع تغير تركيز (B) نحصل على رتبة التفاعل كما في طريقة التفاضل، ومن تلاقي الخط المستقيم نحصل على ($\log k$) ومنه قيمة (k)، فإذا كانت الرتبة الناتجة للمادة المراد دراستها رتبة أولى فرتبة التفاعل الكلية تكون من الرتبة الوهمية الأولى (**Pseudo First Order**) ومثاله تميؤ أنهيدريد حمض الخل :



وكذلك إذا كانت الرتبة الناتجة رتبة ثانية فرتبة التفاعل تصبح من الرتبة الوهمية الثانية (**Pseudo-Second Order**) ومثاله تفاعل اليود الذري I مع لتكوين غاز اليود I_2 بوجود كمية من غاز الأرجون :

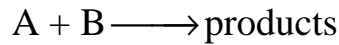


الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-١١٦)

لو فرضنا التفاعل التالي :



وشكل قانون رتبة التفاعل :

$$\text{rate} = k[A]^n[B]^m$$

والجدول التالي يوضح قراءات لسلسلة من خمس تجارب :

[A]	0.10	0.20	0.30	0.30	0.30
[B]	0.10	0.10	0.10	0.20	0.30
المعدل الابتدائي (mol dm ⁻³ s ⁻¹)	0.20	0.40	0.60	2.40	5.40

وفي القراءات الثلاث الأولى نرى أن [B] ثابت وبذلك يكون التغير في المعدل ناتج عن التغير في [A]. وبفحص المعلومات المعطاة نجد أنه عندما ضوعف [A] زاد المعدل الى الضعف، وعندما زاد [A] الى ثلاث أضعاف زاد المعدل الى ثلاثة أضعاف وبذلك نستنتج أن المعدل يتناسب تناسباً طردياً مع [A] وهذا يعني أن أس [A] في قانون الرتبة هو 1.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الإثبات :

$$\text{rate} = k[A]^n[B]^m$$

$$0.2 = k(0.1)^n(0.1)^m$$

$$0.40 = k(0.2)^n(0.1)^m$$

وبقسمة معدلي التفاعل السابقين على بعضهما :

$$\frac{0.2}{0.40} = \frac{k(0.1)^n(0.1)^m}{k(0.2)^n(0.1)^m}$$

$$0.5 = \frac{(0.1)^n}{(0.2)^n}$$

$$0.5 = \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^n$$

$$\log 0.5 = \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^n$$

$$\log 0.5 = n \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)$$

$$n = \frac{\log 0.5}{\log (0.1/0.2)} = 1$$

أما في القراءات الثلاثة الأخيرة كان [A] ثابت و [B] متغير وهو الذي يؤثر على المعدل. فعندما ضوعف [B] زاد المعدل الى 4 مرات، وعندما زاد [B] الى ثلاثة أضعاف (من 0.1 الى 0.3) زاد

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

المعدل الى 9 مرات . مما يعني أن [B] في قانون المعدل يجب أن ترفع الى الأس 2.

الإثبات

$$\text{rate} = k[A]^n [B]^m$$

$$0.6 = k(0.3)^n (0.1)^m$$

$$2.40 = k(0.3)^n (0.2)^m$$

وبقسمة معدلي التفاعل السابقين على بعضهما :

$$\frac{0.6}{2.40} = \frac{k(0.3)^n (0.1)^m}{k(0.3)^n (0.2)^m}$$

$$0.25 = \frac{(0.1)^m}{(0.2)^m}$$

$$0.25 = \left(\frac{0.1}{0.2} \right)^m$$

$$\log 0.25 = \log \left(\frac{0.1}{0.2} \right)^m$$

$$\log 0.25 = m \log \left(\frac{0.1}{0.2} \right)$$

$$m = \frac{\log 0.25}{\log (0.1/0.2)}$$

$$m = 2$$

وبعد أن حددنا أسس حدود التركيز أصبح من الممكن كتابة القانون :

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

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

إذا فالتفاعل من الرتبة الأولى قي A، ومن الرتبة الثانية في B.
ورتبة التفاعل الكلية هي :

$$n + m = 1 + 2 = 3$$

مثال (٢-١١٧)

درس التفاعل $(A + B \longrightarrow C)$ بقياس معدلات ابتدائية لتركيزات ابتدائية مختلفة لكل من A و B والجدول التالي يبين قيم المعدلات الابتدائية المقاسة

[A]	[B]	(n)
0.01	0.05	0.0031
0.05	0.05	0.0155
0.05	0.10	0.0155
0.07	0.02	0.0217
0.10	0.01	0.031
0.10	0.05	0.031
0.07	0.10	0.0217

فما هي مراتب التفاعل بالنسبة لكل من (A) و (B) وكذلك الرتبة الكلية.

الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مقارنة بين الطرق السابقة

تعتبر طريقة التكامل هي الطريقة الشائعة الاستخدام لسهولة تطبيقها في المختبر حيث يعمل التفاعل لمرة واحدة فقط ومن المعلومات الناتجة من تغير التراكيز مع تغير الزمن يمكن حساب سرعة التفاعل. إلا أنه يعاب على هذه الطريقة أنه يجب أن يكون لدينا فكرة أساسية عن رتبة التفاعل بحيث يجب تجريب المعطيات الناتجة عن التفاعل على أحد قوانين السرعة حتى يتكون لدينا خط مستقيم نحسب منه قيمة ثابت السرعة (k) وهناك مأخذان على نتائج هذه الطريقة :

أولاً :

قد تكون رتبة التفاعل الناتجة عن تطبيق قانون السرعة بعد إيجاد ثابت السرعة (k) قريبة من الرتبة المختارة فمثلاً قد تنتج رتبة مساوية (1.8) لذا نقرب الرقم الصحيح ليصبح (2) ويصبح التفاعل من الرتبة الثانية.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً :

بما أننا نقيس تغير التركيز مع الزمن لذا فإن الرتبة الناتجة من نوع الرتبة بدلالة الزمن (nc) مما ينتج عن ذلك ثابت سرعة (k) قد تختلف قيمته لدى قياسه عند تراكيز ابتدائية مختلفة. فإذا أخذ هذا المأخذ بعين الاعتبار تكون هذه الطريقة هي الأمثل لحساب سرعة التفاعل ورتبته وثابته.

• طريقة التفاضل :

وتمتاز طريقة التفاضل بأنها مباشرة والمأخذ الوحيد على هذه الطريقة هو إيجاد المماس للمنحنى الناتج بشكل دقيق مما يؤثر على الناتج بشكل كبير ولكنها تمتاز بإيجاد الرتبة الحقيقية n_t .

• طريقة زمن نصف العمر :

يعاب عليها حصر تطبيقاتها على التفاعلات البسيطة التي لا تحتوي على تفاعلات جانبية لذا فإن هذه الطريقة تستخدم فقط كطريقة مكملة للطريقتين السابقتين.

• طريقة العزل

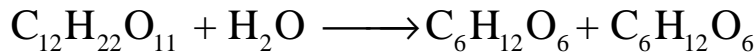
وتعتبر هذه الطريقة المثلى للتخلص من تعقيدات تأثير بعض المواد على التفاعل أي بمعنى آخر تبسيط قانون السرعة ويفضل دائماً استخدام طريقة التفاضل لإيجاد رتبة التفاعل.

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-١١٨)

الجدول التالي يوضح بيانات عن تحويل سكر القصب (sucrose) الى جلوكوز (Glucose) وفركتوز (Fructose) :



الزمن (دقيقة)	0	7.20	18.00	27.00	∞
(α) زاوية الدوران	+ 24.04°	+ 21.40°	+ 17.73°	+ 15.00°	- 10.74°

أثبت أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى.

الحل

يتناسب التغير الكلي في زاوية الدوران $(\infty_0 - \infty_\infty)$ مع التركيز الأصلي لسكر القصب. كذلك يتناسب التغير في زاوية الدوران عند الزمن t $(\infty_0 - \infty_t)$ مع النقص في تركيز سكر القصب عند هذا الزمن. وبالتالي فإن تركيز سكر القصب المتبقي عند الزمن (t) يتناسب مع :

$$(\infty_0 - \infty_\infty) - (\infty_0 - \infty_t) = (\infty_t - \infty_\infty)$$

وأما إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى فإنه سيتبع المعادلة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

حيث $[A]_0$ هو التركيز الأصلي و $[A]$ التركيز عند زمن (t) وبتعويض المعلومات السابقة بدلاً من $[A]_0$ و $[A]$ تعطي :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{(\infty_0 - \infty_\infty)}{(\infty_t - \infty_\infty)}$$

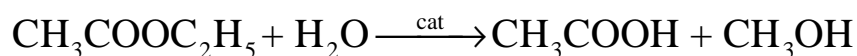
وبعمل الجدول اللازم :

$(\infty_\infty = -10.74^\circ, \infty_0 = +24.04^\circ)$				
$(\infty_0 - \infty_\infty) = 24.04 - (-10.74) = 34.78$				
الزمن (دقيقة)	7.20	18.00	27.00	∞
(α) زاوية الدوران	$+21.40^\circ$	$+17.73^\circ$	$+15.00^\circ$	-10.74°
$(\infty_t - \infty_\infty)$	32.14	28.47	25.74	0
$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{(\infty_0 - \infty_\infty)}{(\infty_t - \infty_\infty)}$	0.011	0.011	0.011	

وكما هو واضح أن قيم k عند الأزمنة المختلفة هو مقدار ثابت ($k = 0.011 \text{ min}^{-1}$) مما يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى.

مثال توضيحي

يتحلل الإستر في المحاليل المائية بصورة بطيئة جداً ويمكن قياس معدل التحلل بإضافة حفاز من الأحماض المعدنية :



من الواضح أن الماء موجود بكمية كبيرة، وبالتالي فإن مثل هذا التفاعل تفاعل كاذب، ويعتمد فقط على تركيز خلاص الميثيل وبتطبيق القانون :

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{T_{\infty} - T_0}{T_{\infty} - T_t}$$

حيث $(T_{\infty} - T_t)$ تمثل قيمة (x) كمية الإستر التي تحللت ، و $(T_{\infty} - T_0)$ تمثل (a) التركيز الابتدائي للإستر.

مثال (٢-١١٩)

وضع واحد مللتر من خلات الميثيل في دورق يحتوي (40 ml) من كلوريد الهيدروجين تركيزه (N/20) عند درجة حرارة (25 °C). سحبت (2 ml) من المخلوط عند أزمنة مختلفة، لقياس تركيزه بواسطة هيدروكسيد الصوديوم فحصلنا على النتائج التالية :

Time (s)	0	1200	4500	7140	∞
NaOH used	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

أثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى؟

الحل

$$\text{Methyl acetate (a)} = T_{\infty} - T_0 = 47.15 - 24.36 = 22.79 \text{ ml}$$

$$\text{Methyl acetate (a - x)} = T_{\infty} - T_t = 47.15 - T_t$$

$$k = \frac{2.303}{1200} \log \frac{22.79}{(47.15 - 25.85)} = 5.635 \times 10^{-5}$$

$$k = \frac{2.303}{4500} \log \frac{22.79}{(47.15 - 29.32)} = 5.455 \times 10^{-5}$$

$$k = \frac{2.303}{7140} \log \frac{22.79}{(47.15 - 31.72)} = 5.463 \times 10^{-5}$$

الفصل الثاني : قوانين سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-١٢٠)

ضع علامة صح أو خطأ أمام العبارات التالية :

- أ) طاقة تنشيط تفاعل تتساوى مع طاقة تنشيط التفاعل المضاد.
- ب) ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعل الأمامي ومن سرعة التفاعل المضاد.
- ج) من الصعب استقراء رتبة تفاعل أي الأسس التي ترفع لها التراكيز من معادلته الموزونة.
- د) عندما يكون (Δt) متناهية الصغر كان متوسط السرعة لتفاعل مساوياً لسرعته اللحظية.
- هـ) يتغير ثابت السرعة كلما تغيرت سرعة التفاعل.
- و) يعتمد نصف زمن تفاعل الرتبة الأولى على تركيز المادة في بداية التفاعل.
- ز) تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع التركيز المولاري للمواد المتفاعلة.
- ح) حينما يزداد تركيز المواد المشتركة في تفاعل الرتبة الثانية فإن نصف عمر التفاعل ينقص.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثالث

الطرق التجريبية الأساسية

لقياس سرعة التفاعل

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثالث

الطرق التجريبية الأساسية لقياس سرعة التفاعل

مقدمة

- تقوم الطرق الرياضية المذكورة في الفصول السابقة على قياس تغير التركيز مع الزمن لذا لزم إيجاد هذا التغير معملياً بطرق مبسطة ما أمكن حسب نوع التفاعل وسرعة حدوثه مع الأخذ بالعلم جميع المتغيرات التي تؤثر عليه.
- إن سرعة التفاعل تتحدد بمعدل النقص في تركيز المتفاعلات أو معدل الزيادة في تركيز النواتج، ولقياس سرعة التفاعل فلا بد من تتبع التغير في تركيز المتفاعل أو الناتج مع التغير في الزمن بطريقة مناسبة.

لكي نقيس سرعة التفاعل معملياً في نظام مغلق يجب علينا تثبيت درجة حرارة التفاعل وقياسها بدقة لكونها أحد العوامل المؤثرة مباشرة على سرعة التفاعل وكذلك قياس سرعة الزمن وذلك عن طريق ساعة توقيت متوفرة عادة وبسعر زهيد.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

- وهناك العديد من الطرق المتاحة لقياس سرعة التفاعل، ويعتمد اختيار التقنية المناسبة على الإجابة على بعض التساؤلات الآتية :
 - ١- هل فترة نصف العمر للتفاعل طويلة بحيث تسمح باستخدام إحدى طرق القياس.
 - ٢- هل يحدث التفاعل في وسط غازي أم في محلول لسائل.
 - ٣- هل يمكن للمتفاعلات أو للنواتج أن يقاس التغير في تركيزها بإحدى طرق القياس المعروفة.
 - ٤- هل هناك بعض الخواص الفيزيائية للنظام المدروس على سبيل المثال : (التوصيل الكهربائي، الانحراف الضوئي، الإمتصاص، اللزوجة) والتي تتغير في أثناء سريان التفاعل.
 - ٥- هل هناك بعض النواتج الغازية.
- تتأثر سرعة التفاعلات تأثراً كبيراً بالتغير في درجة الحرارة وعليه يجب أن تجرى التجارب الكيناتيكية في وعاء محفوظ في حمام عند درجة حرارة ثابتة طوال فترة التجربة ولا تتغير درجة الحرارة بأكثر من (0.01°C) .
- وتقاس الأزمنة باستخدام ساعة إيقاف، وفي التفاعلات التي تجرى في محاليل فإنه يجرى خلط الأصناف المتفاعلة معاً

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

بسرعة قدر المستطاع، ويتم الخلط بالسرعة الممكنة مراعاة لفترة نصف العمر للتفاعل.

- وفي التفاعلات التي تتم عند درجات الحرارة العالية، مثل : الإنحلال أو الأزمنة يتم الوصول الى درجة الحرارة المطلوبة بالسرعة الممكنة.

- وتستخدم في غالبية التجارب العملية أواني زجاجية حيث أن أسطح الزجاج تكون خاملة لمعظم المواد الكيميائية المستخدمة.

- وفي التجارب المشتملة على أوساط غازية تحدث التفاعلات في الغالب على جدران الوعاء المستخدم في التفاعل، ولكن يمكن التقليل بقدر الإمكان من هذه التفاعلات السطحية وذلك بغسل الأواني المستخدمة جيداً أو طلاء جدران هذه الأواني بمادة خاملة.

- ويكون التفاعل متجانساً إذا لم يتأثر بالتغير في النسبة بين سطح وحجم الأنية المستخدمة في التفاعل.

- وإذا تغيرت سرعة التفاعل عند استخدام بعض المواد الصلبة في وسط التفاعل، مثل : الزجاج المكسور يكون التفاعل غير متجانس.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- والهدف من التجارب الكيناتيكية هي تحديد شكل معادلة السرعة وكذا تعيين قيمة ثابت السرعة النوعي للتفاعل ويمكن أن يتحقق ذلك بطريقتين :

الطريقة التفاضلية

- هذه الطريقة مباشرة، وتتحدد فيها قيمة (dc/dt) مباشرة وذلك من رسم العلاقة بين التركيز والزمن.
- وتتحدد السرعة عند زمن معين وذلك بأخذ ميل الخط المماس للمنحنى عند هذا الوقت.

الطريقة التكاملية

في هذه الطريقة يتم تطبيق إحدى المعاملات التكاملية لسرعة التفاعل والمذكورة في فصل سابق، وبتطابق القراءات المعطاة والمرسومة بيانياً مع معادلات الرتبة الأحادية أو الثنائية أو الثلاثية يتم تحديد رتبة التفاعل. ويعين ثابت السرعة، وهذه الطريقة غير مرضية في التفاعلات ذات الرتب الكسرية، حيث أن الرسم المسجل لتفاعل رتبته 1.2 لا يختلف كثيراً عن الرسم المدون لتفاعل أحادي الرتبة.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

أولاً / الطرق التفاضلية Differential Method

في هذه الطريقة نتعامل مع المعدل الحقيقي والذي نحصل عليه عن طريق قياس ميل منحنى التركيز مع الزمن. وبما أن العلاقة بين المعدل وتركيز المواد المتفاعلة تمثل بالمعادلة :

$$\text{rate} = k c^n$$

وبأخذ لو غاريتم الطرفين نحصل على :

$$\text{rate} = k c^n$$

$$\log \text{rate} = \log k c^n$$

$$\log \text{rate} = \log k + \log c^n$$

$$\Rightarrow \log \text{rate} = \log k + n \log c$$

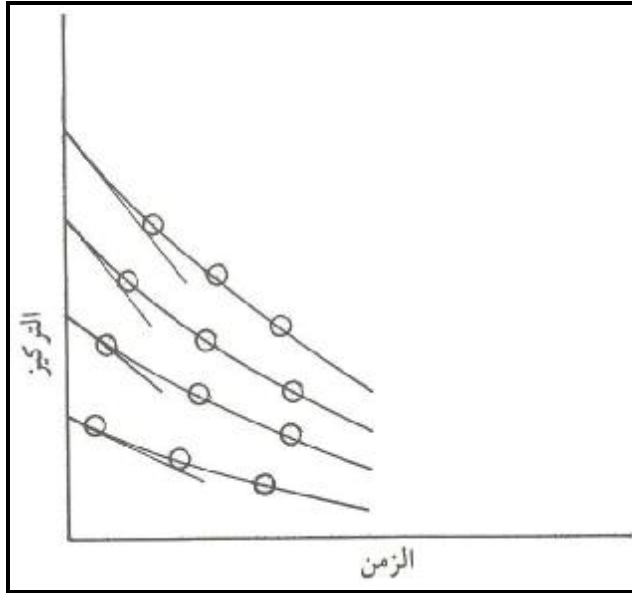
وهي معادلة خط مستقيم، وبالتمثيل البياني لتغير (log rate) بدلالة (log c) يمكن الحصول على خط مستقيم ميله (n) وهو الرتبة التي نبحث عنها بالنسبة للمادة التي يميز تركيزها، وهناك أسلوبان يمكن إتباعهما للحصول على الرتبة (n).

الأسلوب الأول : طريقة السرعة الابتدائية

تجرى بعدة تجارب وذلك باستعمال تراكيز ابتدائية مختلفة ثم تقاس المعدلات الابتدائية لتلك التجارب وذلك بقياس الميول الابتدائية كما في الشكل (٣-١).

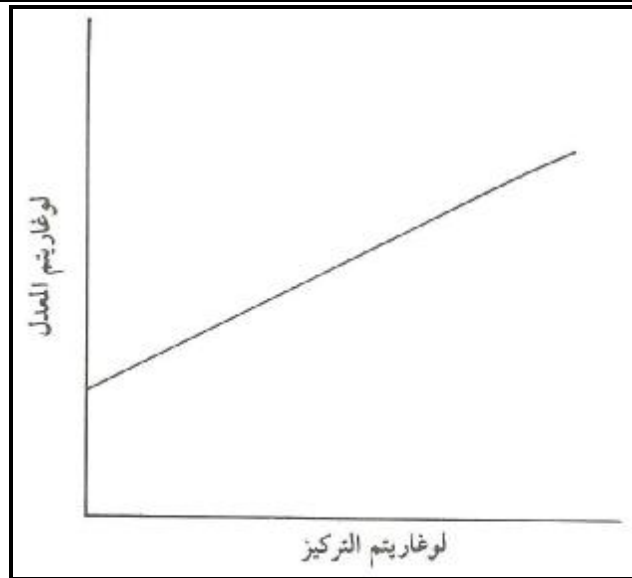
الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (١-٣) : تغير التركيز بدلالة الزمن.

ترسم العلاقة بين لوغاريتم هذه المعدلات ولوغاريتم التراكيز كما في الشكل (٢-٣).



شكل (٢-٣) : تغير لوغاريتم المعدل بدلالة لوغاريتم التركيز.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ومن الميل نحصل على الرتبة. وبما أن التركيز في هذه الحالة هو المتغير فسميت الرتبة بالنسبة للتركيز بالرتبة الحقيقية (n_c).

• لنفرض تفاعلاً ممثلاً بالعلاقة : ($A \longrightarrow B$) تكون سرعة التفاعل

هي :

$$v = k c_A^n$$

حيث :

(k) : هي ثابت السرعة النوعي للتفاعل

(c_A) : التركيز الابتدائي للمتفاعل A

n : رتبة المتفاعل.

وبأخذ لو غاريتمات هذه العلاقة نحصل على :

$$\log v = \log k + \log c_A^n$$

$$\Rightarrow \log v = \log k + n \log c_A$$

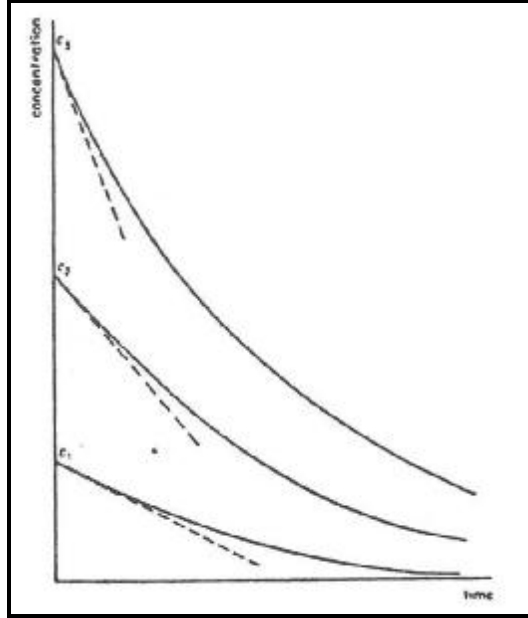
وبرسم العلاقة بين التركيز والزمن لعدد من التركيزات الابتدائية

(c_1, c_2, c_3) نرسم المماس للمنحنى في بداية التفاعل كما هو

موضح بالشكل (٣-٣).

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣-٣) : العلاقة بين التركيز والزمن لعدد من التركيزات الابتدائية

وهذه تمثل السرعة الابتدائية عند تركيز معين.

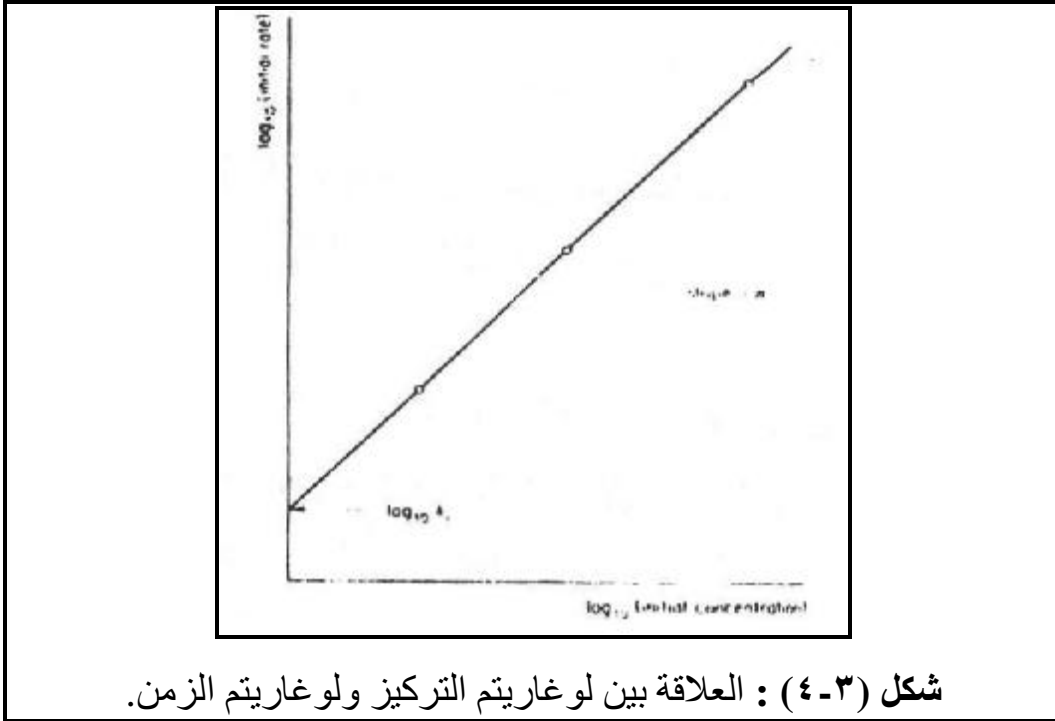
- و برسم العلاقة بين لوغاريتم التركيز الابتدائي ولوغاريتم الزمن كما هو موضح بالشكل (٣-٤) يمكن حساب ثابت السرعة ورتبة التفاعل، وذلك من الجزء المقطوع من المحور الصادي، ومن ميل المنحنى، على الترتيب.

- ومن مميزات هذه الطريقة والتي تمتاز بها عن الطرق التكاملية، هي أنها لا تعتمد على معرفة رتبة التفاعل.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- ومن أهم عيوبها هو عدم الحصول على رسم المماس للمنحنى بالدقة المطلوبة. ويتم التغلب على هذه الصعوبة وذلك بقياس الزمن اللازم لتفاعل كسر صغير من المتفاعلات.

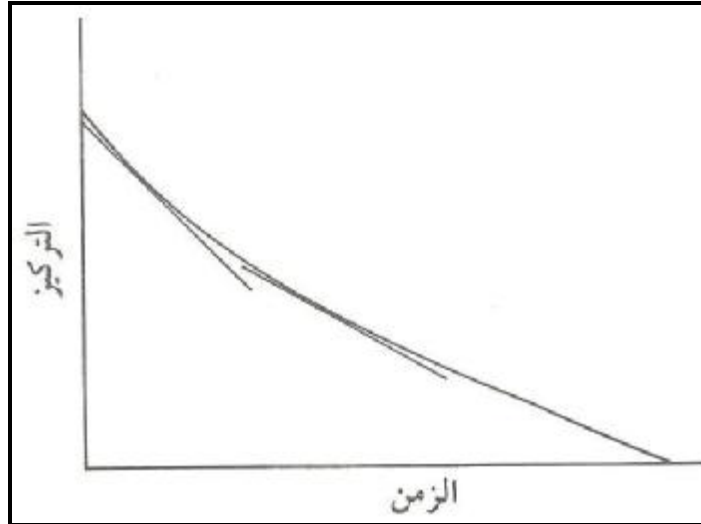


الأسلوب الثاني

وفيه تجرى تجربة واحدة وتؤخذ ميول عند أزمنة مختلفة كما في الشكل (٣-٥).

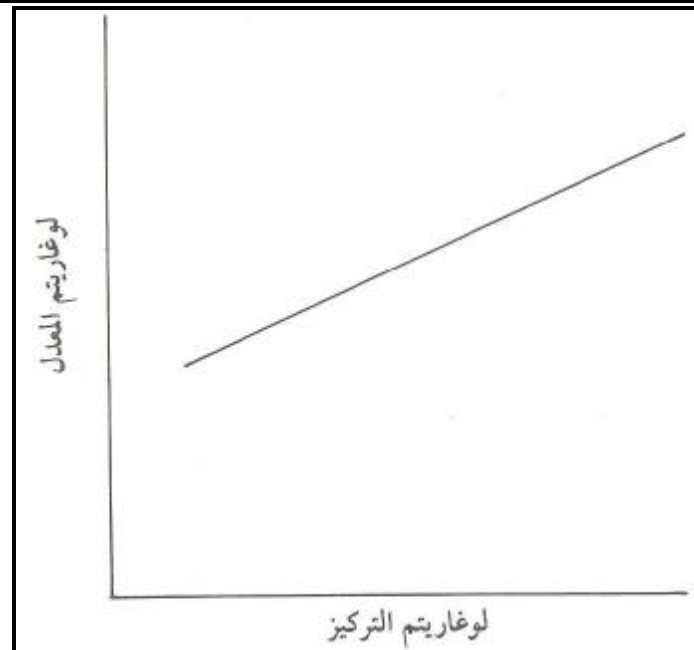
الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣-٥) : تغير التركيز بدلالة الزمن.

ثم نرسم العلاقة بين لو غاريتم تلك الميول ولو غاريتم التركيز كما في الشكل (٣-٦).



شكل (٣-٦) : تغير لو غاريتم المعدل بدلالة لو غاريتم التركيز.

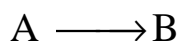
الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

والميل في هذه الحالة هو الرتبة بالنسبة للزمن (n_t) وسميت بذلك لأن الزمن هو المتغير.
ومن الغالب أن الرتبتين (n_c) و (n_t) لتفاعل معين تكونان غير متساويتين.

مثال توضيحي

- وجد ليتورت (Latort) عند دراسة التحلل الحراري للأسيتالدهيد أن ($n_c = 3/2$) و ($n_t = 2$) وتعني هذه الحقيقة أنه كلما استمر التفاعل نقص المعدل بسرعة أكبر منها لو طبقت الرتبة الحقيقية لزمن مسار التفاعل، هذا النقصان الكبير والغير طبيعي لا يمكن أن يعني إلا أن بعض المتوسطات في التفاعل تعمل كمثبط (inhibitor).
- أما عندما تكون (n_c) أكبر من (n_t) فإن المعدل يتناقص مع الزمن بسرعة أقل من المتوقع بناء على الرتبة الحقيقية. هناك إذاً يكون بعض التنشيط من قبل نواتج التفاعل وعند ذلك يقال عن التفاعل بأنه محفز ذاتياً (autocatalysed).
- فلو فرضنا أن التفاعل التالي :



محفز ذاتياً فمعدل التفاعل يكون :

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$-\frac{dA}{dt} = k [A][B]$$

وبتكامل هذه المعادلة نحصل على :

$$\frac{1}{[A]_0 + [B]_0} \ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} = kt$$

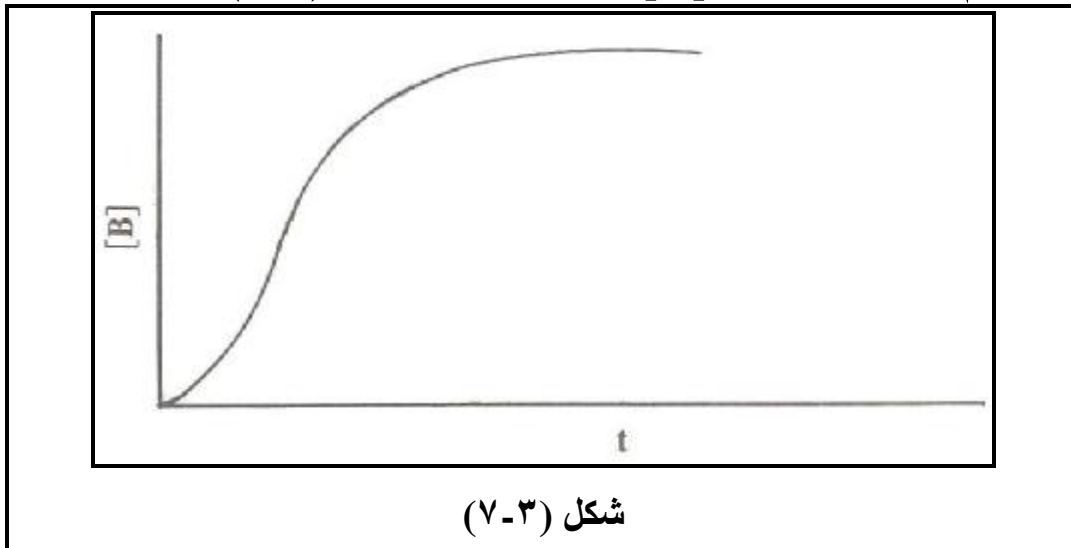
وتختلف هذه المعادلة عن المعادلة $\left(\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} = kt \right)$ في

الإشارة فقط.

• ويمكن الحصول على [B] حيث :

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

وبرسم العلاقة t عكس [B] نحصل على الشكل (٧-٣).

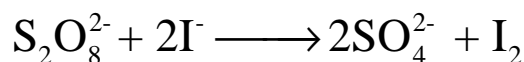


الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

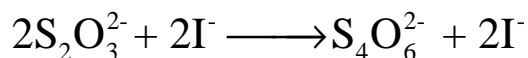
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

• في التفاعل التالي :



تحدد السرعة الابتدائية وذلك بإضافة تركيز صغير ومعروف من ثيوكبريتات الصوديوم مع النشا الى خليط التفاعل حيث يتم التفاعل التالي :



حيث تتفاعل أيونات الثيوكبريتات واليود المنطلق من التفاعل $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2)$ ، عندما تستهلك كل أيونات الثيوكبريتات في التفاعل $(2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-)$ فإنه يتم التعرف على اليود المنطلق بدليل النشا، وذلك بظهور اللون الأزرق.

• ويكون (Δt) هو الزمن اللازم (الذي يمر الى أن يظهر اللون الأزرق)، وتكتب سرعة التفاعل بالصورة التالية :

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- وللتغيرات الصغيرة في $[S_2O_8^{2-}]$ نحصل على :

$$-\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = k [S_2O_8^{2-}]_0 [I^-]_0$$

حيث أن $(-\Delta[S_2O_8^{2-}])$ هي تركيز البيروكسالات المستخدمة في أثناء التفاعل في زمن قدره (Δt) أما $[I^-]$, $[S_2O_8^{2-}]$ هي التركيزات الابتدائية لكل من البيروكسالات واليوديد.

- ويمكن حساب القيمة لثابت السرعة من هذه القياسات على اعتبار أن $(-\Delta[S_2O_8^{2-}])$ تكون أقل من (1 %) من التركيز الابتدائي $(-\Delta[S_2O_8^{2-}]_0)$ ، بمعنى أن السرعة المقاسة تكون لواحد في المائة من التفاعل.

- ويمكن التأكد من رتبة التفاعل وذلك برسم العلاقة بين $(-\Delta[S_2O_8^{2-}]_0)$ و $(1/\Delta t)$ ، على اعتبار أن $([I^-]_0)$ يكون ثابتاً.

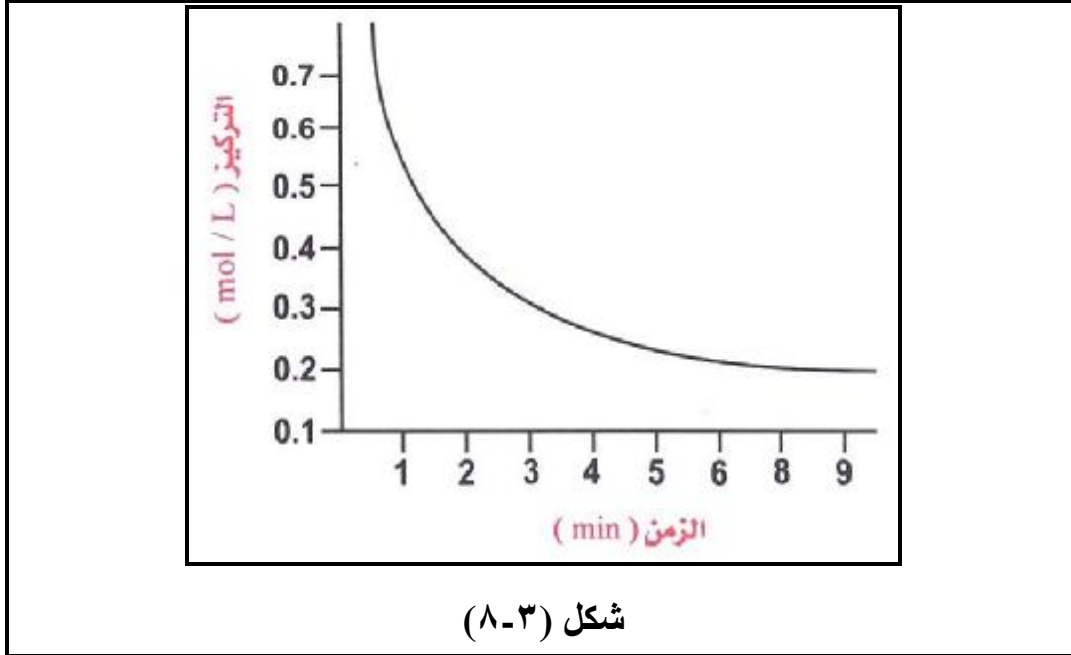
- أيضاً يمكن رسم العلاقة بين تركيز أيون اليوديد $([I^-]_0)$ و $(1/\Delta t)$ ، مع الأخذ في الاعتبار أن تركيز $(-\Delta[S_2O_8^{2-}]_0)$ يكون ثابتاً.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-١)

حسب المنحى بالشكل (٣-٨) التالي :



أوجد السرعة اللحظية عند الدقيقة (2) من الرسم البياني السابق.

الحل

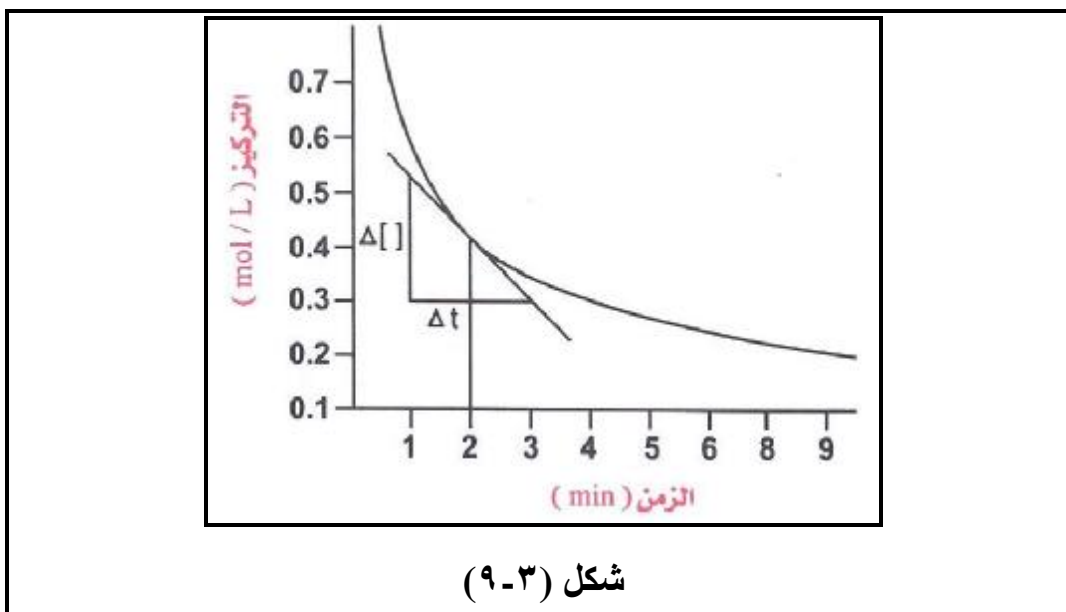
يمكن إيجاد السرعة اللحظية باتباع الخطوات التالية (الموضحة بالشكل ٣-٩):

- (١) نرفع خطاً عمودياً من الدقيقة (2) بحيث تلامس المنحنى.
- (٢) نرسم خطاً مستقيماً (ميل المماس) بحيث يمر على نقطة التقاء الخط مع المنحنى.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٣) نحدد نقطتين مختلفتين على خط ميل المماس ونحسب من خلالها مقدار التغير في التركيز ومقدار التغير في الزمن.



السرعة اللحظية (instantaneous rate)

= - ميل المماس

$$= \frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{التغير في الزمن}}$$

$$\text{rate} = \frac{0.3 - 0.5}{1 - 3} = - \frac{(-0.22)}{2} = 0.11 \text{ molar min}^{-1}$$

ملحوظة :

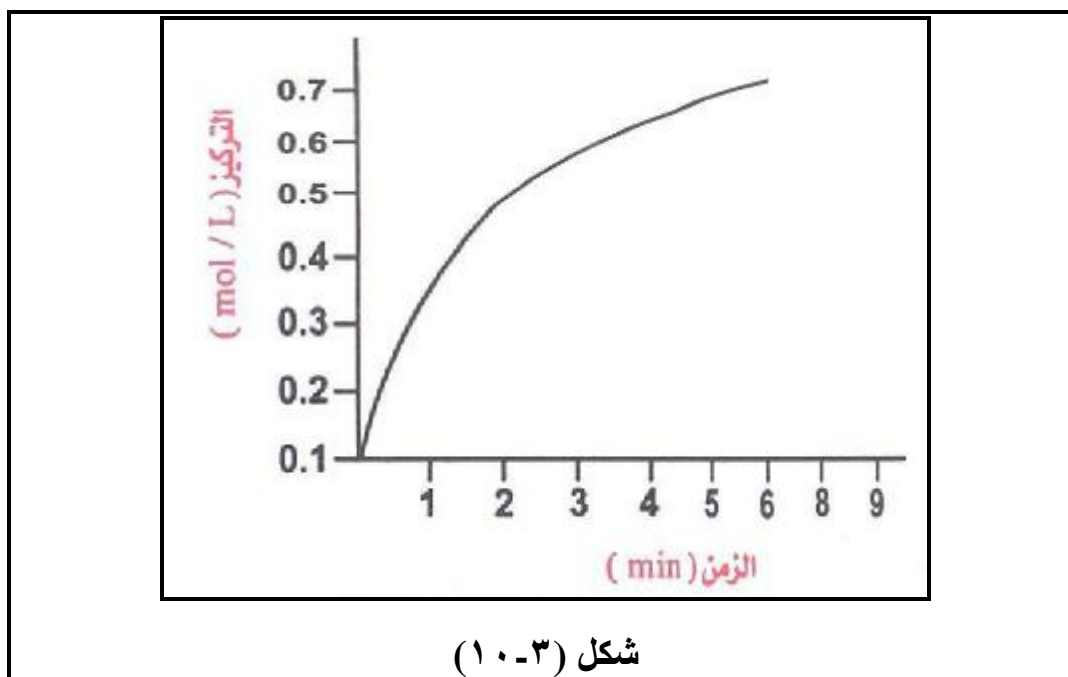
من المنحنى السابق يلاحظ أن التركيز يقل مع مرور الزمن، وهذا يدل على أن المنحنى يمثل العلاقة بين التركيز والزمن لمادة متفاعلة، لذلك فإن ميل المماس كان بالسالب.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٣)

احسب السرعة اللحظية عند الدقيقة (3) حسب المنحنى بالشكل (١٠-٣) التالي :



الحل

من الشكل (١١-٣) :

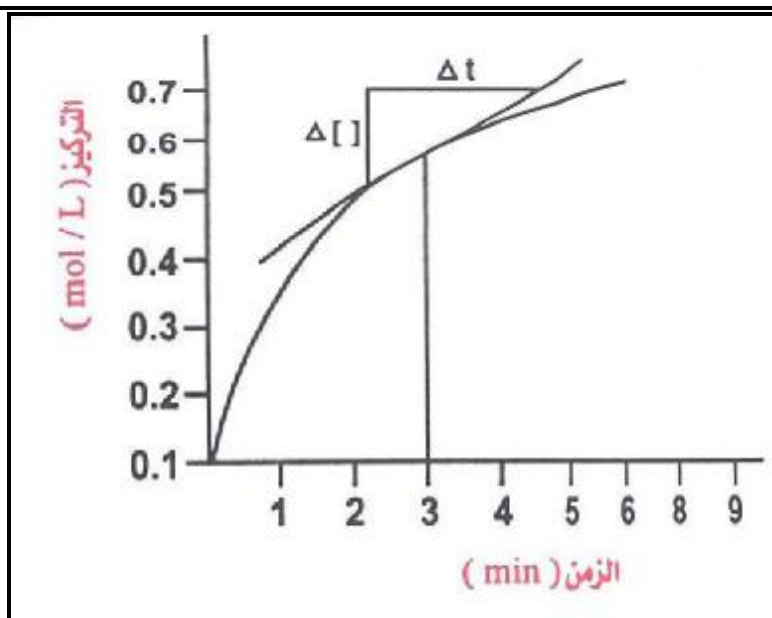
السرعة اللحظية (instantaneous rate)

$$= \text{ميل المماس} = \frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{التغير في الزمن}}$$

$$\text{rate} = \frac{0.7 - 0.52}{4.7 - 2.2} = 0.072 \text{ molar min}^{-1}$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (١١-٣)

ملحوظة :

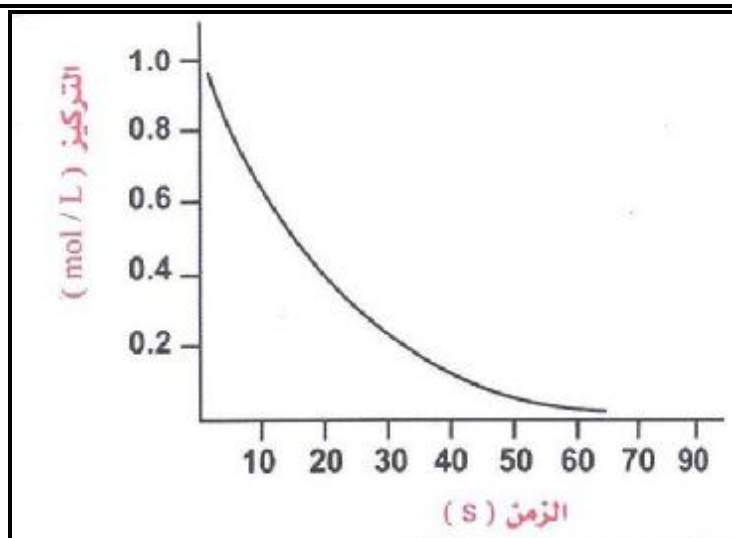
من المنحنى السابق يلاحظ أن التركيز يزداد مع مرور الزمن، وهذا يدل على أن المنحنى يمثل العلاقة بين التركيز والزمن لمادة ناتجة، لذلك فإن ميل المماس كان بالموجب.

مثال (٣-٣)

احسب السرعة اللحظية عند الثانية (20) وعند الثانية (40) وقارن بينهما مع ذكر السبب حسب منحنى التفاعل بالشكل (١٢-٣) التالي

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

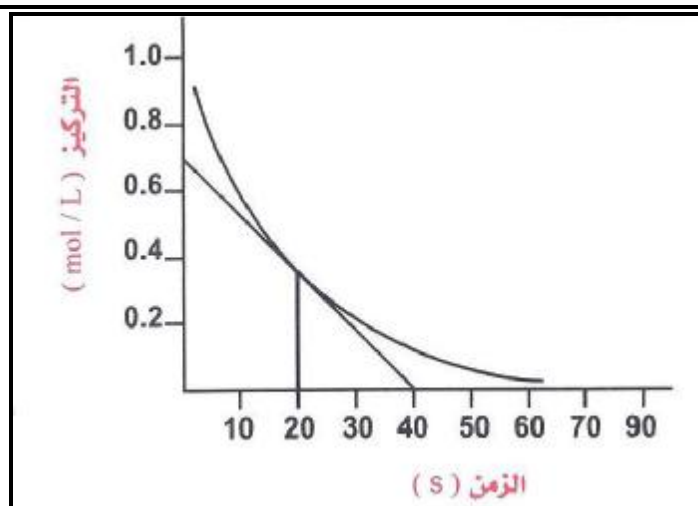
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣-١٢)

الحل

نوجد السرعة اللحظية عند الثانية (20)، ولمعرفة السرعة الحظية نقوم برسم ميل المماس، ومن خلاله نوجد السرعة اللحظية كما في الشكل (٣-١٣) التالي :



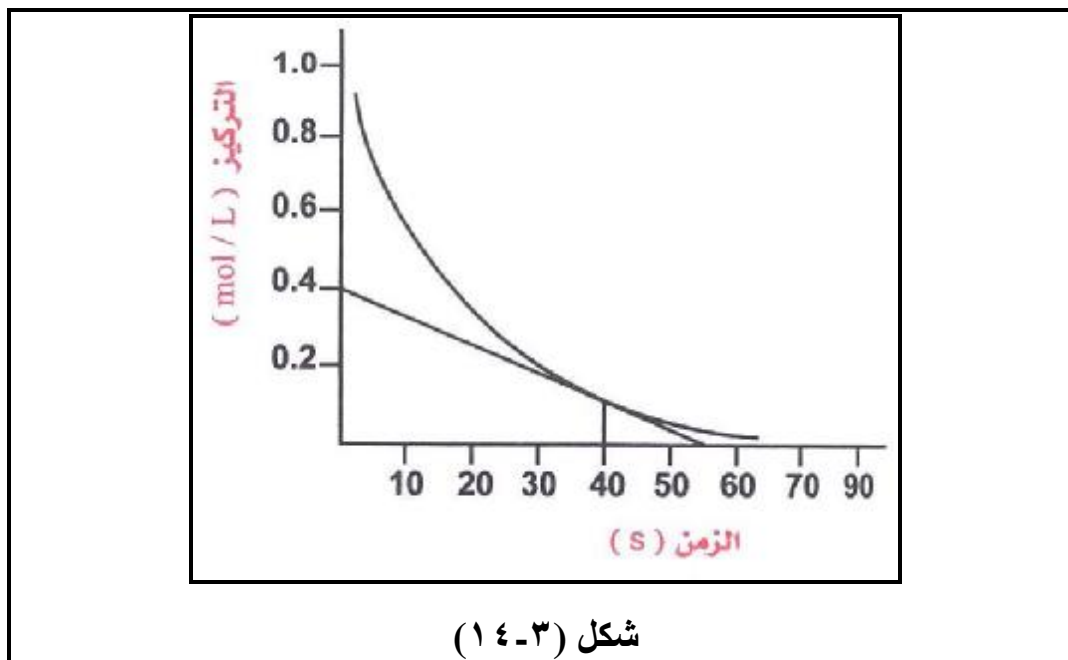
شكل (٣-١٣)

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{rate} = -\frac{0.7 - 0}{0 - 40} = -\frac{(0.7)}{(-40)} = 0.0175 \text{ molar s}^{-1}$$

نوجد السرعة اللحظية عند الثانية (40) كما في الشكل (٣-٤).



$$\text{rate} = -\frac{0.4 - 0}{0 - 54} = -\frac{(0.4)}{(-54)} = 0.0074 \text{ molar s}^{-1}$$

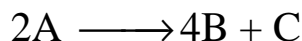
نلاحظ أن السرعة اللحظية عند الثانية (40) أقل من السرعة عند الثانية (20) وهذا يدل على أن سرعة التفاعل تقل مع مرور الزمن.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٤)

إذا كان لديك المعلومات الآتية عن التفاعل :



Time (min.)	0	10	20	30	40	50
[A], mol/L	1.000	0.800	0.667	0.571	0.500	0.444
[B], mol/L	0.000	0.400	0.667	0.858	1.000	1.113

أ) أرسم منحنى التركيز والزمن لكل من (A) و (B) على أن يكون الزمن ممثلاً على محور السينات.

ب) من المنحنى احسب سرعة اختفاء المادة (A) وسرعة تكوين المادة (B) عند الزمن (25) دقيقة وعند الزمن (40) دقيقة، ثم قارن بين سرعة اختفاء المادة (A) وسرعة تكوين المادة (B).

ج) احسب سرعة تكوين المادة (C) عند الزمن (25) دقيقة والزمن (40) دقيقة.

جواب فقرة (ب) :

at 25 min :

$$-\frac{d[A]}{dt} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

at 40 min :

$$-\frac{d[A]}{dt} = 7.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 1.35 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

(ج)

at 25 min :

$$\frac{d[C]}{dt} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1},$$

at 40 min :

$$\frac{d[C]}{dt} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : الطريقة التكاملية

يقوم قياس تركيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند زمن ما في نظام مغلق على تقنيتين رئيسيتين هما :

(أ) تقنية القياس المرحلي :

وتتلخص هذه الطريقة بأخذ عينات متساوية عند زمن معين من التفاعل ومن ثم تقدير التغير في التركيز، ويتوجب في هذه الطريقة إيقاف التفاعل في العينة إما بالتبريد أو بإحدى الطرق الكيميائية.

(ب) تقنية القياس المستمر :

وتعتمد هذه الطريقة على تغير إحدى الخواص الفيزيائية مع التركيز أو مع الزمن حيث يقاس تغير إحدى هذه الخواص بشكل مستمر داخل التفاعل دون التعرض الى محتويات التفاعل وتعتبر هذه التقنية أقل عناءً من الأولى.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

(أ) تقنية القياس المرحلي

طرق تتضمن أخذ عينة من مخلوط التفاعل للتحليل

Sampling Method

- تتضمن هذه الطرق أخذ عينة من مخلوط التفاعل عند زمن معين ويلى ذلك تبريد العينة أو إضافة المزيد من المذيب (أو بإحدى الطرق الكيميائية) لكي نوقف التفاعل في العينة المأخوذة من المخلوط ويتم إجراء التحليل لأحد المتفاعلات أو واحد من النواتج بالطريقة المناسبة من أجل تقدير التغير في التركيز.
- ويتم تكرار هذه العملية على فترات زمنية متباعدة.
- وإذا احتوى خليط التفاعل على غازات أو مذيب متطاير يتم التفاعل في أنبوبة مغلقة ويمكن أن يتم إجراء التفاعل عند درجات حرارة عالية، وتوضع المتفاعلات في الأنبوبة، ثم تغلق الأنبوبة عند درجة حرارة الغرفة وتسخن الأنبوبة وبسرعة الى أن نصل الى درجة حرارة التفاعل المطلوبة.
- وبعد زمن معين تؤخذ الأنبوبة وتبرد لإيقاف سريان التفاعل.
- تكسر الأنبوبة وتؤخذ العينة ويجرى تحليلها بالطريقة المناسبة.

س) اشرح بإيجاز طرق أخذ عينة من مخلوط التفاعل لقياس سرعة التفاعل.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

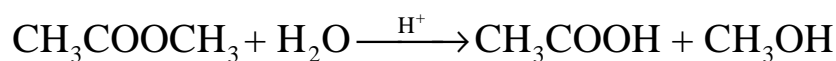
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

طرق تحليل العينة

تستخدم الطرق التالية لتحليل العينة المتفاعلة :

(١) طريقة المعايرة

- يدرس بهذه الطريقة على سبيل المثال تميؤ خلات الميثيل المحفز وذلك طبقاً للتفاعل التالي :



- عندما يتم هذا التفاعل في وجود زيادة من حمض مخفف فإنه يكون أحادي الرتبة، وتعتمد سرعة التفاعل في هذه الحالة على تركيز الإستر فقط دون الماء. ويسمى التفاعل في هذه الحالة "أحادي الرتبة الكاذب". ويعطى معدل التفاعل بالعلاقة التالية :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

ويكون (k) ثابت السرعة النوعي لتفاعل أحادي الرتبة الكاذب.

- يخلط خلات الميثيل مع زيادة من حمض الهيدروكلوريك المخفف في ورق مزود بأنبوبة تحتوي على الجير الصودي وذلك للتخلص من غاز ثاني أكسيد الكربون من الجو.
- تؤخذ عينات صغيرة من مخلوط التفاعل عند الأزمنة المختلفة وتخفف بسرعة وذلك لإيقاف التفاعل.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- تعابير هذه العينات مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم معلوم العيارية باستخدام الفينول فتالين كدليل معايرة وذلك لقياس تركيز حمض الخليك المنفرد.
- والتركيز الابتدائي "a" للإستر يعبر عنه بالقيمة $(V_{\infty} - V_0)$ حيث :
 (V_{∞}) : هي حجم القلوي المأخوذ عند تمام التفاعل
 (V_0) : هو حجم القلوي المقابل لحمض (HCl) المخفف فقط.
- ويكون التغير في تركيز الإستر عند زمن قدره (t) والمقابل للقيمة $(a - x)$ في المعادلة التكاملية للسرعة ويكافئ القيمة $(V_{\infty} - V_t)$ حيث (V_t) هي حجم القلوي عند زمن قدره (t) .
- ويحسب ثابت سرعة التفاعل أحادي الرتبة من العلاقة التالية :

$$k t = 2.303 \log \left(\frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \right)$$

أو

$$k t = 2.303 \log \left(\frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \right)$$

$$\frac{k}{2.303} t = \log (V_{\infty} - V_0) - \log (V_{\infty} - V_t)$$

$$\Rightarrow \log (V_{\infty} - V_t) = -\frac{k}{2.303} t + \log (V_{\infty} - V_0)$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن حساب قيمة (k) من العلاقة البيانية المرسومة بين كل من $\log(V_{\infty} - V_t)$ على محور الصادات، والزمن (t) على محور السينات، ويكون ميل المنحنى هو $(-k/2.303)$.

مثال (٣-٥)

في تجربة لتميؤ خلات الميثيل في زيادة من حمض (HCl) تركيزه $(0.05 \text{ mol dm}^{-3})$ عند (25°C) . أخذت عينات من مخلوط التفاعل وتمت معايرتها ضد محلول هيدروكسيد الصوديوم معلوم التركيز. وكان حجم القلوي اللازم عند مختلف الأزمنة كالتالي :

t/min	0	21	75	119	∞
V/cm ³	24.4	25.8	29.3	31.7	47.2

أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة، ثم احسب قيمة (k).

الحل

يتم عمل الجدول التالي باستخدام البيانات المعطاة في السؤال :

$(V_{\infty} = 47.2)$				
t/min	0	21	75	119
V_t/cm^3	24.4	25.8	29.3	31.7
$(V_{\infty} - V_t)$	22.8	21.4	17.9	15.5
$\log(V_{\infty} - V_t)$	1.358	1.330	1.253	1.190

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبرسم العلاقة التي تمثل المعادلة

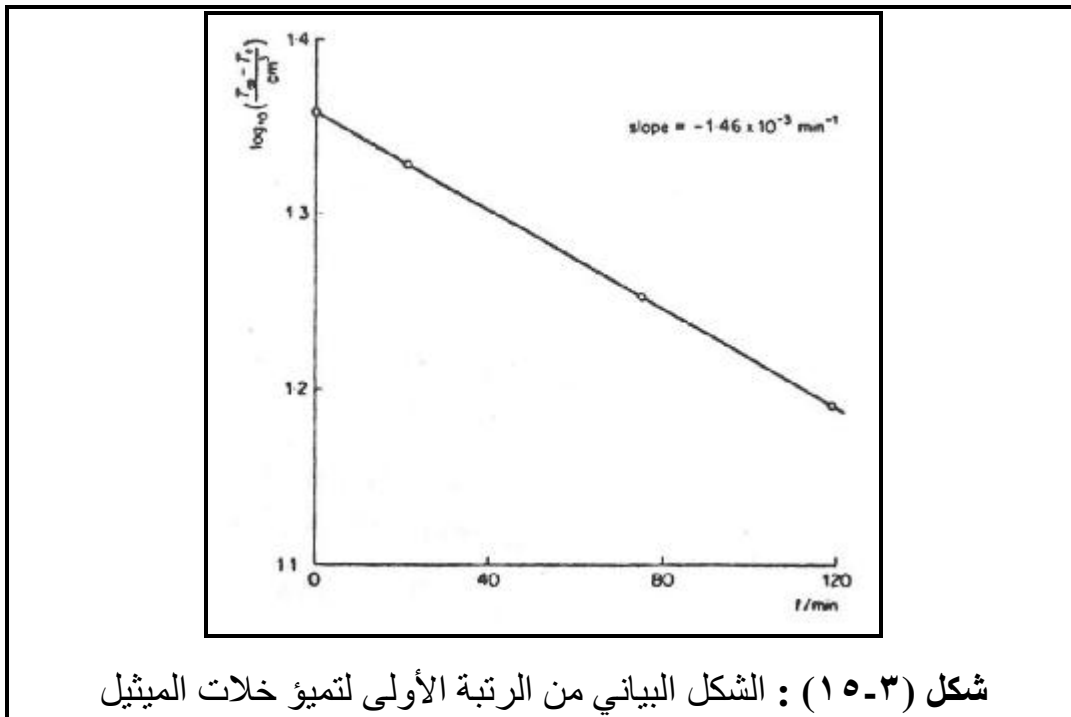
$$\log(V_{\infty} - V_t) \text{ بتمثيل } \left(\log(V_{\infty} - V_t) = -\frac{k}{2.303}t + \log(V_{\infty} - V_0) \right)$$

والزمن (t) كما في الشكل (١٥-٣) نحصل على خط مستقيم. وبذلك يحقق التفاعل معادلة تفاعل الرتبة الأولى ويكون ميل الخط المستقيم هو :

$$\text{slope} = \frac{-k}{2.303} = -1.46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

ومنه يتم حساب قيمة (k) :

$$k = 3.36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۶-۳)

في تجربة أكسدة يوديد البوتاسيوم باستخدام بيرسلفات البوتاسيوم في وجود زيادة من اليوديد أمكن تتبع خط سير التفاعل بأخذ عينات من وسط التفاعل عند مختلف الأزمنة وتم معايرة اليود المنطلق بمحلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم المعلوم العيارية، وأمكن الحصول على النتائج التالية عند (25 °C) :

time/min	0	5	10	15	20	25	30	∞
titre/cm ₃	0.00	5.80	9.80	12.60	14.50	15.80	16.80	18.80

[illegible]

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٧)

في تميؤ نيتروبنزوات الإيثيل باستخدام محلول من هيدروكسيد الصوديوم عند (25 °C) وذلك بمعايرة الهيدروكسيد عند أزمنة مختلفة لحمض الهيدروكلوريك تركيزه (0.01 mol dm⁻³).

Time/min.	95	140	222	334	805
(titre × 10 ³)/cm ³	9.3	9.0	8.5	7.9	6.1

فإذا كان التركيز الابتدائي لكلا المتفاعلين هو (0.01 mol dm⁻³)

(أ) أثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة

(ب) احسب ثابت السرعة النوعي للتفاعل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

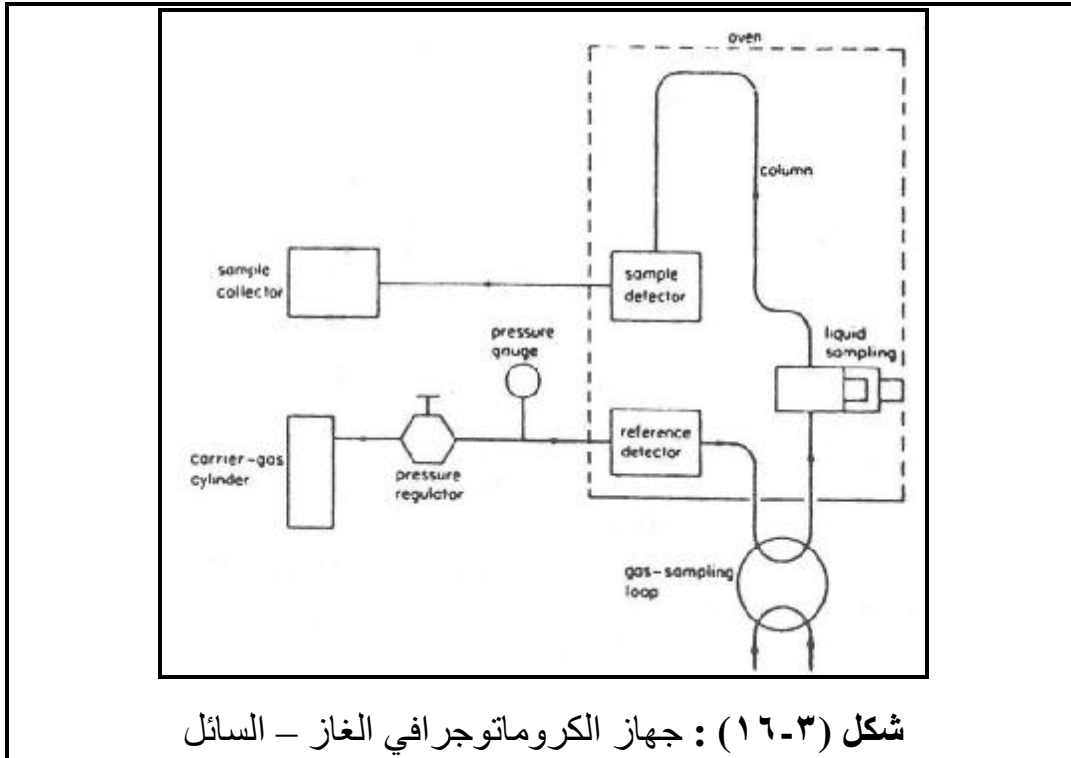
.....

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٢) طريقة الكروماتوجرافي الغازي

- ويمكن استخدام هذه التقنية لدراسة الكيناتيكية في العديد من التفاعلات في الأوساط الغازية المتجانسة. ويكون هذا التحليل ذو حساسية خاصة ويستخدم لتحليل عدد كبير من المركبات الكيميائية بطريقة تلقائية.
- ويمكن باستخدام الكروماتوجرافيا الغازي – الصلب أو الغازي – السائل أن تجري تحليلاً للنواتج في التفاعلات المعقدة.
- والحساب الكمي للناتج من التفاعل يمكننا من حساب السرعات للخطوات المنفردة.
- ويوجد بالرسم (شكل ٣-١٦) تخطيطاً للجهاز المستخدم في تحليل عينات من النواتج.



س) أكتب نبذة عن تقنية الكروماتوجرافي الغازي.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٨)

تمت دراسة تحلل ثنائي سايكلوبنتاديين في الطور السائل باستخدام تقنية الغاز الكروماتوغرافي وتم الحصول على النتائج التالية :

time, s	524	620	752	876	1188	1452
Concentration (c) = (a - x)	1.85	2.04	2.34	2.70	3.83	5.28

ما رتبة التفاعل، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل عد درجة حرارة (190 °C)؟

الحل

نفرض أن التفاعل من الرتبة الأولى ويتبع العلاقة :

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

ويصعب حساب قيمة (k) من خلال المعادلات عند أزمنة مختلفة بسبب أن التركيز الابتدائي (a) عند الزمن (t = 0) غير معطى. لكن بتحويل المعادلة الى الصورة الخطية :

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$kt = \ln a - \ln(a - x)$$

$$\Rightarrow \ln(a - x) = -kt + \ln a$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبرسم العلاقة $(\ln(a - x) = -kt + \ln a)$ بتمثيل $\ln(a - x)$ على محور الصادات، مقابل الزمن (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-k)$. وبعمل الجدول التالي :

time, s	524	620	752	876	1188	1452
Concentration (c) = (a - x)	1.85	2.04	2.34	2.70	3.83	5.28
Ln (a - x)	0.615	0.713	0.850	0.993	1.348	1.664

الرسم البياني :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

من الرسم البياني فإن الميل =

وبالتالي فإن ثابت سرعة التفاعل (k) يساوي :

$$\text{slope} = -k$$

$$k = -\text{slope}$$

$$k = -(\dots\dots\dots)$$

$$k = \dots\dots\dots$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٩)

Cyclopropane isomerizes into propene when heated to (500 °C) in the gas phase. The extent of conversion for various initial pressures has been followed by gas chromatography by allowing the reaction to proceed for a time with various initial pressures :

P_o , torr	200	200	400	400	600	600
t/s	100	200	100	200	100	200
P, torr	186	173	373	347	559	520

Where (P_o) is the initial pressure and (P) is the final pressure of cyclopropane.

What are the order and rate constant for the reaction under these conditions?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٣) طريقة السبكتروسكوبي، الكتلة السبكترومترية :

- تستخدم هذه الطريقة في الأنظمة الإنسيابية حيث يتم قياس تركيز المتفاعلات أو النواتج في نفس وعاء التفاعل وفي أثناء سير التفاعل.
- وفي التجارب الكيناتيكية المعروفة يتم تحليل الخليط وذلك باستخدام الأشعة تحت الحمراء أو الأشعة فوق البنفسجية في جهاز السبكتروسكوبي أو السبكتروسكوبي الكتلي، وبخاصة إذا توصل الجهاز بجهاز الكروماتوجرافيا الغازي.

ب) تقنية القياس المستمر

الطريقة المستمرة (Continuous Methods)

في كثير من الطرق الكيناتيكية المتاحة تقاس الخاصية الفيزيائية للتفاعل عند مختلف الأزمنة في أثناء سريان التفاعل. وفي هذه الطريقة لا يتم إحداث اضطراب لمخلوط التفاعل، وذلك بأخذ عينات وقياسها خارج وسط التفاعل. ويعطى التفاعل الفرصة الكافية لإتمامه.

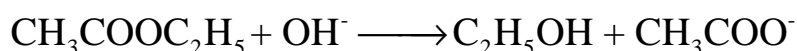
الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وتستخدم التقنيات التالية في الطريقة المستمرة :

(١) طريقة التوصيل الكهربائي :

- تستخدم طريقة التوصيل الكهربائي لدراسة التفاعلات التي تشتمل على أيونات مثل : أيونات الهيدروجين (H^+)، والهيدروكسيد (OH^-) والتي تتميز بارتفاع قيم التوصيل الأيوني لها.
- وفي المحلول المخفف يمكن إحلال الأيون بآخر ذي توصيل أيوني مختلف، ويتناسب ذلك مع معدل التغير في تركيز الأيونات المتفاعلة.
- فعلى سبيل المثال يكون التميؤ القلوي للإستر كالتالي :



وتقل توصيلية المحلول حيث تحل أيونات الخلات (المنخفضة التوصيل) محل أيونات الهيدروكسيد (ذات التوصيل عالي القيمة) ويكون التفاعل ثنائي الرتبة، وذلك لتركيزات ابتدائية متساوية لكلا المتفاعلين (a)، وتكتب معادلة السرعة في الصورة التالية :

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a - x} \right)$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبفرض أن :

(K_0) هي التوصيل الابتدائي للمحلول،

(K_t) : التوصيل بعد زمن قدره (t) ،

(K_∞) : هي التوصيل عندما يتم التفاعل لنهايته.

• وحيث أن النقص في التركيز (x) في زمن قدره (t) يتناسب مع

القيمة $(\Lambda_0 - \Lambda_t)$

• ويكون التركيز $(a - x)$ عند زمن قدره (t) متناسباً مع القيمة

$(\Lambda_t - \Lambda_\infty)$

ونحصل بذلك على المعادلة التالية :

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{\Lambda_t - \Lambda_\infty} \right)$$

وبإعادة الترتيب للعلاقة $\left(k = \frac{1}{at} \left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{\Lambda_t - \Lambda_\infty} \right) \right)$ نحصل على :

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{\Lambda_t - \Lambda_\infty} \right)$$

$$\Lambda_0 - \Lambda_t = k a t (\Lambda_t - \Lambda_\infty)$$

$$\left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{t} \right) = k a (\Lambda_t - \Lambda_\infty)$$

$$\frac{1}{k a} \left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{t} \right) = (\Lambda_t - \Lambda_\infty)$$

$$(\Lambda_t - \Lambda_\infty) = \frac{1}{k a} \left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{t} \right)$$

$$\Rightarrow \Lambda_t = \frac{1}{k a} \left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{t} \right) + \Lambda_\infty$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

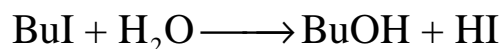
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبرسم العلاقة بين (Λ_t) و $\left(\frac{\Lambda_o - \Lambda_t}{t}\right)$ نحصل على خط مستقيم يكون ميل المنحنى هو $(1/k_a)$ وهذه هي قيمة $(t_{0.5})$ فترة نصف العمر للتفاعل.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۳-۱۰)

في تميؤ يوديد البيوتاييل الثالثي كان التفاعل أحادي الرتبة عند (26 °C) ويتبع المعادلة التالية:



قيست توصيلية المحلول على فترات زمنية مختلفة ووجدت كما يلي :

time/min (10 ⁶ x)	0	2	4	6	8	10	17	22	28	
Conductivity ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	5.5	13.0	20.0	26.0	31.0	36.0	46.0	51.5	56.0	65.0

احسب ثابت السرعة للفاعل.

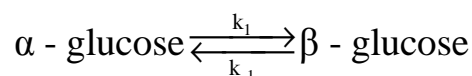
This image shows a full page of white paper with horizontal dashed lines, typical of primary school handwriting practice paper. The lines are evenly spaced and run across the entire width of the page. There are no margins, text, or other markings present.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٢) طريقة الانحراف الضوئي

تستخدم هذه الطريقة للمواد ذات النشاط الضوئي عند تحول الجلوكوز من النوع (α) الى النوع (β) وذلك باستخدام عوامل مساعدة حامضية أو قاعدية حيث يكون التفاعل أحادي الرتبة وذلك تبعاً للمعادلة التالية :



وتقاس زاوية الانحراف (α) باستخدام جهاز البولاريمتر عند مختلف الأزمنة وذلك لمدة نصف ساعة. ويمكن حساب ثابت السرعة من العلاقة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right)$$

حيث : $k = k_1 + k_{-1}$

و x_e , x هي تركيزات (β - glucose) عند زمن قدره (t) ، وعند الإتزان، على الترتيب.

وإذا كانت (α_0) هي زاوية الانحراف الابتدائية، (α_∞) هي زاوية

الانحراف النهائية، (α_t) هي زاوية الانحراف عند زمن قدره (t) ،

فإن :

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

(xe) تتناسب مع $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$

أما $(x_e - x)$ فتتناسب مع $(\alpha_t - \alpha_\infty)$.

وتأخذ المعادلة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \right)$ الصورة التالية :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)$$

وبترتيب العلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) \right)$:

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)$$

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)$$

$$\frac{kt}{2.303} = \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)$$

$$\frac{kt}{2.303} = \log(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \log(\alpha_t - \alpha_\infty)$$

$$\Rightarrow \log(\alpha_t - \alpha_\infty) = - \left(\frac{k}{2.303} \right) t + \log(\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

وبرسم العلاقة بين $(\log(\alpha_t - \alpha_\infty))$ والزمن (t) يكون ميل الخط

المستقيم هو $(-k/2.303)$ ومنه يمكن حساب ثابت السرعة (k).

س) تكلم بإيجاز عن طريقة الانحراف الضوئي لتعيين سرعة التفاعل.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۳-۱۱)

زاوية الانحراف الضوئي في عملية تحول (α) جلوكوز الى (β) جلوكوز عند (20°C) هي كالتالى :

$\alpha/\text{degrees}$	20.26	18.92	16.82	15.22	14.06	13.18	10.60
time/min	10	20	40	60	80	100	Equilibrium

(أ) أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة،

(ب) احسب قيم ثابتي السرعة (k_{-1}, k_1) .

[illegible]

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-١٢)

Sucrose is readily hydrolysed to glucose and fructose in acidic solution. The hydrolysis is often monitored by measuring the angle of rotation of plane-polarized light passing through the solution. From the angle of rotation the concentration of sucrose can be determined. An experimental on the hydrolysis of sucrose in (0.5 M) HCl(aq) produced the following data :

t, min.	0	14	39	60	80	110	140	170	210
[sucrose] mol L ⁻¹	0.316	0.300	0.274	0.256	0.238	0.211	0.190	0.170	0.146

Determine the rate constant of the reaction and the average lifetime of a sucrose molecule.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

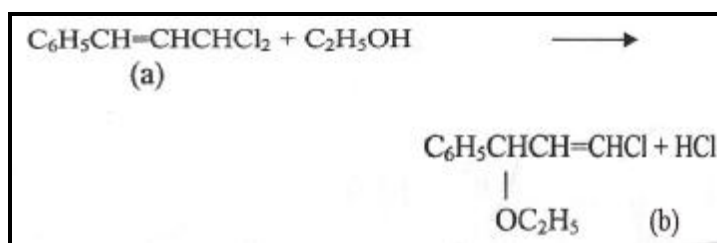
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٣) طريقة قياس طيف الإمتصاص (الطريقة السبكتروفوتومترية) :

إذا كان المحلول محل الدراسة ينطبق عليه قانون بير (Beer) فإن امتصاص المتفاعل أو الناتج للضوء يعتبر مقياس للتركيز. فإذا اخترنا منطقة من طيف الإمتصاص يعبر عن الإمتصاص فيها عن مركب واحد من مخلوط التفاعل فيمكن تتبع التفاعل بقياس الإمتصاص عند طول موجي معين ويكون دالة للزمن.

والمثال على ذلك هو تفاعل : كلوريد السينامال مع الإيثانول لينتج

١- كلورو- ٣- إيثوكس - ٣- فينيل - ١- بروبين :



المتفاعل (a) يمتص عند طول موجي (260 nm) أما الناتج (b) فلا يمتص عند هذا الطول الموجي. ومن ذلك تقاس سرعة التفاعل من قياس التغير في الإمتصاص (A) مع الزمن (t). فإذا فرضنا أن :

- الامتصاص يكون (A_0) في بداية التفاعل
- ويكون (A_t) عند زمن قدره (t)
- فتكون (A_0) مقابلة للتركيز الابتدائي للمتفاعل (a)

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- و (A_t) تقابل تركيز المتفاعل $(a - x)$ عند زمن قدره (t) .
وحيث أن زيادة من الإيثانول هي التي تستعمل في هذا التفاعل،
يكون التفاعل أحادي الرتبة وتنطبق عليه المعادلة التكاملية
للتفاعلات أحادية الرتبة وهي :

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{A_o}{A_t} \right)$$

وبترتيب العلاقة $\left(kt = 2.303 \log \left(\frac{A_o}{A_t} \right) \right)$:

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{A_o}{A_t} \right)$$

$$\frac{kt}{2.303} = \log A_o - \log A_t$$

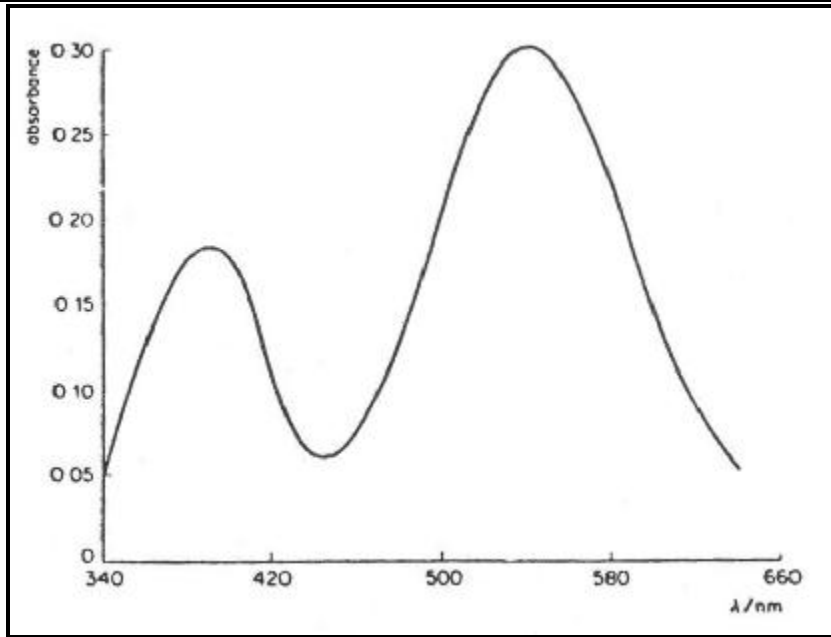
$$\Rightarrow \log A_t = \left(-\frac{k}{2.303} \right) t + \log A_o$$

- وبرسم العلاقة بين $(\log A_t)$ والزمن (t) يكون ميل الخط
المستقيم الذي نحصل عليه هو $(-k/2.303)$ ومنها يمكن حساب
 (k) (ثابت السرعة النوعي للتفاعل).

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- وعندما يحتوي مخلوط التفاعل على صنفين شكل (٣-١٧) يمتصان الضوء فإنه من الصعوبة بمكان اختيار طول موجي مناسب للقياس.



شكل (٣-١٧) : العلاقة بين الإمتصاص والطول الموجي لمترابك الكروم (III) مع EDTA

- ففي عملية الأزمنة والتي يتحول فيها مركب بس إيثيلين داي أمين ثنائي كلورو الكوبلت (III) من السيس الى الترانس في وجود الميثانول تعتبر تفاعلاً أحادي الرتبة وكلا المركبين يمتصان في منطقة الضوء المنظور. ويقاس امتصاص المخلوط المتفاعل (A_t) كدالة للزمن، وتعطي القيمة (A_∞) عند تمام التحول الى الأيزومر ترانس. والفرق ($A_t - A_\infty$) يقابل تركيز

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الأيزومر سيس عند أي وقت (t). وتعطي معادلة الرتبة الأولى في الصورة التالية :

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right)$$

حيث (A₀) هي الامتصاص عند زمن قدره (zero)، لذا تكون المعادلة في الصورة التالية عند استخدام الرسم البياني لحساب قيمة (k).

$$\begin{aligned} kt &= 2.303 \log \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right) \\ \left(\frac{k}{2.303} \right) t &= \log \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right) \\ \left(\frac{k}{2.303} \right) t &= \log \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right) \\ \left(\frac{k}{2.303} \right) t &= \log (A_0 - A_\infty) - \log (A_t - A_\infty) \\ \Rightarrow \log (A_t - A_\infty) &= \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log (A_0 - A_\infty) \end{aligned}$$

برسم علاقة بين $\log (A_t - A_\infty)$ والزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-k/2.303)$ ومنها يمكن حساب قيمة لثابت (k).

س) أكتب نبذة عن طريقة قياس طيف الإمتصاص لتعيين سرعة التفاعل.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-١٣)

إن معدل سرعة تفاعل ما يمكن تتبعه من امتصاصية المحلول في أوقات مختلفة :

Time, min	0	18	57	130	240	337	398
الامتصاصية absorbance	1.39	1.26	1.03	0.706	0.398	0.251	0.180

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى ثم احسب ثابت السرعة، وفارضاً أنه يمكن تطبيق معادلة بيير – لامبرت على هذا المحلول.

الحل

بفرض أن التفاعل من الرتبة الأولى، وإن معادلة الرتبة الأولى هي :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

ومن قانون بيير – لامبرت يبين أن الإمتصاصية تتناسب مع التركيز :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{A_0}{A}$$

$$\frac{k t}{2.303} = \log \frac{A_0}{A}$$

$$\frac{k t}{2.303} = \log A_0 - \log A$$

$$\log A = \log A_0 - \frac{k t}{2.303}$$

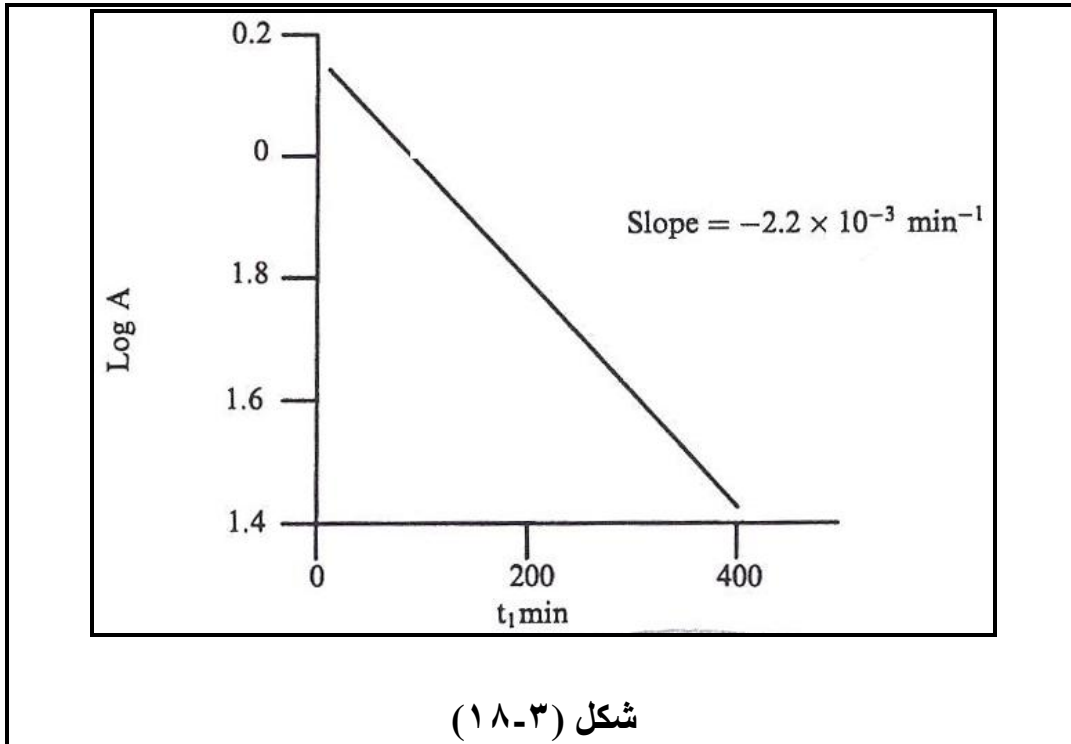
$$\Rightarrow \log A = -\left(\frac{k}{2.303}\right)t + \log A_0$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ويرسم العلاقة $\left(\log A = -\left(\frac{k}{2.303}\right)t + \log A_0 \right)$ بين $(\log A)$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله $(-k/2.303)$ ، ويمكن تمثيل الجدول التالي ليساعد على هذا الرسم البياني بالشكل (٣-١٨) :

$A_0 = 1.39$							
Time, min	0	18	57	130	240	337	398
الامتصاصية (A) absorbance	1.39	1.26	1.03	0.706	0.398	0.251	0.180
log A	0.1430	0.100	0.0128	- 0.151	- 0.400	- 0.600	- 0.745



وبما أن المنحنى هو خط مستقيم، أي أن التفاعل من الرتبة الأولى

وميله : $(\text{slope} = -2.2 \times 10^{-3})$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل (k) كما يلي :

$$\text{slope} = \frac{-k}{2.303}$$

$$k = \text{slope} (-2.303)$$

$$k = (-2.2 \times 10^{-3}) \times (-2.303)$$

$$k = 5.07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k = 8.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٣-٤)

في التجربة التي تشتمل على تحول
cis-bioethylenediaminedichloro cobalt(III) chloride
من السيس الى الترانس كان معدل اختفاء قمة الامتصاص عند
(540) نانومتر كدالة للزمن كما يلي:

time/min.	0	20	47	107	140	∞
Absorbance	0.119	0.108	0.096	0.081	0.060	0.005

أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة، ثم احسب فترة نصف العمر للتفاعل.

الحل

إذا كان التفاعل أحادي الرتبة فإنه تنطبق عليه المعادلة التكاملية
للتفاعلات أحادية الرتبة :

$$\log(A_t - A_{\infty}) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log(A_0 - A_{\infty})$$

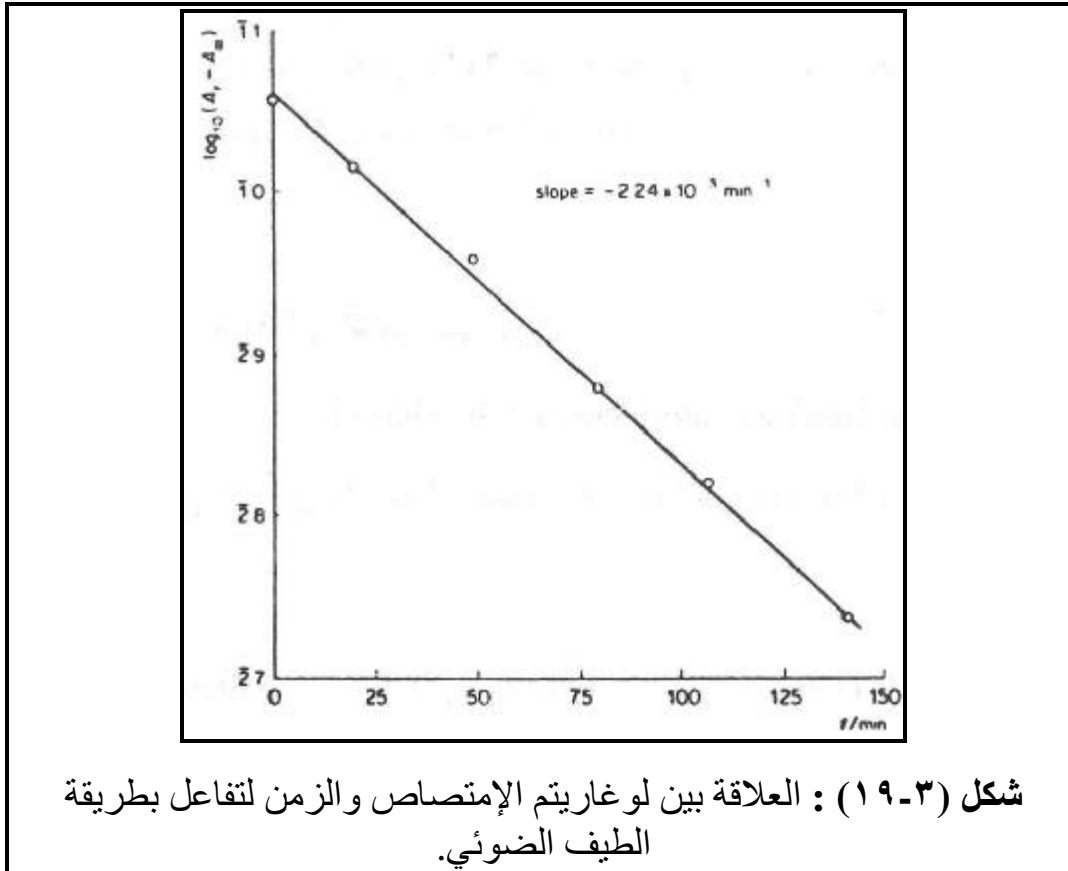
الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبعمل الجدول اللازم :

$(A_{\infty} = 0.005)$					
time/min.	0	20	47	107	140
(A_t)	0.119	0.108	0.096	0.081	0.060
$(A_t - A_{\infty})$	0.114	0.103	0.091	0.076	0.055
$\log(A_t - A_{\infty})$	- 0.9431	- 0.9872	- 1.041	- 1.1192	- 1.2596

وبرسم العلاقة بين $\log(A_t - A_{\infty})$ والزمن (t) نحصل على خط مستقيم كما هو موضح بالشكل (٣-١٩).



وهذا يدل على أن التفاعل أحادي الرتبة.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ويكون ميل الخط المستقيم هو :

$$\text{slope} = - \frac{k}{2.303} = 2.24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k = 5.16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

ولحساب زمن نصف العمر :

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{5.16 \times 10^{-3}} = 134 \text{ min.}$$

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۳-۵)

وَأَعطت النتائج التالية للإمتصاصية كدالة للزمن :

time, min	0	20	40	70	100	120	150	200	∞
absorbance	0.378	0.329	0.295	0.246	0.204	0.178	0.148	0.107	0.006

احسب ثابت سرعة التفاعل.

الجواب

$$k = 1.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$$

الحل

This image shows a full page of white paper with horizontal dashed lines, typical of primary school handwriting practice paper. The lines are evenly spaced and run across the entire width of the page. There are no margins, text, or other markings present.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۳-۶)

تم تتبع سرعة التفاعل وذلك من قياس الإمتصاص للمحلول عند مختلف الأزمنة :

Time/min	0	18	57	130	240	337	398
Absorbance	2.19	2.06	1.83	1.506	1.198	1.051	0.980

على اعتبار أن المحلول يخضع لقانون لامبرت وبير. أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة ثم احسب ثابت السرعة.

This image shows a single sheet of white paper with horizontal dotted lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, providing a guide for handwriting practice. There are no margins, text, or other markings on the paper.

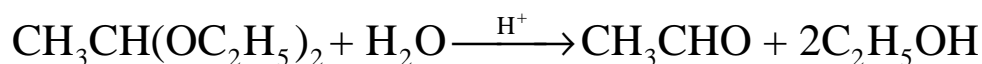
الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٤) طريقة استخدام الديلاتوميتر (طريقة التغير في الحجم)

إذا كان التفاعل الكيميائي مصحوباً بتغير في الحجم، فإن التغير في الحجم يتناسب مباشرة مع سرعة التفاعل.

- ففي تميؤ الأسيتال المحفز بالحمض وفي وجود زيادة من الماء :



- والزيادة الملحوظة في الحجم نتيجة لحدوث التفاعل تقاس بجهاز

"الديلاتوميتر" وهو عبارة عن وعاء توضع فيه الأصناف

المتفاعلة ويتصل بالوعاء أنبوبة شعيرية دقيقة مزودة بمقياس

مدرج. والتغير في مستوى السائل في الأنبوبة الشعيرية

المصاحب للتفاعل يتم قراءته باستخدام "كاتيتوميتر". ومنها

يمكن قياس التغير في الحجم.

- إذا كان الحجم الابتدائي (V_0) والحجم النهائي (V_∞) والحجم

عند زمن (t) هو (V_t)، فإن معادلة السرعة للتفاعل أحادي

الرتبة تكون :

$$\log(V_\infty - V_t) = \left(- \frac{k}{2.303} \right) t + \log(V_\infty - V_0)$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- برسم العلاقة بين $\log(V_{\infty} - V_t)$ على محور الصادات مقابل الزمن (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-k/2.303)$.

س) اشرح طريقة استخدام الديلاتوميتر لتعيين سرعة التفاعل.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۳-۱۷)

في تفاعل الكحول ثنائي الأستيتون مع القلوي أعطى التفاعل تغيراً في الحجم الذي قيس بالكاثيتومتر في أثناء سير التفاعل وذلك عند تفاعل (5 %) ثنائي أستيتون بالحجم وذلك باستخدام محلول القلوي تركيزه (2 mol/dm^3) .

احسب رتبة التفاعل وثابت السرعة للتفاعل من النتائج التالية :

Time/s	0	24.4	35.0	48.0	64.8	75.8	89.4	106.6	133.4	183.6	∞
Cathetometer	8.0	20.0	24.0	28.0	32.0	34.0	36.0	38.0	40.0	42.0	43.3

[illegible]

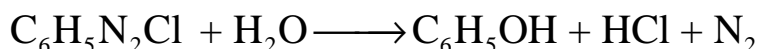
الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٥) طريقة الغاز المتصاعد

تستخدم هذه الطريقة إذا كان التفاعل يحدث في المحلول السائل وكان أحد النواتج من الصنف الغازي.

فمثلاً ينحل كلوريد ديازوبنزين في محلول مائي عند درجة حرارة الغرفة وينطلق غاز النيتروجين تبعاً للمعادلة التالية :



وفي وجود زيادة من الماء يعتبر التفاعل أحادي الرتبة. وتنطبق عليه معادلة التفاعل أحادي الرتبة، أي :

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

• فإذا كان حجم غاز النيتروجين المتصاعد عند نهاية التفاعل هو (V_∞)

• والحجم المنطلق عند زمن قدره (t) هو (V_t) ،

• وحيث أن (a) تقابل (V_∞) ،

• و x تقابل (V_t) تصير العلاقة كالتالي :

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} \right)$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبترتيب العلاقة : $\left(kt = 2.303 \log \left(\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \right) \right)$

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \right)$$

$$\left(\frac{k}{2.303} \right) t = \log V_{\infty} - \log (V_{\infty} - V_t)$$

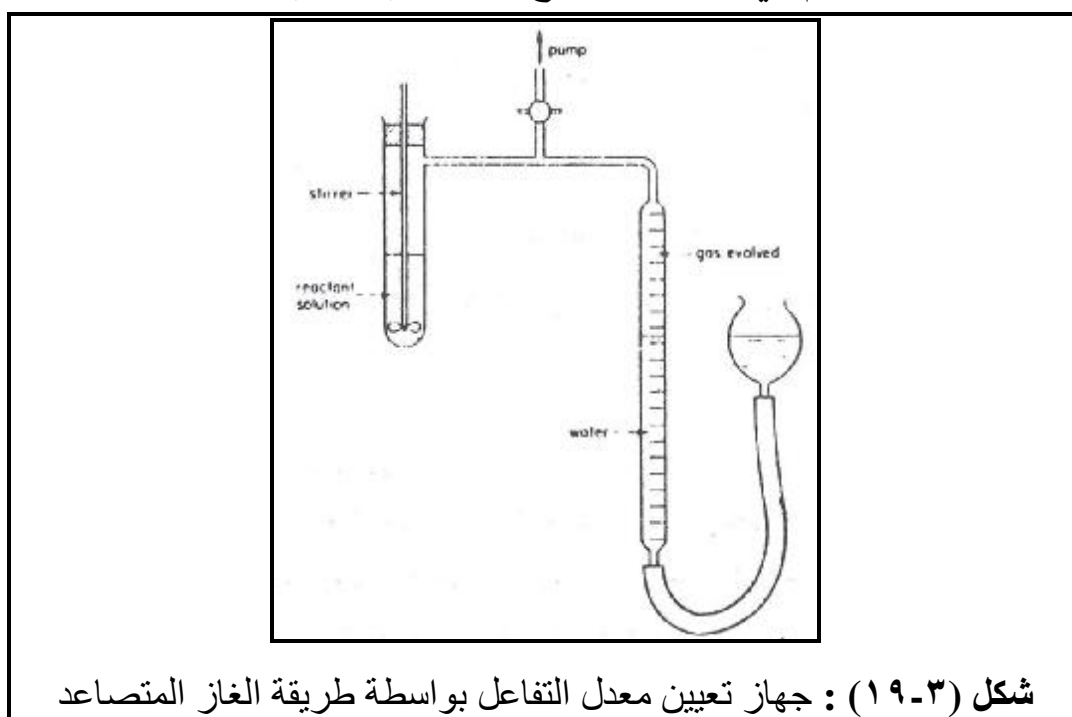
$$\Rightarrow \log (V_{\infty} - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log V_{\infty}$$

وبرسم العلاقة $\left(\log (V_{\infty} - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log V_{\infty} \right)$ وذلك بتمثيل

$\log (V_{\infty} - V_t)$ على محور الصادات، والزمن (t) على محور السينات،

نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-k/2.303)$.

والجهاز المستخدم في القياس موضح بالشكل (٣-١٩)



الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- حيث يوضع المتفاعل في وعاء التفاعل
- ويوضع الوعاء في ثرموستات عند درجة حرارة التجربة،
- ويحل الغاز المتصاعد محل الماء في سحاحة الغاز.
- وحجم الغاز المتصاعد يقاس عند أزمنة مختلفة.
- والحجم (V_{∞}) نحصل عليه بغمر وعاء التفاعل في الماء الساخن إلى أن يتوقف تصاعد الغاز.
- ويبرد الوعاء حتى الوصول الى درجة حرارة التجربة، ويقاس حجم الغاز عندئذ.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-١٨)

القراءات التالية أخذت عند انحلال كلوريد ديازوبنزين في المحلول عند (50 °C) :

Time/min.	6	9	12	14	18	22	26	∞
N ₂ evolved/cm ³	19.3	26.0	32.6	36.0	41.3	45.0	48.4	58.3

احسب رتبة التفاعل وثابت السرعة وفترة نصف عمر التفاعل.

الحل

إذا كان التفاعل أحادي الرتبة فستنطبق عليه معادلة السرعة للرتبة الأحادية :

$$\log(V_{\infty} - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log V_{\infty}$$

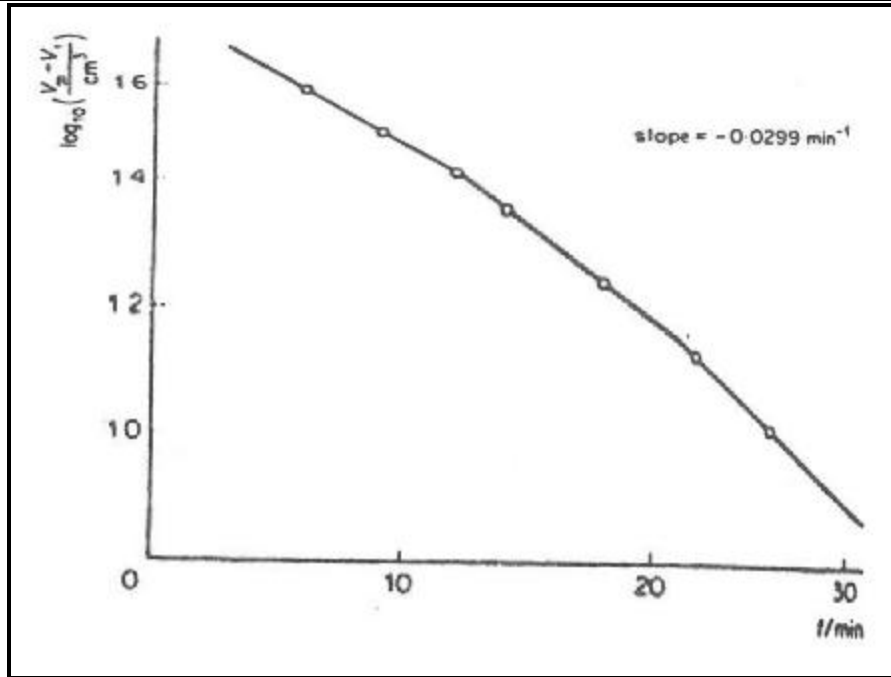
وبعمل الجدول اللازم :

(a = V _∞ = 58.3 cm ³)							
t/min.	6	9	12	14	18	22	26
x = V _t /cm ³	19.3	26.0	32.6	36.0	41.3	45.0	48.4
(a - x) = (V _∞ - V _t) cm ³	39.0	32.3	25.7	22.3	17.0	13.3	9.9
log[(V _∞ - V _t) cm ³]	1.592	1.509	1.410	1.348	1.230	1.124	0.996

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبرسم العلاقة $\left(\log(V_{\infty} - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log V_{\infty} \right)$ بيانياً وذلك بتمثيل $(\log(V_{\infty} - V_t))$ على محور الصادات مقابل الزمن (t) على محور السينات كما في الشكل (٣-٢٠).



شكل (٣-٢٠) : العلاقة البيانية لتفاعل تحلل كلوريد ديازوبنزين (تفاعل من الرتبة الأولى).

نحصل على خط مستقيم ويكون التفاعل بذلك أحادي الرتبة.

ويكون ميل الخط المستقيم هو :

$$\text{slope} = -\frac{k}{2.303} = -0.0299 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0.0689 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 1.15 \times 10^{-3}$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وفترة نصف العمر :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{0.0689}$$

$$t_{1/2} = 10.06 \text{ min}$$

$$t_{1/2} = 603.6 \text{ s}$$

مثال (٣-١٩)

النتائج التالية توضح تحلل (N_2O_5) في (CCl_4) المائي عند ($48^\circ C$). وضح أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى وفقاً للمعطيات التالية :

Time (min.)	10	15	20	25	∞
Volume of O_2 (cm^3)	6.3	8.95	11.4	13.5	34.75

الحل

من الممكن حساب تركيز (N_2O_5) وذلك بمعرفة الحجم وعدد المولات المتحللة في الزمن المعطى، ولكن هذا يتطلب عمليات حسابية ليست ضرورية حيث أن تركيز (N_2O_5) الابتدائي $[A]_0$ هو دالة للكمية الكلية لغاز الأكسجين المتصاعد في ($t = \infty$)، والحجم المتصاعد في الوقت (t_x) هو دالة للتغير في التركيز وبذلك يصبح من الممكن أن تستبدل النسبة $\left(\frac{a}{a-x}\right)$ في معادلة الرتبة الأولى

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

بالنسبة $\left(\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \right)$ والجدول التالي يوضح قيم (k) المحسوبة باستعمال المعادلة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \right)$$

$(V_{\infty} = 34.75 \text{ cm}^3)$				
t/min.	10	15	20	25
V_t / cm^3	6.3	8.95	11.4	13.5
$(V_{\infty} - V_t) \text{ cm}^3$	28.45	25.80	23.35	21.25
$\left(\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \right)$	1.221	1.347	1.488	1.635
$\log \left(\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \right)$	0.0869	0.1293	0.1727	0.2136
$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \right)$	0.020	0.020	0.020	0.020

من الجدول السابق نلاحظ أن قيمة (k) ثابتة خلال مدة التفاعل، مما يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۳-۲۰)

في تجربة التميؤ الحفزي لفوق أكسيد الهيدروجين (15 cm^3) باستخدام الفضة الغروية، انطلق حجم من الأكسجين قدره (6.18 cm^3) عند معدل الضغط ودرجة الحرارة، وكان حجم الأكسجين المجموع خلال فترة من الزمن قدره (t) كالتالي :

time/min	2	4	6	8	14	∞
Volume O ₂ /cm ³	1.24	2.36	3.36	3.98	5.23	6.18

احسب رتبة التفاعل وثابت السرعة.

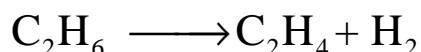
This image shows a single page of white paper with horizontal blue or grey ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, leaving small gaps between them. There are no margins, text, or other markings on the paper.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

التفاعلات في الأوساط الغازية (قياس التغير في الضغط)

- في التفاعلات التي يكون فيها كل من المتفاعلات والنواتج من صنف واحد وهو الصنف الغازي، يقاس التغير في الضغط الكلي للنظام عند حجم ثابت.
- وهذه الطريقة تنطبق فقط على التفاعلات المصحوبة بزيادة أو نقص في عدد الجزيئات أثناء التفاعل.
- ويقاس التغير في الضغط بمقياس المانومتر بمقياس لولبي.
- ويوجد مقياس للضغط ينتج إشارات كهربائية ويتصل بسجل يعطي الرسم المباشر بين الضغط – الزمن.
- والانحلال الحراري لغاز الإيثان والذي يتم عند درجة حرارة (856 K) يعتبر من التفاعلات أحادية الرتبة طبقاً للمعادلة التالية :

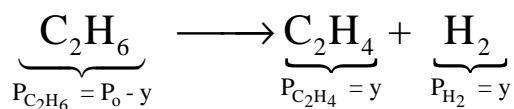


- ويمكن قياس سرعة التفاعل وذلك بأخذ عينات صغيرة من مخلوط التفاعل وذلك لقياس تركيز الإيثان والهيدروجين باستخدام جهاز الكروماتوجرافيا (الغاز – الصلب) كما بينا سابقاً.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- ويمكن تتبع خط سير التفاعل بتتبع الزيادة في الضغط الكلي للنظام مع الزمن، حيث ينحل جزيء واحد معطياً جزيئين من النواتج.
- وفي كل التفاعلات الحادثة في الأصناف الغازية المقاسة بهذه التقنية لا بد من إيجاد العلاقة بين الضغط الجزئي للمتفاعل (والذي يقل مع الزمن) والضغط الكلي (الذي يزيد مع الزمن في هذا المثال).
- نفرض أن (P_0) هو الضغط الابتدائي، وهذا يقابل ضغط الإيثان عند زمن قدره $(t = 0)$
- ونفرض أن "y" تمثل النقص في ضغط الإيثان عند زمن قدره (t) .
- وعليه، وعند زمن قدره (t) تكون الضغوط الجزئية للتفاعل والنواتج هي :



ويكون الضغط الكلي (P) عند زمن (t) هو :

$$P = P_{C_2H_6} + P_{C_2H_4} + P_{H_2}$$

$$P = P_0 - y + y + y$$

$$P = P_0 + y$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

لذا فإن :

$$P = P_{C_2H_6} + P_{C_2H_4} + P_{H_2}$$

$$P = P_0 - x + x + y$$

$$y = P - P_0$$

- ويكون الضغط الجزئي للإيثان ($P_{C_2H_6}$) عند زمن (t) هو :

$$P_{C_2H_6} = P_0 - (P - P_0)$$

$$P_{C_2H_6} = 2P_0 - P$$

- وللتفاعل أحادي الرتبة حيث معادلة السرعة تكون :

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

- وحيث أن التركيز الابتدائي "a" يقابل الضغط الابتدائي " P_0 "

- و ($a - x$) تقابل ($2P_0 - P$)

- فإنه يمكن تعيين (k) من المعادلة التالية :

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

$$\Rightarrow k t = 2.303 \log \left(\frac{P_0}{2P_0 - P} \right)$$

$$: \left(k t = 2.303 \log \left(\frac{P_0}{2P_0 - P} \right) \right) \text{ وبترتيب العلاقة}$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$k t = 2.303 \log \left(\frac{P_o}{2P_o - P} \right)$$

$$\frac{k t}{2.303} = \log P_o - \log (2P_o - P)$$

$$\Rightarrow \log (2P_o - P) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log P_o$$

وبرسم العلاقة $\left(\log (2P_o - P) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log P_o \right)$ بتمثيل القيم

$\log (2P_o - P)$ على محور الصادات، مقابل الزمن (t) على محور

السينات، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-k/2.303)$.

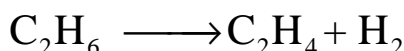
ويعتمد شكل العلاقة بين الضغط الجزئي للمتفاعل والضغط الكلي

على استوكيومترية التفاعل. ويكون من المهم اشتقاق هذه العلاقة.

مثال (٣-٢١)

التغيرات في الضغط الكلي P (عند ثبوت الحجم) مع الزمن للتفاعل

الأحادي الرتبة التالي :



عند $(856 K)$ كانت كالتالي :

t/s	0	29	50	64	84	114	134
P/torr	384	390	394	396	400	405	408

احسب ثابت السرعة للتفاعل عند درجة الحرارة المذكورة.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

تنطبق على التفاعل السابق معادلة السرعة للارتفاعات أحادية الرتبة التي تؤول الى :

$$\log(2P_0 - P) = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log P_0$$

وبعمل الجدول اللازم :

$(P_0 = 384 \text{ torr}), (2P_0 = 2 \times 384 = 768 \text{ torr})$							
t/s	0	29	50	64	84	114	134
P/torr	384	390	394	396	400	405	408
$(2P_0 - P)$	384	378	374	372	368	363	360
$\log(2P_0 - P)$	2.584	2.577	2.573	2.571	2.566	2.560	2.556

وبرسم العلاقة بين $\log(2P_0 - P)$ مقابل الزمن (t) كما في الشكل (٣-٢١)

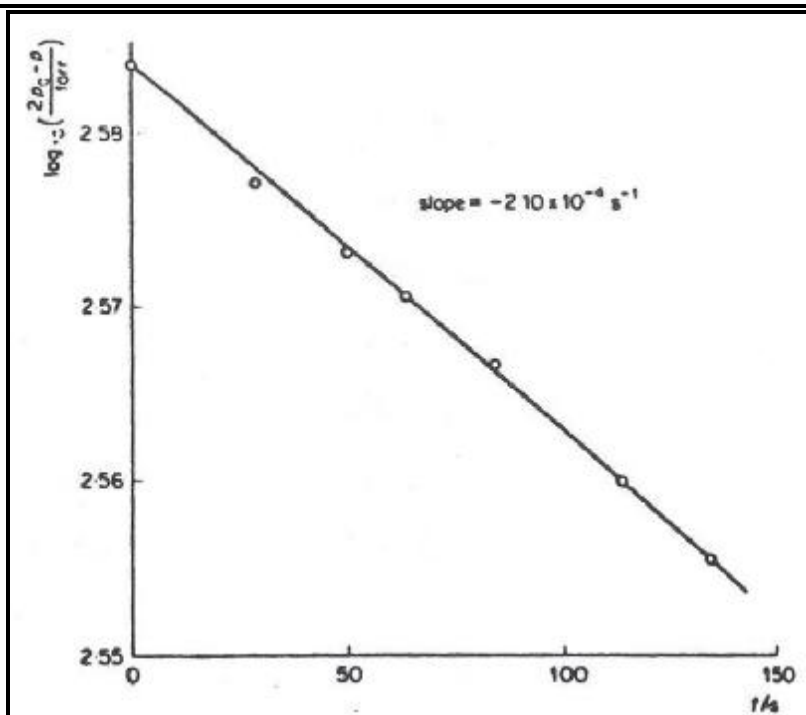
نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-k/2.303)$.

$$\text{slope} = \frac{-k}{2.303} = -2.10 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 4.84 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

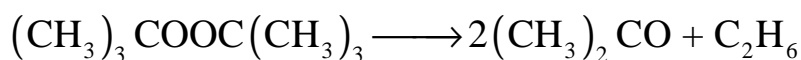
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣-٢١) : العلاقة البيانية للتحلل الحراري للإيثان عند (856 K)
First – order plot for the thermal decomposition of ethane at 856 K

مثال (٣-٢٢)

في درجة حرارة (155 °C) فإن التحلل لمادة (ثنائي ثلاثي بيوتيل بيروكسيد (dit-butyl peroxide) هو من الرتبة الأولى :



والجدول التالي يبين تغير الضغط الكلي المحسوب في حجم ثابت مع الزمن.

Time, min	0	3	6	9	12	15	18	21
P, torr	169.3	189.2	207.1	224.4	240.2	255.0	269.7	282.6

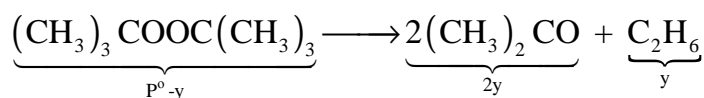
احسب ثابت سرعة التفاعل.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

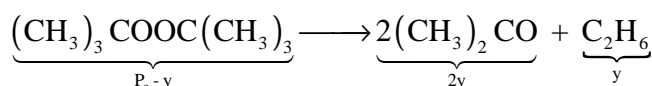
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

وفقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية فإنه في أي زمن فإن الضغط الكلي (P) يمثل للتفاعل :



كما يلي :



$$P = P_{(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3} + P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} + P_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$P = (P_0 - y) + 2y + y$$

$$P = P_0 - y + 2y + y$$

$$P = P_0 + 2y$$

$$y = \frac{P - P_0}{2}$$

وبالتالي فإن ضغط $P_{(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3}$ يساوي :

$$P_{(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3} = P_0 - y$$

$$P_{(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3} = P_0 - \left(\frac{P - P_0}{2} \right)$$

$$P_{(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3} = \frac{2P_0 - P + P_0}{2}$$

$$P_{(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3} = \frac{3P_0 - P}{2} = (a - x)$$

وقيمة (a) في تفاعل الرتبة الأولى تتناسب مع (P_0) (وهي قيمة الضغط الابتدائي عند الزمن $(t = 0)$ و التركيز المتبقي عند الزمن

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$(t) \text{ وهو } (a - x) \text{ يكافؤه كما سبق } \left((a - x) = P_{(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3} = \frac{3P_0 - P}{2} \right)$$

وبالتالي فإن قانون الرتبة الأولى تؤول الى :

$$kt = 2.303 \log \frac{a}{a - x}$$

$$kt = 2.303 \log \frac{P_0}{\left(\frac{3P_0 - P}{2} \right)}$$

$$\Rightarrow k t = 2.303 \log \left(\frac{2P_0}{3P_0 - P} \right)$$

وبترتيب العلاقة الأخيرة $\left(k t = 2.303 \log \left(\frac{2P_0}{3P_0 - P} \right) \right)$ لتأخذ معادلة خط

مستقيم نحصل على :

$$k t = 2.303 \log \left(\frac{2P_0}{3P_0 - P} \right)$$

$$\frac{k t}{2.303} = \log \left(\frac{2P_0}{3P_0 - P} \right)$$

$$\frac{k t}{2.303} = \log 2P_0 - \log (3P_0 - P)$$

$$\Rightarrow \log (3P_0 - P) = \left(-\frac{k}{2.303} \right) t + \log 2P_0$$

وبتمثيل العلاقة $\left(\log (3P_0 - P) = \left(-\frac{k}{2.303} \right) t + \log 2P_0 \right)$ برسم

$(\log (3P_0 - P))$ مقابل الزمن (t) يعطي خطاً مستقيماً ميله

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

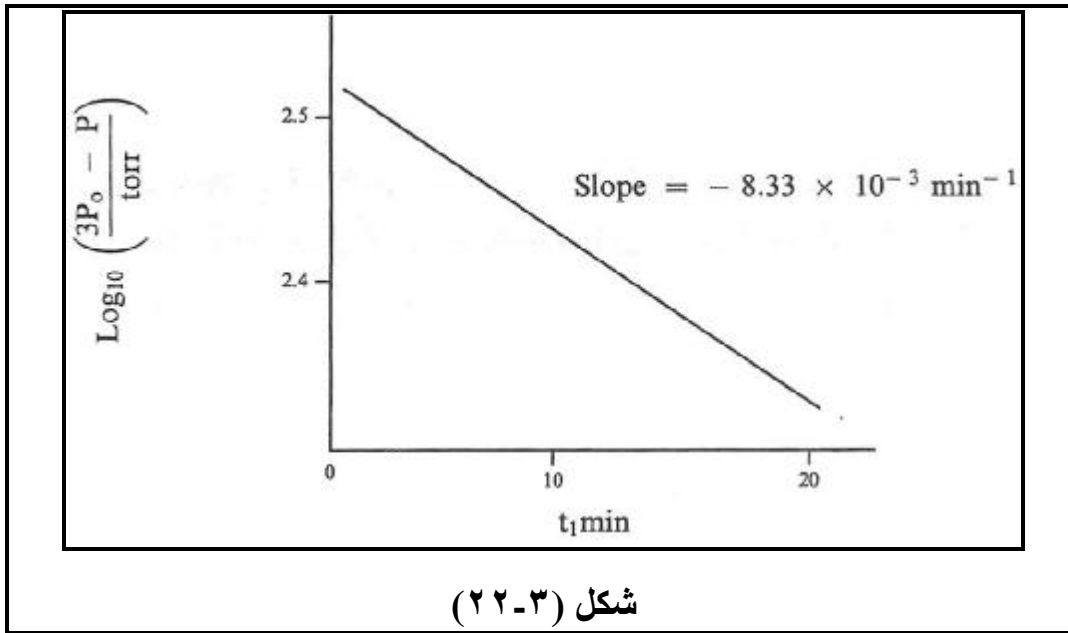
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

(- k/2.303). ويمكن الإستفادة من الجدول التالي في عمل الرسم

البياني :

$P_0 = 169.3 \text{ torr}$								
Time, min	0	3	6	9	12	15	18	21
P, torr	169.3	189.2	207.1	224.4	240.2	255.0	269.7	282.6
$(3P_0 - P)$	338.6	318.7	300.8	283.5	267.7	252.9	238.2	225.3
$\log(3P_0 - P) \times 10$	2.530	2.503	2.478	2.453	2.428	2.403	2.377	2.353

والرسم البياني له بالشكل (٢٢-٣).



من الرسم بالشكل (٢٢-٣) فإن :

$$\text{slope} = - 8.33 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{slope} = - k/2.303$$

$$k = (- 8.33 \times 10^{-3}) \times (- 2.303)$$

$$k = 1.92 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

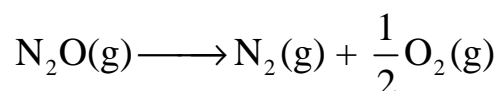
$$k = 3.20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٢٣)

عند درجة حرارة (858 K) فإن تحلل أكسيد النيتروز الى نيتروجين وأكسجين يتبع معادلات الرتبة الأولى.



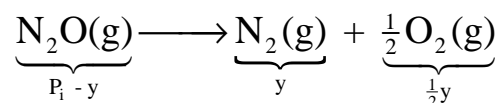
ولقد تم قياس الضغط المسلط خلال عمليات التحلل في حجم ثابت قد تم قياسه في أزمان مختلفة (t) كما يلي :

Time, hour	0	26.5	62.6
P (kg/cm ²)	37.43	41.54	45.59

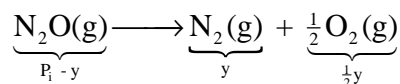
احسب فترة نصف العمر لهذا التحلل حسابياً وبيانياً.

الحل

من معادلة تحلل أكسيد النيتروز :



فإن الضغط الكلي (P) وفقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية هو :



$$P = P_{\text{N}_2\text{O}} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2}$$

$$P = (P_i - y) + y + \frac{1}{2}y$$

$$P = P_i - y + y + \frac{1}{2}y$$

$$P = P_i + \frac{1}{2}y$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}y = P - P_i$$

$$y = 2P - 2P_i$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإن قيمة $(P_i - y)$ تساوي :

$$P_i - y = P_i - (2P - 2P_i) = P_i - 2P + 2P_i = 3P_i - 2P$$

وهذه القيمة تعبر عن ضغط أكسيد النيتروز عند زمن (t) أي أنها تكافئ $(a - x)$.

وبتطبيق قانون الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a - x} \right) \right)$ والذي يؤول الى العلاقة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_i}{3P_i - 2P} \right)$$

$$\Rightarrow \log \left(\frac{P_i}{3P_i - 2P} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t$$

والعلاقة $\log \left(\frac{P_i}{3P_i - 2P} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t$ هي علاقة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله يساوي $(k/2.303)$.

ولتمثيل العلاقة السابقة نملاً الجدول التالي :

$P_i = 37.43 \text{ kg/cm}^2$			
time, hour	0	26.5	62.6
$P \text{ (kg/cm}^2\text{)}$	$P_i = 37.43$	$P = 41.54$	$P = 45.59$
$\left(\frac{P_i}{3P_i - 2P} \right)$		1.28141	1.77309
$\log \left(\frac{P_i}{3P_i - 2P} \right)$		0.10769	0.24873
$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_i}{3P_i - 2P} \right)$		9.36×10^{-3}	9.15×10^{-3}

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

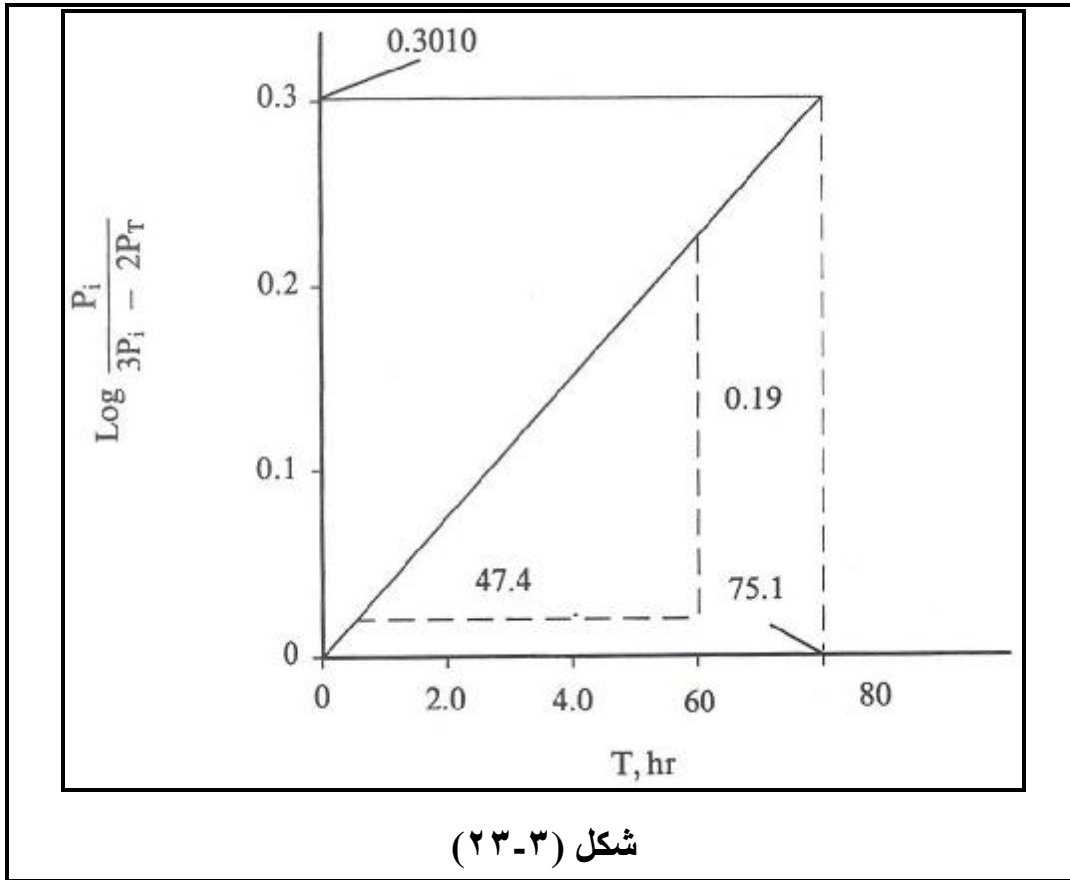
$$k = \frac{(9.36 + 9.15) \times 10^{-3}}{2} = 9.255 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{9.255 \times 10^{-3}} = 74.88 \text{ h} \approx 75.0 \text{ h}$$

ويرسم العلاقة بين $\log\left(\frac{P_i}{3P_i - 2P_T}\right)$ والزمن (t) فإننا نحصل على

الشكل (٢٣-٣) التالي :



الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

إن ميل الخط المستقيم هو :

$$\text{slope} = \frac{0.19}{47.4} = 4.01 \times 10^{-3}$$

$$\text{slope} = \frac{k}{2.303}$$

$$k = 2.303 \times \text{slope}$$

$$k = 2.303 \times 4.01 \times 10^{-3}$$

$$k = 9.235 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

ولتفاعلات الرتبة الأولى :

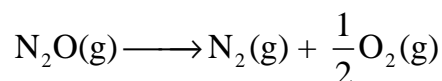
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{9.235 \times 10^{-3}}$$

$$t_{1/2} = 75.041 \text{ h}$$

مثال (٣-٢٤)

في درجة (585 °C)، فإن أكسيد النيتروز يتحلل إلى أكسجين ونيتروجين ويخضع لتفاعلات الرتبة الأحادية :



وإن الضغط الناتج أثناء عملية التحلل عند حجم ثابت وفي أزمنة مختلفة كما يلي :

time, hour	0	26.5	42.0	62.6	75.0
P, mmHg	374.3	415.4	435.0	455.9	468.5

احسب ثابت السرعة بيانياً.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

من رسم العلاقة بين $\log(3P_i - 2P)$ مقابل الزمن (t) فإن $(k = 2.56 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1})$.

طريقة الحل

This image shows a full page of white paper with horizontal dotted lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, providing a guide for handwriting practice. There are no margins, text, or other markings on the page.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۳-۲۵)

إن تحلل أكسيد النيتروز (N_2O_5) الى (N_2) و (O_2) عند درجة حرارة (858 K) يتبع تفاعلات الرتبة الأحادية. وأن تغير الضغط أثناء عملية التحلل والتي تتم في حجم ثابت في أزمنة مختلفة كما يلي :

time, h	0	26	62.6
P kg/cm ²	0.43	41.5437	45.59

احسب فترة نصف العمر للتفاعل.

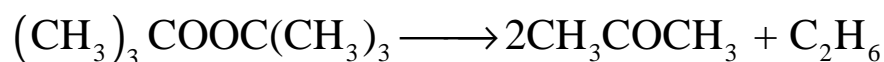
الجواب :

$$t_{1/2} = 75.1 \text{ h}$$

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۳-۲۶)

في الإنحلال في الوسط الغازي لثنائي بيروكسيد البيوتائل الثالثي في تفاعل أحادي الرتبة الموضح بالمعادلة التالية :



دونت النتائج التالية للضغط الكلي المقاس (P) عند ثبوت الحجم عند 147 °C عند مختلف الأزمنة :

t/min.	0	6	10	14	22	30	38	46
P/torr.	179.5	198.6	210.5	221.2	242.3	262.1	280.1	297.1

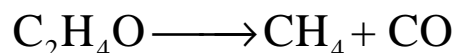
احسب ثابت السرعة للفاعل.

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۳-۲۷)

يتحلل أكسيد الإيثيلين عند (687 K) وفقاً للتفاعل التالي :



فإذا أعطيت النتائج التالية :

Total pressure (P)/torr	116.5	122.6	125.7	128.7	133.2	141.4
Time/min	0	5	7	9	12	18

أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة، واحسب ثابت السرعة للتفاعل.

[illegible]

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

الطرق التجريبية الأساسية لقياس سرعة التفاعل

لكي نقيس سرعة التفاعل معملياً في نظام مغلق يجب علينا تثبيت درجة حرارة التفاعل وقياسها بدقة لكونها أحد العوامل المؤثرة مباشرة على سرعة التفاعل وكذلك قياس سرعة الزمن. يقوم قياس تركيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند زمن ما في نظام مغلق على تقنيتين رئيسيتين هما :

أ) تقنية القياس المرحلي :

تتلخص هذه الطريقة بأخذ عينات متساوية عند زمن معين من التفاعل ومن ثم تقدير التغير في التركيز، ويتوجب في هذه الطريقة إيقاف التفاعل في العينة إما بالتبريد أو بإحدى الطرق الكيميائية.

ب) تقنية القياس المستمر

تعتمد هذه الطريقة على تغير إحدى الخواص الفيزيائية بشكل مستمر داخل التفاعل دون التعرض إلى محتويات التفاعل وتعتبر هذه التقنية أقل عناءً من الأولى.

وعن طريق هاتين التقنيتين ابتكر العلماء طرق عديدة منها :

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

(١) قياس التركيز مع الزمن

تعتمد هذه الطريقة على تقنية القياس المرحلي ويجب في هذه الطريقة قياس التركيز الابتدائي ($t = 0$) ثم أخذ عينة وإيقاف التفاعل عند أزمنة مختلفة ثم قياس التركيز، ويعتمد هذا القياس للتركيز على درجة حرارة التفاعل كما يلي :

أ) عند درجة حرارة منخفضة أو قريبة من درجة حرارة الغرفة

تسخن المتفاعلات كل في وعاء منفصل قبل الخلط عند درجة الحرارة المطلوبة.

- تخلط المتفاعلات بسرعة وتؤخذ عينة بعد الخلط مباشرة مع تشغيل ساعة الإيقاف ثم يوقف التفاعل في العينة وتمثل هذه العملية التركيز الابتدائي أي ($t = 0$).

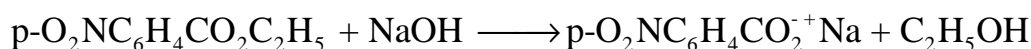
- يكون إيقاف تفاعلات درجة الحرارة المنخفضة أو القريبة من درجة حرارة الغرفة كيميائياً، فمثلاً للتفاعلات المحفزة قاعدياً نستخدم كمية عيارية من حمض لإيقاف التفاعل والعكس صحيح،
- بعد ذلك تؤخذ عينات عند أزمنة معلومة ليوقف التفاعل ثم يقاس التركيز بإحدى الطرق التقليدية مثل المعايرة كما في المثال التالي:

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

قياس سرعة تفاعل بارا- نيتروبنزوات مع هيدروكسيد الصوديوم

يتم هذا التفاعل في الأسيتون عند درجة حرارة (15.5 °C) كما في المعادلة التالية :



- يعتبر هذا التفاعل سريع جداً (نصف العمر له 4.1 min) لذا لا يمكن أخذ عينات عند أزمنة مختلفة ثم يوقف بعدها التفاعل بالحمض،
- لذا تحضر العينات مسبقاً وذلك بوضع (5 ml) محلول من أسيتون – هيدروكسيد الصوديوم (تركيز القاعدة فيه تساوي 0.1 M) في أنبوب مغلق رقيق الجدار ثم يوضع في أنبوب أكبر يحتوي على 0.5 ml من بارا- نيتروبنزوات تركيزها (0.1 M)
- توضع الأنابيب في حمام مائي عند درجة حرارة (15.5 °C) وتترك حتى تصل الى درجة الحمام المائي
- ثم يكسر الأنبوب الداخلي ويخلط الخليط
- ثم يوقف التفاعل عند الزمن المطلوب وذلك بإضافة كمية معلومة من الحمض
- ثم تعابير كمية الحمض الزائدة بقاعدة.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

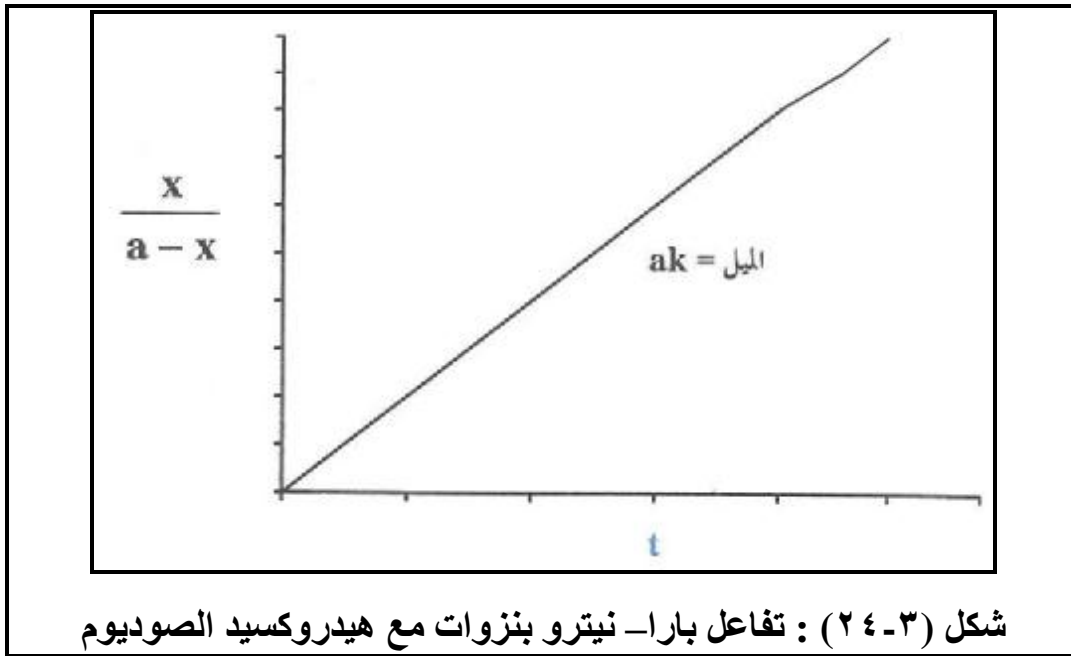
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- تكرر العملية عند أزمنة مختلفة لهذا التفاعل من الرتبة الثانية كما في الجدول التالي :

t(s)	[NaOH] = a - x	$\frac{x}{a - x}$	K _{cale}
0	0.0500	0.000	0.0000
120	0.0335	0.492	0.0819
180	0.0291	0.718	0.0796
240	0.0256	0.953	0.0794
330	0.0209	1.381	0.0839
530	0.0155	2.226	0.0840
600	0.0148	2.378	0.0792

نقص التركيز الابتدائي إلى النصف لأن الحجم زاد الضعف بعد الخلط.

إذا رسمنا $\left(\frac{x}{a - x}\right)$ بالنسبة للزمن (t) نحصل على الشكل (٣-٢٤).



الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبمقارنة قيمة (k) الناتجة بيانياً مع القيمة الناتجة حسابياً بالجدول والناتجة عن تطبيق المعادلة :

$$k = \frac{x}{a(a-x)t}$$

نجد أن التفاعل حقيقية من الرتبة الثانية.

ب) عند درجة حرارة عالية :

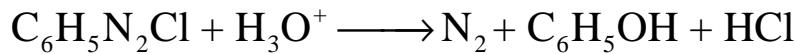
- تحضر المتفاعلات وتخلط في دورق حجمي حيث يكون تركيزهما هو التركيز الابتدائي ($t = 0$)
- ثم تنقل كميات معلومة (عينات) إلى أنابيب تغلق حرارياً وذلك لتفادي تبخر المذيب
- ثم توضع جميع العينات في حمام مائي عند درجة الحرارة المطلوبة
- وعند الزمن المطلوب تسحب العينة ويوقف التفاعل عن طريق التبريد عادة بغمس الأنبوب في محلول من الثلج والأسيتون (-78°C) ثم يقاس التركيز بإحدى الطرق التقليدية.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

(٢) طريقة قياس تغير الضغط

- تتعتمد هذه الطريقة على تقنية القياس المستمر وتمثل هذه الطريقة المثلى للتفاعلات التي ينتج عنها أو يستهلك فيها غازات مثل :



حيث يقاس ضغط (N_2) الناتج بالمانومتر مع الزمن حسب الجدول التالي :

time (min)	P(cmHg)	($P_\infty - P$) cmHg	($\ln P_\infty - P$)
0	0	22.62	1.3545
4	2.15	20.47	1.3111
12	5.89	16.73	1.2235
20	9.00	13.62	1.1342
28	11.52	11.10	1.0453
40	14.47	8.15	0.9112
50	16.28	6.34	0.8021
68	18.60	4.02	0.6042
∞	22.62	---	---

- يعتبر هذا التفاعل من الرتبة الأولى حيث وحدات (k) هي مقلوب الزمن لذا أمكن استخدام وحدة الضغط لقياس التركيز :

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

- وحيث أن (P) تتناسب مع (a) لتفاعلات الدرجة الأولى لذا فإن :

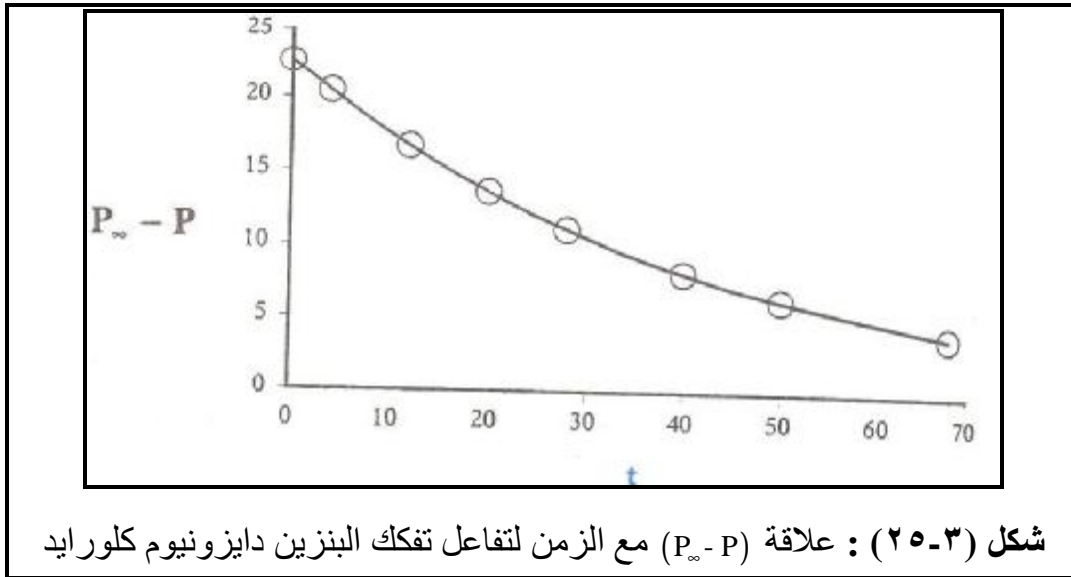
$$P_\infty - P = (a - x)$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

- و برسم العلاقة بين $\ln(P_{\infty} - P)$ والزمن كما في الشكل (٣-٢٥) يمكننا قياس ميل مماس المنحنى عند 20 min :

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{d(a - x)}{dt} = -\frac{10.1}{30} = -0.337 \text{ cmHg. min}^{-1}$$



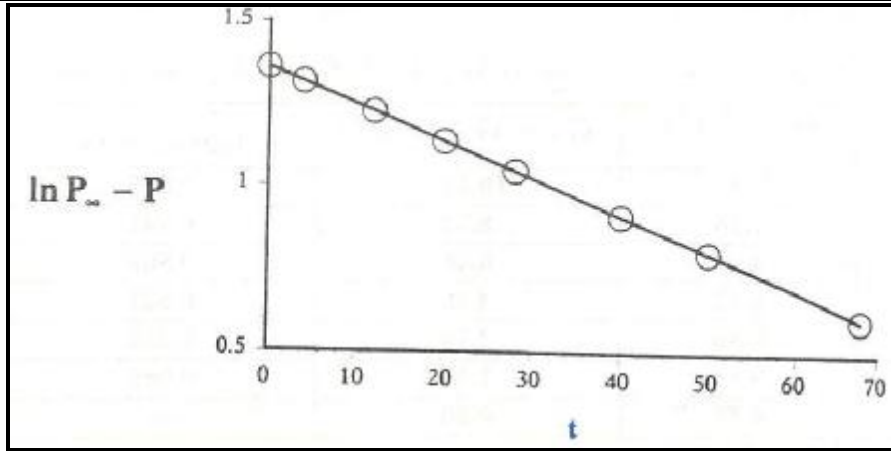
- ومن الجدول السابق فإن $(a - x)$ عند هذا الزمن = (13.62 cm) لذا فإن قيمة (k) تصبح :

$$k = \frac{1}{(a - x)} \frac{dx}{dt} = \frac{0.337}{13.62} = 0.0247 \text{ min}^{-1}$$

- يمكن مقارنة هذه القيمة الناتجة عن طريق المعادلة التفاضلية بالقيمة الناتجة عن الطريقة التكاملية وذلك برسم العلاقة بين $(\ln P_{\infty} - P)$ مع الزمن حسب الشكل (٣-٢٦) التالي.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣-٢٦) : علاقة $(\ln P_{\infty} - P)$ مع الزمن لتفاعل تفكك البنزين دايزونيوم كلورايد

- حيث ميل الخط المستقيم يساوي $\left(\frac{-k}{2.303}\right)$ ومنه فإن قيمة الثابت

(k) تصبح :

$$k = \frac{2.303 \times 0.556}{50} = 0.0256 \text{ min}^{-1}$$

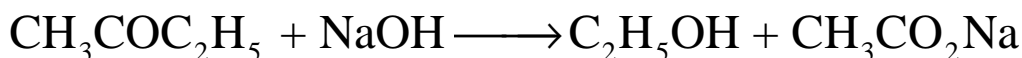
وهذه القيمة مساوية للقيمة المحسوبة بطريقة التفاضل.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

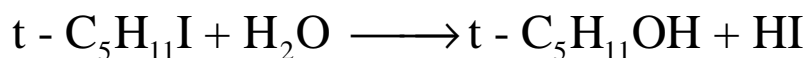
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٣) طريقة التوصيل الكهربى (Conductometry)

- تعتمد هذه الطريقة على قياس التغير في الناقلية (التوصيل) الكهربائية مع الزمن بشكل مستمر الناتج عن تبديل أيون بآخر في التفاعل.
- تتناسب تغير الناقلية الكهربائية تناسباً مباشراً مع التغير في التركيز في المحاليل المخففة، أما في المحاليل المركزة فهذا التناسب لا يكون مباشراً مما يجبرنا على عمل منحنى قياسي بين قيمة الناقلية مع التركيز.
- تستخدم هذا الطريقة للتفاعلات التي ينتج عنها أو يستهلك فيها أيون الهيدروجين (H^+) أو أيون الهيدروكسيد (OH^-)، فمثلاً تقل الناقلية الكهربائية مع الزمن للتفاعل التالي نظراً لاستهلاك (NaOH) في التفاعل :



- وبالعكس تزداد الناقلية للتفاعل التالي نظراً لتكون (H^+) مع الزمن :



الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

فلو نظرنا الى التفاعل الأخير من الرتبة الأولى لأمكننا إيجاد ثابت السرعة عملياً كما يلي :

حساب قيمة (k) للتفاعل من الرتبة الأولى باستخدام الناقلية الكهربائية

نحضر محلول (t-C₅H₁₁I) تركيزه (0.02 M) في (80 %) (إيثانول + ماء) عند (25 °C) في خلية توصيل وتقاس الناقلية الكهربائية (G) مع الزمن حسب الجدول التالي :

time (min)	G (Ω ⁻¹)	G _∞ - G ₀ (Ω ⁻¹)	log(G _∞ - G ₀)
0	0.39	10.11	1.005
1.5	1.78	8.72	0.941
4.5	4.09	6.41	0.807
9.0	6.32	4.18	0.621
16.0	8.36	2.14	0.330
22.0	9.34	1.16	0.065
∞	10.50	0.00	---

• كما نعلم أن قانون سرعة تفاعل الرتبة الأولى هو :

$$\frac{k t}{2.303} = \log a - \log (a - x)$$

حيث أن (a) تتناسب مع الناقلية الكهربائية للتركيز الابتدائي (G₀) والتركيز عند (∞) لذا فإن :

$$a \propto G_{\infty} - G_0$$

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- وكذلك فإن (x) عند الزمن (t) تتناسب مع الناقلية الكهربائية عند ذلك الزمن أو :

$$x \propto G - G_0$$

$$a - x \propto G_{\infty} - G$$

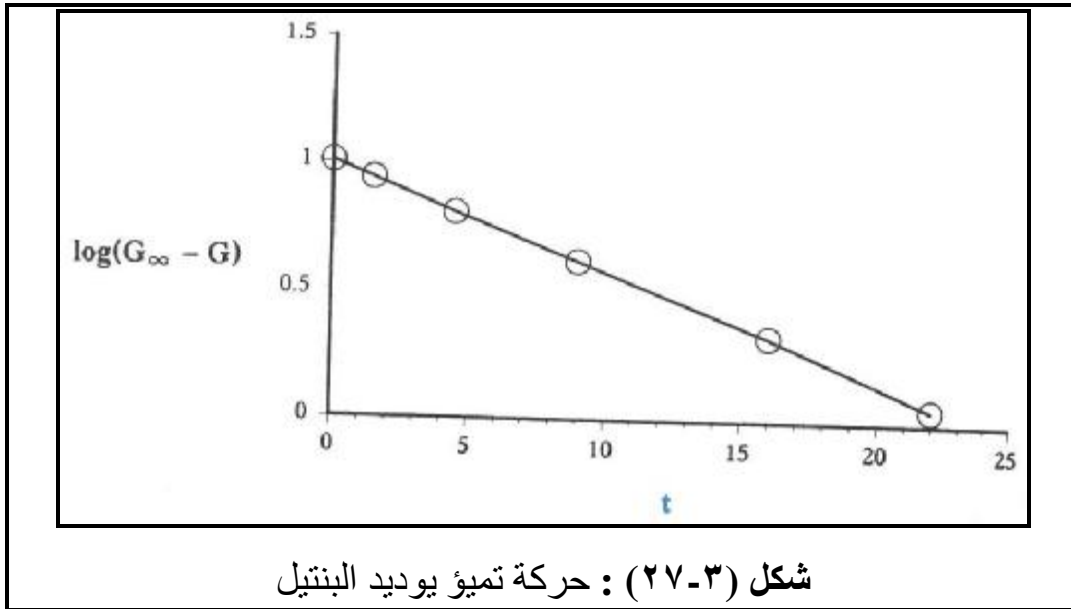
- لذلك فإن القانون يصبح :

$$\frac{k t}{2.303} = \log(G_{\infty} - G_0) - \log(G_{\infty} - G)$$

- و برسم العلاقة $\log(G_{\infty} - G)$ مع الزمن بيانياً نحصل على خط

$$\left(-\frac{k t}{2.303} \right) \text{ مستقيم ميله يساوي}$$

حسب الشكل (٢٧-٣) التالي :

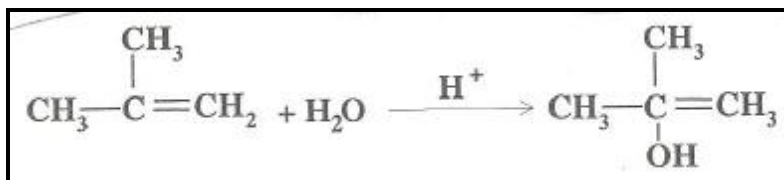


الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

(Dilatometry) طريقة تغير الحجم (٤)

- يمكن قياس تغير حجم التفاعل مع الزمن بواسطة جهاز الديلاتوميتر الذي يحتوي على أنبوبة شعرية نقيس من خلالها التغير الطفيف بالحجم.
- بعد اختيار التركيز الذي يحدث عنده أعظم تغير للحجم. يمكن عمل التجربة مع التحكم بدرجة الحرارة بشكل دقيق حتى $(\pm 0.001^\circ \text{C})$ لأن الحجم يتناسب طردياً مع درجة الحرارة
- يقاس التغير في حجم الديلاتوميتر مع الزمن والتي تعبر عن نسبة تمام التفاعل مع الزمن.
- في هذه الطريقة يجب حساب الحجم عند زمن معين (V_t) مع الأخذ بالاعتبار الحجم عند (∞) أي (V_∞) بحيث تصبح القراءة عند زمن معين ($V_t - V_\infty$) والتي تساوي ($a - x$) في قانون السرعة.
- فمثلاً تفاعل تميؤ الأيزوبيوتين المحفز بالحمض :



الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وجد أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى الوهمية بالنسبة للأيزوبيوتين [A] ويمثل الجدول التالي قراءة الديلاتوميتر مع الزمن :

time (min)	(v _t)	(v _t - v _∞)	ln(v _t - v _∞)
0	18.84	6.68	1.899
5	18.34	6.18	1.821
10	17.91	5.75	1.749
15	17.53	5.37	1.681
20	17.19	5.03	1.650
25	16.86	4.70	1.548
30	16.56	4.40	1.482
35	16.27	4.11	1.413
40	16.00	3.84	1.346
120	13.50	1.34	0.293
125	13.42	1.26	0.231
130	13.35	1.19	0.174
135	13.27	1.11	0.104
140	13.19	1.03	0.030
145	13.12	0.96	- 0.041
150	13.05	0.89	- 0.117
155	13.00	0.84	- 0.174
160	12.94	0.78	- 0.249
∞	12.16	---	---

• يعتبر هذا التفاعل من الرتبة الثانية حسب قانون السرعة التفاضلي التالي :

$$\text{Rate} = k[A][H^+]$$

لذا أخذت النتائج السابقة عند تركيز عال وثابت للحمض (0.3974 M) بالنسبة للتركيز الابتدائي للأيزوبيوتين [A] والذي يصغر بحوالي مائة مرة [0.00483 M] عند درجة حرارة (25 °C) لذا يصبح قانون السرعة التفاضلي من الرتبة الأولى الوهمية.

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\text{Rate} = k' [A]$$

حيث :

$$K[H^+] = k'$$

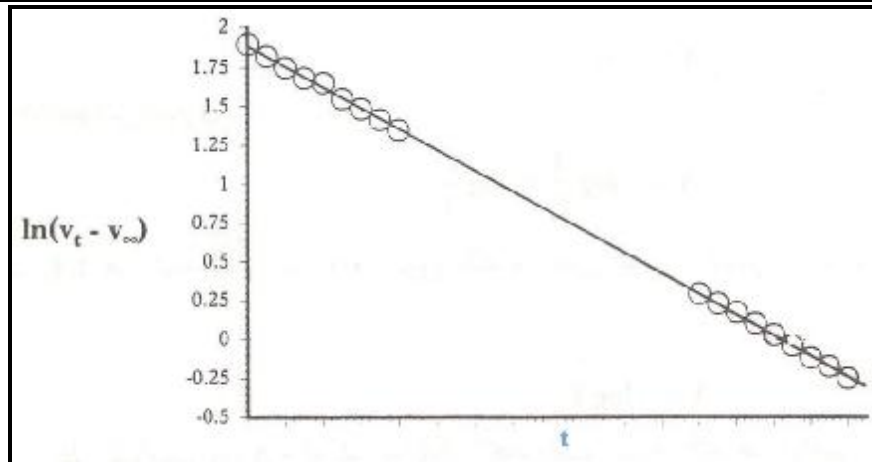
• لذا فإن قانون السرعة التكاملي سيصبح :

$$\ln(v_t - v_\infty) = k' t$$

• عند رسم $\ln(v_t - v_\infty)$ مع الزمن (شكل ٣-٢٨) نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (5.74×10^{-3}) وهي قيمة (k') أو ثابت الرتبة الأولى الوهمية بوحدة (min^{-1}) لكن ثابت سرعة التفاعل سيصبح :

$$k = \frac{k'}{[H^+]} = \frac{5.74 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})}{0.3974 \text{ M}} = 1.44 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

وحداته وحدات رتبة الثانية كما يمليه القانون.



شكل (٣-٢٨) : حركة تميؤ الأيزوبيوتين

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

٥) طريقة التحليل الطيفي

- تستخدم هذه الطريقة لقياس شدة الضوء الذي يمر خلال التفاعل عند أطوال موجات مختلفة
- فإذا حصرنا العمل على منطقة الضوء المرئي (400 – 760 nm) تسمى هذه الطريقة طريقة تحليل الألوان (Colorometry)
- أما إذا تعاملنا مع الموجات فوق بنفسجية والمرئية المحصورة بين (185 – 400 nm) حتى نصل الى الموجات فوق الحمراء (700 – 1500 nm) تسمى هذه الطريقة عموماً طريقة التحليل الضوئي (Spectrophotometry)
- وتعتمد كلتا الطريقتين على امتصاص المتفاعلات للضوء بشكل أكبر أو أقل من النواتج حيث تعتمد شدة الضوء المار بالتفاعل على التركيز مما يسمح بقياس التركيز بشكل مباشر أو غير مباشر أثناء حدوث التفاعل حسب قانون بير – لامبرت :

$$A \propto c$$

حيث أن :

(A) : الامتصاص، (C) : التركيز، وثابت هذا التناسب ($e \cdot l$) والذي تكون فيه (e) طول مسار الشعاع، l : معامل الامتصاص الجزيئي، ومنه يصبح القانون :

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$$

لكن الامتصاص يساوي :

$$A = - \log \frac{I}{I_0}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

حيث (I, I_0) هي شدة الضوء قبل وبعد المرور بالتفاعل على التوالي وتسمى بالنفاذ (T) أي أن :

$$A = - \log T$$

● نظراً للتناسب بين (A) والتركيز لذا يمكن إيجاد ثابت سرعة التفاعل مباشرة برسم تغير $(\log A)$ ضد الزمن عند طول موجة معينة مسبقاً على اعتبار أن قيمة $(e \cdot \ell)$ ثابتة لتفاعلات الرتبة الأولى

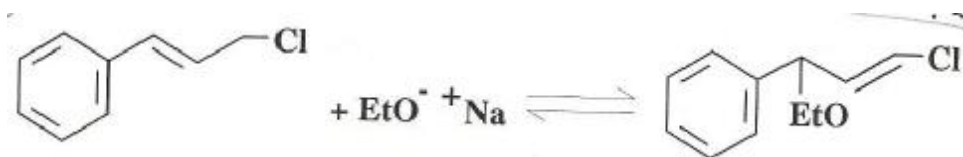
● أما للرتب الأخرى فإن قيمة $(e \cdot \ell)$ تتغير مع تغير التركيز، لذا يجب إيجاده عند تراكيز مختلفة معروفة مسبقاً الأمر الذي يسمح بقياس قيمة ثابت السرعة

● **فمثلاً** تفاعل الرتبة الأولى بين كلوريد السينمال مع أيثوكسيد

الصوديوم حسب المعادلة التالية :

الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري



اختير طول الموجة (2600 A°) وتركيز ابتدائي لكلوريد السينمال مقداره ($2.11 \times 10^{-5} \text{ M}$) لقياس سرعة التفاعل الذي يعتمد فقط على كلوريد السينمال حسب قانون الرتبة الأولى.

$$\frac{dx}{dt} = k[\text{كلوريد السينمال}]$$

- حيث أن مقدار الامتصاص (A) يعتمد مباشرة على التركيز لتفاعلات الرتبة الأولى، لذا فلقد قيست شدة الضوء (I) مع الزمن حسب الجدول التالي :

time(min)	I	$\left(\frac{I_0}{I}\right)$	$\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
0	0.406	---	---
10	0.382	0.941	- 0.027
31	0.338	1.201	0.080
74	0.255	1.592	0.202
127	0.184	2.207	0.344
178	0.143	2.839	0.453
∞	0	---	---

- تستخدم العلاقة التكاملية لحساب سرعة التفاعل :

$$\log\left(\frac{I_\infty - I_0}{I_\infty - I}\right) = \frac{k}{2.303} t$$

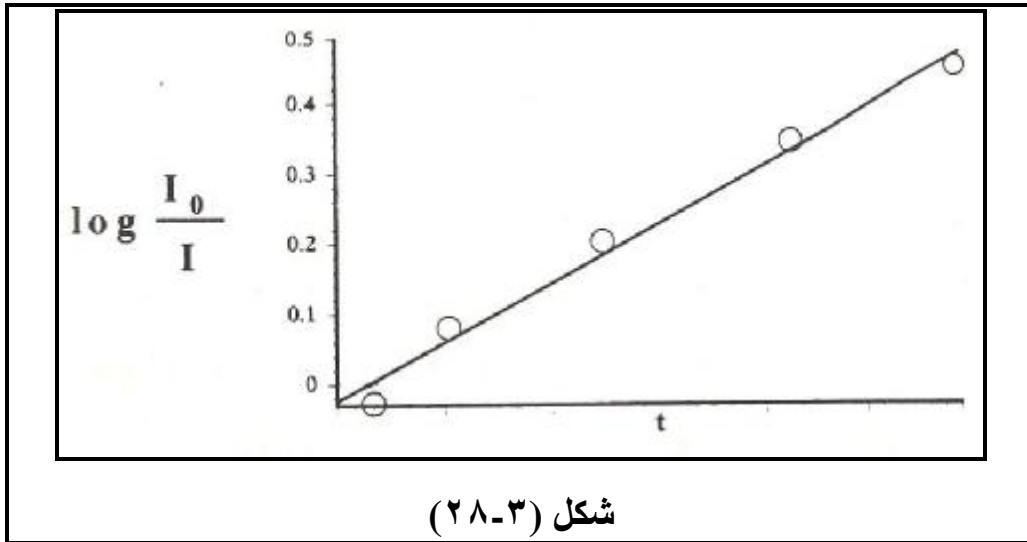
الفصل الثالث : الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وحيث أن (I_{∞}) تساوي صفر لهذا التفاعل، لذا فإن قانون السرعة يصبح :

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{k}{2.303} t$$

• ترسم العلاقة البيانية بين $\log \left(\frac{I_0}{I} \right)$ ضد الزمن حسب الشكل (٢٨-٣).



• وعند حساب ميل الخط فإنه يساوي (1.382×10^3) لذا فقيمة الثابت (k) تصبح $(6 \times 10^3 \text{ min}^{-1})$ والتي تساوي قيمته المحسوبة حسب قانون السرعة.

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الرابع
أثر الحرارة على سرعة
التفاعلات الكيميائية

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الرابع

أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

مقدمة

عالجنا فيما سبق الحركية الكيميائية من منظور التغير في التركيز مع الزمن حيث نظرنا إلى التفاعل الكيميائي على أنه مجموعة من المتفاعلات تعطي نواتج، لكن الجزء الأكثر دقة أن ننظر إلى التفاعل على المستوى الجزيئي وتأثير هذه الجزيئات على حركية التفاعل مما يمكننا من معرفة النظريات التي تقوم عليها حركية التفاعل الكيميائي بشكل عام وأصل هذه النظريات معرفة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي.

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

- لقد لاحظنا أننا تعاملنا في الفصول السابقة مع الجزيئات المتفاعلة على أنها متماثلة الأمر الذي يقودنا إلى القول أنها تتفاعل بنفس الطريقة ونفس السرعة عند الظروف المحددة الأمر الذي يقودنا إلى التساؤل : لماذا تنتظر بعض الجزيئات زمناً حتى تصل إلى نواتج؟ ويقودنا هذا التساؤل إلى الاستنتاج بأن الجزيئات ليست

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

متماثلة بشكل كلي وإلا لحدث التفاعل لهذه الجزيئات بنفس الوقت أي بشكل لحظي وهذا ما تنفيه التجربة.

- ونعلم أنه لكي تتفاعل الجزيئات فإنه يجب عليها أن تتصادم. فلو نظرنا إلى الجزيئات الغازية سنلاحظ أنه مع سرعتها العالية وسيرها بشكل عشوائي، مما يوحي بأن هناك تصادمات كثيرة بين الجزيئات، إلا أن سرعة بعض التفاعلات الغازية بطيئة جداً. هذا يعني أن كل التصادمات لا ينتج عنها بالضرورة نواتج أو أن على بعض الجزيئات أن تنتظر وقتاً أطول من البعض الآخر حتى تتسبب بحدوث نواتج فكيف يحدث ذلك؟

- في عام (1897 م) حل العالم أرهينيوس هذا اللغز بفرض أن طاقة الجزيئات المتفاعلة ليست متساوية حيث يحتاج الجزيء لكي يتفاعل إلى كمية من الطاقة أسماها طاقة التنشيط، الذي يؤكد أن الجزيئات ليست متماثلة وأن عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة تنشيط قليلة بالنسبة للعدد الكلي للجزيئات المتفاعلة مما يفسر الزمن الذي يحتاجه تفاعل ما لكي يصل إلى نواتج.

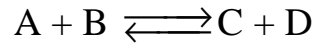
طاقة التنشيط Activation Energy

يمكن تخيل طاقة التنشيط بحاجز يجب على المواد المتفاعلة تخطيه حتى تتحول إلى نواتج، ولكي تتخطاه جزيئات المواد المتفاعلة يجب

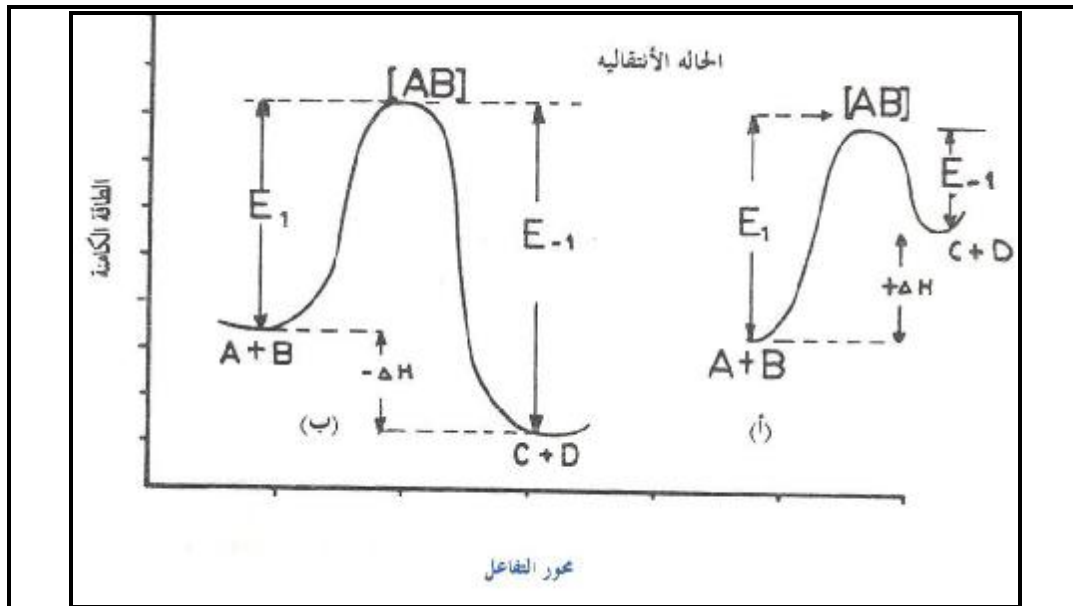
الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

أن تمتلك طاقة كامنة أكبر من الطاقة الكامنة لهذا الحاجز. فإذا كان لدينا التفاعل التالي :



حيث يتصادم جزيء (A) مع جزيء (B) اللذين يمتلكان طاقة كامنة أكبر من الحاجز الطاقى سيكونان مركباً انتقالياً [AB] نشطاً الذي سيفقد جزءاً من طاقته الكامنة لكي يتحول الى نواتج حسب الشكل (٤-١).



شكل (٤-١) : تغير في الطاقة الكامنة للمتفاعلات والنواتج في تفاعل (أ) طارد للحرارة. (ب) ماص للحرارة.

ومن الشكل (٤-١) نلاحظ أن :

$$\Delta E = E_1 - E_{-1}$$

$$\Delta H = \Delta E = E_1 - E_{-1}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

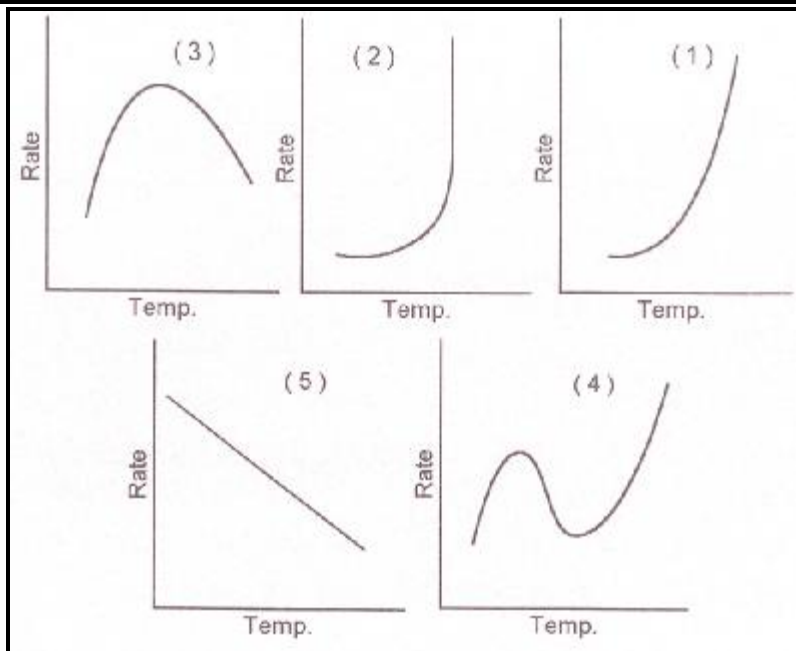
معادلة أرهينيوس

Arrhenius Equation

تأثير درجة الحرارة على معدل التفاعل وطاقة التنشيط

Effect of temperature on reaction rate and activation energy

تؤثر درجة الحرارة على سرعة التفاعل تأثيراً كبيراً حيث وجد عملياً أن رفع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة ملحوظة في سرعة التفاعل الكيميائي، ومن ثم قيمة ثابت سرعة التفاعل، ويمكن أن يكون تغير سرعة التفاعل أو ثابت سرعة التفاعل كتابع لدرجة الحرارة يتبع أحد الأنواع الواردة في الشكل (٤-٢).

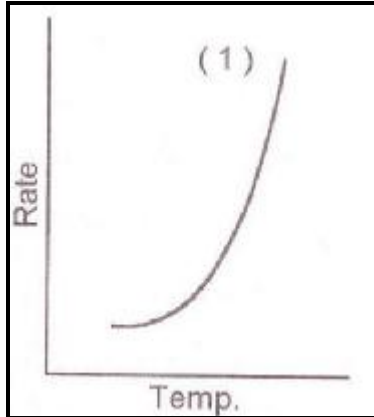


شكل (٤-٢) : أنواع المنحنيات التي تبين تغير سرعة التفاعل مع درجة الحرارة.

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

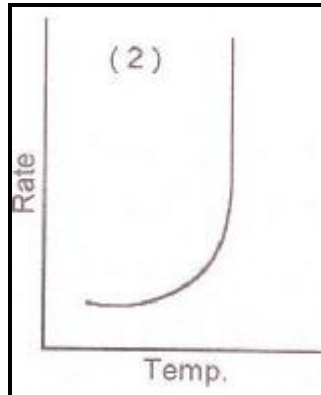
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

النوع الأول (شكل ٤-٣) هو الشائع، وقد تم الحصول عليه من معظم التفاعلات الكيميائية، وسوف نناقشه لاحقاً.



شكل (٣-٤) : منحنى أرهينيوس لتأثير درجة الحرارة

النوع الثاني (شكل ٤-٤) : يحدث عند حدوث انفجار (explosion) خلال التفاعل عند درجة حرارة الاشتعال (ignition temperature)، ويلاحظ وجود زيادة مفاجئة في سرعة التفاعل.



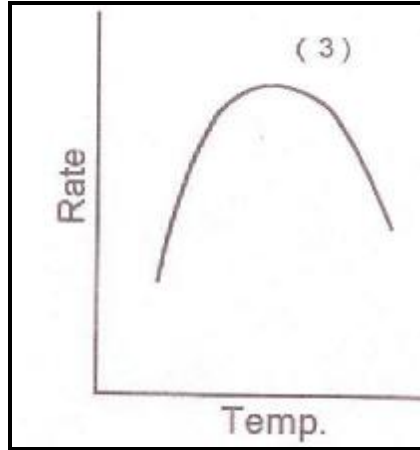
شكل (٤-٤)

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

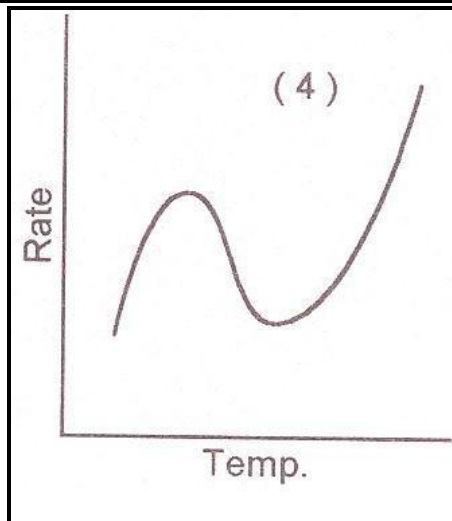
النوع الثالث (شكل ٥-٤) : تم الحصول عليه من تفاعلات

الهدرجة المحفزة، وتفاعلات الإنزيمات (enzyme reactions)،



شكل (٥-٤)

النوع الرابع (شكل ٦-٤) لوحظ خلال أكسدة الكربون

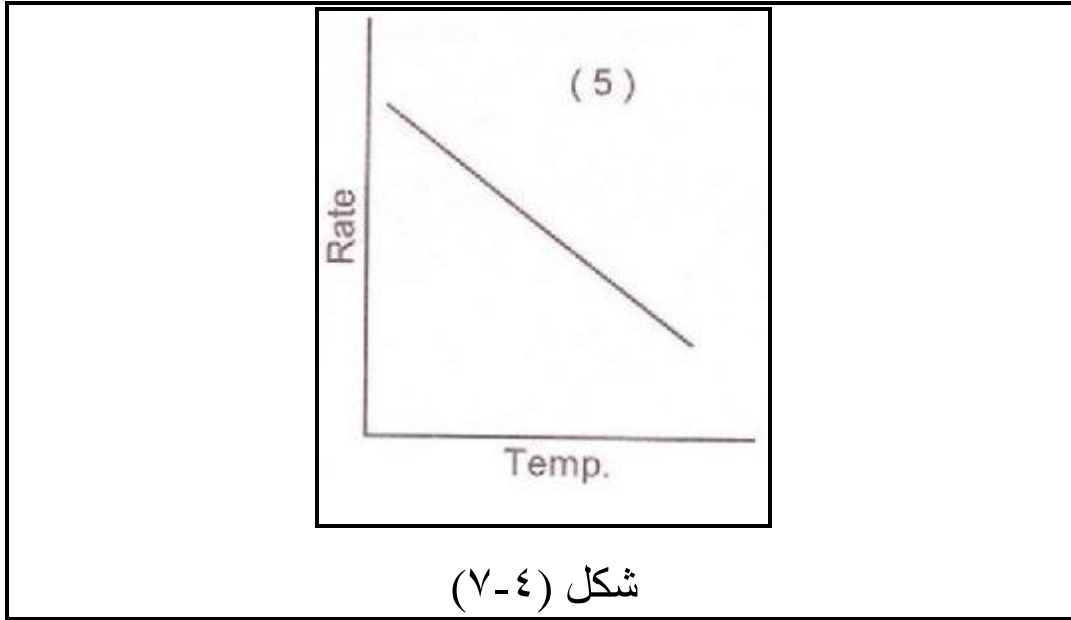


شكل (٦-٤)

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

أما النوع الخامس (شكل ٧-٤) فإنه لوحظ في حالة تفاعل أكسيد النيتريك (NO) مع الأكسجين فقط.



- لقد تم الحصول على النوع الأول (شكل ٣-٤) نتيجة للدراسات التي أجراها العالم أرهينيوس (Arrhenius) على تغير ثابت سرعة التفاعل مع درجة الحرارة، لذا فإن هذا النوع يعرف بمنحنى أرهينيوس لتأثير درجة الحرارة، ويطلق على المنحنيات الأخرى المنحنيات المناقضة لمنحنى أرهينيوس.
- ويتوافق النوع الأول مع تعميم مهم في حالة التفاعلات المتجانسة ينص على أن :

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

سرعة التفاعل الكيميائي يمكن أن تتضاعف مرتين أو ثلاثاً لكل زيادة مقدارها عشر درجات مئوية في درجة الحرارة.

- ولقد اقترح العالم هود (Hood) عام (١٨٧٨م) أول قانون تجريبي يوضح العلاقة بين ثابت سرعة التفاعل (k) لتفاعل ما مع درجة حرارة (T) ما في المعادلة التالية :

$$\log k = A' - \frac{B}{T}$$

حيث :

(B , A') ثوابت قيمها موجبة

(T) درجة الحرارة المطلقة.

- ويمكن التحقق من هذه المعادلة برسم العلاقة بين (log k) ومقلوب درجة الحرارة (1/T) :

$$\log k = A' - B \left(\frac{1}{T} \right)$$

وهي علاقة خطية ميلها (-B) سالب لمعظم التفاعلات الكيميائية.

- وفي عام (1884) بين العالم فانت هوف (Van't Hoff) أهمية نظرية لهذا القانون حيث ناقش فكرة تأثير درجة الحرارة على ثوابت التوازن

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- ولقد توسع العالم أرهينيوس (1889) في تطبيق هذه الفكرة لتشمل تأثير درجة الحرارة على ثابت سرعة التفاعل، ولقد طبقها بنفسه بنجاح على عدد من التفاعلات حتى أصبح القانون المستخدم يدعى بقانون أرهينيوس، وقد تمت مناقشة مناقشات العالمين فانت هوف وأرهينيوس كما يلي :
- اقترح العالم فانت هوف أن تأثير درجة الحرارة على ثابت التوازن لأي تفاعل عكسي (reversible reaction) يتم وفقاً للمعادلة :

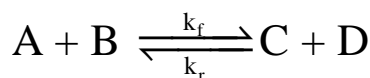
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

حيث :

- (K) : ثابت التوازن بدلالة التراكيز،
- (ΔU) : التغير في الطاقة، وهي تمثل أيضاً حرارة التفاعل (Heat of reaction) عند حجم ثابت،
- (R) : ثابت الغازات العام، وحيث أن التوازنات في التفاعلات العكسية ديناميكية فإن سرعتي التفاعل المباشر (forward reaction)، والتفاعل المعاكس (reverse reaction)، تصبحان متساويتين عند حالة التوازن. فإذا كان لدينا تفاعل مثل :

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



فإن :

$$k_f[A][B] = k_r[C][D]$$

حيث (k_f) و (k_r) هما ثابتا سرعة التفاعل في الاتجاهين المباشر والمعاكس على التوالي، وحيث أن :

$$k_f[A][B] = k_r[C][D]$$

$$\frac{k_f}{k_r} = K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

فإنه يمكن كتابة المعادلة $\left(\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \right)$ كما يلي :

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = - \frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

وبما أن :

$$\Delta U = E_{af} - E_{ar}$$

حيث (E_{af}) و (E_{ar}) هما طاقتا التنشيط في الاتجاهين المباشر والمعاكس على التوالي.

وبدمج المعادلتين $\left(\frac{d \ln k_f}{dT} = - \frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \right)$ و $(\Delta H = E_{af} - E_{ar})$

نحصل على :

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{d \ln k_f}{dT} - \frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_{af}}{RT^2} - \frac{E_{ar}}{RT^2}$$

ولقد اقترح العالم أرهينيوس فصل المعادلة الى معادلتين هما :

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{E_{af}}{RT^2} + I$$

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_{ar}}{RT^2} + I$$

حيث (I) ثابت، وقد وجد عملياً أن قيمته يمكن أن تساوي الصفر، الأمر الذي مكن من اقتراح معادلة عامة تبين العلاقة بين ثابت سرعة التفاعل ودرجة الحرارة هي :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

حيث (E_a) تسمى طاقة التنشيط (activation energy)، وتسمى المعادلة $\left(\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \right)$ بمعادلة أرهينيوس، وهي تشبه الى حد

$$\text{كبير معادلة ثابت التوازن} \cdot \left(\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \right)$$

ملحوظة :

(١) فكرة وضع الثابت (I) في المعادلة $\left(\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{E_{af}}{RT^2} + I \right)$ أو

$\left(\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_{ar}}{RT^2} + I \right)$ مساوياً للصفر ذات مغزى خاص يكمن في أن

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

عدم مساواته للصفر يحتم استنتاج أن اعتماد سرعتي التفاعل في الاتجاهين على درجة الحرارة يتأثر بمعامل آخر مشترك بينهما، أما كون أن الثابت (I) يساوي الصفر فإنه يمكن من تقسيم التفاعل السابق من (A + B) الى (C + D) الى جزأين أحدهما يعني بسرعة التفاعل من اليسار الى اليمين أي سرعة التفاعل المباشر، والآخر يعني بسرعة التفاعل من اليمين الى اليسار أي سرعة التفاعل المعاكس.

(٢) ظهور طاقة التنشيط (E_a) في معادلة أرهينيوس يقود الى حقيقة مهمة جداً تتضمن وجوب تنشيط الجزيئات المتفاعلة لكي يحدث التفاعل، أي لا بد من إعطائها كمية معينة من الطاقة لكي تتصادم هذه الجزيئات المنشطة (activated molecules) بدرجة كافية لكي يحدث التفاعل، أما التصادمات الحاصلة بين الجزيئات غير المنشطة فإنها عديمة الجدوى، ولن تؤدي الى حدوث أي تفاعل.

على هذا الأساس فإن طاقة التنشيط تعرف بأنها أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة لكي يحدث التفاعل.

- ويستنتج من فكرة التنشيط أن جزيئات المواد المتفاعلة لا تتحول مباشرة الى نواتج بل إن الجزيئات تحتاج الى مقدار معين من الطاقة لكي تمر بما يسمى بالحالة المنشطة (activated state)

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وهي التي يتكون عندها ما يسمى المعقد المنشط (activated complex) وهو مركب نشط غير ثابت، اقترح أن يكون تركيبه وسطاً بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، وفي حالة توازن مع المواد المتفاعلة ثم يتفكك هذا المركب بسرعة معينة الى مواد ناتجة كما في المعادلة التالية :



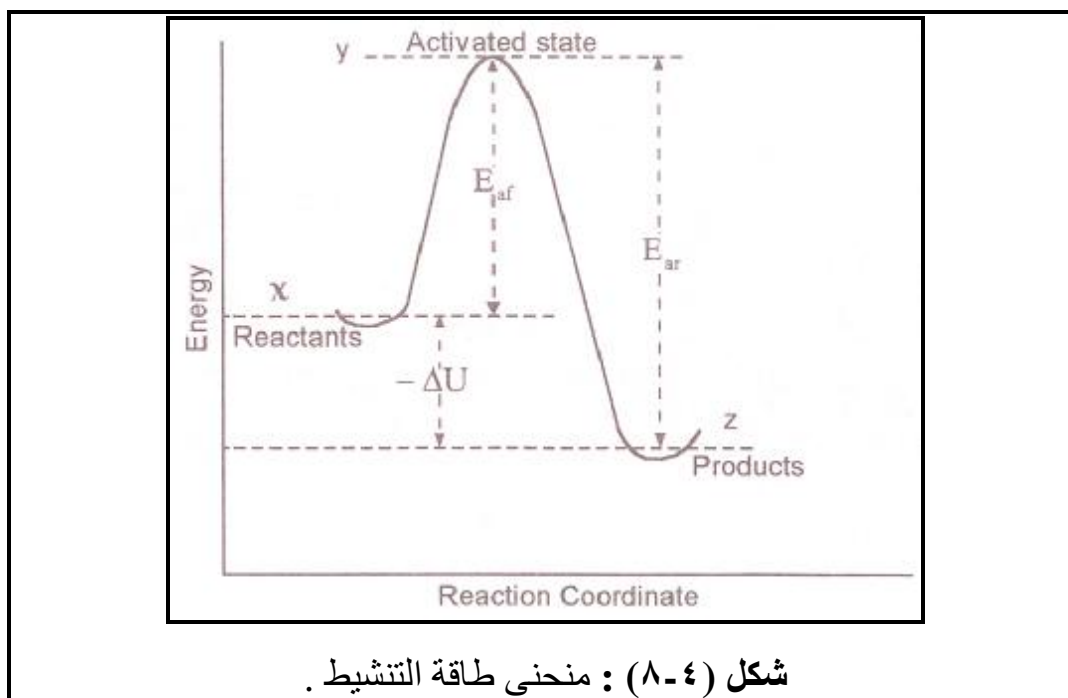
بناء على ذلك فإنه يمكن تعريف طاقة التنشيط بشكل آخر بأنها :

أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة لتصل الى الحالة المنشطة، وتكون قادرة على تكوين النواتج.

- وهذا يعني وجود حاجز للطاقة (energy barrier) بين المواد المتفاعلة والناتجة، فإذا كانت الجزيئات المتفاعلة قادرة على تخطي هذا الحاجز فإنها سوف تتحول الى نواتج. ويمكن فهم ذلك بمساعدة منحنى الطاقة كما في الشكل (٤-٨)

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



- حيث تم رسم العلاقة بين طاقة الجزيئات المتفاعلة ومسار التفاعل (reaction coordinate) الذي يمكن أن تمثله سرعة التفاعل. يتضح من الشكل (٨-٤) أنه لكي يحدث التفاعل بين جزيئات المواد المتفاعلة (A) و (B) لا بد أن تمتص هذه الجزيئات كمية من الطاقة مقدارها (E_{af}) لكي تصل الى الحالة المنشطة (AB) أي أن (E_{af}) هي طاقة التنشيط للتفاعل $(A + B \rightleftharpoons AB)$ ، وهي تساوي الفرق في الطاقة بين طاقة الجزيئات في الحالة المنشطة (U_y) ، وطاقة الجزيئات المتفاعلة (U_x) أي أن :

$$E_{af} = U_y - U_x$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- وبالمثل فإن (E_{ar}) تمثل طاقة التفاعل المعاكس ($C + D \rightleftharpoons AB$) أو أنها تمثل الطاقة المنبعثة المصاحبة لتفكك المعقد المنشط (AB) الى مواد ناتجة وهي تساوي :

$$E_{ar} = U_y - U_z$$

- بالإعتماد على ما سبق فإن الفرق بالطاقة (ΔU) للتفاعل يعطى كما يلي :

$$\begin{aligned}\Delta U &= E_{af} - E_{ar} \\ \Delta U &= (U_y - U_x) - (U_y - U_z) \\ \Delta U &= \cancel{U_y} - U_x - \cancel{U_y} + U_z \\ \Delta U &= -U_x + U_z \\ \Rightarrow \Delta U &= U_z - U_x\end{aligned}$$

- يتضح من المعادلة ($\Delta U = U_z - U_x$) أن (ΔU) هي الفرق في الطاقة بين طاقة المواد الناتجة وطاقة المواد المتفاعلة، وهي عبارة عن التغير في حرارة التفاعل (ΔH) عند حجم ثابت
- ويلاحظ أن قيمة (ΔH) كمية سالبة لأن ($U_x > U_z$)، وفي هذه الحالة فإن التفاعل ناشر للحرارة (exothermic reaction)، ويمكن أن يكون التفاعل ماصاً للحرارة (endothermic reaction) إذا كان ($U_z > U_x$).

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

- ونظراً لما تتميز به معادلة أرهينيوس من الناحية العملية فإنه لا بد من إجراء التكامل لها على افتراض أن (E_a) ثابتة في مدى نطاق معين من درجات الحرارة وذلك لإيجاد شكل آخر للمعادلة يمكن تطبيقه على النتائج العملية، وتكون نتيجة التكامل كما يلي :

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \text{constant}$$

- ولقد وجد أن الثابت هو عبارة عن $(\ln A)$ حيث (A) يسمى بمعامل التردد (frequency factor)، وبالتالي فإن المعادلة

$$\left(\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \text{constant} \right) \text{ يمكن أن تكتب كما يلي :}$$

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

or

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

ويمكن كتابة المعادلة بشكل أسي كما يلي :

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

$$k = A \exp^{(-E_a/RT)}$$

ويمكن أيضاً كتابة المعادلة كما يلي :

$$\log k = - \frac{E_a}{2.303 RT} + \log A$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

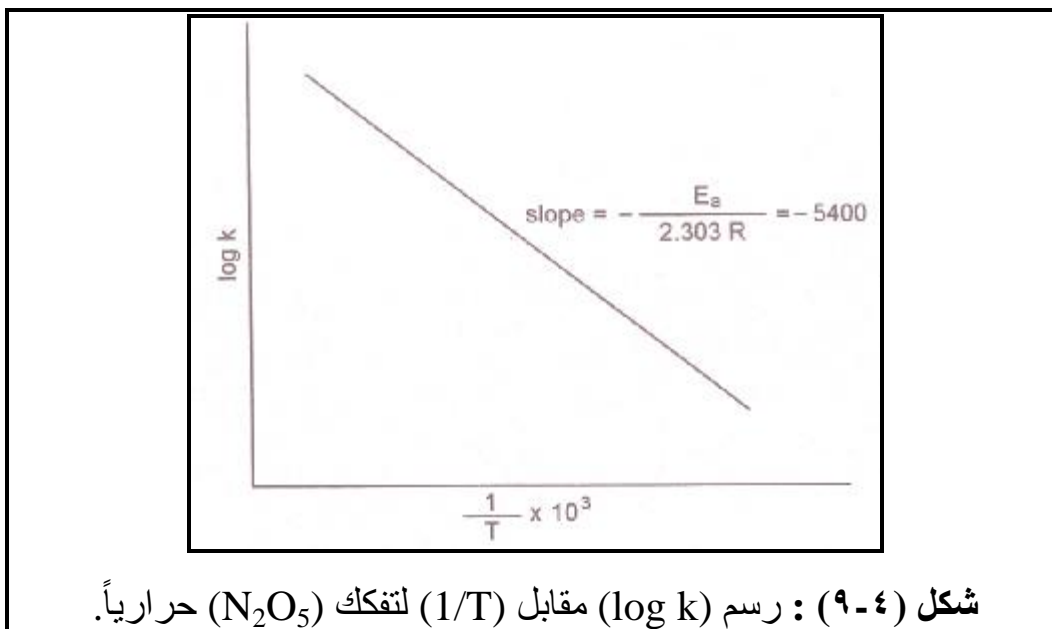
- والمعادلة $\left(\log k = - \frac{E_a}{2.303 RT} + \log A \right)$ متشابهة مع المعادلة التجريبية $\left(\log k = A' - \frac{B}{T} \right)$ ، وطبقاً لهذه المعادلة والمعادلة $\left(\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \right)$ يجب أن تكون نتيجة رسم العلاقة بين $(\log k)$ أو $(\ln k)$ ومقلوب درجة الحرارة $(1/T)$ خطاً مستقيماً ميله $(- E_a/2.303R)$ أو $(- E_a/R)$ على التوالي، ويقطع محور الصادات بالمقدار $(\log A)$ أو $(\ln A)$. وبمعرفة ميل الخط المستقيم يمكن حساب قيمة طاقة التنشيط (E_a) .

مثال توضيحي

وجد أن ميل الخط المستقيم في حالة تفكك المركب (N_2O_5) حرارياً بين (273 K) و (338 K) يساوي $(- 5400)$ عند رسم $(\log k)$ مقابل $(1/T)$ كما في الشكل (٩-٤)

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٩-٤) : رسم (log k) مقابل (1/T) لتفكك (N₂O₅) حرارياً.

وبالاعتماد على قيمة ميل الخط المستقيم يمكن حساب طاقة التنشيط لتفكك المركب (N₂O₅) حرارياً كما يلي :

$$\text{slope} = - \frac{E_a}{2.303R}$$

$$E_a = - (\text{slope} \times 2.303R)$$

$$E_a = - (- 5400 \times 2.303 \times 8.314)$$

$$E_a = 103394.57 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_a = 103.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- لا حظ أن وحدات طاقة التنشيط تحددتها قيمة (R) المستخدمة
- ويمكن أيضاً تقدير قيمة طاقة التنشيط (E_a) إذا عرفت قيمتين لثابت سرعة التفاعل عند درجتين حراريتين مختلفتين، فإذا كان (k₁) هو ثابت سرعة التفاعل عند درجة الحرارة (T₁) و (k₂)

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

عند درجة حرارة أخرى (T_2)، فإنه يمكن الحصول من المعادلة

$$\left(\log k = - \frac{E_a}{2.303 RT} + \log A \right) \text{ على أن :}$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

يتضح من المعادلة $\left(\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \right)$ أنه يمكن تقدير قيمة

طاقة التنشيط (E_a) إذا عرفت قيمتين لثابت سرعة التفاعل عند درجتين حرارة مختلفتين

• كما أنه يمكن تقدير قيمة ثابت سرعة التفاعل عند أي درجة حرارة

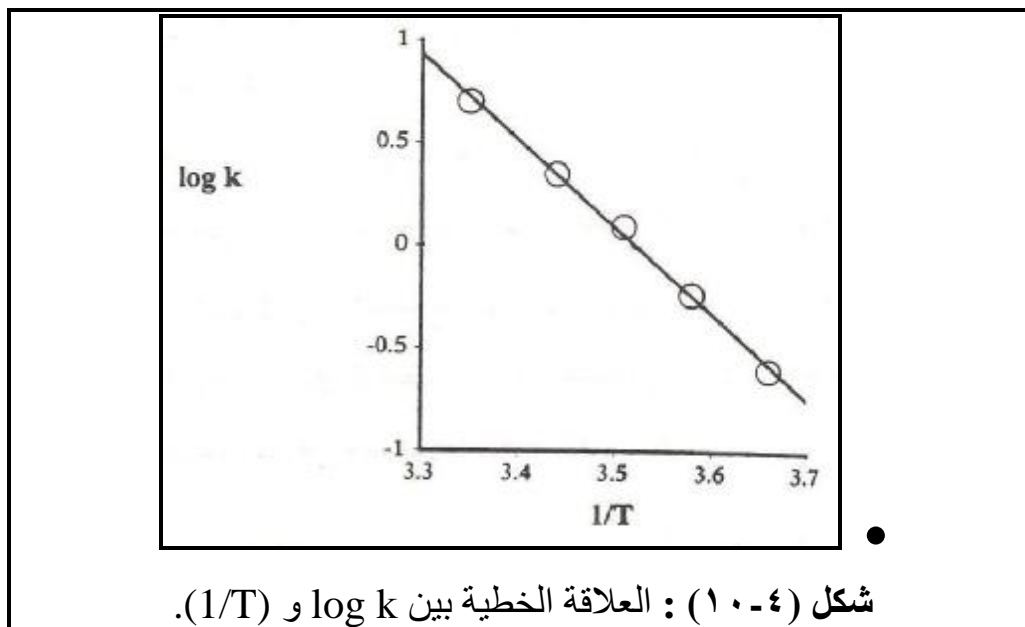
إذا عرفت قيمة (E_a) وقيمة أخرى لثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة أخرى.

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال توضيحي

لديك الشكل (٤-١٠) الذي يبين علاقة تجريبية بين $(\log k)$ و $(1/T)$



حيث الميل يساوي :

$$\frac{E_a}{2.303R} = -4200 \text{ K}^{-1} \quad \bullet$$

لذا فإن طاقة التنشيط E_a ستصبح :

$$\frac{E_a}{2.303R} = -4200 \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = (-4200 \text{ K}^{-1}) \times (2.303) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 80418 \text{ J/mol}$$

• أما قيمة (A) فتحسب من تقاطع الخط المستقيم مع المحور $(\log k)$

والذي يساوي $(\log k = 11)$ لذا فإن $(A = 10^{11})$ ووحداته هي

وحدات الثابت (k) وتساوي $(\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

تؤثر درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل تأثيراً إيجابياً على (معدل) سرعة التفاعل.

أي أنه كلما زادت درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل زاد معدل

سرعة التفاعل

وذلك طبقاً لقانون "فانت هوف".

• وينص قانون "فانت هوف" على أنه :

عند زيادة درجة الحرارة بمقدار عشر (10) درجات مئوية فإن

سرعة التفاعل الكيميائي تزداد بمقدار مرتين (الضعف) أو أربع

مرات، وفي المتوسط تزداد بمقدار ثلاث مرات".

• مع أن الطاقة الحركية للجزيئات (في الحالة الغازية) لا تزيد إلا

بمقدار (3 %)، مما يثبت أن الطاقة الحركية (سرعة التصادم،

عدد التصادمات) ليست بالعامل المؤثر الوحيد في تحديد سرعة

التفاعل. فإذا نظرنا إلى العلاقة العامة لسرعة التفاعل والتي

تعتمد فيها سرعة التفاعل على تركيز المواد المتفاعلة مرفوعاً

إلى رتبة التفاعل مضروباً بثابت السرعة عند درجة حرارة

معينة.

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

بالنسبة للتفاعل :



معادلة سرعة هذا التفاعل هي :

$$\text{Rate} = k [A]^{n_1} . [B]^{n_2}$$

ويبين قانون السرعة لأن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المتفاعلات،

- وتختلف سرعة التفاعل اختلافاً كبيراً بدرجة الحرارة للتفاعل،
- وبالنسبة للتفاعل السابق وجد أن أيّاً من التركيز ورتبة التفاعل لا تتغيران بتغير درجة الحرارة، ولكن ثابت السرعة "k" هو الحد الوحيد الذي يعتمد على درجة حرارة التفاعل للأسباب التالية :

- ١- من المعروف أن تركيز المواد لا يتغير بتغير درجة الحرارة خصوصاً إذا كان الحجم ثابتاً.
- ٢- تغير درجة الحرارة لا يؤثر على رتبة التفاعل إلا في حالة تغير ميكانيكية التفاعل وهو الأمر الذي لا يمكن حصوله فقط بتغير درجة الحرارة.

هذان السببان يقودان الى الإستنتاج بأن ثابت سرعة التفاعل هو العامل الذي يعتمد على درجة الحرارة الأمر الذي لاحظته العالم

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

أر هينوس حيث وجد معملياً أن هناك علاقة عكسية بين سرعة التفاعل ودرجة الحرارة أو بمعنى آخر :

$$\log k = a - \frac{b}{T}$$

حيث :

(a , b) ثابتان يتغيران بتغير التفاعل

و (T) : هي درجة الحرارة المطلقة التي يحدث عندها التفاعل.

أو بمعنى آخر :

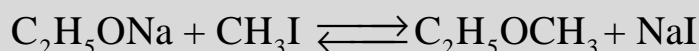
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{b}{T^2}$$

• ويعبر عن العلاقة $\left(\log k = a - \frac{b}{T} \right)$ بيانياً برسم (log k) على

محور الصادات مع $\left(\frac{1}{T} \right)$ على محور السينات .

مثال توضيحي

الشكل (٤ - ١٠) يبين تفاعل الدرجة الثانية التالي :

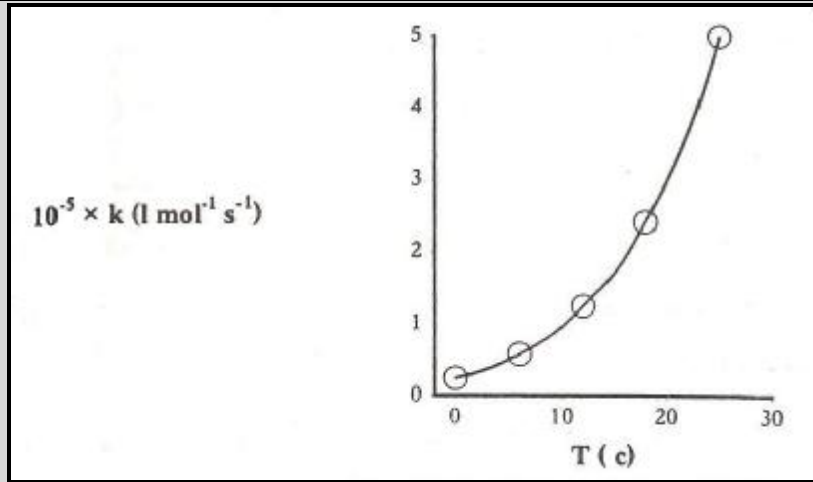


وعندما يصل التفاعل $\left(A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C + D \right)$ الى حالة توازن ستكون

سرعة التفاعل الطردى (الأمامي) مساوية لسرعة التفاعل العكسي (الخلفي).

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (١١-٤) : تغير قيمة k مع درجة حرارة التفاعل T

ويعبر عن سرعة التفاعل الأمامي بالعلاقة :

$$V_1 = k_1 [A] [B]$$

في حين يعبر عن سرعة التفاعل الخلفي بالعلاقة :

$$V_2 = k_{-1} [C] [D]$$

حيث (k_1, k_{-1}) هما ثابتا السرعة للتفاعلين الأمامي والعكسي (الخلفي)، على الترتيب.

وعند الوصول الى حالة الإتزان، تتساوى سرعتا التفاعل الأمامية والخلفية، أي أن :

$$k_1 [A][B] = k_{-1} [C][D]$$

لذا فإن ثابت التوازن سيكون :

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$k_1 [A][B] = k_{-1} [C][D]$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} [A][B] = \frac{k_{-1}}{k_1} [C][D]$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A][B]}{[C][D]} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

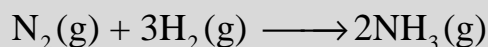
والنسبة $\left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)$ تعرف بثابت الاتزان (K_c).

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

وبالتالي فإن ثابت الاتزان (K_c) يحسب بدلالة التركيزات الجزيئية للمتفاعلات.

مثال توضيحي

لديك التفاعل التالي :



وللتعبير عن ثابت الاتزان (K) فإن :

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ولقد أثبت العالم فانت هوف (Van't Hoff) بأن تغير ثابت الإتزان (K) مع درجة الحرارة المطلقة (T) مقترن بالأنثالبي (ΔH) حسب العلاقة الثيرموديناميكية التالية :

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

فلو عوضنا عن ثابت الاتزان (K) من العلاقة $\left(K = \frac{k_1}{k_{-1}} \right)$ سنحصل على العلاقة التالية :

$$\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

وبالتعويض عن (ΔH) من العلاقة ($\Delta H = \Delta E$) في العلاقة

$$\left(\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{\Delta H}{R T^2} \right) \text{ وبعد ترتيبها نحصل على :}$$

$$\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

$$\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{\Delta E}{R T^2}$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{R T^2}$$

وحيث أن ($\Delta E = E_1 - E_{-1}$) فإن المعادلة $\left(\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{R T^2} \right)$ تؤول

الى :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_1}{R T^2} - \frac{E_{-1}}{R T^2}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

- لقد اقترح العالم أرهينيوس أن هذه العلاقة تبين أن التفاعل الطردى والتفاعل العكسي لهما تأثيران مستقلان على حركية التفاعل الذي بدوره يسمح لنا بفصل العلاقة
- $$\left(\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_1}{R T^2} - \frac{E_{-1}}{R T^2} \right)$$
- الى علاقتين مستقلتين إحداهما للتفاعل الطردى :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{R T^2} + I$$

والأخرى للتفاعل العكسي :

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}}{R T^2} + I$$

حيث المعامل (I) ثابت، وبالنسبة للعديد من التفاعلات فقد وجد أرهينيوس تجريبياً أن (I = 0) الأمر الذي يقودنا الى العلاقة العامة لمعادلة أرهينيوس والتي تجمع بين ثابت السرعة والطاقة ودرجة الحرارة المطلقة.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R T^2}$$

حيث :

(k) : هو ثابت السرعة النوعي للتفاعل

E_a : هي الطاقة الفعالة للتفاعل.

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

وبترتيب العلاقة $\left(\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \right)$ بدلالة (T) ومكاملتها بين 0 و T نحصل على :

$$\int_{\ln k_0}^{\ln k_T} d \ln k = \frac{E_a}{R} \int_0^T \frac{1}{T^2} dt$$

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

حيث :

(A) : هو ثابت التكامل ويعرف بمعامل التردد

E_a : طاقة أرهينيوس أو ما يعرف الآن بطاقة التنشيط

T : درجة الحرارة المطلقة

R : هو ثابت الغازات العام ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$)

k : ثابت سرعة التفاعل.

• وتعرف المعادلة $\left(\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \right)$ بمعادلة أرهينيوس، والتي

يمكن أن تكتب بتعبير أكثر شهرة :

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

• وبتحويل ln الى اللوغاريتم العشري في العلاقة

$$\left(\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \right) \text{ نحصل على :}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$2.303 \log k = \left(- \frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T} + \ln A$$

$$\Rightarrow \log k = \left(- \frac{E_a}{2.303 R} \right) \frac{1}{T} + \ln A$$

• والعلاقة $\left(\log k = \left(- \frac{E_a}{2.303 R} \right) \frac{1}{T} + \ln A \right)$ هي علاقة خط مستقيم،

حيث يمثل $(\ln k)$ على محور الصادات، و $\left(\frac{1}{T} \right)$ على محور

السينات، فنحصل على خط مستقيم ميله $\left(- \frac{E_a}{2.303 R} \right)$.

• وبمقارنة العلاقة $\left(\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \right)$ وعلاقة أرهينيوس

التجريبية $\left(\ln k = a - \frac{b}{T} \right)$ تتساوى العلاقتان :

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

$$\ln k = a - \frac{b}{T}$$

$$- \frac{E_a}{RT} + \ln A = a - \frac{b}{T}$$

تتغير معادلة أرهينيوس بشكلها $\left(\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \right)$ أو

$\left(\ln k = b - \frac{a}{T} \right)$ من علاقة أرهينيوس التجريبية $(k = A e^{-E_a/RT})$

بافتراض أن درجة الحرارة المطلقة لا تؤثر على (E_a) أو (A)

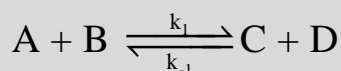
الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن فقط على ثابت سرعة التفاعل (k)، لذا فإن وحدات معامل التردد (A) تكون مساوية لوحدات الثابت (k) وتتساوى قيمتها عددياً عندما تكون (E_a) مساوية لصفر.

الطاقة الفعالة

بالنسبة للتفاعل المتزن التالي :



وجد أن سرعة التفاعل الأمامي تعتمد على (E_1)، في حين تعتمد سرعة التفاعل الخلفي على (E_{-1}). وهذا يوضح أن مسار التفاعل من ($A + B$) إلى ($C + D$) يتضمن تغيراً في الطاقة قدره (E_1) في حين يكون تغير الطاقة بالنسبة للتفاعل الخلفي (من $C + D$ إلى $A + B$) هو (E_{-1}) ويكون الفرق بين القيمتين هو عبارة عن (ΔE).

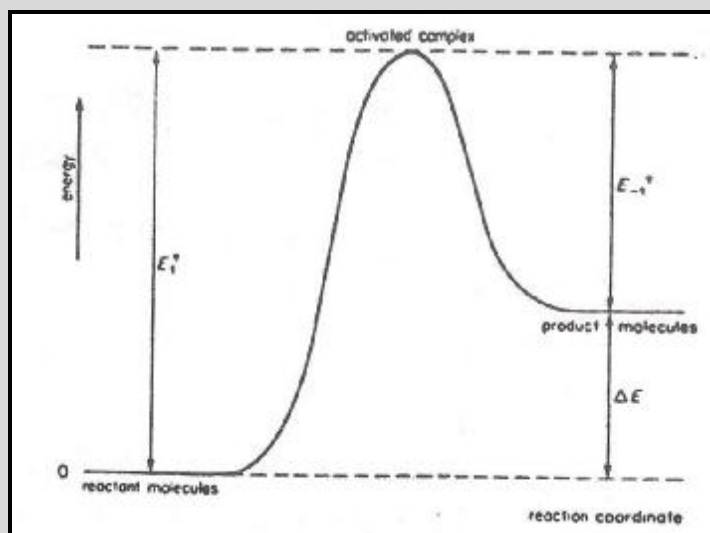
• ولا تحدث مثل هذه التغيرات في الطاقة إلا إذا أُجري التفاعل ومر بحالة وسطية تكون لها قدر من الطاقة (E_1) قبل تكوين المتراكب الوسطي ثم النواتج ($C + D$)، وتسمى هذه الطاقة بـ "الطاقة الفعالة"، ويرمز لها بالرمز E_1 . وهذه هي أقل طاقة

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

يمكن للمتفاعلات (A) و (B) أن تستحوذ عليها قبل أن يسير التفاعل الى نهايته حيث يعطي (C + D).

- ومن النظريات الحديثة، وجد أن الطاقة اللازمة للتفاعل الحراري يتم الحصول عليها من التصادمات المستمرة بين الجزيئات المتفاعلة. وليست كل الجزيئات تمتلك هذا القدر من الطاقة، ولكن جزءاً من المتفاعلات هو الذي يكون له القدرة على امتلاك هذه الطاقة، وبالتالي، فهو فقط الذي يكون لديه القدرة للدخول في تفاعل كيميائي حيث تتكون مواد جديدة تعرف بالنواتج. وتسمى التصادمات التي ينتج عنها تفاعل "التصادمات الفعالة" أو "التصادمات المثمرة".



شكل (١٢-٤) : العلاقة بين طاقة الوضع وخط سير التفاعل لتفاعل ماص للحرارة

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

• وتعتمد سرعة التفاعل الكيميائي على عاملين، هما :

أ) تردد التصادمات بين الجزيئات المتفاعلة، ويرمز للتردد بالرمز "A"

ب) قيمة الطاقة الفعالة (E)

وفي هذه الحالة تكتب معادلة أرهينيوس على الصورة التالية :

$$k = A \exp^{(-E/RT)}$$

ويأخذ معامل التردد "A" نفس وحدات ثابت السرعة k، ويمكن

كتابة معادلة أرهينيوس في الصورة التالية :

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

$$2.303 \log k = 2.303 \log A - \frac{E}{RT}$$

$$\frac{2.303}{2.303} \log k = \frac{2.303}{2.303} \log A - \frac{E}{2.303 RT}$$

$$\Rightarrow \log k = \log A - \frac{E}{2.303 RT}$$

والجدول (٤-١) يبين قيمة طاقة التنشيط ومعامل التردد لتفاعلات أحادية وثنائية الجزيئية

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

جدول (٤-١)

Unimolecular reaction	E kJ/mol	A s ⁻¹
1- C ₂ H ₅ Cl → C ₂ H ₄ + HCl	254.4	4 × 10 ¹⁴
2- C ₂ H ₅ Br → C ₂ H ₄ + HBr	218.8	7 × 10 ¹²
3- CH ₃ COOC ₂ H ₅ → C ₂ H ₄ + CH ₃ COOH	200.0	3 × 10 ¹²
4- C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ COOH → C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃ + CO ₂	96.2	1 × 10 ¹⁴
Bimolecular reaction	E kJ/mol	A L mol ⁻¹ s ⁻¹
1- 2HI → H ₂ + I ₂	186.2	1.6 × 10 ¹¹
2- 2NO ₂ → 2NO + O ₂	112.5	9.4 × 10 ⁹
3- CH ₃ COOC ₂ H ₅ → CH ₃ COO ⁻ + C ₂ H ₅ OH	6.5	7.9 × 10 ⁵
4- CH ₃ I + (C ₂ H ₅) ₃ N → CH ₃ N(C ₂ H ₅) ₃ I	40.6	2.1 × 10 ⁴

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

طرق تعيين الطاقة الفعالة (طاقة التنشيط)

يمكن تعيين الطاقة الفعالة للتفاعل بإحدى الطريقتين التاليتين :

الطريقة الأولى لحساب طاقة التنشيط

وتعتمد هذه الطريقة على قياس ثابت السرعة للتفاعل عند درجات الحرارة المختلفة، ثم ترسم العلاقة البيانية للمعادلة :

$$\log k = \log A - \frac{E}{2.303 RT}$$

بتمثيل $(\log k)$ على محور الصادات، و $(1/T)$ على محور السينات، حيث تكون العلاقة خطية ونحصل على خط مستقيم، ويكون ميله هو $\left(\frac{-E}{2.303 R} \right)$ وبالتالي يمكن حساب قيمة الطاقة الفعالة

(E). كما ويمكن استخدام المعادلة $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right)$ حيث الميل $(-E/R)$.

س) وضح طريقة حساب طاقة التنشيط باستخدام معادلة أرهينيوس.

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات حسابية على معادلة أرهينيوس

مثال (٤-١)

إن معدل ثابت سرعة تفاعل الرتبة الأولى لتحلل الأسيتون ثنائي حامض الكربوكسيل في محلول مائي مبين في الجدول التالي كدالة لدرجة الحرارة :

T, °C	0	10	20	30	40	50	60
$k \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	2.46	10.8	47.5	163	576	1850	5480

احسب طاقة التنشيط للتفاعل.

الحل

معادلة أرهينيوس :

$$\log k = \log A - \left(\frac{\Delta E}{2.303 R} \right) \frac{1}{T}$$

وبرسم العلاقة بين $(\log k)$ على محور الصادات، مقابل $\left(\frac{1}{T}\right)$ على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله $\left(-\frac{\Delta E}{2.303 R}\right)$. ويمكن من القيم الموجودة في الجدول السابق عمل البيانات اللازمة لتمثيل هذه العلاقة كما يلي :

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

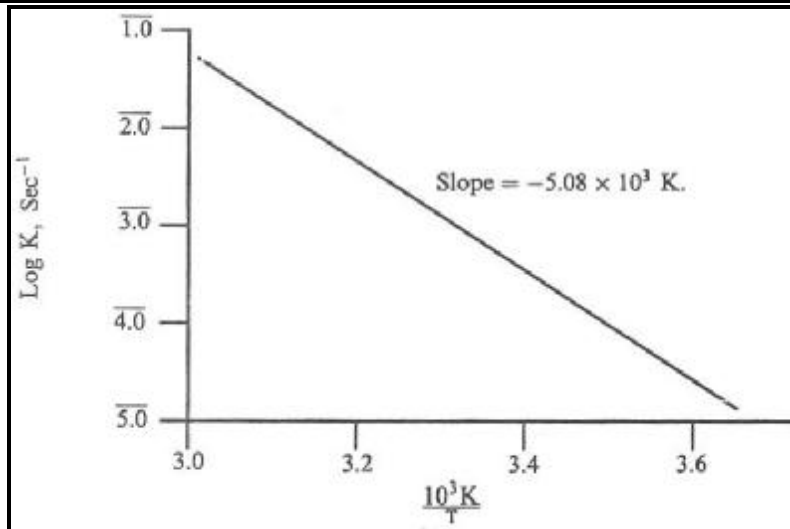
T, °C	0	10	20	30	40	50	60
T, K	273	283	293	303	313	323	333
$\left(\frac{1}{T}\right)$ $\times 10^{-4}$	36.6	35.3	34.1	33.0	32.0	31.0	30.0
$\left(\frac{1}{T}\right) \times 10^4$	36.6	35.3	34.1	33.0	32.0	31.0	30.0
k s ⁻¹	2.46 $\times 10^{-5}$	10.8 $\times 10^{-5}$	47.5 $\times 10^{-5}$	163 $\times 10^{-5}$	576 $\times 10^{-5}$	1850 $\times 10^{-5}$	5480 $\times 10^{-5}$
log k	- 46.1 $\times 10^{-1}$	- 39.7 $\times 10^{-1}$	- 33.2 $\times 10^{-1}$	- 27.9 $\times 10^{-1}$	- 22.4 $\times 10^{-1}$	- 17.3 $\times 10^{-1}$	- 12.6 $\times 10^{-1}$
log k $\times 10$	- 46.1	- 39.7	- 33.2	- 27.9	- 22.4	- 17.3	- 12.6

وبتمثيل القيم التالية على محور الصادات :

log k $\times 10$	- 46.1	- 39.7	- 33.2	- 27.9	- 22.4	- 17.3	- 12.6
-------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

والقيم التالية على محور السينات :

$\left(\frac{1}{T}\right) \times 10^4$	36.6	35.3	34.1	33.0	32.0	31.0	30.0
--	------	------	------	------	------	------	------



شكل (٤-١٣)

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ومن الرسم بالشكل (٤-١٣) فإن ميل الخط المستقيم هو

$$(\text{slope} = - 5.08 \times 10^3)$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب قيمة طاقة التنشيط كما يلي :

$$\text{slope} = - \frac{\Delta E}{2.303 R}$$

$$\Delta E = \text{slope} \times (- 2.303 R)$$

$$\Delta E = - 5.08 \times 10^3 \times (- 2.303 \times 8.314)$$

$$\Delta E = 97267.48 \text{ J/mol}$$

$$\Delta E = 97.3 \text{ kJ/mol}$$

مثال (٤-٢)

إذا علمت أن ثابت سرعة تفاعل إمهاة يوديد الإيثيل في وسط قلوي

يتغير مع درجة الحرارة في المجال (20 – 80 °C) هي كالاتي :

Temperature/ °C	20	30	40	50	60	70	80
$\text{K} \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.100	0.335	1.06	3.06	8.13	21.10	50.10

فاحسب :

أ) طاقة التنشيط للتفاعل (E_a)

ب) معامل التردد (A).

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

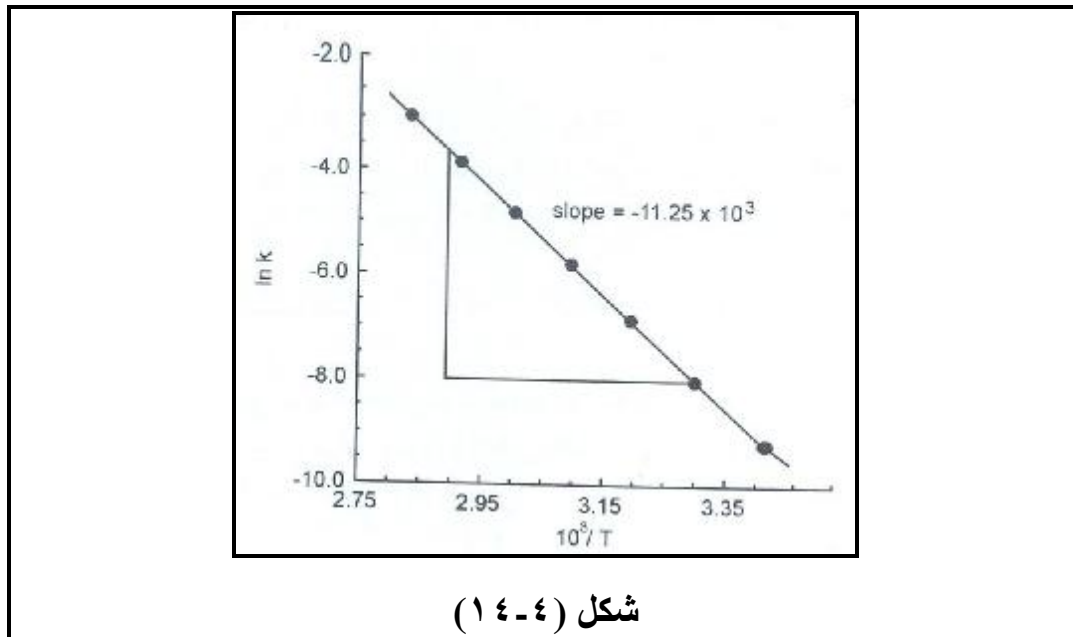
الحل

لحساب طاقة التنشيط نستخدم المعادلة $\left(\ln k = - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \right)$ حيث

يمكن رسم العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لثابت سرعة التفاعل $(\ln k)$ ومقلوب درجة الحرارة $(1/T)$ بحيث تقدر درجة الحرارة بالمقياس المطلق (Kelvin). ومن ميل الخط المستقيم الناتج يمكن حساب طاقة التنشيط كما يلي :

Temperature/ °C	20	30	40	50	60	70	80
T (K)	293	303	313	323	333	343	353
$(1/T) \times 10^3$	3.413	3.300	3.195	3.096	3.003	2.915	2.833
$k \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.100	0.335	1.06	3.06	8.13	21.10	50.10
$\ln k$	- 9.210	- 8.001	- 6.850	- 5.789	- 4.812	- 3.858	- 2.994

برسم العلاقة بين $(\ln k)$ و $(1/T)$ نحصل على الشكل (٤-١٤).



الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$\left(\text{slope} = \frac{[-8 \times 10^3 - (-3.5 \times 10^3)]}{(3.3 - 2.9)} = -11.25 \times 10^3 \right) \text{ والذي ميله :}$$

وبالتالي فإن طاقة التنشيط :

$$\text{slope} = - \frac{E_a}{R}$$

$$E_a = - (\text{slope}) \times R$$

$$E_a = - (-11250) \times 8.314$$

$$E_a = 93532.5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_a = 93.53 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ب) حساب معامل التردد :

يمكن حساب معامل التردد باستخدام العلاقة $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right)$ عند

أي درجة حرارة. فإذا استخدمنا درجة الحرارة (323 K) فإننا

نحصل على :

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

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

$$\ln A = -5.789 + \left(\frac{93532.5}{8.314 \times 323} \right)$$

$$\ln A = 29.041$$

$$k = 4.095 \times 10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٤)

في تجربة التميؤ القلوي ليوديد الإيثيل عند مدى من درجات الحرارة من 20 °C الى 80 °C ، تم الحصول على النتائج التالية :

$10^3 k \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.100	0.335	1.41	3.06	8.13	21.1	50.1
T (°C)	20	30	40	50	60	70	80

احسب الطاقة الفعالة لذلك التفاعل.

الحل

لحساب الطاقة الفعالة (طاقة التنشيط) فإننا نطبق العلاقة :

$$\left(\log k = \log A - \frac{E}{2.303 RT} \right) \text{ وذلك برسم قيم } (1/T) \text{ على محور السينات}$$

وقيم $(\log k)$ على محور الصادات، فنحصل على خط مستقيم ميله

$$(- E/2.303R) \text{ ومنه نوجد قيمة طاقة التنشيط } (E)$$

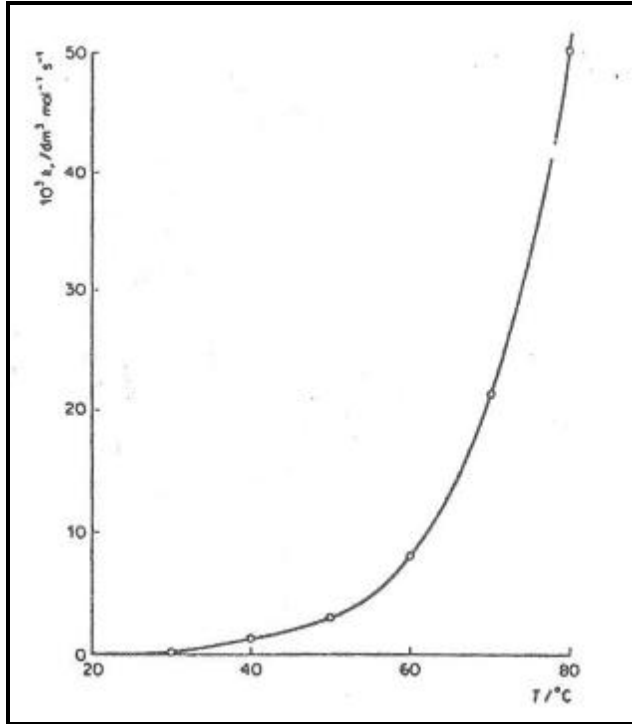
نقوم أولاً بعمل الجدول اللازم :

$10^3 \times k \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.100	0.335	1.41	3.06	8.13	21.1	50.1
$\log k \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	- 4.00	- 3.475	- 2.851	- 2.514	- 2.090	- 1.676	- 1.300
T (°C)	20	30	40	50	60	70	80
T (K)	293	303	313	323	333	343	353
$10^{-3} \times (1/T)$	3.413	3.300	3.195	3.096	3.003	2.915	2.833

وبرسم العلاقة البيانية بين (T), (k) نحصل على (شكل ٤-١٥).

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

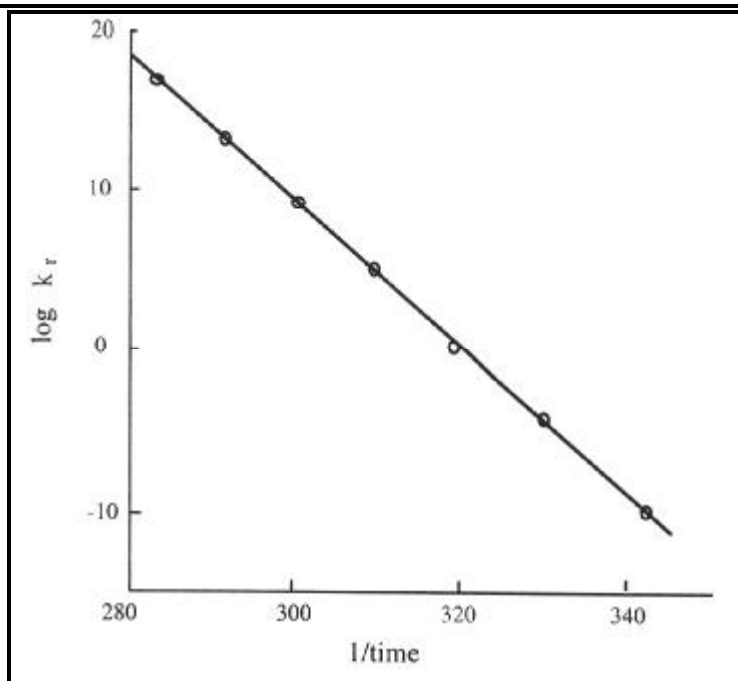


شكل (٤-١٥) : العلاقة بين لوغاريتم ثابت السرعة ومقلوب الزمن للتميؤ القاعدي ليوديد الإيثيل

وبرسم العلاقة بين $(\log k)$ مع $(1/T)$ كما نحصل على الشكل (٤-١٦).

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٤-٦)

فإننا نحصل على خط مستقيم ميله $(-E/2.303R)$

ومن الشكل فإن ميل الخط المستقيم :

$$\text{slope} = -4.7 \times 10^3$$

$$\text{slope} = \left(\frac{-E}{2.303 R} \right)$$

$$E = -(\text{slope} \times 2.303 R)$$

$$E = -(-4.7 \times 10^3 \times 2.303 \times 8.314)$$

$$E = 89991.567 \text{ J}$$

$$E = 89.99 \approx 90 \text{ kJ}$$

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۴)

ثوابت السرعة عند درجات حرارة مختلفة للتحلل الحراري لغاز الإيثان
كانت كما يلي :

10^5 K s^{-1}	2.5	4.7	8.2	12.3	23.1	35.3	57.6	92.4	141.5
T/K	823	833	843	853	863	873	883	893	903

من هذه القيم احسب طاقة التنشيط للتفاعل واحسب قيمة (A) للتحلل. وضح الوحدات المستخدمة في التعبير عن الكميات المقاسة.

[illegible]

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٥-٤)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى (k) لتفكك خامس أكسيد النيتروجين يزداد مع درجة الحرارة كما في الجدول التالي :

$K \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	3.4	13.5	76	487
T K	298	308	323	338

فاحسب ما يلي :

(أ) طاقة التنشيط (E_a) للتفاعل بوحدات الكيلوجول لكل مول.

(ب) معامل التردد لهذا التفاعل (A).

الحل

$$E_a = 102.0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ طاقة التنشيط}$$

$$A = 2.7 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ معامل التردد}$$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

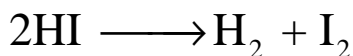
.....

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-٦)

لديك التفاعل التالي :



فإذا علمت أن ثوابت السرعة للتفاعل :

$k \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$T \text{ (K)}$
3.11×10^{-7}	556
1.18×10^{-6}	575
3.33×10^{-5}	629
8.96×10^{-5}	647
1.92×10^{-4}	666
5.53×10^{-4}	683
1.21×10^{-3}	700

احسب طاقة التنشيط ومعامل التردد للتفاعل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

الطريقة الثانية لحساب طاقة التنشيط

تشتمل هذه الطريقة على قياس ثابتي السرعة (k_2, k_1) للتفاعل عند درجتين حرارة مختلفتين حيث يمكن تعيين الطاقة الفعالة كما يلي :

$$\frac{d \ln k}{dT} = E/RT^2$$

وبإجراء التكامل للمعادلة السابقة، نحصل على :

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \frac{E}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$[\ln k]_{k_1}^{k_2} = - \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\therefore \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = - \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$2.303 \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = - \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = - \frac{E}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\Rightarrow \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

وبالنسبة لمعامل التردد "A" فإنه يحسب من الجزء المقطوع في المحور الصادي في العلاقة بين ($\log k$) مع ($1/T$). ولكن ذلك

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

يتطلب تحديد الخط المستقيم على استقامته لمسافة كبيرة حتى $(1/T = 0)$ ، لذلك يمكن الحصول على قيمة الثابت "A"، وذلك بتطبيق معادلة أرهينيوس التالية :

$$\log k = \log A - \frac{E}{2.303 RT}$$

وتفيدنا معادلة أرهينيوس بحساب تأثير زيادة درجة الحرارة على سرعة التفاعل،

مثال توضيحي

فمثلاً تأثير زيادة (10°C) من (27°C) الى (37°C) سيحسب باستخدام الصيغة $\left(\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \right)$ لمعادلة أرهينيوس حيث أنه عند :

$$(27^\circ\text{C}) T_1$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1}$$

وعند $(37^\circ\text{C}) T_2$:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT_2}$$

بطرح العلاقة $\left(\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \right)$ من العلاقة $\left(\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \right)$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \left(\ln A - \frac{E}{RT_2} \right) - \left(\ln A - \frac{E}{RT_1} \right)$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \ln A - \frac{E}{RT_2} - \ln A + \frac{E}{RT_1}$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = - \frac{E}{RT_2} + \frac{E}{RT_1}$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}$$

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

$$2.303 \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

وعندما ($E = 80418 \text{ J/mol}$) فإن :

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{80418 \text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{310 - 300}{310 \times 300} \right)$$

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = 0.452$$

$$\Rightarrow \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = 2.83$$

$$k_2 = \frac{k_1}{0.353}$$

$$k_2 = 2.83 k_1$$

مما يعني أن سرعة التفاعل زادت ثلاثة أضعاف تقريباً.

تعتبر معادلة أرهينيوس مثالية للتفاعلات ذات الخطوة الواحدة مما يعني

أن أي حيود عن الخط المستقيم الناتج عن رسم ($\log k$) مع ($1/T$)

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

يعني وجود تفاعل معقد ، لكن العكس غير صحيح حيث تتبع كثير من التفاعلات المعقدة معادلة أرهينيوس.

مثال (٧-٤)

من المعروف أن رفع درجة حرارة النظام (10°C) يسبب زيادة معدل سرعة التفاعل مرتين. احسب طاقة التنشيط (ΔE^*) إذا كانت درجة الحرارة الابتدائية (25°C) والنهائية (35°C).

الحل

$$\begin{aligned}\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) &= \frac{\Delta E_{\text{act}}}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \log \left(\frac{2}{1} \right) &= \frac{\Delta E_{\text{act}}}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) \\ 0.30103 &= \frac{10.895 \times 10^{-5} \Delta E_{\text{act}}}{19.147} \\ \Delta E_{\text{act}} &= \frac{0.30103 \times 19.147}{10.895 \times 10^{-5}} \\ \Delta E_{\text{act}} &= 52903.36 \text{ J/mol} \\ \Delta E_{\text{act}} &= 52.903 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

مثال (٨-٤)

إذا علمت أن تفاعل الأمونيا مع ثاني أكسيد الكربون في مرحلته الأولية من المرتبة الثانية، وكانت قيمة ثابت سرعة التفاعل عند

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

درجة حرارة (327 °C) تساوي ($0.385 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) وعند درجة الحرارة (443 °C) أصبحت ($16.0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
 فاحسب : (أ) طاقة تنشيط التفاعل (ب) معامل التردد.

الحل

(أ) لكي نوجد طاقة التنشيط نستخدم المعادلة :

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

وذلك بالتعويض مباشرة عن قيمتي درجة الحرارة بالمقياس المطلق وقيمتي ثابتي سرعة التفاعل وقيمة ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) كما يلي :

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\log \left(\frac{16.0}{0.385} \right) = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{716 - 600}{716 \times 600} \right)$$

$$1.619 = 1.41 \times 10^{-5} E_a$$

$$E_a = 114822.695 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_a = 114.82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ب) لحساب معامل التردد (A) نستخدم العلاقة $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right)$

وذلك بالتعويض عن قيمة (k) عند إحدى الدرجتين ولتكن درجة الحرارة (716 K) كالآتي :

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

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

$$\ln 16.0 = \ln A - \frac{114822.695}{8.314 \times 716}$$

$$\ln A = \ln 16.0 + \frac{114822.695}{8.314 \times 716}$$

$$\ln A = 22.06$$

$$A = 3.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

مثال (٩-٤)

إذا كان ثابت السرعة لتفاعل ($k = 3.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) عند درجة حرارة (302 K) وعند درجة الحرارة (364 K) يساوي ($k = 1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). احسب طاقة التنشيط بوحدة الجول.

الحل

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

$$\ln \left(\frac{1.1 \times 10^{-4}}{3.4 \times 10^{-5}} \right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{364 - 302}{302 \times 364} \right)$$

$$\ln \left(\frac{1.1 \times 10^{-4}}{3.4 \times 10^{-5}} \right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{62}{109928} \right)$$

$$\frac{E_a}{8.314} = \frac{\ln \left(\frac{1.1 \times 10^{-4}}{3.4 \times 10^{-5}} \right)}{\left(\frac{62}{109928} \right)}$$

$$\frac{E_a}{8.314} = 2081.75$$

$$E_a = 2081.75 \times 8.314$$

$$E_a = 17307.67 \text{ J/mol}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-١٠)

ثابت سرعة تفاعل من الدرجة الأولى يساوي $(3.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1})$ عند درجة الحرارة (25°C) وعند رفع درجة الحرارة إلى (77°C) أصبح (0.702 s^{-1}) . احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل.

الحل

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}, T_2 = 77 + 273 = 350 \text{ K}$$

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

$$\ln\left(\frac{0.702}{3.4 \times 10^{-2}}\right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{350 - 298}{298 \times 350}\right)$$

$$\ln\left(\frac{0.702}{3.4 \times 10^{-2}}\right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{52}{104300}\right)$$

$$\frac{E_a}{8.314} = \frac{\ln\left(\frac{0.702}{3.4 \times 10^{-2}}\right)}{\left(\frac{52}{104300}\right)}$$

$$\frac{E_a}{8.314} = 6072.61$$

$$E_a = 6072.61 \times 8.314$$

$$E_a = 50487.68 \text{ J/mol}$$

$$E_a = 50.5 \text{ kJ/mol}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-١١)

في تجربة عند درجتَي حرارة مختلفتين وجد أن ثابت سرعة التفاعل :

$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1.5	2.4
$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	21	30

احسب طاقة التنشيط.

الحل

$$T_1 = 21 + 273 = 294 \text{ K}, T_2 = 30 + 273 = 303 \text{ K}$$

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

$$\ln\left(\frac{2.4}{1.5}\right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{303 - 294}{303 \times 294}\right)$$

$$\ln\left(\frac{2.4}{1.5}\right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{9}{89082}\right)$$

$$\frac{E_a}{8.314} = \frac{\ln\left(\frac{2.4}{1.5}\right)}{\left(\frac{9}{89082}\right)}$$

$$\frac{E_a}{8.314} = 4652.1$$

$$E_a = 4652.1 \times 8.314$$

$$E_a = 38677.6 \text{ J/mol}$$

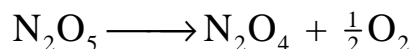
$$E_a = 38.7 \text{ kJ/mol}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-١٢)

إن قيم ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النيتروجين :



هي $(k = 3.46 \times 10^{-5})$ في درجة حرارة (25°C) ،
و $(k = 4.87 \times 10^{-3})$ في درجة حرارة (65°C) ، احسب طاقة
التنشيط لهذا التفاعل.

الحل

بتطبيق معادلة أرهينيوس :

$$\log\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{\Delta E}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\log\left(\frac{4.87 \times 10^{-3}}{3.46 \times 10^{-5}}\right) = \frac{\Delta E}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{338 - 298}{298 \times 338} \right)$$

$$2.148 = \frac{(397.124 \times 10^{-6}) \Delta E}{19.147}$$

$$\Delta E = \frac{2.148 \times 19.147}{397.124 \times 10^{-6}}$$

$$\Delta E = 103564.0153 \text{ J/mol}$$

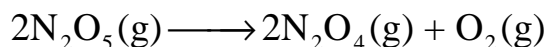
$$\Delta E = 103.564 \text{ kJ/mol}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٤-١٣)

للتفاعل التالي :



ثابت السرعة يساوي ($k = 1.72 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) في درجة حرارة

(25°C) و ($k = 2.40 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) في درجة (65°C). احسب :

أ) طاقة التنشيط

ب) ثابت أرهينوس

ج) احسب ثابت السرعة عند درجة (45°C).

الحل

أ) حساب طاقة التنشيط :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\log \left(\frac{2.40 \times 10^{-3}}{1.72 \times 10^{-5}} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{338 - 298}{338 \times 298} \right)$$

$$2.145 = \frac{\Delta E}{19.147} (0.000397)$$

$$\Delta E = \frac{2.145 \times 19.147}{0.000397}$$

$$\Delta E = 103.452 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\Delta E = 103.452 \text{ kJ/mol}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

ب) حساب ثابت أرهينيوس (A) (معامل التردد) :

$$\log k = \log A - \frac{\Delta E}{2.303 RT}$$

$$\log A = \log k + \frac{\Delta E}{2.303 RT}$$

$$\log A = \log (1.72 \times 10^{-5}) + \frac{103.452 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$\log A = 13.366$$

$$A = 2.325 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

ج) حساب ثابت السرعة عند درجة حرارة (45 °C) :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\log \left(\frac{k_2}{1.72 \times 10^{-5}} \right) = \frac{103.452 \times 10^3}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{318 - 298}{318 \times 298} \right)$$

$$\log k_2 - \log (1.72 \times 10^{-5}) = 1.140$$

$$\log k_2 = 1.140 + \log (1.72 \times 10^{-5})$$

$$\log k_2 = -3.624$$

$$k_2 = 2.37 \times 10^{-4}$$

مثال (٤-٤)

إن ثابت سرعة تحلل يوديد الهيدروجين في درجة (556 K) هو

($k = 3.517 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) وفي درجة (781 K) هو

($k = 3.954 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). احسب طاقة التنشيط لتحلل

يوديد الهيدروجين. ($R = 1.987 \text{ cal/mol K}$).

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

بتطبيق معادلة أرهينيوس :

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

$$\ln\left(\frac{3.954 \times 10^{-2}}{3.517 \times 10^{-7}}\right) = \frac{\Delta E}{1.987} \left(\frac{781 - 556}{781 \times 556} \right)$$

$$11.630 = \frac{5.18 \times 10^{-4} \Delta E}{1.987}$$

$$\Delta E = 44611.60 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta E = 44.61 \text{ kcal/mol}$$

مثال (٤-١٥)

إن ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الأولى لتحلل (2-chloropropane) إلى البروبلين (propylene) وكلوريد الهيدروجين (HCl) كدالة لدرجة الحرارة كما يلي :

T, K	640.6	646.7	651.2	657.5	665.1	669.0	674.9	679.7
$K \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	0.162	0.238	0.311	0.475	0.706	0.901	1.225	1.593

احسب طاقة التنشيط (حسابياً وبيانياً) ومعامل التردد (A) (frequency factor).

الجواب

$$(\Delta E_{\text{cat}} = 211 \text{ kJ/mol}, A = 2.5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1})$$

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

طريقة الحل

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (٤-٦)

احسب طاقة التنشيط لتحلل (N_2O_5) من النتائج المخبرية التالية حسابياً وبيانياً.

T, °C	0	25	45	65
K, min ⁻¹	4.7×10^{-5}	2×10^{-3}	3×10^{-2}	3×10^{-1}

الجواب

$$\Delta E_{\text{act}} = 103 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

طريقة الحل

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۱۷)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل لتفكك (HI) يساوي $(0.079 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ عند الدرجة (580°C) وعند الدرجة (540°C) يساوي $(0.24 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$. احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل.

الجواب

الجواب : $E_a = 183311.78 \text{ J/mol}$

طريقة الحل

[illegible]

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٤-١٨)

وجد أن ثابت السرعة لتفاعل معين عند درجة الحرارة (50 °C) يساوي ثلاثة أضعاف ثابت سرعة التفاعل نفسه عند درجة الحرارة (25 °C). احسب طاقة التنشيط.

الحل

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}, T_2 = 50 + 273 = 323 \text{ K}$$

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

$$\ln\left(\frac{3 \text{ K}}{\text{K}}\right) = \frac{\Delta E_a}{8.314} \left(\frac{323 - 298}{323 \times 298}\right)$$

$$\ln 3 = \frac{\Delta E_a}{8.314} \left(\frac{25}{96254}\right)$$

$$\Delta E_a = \frac{\ln 3 \times 8.314}{\left(\frac{25}{96254}\right)}$$

$$\Delta E_a = 35166.83 \text{ J/mol}$$

$$\Delta E_a = 35.167 \text{ kJ/mol}$$

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۱۹)

إذا كان ثابت سرعة تفاعل ما عند درجة حرارة (40 °C) تساوي ثلاثة أمثال ثابت السرعة عند درجة حرارة (20 °C). احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل.

الحل

$$E_a = 41882.87 \text{ J/mol} = 41.883 \text{ kJ/mol}$$

طريقة الحل

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۲۰)

إذا زادت سرعة تفاعل ما ثلاثة أضعاف عند زيادة درجة الحرارة من (30 °C) الى (50 °C)، أوجد طاقة التنشيط.

الجواب

$$E_a = 44696.1 \text{ J/mol} = 44.696 \text{ kJ}$$

طريقة الحل

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۲۱)

احسب طاقة التنشيط لتفاعل ما يكون فيها ثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة (27 °C) تساوي ضعف ثابت سرعة التفاعل عند (10 °C). (علماً بأن $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

الجواب

$$E_a = 28780.23 \text{ J} = 28.78 \text{ kJ}$$

طريقة الحل

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۲۲)

احسب قيمة طاقة التنشيط إذا زادت قيمة ثابت سرعة التفاعل أربع مرات عندما ترتفع درجة الحرارة من (20 °C) الى (40 °C).

$$(R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

الجواب

$$52850.30 \text{ J} = 52.850 \text{ kJ}$$

طريقة الحل

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۲۳)

إذا كان معدل سرعة تفاعل ما عند (100 °C) أسرع (4) أضعاف مما كان عند (30 °C)، وإذا كانت تراكيز المواد المتفاعلة هي نفسها عند درجتَي الحرارة. احسب طاقة التنشيط للتفاعل معبراً عنها بالكيلوجول لكل مول. ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

الجواب

$$18608.82 \text{ J} = 18.088 \text{ kJ}$$

طريقة الحل

This image shows a full page of white paper with ten horizontal dashed lines, typical of primary-ruled notebook paper. The lines are evenly spaced and extend across the width of the page. There is no handwriting or other markings on the paper.

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-٢٤)

إذا كانت طاقة التنشيط تساوي (138 kJ/mol) لتفاعل ما، وأن ثابت سرعة التفاعل يساوي ($k_1 = 1.1 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) عند (100 °C)، فاحسب ثابت سرعة التفاعل (k_2) عند (300 °C) (علماً بأن $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

الحل

$$T_1 = 100 + 273 = 373 \text{ K}, T_2 = 300 + 273 = 573 \text{ K}$$

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

$$\ln\left(\frac{k_2}{1.1 \times 10^{-6}}\right) = \frac{138 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{573 - 373}{573 \times 373}\right)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{1.1 \times 10^{-6}}\right) = 15.532$$

$$\frac{k_2}{1.1 \times 10^{-6}} = e^{15.532}$$

$$k_2 = 1.1 \times 10^{-6} \times e^{15.532}$$

$$k_2 = 1.1 \times 10^{-6} \times 5564958$$

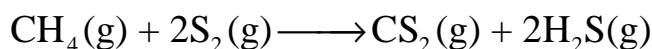
$$k_2 = 6.12 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-٢٥)

احسب ثابت سرعة التفاعل عند (625 °C) للتفاعل :



إذا كان ثابت سرعة التفاعل عند (550 °C) تساوي

($k_1 = 1.1 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) وطاقة التنشيط تساوي (140 kJ mol^{-1})

(علماً بأن $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

الحل

$$T_1 = 550 + 273 = 823 \text{ K}, \quad T_2 = 625 + 273 = 898 \text{ K}$$

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

$$\ln\left(\frac{k_2}{1.1}\right) = \frac{140 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{898 - 823}{898 \times 823}\right)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{1.1}\right) = 1.71$$

$$\frac{k_2}{1.1} = e^{1.71}$$

$$k_2 = 1.1 \times e^{1.71}$$

$$k_2 = 1.1 \times 5.53$$

$$k_2 = 6.08 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٤-٢٦)

إذا كان لديك تفاعلاً ما من الرتبة الأولى وكان ثابت سرعة التفاعل له عند (289 K) يساوي $(k_1 = 3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1})$ ، احسب ثابت سرعة التفاعل عند (359 K) إذا كانت طاقة التنشيط $(50.2 \text{ kJ mol}^{-1})$ (علماً بأن $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

الحل

$$T_1 = 289 \text{ K}, T_2 = 359 \text{ K}$$

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

$$\ln\left(\frac{k_2}{3.46 \times 10^{-2}}\right) = \frac{50.2 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{359 - 289}{359 \times 289}\right)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{3.46 \times 10^{-2}}\right) = 4.074$$

$$\frac{k_2}{3.46 \times 10^{-2}} = e^{4.074}$$

$$k_2 = 3.46 \times 10^{-2} \times e^{4.074}$$

$$k_2 = 3.46 \times 10^{-2} \times 58.792$$

$$k_2 = 2.03 \text{ s}^{-1}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-٢٧)

إذا كانت طاقة التنشيط لتفاعل ما تساوي $(38.68 \text{ kJ mol}^{-1})$ وقيمة ثابت سرعة التفاعل تساوي $(k = 1.5 \text{ s}^{-1})$ عند $(21 \text{ }^{\circ}\text{C})$ فاحسب قيمة الثابت (A).

الحل

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

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

$$\ln A = \ln 1.5 + \frac{38.68 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 294 \text{ K}}$$

$$\ln A = 16.23$$

$$A = e^{16.23}$$

$$A = 11184058.79 \text{ s}^{-1}$$

$$A = 1.12 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٨-٤)

في المراحل الأولية للتفاعل الغازي بين الأمونيا (النشادر) وثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) والتي تتبع تفاعلاً ثنائي الرتبة كان ثابت السرعة عند 600 K هو ($k_1 = 0.385 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)، وعند درجة حرارة (716 K) كان الثابت ($k_2 = 16.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) احسب الطاقة الفعالة (E_a) ومعامل التردد (A).

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\log \left(\frac{16.0}{0.385} \right) = \frac{E}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{716 - 600}{716 \times 600} \right]$$

$$1.619 = \frac{0.00027 E}{2.303 \times 8.314}$$

$$E = \frac{2.303 \times 8.314 \times 1.619}{0.00027}$$

$$E = 114811.94 \text{ J}$$

$$E = 114.81 \text{ kJ}$$

ولإيجاد قيمة معامل التردد فإننا نعوض بأحد القيمتين لـ (k_1 or k_2) في المعادلة :

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$\log k = \log A - \frac{E}{2.303 RT}$$

ولتكن ($k_2 = 16.0$) عند ($T = 716 \text{ K}$) :

$$\log k = \log A - \frac{E}{2.303 RT}$$

$$\log A = \log k + \frac{E}{2.303 RT}$$

$$\log A = \log (16.0) + \frac{114811.94 \text{ J}}{2.303 \times 8.314 \times 716}$$

$$\log A = 9.5788$$

$$A = 3.792 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٢٩-٤)

إذا علمت أن مركب (benzene diazonium chloride) يتفاعل في وجود الماء حسب الرتبة الأولى، وكان ثابتا سرعة التفاعل عند درجتَي الحرارة (25°C) و (35°C) هما ($2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) و ($5.37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) على التوالي فاحسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل.

الجواب

$$E_a = 49.70 \text{ kJ/mol} \quad \text{طاقة التنشيط}$$

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

طريقة الحل

This image shows a full page of white paper with horizontal dotted lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, providing a guide for handwriting practice. There are no margins, text, or other markings on the page.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۳۰)

في تحليل ثاني أكسيد النيتروجين وجد أن ثابت السرعة للتفاعل هو $(k_1 = 5.22 \times 10^{-5} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ عند $(T_1 = 592 \text{ K})$ ، أما عند $(T_2 = 627 \text{ K})$ فقد وجد أن ثابت السرعة للتفاعل هو $(k_2 = 17.00 \times 10^{-5} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

احسب طاقة التنشيط للفاعل.

طريقة الحل

This image shows a full page of white paper with horizontal dotted lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, providing a guide for handwriting practice. There are no margins, text, or other markings on the page.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۳۱)

وجد في تفاعل أحادي الرتبة أن الزمن اللازم لاستهلاك نصف التركيز الابتدائي للمتفاعل هو (5000 S) عند (325 K)، أما عند (335 K) فقد وجد أن الزمن اللازم لاستهلاك نصف التركيز الابتدائي لمتفاعل هو 1000 S

احسب ثابت السرعة عند درجتَي الحرارة واحسب منها طاقة التنشيط للتفاعل.

طريقة الحل

[illegible]

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣٢-٤)

في أحد التفاعلات وجد أن ثابت السرعة عند (35°C) ضعف قيمته عند (25°C)، احسب طاقة التنشيط للتفاعل.

طريقة الحل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۳۳)

إذا علمت أن قيمة ثابت سرعة تفاعل ما تتضاعف ثلاث مرات عندما تزداد درجة حرارة التفاعل من (300 K) الى (310 K) فاحسب طاقة تنشيط هذا التفاعل

الجواب

$E_a = 84.49 \text{ kJ/mol}$: طاقة التنشيط

طريقة الحل

This image shows a full page of blank primary-ruled paper. It features ten sets of horizontal lines across the page. Each set consists of a solid top blue line, a dashed midline, and a solid bottom blue line, providing a guide for letter height and placement. The paper is otherwise completely blank, with no margins, text, or other markings.

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۳۴)

أعطيت معادلة أرهينيوس لسرعة تحلل ثنائي بيوتيل الزئبق وقد وجد كما يلي :

$$k \text{ (s}^{-1}\text{)} = 10^{15.2} \exp\left(-\frac{193 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right)$$

$$k \text{ (s}^{-1}\text{)} = 10^{14.1} \exp\left(-\frac{180 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right)$$

احسب درجة الحرارة التي يتساوى عندها ثابتا السرعة للتفاعلين.

طريقة الحل

[illegible]

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازی

مثال (۴-۳۵)

إذا علمت أن طاقة تنشيط تفاعل ما تساوي (146.3 kJ/mol) فاحسب بأي نسبة سوف تزداد قيمة ثابت سرعة هذا التفاعل عندما تزداد درجة حرارته من (25 °C) الى (35 °C).

الجواب

تزداد قيمة ثابت سرعة التفاعل نسبة 1 : 6.8 أي أن $(k_2/k_1 = 6.8)$.

طريقة الحل

[illegible]

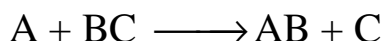
الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

المتراكب الفعال

يعتبر المتراكب الفعال حالة وسطية في جميع التفاعلات الكيميائية. ولكي يمكن استنباط معدل سير التفاعل نظرياً، فلا بد من وضع تصور لتركيب ذلك المتراكب الفعال.

وبفرض أن هناك تفاعلاً بين ذرة "A" وجزيء ثنائي الذرة، مثل : (BC)، فإنه يمكن تمثيل ذلك التفاعل بالمعادلة التالية :



ولكي يحدث التفاعل، فلا بد أن تقترب الذرة (A) من الجزيء (BC) وكلما اقتربت (A) من (BC) فإنه يحدث تداخل إلكتروني وتزداد طاقة الوضع، وتستمر في الزيادة حتى نصل الى التركيب :



ثم بعد ذلك يوجد احتمالان، وهما إما :

(١) استمرار واستكمال التفاعل الى الأمام (في الإتجاه الأمامي) في اتجاه تكوين النواتج، أي في اتجاه تكوين (AB + C)...

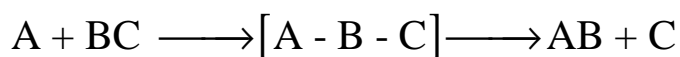
أو

(٢) العودة للخلف (اتجاه التفاعل الخلفي) في اتجاه المواد المتفاعلة، أي في اتجاه تكوين (A + BC) .

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

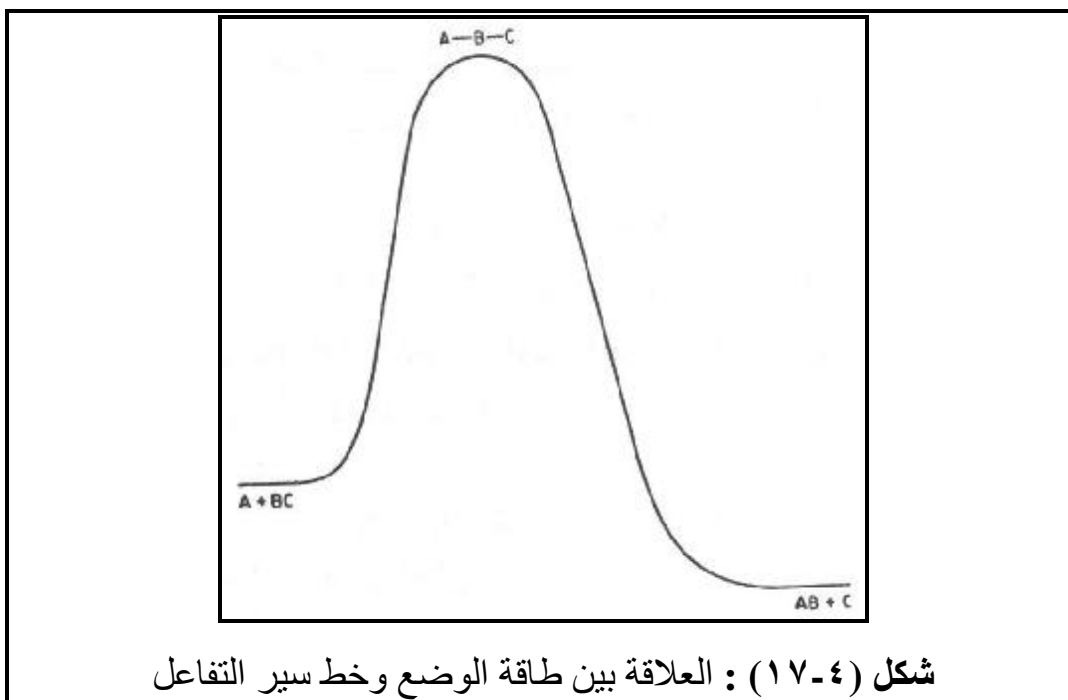
والمترالكب الوسط يطلق عليه اسم المترالكب الفعال لهذا لتفاعل ،
ويتم ذلك كما يلي :



وعند انفصال الذرة "C" وتكون الجزيء "AB"، فإن طاقة الوضع تقل أيضاً.

وعلى ذلك، فالحالة الفعالة تمثل أعلى طاقة وضع على مسار التفاعل.

- ويوضح الشكل (٤-١٧) العلاقة بين طاقة الوضع وخط سير التفاعل (مسار التفاعل) للعملية كلها.



الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- وعند تكوين المتراكب الفعال من المتفاعلات، فإن الطاقة الفعالة للعملية الطردية تكون (E_1) . وبالمثل تكون الطاقة الفعالة للعملية العكسية (الخلفية) هي (E_{-1}) ، والفرق بينهما يعطى بالعلاقة :

$$\Delta E = E_1 - E_{-1}$$

وبالنسبة لهذا التفاعل، فإنه لا يوجد تغير في عدد الجزيئات يصاحب حدوث التفاعل، وبالتالي لا يوجد تغير في الضغط (يبقى الضغط ثابتاً) وعلى ذلك تكون (ΔH) هي نفسها (ΔE) .

- ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$\Delta H = \Delta E = E_1 - E_{-1}$$

وبناءً على ذلك، توجد حالتان، وهما :

(أ) إذا كانت $(E_1 < E_{-1})$ وتكون (ΔH) سالبة القيمة، ويكون التفاعل من النوع الطارد للحرارة.

(ب) إذا كانت $(E_1 > E_{-1})$ ، وتكون (ΔH) موجبة القيمة، ويكون التفاعل من النوع الماص للحرارة.

(س) عرف المتراكب النشط الفعال.
 (س) أرسم العلاقة بين طاقة الوضع وخط سير التفاعل (شكل منحنى طاقة الوضع) وذلك لتفاعل طارد للحرارة موضحاً كيفية حساب (ΔH) للتفاعل.

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

تأثير العامل المساعد على طاقة التنشيط

- في أغلب التفاعلات لا تختلف قيمة معامل التردد (A) كثيراً (تتراوح قيمة $\log A$ بين (7-12) لذا تعتبر تأثيره على قيمة ثابت السرعة (k) مهملاً وبالتالي على سرعة التفاعل.
 - إذا تخيلنا تفاعلين لهما نفس سرعة التفاعل عند درجتي حرارة مختلفتين فإن الحد (E_a/RT) سيكون ثابتاً الأمر الذي يتغير فيه الحدين (T, E_a) فإذا زادت درجة الحرارة المطلقة يجب أن تزداد قيمة طاقة التنشيط والعكس صحيح.
- من العلاقة :

$$\Delta H = E_1 - E_{-1}$$

أي أنه لكي تكون ΔH موجبة فإن طاقة التنشيط الطردية E_1 يجب أن تكون أكبر من طاقة التنشيط العكسية E_{-1} وستساوي :

$$E_1 = \Delta H + E_{-1}$$

أو بمعنى آخر أن :

$$E_1 > \Delta H$$

- في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة تنعكس الصورة وستكون طاقة التنشيط العكسية (E_{-1}) أكبر من طاقة التنشيط الطردية

الفصل الرابع : أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

(E_1) وعليه فإن (ΔH) ستصبح سالبة أي أن العلاقة
($E_1 > \Delta H$) ستعكس وتكون :

$$E_1 < \Delta H$$

• هذا يعني أن التفاعلات الماصة للحرارة تحتاج الى طاقة تنشيط أكبر من التفاعلات الطاردة للحرارة وهي بنفس الوقت تحتاج الى درجة حرارة أعلى من التفاعلات الطاردة للحرارة لكي تحدث.

• وكلما أردنا زيادة سرعة التفاعل يجب زيادة درجة الحرارة أو خفض طاقة التنشيط حيث يمكن زيادة درجة الحرارة بسهولة،
أما خفض طاقة التنشيط فأمر لا يمكن حدوثه إلا بتغير الطريق الذي تسلكه المتفاعلات للوصول للحالة الإنتقالية بطاقة تنشيط أقل وهذا ما يحدث عند إضافة عامل حافز حيث يغير من
ميكانيكية التفاعل لكي يحدث بطاقة تنشيط أقل دون أن يستهلك في التفاعل.

الفصل السادس**كيمياء الحفز**

Chemistry of Catalysis

مقدمة

تهتم كيمياء الحفز بدراسة :

- الأثر الحفزي للعوامل الحفازة على بعض العمليات والتفاعلات الكيميائية

- كما تهتم بدراسة العوامل الحفازة وتحضيرها وخواصها، وأيضاً الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية، سواءً في الحالة المتجانسة أو غير المتجانسة.

- وكذلك التطبيق العملي في معظم الصناعات الكيميائية. فهناك تفاعلات كيميائية ذات معدل بطيء جداً ويكون معدل سريانها غير ملحوظ، فإذا ما أضيف إلى هذه التفاعلات كميات صغيرة من مواد معينة، لوحظ أن معدل سريانها يزداد، وأن سرعتها تتضاعف آلاف المرات. وقد أطلق على هذه المواد المضافة بكميات صغيرة اسم "عوامل الحفز" أو "العوامل الحفازة".

- وقد تحقق العالم بيرزيليوس "Berzelius" في عام (1836 م) من وجود مواد لها تأثير على معدل التفاعل، أي أنها تزيد المعدل

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

بدون استهلاك لتلك المواد في التفاعل. واعتقد أن عمل هذه المواد تحرير الأربطة الموجودة في الجزيئات بحيث تصبح الذرات للمواد المتفاعلة في حرية تامة. ولذا عرف معنى كلمة حفز (catalysis) وهي إغريقية (katalein) بمعنى (يحرر كلياً) : (lein = to loosen) ، كلياً (kata = wholly). وعموماً، ليس هناك من شك أن العامل الحفاز يعجل التفاعل كما كان معتقداً أولاً من بيرزيليوس، ولكن هناك حالات عديدة الآن، وجد أن العامل الحفاز له أيضاً تأثير مضاد على معدل التفاعل.

تعريف العامل الحفاز

- يعرف العامل الحفاز بأنه المادة التي تؤثر على معدل التفاعل وكيميائياً يبقى كما هو لا يتغير عند نهاية التفاعل.
- ويمكن تعريف العامل الحفاز "catalyst" بأنه : "المادة الغريبة التي تضاف الى وسط التفاعل بكميات صغيرة جداً فتؤثر على معدل التفاعل وتغيره، دون أن تشترك في التفاعل".
- وتعرف عملية الحفز (catalysis) بأنها : " العملية التي يتم فيها تغيير سرعة (معدل) التفاعل الكيميائي نتيجة وجود العامل الحفاز تحت تأثير إضافة بعض المواد (الحفازات) وإما أن تكون هذه العملية متجانسة أي أن المتفاعلات والمواد الحفازة من

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

صنف واحد، أو تكون غير متجانسة بمعنى أن يختلف صنف الحفازات عن المتفاعلات.

- وكلمة "تغيير سرعة التفاعل" تعني إما "زيادة" وإما "نقص"، فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائي، سمى العامل الحفاز موجباً (كان الحفز إيجابياً) أي أن هناك عوامل حفازة موجبة، ولكن إذا قلت سرعة التفاعل الكيميائي سميت بالعوامل الحفازة السالبة (كان الحفز سلبياً). ولقد وجد أن التغيير في سرعة التفاعل الكيميائي يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العامل الحفاز وذلك في التفاعلات الحفزية المتجانسة.

وبناء على ذلك يمكن تعريف كل من الحفز الإيجابي والسلبي على النحو التالي :

الحفز الإيجابي (positive catalysis) : العملية التي يتم فيها زيادة سرعة (معدل) التفاعل نتيجة وجود العامل الحفاز.

الحفز السلبي (negative catalysis) : العملية التي يتم فيها خفض سرعة (معدل) التفاعل نتيجة وجود العامل الحفاز.

ونهتم بدراسة العامل الحفاز الموجب، وهو الشائع.

صفات الحافز الإيجابي

من الصفات التي يتصف بها الحافز الايجابي ما يلي :

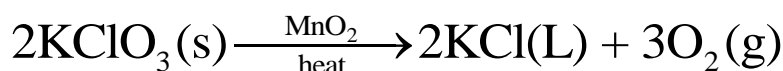
- أن يبقى الحافز دون تغيير في نهاية التفاعل الكيميائي.
- تحدث كمية صغيرة من الحافز تغيراً كبيراً في معدل التفاعل الكيميائي.
- لا يحدث الحافز أي تغير في حالة اتزان التفاعل الكيميائي، ولكنه يزيد من سرعة الوصول الى حالة الإتزان.
- تتناسب سرعة التفاعل الى حد ما مع كمية الحافز المستخدم في بعض الحالات.
- كل حافز له فعل نوعي (specific)، ويعني هذا أن الحافز الذي يؤدي الى حفز تفاعل ما، قد لا يكون له أي تأثير على تفاعل آخر.

كيفية عمل الحافز

فيما يتعلق بكيفية عمل الحافز، فقد رأى العالم "أوستفالد Ostwald" أن الحافز لا يستطيع أن يبدأ التفاعل الكيميائي، على حين رأى العالمان "آرمسترونج ولاوري" "Armstrong and Lowery" أن هناك بعض التفاعلات التي لا يمكن حدوثها إلا في وجود عامل مساعد أو حافز.

مثال توضيحي

يمكن تحضير الأكسجين بتسخين كلورات البوتاسيوم (KClO_3)، ويمكن أن تستخدم كمية صغيرة من ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) كعامل حفاز في هذا التفاعل. وفي وجود ثاني أكسيد المنجنيز يكون التفاعل سريعاً، ويتم الإنحلال بسرعة عند درجات حرارة منخفضة.

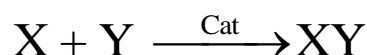


كتابة العامل الحفاز في المعادلة

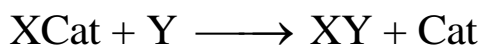
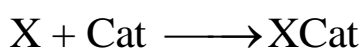
يكتب العامل الحفاز فوق السهم الموجود في المعادلة، حيث أنه لا يدخل ضمن المتفاعلات في المعادلة. وإذا كتب من ضمن المتفاعلات فإنه يكتب مرة أخرى في النواتج.

مشاركة الحفاز في التفاعل

إذا أخذنا على سبيل المثال التفاعل العام التالي :



فإن التفاعل المحفز يمكن أن يتم على خطوتين :



حيث أن (Cat) هو العامل الحفاز.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

ومن الملاحظ أن العامل الحفاز استهلك في الخطوة الأولى واسترجع في الخطوة الثانية. ويمكن استخدامه بعد ذلك مرة أخرى. وبذلك فإن العامل الحفاز يشارك في التفاعل ذاته حيث تكون مشاركته عن طريق تكوين المركب الوسيط النشط الذي يظهر في بداية التفاعل، ثم بعد ذلك في نهاية التفاعل يعود العامل الحفز دون أن يتغير كيميائياً.

التغير الفيزيائي للحفاز

قد يتغير العامل الحفاز الصلب من بلورات خشنة الى بلورات ناعمة في نهاية التفاعل كما يحدث في بلورات ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) عند استخدامها في تحلل كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$). فنجد أن هذه البلورات تتحول في نهاية التفاعل الى بودرة ناعمة. وهذا تغير فيزيائي في الشكل فقط.

طاقة التنشيط للتفاعل المحفز

- الحفاز يستخدم بكميات صغيرة تكون كافية لتحفيز التفاعل، ويكون عمل الحفاز هو فتح مسار جديد يحدث فيه التفاعل.
- وفي العادة يكون المسار الجديد له طاقة تنشيط أقل كثيراً من المسار غير المحفز، وهذا يؤدي الى زيادة سرعة التفاعل

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

المحفز، ويلاحظ أن حرارة التفاعل (ΔH) للتفاعل المحفز هي نفسها للتفاعل غير المحفز.

- وفي التفاعلات الانعكاسية، يكون فعل العامل الحفاز على التفاعلات العكسية هو نفسه على التفاعل الأمامي، وتقل طاقة التنشيط للتفاعل العكسي بالقدر نفسه الذي تقل به طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي.

أصناف الحفز

تنقسم تفاعلات الحفز الى قسمين هما :

(١) الحفز المتجانس (homogeneous catalysis) :

وفيه يكون الحفاز من صنف المتفاعلات

(٢) الحفز الغير متجانس (heterogeneous catalysis) :

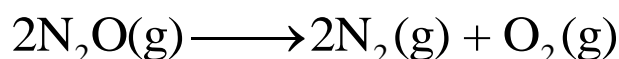
وفيه يكون الحفاز من صنف (عادة صلب) يختلف عن صنف المتفاعلات (عادة غازات أو سوائل).

أولاً : الحفز المتجانس

أمثلة الحفز المتجانس في الوسط الغازي :

أ) انحلال غاز أكسيد النيتروجين (N_2O) بتأثير غاز الكلور.

من المعروف أن غاز أكسيد النيتروجين (N_2O) يكون خاملاً عند درجة حرارة الغرفة ($25^\circ C$)، ولكن عند درجة حرارة ($600^\circ C$) ينحل تبعاً للمعادلة التالية :



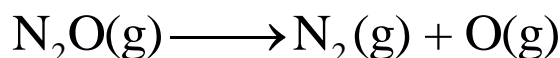
والتفاعل السابق غير محفز ويمر بالخطوات التالية :

(١) نتيجة التصادمات بين الجزيئات تكتسب بعض جزيئات الغاز

طاقة كافية لكسر الرابطة بين (N_2 , O) كما يلي :

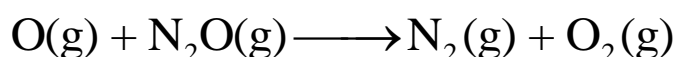
الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

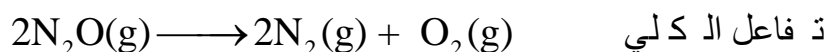
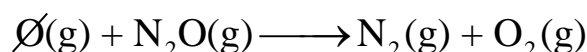
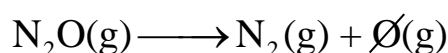


(٢) حيث أن الأكسجين الذري (O) الناتج في التفاعل $(\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g}))$ له نشاط عال، فإن ذرات

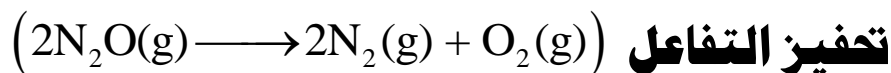
الأكسجين تتحد مع جزيئات أخرى من (N₂O) كما يلي :



ويكون التفاعل الكلي هو مجموع الخطوتين السابقتين :



ويعتبر الأكسجين الذري (O) منتجاً وسطياً وليس منتجاً نهائياً. وقد وجد أن طاقة التنشيط لهذا التفاعل غير المحفز تصل إلى (240 kJ/mol).

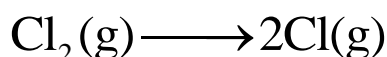


التفاعل $(2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}))$ يمكن أن يحفز بكمية قليلة من غاز الكلور، ويسلك التفاعل في هذه الحالة مساراً مختلفاً عن المسار السابق، ويحدث ذلك وفقاً للخطوات التالية :

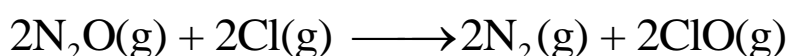
الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

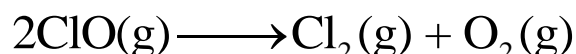
(١) عند درجة حرارة التجربة، وخصوصاً في وجود ضوء الشمس، تتحل بعض جزيئات غاز الكلور الى ذرات كلور :



(٢) يتفاعل الكلور الذري وبسرعة مع جزيئات (N_2O) :

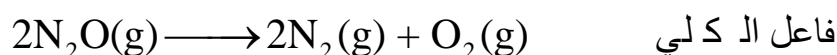


(٣) تتحل جزيئات (ClO) الضعيفة الثبات كما يلي :



والتفاعل الكلي هو مجموع الخطوات السابقة :

1. $\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$
2. $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cl}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{ClO}(\text{g})$
3. $2\text{ClO}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$



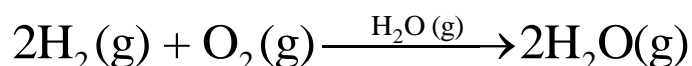
- يلاحظ أن العامل الحفاز (Cl_2) يعود الى حالته الأصلية في الخطوة الثالثة، وتكون النواتج النهائية لهذا التفاعل هي (N_2 , O_2) وهي النواتج نفسها في التفاعل غير المحفز.
- ويلاحظ أن كلاً من (Cl , ClO) ليسا نواتج، لأنه تم استهلاكها في الخطوات التي تلت تكوينها

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

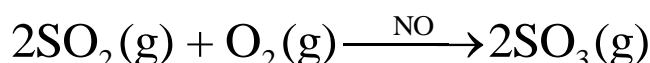
- وقد وجدت طاقة التنشيط للتفاعل المحفز بالكلور أنها (140 kJ/mol)، وهي أقل من طاقة التنشيط للتفاعل غير المحفز والبالغة (240 kJ/mol) .

ب) تفاعل غاز الهيدروجين وغاز الأكسجين لتكوين الماء :

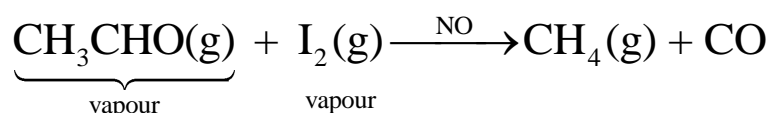


فقد وجد أن وجود آثار من بخار الماء يحفز هذا التفاعل، وأنهما لا يتفاعلان معاً في حالتها الجافة حتى عند تسخينهما معاً إلى درجة حرارة مرتفعة.

ج) أكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت في وجود أكسيد النيتريك (NO) كعامل حفاز :



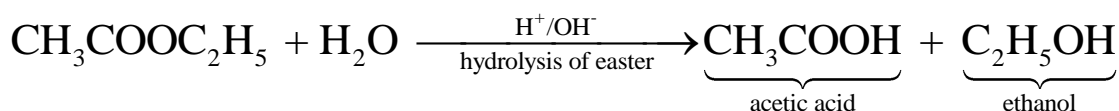
د) تكسير الأسيتالدهيد (CH₃CHO) في وجود اليود (I₂) كعامل حفاز.



أمثلة الحفز المتجانس في الوسط السائل

من أمثلة الحفز المتجانس في الوسط السائل (محاليل) تلك التفاعلات التي يمكن حفزها بواسطة (H^+) حامضي، (OH^-) قاعدي.

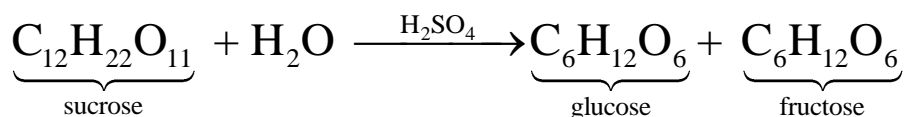
أ) عمليات التحلل المائي للأسترات العضوية في وجود الأحماض أو القواعد



والتي تعرف باسم "الحفز الحمضي أو القلوي" "Acid-base catalysis". وقد وجد أن تحلل الإستر إلى حمض (الخليك acetic acid) وكحول يتناسب مع تركيز أيون الهيدروجين (H^+) الناتج من الحمض المعدني.

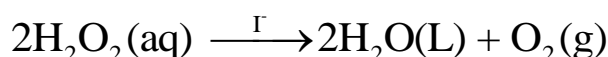
ب) التحلل المائي لسكر القصب "السكروروز" في وجود الأحماض

المعدنية المخففة :



ج) عملية تكسير فوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيود اليود (I^-)

كعامل حفاز.



ثانياً : الحفز الغير متجانس

- في الحفز غير المتجانس، لا يكون العامل الحفاز من صنف المتفاعلات (تختلف طبيعة الحافز عن طبيعة المواد المتفاعلة)
- ومن أمثلة الحفز غير المتجانس، تفاعل الغازات (غالباً أو السوائل) في وجود حافز صلب، مثل تفاعل غازي الهيدروجين والأكسجين معاً فوق سطح "أسود البلاتين platinum black" وهو فلز البلاتين المجزأ تجزئاً دقيقاً.
- وهذه العملية هي عملية اتصال بين المواد المتفاعلة و سطح العامل الحفاز وهو ما يسمى بالحفز الإتصالي.
- وكما يمكن أن يجرأ العامل الحفاز فإنه يمكن أن يكون على هيئة أقطاب وهذا هو المهم في الصناعة.

امتزاز المواد المتفاعلة على سطح الحفاز الصلب

- يحدث امتزاز للمواد المتفاعلة على سطح الحفاز الصلب، ويحدث التفاعل على سطح العامل الحفاز.
- والإمتزاز عملية تلتصق فيها جزيئات الأصناف المتفاعلة على سطح الحفاز، ويستخدم الفحم النباتي – على سبيل المثال – في الأقنعة المستخدمة للوقاية من الغازات السامة.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- ويحدث الحفز غير المتجانس في الغالب خلال عملية الإمتزاز الكيميائي، والتي يحدث فيها أن تلتصق على سطح الحفاز (جزيئات الغاز الممتز)، وذلك بروابط تشبه في قوتها الروابط الموجودة في المركبات الكيميائية.
- وعند تكوين مثل هذه الروابط، فإنه تحدث للجزيئات الممتزة تغيرات في الترتيب الإلكتروني.
- وبعض هذه الروابط تستطيل وتضعف، وفي بعض الأحيان يحدث كسر في مثل هذه الروابط.

مثال توضيحي

- على سبيل المثال، تمتز جزيئات الهيدروجين على سطح البلاتين (Pt) أو البلاتيوم (Pd) أو النيكل (Ni) أو على سطح العناصر الأخرى على هيئة ذرات هيدروجين. ولذا تعمل كأنها مركبات وسطية في التفاعلات المحفزة السطحية.
 - يمكن لانهلال غاز (N₂O) أن يحفز في وجود الذهب كعامل حفاز، ويمكن كتابة الخطوات التي يتم بها الحفز كما يلي :
- ١- تمتز جزيئات غاز (N₂O) على سطح الذهب :



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(٢) تضعف الرابطة بين ذرة الأكسجين وذرة النيتروجين القريبة منها (المجاورة لها)، وذلك عندما ترتبط ذرة الأكسجين بالذهب، وبمعنى أصح تنكسر الرابطة (N-O)، وينطلق غاز النيتروجين على هيئة جزيئات للغاز.



٣- تتحد ذرتا الأكسجين الموجودتان على سطح الذهب لتكونا جزيء الأكسجين، الذي ينطلق الى الوسط الغازي، تاركاً سطح الذهب :



- طاقة التنشيط لهذا التفاعل هي (120 kJ/mol)، وهي أقل من طاقة التنشيط للتفاعل غير المحفز (240 kJ/mol) أو التفاعل المحفز بالكلور (140 kJ/mol).

وقد وجد أن الخطوة الثانية في ميكانيكية التفاعل المحفز بالذهب ($\text{N}_2\text{O (on Au)} \longrightarrow \text{N}_2(\text{free}) + \text{O (on Au)}$) هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

- تتناسب سرعة هذه الخطوة مع الكسر من سطح الذهب الذي يمتاز على سطحه جزيئات من (N₂O).

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

● إذا كان نصف سطح الذهب مغطى بالغاز، فإن الخطوة الثانية تكون أسرع مما لو كان السطح مغطى ربعه بالغاز فقط، وهذا الكسر من السطح المغطى يتناسب تناسباً طردياً مع ضغط الغاز (N_2O) .

● وإذا كان الضغط منخفضاً، فإن الجزء المغطى بالغاز يكون صغيراً، وتكون سرعة التفاعل متناسبة مع تركيز غاز (N_2O) ، ويكون الإنحلال تفاعلاً أحادي الرتبة :

$$\text{rate} = k [N_2O]$$

● عند ضغوط عالية من (N_2O) ، يتغطى سطح الذهب بالغاز تماماً، وفي هذه الحالة يكون الكسر من السطح = 1، وعند هذه الظروف، تصير رتبة التفاعل صفراً، بمعنى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بالتغير في تركيز غاز (N_2O) :

$$\text{rate} = k [N_2O]^0$$

$$\text{rate} = k$$

نشاطية العامل الحفاز

تحدد نشاطية العامل الحفاز :

- بالتركيب الإلكتروني

- وترتيب الذرات للمتفاعلات الموجودة على سطح الحفاز.

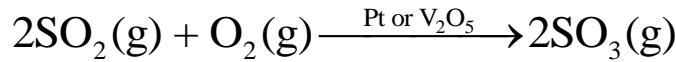
ويعتقد أن العيوب الموجودة في الشبكة البلورية للحفاز الصلب،

وعدم انتظام التركيب البلوري تكون مراكز نشطة للحفاز.

■ اتحاد (SO_2) مع (O_2) في وجود البلاتين المجزأ أو خامس

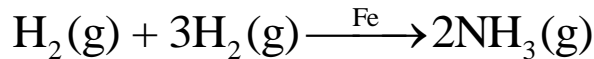
أكسيد الفاناديوم (V_2O_5) (مرحلة من مراحل تحضير حمض

الكبريتيك (H_2SO_4)



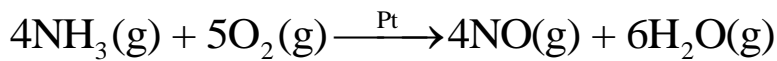
■ اتحاد النيتروجين والهيدروجين لتكوين الأمونيا في وجود الحديد

المجزأ (طريقة هابر لتحضير الأمونيا NH_3) :



■ أكسدة النشادر في وجود قضيب بلاتيني (مرحلة من مراحل

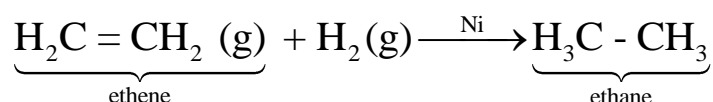
تحضير حمض النيتريك HNO_3).



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

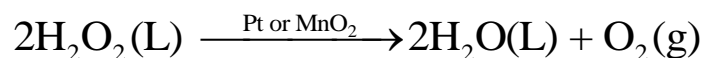
- هدرجة المركبات العضوية الغير مشبعة في وجود النيكل المجزأ كحفاز :



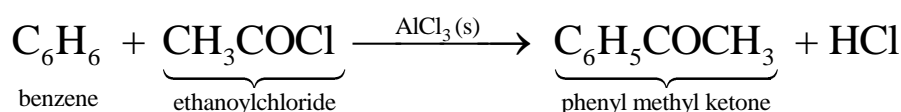
- إمرار الهيدروجين خلال الزيوت النباتية (الإستر الثلاثي الجلسرين الغير مشبعة العالية الحمض) في وجود النيكل كعامل حفاز فإن الرباط الزوجي بين الكربون – كربون للحمض البروتيني يهدرج لنحصل على مواد صلبة من الدهون وذلك لحدوث مركب مشبع هيدروجيني.

- ومن أمثلة المواد الحفازة غير المتجانسة مع المواد المتفاعلة السائلة
(heterogeneous catalysis with liquid reactants) :

- تكسير فوق أكسيد الهيدروجين المائي في وجود ثاني أكسيد المنجنيز أو البلاتين في الشكل الغروي :



- تفاعل (ارتباط) البنزين مع كلوريد الإيثانويل في وجود كلوريد الألومينيوم الجاف كعامل حفاز :



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

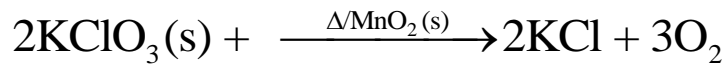
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

• ومن أمثلة المواد الصلبة المتفاعلة مع عوامل حفازة صلبة

(Heterogeneous catalysis with solid reactants)

تكسير كلورات البوتاسيوم في وجود ثاني أكسيد المنجنيز كعامل

حفاز :



مواد تزيد من نشاطية الحفاز

• يمكن لسطوح بعض العوامل الحفازة أن تتغير بإضافة بعض

المواد، التي تسمى منشطات الحفز

(activators or promoters)، وهي تزيد من نشاط الحفاز،

غير أن هذه المواد لا يعرف لها نشاط خاص بها عند وجودها في

وسط التفاعل وحدها. ومن أمثلة هذه المواد السيليكا، الألومينا

(Al₂O₃)، فلزات البوتاسيوم (K)، الفاناديوم (V)، المولبدنيوم

(Mo)، التنجستن (W)...

• وفي تكوين النشادر بطريقة "هابر" باتحاد غاز الهيدروجين

وغاز النيتروجين، وجد أن إضافة مسحوق الحديد بكميات

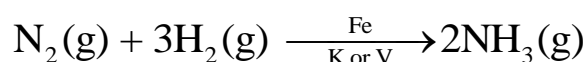
صغيرة إلى خليط التفاعل يعمل كعامل حفز ويزيد من معدل

التفاعل.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

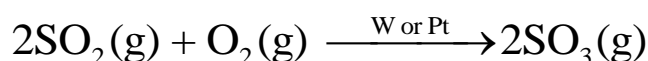
- وقد تبين أن إضافة قدر صغير من فلز المولبدنيوم (Mo) أو التنجستن (W) يتسبب في زيادة كبيرة جداً في حصة النشادر الناتجة.



ومن المعادلة أعلاه فإن الحفز هو الحديد، بينما (K or V) هي منشطات الحفز، حيث يزيد من نشاطية الحديد كعامل حفاز وجود كميات قليلة من البوتاسيوم أو الفاناديوم.

مواد تقلل من نشاط الحفز

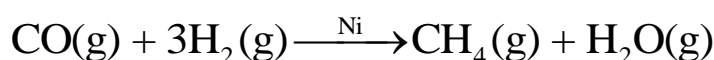
- على جانب آخر، توجد بعض المواد التي تقلل من نشاط الحفز وقد تؤدي إلى وقف نشاطه تماماً، وتسمى مسممات الحفز (catalytic poisons). ومن أمثلة مسممات الحفز نجد أن وجود كميات قليلة من الزرنيخ (As) في أحد الغازات الداخلة في التفاعل تقلل قدرة البلاتين كعامل حفاز وتوقف نشاطه تماماً في نهاية المطاف، وذلك في تحضير ثالث أكسيد الكبريت من ثاني أكسيد الكبريت، والذي يستخدم في تحضير حمض الكبريتيك :



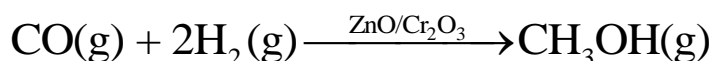
تتكون زرنixات البلاتين على سطح البلاتين، وتوقف نشاطه الحفزي.

من مميزات الحفازات النوعية في النشاطية

- تتميز العوامل الحفازة بنوعيتها في النشاطية.
- في بعض الأحيان يمكن لمادة ما أن تحفز انتاج مجموعة من النواتج من بعض المتفاعلات، بينما يمكن لمادة أخرى أن تحفز تخليق مجموعة أخرى من النواتج، وذلك من المتفاعلات السابقة نفسها
- والمثال على ذلك هو أنه يمكن لخليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين أن يتفاعلا، لينتجا مخلوطاً من الهيدروكربونات، أحدهما هو الميثان (CH_4) :

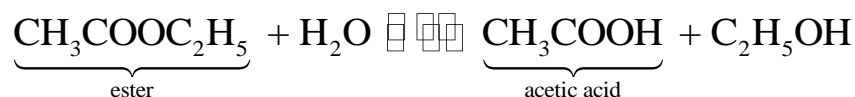


- وعلى جانب آخر يتكون الميثانول (الكحول الميثيلي)، نتيجة اتحاد أول أكسيد الكربون والهيدروجين، عندما يستخدم خليط من أكاسيد الخارصين والكروم تبعاً للمعادلة التالية :



الحفز الذاتي

- هناك بعض التفاعلات التي يكون فيها الحفز ذاتياً (auto catalysis)
- ويمكن تمثيل عملية الحفز الذاتي هذه بتفاعل التحلل المائي للأسترات العضوية مثل أسيتات الإيثيل :



- وقد لوحظ أن التحلل المائي للإستر يزداد معدله بزيادة تركيز أيون الهيدروجين، ونظراً لأن أحد نواتج عملية التحلل المائي هو أحد الأحماض (CH_3COOH)، وهو حمض الأسيتيك (الخليك acetic acid) في هذه الحالة، فإن تركيز أيون الهيدروجين (H^+) يزداد كلما تقدم تفاعل التحلل المائي، ويتضح من ذلك أن مثل هذا التفاعل ينتج العامل الذي يساعد على زيادة معدل التفاعل، أي يكون عامل الحفز الخاص به، ولهذا توصف هذه العملية بالحفز الذاتي.

الإنزيمات

- العوامل الحفازة المستخدمة في العمليات الطبيعية تسمى الإنزيمات وهي عوامل حفز عضوية توجد في أجسام الكائنات الحية، ويتم عن طريقها تحليل بعض المركبات العضوية في عمليات الهدم، وتركيب عمليات مواد أخرى يحتاجها الجسم في عمليات البناء. وتوضح أهمية الإنزيمات في بعض العمليات الحيوية التي يقوم بها جسم الإنسان، والتي لها أهمية كبيرة لحياة الإنسان.
- وفعل الإنزيمات شديد النوعية، فكل منها يختص بحفز تفاعل معين، ومثال ذلك التحلل المائي للنشأ، فهو يتم في جسم الكائن الحي بإنزيم الدياستاز الذي يحوله أولاً إلى سكر المالتوز، ويقوم إنزيم آخر وهو المالتاز بتحويل سكر المالتوز إلى الجلوكوز.
- وكل إنزيم يعمل حافزاً عند درجة حرارة خاصة وتركيز خاص من أيون الهيدروجين.

أهمية عمليات الحفز

- يطلق لفظ الحفز – عموماً – على تعجيل أو "تسريع" التفاعلات الكيميائية.
- وتستخدم عمليات الحفز بدرجات كبيرة في الصناعة، حيث أن استخدامها في تزايد مستمر. ويمكن القول أن نحو (90 %) من عمليات التقنيات الحديثة التي أدخلت حديثاً في الصناعات الكيميائية هي تفاعلات حفزية (محفزة).
- والتفاعلات الحفزية تخضع للقوانين العامة للكيمياء وللديناميكا الحرارية. ففي وجود العامل الحفاز، نجد أن سرعة التفاعلات الكيميائية تعجل (تزداد) آلاف بل ملايين المرات، والتي تتم عند درجات حرارة منخفضة، لتحقيق مكاسب تجارية. فمن خلال استخدام العوامل الحفازة، نجد أن هناك عدداً كبيراً من التفاعلات الكيميائية يمكن أن تتم بمقياس تجاري.
- والحفز يستخدم في تصنيع بعض المركبات غير العضوية المهمة الناتجة من الصناعات الكيميائية الثقيلة، مثل : الهيدروجين، والنشادر (غاز الأمونيا)، وحمض الكبريتيك، وحمض النيتريك.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- كذلك يلعب الحفز دوراً كبيراً في الكيمياء العضوية الصناعية، وخاصة في مجال تحضير المركبات العضوية. فهو يساعد في إتمام عمليات الأكسدة، والهيدرة، والهدرجة.
- وتستخدم العوامل الحفازة – أيضاً – في تصنيع بعض المركبات الوسيطة لتحضير البوليمرات العالية كالمطاط الصناعي (بيتا داين، وستيارين، وأيزوبيوتيلين)، والبلاستيك (الميثانول، والفورمالدهيد، والفتاليك اللامائي).
- كذلك، نجد أن التحضير المباشر للمركبات عالية الجزيئية بواسطة البلمرة والتكثيف المتعدد للأحاديات، تتم جميعها باستخدام العوامل الحفازة.

طبيعة الحفز

- الطبيعة الأساسية للحفز هي نفسها لكل أنواع الحفز : التعجيلي، وغير المتجانس، والإنزيمي. وبصفة عامة، فإن التأثير التعجيلي (الإسراع) للعوامل الحفازة يختلف تماماً عن تلك العوامل المؤثرة على التفاعلات الكيميائية، مثل : الحرارة، والضغط، والتشعيع.
- فعلى سبيل المثال، فإن زيادة درجة الحرارة تعجل (تسرع) التفاعل عن طريق زيادة مستوى الطاقة للجزيئات المتفاعلة،

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وذلك بتنشيطها بالحرارة من مصدر خارجي، وهذا يكون مصحوباً بتغير في الطاقة الداخلية للنظام. وهكذا، فإن رفع درجة الحرارة يزيح الإتزان.

- ومن ناحية أخرى، فإنه عند إدخال (استعمال) المواد الحفازة، فإن مستوى الطاقة للجزيئات المتفاعلة لا يتغير. فالعامل الحفاز لا يزيح الإتزان الكيميائي (لا يغير موضع الإتزان)، ولكنه فقط يعجل (يسرع) الوصول الى الإتزان عند درجة الحرارة المعطاة.
- وفي وجود العوامل الحفازة، فإن ثابت معدل التفاعل الأمامي وثابت معدل التفاعل الخلفي تزداد بطريقة متكافئة (متساوية) ولذلك فإن الاتزان لا يتغير.
- والطبيعة الأساسية للتأثير التعجيلي (الإسراع) للعامل الحفاز تتكون أساساً في خفض طاقة التنشيط للتفاعل الكيميائي، والذي ينتج من تغير منهج التفاعل والذي ينفصل فيه العامل الحفاز.
- وبالنسبة للتفاعل الذي يمر من خلال متتابعة من المراحل الأولية، التي تتطلب طاقة أقل للتنشيط عن التفاعل المباشر (بدون العامل الحفاز)، فإن الأقل في طاقة التنشيط (E)، يكون الأعلى في معدل التفاعل والذي يمكن التعبير عنه رياضياً بمعادلة أرهينيوس :

Chemistry of Catalysis : كيمياء الحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

حيث :

E : طاقة التنشيط للتفاعل

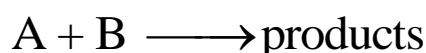
R : الثابت العام للغازات

T : درجة الحرارة المطلقة

k : ثابت معدل التفاعل

A : مقدار ثابت يعرف بمعامل التردد أو معامل أرهينيوس.

- ولنتصور تفاعلاً ثنائي الجزيئية يتم في عدم وجود العامل الحفز، والذي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية :



وهذا التفاعل يسير بدون العامل الحفز من خلال تكوين المتراكب

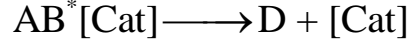
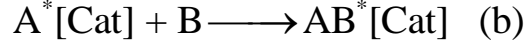
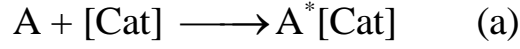
النشط (AB^*) حيث يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل كما يلي :



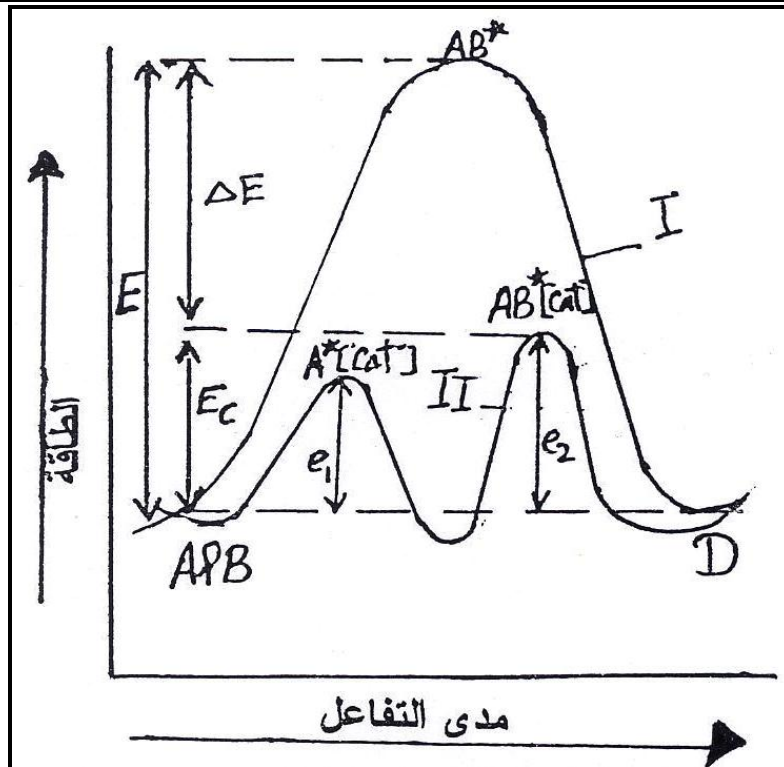
أما في حالة وجود العامل الحفز، فإن التفاعل يسير بطريقة مختلفة، من خلال مجموعة من المراحل الأولية المتعددة :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



والشكل (٦-١) يوضح التغير في طاقة النظام المتفاعل عند استخدام العامل الحفاز للتفاعل المعطى. فإذا كانت "E" هي طاقة التنشيط للتفاعل المحفز، و e_1 ، e_2 هي طاقات التنشيط للمراحل الوسيطة (a)، (b). فإذا كانت E_c أقل من "E" فإن الحفز يكون إيجابياً.



شكل (٦-١) : التغيرات في طاقة النظام المتفاعل :

(I) في حالة عدم وجود عامل حفاز.

(II) في حالة وجود عامل حفاز.

والتأثير التعجيلي للعامل الحفاز يقاس بفاعليته (A_c).

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- وتعرف فاعلية العامل الحفاز بأنها النسبة بين ثابت معدل التفاعل (k_c) في وجود العامل الحفاز وثابت معدل التفاعل في عدم وجود العامل الحفاز (k) ، والذي يعطى بالمعادلة التالية :

$$A_c = \frac{k_c}{k}$$

$$A_c = \frac{A e^{-E_c/RT}}{A e^{-E/RT}}$$

$$A_c = e^{E - E_c / RT}$$

$$A_c = e^{\Delta E / RT}$$

- حيث (ΔE) هي الفرق بين طاقة التنشيط للتفاعل في غياب العامل الحفاز وطاقة التنشيط للتفاعل في وجود العامل الحفاز (مقدار الإنخفاض في طاقة التنشيط). حيث أن :

$$\Delta E = E - E_c$$

- إن الانخفاض في طاقة التنشيط ليس هو السبب الوحيد للإرتفاع الحاد في معدل التفاعل المحفز مقارنة بالتفاعل المباشر (غير المحفز). وهناك حالات (تفاعلات) معروفة حيث إن العوامل الحفازة تغير معدل التفاعل الكيميائي بدرجات مختلفة بدون تغيرات ذات معنى في طاقة التنشيط بتغير نوع العامل الحفاز. وفي هذه الحالات فإن السبب الأساسي للتغير في معدل التفاعل يشار إليه على أنه راجع للتغير في قيمة (k) في معادلة أرهينيوس.

الخصائص العامة للحفازات

(١) كمية العامل الحفاز المطلوبة لإحداث تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تكون دائماً صغيرة. فعلى سبيل المثال أظهرت النتائج العملية أن (g eq 10^{-13}) جرام مكافئ من كبريتات النحاس (CuSO_4) تكفي لإحداث تغير في سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) بواسطة الأكسجين في وسط مائي.

(٢) عامل الحفز لا يمكن أن يزيح نقطة الإتزان في التفاعلات العكسية، لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية على التفاعل الطردي والعكسي.

وفي الجدول التالي نجد أن الإتزان في تحول البارالدهيد الى الدهيد يعتبر ثابتاً على الرغم من الأخذ في الاعتبار طبيعة العامل الحفاز وكميته.

جدول (١) : تأثير اختيار عامل الحفز عند (60.5 °C) في التفاعل العكسي لتحول البارالدهيد الى الدهيد

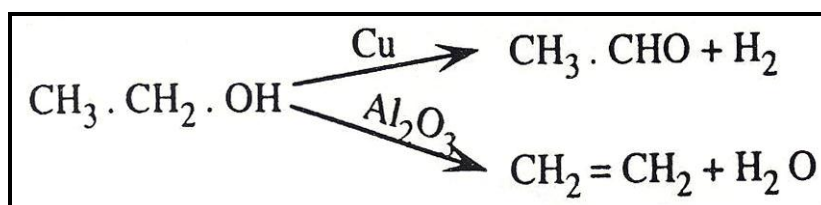
عامل الحفز	كمية عامل الحفز المستخدمة	الزيادة في الجسم عند القرب من الاتزان
SO_2 ثاني أكسيد الكبريت	0.068	8.19
ZnSO_4 كبريتات الزنك	2.7	8.13
HCl حمض الهيدروكلوريك	0.13	8.15
$(\text{COOH})_2$ حمض الأوكساليك	0.52	8.27
H_3PO_4 حمض الفسفوريك	0.54	8.10

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

(٣) كل عامل حفز متخصص حيث يغير سرعة تفاعل واحد أو مجموعة تفاعلات محددة فمثلاً :

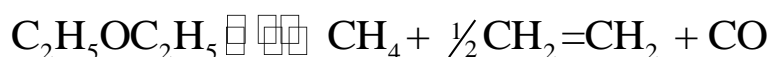
- يتحلل الكحول الإيثيلي الى ماء وإيثيلين في وجود أكسيد الألومينيوم كعامل حفاز
- بينما يتحلل الكحول الإيثيلي الى الهيدروجين والأسيتالدهيد في وجود النحاس كعامل حفز كما يلي :



العامل الحفاز يحدد اتجاه التفاعل

نجد أن معظم التفاعلات المحفزة تكون لها طبيعة خاصة، تختلف عنها بالنسبة للتفاعلات غير المحفزة. وللتعرف على هذه الطبيعة نأخذ على سبيل المثال : التحلل الحراري لثنائي إيثيل إيثر $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)$.

فقد وجد أن مركب ثنائي إيثيل إيثر يتحلل حرارياً في عدم وجود العامل الحفاز ليعطي النواتج : ميثان (CH_4) ، وإيثيلين $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ وأول أكسيد الكربون (CO) ، طبقاً للمعادلة التالية :

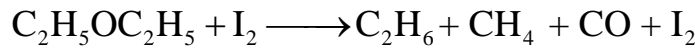
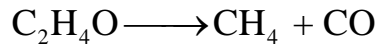
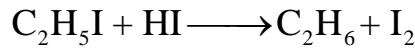
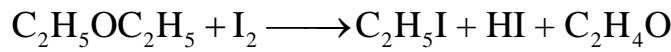


الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- ولكن وفي وجود العامل الحفاز (اليود)، فإن ثنائي إيثيل إيثر يتحلل حرارياً بسرعة كبيرة تعادل (10.000 مرة في عدم وجود العامل الحفاز)، حيث يعطي نواتج جديدة تختلف عن تحلله في عدم وجود العامل الحفاز، وهذا يؤكد حدوث تغير في ميكانيكية التفاعل، والتي يمكن توضيحها على النحو التالي :

يكون اليود مع جزيء ثنائي إيثيل إيثر مركبات وسيطة :



ويلاحظ أنه في ذلك التفاعل المحفز قد تكون الإيثان، وقد تم استرجاع العامل الحفاز مرة أخرى.

- وبالمقارنة بين طاقة التنشيط لكل من التفاعلات غير المحفزة، والتفاعلات المحفزة، وجد أن التفاعلات الغير محفزة لها طاقة تنشيط (51800 cal/mol) بينما المحفزة لها طاقة تنشيط (17800 cal/mol)، وكما هو واضح أنها أكبر بنحو ثلاث مرات في حالة التفاعلات غير المحفزة.

وفي هذه العمليات المذكورة آنفاً، نجد أن العامل الحفاز يؤدي الى اختزال طاقة التنشيط، وبالتالي الى زيادة سرعة (تجيل) التفاعل.

نشاطية العامل الحفاز

تحدد نشاطية العامل الحفاز بالتركيب الإلكتروني لذرات مادة العامل الحفاز، وبترتيب الذرات للمتفاعلات الموجودة على سطح العامل الحفاز. ويعتقد أن العيوب الموجودة في الشبكة البلورية للعامل الحفاز الصلب، وعدم انتظام التركيب البلوري تكون ما يسمى بـ "المراكز النشطة".

العوامل المؤثرة على فعالية العامل الحفاز

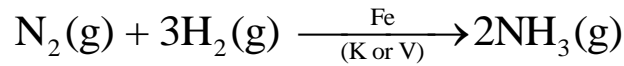
تعتمد فعالية العامل الحفاز على عدة عوامل، أهمها :

- ١- التركيب الكيميائي للعامل الحفاز.
 - ٢- المساحة السطحية للعامل الحفاز.
 - ٣- نوعية وكمية الشقوق والمسامات الموجودة بالعامل الحفاز.
 - ٤- تركيز وطريقة توزيع العامل الحفاز عند الإستعمال.
- يمكن لسطوح بعض العوامل الحفازة أن تغير الدور الذي تقوم به نتيجة إضافة بعض المواد. فإذا كانت المادة المضافة في وجود العامل الحفاز تزيد وتعجل التفاعل بمعدل أكبر، سميت هذه المادة "منشط الحفز"، لأنها تزيد من نشاطية العامل الحفاز وتجعله يؤثر على معدل التفاعل بدرجة أكبر. ويجب ملاحظة أن مادة "منشط الحفز" لا تلعب أي دور إذا أضيفت بمفردها في غياب

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

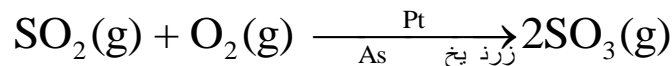
العامل الحفاز. فهذه المادة لا تؤثر على معدل التفاعل ولكنها تؤثر على فاعلية العامل الحفاز نفسه. ففي تكوين النشادر، على سبيل المثال :



وجد أن إضافة كميات قليلة من البوتاسيوم (K) أو الفاناديوم (V) تزيد من نشاطية الحديد المستخدم كعامل حفاز، مما يجعل التفاعل ويجعله يسير بسرعة أكبر. مع ملاحظة أنه إذا أضيف البوتاسيوم أو الفاناديوم بمفرده، وفي غياب الحديد، لا يكون له أي دور على الإطلاق في تحفيز التفاعل.

• وعلى جانب آخر، توجد مواد إذا أضيفت الى التفاعل المحفز فإنها تثبط وتبطئ هذا التفاعل، نتيجة تأثيرها السلبي على نشاطية العامل الحفاز، وتسمى هذه المواد "مسممات الحفز".

فقد وجد أن وجود كميات قليلة من الزرنيخ (As) تقلل نشاطية وقدرة البلاتين كعامل حفاز عند تحضير ثالث أكسيد الكبريت من ثاني أكسيد الكبريت.



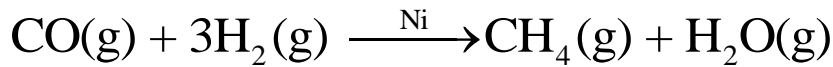
حيث تتكون "زرنيخات البلاتين" التي تترسب على سطح البلاتين، وتعمل كحاجز أو مانع، يوقف النشاط الحفزي لمعدن البلاتين.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

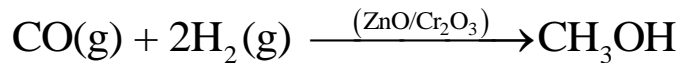
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وتتميز العوامل الحفازة بنوعيتها في النشاطية. ففي بعض الأحيان يمكن لمادة ما أن تحفز تخليق مجموعة من النواتج من بعض المتفاعلات، بينما يمكن لمادة أخرى أن تحفز تخليق مجموعة أخرى من النواتج، وذلك من المتفاعلات السابقة نفسها. والمثال على ذلك :

- يمكن لخليط من أول أكسيد الكربون (CO) والهيدروجين (H₂) أن يتفاعلا لينتجا مخلوطاً من الهيدروكربونات، أحدهما هو الميثان (CH₄)، عند استخدام النيكل كعامل حفاز :



- في حين يتكون الميثانول (الكحول الميثيلي)، نتيجة اتحاد أول أكسيد الكربون والهيدروجين عندما يستخدم خليطاً من أكاسيد الخارصين والكروم، طبقاً للمعادلة التالية :



اعتماد التفاعل على كل من السطح ومسامية العامل الحفاز

أ) السطح النشط للعامل الحفاز

- يؤثر التركيب الكيميائي للعامل الحفاز على معدل التفاعل الكيميائي.
- كذلك، فإن مساحة سطح العامل الحفاز التي تتعرض لجزيئات المواد المتفاعلة تكون هي المؤثر في حساب نشاطية العامل الحفاز.
- وكان كلاً من العالمين "بانشنكوف وتوبشيفا" أول من أدخل مساحة سطح العامل الحفاز في الحسابات الخاصة بنشاطية العامل الحفاز.
- ومن التجارب العملية، وفي حالة تسمم العامل الحفاز، نجد أن سطح العامل الحفاز لا يكون معرضاً بالكامل لجزيئات المواد المتفاعلة.

ب) عدم تجانس السطح

- يجب الأخذ في الحسبان عدم تكافؤ المراكز النشطة للإمتزاز على سطح العامل الحفاز. فقد وجد أن المراكز النشطة للإمتزاز

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ليست متكافئة أيضاً من منظور الطاقة لكل وحدة مساحة (مركز نشط).

- ويمكن أخذ مثال لتوضيح ذلك، وهو امتزاز الكلور على سطح (السيالكا – جل) حيث يمكن تطبيق معادلة "Langmuir" :

$$\theta = \frac{K_P}{1 + K_P}$$

والتي يمكن كتابتها على الصورة التالية :

$$V = \frac{V_{\text{sat}} \cdot \left(\frac{P}{P_{1/2}} \right)}{1 + \left(\frac{P}{P_{1/2}} \right)}$$

حيث :

V : حجم المواد الممتزة.

V_{sat} : حجم المواد الممتزة فوق التشبع.

P : ضغط المادة الممتزة فوق التشبع.

$P_{1/2}$: نصف الضغط عند التشبع.

ويمكن وضع المعادلة $\left(V = \frac{V_{\text{sat}} \cdot \left(\frac{P}{P_{1/2}} \right)}{1 + \left(\frac{P}{P_{1/2}} \right)} \right)$ على الصورة :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{V_{\text{sat}} \cdot \left(\frac{P}{P_{1/2}} \right)}{1 + \left(\frac{P}{P_{1/2}} \right)} \\
 V &= \frac{\left(\frac{V_{\text{sat}} P}{P_{1/2}} \right)}{\left(\frac{P_{1/2} + P}{P_{1/2}} \right)} \\
 \frac{V_{\text{sat}} \cdot P}{P_{1/2}} &= V \cdot \left(\frac{P_{1/2} + P}{P_{1/2}} \right) \\
 \frac{V_{\text{sat}} \cdot P}{P_{1/2} V} &= \frac{P_{1/2} + P}{P_{1/2}} \dots\dots\dots \left(\times \frac{P_{1/2}}{V_{\text{sat}}} \right) \\
 \frac{P_{1/2} \cancel{V_{\text{sat}}} \cdot P}{P_{1/2} V \cdot \cancel{V_{\text{sat}}}} &= \frac{P_{1/2} (P_{1/2} + P)}{P_{1/2} \cdot V_{\text{sat}}} \\
 \frac{P}{V} &= \frac{P_{1/2} + P}{V_{\text{sat}}} \\
 \frac{P}{V} &= \frac{P}{V_{\text{sat}}} + \frac{P_{1/2}}{V_{\text{sat}}} \\
 \Rightarrow \frac{P}{V} &= \left(\frac{1}{V_{\text{sat}}} \right) P + \frac{P_{1/2}}{V_{\text{sat}}}
 \end{aligned}$$

وبرسم العلاقة بين (P/V) على محور الصادات، مقابل (P) على محور السينات نحصل على خط مستقيم يكون ميله (slope) مساوياً (1/V_{sat}) ، في حين يكون الجزء المقطوع (intercept) يساوي

$\left(\frac{P_{1/2}}{V_{\text{sat}}} \right)$ ، والتي يمكن أن تؤخذ في التعبير الأنثروبي (ΔS)

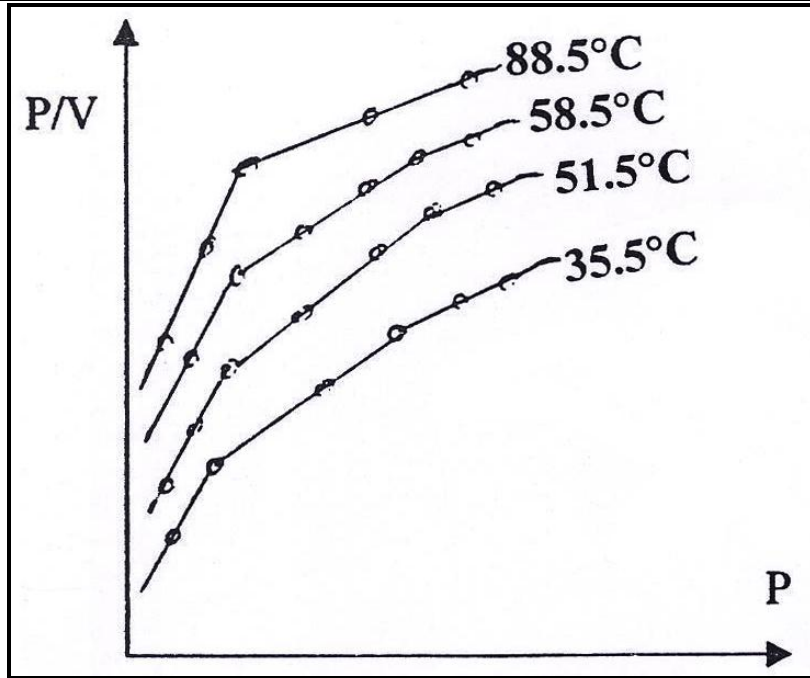
والإنثالبي (ΔH).

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$P_{1/2} = e^{-\Delta S/R} \cdot e^{\Delta H/RT}$$

- ويوضح الشكل (٦-٢) دراسة امتزاز الكلور على سطح (السيليكا - جل) عند درجات حرارة مختلفة.
- وكما هو ملاحظ من الشكل (٦-٢) عدم وجود خط مستقيم.
- كذلك، نجد أن المنحنى يوجد فيه كسر خلال شكل المنحنى، خلال مدى الضغط.
- فكل مقطع عن الخط لمستقيم سوف يقابله كمية من الإمتزاز على جزء من السطح يميز بهذا الاختلاف ثابت تقريباً عند ثبوت قيم من الحرارة.



شكل (٦-٢) : أيزوثيرم امتزاز الكلور على (السيليكا - جل) طبقاً لنظرية لانجماير

ج) مسامية العامل الحفاز

- تؤثر مسامية العامل الحفاز الصلب (غير المتجانس) تأثيراً واضحاً على معدل التفاعل، كما أن أنصاف أقطار المسامات للسطح الصلب تؤثر على معدل التفاعل، بناءً على نفاذية الجزيئات داخل المسامات.
- وهذا يعني مضادة نصف قطر المسام مع نصف قطر الجزيئات، مما يدل على أن معدل التفاعل يقل مع زيادة نصف قطر الجزيئات التي تكون أكبر من أنصاف أقطار المسامات.

وبناء على ما سبق، فإنه يمكن مناقشة الحالات التالية :

١ - متوسط الممر الحر للجزيئات أكبر من نصف قطر المسام :

تحدد هذا النوع بواسطة "نيودسن" (Knudsen). فعند ضغط $(P = 10^5 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ atm})$ ، وطول الممر الحر $(L = 10^{-5} \text{ cm})$ ، بينما يكون نصف قطر الممر أقل من (10^{-5} cm) ، تم تعيين معامل الانتشار باستخدام العلاقة :

$$D_k = \frac{1}{3} V d L$$

حيث :

V : سرعة جزيئات الغاز

d : نصف قطر المسار

L : طول الممر الحر

D : معامل الانتشار لنودسن.

- ولكن عند ضغط (10^5 N/m^2)، ومسام لها نصف قطر أقل من (10^{-4} cm) (طول الممر الحر أقل من نصف قطر المسام)، والصدمات بين جزيئات الغاز تتكرر أكثر منها مع جدار الأنبوبة الشعرية (المسامات). ففي هذه الحالة، نجد أن معدل الانتشار لا يعتمد على نصف قطر المسام، ويتبع القانون :

$$D = \frac{1}{3} V L$$

- أما في حالة ما إذا كان طول متوسط الممر الحر أكبر بكثير من نصف قطر الأنبوبة الشعرية، فإن قوة السريان لا يتم تعيينها من معادلة "نيودسن"، ولا تعتمد على انخفاض الضغط.

٢- متوسط الممر الحر أقل من نصف قطر المسام :

إذا كان متوسط الممر الحر أقل من نصف قطر المسام، فإذا انخفض الضغط، فإن سريان الغاز الظاهر بناءً على هذا الانخفاض في الضغط، فإنه يتواكب مع مرور حجم الغاز.

ويمكن أن يعطى معامل الانتشار المميز لهذا النوع باستخدام معادلة "هاجن – بوازيلا" (Hagen-Poiseuille equation) :

$$D_p = \frac{r_c^2 RT}{8 \eta}$$

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

حيث :

r : نصف قطر المسام

C : تركيز الجزيئات الكلية

η : لزوجة الغاز

R : الثابت العام للغازات

T : درجة الحرارة المطلقة

ويمكن حساب معامل الانتشار (D_p) لغاز ضغطه يساوي

($P = 10^5 \text{ N/m}^2$) ولزوجته ($\eta = 10^{-4} \text{ Cp}$)، ونصف قطر الأنبوبة

الشعرية ($r = 10^{-4} \text{ cm}$)، فإن معامل الانتشار (D_p) يساوي :

$$D_p = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

تحضير العامل الحفاز

Preparation of Catalyst

يمتاز العامل الحفاز المحضر بهدف استخدامه في المعمل بمساحة سطح صغيرة، وبفاعلية قليلة قياساً بالعامل الحفاز المحضر بهدف استخدامه في الصناعة. حيث يمتاز الأخير بمساحة سطح كبيرة وفاعلية أيضاً عالية.

ويمكن تقسيم العوامل الحفازة من ناحية التحضير الى نوعين :

العامل الحفاز الفلزي، والعامل الحفاز المركب

- فالعامل الحفاز الفلزي هو الذي يحضر على هيئات مختلفة مثل الغشاء أو السلك أو الشريط وأحياناً يكون على هيئة محلول غروي أو معلق.
- بينما العامل الحفاز المركب يحتوي على مركب واحد أو عدة مركبات. وتختلف نسبة أحد المركبين الى الآخر، فأحياناً يوجد أحدهما بنسبة ضئيلة جداً، وهذه النسبة البسيطة تعمل على زيادة وتحسين خواص العامل الحفاز. وهذه المادة المضافة إلى عامل الحفز بنسبة ضئيلة جداً تسمى بالمنشط (promoter).
- وأحياناً تكون نسبة أحد المركبين في العامل الحفاز كبيرة، وذلك بهدف إلغاء بعض الخواص غير المطلوبة، والعمل على تحسين

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

الخواص الفيزيائية للعامل الحفاز. وعند ذلك يسمى بالسند أو الحامل Support, Carrier.

• وهناك بعض العمليات الضرورية لتحضير العامل الحفاز وهي :

- أنه لا بد من اختيار المادة الأولية المستعملة في تحضير العامل الحفاز
- ولا بد من تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها
- كما يجب تحويل المادة الأولية النقية عن طريق التفاعلات الكيميائية الى العامل الحفاز المطلوب.
- وأيضاً يجب تجهيز العامل الحفاز على شكل حبيبات أو مسحوق أو ترسيب على حامل
- ويجب تنشيط العامل الحفاز المحمل بواسطة تعرضه لغاز أو بخار من مادة معينة.
- ويمكن من خلال عمليات الأكسدة والإختزال تغيير بعض خواص العامل الحفاز. ومثال ذلك تحضير غشاء من النحاس بفاعلية عالية من فلز النحاس باختزال الراسب الذي يتكون عند إضافة محلول الأمونيا الى محلول نترات النحاس.
- ولقد وجد أن ظروف تجفيف الراسب ومن ثم طحنه الى رقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً على التركيب الكيميائي للمادة الناتجة، وتستعمل أملاح الفورمات والأكسالات والأسيتات

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

للحصول على الأكاسيد الفلزية أو على الفلزات نفسها، وذلك عن طريق تسخين هذه المواد حتى تتفكك وتتطاير منها الأجزاء العضوية وتتبقى الأكاسيد أو الفلزات.

أنواع الحفز

يمكن تقسيم الحفز إلى أنواع متعددة، طبقاً لطبيعة ونوع التفاعل بين المتفاعلات والعامل الحفاز، وحالة الأطوار المكونة للنظام، وميكانيكية الحفز.

أولاً : طبقاً لحالة الطور لمكونات النظام

يتم تقسيم الحفز الى نوعين، وهما : حفز متجانس وحفز غير متجانس.

ثانياً : طبقاً لنوع التفاعل بين المتفاعلات والعامل الحفاز

تقسم التفاعلات الحفزية الى :

(أ) حفز أكسدة – اختزال (Redox Catalysis)

(ب) حفز حمض – قاعدة (Acid – Base Catalysis)

ثالثاً : طبقاً لميكانيكية الحفز

تقسم التفاعلات الحفزية الى :

- حفز أيوني (Ionic catalysis)

- حفز شقي (Radical catalysis)

- حفز جزيئي (Molecular catalysis).

الحفز المتجانس وغير المتجانس

يضاف العامل الحفاز الى وسط التفاعل بهدف (تسريع) زيادة سرعة التفاعل الكيميائي. وبناء على طبيعة أو الحالة التي يوجد عليها العامل الحفاز والحالة التي توجد عليها مكونات النظام المتفاعل، يمكن تقسيم تفاعلات الحفز الى نوعين، وهما :

الحفز المتجانس والحفز غير المتجانس.

أولاً : تفاعلات الحفز المتجانس

Homogeneous Catalytic Reactions

في هذا النوع من الحفز يكون العامل الحفاز والنظام المتفاعل في صنف واحد أو طور واحد، فقد يكون العامل الحفاز ومكونات التفاعل في الحالة الغازية أو يكونوا في الحالة السائلة.

وهناك أمثلة كثيرة للتفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :

- ١- تفاعلات الأسترة والتصبين للأسترات بواسطة الأحماض.
- ٢- تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الأيونات في المحلول.
- ٣- تفاعلات تحلل السكريات.
- ٤- تفاعلات البلمرة للأوليفينات السائلة بواسطة حمض الكبريتيك.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٥- تفاعلات البلمرة للأوليفينات البخارية بواسطة فلوريد الهيدروجين.

٦- تفاعلات الألكلة للبارافينات أو البنزين مع الأوليفينات في وجود ثالث كلوريد البورون أو فلوريد الهيدروجين.

٧- تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بواسطة الأنزيمات. ويقسم الحفز المتجانس إلى :

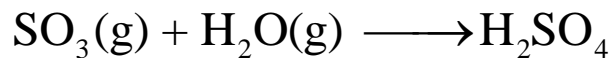
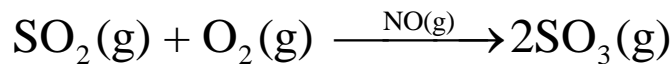
أ) **حفز متجانس (صنف غازي) ب) حفز متجانس في الحالة السائلة**

أ) حفز متجانس (صنف غازي)

حيث تكون المواد المتفاعلة والعامل الحفاز موجودة في الحالة الغازية. ومن أمثلة ذلك :

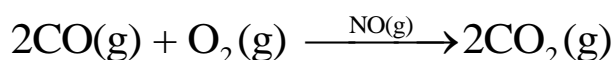
١- أكسدة ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)

يتأكسد غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) في وجود غاز أكسيد النيتريك (NO) كعامل حفاز لتحضير غاز ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) المستخدم في صناعة حمض الكبريتيك.

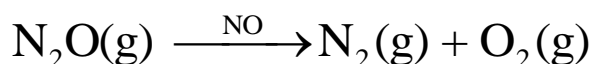


٢- أكسدة أول أكسيد الكربون (CO)

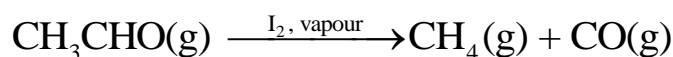
يتأكسد غاز أول أكسيد الكربون (CO) في وجود غاز الأكسجين (O₂) في وجود غاز أكسيد النيتريك (NO) كعامل حفاز ليتكون غاز ثاني أكسيد الكربون.

**٣- تحلل غاز (N₂O) :**

يتحلل غاز (N₂O) في وجود غاز (NO) كعامل حفاز طبقاً للمعادلة التالية :

**٤- تحلل بخار الأسيتالدهيد في وجود أبخرة اليود**

يتحلل بخار الأسيتالدهيد في وجود أبخرة اليود طبقاً للمعادلة :

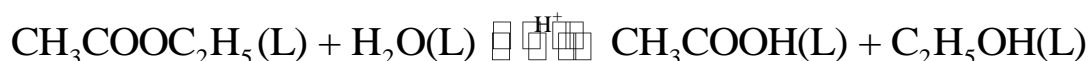
**ب) حفز متجانس في الحالة السائلة**

حيث تكون المواد المتفاعلة والعامل الحفاز موجودة في الحالة السائلة، ومن أمثلتها :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

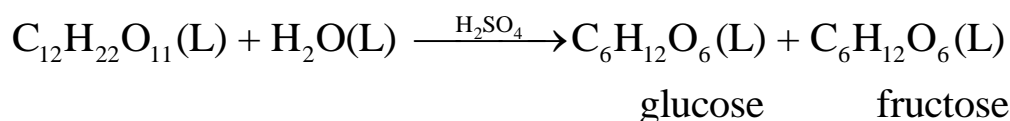
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

١- تحلل خلات الإيثيل (السائلة) في وسط حامضي، مثل حامض الهيدروكلوريك (HCl) لتعطي حمض الخليك والكحول الإيثيلي، طبقاً للمعادلة التالية :



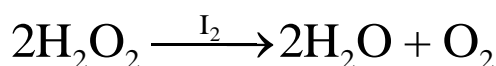
٢- تحلل السكر (سكر القصب)

يتحلل السكر في الوسط الحامضي الى الجلوكوز والفركتوز طبقاً للمعادلة التالية :



٣- عملية تكسير فوق أكسيد الهيدروجين

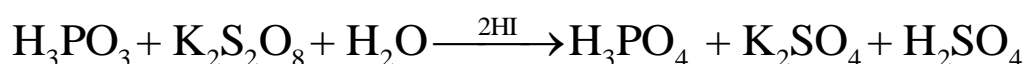
يتكسر فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) في وجود محلول اليود كعامل حفاز، وطبقاً للمعادلة التالية :



ولقد تبين أن غالبية هذه التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكوين مركب وسط نشط، ويكون نتيجة اتحاد أحد المواد المتفاعلة مع العامل الحفاز.

مثال توضيحي (١)

أكسدة حمض الأورثوفوسفوريك (H_3PO_3) مع فوق كبريتات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) بواسطة يوديد الهيدروجين (HI) :



وبتتبع خطوات سير هذا التفاعل :

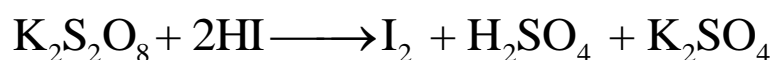
• وجد أنه في البداية يكون عديم اللون ثم بعد فترة يتكون لون بني يعزى الى تكون اليود.

• وفي نهاية التفاعل يعود الى عديم اللون.

وهذا يدل على أن التفاعل يتم على خطوتين :

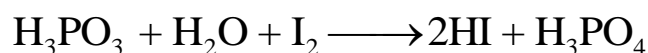
الخطوة الأولى :

ويتكون منها المركب الوسط النشط وهو اليود كما يلي :

**الخطوة الثانية :**

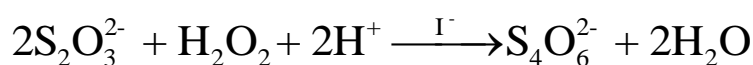
وهي إعادة تنشيط عامل الحفز (يوديد الهيدروجين) وتحول حمض

الأورثوفوسفوريك الى حمض الفوسفوريك كما يلي :

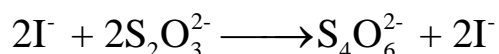
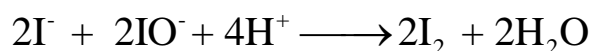
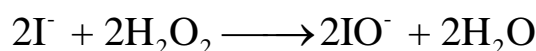


مثال توضيحي (٢)

أكسدة أيون الثيوكبريتات ($S_2O_3^{2-}$) بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) في وسط حامضي كما يلي :

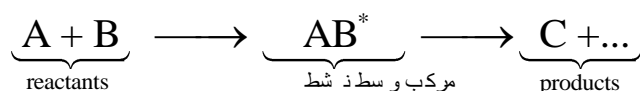


وعامل الحفز هنا هو أيون اليود (I^-). حيث وجد أن هذا التفاعل يتم على ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما (I_2 , I^-) كما يلي :



التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية

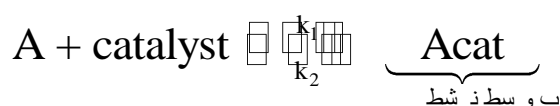
نفرض أن لدينا تفاعل ثنائي الجزيئية يتم بدون عامل حفز، وبمقارنته بتفاعل مثله يتم في وجود عامل حفز لمعرفة مدى التغير في طاقة الوضع لكل منهما. نجد في حالة عدم وجود عامل حفاز يكون التفاعل كما يلي :



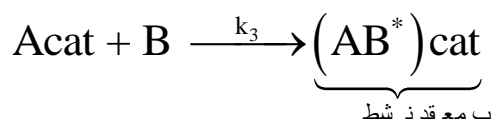
ولكن في وجود عامل حفز نجد أن التفاعل يتم على ثلاث خطوات

هي :

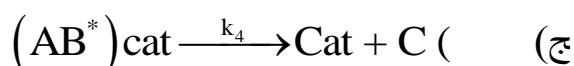
(١) تكوين المركب الوسط النشط نتيجة لتفاعل عكسي بين عامل الحفز وأحد المواد المتفاعلة :



(٢) تكوين المركب المعقد النشط $(AB^*)Cat$ نتيجة لتفاعل المركب الوسط النشط الناتج من الخطوة الأولى مع المادة المتفاعلة الثانية :



(٣) تكوين الناتج وإعادة عامل الحفز :



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

● وشكل التغير في طاقة الوضع معروف بالنسبة للعمليات الغير حفزية.

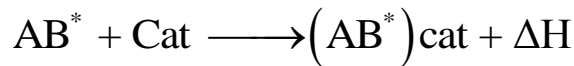
● أما العمليات الحفزية، فنلاحظ أن :

- المركب الوسط ينتج أولاً، كنتيجة لأن طاقة الوضع للنظام تختلف عن الحالة الأولية بمقدار حرارة تكوين مادة المركب الوسط (Acat).

- وبعد ذلك ينتج المركب المعقد النشط $(AB^*)_{cat}$ الذي تكون طاقته مقابلة لأعلى وضع في منحنى الطاقة.

- وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط $(AB^*)_{cat}$ الى الحالة النهائية على اعتبار أن طاقته مطابقة للعمليات الغير حفزية.

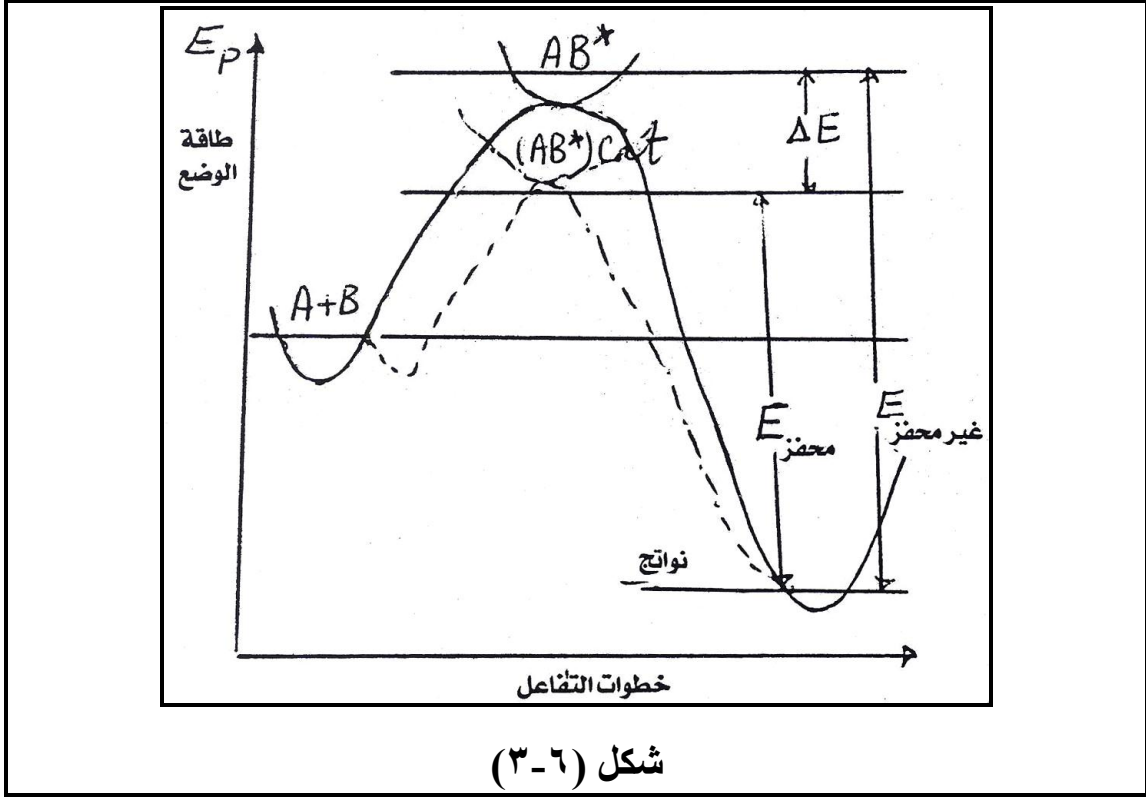
● ولو أن شكل الانتقال من المركب المعقد النشط في غياب عامل الحفز الى ظهور المركب المعقد النشط في منهجية العمليات الحفزية يكون طارداً للحرارة. أي أن :



وعندما تكون (ΔH) أقل من الصفر فإن طاقة التنشيط للعمليات الحفزية تكون أقل بمقدار (ΔE) عن طاقة التنشيط للعمليات التي تتم بدون عامل حفز كما في الشكل (٦-٣).

Chemistry of Catalysis : كيمياء الحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



- ونجد اختلاف طاقة التنشيط باستخدام عامل حفز نشط عن العمليات التي تتم بدون عامل حفز بمقدار (40 kJ/mol) أو أكثر. وبالتالي فإن سرعة التفاعلات الحفزية تكون أكبر من التي تتم بدون عامل حفز بمقدار (2.5×10^8 times) عند درجة حرارة (300 K).

العوامل التي تؤثر على عمليات الحفز المتجانس

تعتمد عمليات الحفز المتجانس على عدة عوامل، هي :

١- تركيز المواد المتفاعلة

تؤثر تركيزات المواد المتفاعلة تأثيراً مباشراً وطردياً على معدل التفاعل المتجانس. أي أنه كلما زادت تركيزات المواد المتفاعلة، زاد معدل التفاعل المتجانس.

٢- تركيز العامل الحفاز

يؤثر تركيز العامل الحفاز إيجابياً على معدل التفاعل المتجانس. فكلما زاد تركيز (كمية) العامل الحفاز زاد معدل التفاعل المتجانس.

٣- درجة الحرارة

يتأثر معدل التفاعل المتجانس بدرجة الحرارة، فكلما زادت درجة الحرارة، زاد معدل التفاعل المتجانس.

٤- شدة التقليب

تؤثر درجة تقليب محتويات التفاعل على درجة معدل التفاعل المتجانس.

٥- الضغط

يؤثر الضغط إيجابياً على معدل التفاعل المتجانس، وخاصة في حالة التفاعلات الغازية، حيث تكون المواد المتفاعلة أو العامل الحفاز موجود في الحالة الغازية.

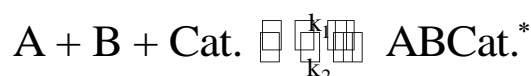
حركية التفاعلات الحفزية المتجانسة

Kinetic of Homogeneous Catalytic Reactions

- في العمليات المحفزة المتجانسة، يكون الدور الذي يلعبه العامل الحفاز هو اختزال طاقة التنشيط وبالتالي تعجيل التفاعل.
- بالإضافة الى ذلك، فإن ترسيب العامل الحفاز في العملية يؤدي الى قانون لحركة التفاعل أكثر تعقيداً، وظهور معادلة حركية جديدة غير معروفة في التفاعل المحفز التالي :



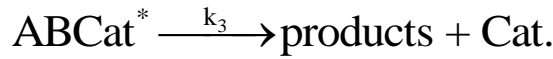
- وفي وجود العامل الحفاز "C"، والذي يتمثل في تكوين "المتراكب النشط" فإن الخطوة الأولى، هي : تكوين الوسيط، والذي يتمثل بالمعادلة التالية :



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- وبتطبيق نظرية "المتراكب النشط" نعتبر أن الإتزان يوجد بين المتفاعلات والمتراكب النشط. وهذا الفرض يحدد نوع المعادلة الحركية. ومعدل العملية (التفاعل) ككل يتحدد بمعدل تحلل المتراكب الفعال في اتجاه تكوين النواتج وإعادة انتاج العامل الحفاز، طبقاً للمعادلة :



ومن حالة الاتزان للخطوة الأولى ($A + B + Cat. \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} ABCat^*$)، نجد أن :

$$k_1 [A][B] \{ [Cat] - [ABCat^*] \} = k_2 [ABCat^*]$$

حيث أن $\{ [Cat] - [ABCat^*] \}$ تمثل كمية العامل الحفاز في الحالة الحرة.

ومن المعادلة ($k_1 [A][B] \{ [Cat] - [ABCat^*] \} = k_2 [ABCat^*]$) نجد أن تركيز المتراكب النشط $[ABCat^*]$ يعطى بالمعادلة :

$$[ABCat^*] = \frac{k_1 [A][B][Cat.]}{k_2 + k_1 [A][B]}$$

ومعدل العملية ككل يعطى بالمعادلة :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3 [ABCat^*] = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_2 + k_1 [A][B]} [Cat.]$$

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- وفي بعض الحالات الخاصة، وبفرض أن الإتزان بين المتفاعلات والمترابك النشط ($A + B + \text{Cat.} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{ABC}^*$) أزيح ناحية الأخير (المترابك النشط) أي إن :

$$k_1 \gg k_2$$

وعليه فإن :

$$k_1 [A][B] \gg k_2$$

وبذلك تؤول المعادلة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = k_3 [\text{ABCat}^*] = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_2 + k_1 [A][B]} [\text{Cat.}] \right)$ الى :

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3 [\text{Cat.}]$$

أما إذا أزيح الاتزان ($A + B + \text{Cat.} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{ABC}^*$) ناحية المتفاعلات، أي إن :

$$k_2 \gg k_1$$

فإن المعادلة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = k_3 [\text{ABC}^*] = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_2 + k_1 [A][B]} [\text{Cat.}] \right)$ تؤول في هذه الحالة الى الصورة :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2} [A][B][\text{Cat.}]$$

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن المعادلتين $\left(-\frac{d[A]}{dt} = k_3[ABC^*] = \frac{k_3k_1[A][B]}{k_2 + k_1[A][B]}[Cat] \right)$

و $\left(-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3k_1}{k_2}[A][B][Cat.] \right)$ نجد أن معدل العملية (التفاعل)

يتناسب دائماً تناسباً طردياً مع تركيز العامل الحفاز.

● وهذه الحقيقة قد تأكدت تماماً بالنتائج المعملية.

● والاستثناء الوحيد هنا هو تواجد العامل الحفاز بكميات إضافية

كبيرة، وفي هذه الحالة، فإن القوانين التي تحدد معدل العملية هي

القوانين الفيزيائية وليست القوانين الحركية.

ومما تجدر الإشارة إليه، أن المعادلة

استنتجت بناء على $\left(-\frac{d[A]}{dt} = k_3[ABC^*] = \frac{k_3k_1[A][B]}{k_2 + k_1[A][B]}[Cat.] \right)$

فرض أن المتفاعلات والمترابك النشط موجودة في حالة اتزان.

والآن سنشتق المعادلة الحركية بدون الفرض السابق. كذلك

نفترض أن المترابك النشط يتكون عندما يتفاعل العامل الحفاز فقط

مع أحد المتفاعلات، أي أن التفاعل بدون العامل الحفاز، يتم على

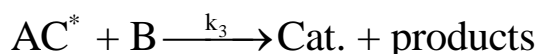
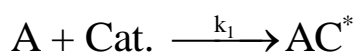
النحو التالي :



ولكن في وجود العامل الحفاز "Cat."، فإنه يتم على النحو التالي :

Chemistry of Catalysis : كيمياء الحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



وفي الحالة المعطاة، تستبدل حالة الإتزان بظروف حالة الثبات (الحالة المستقرة)، أي إن :

$$\frac{d[\text{ACat}^*]}{dt} = k_1[A]\{\text{Cat} - [\text{ACat}^*]\} - k_3[A][\text{ACat}^*] = 0$$

ومنها نحصل على :

$$[\text{ACat}^*] = \frac{k_1[A][\text{Cat.}]}{k_1[A] + k_3[B]}$$

وبمعلومية أن :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[B][\text{ACat}^*]$$

فإنه يمكن الحصول على تعبير جديد لمعدل التفاعل :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_1[A] + k_3[B]} [\text{Cat.}]$$

وفي حالات خاصة جداً، عندما يكون :

$$k_1[A] \gg k_3[B]$$

فإن المعادلة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_1[A] + k_3[B]} [\text{Cat.}] \right)$ تؤول الى :

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3[B][\text{Cat.}]$$

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أما إذا كان :

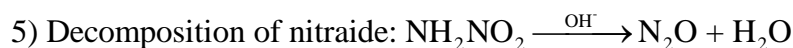
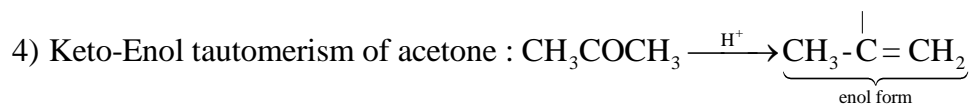
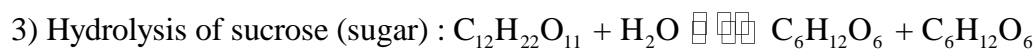
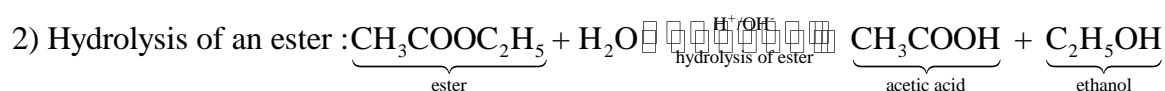
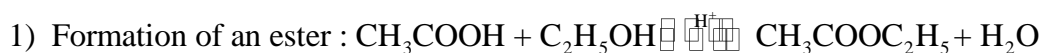
$$k_3 [B] \gg k_1 [A]$$

فإن المعادلة $\left(- \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_1 [A] + k_3 [B]} [Cat.] \right)$ تؤول الى :

$$- \frac{d[A]}{dt} \approx k_1 [A][Cat.]$$

الحفز الحامضي والقاعدي**Acid – Base Catalysis****ميكانيكيات وحركيات التفاعلات الحفزية المتجانسة****بواسطة الأحماض والقواعد**

كثير من التفاعلات في المحاليل يتم إسرارها بوجود حفازات بواسطة أحماض (أيونات الهيدروجين) أو قواعد (أيونات الهيدروكسيد) أو بهما معاً لتفاعل واحد وهذه غالباً ما تسمى بالعوامل الحفازة الحامضية – القاعدية. مثل أسترة الأحماض والكحولات (تفاعل رقم ١) والتحلل المائي للأسترات (تفاعل رقم ٢) وكذلك تحلل السكر (تفاعل رقم ٣).



وقد اقترح أرهينيوس أن العامل الحفاز الحمضي في الحقيقة يرجع إلى أيون الهيدروجين (H^+) المصدر من الحمض القوي، بينما العامل الحفاز القاعدي ناتج عن أيون الهيدروكسيد (OH^-) من المواد القلوية القوية.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وقبل الدخول في ميكانيكيات وحركيات التفاعلات الحفزية المتجانسة بواسطة الأحماض والقواعد، لا بد من شرح مفصل لتعريفات الأحماض والقواعد.

• وطبقاً للتعريفات التي وضعها برونشتد ولوري فإن :

الحمض : هو المادة التي تمنح البروتون.

القاعدة : هو المادة التي تكتسب البروتون.

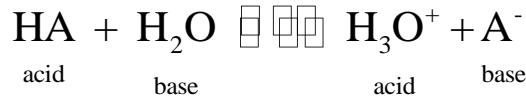
وذلك طبقاً للمعادلة :



• وهذا النوع من الحمض والقاعدة كما في المعادلة السابقة يسمى

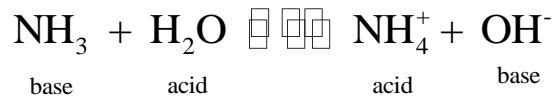
متبادل. ومحلول الحمض في الماء يحتوي على زوجين متبادلين

من الحمض والقاعدة كما يلي :



• والمحاليل المائية للقواعد تحتوي على زوجين متبادلين من

الأحماض والقواعد مثل :



• يتضح مما سبق أن الماء يلعب دور كل من الحمض والقاعدة.

والمواد التي تستطيع أن تعطي أو تأخذ البروتون تسمى

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

متردة. وبالتالي فليست الجزيئات فقط وإنما الأيونات أيضاً يمكن أن تكون أحماض وقواعد. وبهذا فالتحرك الرئيس للحمض في نظرية برونشتد ولوري هو وجود البروتون في جزيئه.

• **أما نظرية لويس** فقد استبعدت إحصائية عدم احتواء المادة على

بروتون (هيدروجين). مثل رابع كلوريد القصدير (SnCl_4) وثالث فلوريد البورون (BF_3)، وثالث كلوريد الألومنيوم (AlCl_3)، وثاني كلوريد الزنك (ZnCl_2). هذه المواد تظهر طبيعة حمضية ولها صفات الحمض على الرغم من أنها لا تملك خواص الأحماض.

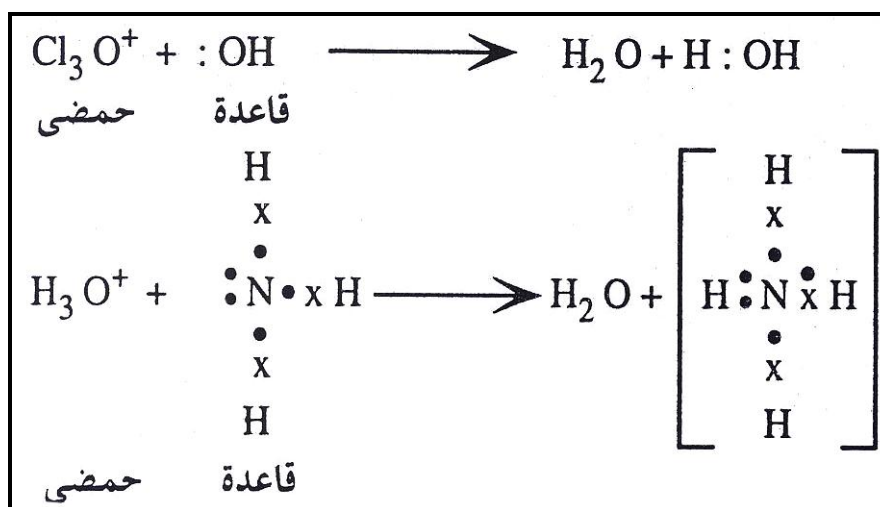
وطبقاً لنظرية لويس فإن :

الحمض : هو المادة التي تستطيع استقبال زوج إلكترونات من جزيء آخر لتكمل بهما استقرار مدارها الأخير.

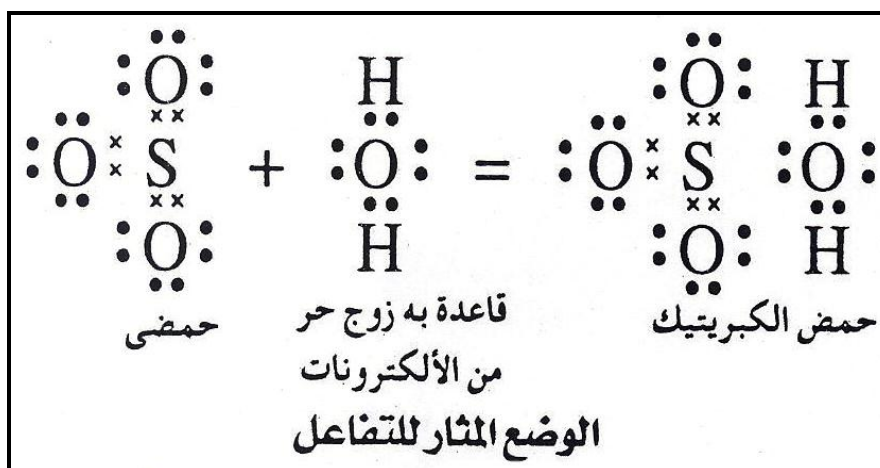
القاعدة : هي المادة التي تشارك بزواج من الإلكترونات مع ذرة أخرى، ومثال ذلك :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



- ومثال آخر وهو تفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء. حيث نجد أن الماء هو القاعدة لأن به زوج حر من الإلكترونات، بينما ثالث أكسيد الكبريت هو الحمض لأنه يستخدم هذا الزوج من الإلكترونات الحر كما يلي :



العوامل الحفازة للأحماض – القواعد

General acid – base Catalysis

وجد حديثاً :

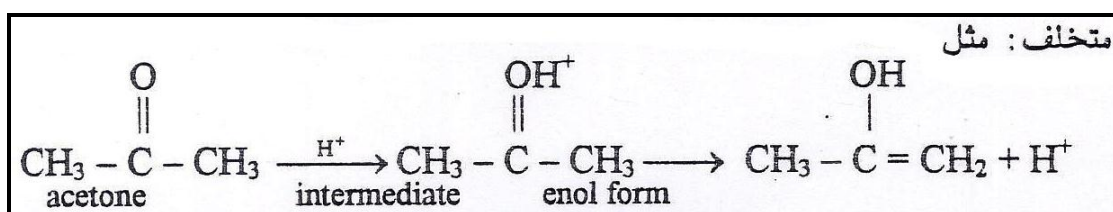
(أ) ليست فقط أيونات الهيدروجين (H^+) التي تعتبر عامل حفاز حامضي ولكن كل أحماض برونشتد (مانح بروتون) يؤدي كعامل حفاز حمضي تماماً مثل (H^+)، الحمض الضعيف الغير متفكك (CH_3COOH)، الكاتيون للقواعد الضعيفة (NH_4^+)، أو أيون الهيدرونيوم (H_3O^+).

(ب) ليس فقط أيون الهيدروكسيد (OH^-) هو العامل الحفاز القاعدي فحسب، ولكن أيضاً قواعد برونشتد (مستقبل البروتون) يؤدي كعامل حفاز قاعدي (OH^-)، الأنيون للحمض الضعيف (CH_3COO^-)، الماء (H_2O)، فمثلاً يمكن إجراء التفاعل التالي في وجود أيون الخلات :

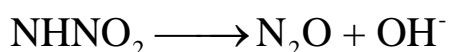
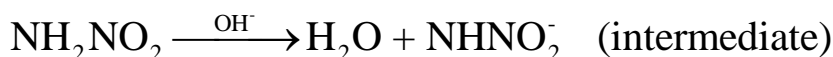


ميكانيكية العامل الحفاز الحمضي – القاعدي**Mechanism of acid – base catalysis**

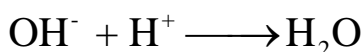
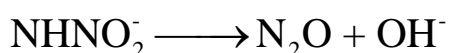
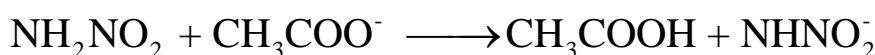
(أ) في العامل الحفاز الحمضي يكون الهيدروجين (أو بروتون) المشار إليه من حمض برونشتد) مركب وسطي متراكب مع المادة المتفاعلة. ثم بعد ذلك تعطي بروتون متخلف :



(ب) في العامل الحفاز القاعدي : يكون أيون الهيدروكسيد (OH^-) أو البروتون المشار إليه من قاعدة برونشتد – مستقبل البروتون) مركب وسطي متراكب مع المادة المتفاعلة والتي يحدث لها بعد ذلك تكسير كما في التفاعل التالي :



or by acetone ion:



أنواع التفاعلات الحفزية الحمضية والقاعدية

طبقاً لطبيعة العامل الحفاز فهناك أنواع عديدة من الحوافز الحمضية والقاعدية يمكن تحديدها كما يلي :

تقسيم التفاعلات الحفزية الحمضية :

يمكن تقسيم التفاعلات الحفزية الحمضية الى ثلاثة أنواع :

١- حفز حمضي نوعي :

عندما تنشط المادة الأولية أو تحفز بواسطة أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين (H^+ , H_3O^+).

٢- حفز حمضي عام :

عندما تحفز المادة الأولية بأي ناتج مانح للبروتونات ما عدا أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين.

٣- حفز باحث عن الإلكترونات :

عند تستخدم أحماض لويس كعوامل حفازة مثل ($SnCl_4$)، (BF_3) الخ ...

تقسيم التفاعلات الحفزية القاعدية :

يمكن تقسيمها الى ثلاثة أنواع :

١- حفز قاعدي نوعي :

ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون الهيدروكسيد (OH^-).

٢- حفز قاعدي عام :

ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أي مستقبل للبروتونات ماعدا أيون الهيدروكسيد (OH^-).

٣- حفز باحث عن النواة :

وذلك باستخدام قواعد لويس أي المواد التي تشارك بزواج من الإلكترونات مع ذرة أخرى.

الحفز الحامضي والقاعدي النوعي (الحفز النوعي)

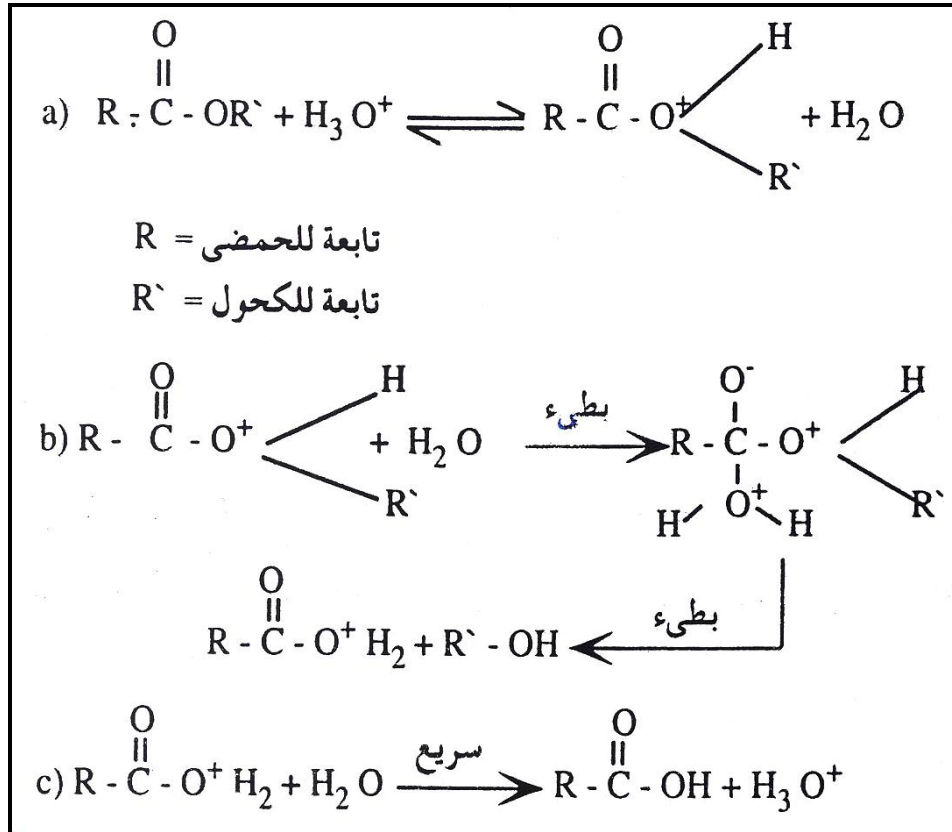
١- الحفز الحامضي النوعي :

يعتبر التحلل المائي للأسترات مثلاً للحفز الحامضي النوعي. حيث نجد أن البروتون يشكل أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) الذي ينتقل بسرعة فائقة الى ذرة الأكسجين الموجودة في الكحول. ثم بعد ذلك نتيجة لمهاجمة الباحث عن النواة في مجموعة الكربونيل أي في ذرة الكربون بواسطة جزيء الماء. يتكون مركب وسط من النوع

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الأيوني الذي بدوره يتحلل مع تكوين الكحول وأيون حمضي يحمل الشحنة الموجبة (من نوع H_3O^+) الذي يعطي بروتونه الى جزيء الماء كما يلي :

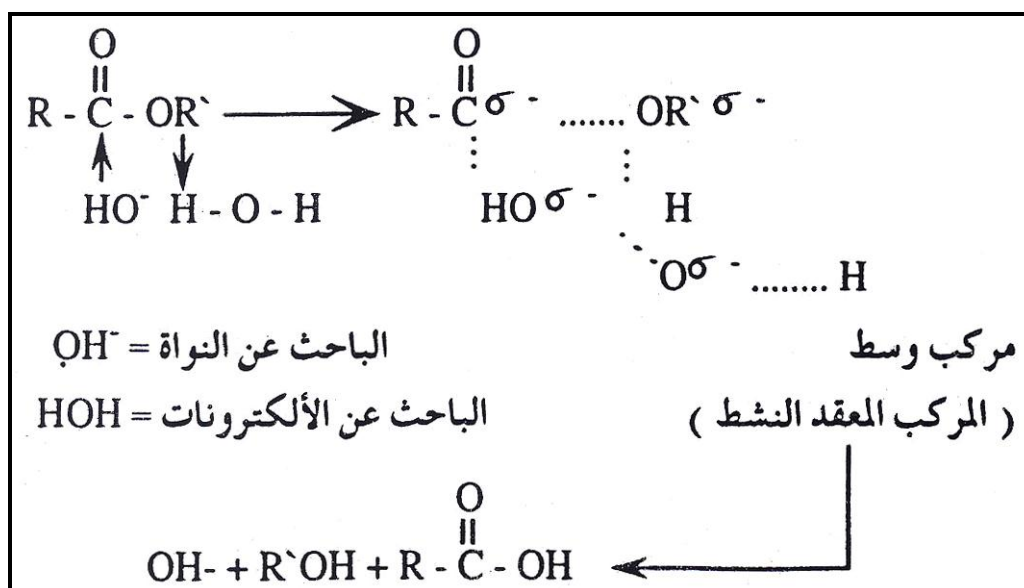


٢- الحفز القاعدي النوعي :

ومثال ذلك التحلل المائي للأسترات في وسط مائي وليس حامضي كما سبق شرحه في الحفز الحامضي النوعي حيث أن الباحث عن النواة هنا سوف يهاجم أيون الهيدروكسيد في وجود مجموعة الكربونيل، بينما يهاجم الباحث عن الإلكترونات وهو ذرة الأكسجين في مجموعة الكحول تهاجم جزيء الماء كما يلي :

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



والمركب الوسط في هذا التفاعل يمكن اعتباره هو المركب المعقد

النشط وتدل علامة سيigma (σ) الى الشحنة الجزيئية.

الحفز الحامضي والقاعدي العام

١- الحفز الحامضي العام :

- يشبه الحفز النوعي حيث يرتبط به مع تقديم البروتون في الجزء المتفاعل من جزء المادة الأولية ومع الإلكترون الذي يهاجم جزيء الماء.
- والاختلاف الوحيد عن ميكانيكية الحفز الحامضي النوعي يكون بدلاً من أن (H_3O^+) أي حمض برونشتد، يعطي بروتون.
- نجد في الحفز الحامضي العام تكوين الكاتيون (SH^+) (حيث S ترمز الى المادة الأولية) تكون أبطأ خطوة بدلاً من تحليلها.
- ويمكن توضيح ميكانيكية الحفز الحامضي العام من تفاعل إضافة الماء أو نزع الماء للألدهيدات. وأيضاً التحلل المائي لبعض الأسترات.

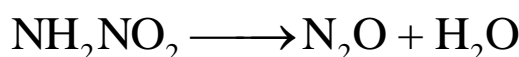
٢- الحفز القاعدي العام :

- الاختلاف بين الحفز القاعدي العام والحفز القاعدي النوعي يكون في الحدود التي تتم فيها الخطوات.

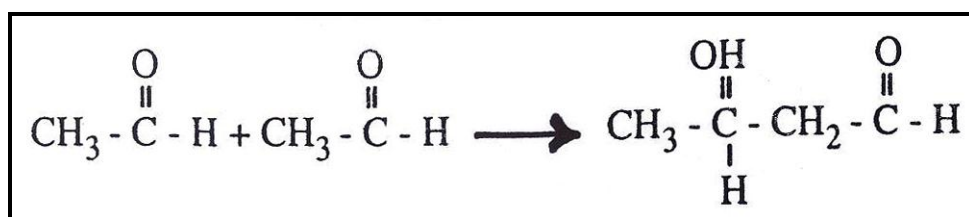
الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- فالحفز القاعدي النوعي يتميز بسرعة تكوين المركب الوسط وأيضاً ببطء تحلل هذا المركب الوسط، بينما نجد الحفز القاعدي العام يتميز ببطء تكوين المركب الوسط النشط.
- وكمثال على الحفز القاعدي العام تحلل النيتروأميد في وسط مائي من أحماض كربوكسيلية كما يلي :



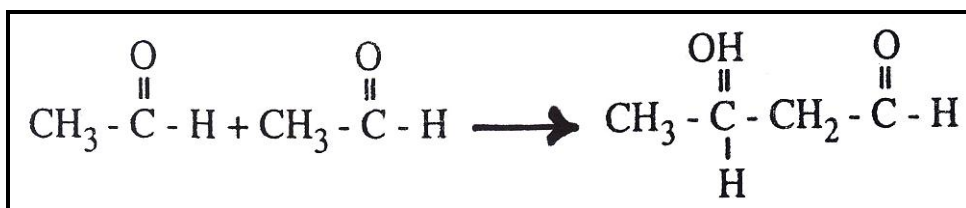
- كذلك تفاعل الدول الذي يعتبر أحسن مثال للتفاعل الذي يعتمد على ظروف إجرائه سواء كان الحفز قاعدي نوعي أو حفز قاعدي عام.
- ففي وجود الحفز القاعدي نجد جزيئات من الأسيتالدهيد يحدث لها تكثيف مع تكوين كحول أي :



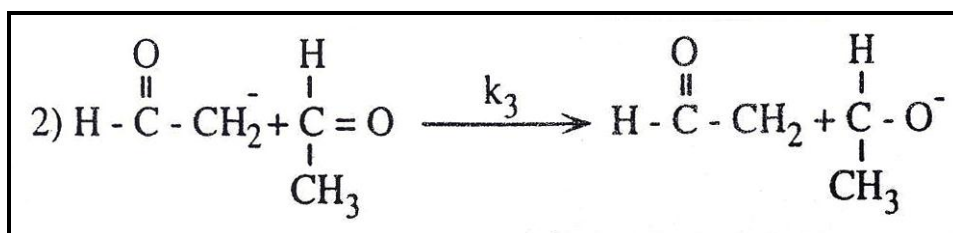
الخطوة الأولى في هذا التفاعل هي انتقال بروتون من جزيء أسيتالدهيد الى جزيء الحفاز القاعدي. ثم يبدأ تكوين أيون الكربونين أي :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

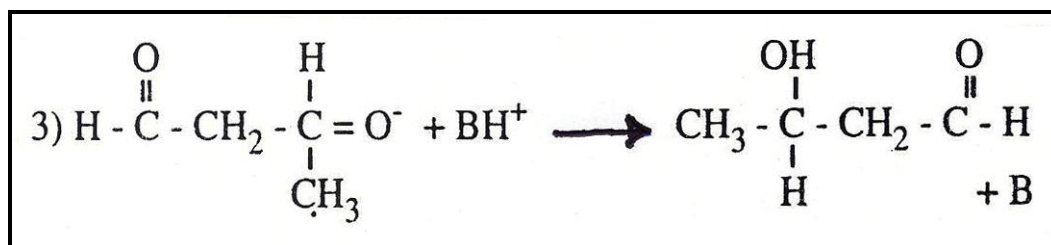
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



ثم يتفاعل بعد ذلك أيون الكربونيين مع جزيء الأسيتالدهيد الثاني :



ثم يقوم هذا الأيون الناتج بسرعة فائقة بخطف البروتون من (BH^+) ويتكون الناتج :



• وسرعة تكوين الدول تحدد بأبطأ خطوة وهي الثانية أي أن :

$$\frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{OCHCH}_2^-]$$

ويمكن إيجاد تركيز أيون الكربونيين $[\text{OCHCH}_2^-]$ باستخدام مبدأ

حالة الدراسة كما يلي :

$$[\text{OCHCH}_2^-] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونيين $[OCHCH_2^-]$ في معادلة

$$\text{السرعة} : \left(\frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = k_3 [CH_3CHO] [OCHCH_2^-] \right)$$

$$\frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = k_3 [CH_3CHO] [OCHCH_2^-]$$

$$\therefore [OCHCH_2^-] = \frac{k_1 [CH_3CHO] [B]}{k_3 [CH_3CHO] + k_2 [BH^+]}$$

$$\frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = k_3 [CH_3CHO] \frac{k_1 [CH_3CHO] [B]}{k_3 [CH_3CHO] + k_2 [BH^+]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3CHO]^2 [B]}{k_3 [CH_3CHO] + k_2 [BH^+]}$$

وهناك حالتان هما :

(أ) عندما يكون $(k_3 [CH_3CHO] \gg k_2 [BH^+])$ فإن :

$$\frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3CHO]^2 [B]}{k_3 [CH_3CHO] + k_2 [BH^+]}$$

$$\therefore k_3 [CH_3CHO] \gg k_2 [BH^+]$$

$$\frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3CHO]^2 [B]}{k_3 [CH_3CHO]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = k_1 [CH_3CHO] [B]$$

أي أن جميع العمليات الحفزية تكون طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي العام.

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) عندما يكون $(k_2 [BH^+] \gg k_3 [CH_3CHO])$ فإن :

$$\frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3CHO]^2 [B]}{k_3 [CH_3CHO] + k_2 [BH^+]}$$

$$\because k_2 [BH^+] \gg k_3 [CH_3CHO]$$

$$\frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3CHO]^2 [B]}{k_2 [BH^+]}$$

ولإيجاد تركيز $[BH^+]$ فإن تفاعل تأين الحفز القاعدي يكون كما يلي :



$$K = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

$$K[B][H_2O] = [BH^+][OH^-]$$

$$K[H_2O] = K_B$$

$$K_B[B] = [BH^+][OH^-]$$

$$\Rightarrow K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$\Rightarrow [BH^+] = \frac{K_B[B]}{[OH^-]}$$

ومن المعادلة الأخيرة $\left([BH^+] = \frac{K_B[B]}{[OH^-]} \right)$ حصلنا على قيمة (BH^+)

وبالتعويض بها في معادلة السرعة نجد أن :

Chemistry of Catalysis : كيمياء الحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_2 [\text{BH}^+]}$$

$$\therefore [\text{BH}^+] = \frac{K_B [\text{B}]}{[\text{OH}^-]}$$

$$\therefore \frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_2 \frac{K_B [\text{B}]}{[\text{OH}^-]}}$$

$$\therefore \frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 [\cancel{\text{B}}] [\text{OH}^-]}{k_2 K_B [\cancel{\text{B}}]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{aldol.}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 K_B} [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 [\text{OH}^-]$$

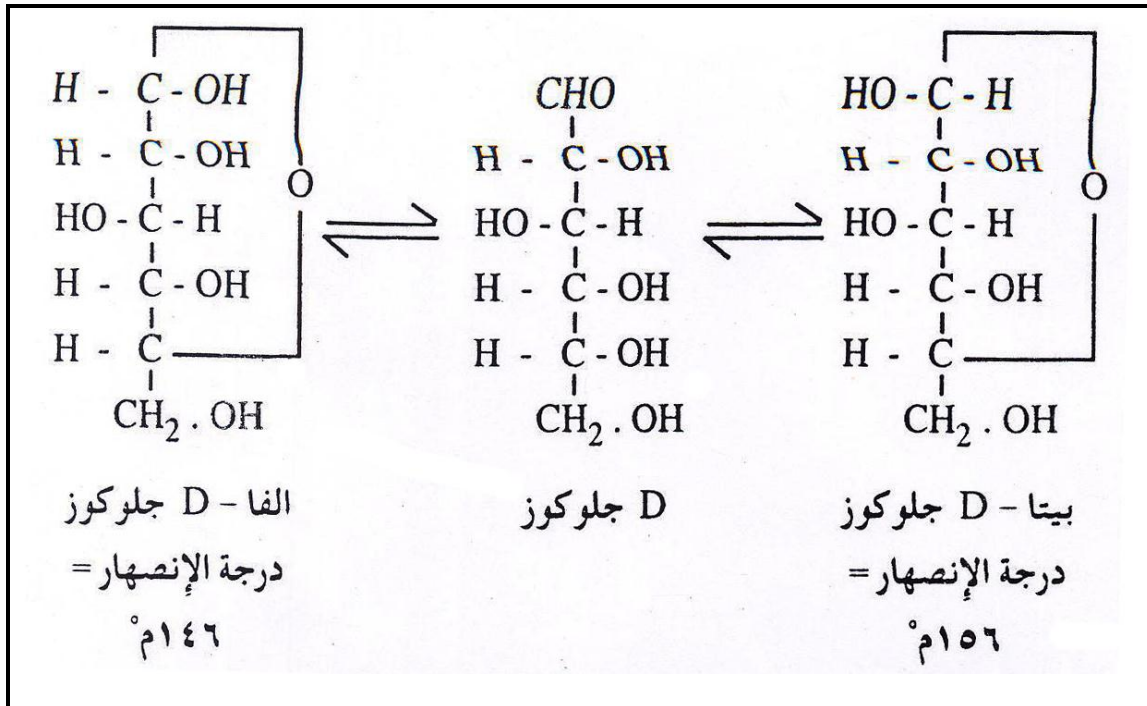
وعلى ذلك فالفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي النوعي.

الحفز الحامضي – القاعدي العام

المثال الأول :

الدوران النوعي للجلوكوز

وهذه الظاهرة يمكن توضيحها بأن الجلوكوز يوجد له صيغتان لهما التركيب الحلقي الصلب كما يلي :



وهذه الظاهرة وهي التغير في الدوران النوعي تسمى تحول الدوران.

- ويتم هذا التفاعل إما في وجود الماء أو في وجود بعض المذيبات العضوية.

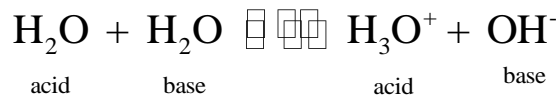
الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- ويمكن زيادة سرعة هذا التفاعل بإضافة كل من الأحماض أو القواعد إلى التفاعل وهذا يعتمد على التركيز.
- ولقد وجد أن ثابت سرعة هذا التفاعل يحدد بالمعادلة التالية :

$$k = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$

وتتم العملية في غياب الماء وذلك بأخذ جزيء واحد من البيريدين (قاعدي) مع جزيئين اثنين من الميتا - كريسول (حامضي). وجد أن عملية التغير في الدوران النوعي في وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها في وجود الماء. حيث أن الميتا - كريسول له خواص الحمض فقط والبيريدين له خواص القاعدة فقط. وعملية التحول في الدوران النوعي الحفزية للجلوكوز تحتاج إليهما في نفس الوقت أي أنه لا بد من وجود الحمض (يعطي البروتون) والقاعدة (تكتسب البروتون). ومن المعروف أن الماء يمكن أن يكتسب أو يفقد البروتون كما يلي :

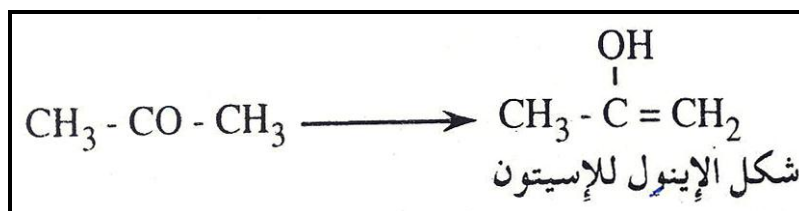


ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة في جزيء ألفا - جلوكوز وتفتح الحلقة ويتكون مركب وسط أنيوني. بحيث يتحول بعد ذلك إلى جزيء الميتا - جلوكوز.

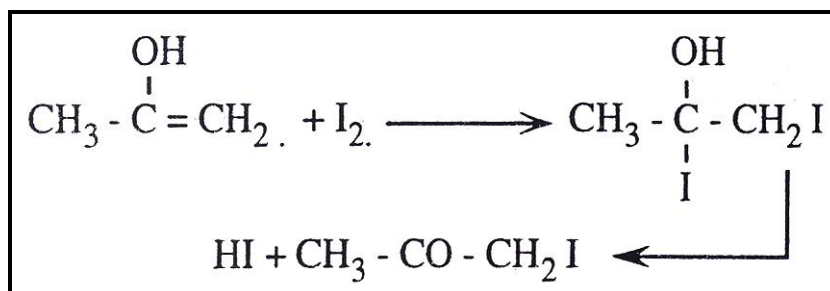
المثال الثاني :

تفاعل الأسيتون مع اليود :

هذا التفاعل يتم في وجود عدد كبير من الأحماض والقواعد. وأظهرت النتائج العملية لذلك أن معدل سرعة هذا التفاعل لا يعتمد على تركيز اليود ولا يتغير عند استبدال اليود بالبروم. وهذه النتائج تتيح لنا أن نعتبر حدوث تغير في المجموعة البسيطة من مجموعة الكيتو الى مجموعة الهيدروكسيل (تفاعل تكوين الإينول) أي :



وتحول الأسيتون من الشكل العادي الى شكل الإينول هو الذي يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود. حيث أن اليود يتفاعل غالباً مع شكل الإينول كما يلي :

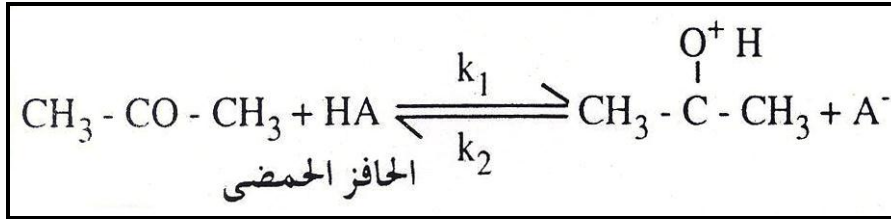


وهذا التفاعل يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككل.

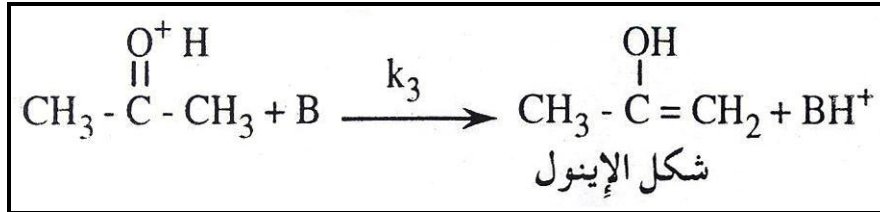
Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

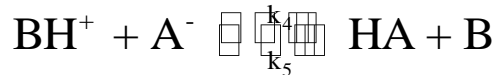
فنجـد أولاً بأخذ الأسيـتون البروتون من الحامض الذي يلعب دور الحفاز كما يلي :



وعند ظهور الأيون يعطى البروتون الموجود عليه الى القاعدة الحفزية (B) الموجودة في المحلول ثم يحدث التحول بعد ذلك الى شكل الإينول للأسيتون أي :



ثم بعد ذلك يظهر كلاً من الحمض والقاعدة الحفازين كما يلي :



وعلى ذلك فسرعة الإينول تكون كالتالي :

$$\frac{d[\text{inole}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] [\text{B}]$$

وبالنظر الى هذه المعادلة لا بد من الحصول على تركيز المركب الوسط كما يلي :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3]}{dt} = k_1 [\text{HA}] [\text{CH}_3\text{COCH}_3] - k_2 [\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3] [\text{A}^-] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3] [\text{B}]$$

Chemistry of Catalysis : كيمياء الحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل على :

$$[\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3] = \frac{k_1 [\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]}$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في معادلة سرعة الإينول نحصل على :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3]}{dt} &= k_1 [\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3] - k_2 [\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3][\text{A}^-] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3][\text{B}] \\ \therefore [\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3] &= \frac{k_1 [\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]} \\ \Rightarrow \frac{d[\text{enol}]}{dt} &= k_1 [\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3] - \frac{k_2 k_1 [\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{A}^-]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]} - \frac{k_3 k_1 [\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{B}]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]} \\ \frac{d[\text{enol}]}{dt} &= \frac{k_2 k_1 [\text{A}^-][\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3] + k_3 k_1 [\text{B}][\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3] - k_2 k_1 [\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{A}^-] - k_3 k_1 [\text{HA}][\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{B}]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]} \\ \Rightarrow \frac{d[\text{enol}]}{dt} &= \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HA}][\text{B}]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]} \end{aligned}$$

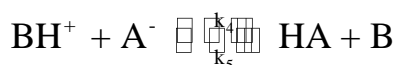
وبالنظر الى هذه المعادلة $\left(\frac{d[\text{enol}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HA}][\text{B}]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]} \right)$ نجد أنه

لا بد من الحصول على تركيز $[\text{A}^-]$. وذلك بأننا نعلم أن تفاعل

تكوين الإينول هو أبطأ خطوة وعلى ذلك فإن سرعة الهلجنة

(التفاعل مع اليود) سوف تتساوى مع سرعة تكون الإينول.

وباستخدام قيمة ثابت الإتزان (K) في التفاعل التالي :



$$K = \frac{[\text{HA}][\text{B}]}{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}$$

$$\Rightarrow [\text{A}^-] = \frac{[\text{HA}][\text{B}]}{K[\text{BH}^+]}$$

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتعويض بهذه القيمة $\left([A^-] = \frac{[HA][B]}{K[BH^+]} \right)$ في معادلة سرعة

الإينول $\left(\frac{d[enol]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3COCH_3][HA][B]}{k_2 [A^-] + k_3 [B]} \right)$ فإن :

$$\frac{d[enol]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3COCH_3][HA][B]}{k_2 [A^-] + k_3 [B]}$$

$$\therefore [A^-] = \frac{[HA][B]}{K[BH^+]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[enol]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3COCH_3][HA][B]}{k_2 \frac{[HA][B]}{K[BH^+]} + k_3 [B]}$$

$$\frac{d[enol]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3COCH_3][HA][B]}{\frac{k_2 [HA][B] + K k_3 [B][BH^+]}{K[BH^+]}}$$

$$\frac{d[enol]}{dt} = \frac{K k_1 k_3 [CH_3COCH_3][HA][B][BH^+]}{k_2 [HA][B] + K k_3 [B][BH^+]}$$

$$\frac{d[enol]}{dt} = \frac{K k_1 k_3 [CH_3COCH_3][HA][\cancel{B}][BH^+]}{[\cancel{B}](k_2 [HA] + K k_3 [BH^+])}$$

$$\Rightarrow \frac{d[enol]}{dt} = \frac{K k_1 k_3 [CH_3COCH_3][HA][BH^+]}{k_2 [HA] + K k_3 [BH^+]}$$

• وإذا كان $k_2 [HA] \gg K k_3 [BH^+]$ فإن المعادلة

$$\left(\frac{d[enol]}{dt} = \frac{K k_1 k_3 [CH_3COCH_3][HA][BH^+]}{k_2 [HA] + K k_3 [BH^+]} \right) \text{ تؤول الى :}$$

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{d[\text{enol}]}{dt} = \frac{Kk_1k_3[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HA}][\text{BH}^+]}{k_2[\text{HA}] + Kk_3[\text{BH}^+]}$$

$$\because k_2[\text{HA}] \gg Kk_3[\text{BH}^+]$$

$$\frac{d[\text{enol}]}{dt} = \frac{Kk_1k_3[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HA}][\text{BH}^+]}{k_2[\text{HA}]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{enol}]}{dt} = \frac{Kk_1k_3}{k_2}[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{BH}^+]$$

وهذا يعني أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدي العام.

• وإذا كان $Kk_3[\text{BH}^+] \gg k_2[\text{HA}]$ فإن المعادلة

$$\left(\frac{d[\text{enol}]}{dt} = \frac{Kk_1k_3[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HA}][\text{BH}^+]}{k_2[\text{HA}] + Kk_3[\text{BH}^+]} \right) \text{تؤول الى :}$$

$$\frac{d[\text{enol}]}{dt} = \frac{Kk_1k_3[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HA}][\text{BH}^+]}{k_2[\text{HA}] + Kk_3[\text{BH}^+]}$$

$$\because Kk_3[\text{BH}^+] \gg k_2[\text{HA}]$$

$$\frac{d[\text{enol}]}{dt} = \frac{Kk_1k_3[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HA}][\text{BH}^+]}{Kk_3[\text{BH}^+]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{enol}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HA}]$$

وهذا يعني أيضاً أن التفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز الحامضي

العام.

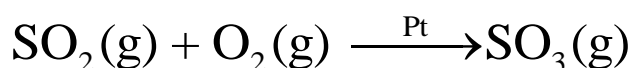
ثانياً : تفاعلات الحفز غير المتجانس

Heterogeneous Catalytic Reactions

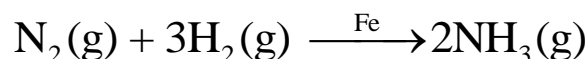
- في هذا النوع من الحفز يكون العامل الحفاز والنظام المتفاعل موجودين في صنفين أو طورين (أو أكثر) مختلفين.
- وفي هذا النوع، غالباً ما يكون العامل الحفاز موجود على الصورة أو الحالة الصلبة، في حين تكون المواد المتفاعلة إما في الحالة السائلة أو في الحالة الغازية.
- ويتضمن الحفز على سطح فلز صلب تكوين روابط بين الجزيئات المتفاعلة وذرات عامل الحفز السطحية (تعتبر الفلزات الانتقالية فعالة بصفة خاصة كعوامل حفازة، نظراً لأنها تمتلك إلكترونات في الفلك "d" بالإضافة إلى إلكترونات في الفلك "s"، والتي يمكن أن تفيد في عمليات الربط).
- ويمكن أن يكون لذلك تأثير في زيادة تركيز المواد المتفاعلة على سطح عامل الحفز. وكذلك في إضعاف الروابط في الجزيئات المتفاعلة، أي في خفض طاقة التنشيط، ويسمى هذا بالحفز الإتصالي.

أمثلة للحفز غير المتجانس**أ- حفز غير متجانس في الحالة الغازية :****١- أكسدة ثاني أكسيد الكبريت**

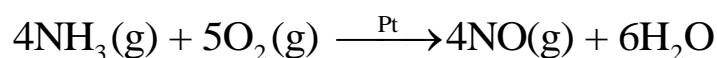
يتحد غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) مع الأكسجين في وجود البلاتين المجزأ أو خامس أكسيد الفاناديوم (V_2O_5) وتسمى هذه الطريقة : طريقة الإتصال لحمض الكبريتيك.

**٢- تحضير غاز الأمونيا (النشادر) :**

يتحد غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين لتكوين غاز النشادر في وجود الحديد المجزأ كعامل حفاز.

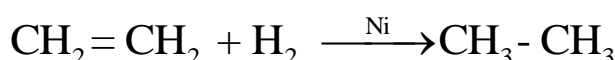
**٣- أكسدة النشادر**

تتأكسد النشادر في وجود قضيب بلاتيني (مرحلة من مراحل تحضير حمض النيتريك).



٤- هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة

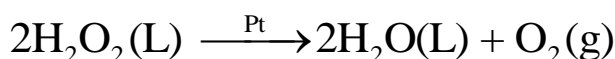
يتم هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة في وجود النيكل المجزأ كعامل حفاز.



ب- حفز غير متجانس في الحالة السائلة :

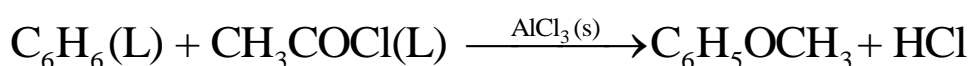
١- تكسير فوق أكسيد الهيدروجين

يتم تكسير فوق أكسيد الهيدروجين المائي في وجود ثاني أكسيد المنجنيز أو البلاتين في الشكل الغروي.



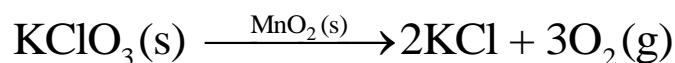
٢- تفاعل البنزين مع كلوريد الإيثانول

يتفاعل البنزين مع كلوريد الإيثانول في وجود كلوريد الألومنيوم الجاف كعامل حفاز.



ج) حفز غير متجانس في الحالة الصلبة**١- تكسير كلورات البوتاسيوم**

تتكسر كلورات البوتاسيوم في وجود ثاني أكسيد المنجنيز (الصلب) كعامل حفاز، طبقاً للمعادلة التالية :



ميكانيكية الحفز غير المتجانس

- وضع مندليف عام (١٨٨٦م) نظرية المركب الوسط لتفسير تأثير العوامل الحفازة في التفاعلات الغير متجانسة، حيث بين أن خواص الجزيئات على السطح الفاصل من حيث الطاقة تختلف عن بعضها. فالعمليات التي تترد منها الجزيئات على السطح تصاحب بانطلاق حرارة تستخدم هذه الحرارة في تنشيط الجزيئات الأخرى ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتيير وكذلك بالأخص زيلنسكي.
- وطبقاً لهذه النظرية، فالعامل الحفاز يكون مركباً وسطاً مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيطاً، والمركبات الوسيطة عبارة عن مركبات امتصاص مثل

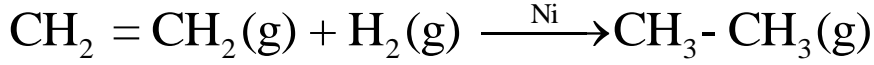


مثال توضيحي

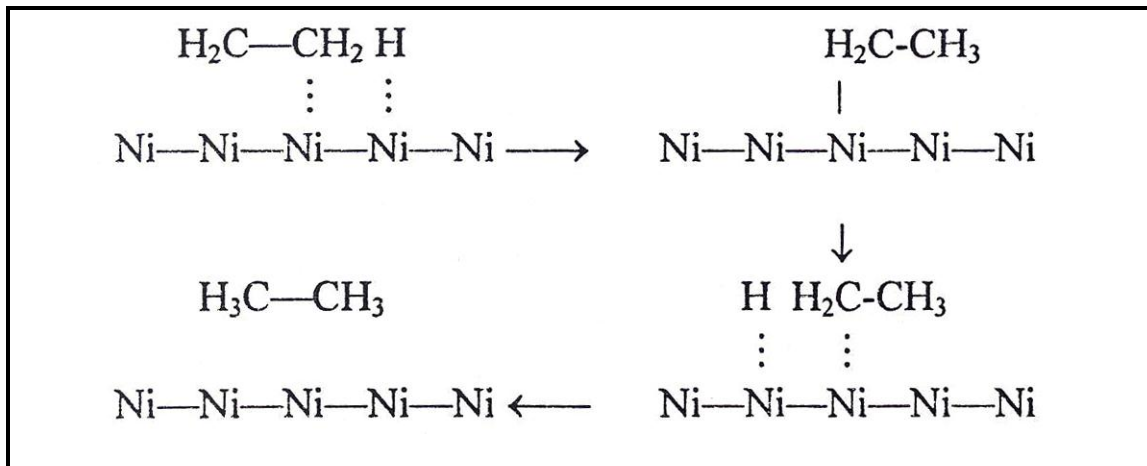
- لتوضيح ميكانيكية الحفز غير المتجانس، نأخذ تفاعل هدرجة الإيثيلين على سطح النيكل والذي يحدث بسهولة عند درجة حرارة حوالي (400 K) حيث يعبر عن هذا التفاعل على النحو التالي :

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



- ويمكن لكل من الإيثيلين (C_2H_4) والهيدروجين (H_2) أن يرتبطا مع ذرات النيكل السطحية بواسطة عملية تعرف بالإمتزاز الكيميائي، حيث تتكون روابط تقترب في قوتها من قوة الرابطة التساهمية التقليدية. ويعتقد أن غالبية ذرات الهيدروجين تكون مرتبطة بعامل الحفز على هيئة ذرات منفردة.
- ويمكن تصور الميكانيكية التي يتم بها التفاعل عن طريق حدوث تصادم بين ذرة هيدروجين على سطح عامل الحفز وإحدى نهايات جزيء الإيثيلين المرتبط. وإذا كان التصادم ملائماً، يتكون الجزء ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) - كما يظهر في الميكانيكية - والذي يبقى مرتبطاً بـ سطح النيكل عند إحدى النقاط.



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

• كما يؤدي التصادم مع ذرة هيدروجين في وضعها الملائم الى تكوين الجزيء (CH_3-CH_3) ، والذي يكسر ترابطه مع سطح الفلز لكي ينطلق حرّاً (كما يظهر في الشكل السابق).

• وبالتالي، فإن الميكانيكية التي يعمل من خلالها العامل الحفاز

(الصلب) على زيادة سرعة التفاعل تشتمل على :

- ١- زيادة عدد الإصطدامات بين الجزيئات المتفاعلة، ولهذه الزيادة أهميتها لا سيما عند الضغوط المنخفضة.
- ٢- زيادة احتمال حدوث انتظام جزيئي مناسب.
- ٣- تقليل طاقة التنشيط، ويحدث هذا عادة عندما تكون حرارة امتزاز المتراكب النشاط أكبر منها للمواد المتفاعلة.
- ٤- تجهيز هذا التفاعل بمسار جديد للتفاعل، حيث يتم استقرار الدقائق الفعالة عن طريق امتزازها على سطح العامل الحفاز، بحيث أن التفاعل يتم من خلال عدة خطوات لا تتطلب أي منها طاقة تنشيط كبيرة.

ويشتمل مسار التفاعل غير المتجانس على الخطوات التالية :

- ١- امتزاز إحدى المواد المتفاعلة أو جميعها على سطح العامل الحفاز، حيث يصحب عملية الإمتزاز تفكك الجزيئات على السطح.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

٢- تفكك الجزيئية الممتزة، أو حدوث تفاعل بين الدقائق الممتزة، وقد يحدث تفاعل بين جزيئية أو بين دقيقة ممتزة مع جزيئية من الحالة الغازية.

٣- تحرر نواتج التفاعل من سطح العامل الحفاز.

الحفز الايجابي والحفز السلبي

- كان الاعتقاد السائد بأن وجود العامل الحفاز في وسط التفاعل يؤدي الى زيادة سرعة (معدل) التفاعل الكيميائي.
- ولكن، وجد أن هناك بعض التفاعلات، يؤدي إضافة العامل الحفاز إليها الى تثبيط سرعة التفاعل.
- ولذلك، تقسم عمليات الحفز طبقاً لتأثير العامل الحفاز من حيث التعجيل أو التثبيط إلى نوعين، وهما : الحفز الإيجابي والحفز السلبي.

الحفز الايجابي

- في هذا النوع من الحفز، تزداد سرعة التفاعل نتيجة وجود العامل الحفاز بكمية ضئيلة في وسط التفاعل.
- وتعد جميع الأمثلة السابقة التي ذكرناها في تفاعلات الحفز المتجانس وغير المتجانس أمثلة لتفاعلات الحفز الإيجابي، حيث يزداد معدل (سرعة) التفاعل نتيجة وجود العامل الحفاز.

الحفز السلبي

- في هذا النوع من الحفز، تقل سرعة التفاعل نتيجة وجود العامل الحفاز بكمية ضئيلة في وسط التفاعل، حيث يؤدي وجود العامل

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

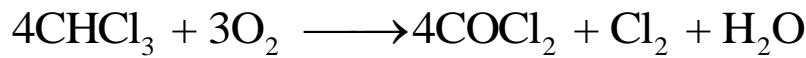
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحفاز الى تثبيط سرعة (معدل) التفاعل، ويعرف الحفاز في هذه الحالة بالحفاز السالب أو المانع.

أمثلة للحفز السلبي

١) أكسدة الكلوروفورم (CHCl_3)

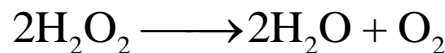
يتأكسد الكلوروفورم والمستخدم للحساسية عند تعرضه للجو في وجود الهواء، حيث يتحول إلى كلوريد الكربونيل (وهو مادة سامة)، طبقاً للمعادلة التالية :



وقد وجد أنه عند إضافة (2 %) من الكحول الإيثيلي ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) الى الكلوروفورم، فإن الكحول يعمل كعامل حفاز سلبي يعمل على إخماد (تقليل) تكوين كلوريد الكربونيل (COCl_2).

٢) تكسير فوق أكسيد الهيدروجين

يتكسر فوق أكسيد الهيدروجين، طبقاً للمعادلة :



وقد وجد أنه عند إضافة محلول حمضي أو الجليسرول، فإنه يعمل كعامل حفاز سلبي يمنع ويثبط عملية التكسير.

٣) مانع التخبیط في السيارات (رابع إيثیل الرصاص)

عند إضافة رابع إيثیل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ الى البترول (الوقود)، فإنه يمنع أو يقلل سرعة أو فرقة الاحتراق للوقود وهو دلالة على التخبیط في الموتور (المحرك).

ميكانيكية العامل الحفاز السلبي

ميكانيكية العامل الحفاز السلبي تختلف باختلاف التفاعلات.

(١) نفترض أن عملية تكسير فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة تحلل بعض قطع من الزجاج (الإناء) الحاوي له. فعند إضافة محلول حمضي فإنه يكسر المركب المتحلل من الزجاج القلوي وبالتالي يمنع عملية تكسير فوق أكسيد الهيدروجين.

(٢) بواسطة تكسير سلسلة التفاعل :

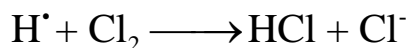
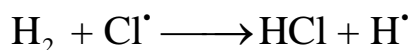
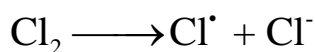
في بعض الحالات يقوم العامل الحفاز السلبي بتكسير سلسلة التفاعلات التي تؤدي الى تكوين النواتج.

مثال ذلك :

تفاعل اتحاد الهيدروجين والكلور، وهو تفاعل سلسلة، يتم طبقاً للخطوات التالية :

Chemistry of Catalysis : كيمياء الحفز الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



فعند إضافة مركب ثلاثي كلوريد النيتروجين (NCl_3) الى التفاعل السابق، فإنه يكسر سلسلة التفاعل بامتصاص خطوة التتابع، وبالتالي يوقف التفاعل.

٣) وقد يؤدي عامل الحفز السالب الى تغيير ميكانيكية التفاعل المتوقع حدوثه. فمثلاً يمنع رباعي إيثيل الرصاص عملية اتحاد البترول مع الأكسجين عند ضغطه في المكبس. وبذلك لا يمكنه من الاشتعال المبكر في محرك السيارة.

المبطئات : تعرف عوامل الحفز السالبة باسم المبطئات

"inhibitors".

الطاقة النشطة والعامل الحفاز

Activation energy and catalysis

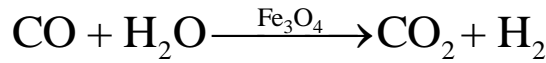
- طبقاً لنظرية الصدمات، يحدث التفاعل بواسطة الصدمات للمواد المتفاعلة (الجزيئات أو الأيون). فعند درجة حرارة الغرفة فإن الجزيئات لا تملك كمية من الطاقة كافية وبالتالي فعملية الصدمات ليست مؤثرة في التفاعل.
- وعندما يحدث ارتفاع في درجة الحرارة فإن الطاقة الكيناتيكية (الحركية) للجزيئات تزداد ومع ذلك فإن عملية حدوث تفاعل ما لا تتم حتى الوصول الى كمية من الطاقة لازمة لعملية التفاعل.
- وبالتالي فإن الطاقة النشطة تعرف بأنها (كمية الطاقة اللازمة والمطلوبة لحدث تفاعل) وبالتالي فإن عملية الجزيئات النشطة ما هي إلا حادثة عن حدوث الصدمات بين الجزيئات لتكوين مركب مترابك نشط، وينشأ عن ذلك حدوث أربطة جديدة ناتجة عن عملية تحطيم المركب المترابك النشط.
- وعند إضافة أو وجود عامل الحفاز في وسط التفاعل فإنه يؤدي الى تخفيض هذه الطاقة اللازمة لتنشيط الجزيئات والوصول الى نفس النتيجة مع تخفيض الطاقة من التفاعل ومن النتائج في وجود العامل الحفاز، كما يلاحظ أن التفاعل يسير بصورة أسرع.

ألفة عامل الحفز الغير متجانس

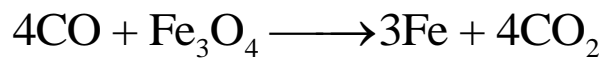
- لو نظرنا الى أساسيات الحفز الغير متجانس نجد أن عامل الحفز له ألفة طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلاً نجد أن كلاً من (Cu, Ni, Pd, Pt) تعتبر عوامل حفازة في عمليات الهدرجة (إدخال الهيدروجين) وكذلك إزالة الهيدروجين.
- بينما نجد أكسيد الألومينيوم (Al_2O_3) يستخدم في عمليات إدخال الماء وإزالة الماء بإضافة كبريتات الألومينيوم ($Al_2(SO_4)_3$).
- بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حفز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd نظراً لأنها تكون سطحاً ممتصاً بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية.

استرجاع عامل الحفز

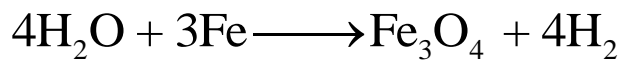
ومثال ذلك إنتاج غاز الماء بواسطة أكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) كما يلي :



وفي هذا التفاعل يحدث أن يختزل أكسيد الحديد المغناطيسي بواسطة أول أكسيد الكربون كما يلي :



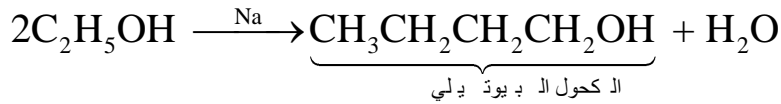
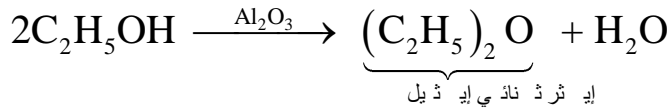
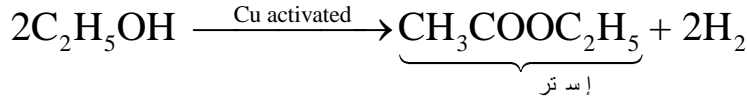
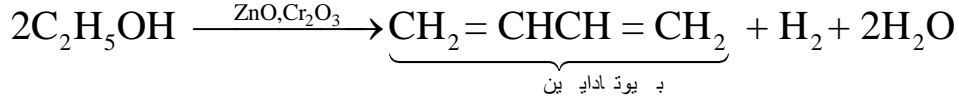
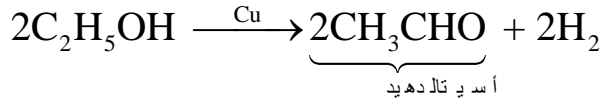
ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء لينتج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز :

**الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره**

العوامل الحفازة المختلفة يمكن أن توجه التفاعل الواحد الى طرق مختلفة للحصول على نواتج مختلفة حسب نوعية وطبيعة عامل الحفز. ومثال ذلك أنه يمكن الحصول على خمس مواد مختلفة من الكحول الإيثيلي يعتمد كل ناتج على اختيار عامل الحفز وطبيعته كما يلي :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



- والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطي إمكانية حصر التفاعل في اتجاه محدد وهذا من أهم الخواص التي تميز الحفز الغير متجانس في تطبيقاته العملية في الصناعة. وطبقاً لنظرية المركب الوسط، فالتأثير الاختياري الحفزي يكون مرتبطاً بتكوين المركبات الوسيطة من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة.

ظاهرة تسمم العامل الحفاز

- هناك بعض المواد التي تقلل أو توقف تماماً فاعلية عامل الحفز وهذه المواد تسمى المسممات
- ومن هذه المواد :
 - مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين (H_2S) والثيوفين (CS_2) والمركبتان ($-SH$)
 - وحمض الهيدروسيانيك (HCN)
 - وأول أكسيد الكربون (CO)
 - والهالوجينات الحرة مثل : (Br_2, Cl_2, I_2)
 - والزنابق (Hg) وأملاحه مثل كلوريد الزئبق ($HgCl_2$)، وسيانيد الزئبق $Hg(CN)_2$
 - ومركبات الفوسفور (P) والقصدير (Sn) والرصاص (Pb).
- ويتسمم العامل الحفاز نتيجة لامتصاصه المادة السامة على سطحه (أو المسممة).
- وإما أن يكون هذا الامتصاص للمادة المسممة تفاعلاً عكسياً أو غير عكسي.

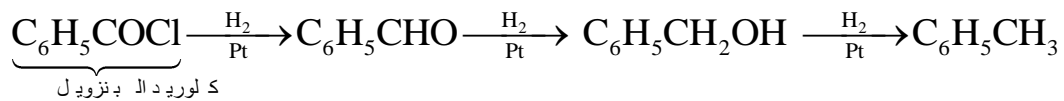
الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولفهم ذلك نرى المثال التالي :

- البلاتين (Pt) يتسم بوجود أول أكسيد الكربون (CO)، وثاني كبريتيد الكربون (CS₂)، وعند وضعه بعد ذلك في مخلوط نقي من الغازات المتفاعلة، نجد أن نشاطه يعود مرة أخرى بسهولة.
 - ولكن عندما يتسم البلاتين بواسطة كبريتيد الهيدروجين (H₂S) أو الفوسفين (PH₃) فهذا التفاعل غير عكسي وبالتالي لا يعود البلاتين لنشاطه الحفزي مرة أخرى.
 - وأحياناً يمكن استخدام العامل الحفاز المسمم في توجيه التفاعل في اتجاه محدد، وتسمى هذه الحالة بالتسمم المفضل.
- ومثال ذلك :

- هدرجة كلوريد البنزويل (C₆H₅COCl) في محلول البنزين (C₆H₆) فوق البلاتين كعامل حفز حيث يتم الحصول على التولوين (C₆H₅CH₃) بعد عدة خطوات كما يلي :



- وجد في هذا التفاعل أنه عند تسمم البلاتين (Pt) بكمية صغيرة من مركبات الكبريت، وذلك بخلطه مع المواد المتفاعلة أو باستخدام مذيب البنزين الغير نقي فإنه يمكن إيقاف التفاعل عند الخطوة التي ينتج فيها البنزالدهيد (C₆H₅CHO) بكمية كبيرة.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- كذلك وجد أنه عند تحضير الأمونيا في وجود الحديد كعامل حفز، فإن التفاعل يتسم بسرعة فائقة عند وجود كميات ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين (H_2S) أو بخار الماء.
 - وهذا التسمم غير عكسي.
 - وفي هذا التفاعل نجد أن الحديد تسمم بفعل كبريتيد الهيدروجين وتكون كبريتيد الحديد.
 - ويمكن استرجاع الحديد مرة أخرى وذلك بحرق كبريتيد الحديد (FeS) ثم إمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن وذلك لاختزاله الى الحديد.
 - وكما سبق وذكرنا فإن هذا التفاعل يمكن أن يحدث له تسمم بوجود بخار الماء وفي هذه الحالة يكون التفاعل عكسياً بمعنى أنه يمكن تجفيف الغازات التي تلامس العامل الحفاز وبذلك يمكن تلافي حدوث التسمم.
 - كما يتبين أيضاً أن هناك مواد أخرى يمكنها أن تحدث التسمم في تحضير الأمونيا وهي أكاسيد النيتروجين وثاني أكسيد الكبريت.
- كما أمكن دراسة تأثير المواد المسممة في تفاعل الهدرجة للمركبات العضوية الغير مشبعة وكذلك في تفاعل تحلل فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وأيضاً في تفاعل أكسدة ثاني أكسيد

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الكبريت (SO_2) وفي التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن استخدام البلاتين كمادة حفازة. وفي هذه الدراسة أخذت كميات مختلفة من المادة المسممة وهي الزرنيخ (A) لبيان العلاقة بين فاعلية العامل الحفاز وكمية المادة المسممة وتبين أن تأثير المادة المسممة المضافة أولاً (أي أول كمية تضاف إلى العامل الحفاز) يكون كبيراً جداً، بينما يقل تأثيرها بعد ذلك.

• ويمكن تقسيم المواد التي تسمم البلاتين إلى ثلاثة أنواع :

- (أ) مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها.
- (ب) الجزيئات التي تحتوي على رابطة ثنائية أو ثلاثية.
- (ج) الجزيئات التي تحتوي على النيتروجين (N) أو الفوسفور (P) أو الزرنيخ (As) أو الأنتيمون (Sb)، الأكسجين (O)، الكبريت (S)، السيلينيوم (Se)، والتيلوريوم (Te).
- وتبين أن المواد التي تحتوي على خمس إلكترونات في الغلاف (d)، أيوناتها تكون لها خاصية التسمم
- بينما المواد التي ليس بها الغلاف (d) في التركيب الإلكتروني أو التي تحتوي على أربع إلكترونات فقط في الغلاف (d) مثل (Cr^{2+}) فهي كلها غير سمية.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

• كما تبين أيضاً أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذي يحتوي على العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك باستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثاني كبريتيد الكربون (CS_2)، وكبريتيد الهيدروجين (H_2S) وكبريتيد الأكليل والثايول وكذلك ثاني إيثيل ثنائي الكبريتيد، **وتبين أنه :**

- عند أخذ البلاتين كعامل حفاز لوحظ أن التأثير السمي يزداد **بزيادة الوزن الجزيئي للمركب الذي يحوي على العنصر السام،**

- وأن التأثير السمي **يقل بزيادة طول السلسلة في مجموعة الكبريتيدات،**

- وأن وجود ذرة الكبريت الثانية في المركب يسبب تقليل سمية المركب.

- وجد أنه عند إجراء بعض التفاعلات التي تحتوي على الهيدروكربونات أو بعض المواد العضوية، وتظل بعض بقايا هذه المواد على سطح العامل الحفاز، ويحدث ذلك كثيراً عند استعمال السليكا- الألومينا والسيليكا – مغنسيوم كعوامل حفازة في تفاعل تكسير البترول.

- كما تبين أيضاً أن البقايا الكربونية من هذه التفاعلات العضوية تظل على سطح العامل الحفاز كما في سطح أكسيد الكروم

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

(Cr₂O₃) الذي يستخدم كحفاز في تفاعلات إزالة الهيدروجين من الهيدروكربونات.

- وهناك مواد أخرى غير البقايا الكربونية، فمثلاً ذرات الغبار تعمل على تغطية سطح أكسيد الحديد وذلك عند استعماله كعامل حفاز. ويمكن إزالة ما يتبقى على السطح في أي الأحوال وذلك بمعالجته بمواد كيميائية مناسبة تتفاعل مع البقايا الكربونية.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

عمليات التنشيط في التفاعلات الغير متجانسة

علمنا مما سبق أن مختلف عوامل الحفز لها خواص مميزة تختلف عن بعضها وأن طاقة التنشيط لبعض التفاعلات تختلف باختلاف عامل الحفز، وبصفة عامة نجد أن طاقة التنشيط تقل بشدة في التفاعلات الغير متجانسة بالمقارنة مع التفاعلات المتجانسة كما

يتضح من الجدول الآتي :

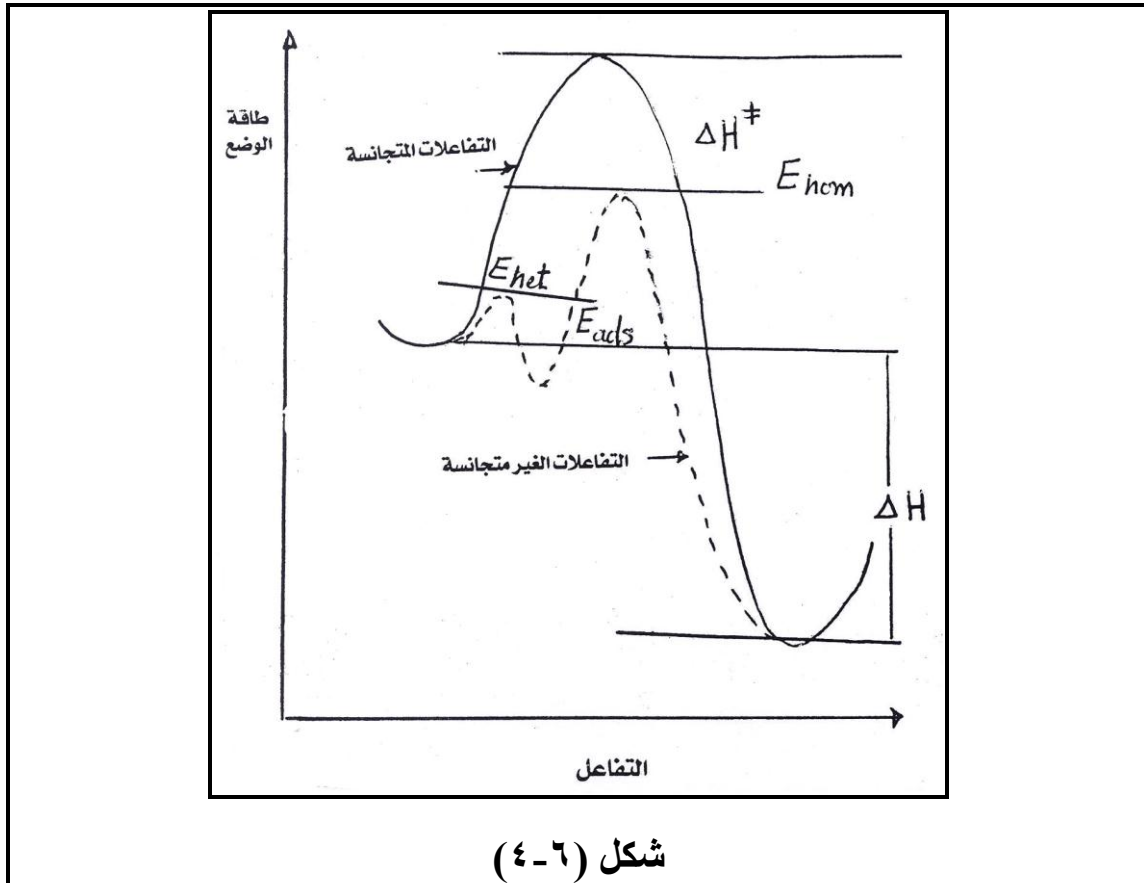
الفرق	طاقة التنشيط الغير متجانسة	طاقة التنشيط المتجانسة	عامل الحفز	التفاعل
125	59	184	Pt	$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$
79	105	184	Au	$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$
124	121	245	Au	$2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$
111	134	245	Pt	$2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$
163	163	326	W	$2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
105	121	326	Mo	$2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
101	125	326	Fe	$2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
129	197	326	Os	$2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
105	230	335	Pt	$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
188	63	251	Pt	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$
159	92	251	Pt	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويتضح ذلك أيضاً عند رسم العلاقة بين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة والغير متجانسة كما في الشكل (٦-٤).

- ونرى أن منحنى الطاقة الكامنة في التفاعلات المتجانسة يزداد بقيمة طاقة التنشيط (E_{hom}) ثم ينخفض مرة واحدة حتى يصل الى مستوى طاقة المواد الناتجة. وفي التفاعلات الحفزية الغير متجانسة يحدث امتزاز للمواد المتفاعلة الذي يمثل بطاقة التنشيط (E_{ads}). ولكن يكون مستوى الطاقة أقل بصفة عامة عن التفاعلات الحفزية المتجانسة بقيمة حرارة الإمتزاز للمترابط النشط.



الملامح (المميزات) العامة للتفاعلات المحفزة غير المتجانسة (الحفز غير المتجانس)

Characteristic of Heterogeneous Catalysis

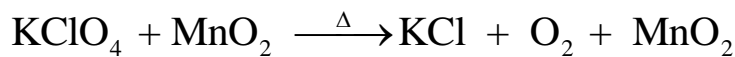
تتميز التفاعلات التي تسري في وجود عامل حفاز بمجموعة من الصفات والخواص التي تعود – أساساً – الى وجود العامل الحفاز في وسط التفاعل. وتعد هذه الخواص خواصاً – في كثير من الأحيان – مميزة للعامل الحفاز نفسه، وجزء من طبيعته وسلوكه.

وسوف نعرض لهذه الصفات بعد سردها بشيء من التفصيل، وهي :

- (١) العامل الحفاز لا يشترك في التفاعل
- (٢) صغر الكمية اللازمة من العامل الحفاز.
- (٣) العامل الحفاز لا يؤثر على موضع الإتزان.
- (٤) ميل (قابلية) المتفاعلات للعامل الحفاز
- (٥) خليط العوامل الحفاز يغير من نشاطية الحفاز
- (٦) خصوصية العامل الحفاز.
- (٧) العامل الحفاز لا يبدأ التفاعل
- (٨) العامل الحفاز المجزأ أكثر نشاطاً
- (٩) العامل الحفاز ليس له تأثير على موضع ومكان الإتزان
- (١٠) منشط العامل الحفاز
- (١١) العامل الحفاز ليس له تأثير على موضع الإتزان
- (١٢) تسمم العامل الحفاز
- (١٣) الحفز الذاتي

١) العامل الحفاز لا يشترك في التفاعل الكيميائي ويظل ثابتاً في الكتلة وفي التركيب حتى نهاية التفاعل.

- تعد هذه الخاصية مهمة جداً، ومميزة لكل من التفاعل المحفز والعامل الحفاز. فالمادة التي تضاف الى وسط التفاعل لتحفزه، تؤدي دورها في القيام بهذه المهمة دون أن تشترك أو تشارك في حدوث التفاعل الكيميائي الذي يتم بين المواد المتفاعلة.
- ومما يؤكد عدم اشتراك العامل الحفاز في التفاعل الكيميائي، أن التركيب الكيميائي للمادة المستخدمة كعامل حفاز يبقى ثابتاً دون تغيير في التركيب، كما أن خواصه الكيميائية تبقى ثابتة.
- لكن قد يحدث تغير في بعض الخواص الفيزيائية، مثل : اللون أو الشكل. فقد وجد – مثلاً – أن بلورت ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2)، المضافة الى كلورات البوتاسيوم المسخنة، لإسراع عملية تصاعد الأكسجين، وقد تحولت الى مسحوق ناعم في نهاية التفاعل (بودرة) الذي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية :



(توق) (ب لورات)

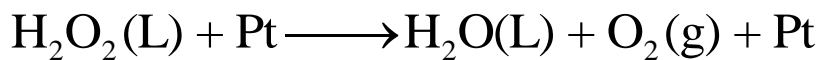
الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- كذلك، يلاحظ أن كمية المادة (الكتلة) المستخدمة كعامل حفاز تبقى كما هي دون تغير. ويتأكد من ذلك بوزن العامل الحفاز قبل إجراء التفاعل وبعده، فيلاحظ أن الكتلة ثابتة لم تتغير.
- فالعامل الحفاز لا يشترك في التفاعل، ولكنه فقط يغير من سرعة التفاعل الكيميائي.

٢) صغر الكمية اللازمة من العامل الحفاز حتى نهاية التفاعل

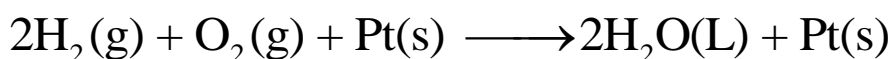
- في بعض الأحيان يحتاج التفاعل الكيميائي المحفز الى كمية صغيرة جداً من العامل الحفاز حتى يؤدي دوره في تغيير معدل التفاعل.
 - فتكفي كمية صغيرة جداً من العامل الحفاز لإسراع كميات كبيرة جداً من المواد المتفاعلة.
 - والأمثلة على ذلك كثيرة ومتعددة منها :
- أ) يكفي (g 1) من البلاتين المستخدم كعامل حفاز لإكمال تحلل (تكسير) (10^8 L) من فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، والذي يتفكك طبقاً للمعادلة التالية :



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

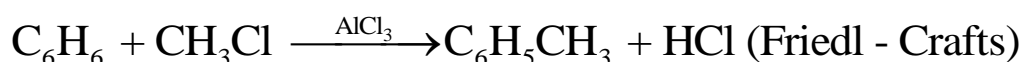
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ب) يكفي (1 mg) من البلاتين المجزأ تجزئاً دقيقاً ليحفز الاتحاد بين (2.5 L) من خليط يتكون من غازي الأكسجين والهيدروجين عند تكوين الماء، طبقاً للمعادلة التالية :



- أي إن التفاعل المحفز يحتاج الى كمية صغيرة جداً من العامل الحفاز، وذلك لأنه لا يستهلك في التفاعل.
- ولا تسري هذه القاعدة بالنسبة لعوامل الحفز الغير متجانسة، حيث يكون عامل الحفز حينئذ مركباً وسطاً مع المواد المتفاعلة. وبالتالي يلزم كميات كبيرة من العامل الحفاز.

ففي تفاعل "فريدل كرافتس" (Friedel-Crafts Reaction) لتحضير التولوين ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) في وجود كلوريد الألومينيوم (AlCl_3) :



- يلزم وجود العامل الحفاز كلوريد الألومينيوم بنسبة جزيئية (Stoichiometric)، حيث يجب إضافة العامل الحفاز والمواد المتفاعلة بنسب أوزانها الجزيئية، حيث يتكون مركب وسطي (غير ثابت)، طبقاً للمعادلة التالية :



(مركب وسيط غير ثابت) عامل حفاز كلوريد البنزويل

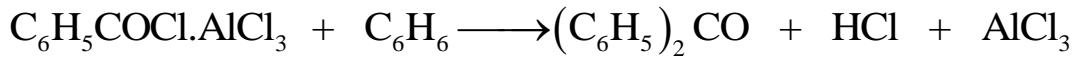
الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(مع ملاحظة أن هذا المركب الوسيط يتطلب تكوينه طاقة أقل نسبياً من تلك اللازمة في حالة عدم وجود عامل حفاز).

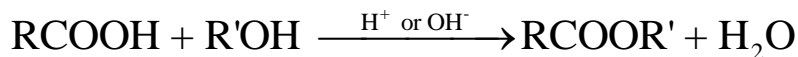
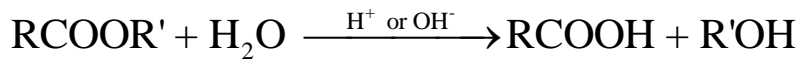
- ثم يتحلل المركب الوسيط، لاستعادة العامل الحفاز، مع تكوين منتج التفاعل النهائي.

● وقد تأيدت نظرية تكوين المركب الوسيط عندما أمكن فصل المركب $(C_6H_5COCl \cdot AlCl_3)$ ، ثم مفاعله بعد ذلك مع البنزين لتكون البنزوفينون، طبقاً للمعادلة التالية :



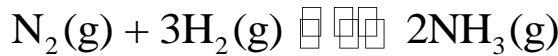
كلوريد
البنزوفينون
البنزين
الألومينيوم

● كذلك لا تسري هذه القاعدة في حالة تفاعلات الحفز المتجانسة والتي ربما يؤخذ (30 %) من المواد المتفاعلة كما في تحلل الإستر $(RCOOR')$ (بالماء) أو عملية الأسترة (تفاعل حمض وكحول لتكوين الإستر) :



٣) العامل الحفاز لا يؤثر على موضع الاتزان

- في حالة التفاعل المتزن، نجد أن العامل الحفاز يؤثر على التفاعل الأمامي (الطردي) والتفاعل الخلفي (العكسي) بنفس المقدار وإلى نفس المدى. وبذلك فليس له تأثير على ثابت الإتزان ولا يغير من قيمته.
- وفي الحقيقة، فإن العامل الحفاز يزيد ويعجل من سرعتي التفاعل الأمامي والخلفي بنفس المقدار، وهو يسرع الوصول إلى حالة الإتزان.
- فعند تحضير الأمونيا (غاز النشادر) في الصناعة، فإنه تستخدم طريقة "هابر"، والذي يتحد فيها غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين لتكوين الأمونيا، طبقاً للمعادلة التالية :



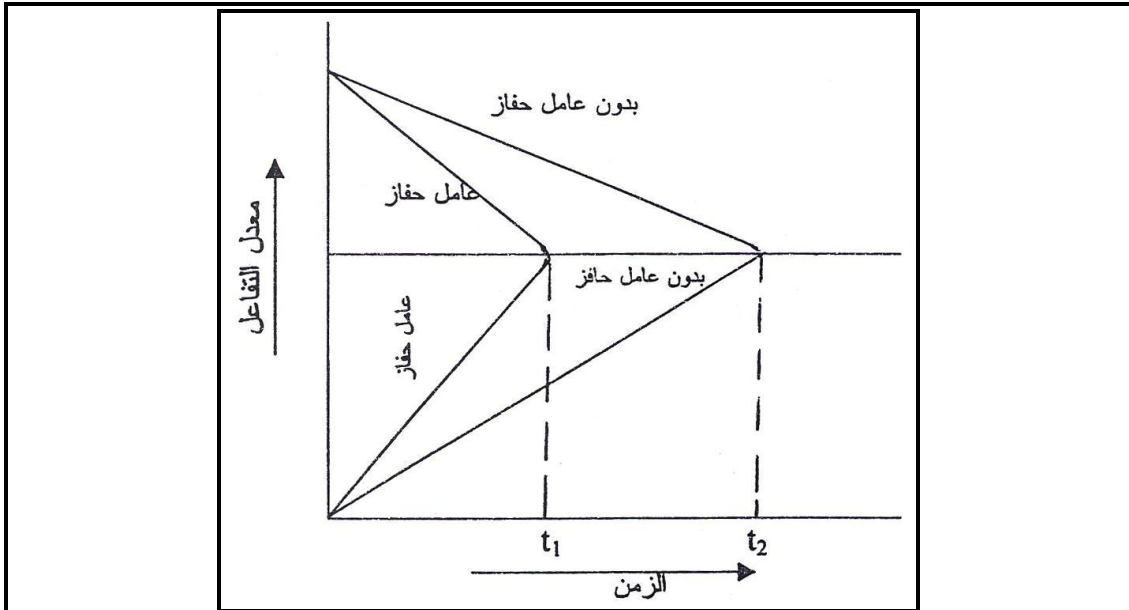
- ففي البداية، تكون تركيزات كل من غازي الهيدروجين والنيتروجين (المتفاعلات) أكبر ما يمكن، وتكون سرعة تفاعلهما كبيرة، أي إن سرعة التفاعل الطردي تكون كبيرة.
- ومع استمرار حدوث التفاعل تقل تركيز المواد المتفاعلة، وبالتالي تقل سرعة التفاعل الأمامي. وفي نفس الوقت يبدأ جزء من المواد المتفاعلة (وعند نفس ظروف التفاعل) في التفكك،

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومع الوقت يزداد الجزء الذي يتفكك، وتزداد سرعة التفاعل الخلفي. وهكذا تقل سرعة التفاعل الطردى (الأمامي) وتزداد سرعة التفاعل الخلفي، حتى نصل الى لحظة يتساوى عندها سرعتا التفاعلين الأمامي والخلفي، ويحدث الاتزان.
- هذه العملية وحتى الوصول الى حالة الإتزان تستغرق عدة ساعات.
- ولكن إذا تمت إضافة عامل مساعد (حفاز) الى وسط التفاعل، نجد أن الوصول الى حالة الإتزان يكون سريعاً ويستغرق دقائق معدودة.

ويوضح الشكل (٥-٦) تأثير العامل الحفاز على سرعتي التفاعل الأمامي والخلفي في التفاعل الانعكاسي المتزن.



شكل (٥-٦) : تأثير العامل الحفاز على سرعتي التفاعل الأمامي والخلفي في التفاعل الإنعكاسي المتزن.

٤) ميل (قابلية) التفاعلات للعامل الحفاز

- لقد ثبت بالتجربة القاعدة التي تقول :
أن العامل الحفاز له قابلية كيميائية لواحد أو أكثر من المواد المتفاعلة.

- فعلى سبيل المثال، نجد أن العوامل الحفازة المستخدمة في عمليات الهدرجة، مثل : البلاتين (Pt)، والنيكل (Ni)، والنحاس (Cu)، تكون بسهولة مركبات سطحية نتيجة الامتصاص الكيميائي من النوع :

(Pt-H)، و (Ni-H) و (Cu-H) مع الهيدروجين.

- كذلك، نجد أن البلاتينيوم (Pd) قادر على إذابة الهيدروجين، وتكون النتيجة تحطم الشبكة البلورية للمعدن نتيجة حدوث تفاعل بين الهيدروجين (H_2) والبلاديوم (Pd) والذي يمر من السطح الى الوسط.

- والعوامل الحفازة المستخدمة في الإماهة والهدرة، مثل : أكسيد الألومينيوم (Al_2O_3)، وكبريتات الألومينيوم $Al_2(SO_4)_3$ تكون قادرة على تكوين مركبات من النوع المهيدر مع الماء. وفعل هذه المواد في انتزاع الماء من الكحولات مشابه تماماً لذلك بالنسبة لحمض الكبريتيك.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

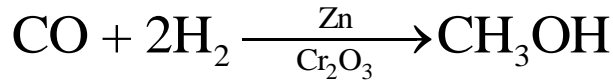
- ويقال نفس الكلام عن العوامل المؤكسدة، فنجد أن البلاتين (Pt) والبلاديوم (Pd) يكون مركبات ذات سطح ممتز مع الأكسجين من النوع التالي :



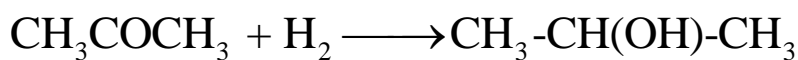
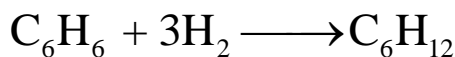
- كذلك نجد أن أكسيد النحاس (CuO) يختزل بسهولة الى معدن النحاس (Cu)، كما أنه يتأكسد بسهولة مرة أخرى ليكون (CuO).
- وهكذا فإن قابلية العامل الحفاز للمتفاعلات يؤكد تكون المترابط الوسيط، والذي يتميز بطبيعته غير الثابتة، والذي يتفكك ليعطي النواتج، حيث يعاد إخراج العامل الحفاز (حرراً) الى وسط التفاعل مرة أخرى.

٥) خليط العوامل الحفازة

- في بعض الأحيان يستخدم خليط من العوامل الحفازة لتعيين الكفاءة العظمى للعامل الحفاز. كما في تحضير الميثانول من أول أكسيد الكربون والهيدروجين في وجود مخلوط الزنك + أكسيد الكروم كعامل حفاز.



- خليط العوامل الحفازة يتكون – عادة – بخلط اثنين أو أكثر من الأكاسيد، مثل $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ و $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO})$ و $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ و $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3)$.
- ويمكن تغيير تركيب هذه العوامل الحفازة، وتعديل نسب وجود الأكاسيد، مما يغير من نشاطية هذه الأكاسيد كعوامل حفازة.
- ويوضح الشكل (٦-٦) أن نشاطية (فاعلية) خليط العوامل الحفازة $(\text{Ni} + \text{MgO})$ يعتمد على محتوى (Ni) بالنسبة لعملية هدرجة البنزين أو اختزال الأسيتون :



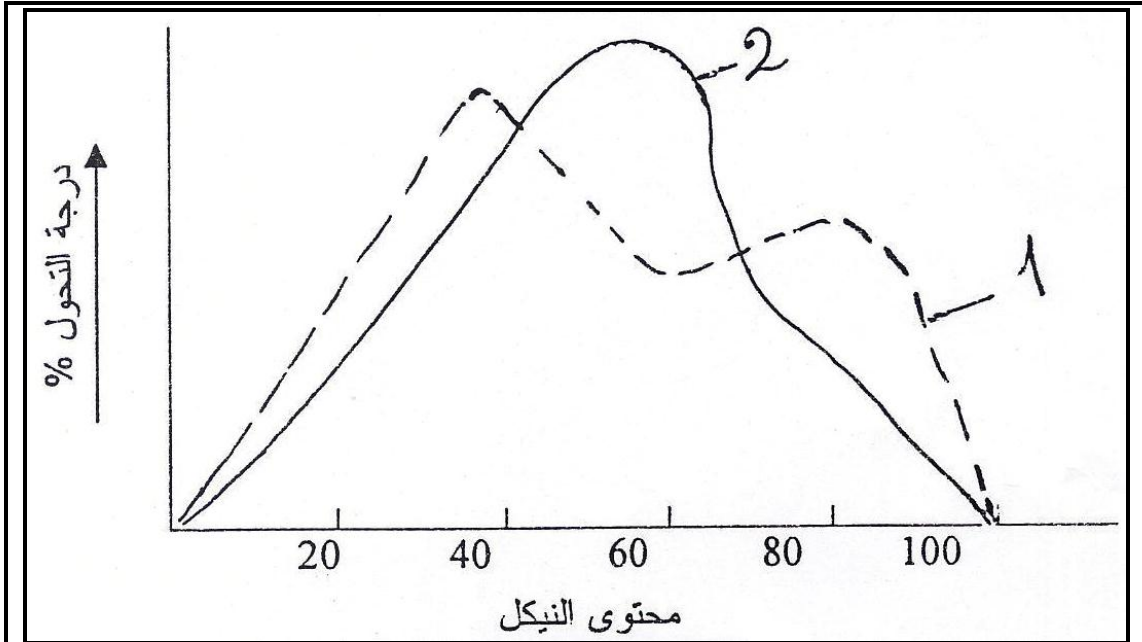
- فقد وجد أن الفاعلية العظمى للعامل الحفاز في عملية هدرجة البنزين قد تم الوصول إليها عندما كان محتوى النيكل

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

(22 % Ni)، في حين كان محتوى النيكل (11 %) في عملية اختزال الأسيتون.

- وهذه النتائج توضح تأثير نسبة وجود الأكسيد في خليط العامل الحفاز على اتجاه التفاعل والمواد الناتجة، حيث تتم عمليات الحفز عن طريق تكوين مراكز نشطة مختلفة في كل حالة.



شكل (٦-٦) : اعتماد نسبة التحول على محتوى النيكل :

(١) اختزال الأسيتون (٢) هدرجة البنزين

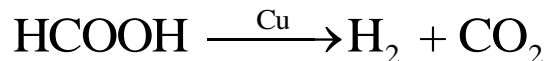
٦) خصوصية العامل الحفاز

- المادة التي تستخدم كعامل حفاز تكون متخصصة في تأثيرها، أي إن المادة الحفازة يكون لها تأثير حفزي على تفاعل معين فقط.
- فالمادة التي تصلح كعامل حفاز لتفاعل معين قد لا تصلح كعامل حفاز لتفاعل آخر.
- كذلك نجد أن نوع المادة الناتجة (أو النواتج) يتوقف على نوع المادة الحفازة، حتى لو كانت المادة المتفاعلة هي نفسها.
- فالمادة الحفاز ليس بالضرورة أن تحفز جميع التفاعلات، فهي تحفز تفاعل، ولا يكون لها أي تأثير على تفاعل آخر.

ومن أمثلة ذلك :

أ- تحلل حمض الفورميك

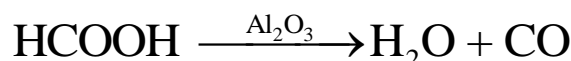
- يتحلل حمض الفورميك في وجود النحاس كعامل حفاز بطريقة مختلفة عنها في حالة استخدام الألومينا كعامل حفاز. فحمض الفورميك يتحلل في وجود النحاس إلى الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون، طبقاً للمعادلة :



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

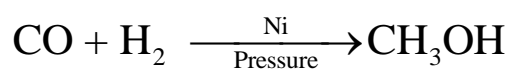
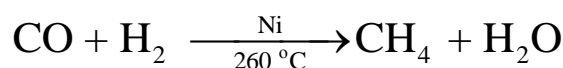
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- في حين أن حمض الفورميك يتحلل في وجود الألومينا (Al_2O_3) إلى ماء وأول أكسيد الكربون، طبقاً للمعادلة التالية :



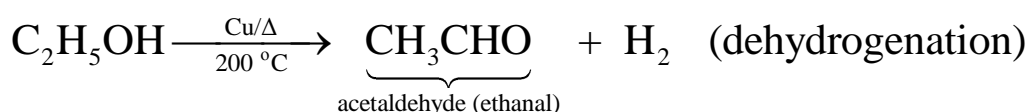
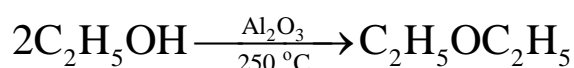
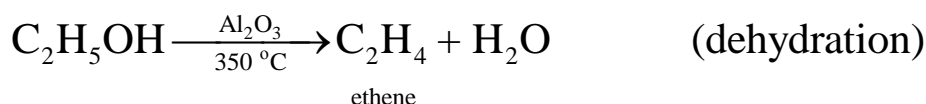
ب- تفاعل أول أكسيد الكربون مع الهيدروجين

نجد أن ناتج (أو نواتج) هذا التفاعل تختلف باختلاف العامل الحفاز المستخدم، كما يتضح من المعادلات التالية :



ج- تفكك الكحول الإيثيلي

يتفكك الكحول الإيثيلي في وجود أكسيد الألومينيوم (Al_2O_3) ليعطي الإيثيلين عند درجة حرارة (350°C)، بينما يعطي الإيثر عند درجة حرارة (250°C)، في حين أنه يتفكك في وجود النحاس (Cu) ليعطي الأسيتالدهيد، كما يتضح من المعادلات التالية :



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

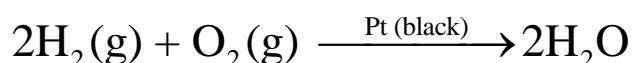
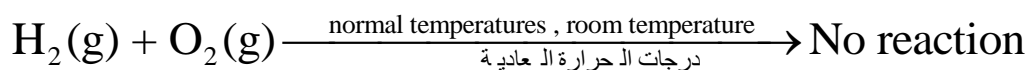
- ففي التفاعل الأول $(C_2H_5OH \xrightarrow[350\text{ }^{\circ}C]{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O)$ حدث إخراج للماء (dehydration) وتكون الإيثيلين
- أما في حالة التفاعل الثاني $(2C_2H_5OH \xrightarrow[250\text{ }^{\circ}C]{Al_2O_3} C_2H_5OC_2H_5)$ فقد حدث إخراج للماء وتكون الإيثر
- أما في التفاعل الثالث فقد حدث إخراج للهيدروجين (dehydrogenation) وتكون الأسيتالدهيد.
- واختلاف النواتج باختلاف العامل الحفاز المستخدم مع كون المادة المتفاعلة الأولية واحدة يؤكد خصوصية العامل الحفاز.
- ويمكن تفسير التأثير التخصصي لعامل الحفز بواسطة "نظرية الإمتزاز"، التي تنص على أن :

"المواد المتفاعلة تتركز على سطح العامل الحفاز نتيجة امتزازها عليه، مما يسرع من عملية التفاعل طبقاً لقانون فعل الكتلة"

- ويؤدي اختلاف امتزاز المواد المتفاعلة باختلاف نوع مادة عامل الحفز الى اختلاف عملية التنشيط، مما ينتج عنه اختلاف في نواتج التفاعل.

٧) العامل الحفاز لا يبدأ التفاعل

- العامل الحفاز يغير من سرعة التفاعل الكيميائي، ولكنه أبداً لا يستطيع أن يبدأ تفاعل كيميائي مستحيل الحدوث.
- فإذا أخبرنا العلم بأن تفاعلاً معيناً لا يمكن حدوثه، فمهما استخدمنا من مواد كعوامل حفازة فإنه لا يمكن إثارة هذا التفاعل وحدثه.
- ولكن إذا كان التفاعل لا يمكن حدوثه عند الظروف العادية لكونه بطيء جداً جداً، فإنه يمكن حدوثه في وجود عوامل حفازة معينة أو ظروف من الضغط ودرجة الحرارة.
- ومن أمثلة ذلك، نجد أن الخليط الغازي من الهيدروجين والأكسجين – في الظروف العادية من الحرارة – فإنه لا يمكن حدوث تفاعل ملحوظ بين هذين الغازين (ولو لأعوام). ولكن في وجود قطعة من البلاتين فإن هذين الغازين يتفاعلان ليكونا الماء، طبقاً للمعادلات التالية :



٨) العامل الحفاز المجزأ أفضل في تأثيره الحفزي

يؤدي العامل الحفاز دوره في تعجيل وتسريع التفاعل الكيميائي، من خلال امتزاز المواد المتفاعلة على سطحه حيث يتم التفاعل الكيميائي بينها على سطح العامل الحفاز.

ولذلك، يكون تأثير العامل الحفاز أفضل وأكبر على معدل التفاعل، عندما يكون العامل الحفاز مجزأً تجزئاً دقيقاً ، لأن هذا التجزئ
يزيد من مساحة سطح العامل الحفاز. ومن الثابت أن زيادة مساحة
السطح تؤدي الى زيادة صدمات المواد المتفاعلة بتعرضها
للمساحة الفعلية الكبيرة في حالة العامل الحفاز المجزأ.

ولذلك نلاحظ في كثير من التفاعلات المحفزة، أنه عند إضافة النيكل – مثلاً – كعامل حفاز، فإننا نستخدم النيكل المجزأ، وكذلك الحديد.

٩) منشط العامل الحفاز

• يمكن أن تزداد نشاطية العامل الحفاز نتيجة إضافة مادة أخرى الى وسط التفاعل، حيث أن هذه المادة المضافة ليست في طبيعتها حفازة، بمعنى لو أخذت بمفردها وأضيفت إلى وسط التفاعل فلا يكون لها أثر تحفيزي على التفاعل. وبالتالي فإن
المادة المنشطة عبارة عن مادة تزيد من فعالية ونشاطية العامل

الحفاز ولكن ليست كالعامل الحفاز فهي لا تحفز التفاعل بمفردها".

- فقد وجد أنه عند إضافة مقادير بسيطة من بعض المواد صعبة الإنصهار، مثل أكسيد الألومينيوم أو أكسيد الكروم أو العناصر الأرضية النادرة إلى عامل الحفز (الحديد) المستخدم في صناعة النشادر، فإن فعالية الحديد (كعامل حفاز) تزداد زيادة كبيرة عنه في حالة وجود الحديد بمفرده.



- كذلك، وجد أن إضافة مادة من أكسيد البوتاسيوم إلى النيكل (المستخدم كعامل حفاز)، يزيد من قدرة النيكل على حفز تفاعل هدرجة الزيوت.

- وتعرف المواد الغريبة التي لا تصلح بذاتها (بمفردها) كعوامل حفازة، ولكنها تزيد من نشاط العامل الحفاز عند إضافتها إليه بكميات بسيطة جداً تعرف هذه المواد بالمنشطات (promoters or activators). والمنشط يمكن اعتباره على أنه محفز للعامل الحفز أو أنه عامل حفاز للعامل الحفاز.

وتعرف الظاهرة نفسها بالتنشيط، أي : "activation" أو "promotion".

ميكانيكية العامل المنشط

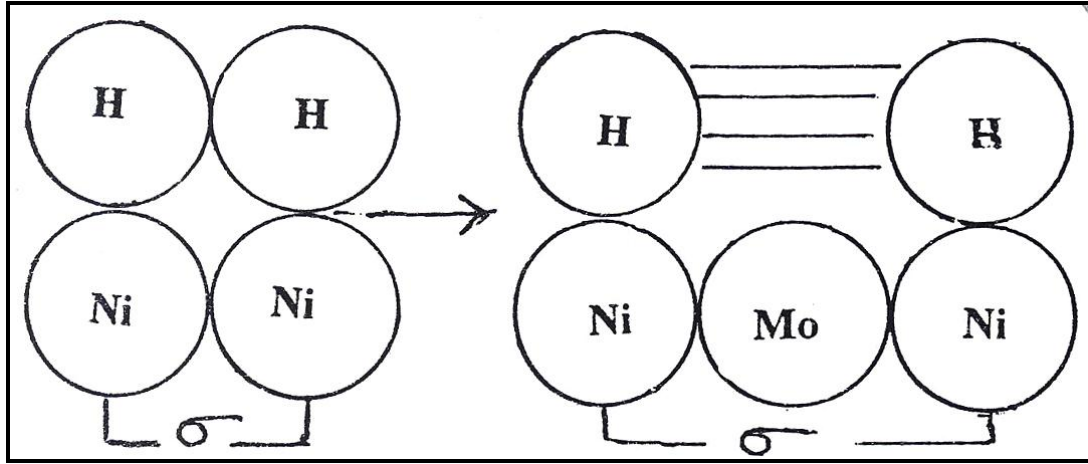
في الحقيقية إن ميكانيكية العامل المنشط ليست مفهومة بوضوح، ولكن يمكن تفسير الفعل الحفزي للعامل المنشط من خلال افتراضين محتملين، وهما :

أ) حدوث تغير في الفراغ الشبكي :

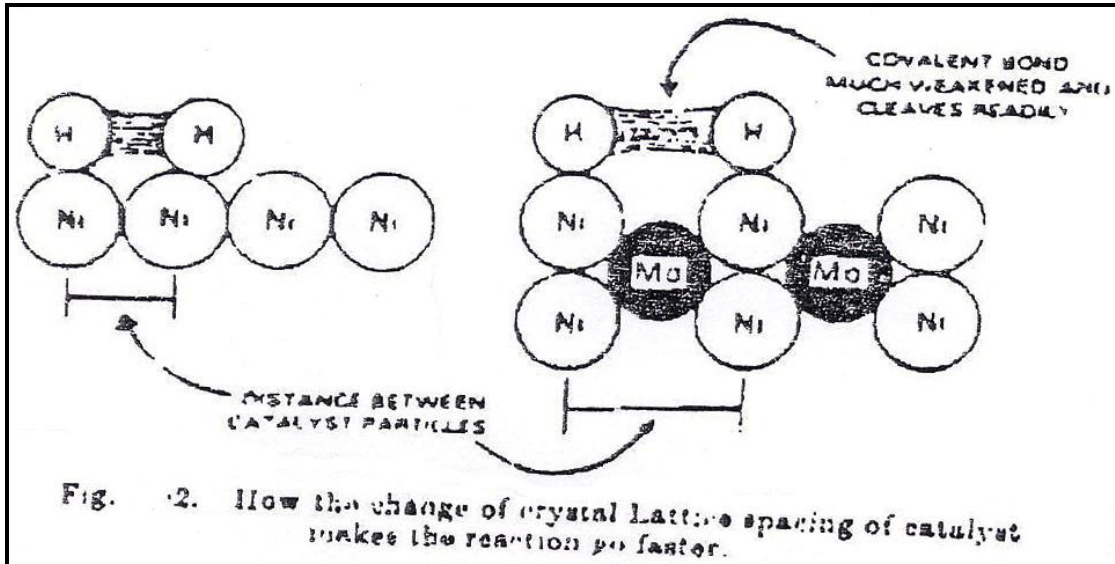
حيث تتغير الفراغات الشبكية للعامل الحفاز، مما يؤدي الى زيادة الفراغ بين حبيبات العامل الحفاز، وبالتالي فإن امتزاز مثلاً، الرباط لجزيئات الهيدروجين على سطح العامل الحفاز تضعف وتتملص. وهذا يجعل التفاعل يسير بطريقة أسرع، كما في الشكل (٦-٧) والشكل (٦-٨) مما يحول جزيء الهيدروجين إلى ذرات نشطة تزيد من سرعة التفاعل.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٦-٧) : امتزاز جزيئات الهيدروجين على سطح العامل الحفاز



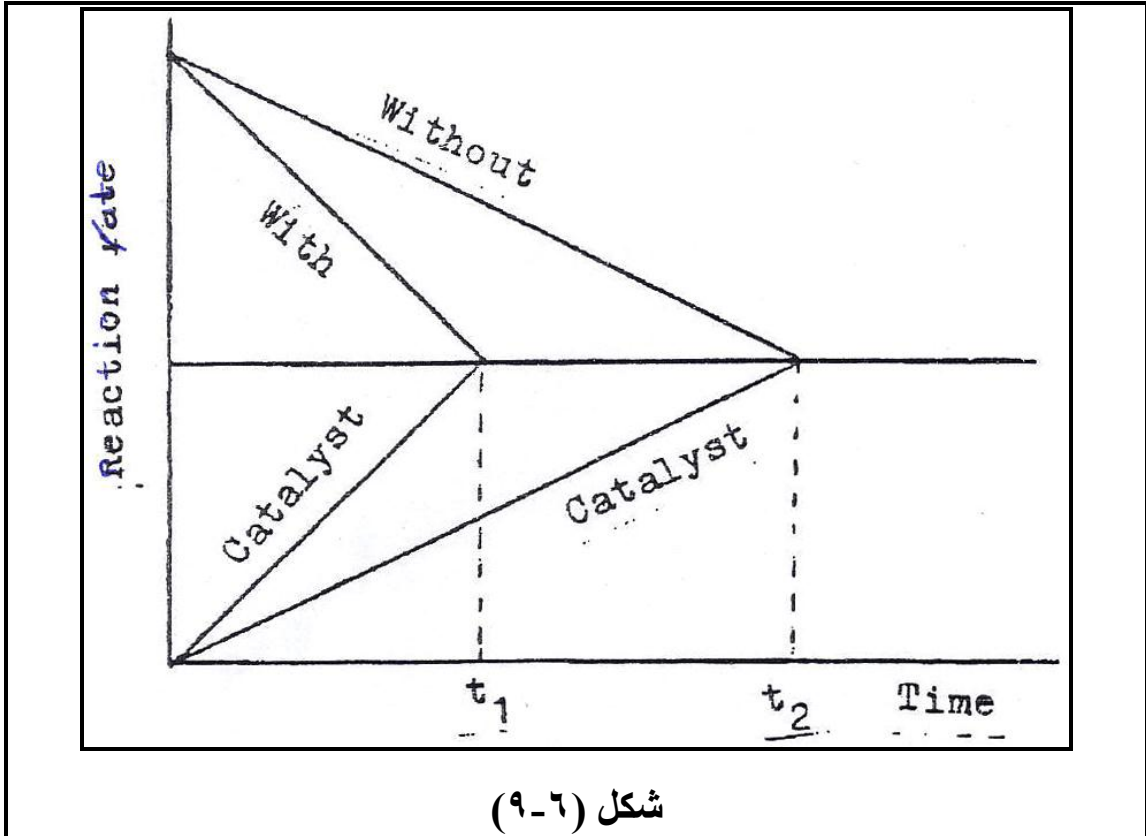
شكل (٦-٨)

ب) زيادة القمم والتحطيم

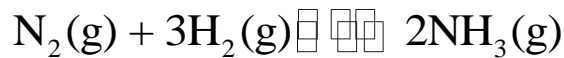
يؤدي وجود "المنشط" إلى زيادة القمم والتحطيم على سطح العامل الحفاز، مما يساعد على زيادة تركيز المواد المتفاعلة، وكذلك زيادة معدل التفاعل.

١٠) العامل الحفاز ليس له تأثير على موضع الاتزان

ودوره في التفاعلات التي تصل الى الاتزان انه يسرع الوصول الى حالة الإتزان. فهو يزيد من سرعة التفاعل الأمامي والعكسي بالتساوي لذا فإن نسبة معدل التفاعل ثابتة ولا يتغير في نفس التفاعل الواحد كما في الشكل (٦-٩).



ففي تفاعل هابر لتحضير الأمونيا :



لوحظ أن التفاعل يسير ببطء في عدم وجود العامل الحفاز. ولكن في وجوده فإن التفاعل يسير في الإتجاه اليمين حتى يصل الى نقطة الإتزان الأولى، والزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان أقل.

(١١) تغير درجة الحرارة و معدل التفاعل المحفز

- تغير درجات الحرارة تساعد معدل التفاعل الحفزي على التعجيل كما لو كان التفاعل بدون حفز كما لوحظ في مبدأ لوشاتلييه.
- ولكن في بعض الأحيان تأثير الحرارة على التفاعل المحفز يكون عكسياً. كما في المحاليل الغروانية في وجود البلاتين. حث تؤدي الزيادة في ارتفاع درجة الحرارة الى تجلط المواد المتفاعلة. أي أن التفاعل في بادئ الأمر يسير حتى نقطة معينة من الحرارة ثم يتراجع التفاعل ويتناقص المعدل.
- وعلى العموم فإن معدل التفاعل له نهاية عظمى عند درجة حرارة معلومة وهذه الدرجة المعلومة من الدراسات التي أجريت على مثل هذه التفاعلات درجة الغليان للمواد المتفاعلة.

(١٢) تسمم العامل الحفاز

- عوامل الحفز غير المتجانسة تكون أكثر حساسية وتأثراً بوجود كمية صغيرة من المواد الغريبة (الشوائب) في المواد المتفاعلة،

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

فهي تؤثر عليها وتجعلها غير قادرة على القيام بعملية الحفز. فغالباً ما يتأثر العامل الحفاز ويقل أو يتوقف تأثيره ومفعوله كعامل حفاز بوجود كمية صغيرة من الشوائب في المواد المتفاعلة.

- ويقال في هذه الحالة أن العامل الحفاز قد تسمم، أي حدث له تسمم "poisoning".
- وتسمى المادة (الشوائب) التي تمنع العامل الحفاز من القيام بدوره الحفزي وتحطم نشاطيته بـ "المسمم" "poisoner".
- ومن الجدير بالذكر، الإشارة إلى أن جزيئات المواد المسممة تتمتع بتكافؤات حرة إضافية، والتي تلعب دوراً مهماً في الإمتزاز المفضل لهذه الجزيئات على سطح العامل الحفاز. وينشأ عن هذه التكافؤات الحرة لجزيئات المادة المسممة (poisoner)، والتكافؤات غير المشبعة على سطح العامل الحفاز نوع من الإتحاد الذي ينتج عنه تشبع كل منهما، وبالتالي تفقد قابليتها وقدرتها على القيام بدورها الحفزي، وتتحول إلى مادة عادية.

- وتكفي كميات بسيطة جداً من المادة المسممة لتكوين طبقة أحادية الجزيئات على سطح العامل الحفاز، حيث تعمل كحاجز يمنع

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

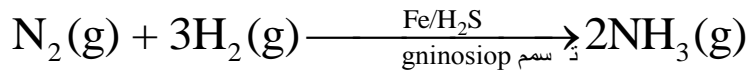
العامل الحفاز من القيام بدوره الحفزي (هذه الطبقة تمنع امتزاز المواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز).

أمثلة لتسمم العامل الحفاز :

هناك أمثلة عديدة لتفاعلات يحدث فيها تسمم للعامل الحفاز، منها :

أ) تحضير الأمونيا

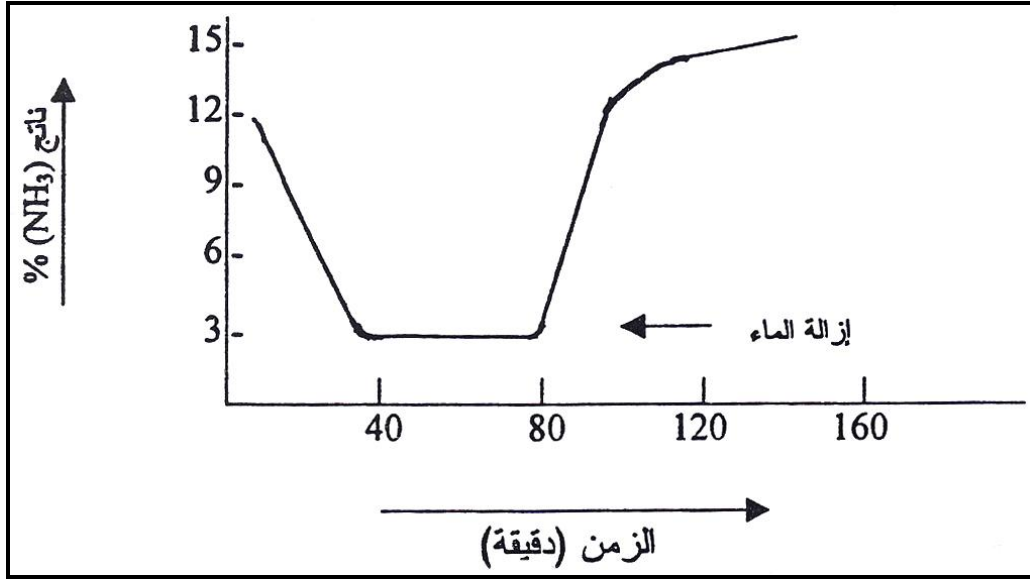
- وجد أن العامل الحفاز المستخدم في تحضير غاز النشادر وهو الحديد، يتسم نتيجة وجود شوائب من كبريتيد الهيدروجين (H_2S). ومع الوقت يلاحظ أن الحديد فقد تأثيره الحفزي على هذا التفاعل :



- كذلك، وجد أن تسمم الحديد قد يحدث نتيجة وجود الماء. والشكل (٦-١٠) يوضح حركية التسمم العكسي للعامل الحفاز (الحديد) بواسطة بخار الماء عند تحضير غاز النشادر. فعندما تم إمرار الغازات الرطبة، وجد أن فاعلية العامل الحفاز انخفضت بمقدار (1/6) قيمتها الابتدائية، في حين أنه عندما استخدمت غازات جافة من الهيدروجين والنيتروجين، عادت فاعلية العامل الحفاز إلى قيمتها الابتدائية خلال ساعة من الزمن.

Chemistry of Catalysis : كيمياء الحفز الفصل السادس

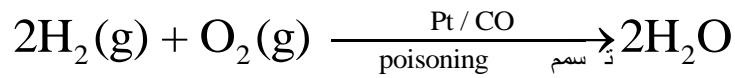
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٦-١٠) : التسمم الانعكاسي للعامل الحفاز الحديد بواسطة (بخار الماء) عند تحضير غاز النشادر

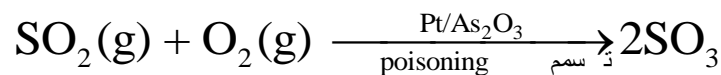
(ب) تحضير الماء

وجد أن العامل الحفاز المستخدم في تحضير الماء وهو البلاتين يتسم بواسطة أول أكسيد الكربون، حيث يفقد البلاتين تأثيره الحفزي على التفاعل.



(ج) تحضير ثالث أكسيد الكبريت

فالعامل الحفاز المستخدم في أكسدة ثاني أكسيد الكبريت وهو البلاتين يتسم نتيجة وجود أكسيد الزرنيخ (As_2O_3).



أنواع التسمم (Types of poisoning)

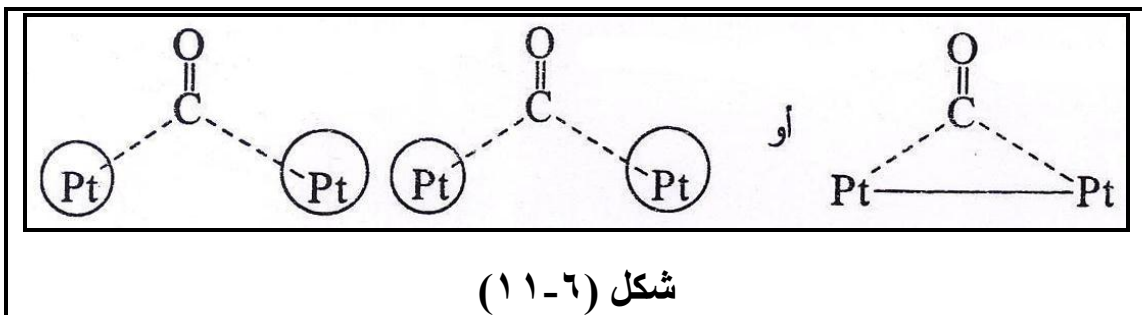
ويمكن تقسيم التسمم الذي يحدث للعامل الحفاز الى نوعين، وهما :
تسمم مؤقت وتسمم دائم.

أ) التسمم المؤقت (Temporary poisoning)

• ففي هذه الحالة، تمتاز المادة السامة (المسممة) على سطح العامل الحفاز، حيث تكون طبقة رقيقة تمنع وصول المواد المتفاعلة الى سطح العامل الحفاز، كما أنها قد تقلل من مساحة سطح العامل الحفاز الذي يمكن أن تصله المواد المتفاعلة، ومساحة سطح العامل الحفاز هي شرط في معدل التفاعل.

• ويمكن توضيح ذلك، فعند تحضير الماء يستخدم البلاتين كعامل حفاز، ولكن وجد أن "CO" يعمل كمسمم للعامل الحفاز حيث يترسب على سطح العامل الحفاز، كما هو موضح بالشكل

(١١-٦)



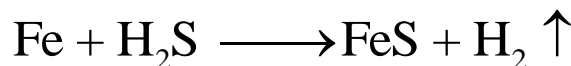
التخلص من التسمم المؤقت

يمكن التخلص من التسمم المؤقت بطريقة سهلة، حيث يتم فصل المادة (المسممة) من على سطح العامل الحفاز عن طريق الكشط أو الجرد أو أي طريقة فيزيائية، حيث أن المادة المسممة تكون ممتزة على سطح العامل الحفاز بواسطة قوى فيزيائية.

ب) التسمم الدائم (permanent poisoning)

• في هذا النوع من التسمم، فإن المادة المسممة تكون قد تفاعلت مع العامل الحفاز مكونة (مادة) سطحاً جديداً خاملاً، وهكذا يفقد العامل الحفاز فعاليته.

• فنجد أن الحديد المستخدم كعامل حفاز عند تحضير غاز النشادر (الأمونيا) بطريقة "هابر" يتسمم نتيجة وجود كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، حيث تتفاعل معه كيميائياً مكونة مادة جديدة (FeS) غير حفازة، ويختفي العامل الحفاز الأصلي وهو الحديد، طبقاً للمعادلة التالية :



وهكذا، نجد أن المادة المسممة تفاعلت مع العامل الحفاز كيميائياً حيث تكونت مادة جديدة ذات روابط كيميائية قوية.

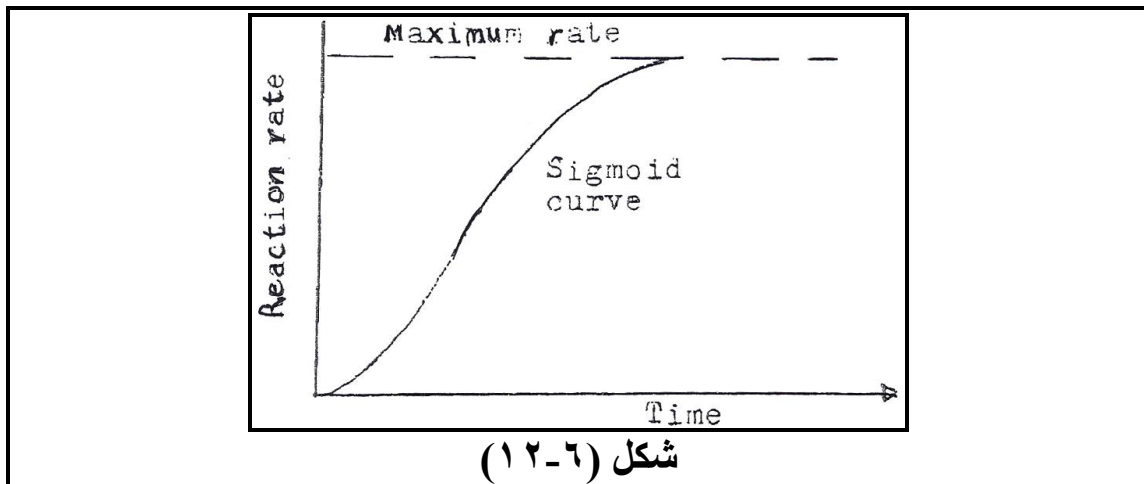
التخلص من التسمم الدائم

يمكن التخلص من التسمم الدائم وذلك بمعاملة العامل الحفاز المسمم بمعاملة كيميائية، يتم من خلالها إرجاع العامل الحفاز الى حالته وطبيعته الأولى، حيث يكون قد تخلص تماماً من تلك المادة المسممة التي تفاعلت معه.

(١٣) الحفز الذاتي (autocatalysis)

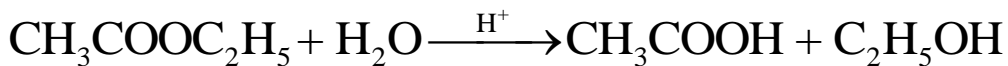
- في الحفز الذاتي، تقوم إحدى المواد المتكونة أثناء التفاعل بدور العامل الحفاز.

فقد وجد أن هناك بعض التفاعلات التي يمكن فيها لأحد المواد المتكونة أثناء سير التفاعل أن تحفز ذلك التفاعل. وفي هذه العملية فإن معدل التفاعل الإبتدائي يزداد تدريجياً بدءاً من تكوين ناتج التفاعل الحفزي. ومن الشكل (٦-١٢) نلاحظ أن معدل التفاعل يأخذ نهاية عظمى مع اكتمال التفاعل.



مثال توضيحي

- فمثلاً عند معايرة حمض الأوكساليك $(\text{COOH})_2$ بواسطة برمنجنات البوتاسيوم (KMnO_4) ، لوحظ بعد إضافة الكمية الصغيرة الأولى من البرمنجنات الى محلول حمض الأوكساليك الساخن، أن التفاعل يكون بطيئاً، ويلزم بعض الوقت لكي يزول لون البرمنجنات، ولكن ينتج عن إضافة الكمية الثانية والكميات التالية من البرمنجنات أن اللون يزول بسرعة. ويمكن تفسير ذلك بتأثير وجود أيونات المنجنوز (manganous ions) التي تتكون أثناء التفاعل. فكبريتات المنجنيز تعمل كعامل حفاز.
- كذلك، فإنه عند تأثير حمض النيتريك (HNO_3) المركز على النحاس، يكون التفاعل بطيئاً في البداية، ولكنه يصبح سريعاً بمجرد تكون (NO) أثناء التفاعل.
- كذلك يسرع تفاعل تحلل خلاات الإيثيل بالماء في وسط حمضي (H^+) عند تكوين حمض الخليك (CH_3COOH) كناتج من نواتج التفاعل، طبقاً للمعادلة التالية :

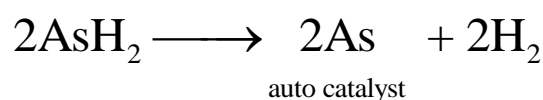


ف نجد أن حمض الخليك يعمل أيضاً كعامل حفاز بالإضافة الى وجود الوسط الحمضي.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

- كما وجد أن تكسير هيدريد الزرنيخ (AsH_2) يعتبر مثلاً لتفاعلات الحفز الذاتي، حيث أن الزرنيخ الحر الناتج من تكسير هيدريد الزرنيخ يمكن أن يكون عاملاً حفازاً لتكسير هيدريد الزرنيخ، طبقاً للمعادلة :



نظريات الحفز

The theories of catalysis

من الصعب أن نجد نظرية واحدة تفسر ميكانيكية الحفز تفسيراً عاماً وشاملاً وذلك لاختلاف عمليات الحفز في طبيعتها اختلافاً كبيراً،

ومن هذه النظريات :

(١) نظرية تكوين مركب وسط (وهي في الغالب للحفز المتجانس)

(٢) نظرية المراكز النشطة

(٣) نظرية الامتزاز (وهي خاصة بالحفز غير المتجانس).

(٤) النظرية الحديثة للحفز بالتلامس

(٥) نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس

(٦) النظرية الإلكترونية في الحفز غير المتجانس.

أولاً : نظرية تكوين المركب الوسيط

- تفترض هذه النظرية أن العامل الحفاز يتحد مع إحدى المواد المتفاعلة ويكون مركباً وسيطاً، حيث يتحد هذا المركب الوسيط مع المادة المتفاعلة الأخرى أو يتحلل مكوناً المادة الناتجة (أو النواتج)، حيث ينفصل العامل الحفاز ويتم استرجاعه مرة أخرى ليعود نشاطه مع إحدى المواد المتفاعلة. وهكذا تستمر هذه

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

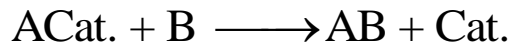
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

العملية حتى يتم التفاعل تماماً وتختفي المواد المتفاعلة وتتكون المواد الناتجة.

- وبهذه الطريقة يتم التغلب على مشكلة الطاقة العالية اللازمة لإحداث تفاعل ما في حالة عدم وجود عامل حفاز $(A + B \longrightarrow AB)$ ، أما في وجود عامل حفاز فيتكون مركب وسيط (غير ثابت) يتطلب طاقة قليلة نسبياً، وذلك عن طريق اتحاد العامل الحفاز (C) مع إحدى المواد المتفاعلة :



ثم يتحد هذا المركب الوسيط مع المادة المتفاعلة الأخرى ويتكون المركب النهائي (AB) ويتحرر عامل الحفز :



الأساس العلمي للنظرية :

- بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج الى طاقة عالية لكي تتم
- لتقليل الطاقة اللازمة تضاف الى المتفاعلات عامل الحفز
- يتحد عامل الحفز مع أحد المتفاعلات ويتكون مركب وسطي غير ثابت.
- هذا المركب الوسيط يدخل في تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

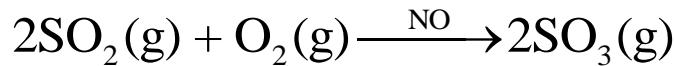
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

هـ) يتحرر الحفاز مرة أخرى ويستمر في تفاعله عدة مرات كما سبق.

ويمكن شرح هذه النظرية عن طريق عرض تفاعلين كيميائيين، أحدهما من مجموعة الحفز المتجانس، والآخر من مجموعة الحفز غير المتجانس.

أ) في حالة الحفز المتجانس

ويمثل النوع الأول من هذه التفاعلات ذات الحفز المتجانس بالتفاعل الخاص بتحضير حمض الكبريتيك بطريقة الغرف الرصاصية، والذي يستخدم فيه غاز أكسيد النيتريك (NO) للمساعدة على حفز تفاعل غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO₂) مع غاز الأكسجين (O₂) لتكوين غاز ثالث أكسيد الكبريت (SO₃) :



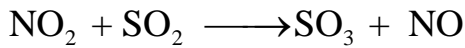
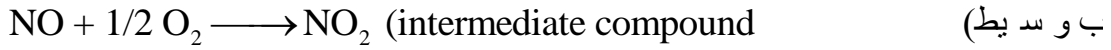
ميكانيزم (ميكانيكية) التفاعل :

يفترض في هذا التفاعل أن أكسيد النيتريك يتحد أولاً مع غاز الأكسجين مكوناً ثاني أكسيد النيتروجين (كمركب وسيط)، الذي يتفاعل بعد ذلك مع غاز ثاني أكسيد الكبريت مكوناً ثالث أكسيد

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

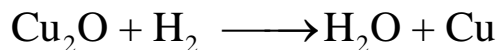
الكبريت، حيث ينفصل أكسيد النيتريك ويخرج الى وسط التفاعل مرة أخرى. ويمكن تمثيل الميكانيكية السابقة بالمعادلات التالية :



ب) في حالة الحفز غير المتجانس

- ويمكن تمثيل النوع الثاني من التفاعلات ذات الحفز غير المتجانس بالتفاعل الذي يستخدم فيه النحاس (Cu) كعامل حفاز عند درجة حرارة (200 °C) للمساعدة على اتحاد غاز الهيدروجين مع غاز الأكسجين لتكوين الماء.

- وقد تبين من دراسة معدل أكسدة النحاس (Cu) إلى أكسيد النحاسوز (Cu₂O) وكذلك من دراسة معدل اختزال هذا الأكسيد بغاز الهيدروجين، أن أكسيد النحاسوز يتكون فعلاً كمركب وسيط في هذا التفاعل. ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية :



- ويتضح من هذا المثال، أن العامل الحفاز شارك مع أحد المواد المتفاعلة في تكوين مركب وسيط، ثم عاد العامل الحفاز مرة أخرى حرّاً الى وسط التفاعل.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

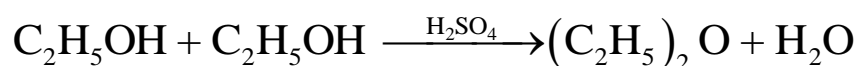
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

• ومن خلال هذه النظرية، يتضح أن بعض التفاعلات الكيميائية لا تتم، أو تتم ببطء لأنها تحتاج إلى طاقة عالية كي يبدأ التفاعل، وحتى نتغلب على ذلك، يضاف عامل الحفز إلى وسط التفاعل لتقليل الطاقة اللازمة لكي يبدأ التفاعل. ويتحد العامل الحفز مع إحدى المواد المتفاعلة حيث يتكون مركب وسيط غير ثابت. وهذا المركب الوسيط يتفاعل مع المواد المتفاعلة الأخرى حيث تتكون المواد الناتجة، ويتحرر العامل الحفز مرة أخرى، ويبدأ من جديد في القيام بدوره السابق.

أمثلة توضح ميكانيكية تكوين المركب الوسيط

١) تحضير الإيثر

يمكن تحضير الإيثر من الكحول الإيثيلي، حيث يستخدم حمض الكبريتيك كعامل حفاز لهذا التفاعل :

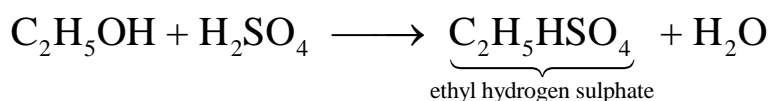


ميكانيزم التفاعل :

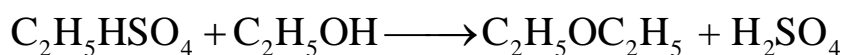
يتفاعل الكحول الإيثيلي مع حمض الكبريتيك فيتكون مركب وسيط هو كبريتات الإيثيل الهيدروجينية ($\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$) ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



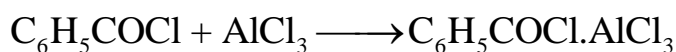
(مركب وسطى)



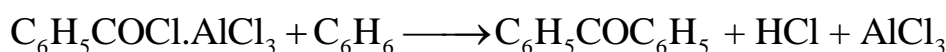
٢) تحضير البنزوفينون ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$)

يتفاعل البنزين مع كلوريد البنزويل لتكوين البنزوفينون (إدخال مجموعة أسيل (R-CO-) في حلقة البنزين (تفاعل فريدل-كرافت))، حيث يضاف كلوريد الألومنيوم اللامائي كعامل حفاز للتفاعل، ويتم هذا التفاعل كما يلي:

يتفاعل كلوريد البنزويل ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) مع كلوريد الألومنيوم اللامائي (AlCl_3) مكوناً مركباً وسطياً، وسرعان ما يتفاعل المركب الوسط مع البنزين مكوناً البنزوفينون وحمض الهيدروكلوريك ويتحرر عامل الحفز كما يلي:



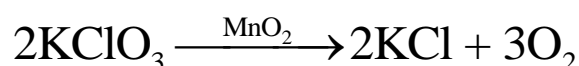
(مركب وسطى)



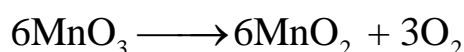
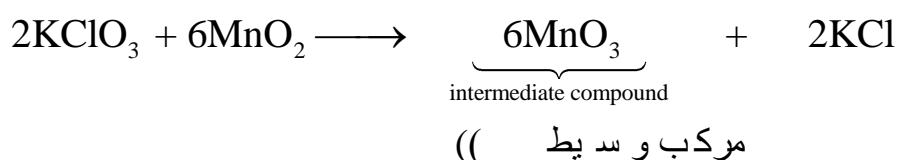
ولقد تأكد ذلك حيث أمكن فصل مركب ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}.\text{AlCl}_3$)، ووجد أنه يتفاعل مع البنزين ليكون البنزوفينون.

٣) التكسير الحراري لكورات البوتاسيوم

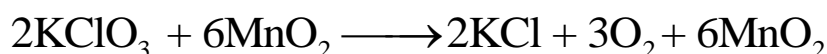
التكسير الحراري لكورات البوتاسيوم (KClO_3) في وجود ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) كعامل حفاز.



حيث يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل السابق بالمعادلات التالية :



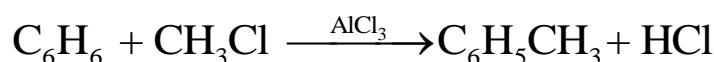
ويكون التفاعل الكلي :



حيث يخرج العامل الحفاز المستخدم إلى وسط التفاعل مرة أخرى.

٤) تحضير التولوين (ميثيل بنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)

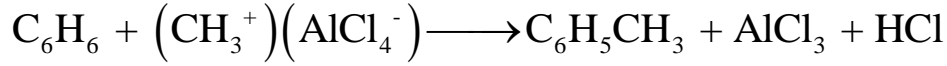
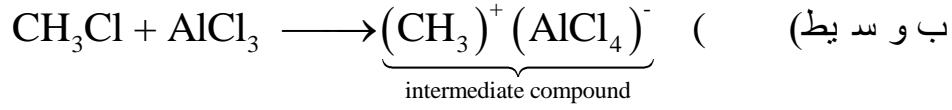
يحضر التولوين (ميثيل البنزين) بتفاعل البنزين مع كلوريد الميثيل (CH_3Cl)، باستخدام كلوريد الألومنيوم كعامل حفاز



حيث يمكن تمثيل ميكانيكية هذا التفاعل بالمعادلات التالية :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



وكما هو ملاحظ أن عملية فصل المركب الوسيط والبرهنة عن مدى تكوينه والكيفية عملية صعبة.

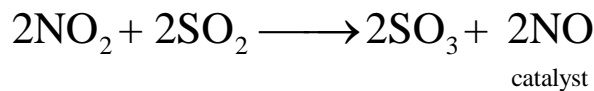
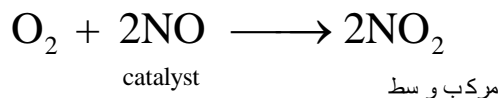
٥) تحضير حمض الكبريتيك في الصناعة :

يتم تحضير حمض الكبريتيك صناعياً بطريقة "الغرف الرصاصية" وذلك عن طريق اتحاد ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثالث أكسيد الكبريت في وجود أكسيد النيتريك كعامل حفاز.

ويحدث ذلك كما يلي :

(أ) يتحد أكسيد النيتريك (NO) مع الأكسجين مكوناً ثاني أكسيد النيتروجين (NO₂) (مركب وسط).

(ب) ثم يتفاعل ثاني أكسيد النيتروجين مع ثاني أكسيد الكبريت مكوناً ثالث أكسيد الكبريت ويتحرر عامل الحفز وهو أكسيد النيتريك كما يلي :



٦) التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)

التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي يكون باستخدام عامل حفز مثل أيونات $(MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Cr_2O_7^{2-}, Fe^{3+}, Fe^{2+})$.

وفي عام (1926) قام العالم شبتلسكي باستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظرية تكوين المركب الوسيط النشط في التفاعلات الحفزية المتجانسة.

وقام هذا العالم بوضع خطوات هذه النظرية كما يلي :

(١) أن عامل الحفز يكون مركباً وسطاً نشطاً غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة.

(٢) تفاعل تكوين هذا المركب الوسيط النشط يكون نسبياً تفاعلاً عكسياً سريعاً.

(٣) هذا المركب الوسيط الغير مستقر يتحلل نسبياً وببطء الى النواتج وعامل الحفز.

(٤) السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسيط. ولتوضيح هذه النظرية نفرض أن تكوين المركب الوسيط يمثل بالمعادلة الآتية :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



حيث :

A : جزيء من المواد المتفاعلة

n : عدد الجزيئات المتفاعلة.

Cat : جزيء عامل الحفز

M : جزيء المركب الوسيط المتكون.

وحيث أن التفاعل الأول $(nA + \text{Cat} \rightleftharpoons M)$ تفاعل عكسي، فإن

ثابت الإتزان يكون :

$$K = \frac{[M]}{[A]^n \cdot [\text{Cat}]}$$

حيث :

$$[\text{Cat}] = [\text{Cat}]_0 - [M]$$

حيث $[\text{Cat}]_0$ هو التركيز الابتدائي للحفاز، وبالتعويض بـ

$$\left(K = \frac{[M]}{[A]^n \cdot [\text{Cat}]} \right) \text{ في } ([\text{Cat}] = [\text{Cat}]_0 - [M]) \text{ نحصل على :}$$

$$K = \frac{[M]}{[A]^n \cdot ([\text{Cat}]_0 - [M])}$$

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن ذلك يمكن الحصول على تركيز المركب الوسيط المتكون [M] أي :

$$K = \frac{[M]}{[A]^n \cdot ([Cat]_0 - [M])}$$

$$[M] = K[A]^n \cdot ([Cat]_0 - [M])$$

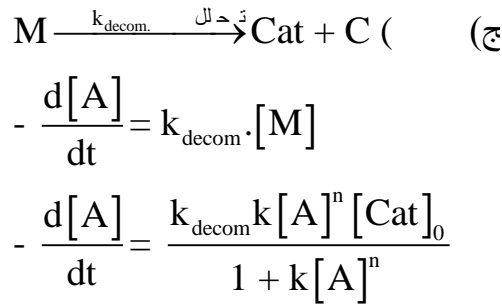
$$[M] = K[A]^n [Cat]_0 - K[A]^n [M]$$

$$[M] + K[A]^n [M] = K[A]^n [Cat]_0$$

$$[M](1 + K[A]^n) = K[A]^n [Cat]_0$$

$$\Rightarrow [M] = \frac{K[A]^n [Cat]_0}{1 + K[A]^n}$$

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسيط.



من هذا يتضح :

أولاً : أن سرعة هذا التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز عامل الحفز.

ثانياً : أن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و (n) ويلاحظ أنه

عندما يكون ($K[A]^n > 1$) فإن الاتزان يزاح ناحية تكوين المركب

الوسيط ونجد أيضاً أن رتبة هذه العملية تساوي صفراً كما يلي:

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزاري

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [A]^0 [\text{Cat}]$$

$$\Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [\text{Cat}]$$

ولكن عندما يكون ($K[A]^n < 1$) فإن الاتزان يزاح ناحية المواد المتفاعلة وتكون رتبة هذه العملية تساوي (n) كما يلي :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [A]^n [\text{Cat}]$$

وفيما يلي دراسة بعض حالات التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين.

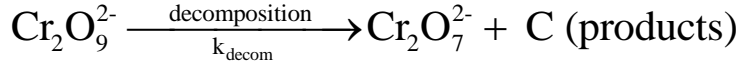
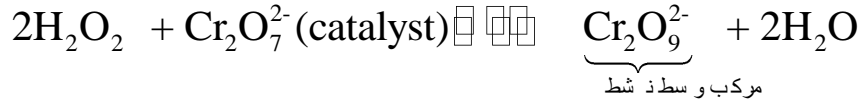
أولاً : التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين

بواسطة أيونات الكرومات

- عند دراسة التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون الكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) وذلك بتغير درجة الحرارة للعملية من (0°C) الى (56°C) ولقد تبين أنه بتغيير درجة الحرارة في المدى السابق، فإن رتبة التفاعل تتغير من (0) إلى (0.02)، وأن تكون المركب الوسط يكون طارداً للحرارة من الرتبة الثانية أي أن التفاعل هكذا يكون :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل تساوي $(\Delta H = - 11.4 \text{ kJ / mol})$.

● وطبقاً لنظرية المركب الوسط، فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة

تحلل المركب الوسط النشط $(\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-})$ أي أن المعادلة الحركية

تكون كما يلي :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{decom}} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

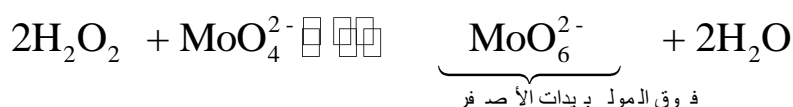
$$\therefore -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_{\text{decom}} [A]^n [\text{Cat}]_0}{1 + k[A]^n}$$

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_{\text{decom}} k [\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{1 + k[\text{H}_2\text{O}_2]^2}$$

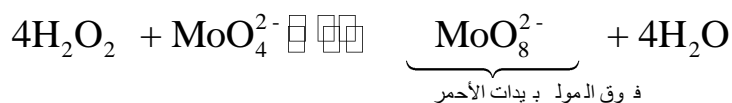
ثانياً : التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبيدات

- من أهم تطبيقات نظرية المركب الوسط هي التي قام بها العالم "موبوزيف" حيث قام بعملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيونات الموليبيدات. ولقد نجح في فصل مركبين وسطين :

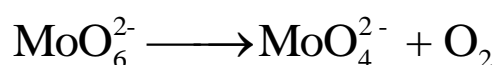
الأول ولونه أصفر وهو فوق الموليبيدات (MoO_6^{2-}) والذي يتكون كما يلي :



والمركب الوسط الثاني ولونه أحمر (MoO_8^{2-}) والذي يتكون كما يلي :



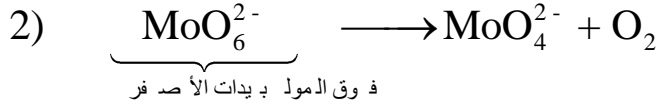
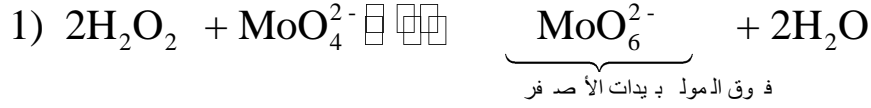
- ويلاحظ أن فوق الموليبيدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد الهيدروجين وكلا المركبين غير مستقر حركياً. فسرعة تحلل فوق الموليبيدات الأصفر هي :



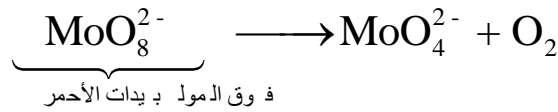
وعلى ذلك فالفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

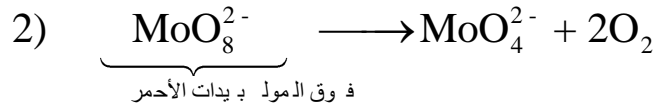
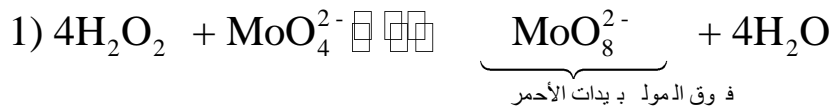
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري



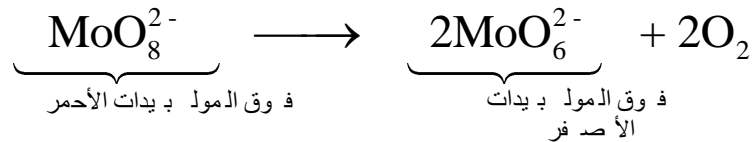
بينما تكون سرعة تحلل فوق الموليبيدات الأحمر كما يلي :



وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعة تحلل فوق الموليبيدات الأحمر، وعلى ذلك يكون التفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



• وفي تعرف آخر على هذه النظرية تبين أن فوق الموليبيدات الأحمر يتحلل جزء منه جانبياً إلى فوق الموليبيدات الأصفر كما يلي :



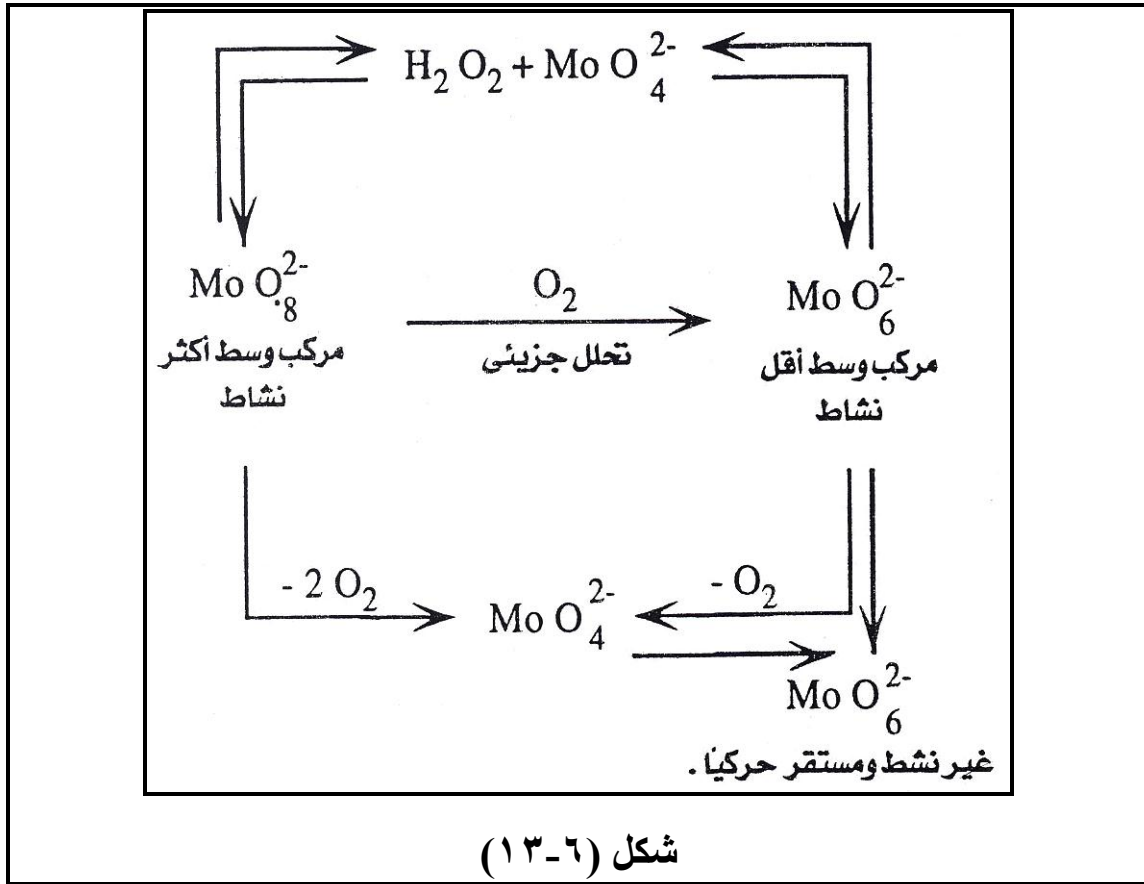
كما وجد أيضاً أن فوق الموليبيدات الأصفر يتفاعل مع عامل الحفز ليعطي مركب وسط ثالث غير نشط ومستقر حركياً وهو (MoO_5^{2-}) كما يلي :



Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن وضع كل تفاعلات المركبات الوسيطة الناتجة من تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون الموليبيدات (MoO_4^{2-}) في المخطط بالشكل (١٣-٦).



ثانياً : نظرية المراكز النشطة

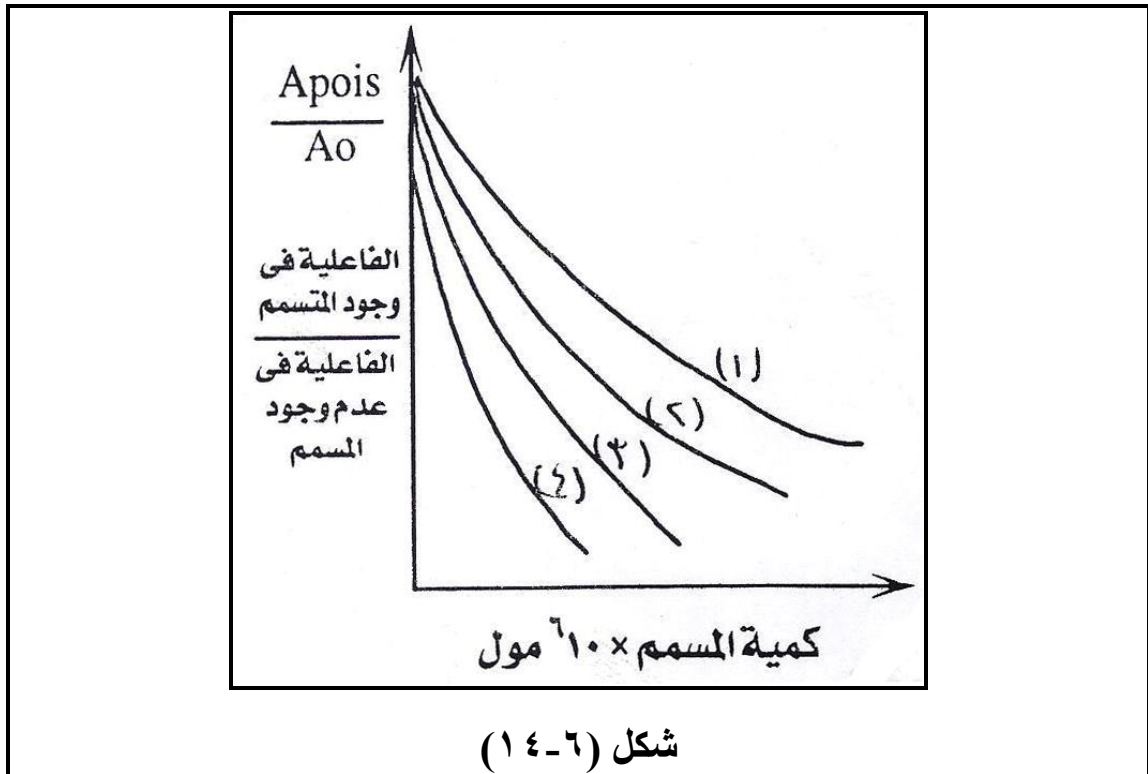
يتركز شرح هذه النظرية في نقطتين :

(أ) تسمم عامل الحفز (ب) نظرية تيلورز

أ) تسمم عامل الحفز

عند إضافة كميات ضئيلة جداً من المسمم الى عامل الحفز فإما أن تؤدي الى تسمم دائم أو مؤقت.

والشكل التالي (شكل ٦-١٤) يبين أن الانخفاض في النشاط الحفزي للبلاتين وهو عامل الحفز في تفاعل الهدرجة يعتمد على كمية المسمم المضافة.



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وهذه التجربة تتم عند ثبوت درجة الحرارة حيث نحصل على المنحنيات الآتية :

(١) منحني هدرجة السيكلوهكسان بواسطة البلاتين باستخدام البريديين كمسمم.

(٢) منحني هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام أيون السيانو كمسمم.

(٣) منحني هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام هيدروجين الأرزينيد كمسمم.

(٤) منحني هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام الثيوفين كمسمم.

• ويتضح من الشكل السابق أن إضافة الكميات الأولى من المسمم تؤدي إلى خفض النشاط الحفزي (الفاعلية الحفزية) بنسبة (٧٠ إلى ٨٠ %).

• وكقاعدة فإن النشاط التسممي للعامل المسمم الذي يؤدي إلى خفض الفاعلية الحفزية يقل بشدة بعد الإضافة الأولى لأقل كمية منه ويخضع المنحني السابق إلى المعادلة التالية :

$$\frac{A_{\text{pois.}}}{A_0} = 1 - \alpha C$$

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

حيث أن :

$A_{\text{pois.}}$: النشاط الحفزي (الفاعلية) بعد إضافة المسمم.

A_0 : النشاط الحفزي (الفاعلية) قبل إضافة المسمم.

α : معامل التسمم

C : تركيز المسمم (كميته).

المقارنة بين تأثير المسمم على امتزاز المواد المتفاعلة والحفز

- لشرح ذلك نأخذ تفاعل هدرجة الإيثيلين بواسطة النحاس كعامل حفز وكذلك أول أكسيد الكربون والسيانيد من المواد المسممة والتي تسبب خفض للنشاط الحفزي.
- ولقد تمت دراسة التأثير السمي لأول أكسيد الكربون (CO) كمسمم في تفاعل هدرجة الإيثيلين على النحاس. فوجد أن النشاط الحفزي للنحاس يقل اعتماداً على تركيز أول أكسيد النحاس كما يلي :

$\% \frac{A_{\text{pois.}}}{A_0} \times 100$	حجم CO / ١٠٠ جم من النحاس بالسهم ^٢
11	0.05
9.3	0.08
8.3	0.33
7.7	0.69
5	1.96
1.3	9.14

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- من ذلك نرى أن (CO 0.05 cm³) قد سممت (90 %) من سطح النحاس الحفزي في الوقت الذي يحدث للسطح امتزاز إلى حد التشبع بحوالي (CO 10 cm³) ويعتبر ذلك جزء صغير جداً من السطح النشط حفزياً. ويمكن حساب نشاطه الحفزي كما يلي

$$\frac{0.05 \text{ cm}^3 \times 100}{100 \text{ cm}^3} = 90 \% \quad \text{سطح النشط حفزياً}$$

$$= 0.05 \% \quad \text{من مراكز الإمتزاز النشطة}$$

- وهذه النتيجة توضح مدى صغر الجزء من السطح النشط الذي حدث له تسمم أما باقي سطح العامل الحفاز فلقد حدث له امتزاز بواسطة المواد المتفاعلة.

- وهناك أمثلة أخرى مشابهة لهذه الحالة. ومنها تسمم النيكل كعامل حفز في تفاعل هدرجة الإيثيلين وذلك باستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزياً تحدث لجزء منها بسيط جداً حوالي (0.1 %) امتزاز بالمسمم (كبريتيد الهيدروجين).

- وأيضاً في حالة استخدام الحديد كعامل حفاز في تحضير الأمونيا. فبعض المراكز النشطة حفزياً يحدث لها تسمم بنسبة (0.1 %).

- مما سبق يمكن القول بأن دراسة تأثير التسمم يؤدي إلى استنتاج أن سطح عامل الحفز غير متجانس. بل يتكون بين مراكز

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي

امتزاز معقدة أو متراكبة لها نشاطية مختلفة، وأن بعضها فقط هو الذي يكون مراكز نشطة حفزياً متتابعة.

• **وتعزى درجة الانخفاض في فاعلية عامل الحفز إلى ادمصاص**

الجزئيات للمسمم على سطحها وهذه تعتمد على التركيب

الكيميائي للمسمم فعند دراسة اختزال بار- نيتروفينول وكحول

الأميل بواسطة النيكل كعامل حفاز ويكون على هيئة شبكة من

النيكل ولذا يسمى هيكل النيكل ويحضر هيكل النيكل بواسطة

غسل الأملاح المعدنية من سبيكة النيكل مع معدن يذوب في

القواعد مثل الألومينيوم. ثم الغليان في محلول هيدروكسيد

الصوديوم أو البوتاسيوم. عند ذلك نحصل على عامل الحفز

نشطاً.

ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة

- من المعروف أن الذرات على سطح أي معدن أو أي جسم حقيقية لا تكون متكافئة أو متساوية من ناحية الطاقة
- وكذلك تختلف درجات تشبعها، وبعض هذه المعادن الطبيعية أو العناصر الطبيعية نجد في التركيب البلوري لها أن تكافؤاتها تامة التشبع ولكن البعض منها يكون متصلاً بالشبكة البلورية بتكافؤ واحد فقط، وبقية التكافؤات غير مشبعة. وبصورة أدق فإن الذرات الأخيرة لا تكون مثل العناصر في الشبكة البلورية، ولكن مثل الذرات التي لها نفس طبيعة الامتزاز الكيميائي على سطح البلورة وبين هذين النوعين من الذرات، يوجد ذرات تكون مشبعة وتحدد بواسطة المكان الذي تحتله في الشبكة البلورية على السطح المستوي. وفي الأحرف أي عند الأطراف تنتج بواسطة أركان البلورة والتشوهات المختلفة على سطحها.
- ولقد أوضح تيلورز أن اختلاف درجات التشبع يقابلها اختلاف مستويات الفاعلية في البلورة. فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التي تملك أقل تكافؤات مشبعة، أما الفاعلية الحفزية الصغيرة تختص بها الذرات التي تملك أكبر تكافؤات مشبعة.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقط بالكتلة الكاملة لسطح مادة الحفز، وإنما تعزى فقط الى الجزيئات المتبقية والتي لها وضع خاص من ناحية الطاقة، أي تكون طاقتها أعلى بما أنه كانت طاقة الجزيء عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلى.
- كما بين تيلورز أن قيم حرارة الامتزاز على الأحرف والزوايا في البلورات وأيضاً على حدود الحبيبات البلورية تكون أكبر بكثير من باقي السطح.

ثانياً : نظرية الامتزاز

• هذه النظرية تشرح ميكانيكية التفاعلات المحفزة غير المتجانسة حيث يكون العامل الحفاز في الحالة الصلبة والمتفاعلات في الحالة الغازية. ويلاحظ أن عملية الامتزاز ما هي إلا خطوة وسطية تحدث على سطح العامل الحفاز.

• وقد اقترح لانجمير (Langmuir) أن الفعل الحفزي لسطح ما يعتمد على امتزاز المواد المتفاعلة أو بعضها على هذا السطح، ويتم ذلك على مراكز معينة من سطح العامل الحفاز تعرف بـ "المراكز النشطة". وهذه الجزيئات الممتزة قد تتحد بعد ذلك لتكوين مترابك منشط ممتز، والذي يتفكك بعدئذ لتكوين النواتج التي تتحرر على السطح.

• وفي هذه النظرية، نجد أن التفاعل الحفزي يتم من خلال خمس خطوات، هي:

- (١) انتقال المواد المتفاعلة الى سطح العامل الحفاز، وتسمى هذه العملية بـ "عملية الإنتشار" (diffusion process).
- (٢) حدوث امتزاز للمواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز. وتسمى هذه العملية بـ "عملية الامتزاز" (adsorption process).

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

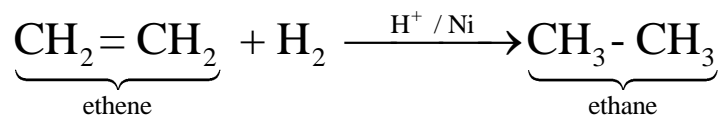
(٣) حدوث التفاعل بين المواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز والتكافؤات الحرة على سطح العامل الحفاز لتكوين مترابط وسيط يلزمه طاقة تنشيط صغيرة جداً لتكوينه، وفيه تأخذ جزيئات المواد وضعا يختلف عن وضعها الأصلي بحيث تحدث توترات في روابط الجزيئات المتفاعلة مما يسهل تفككها، حيث يعاد ترابطها من جديد لتكون مواد جديدة تسمى المواد الناتجة.

(٤) خروج المواد الناتجة وانفصالها عن سطح العامل الحفاز الممتزة عليه وتسمى هذه العملية "desorption".

(٥) انتقال وانتشار المواد الناتجة بعيداً عن سطح العامل الحفاز إلى وسط التفاعل، حيث تعتمد هذه العملية على العوامل والظروف التي يحدث عندها التفاعل.

ميكانيكية نظرية الإمتزاز

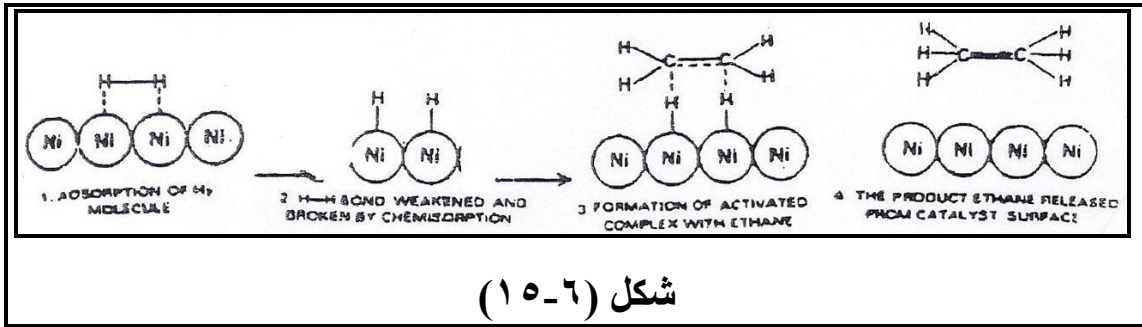
يمكن شرح الخطوات السابقة، من خلال دراسة تفاعل هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة في وجود معدن النيكل (Ni) المجزأ كعامل حفاز، حيث يمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة التالية :



وتتم عملية حفز التفاعل السابق من خلال الخطوات التالية :

خطوة (١)

يحدث انتشار لجزيئات الهيدروجين على سطح النيكل، حيث تصطدم جزيئات الهيدروجين بسطح النيكل (العامل الحفاز)، ويمكن حدوث امتزاز فيزيائي (قوى فان درفالز) أو كيميائي (أربطة التكافؤ الحسية residual bonds) للهيدروجين على سطح النيكل. ويمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل بالأشكال التوضيحية التالية (شكل ١٥-٦).



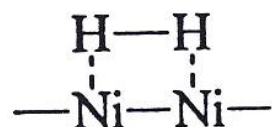
شكل (١٥-٦)

- والجزيئات الممتازة - في بادئ الأمر - تكون مزدحمة على سطح العامل الحفاز، ولكن يوجد فراغ كبير في الوسط الغازي.
- وفي وجود العامل الحفاز، يزداد تركيز المواد الغازية (الجزيئات) على سطح العامل الحفاز، مما يزيد من عدد الصدمات بين المتفاعلات ويؤدي ذلك إلى تعجيل (زيادة) سرعة التفاعل، طبقاً لقانون فعل الكتلة.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ويمكن تمثيل الخطوة السابقة بالشكل التالي :



خطوة (٢)

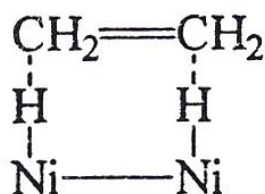
يضعف الرباط التساهمي الذي يربط جزيئات الهيدروجين، فهو أضعف من الرباط الذي يربط ذرات النيكل ($(\text{Ni-Ni})(0.74 \text{ \AA})$)، كما أن عملية الإمتزاز تشد هذا الرباط مما يؤدي الى ضعفه وكسره. وهكذا يحدث كسر للرباط الذي يربط بين ذرتي الهيدروجين، في حين تظل ذرات الهيدروجين متصلة بالنيكل برباط كيميائي بين أيون الهيدروجين والنيكل (خطوة 1)، كما هو موضح بالشكل التالي :



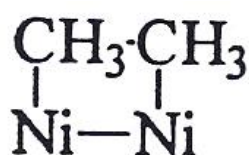
وتعرف هذه العملية بـ "الإمتزاز الكيميائي Chemisorption" (خطوة ٢).

خطوة (٣)

يحدث التصاق (تماسك) بين هذا المركب المتكون النشط والجزيئات الأخرى للمواد المتفاعلة، وهي جزيئات الإيثيلين ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)، حيث ترتبط برابط كيميائي جزئي لتكوين مركب مترابط (وسيط). هذا المركب المترابط يمتلك طاقة أقل (مرحلة انتقالية)، كما هو موضح بالشكل التالي :

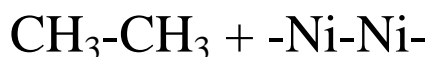
**خطوة (٤)**

يحدث تحطيم (فصل) لهذا المركب المترابط (الوسيط) الغير ثابت من سطح العامل الحفاز، حيث يتكسر الرابط (Ni-H)، ويتكون رباط آخر ثابت بين ذرات الهيدروجين وجزيء الإيثيلين، حيث يتكون المركب الناتج وهو الإيثان ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) كما هو موضح بالشكل التالي :



خطوة (٥)

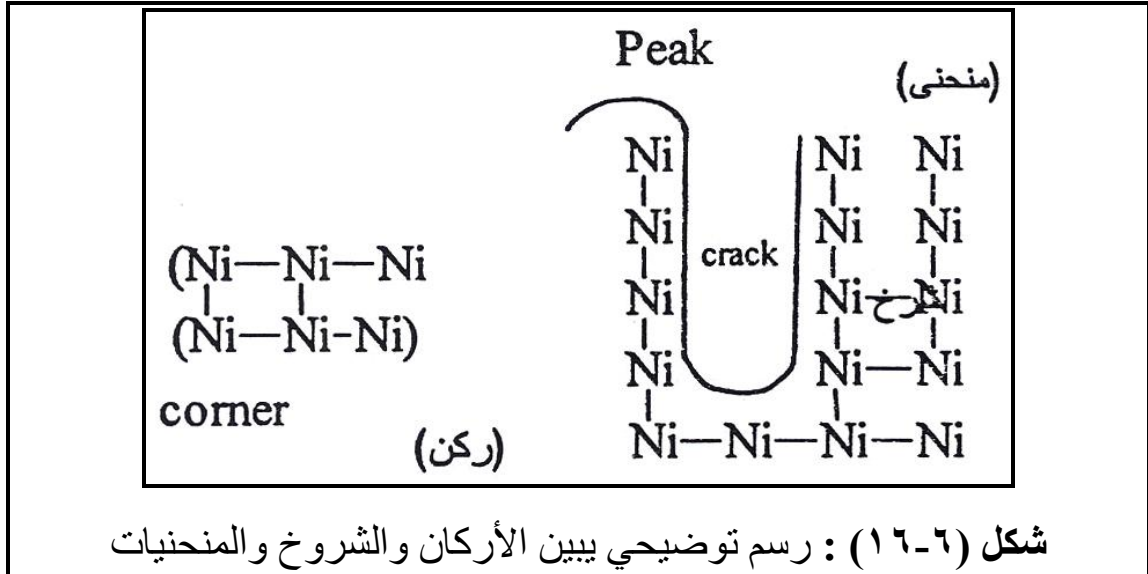
تتفصل النواتج، ويتحرر العامل الحفاز، وتنتشر المواد الناتجة الى وسط التفاعل، ويكون العامل الحفاز جاهزاً ليؤدي دوره من جديد، وتتكرر الخطوات السابقة.



- وعادة ما تكون الخطوة المحددة للمعدل هي الخطوة الثالثة، والتي يتكون فيها المركب المتركب (الوسيط)، وهي الخطوة الأبطأ.
- وقد أوضحت الدراسات باستخدام أشعة إكس (X) على المواد الحفازة، وجود قوى غير مشبعة على سطوحها، والتي يمكنها أن تتحد مع جزيئات المواد المتفاعلة.
- وقد تأيدت هذه النظرية عندما وجد أن سرعة التفاعل تزداد زيادة كبيرة في وجود عامل حفاز مجزأ تجزئاً دقيقاً، وبخاصة المواد الغروية، حيث يكون غنياً بالتكافؤات الحرة.
- كذلك، تظهر الفعالية العالية بالنسبة للعامل الحفاز خشن السطح، أو غير متواصل السطح، نظراً لاحتوائه حينئذ على تكافؤات حرة في كل مكان، مثل : الزوايا (الأركان) والشروخ والمنحنيات، عند مقارنته بالسطح الأملس كما هو موضح بالشكل (٦-١٦).

Chemistry of Catalysis : **الفصل السادس : كيمياء الحفز**

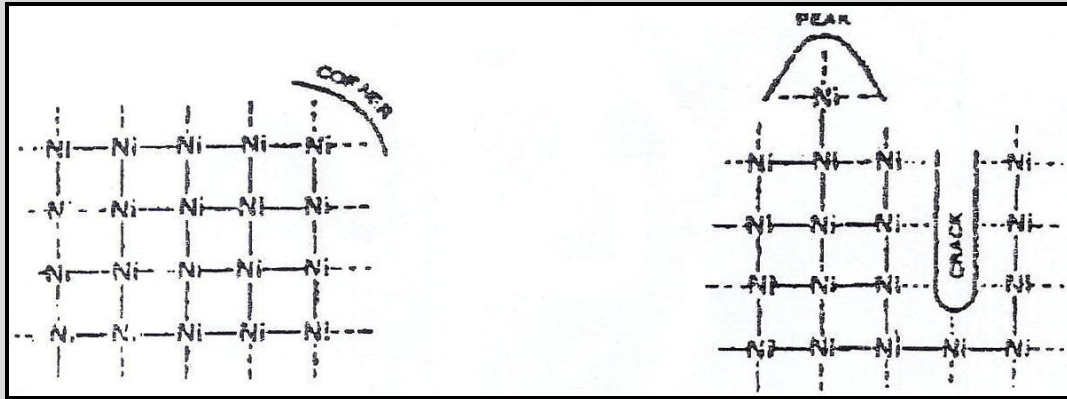
إعداد/ د . عمر بن عبد الله الهزازي



ويطلق على هذه الأماكن : الزوايا (الأركان) والشروخ والمنحنيات (التجاويف) اسم "المراكز النشطة" (active centers).

مزيد من القراءة**المركز النشط Active Center**

- سطح العامل الحفاز كما هو الحال يشبه التوتر السطحي في أن الرباط الموجود على السطح غير متزن، وعليه فإن جزيئات الغازات تمتاز على سطح العامل الحفاز بواسطة هذه الأربطة الحرة.
- كما أن عملية توزيع هذه الأربطة على سطح العامل الحفاز ليست واحدة. إلا أن المراكز النشطة توجد فقط على الأركان والقمم والتجوييف (شكل ٦-١٧)

**Fig. 6-17 : Active Center on Catalyst Surface****تفسير نظرية الإمتزاز :**

- ١- حالة التجزئة للمعدن، التجزئة الدقيقة أو في الشكل الغروي، يؤدي الى وجود أربطة حرة كثيرة، التي تؤدي الى كفاءة أكثر من ذلك العامل الحفاز الذي على شكل قضيب أو على هيئة كتلة.
- ٢- حدوث تسمم العامل الحفاز تحدث عندما يعاق أربطة التكافؤ الحرة بواسطة امتزاز آخر مفضل أو بواسطة رباط كيميائي.
- ٣- المنشط للعامل الحفاز يزيد من أربطة التكافؤ على سطح العامل الحفاز بحدوث تغيير في الشكل البلوري مما يساعد على زيادة نشاطية العامل الحفاز.

ثالثاً : النظرية الحديثة للحفز غير المتجانس (الحفز بالتلامس)

تعد هذه النظرية إحدى النظريات المهمة في تفسير ميكانيكية الحفز في حالة تفاعلات الحفز غير المتجانس، وخاصة تلك التي يستخدم فيها العامل الحفاز الصلب في التفاعلات الغازية.

الأساس العلمي :

(أ) يمتاز الحفاز جزيئات المتفاعلات على سطحه ويتم ذلك عن طريق تكوين روابط كيميائية ضعيفة مع التكافؤات الحرة الموجودة على سطح الحفاز.

(ب) نتيجة لزيادة تركيز المواد المتفاعلة بجوار بعضها تتلامس المتفاعلات ويتم الاتحاد بينها على سطح عامل الحفز، وبذلك تزداد سرعة التفاعل (تبعاً لقانون فعل الكتلة).

وطبقاً لهذه النظرية، فإنه يمكن دراسة فعل العامل الحفاز من خلال

عمليات :**العملية الأولى :**

- يحدث فيها امتزاز للمواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز بدرجة كبيرة، مما يؤدي الى زيادة تركيز المواد المتفاعلة على السطح.

- وطبقاً لقانون فعل الكتلة، فإن هذا يؤدي الى زيادة سرعة التفاعل.

العملية الثانية :

- قد يحدث نوع من أنواع التفاعل الكيميائي عن طريق التكافؤات الحرة الموجودة على سطح العامل الحفاز وجزيئات المواد المتفاعلة.
- فقد وجد أن المواد المتفاعلة عند امتزازها تأخذ شكلاً يختلف عن شكلها الأصلي، بحيث تكون في حالة من حالات التوتر المصحوب بوجود كمية كبيرة من الطاقة، وتصبح بذلك أكثر قابلية للتفاعل. وعندئذ يمكن أن تتحلل إلى مواد ناتجة تاركة سطح العامل الحفاز لجزيئات أخرى من المواد المتفاعلة، حيث تعاد نفس الميكانيكية السابقة.
- وبالنسبة للعامل الحفاز الصلب، نجد أن كل ذرة داخل كتلة المعدن تكون مرتبطة بالذرات التي حولها، وتكون جميع تكافؤاتها مشبعة.
- أما الذرات الموجودة على السطح فيكون لها تكافؤ حر متجه للخارج، كأنها مراكز لقوى تجاذب كيميائية، والتي عند ملامسة الغاز لها، فإن جزيئاته تصبح مرتبطة نتيجة للتفاعل الكيميائي الضعيف بحيث يضعف الرباط بين ذرات المادة التي حدث لها الامتزاز، فتنتقل منها بعض الذرات أو تتحد ذرات منها مع

ذرات جزيئات أخرى مخالفة ومجاورة، فتتفاعل لتكون جزيئات جديدة، وتتبخر تاركة مكاناً لجزيئات جديدة من المواد المتفاعلة ليحدث لها امتزاز من جديد.

زيادة التكافؤات الحرة

تؤدي الزيادة في التكافؤات الحرة على سطح العامل الحفاز إلى زيادة فاعليته، ويمكن زيادة هذه التكافؤات الحرة، بإحدى طريقتين :

١) تجزئة العامل الحفاز

• إن عامل الحفز المجزأ تجزئاً دقيقاً أو الجسيمات الغروية تكون غنية جداً بالتكافؤات الحرة، وبذلك تصبح أكثر فاعلية عن

العامل الحفاز الغير مجزأ.

- ويؤدي ذلك أيضاً إلى زيادة المساحة السطحية النوعية للعامل الحفاز، وبالتالي تزداد فاعلية العامل الحفاز.
- وقد وجد عملياً أن النيكل المجزأ تجزئاً دقيقاً، وكذلك البلاتين الغروي هي عوامل حفازة عالية القدرة.

٢) السطح الخشن للعامل الحفاز

يحتوي السطح الخشن للعامل الحفاز على تكافؤات حرة مزدحمة في كل مكان. وبالتالي توجد مراكز نشطة أكثر من تلك الموجودة على السطح الناعم على هيئة أركان وشروخ وتجاويف (منحنيات).

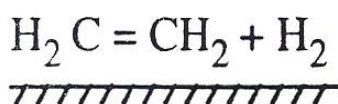
ميكانيكية الحفز غير المتجانس في ضوء النظرية الحديثة

يمكن شرح ميكانيكية هذه النظرية، من خلال شرح الميكانيكية التي يتم بها هدرجة الإيثيلين باستخدام النيكل أو البلاتين كعامل حفاز،

من خلال الخطوات التالية :

خطوة (١)

تنتشر جزيئات المواد المتفاعلة، وهي الإيثيلين والهيدروجين على سطح العامل الحفاز (النيكل أو البلاتين)، كما هو موضح بالشكل التالي :



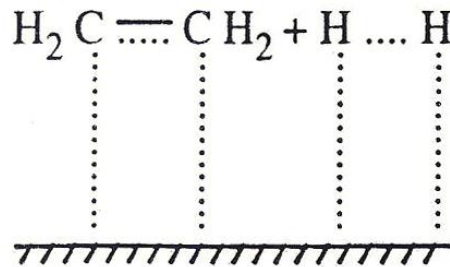
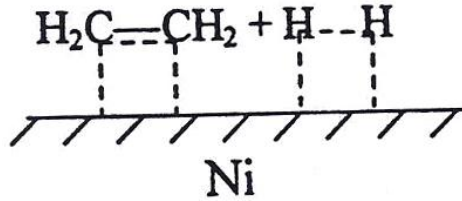
(١) سطح النيكل



Ni Ni Ni

خطوة (٢)

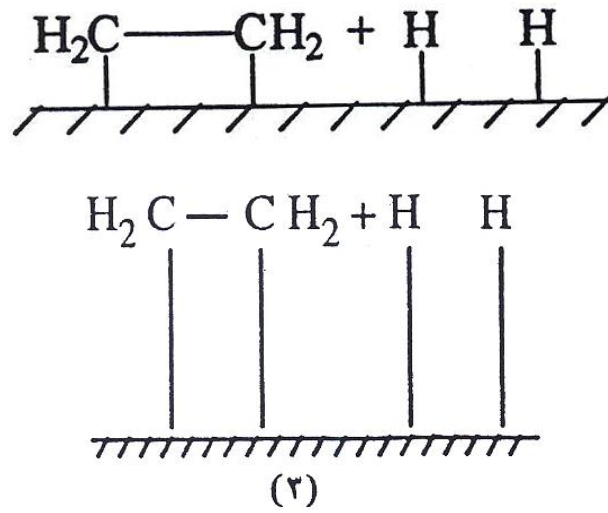
- ذرات النيكل السطحية تكون روابط امتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الكربون في جزيء الإيثيلين (حيث تبدأ الرابطة π) في التكسر.
- وفي نفس الوقت تتكون روابط امتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الهيدروجين، حيث تتكسر الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين، كما هو موضح بالشكلين التاليين :



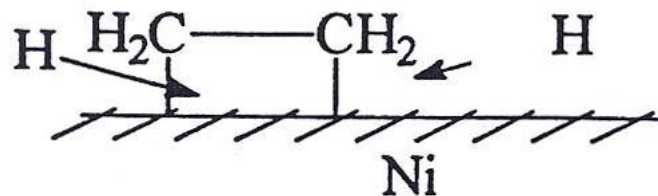
(٢)

خطوة (٣)

تتكسر الرابطة (π) في جزيء الإيثيلين وتقوى روابط الإمتزاز، كما تتلاشى الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين ويتحول الى هيدروجين ذري نشط.

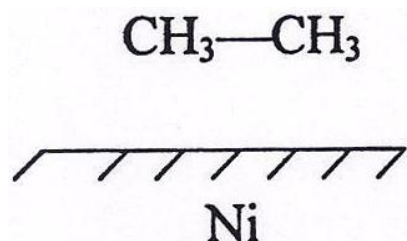
**خطوة (٤)**

يحدث تفاعل بين الهيدروجين الذري (النشط) والإيثيلين (يهاجم الهيدروجين الذري النشط الإيثيلين) حيث تتكون المادة الناتجة وهي الإيثان (غاز)، الذي يتحرر وينفصل (حيث تتلاشى روابط الإمتزاز الضعيفة) كما في الشكل التالي :



خطوة (٥)

يبقى سطح العامل الحفاز حراً وجاهزاً لاستقبال جزيئات أخرى من المواد المتفاعلة، حيث تعاد الخطوات السابقة مرة أخرى وتتكون النواتج، وهكذا، كما هو موضح بالشكل التالي :

**تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس**

- (١) تزداد كفاءة العامل الحفاز بتجزئته تجزئاً دقيقاً وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح الماز.
- (٢) في حالة تسمم العامل الحفاز ترتبط الإلكترونات الحرة لجزيئات السموم مع الإلكترونات الحرة لجزيئات السطح الحفاز فتقلل أو توقف نشاطه.

الحفز الإنزيمي

- تحدث في داخل أجسام الكائنات الحية (الحيوانية والنباتية) تفاعلات عضوية محفزة لحفظ العمليات الحيوية اللازمة لحفظ الحياة. تتم هذه التفاعلات في وجود مركبات حفازة، هذه المركبات الحفازة تعرف بالإنزيمات.
- والإنزيم – كيميائياً – هو عبارة عن بروتين ذي جزيئات كبيرة (الوزن الجزيئي يتراوح ما بين 10^4 , 10^6) يتم تصنيعه بواسطة الكائن الحي وبداخله، حيث يقوم بدور العامل الحفاز في تسريع وإسراع العمليات العضوية الحيوية التي تتم في خلايا الكائنات الحية.
- وتعتمد نشاطية (فاعلية) الإنزيم على وجود مواد غير بروتينية (مثل الأيونات المعدنية : K^+ , Na^+).
- ويؤدي الإنزيم عمله بكفاءة تامة عند درجة حرارة الجسم العادية للكائن الحي، فإذا ما ارتفعت حرارة الجسم، تكسر التركيب الجزيئي للبروتين وتحطم، ويصبح الإنزيم غير فعال، ويفقد دوره الحفزي، مما يتسبب في حدوث خلل في سير العمليات الحيوية التي تتم داخل جسم الكائن الحي.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

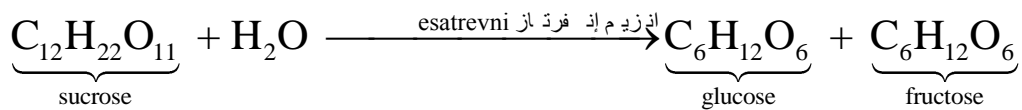
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- ويجب ملاحظة أن التفاعلات المحفزة بواسطة الإنزيمات لا تعمل وفقاً لمعادلة أرهينيوس. فحيث أن هذه المواد تتركب من جزيئات كبيرة تكون محاليل غروية مع الماء، فإنها تقع في مكان ما بين الأنظمة المتجانسة الحقيقية من ناحية، والأنظمة غير المتجانسة تماماً من ناحية أخرى.

أمثلة لتفاعلات حفزية بواسطة الإنزيمات

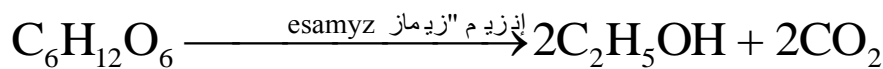
١) عملية تحلل سكر القصب (السكروز) بواسطة إنزيم الإنفرتاز

يتحلل سكر القصب بالماء الى جلوكوز وفركتوز بمعدل بطيء ولكن، وفي وجود إنزيم "إنفرتاز" (invertase) كعامل حفاز، نجد أن عملية التحلل تسير بدرجة كبيرة جداً، طبقاً للمعادلة :



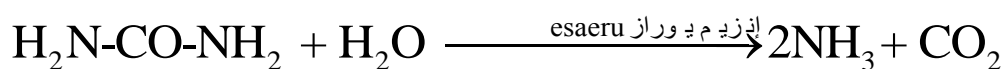
٢) عملية تحول الجلوكوز الى إيثانول بواسطة إنزيم "الزيماز"

يتحول سكر الجلوكوز الى إيثانول وثاني أكسيد الكربون بمعدل بطيء، ولكن، وفي وجود إنزيم "زيماز" (zymase) كعامل حفاز، وجد أن عملية التحول تسير بمعدل أسرع، طبقاً للمعادلة :



٣) عملية تحلل اليوريا بواسطة إنزيم يوراز

تتحلل اليوريا بالماء الى غازي النشادر وثاني أكسيد الكربون، حيث أن معدل هذا التحلل يزداد بدرجة كبيرة في وجود إنزيم "يوراز" (urease) طبقاً للمعادلة التالية :



ميكانيكية إنزيم الحفز

Mechanism of enzyme catalysis

- السلسلة الطويلة لجزيء البروتين (الإنزيم) تعتبر ملتفة حول بعضها لتكون مادة غروانية متماسكة على هيئة جسيمات مع وجود فراغات بينية على السطح، هذه الفراغات ما هي إلا لمجموعات نشطة ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ and $-\text{COOH}$) والتي تعرف بالمراكز النشطة
- والجزيئات التي تأخذ عكس هذه التعريجات وهذه التجويفات بحيث تصبح كأنها مكملتها أو متممة لها وتدخل في هذه الفراغات (تعرف القفل والمفتاح (lock-key theory)).
- وبالتالي فإن الإنزيم يكون ما يشبه بالمركب المترابط مع المادة الخاضعة له (المتفاعلة)، والتي في الحال تتكسر للحصول على ناتج التفاعل.

كما اقترح كل من ميشيل ومنتين (1913) هذه الميكانيكية :



Chemistry of Catalysis : **الفصل السادس : كيمياء الحفز**

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

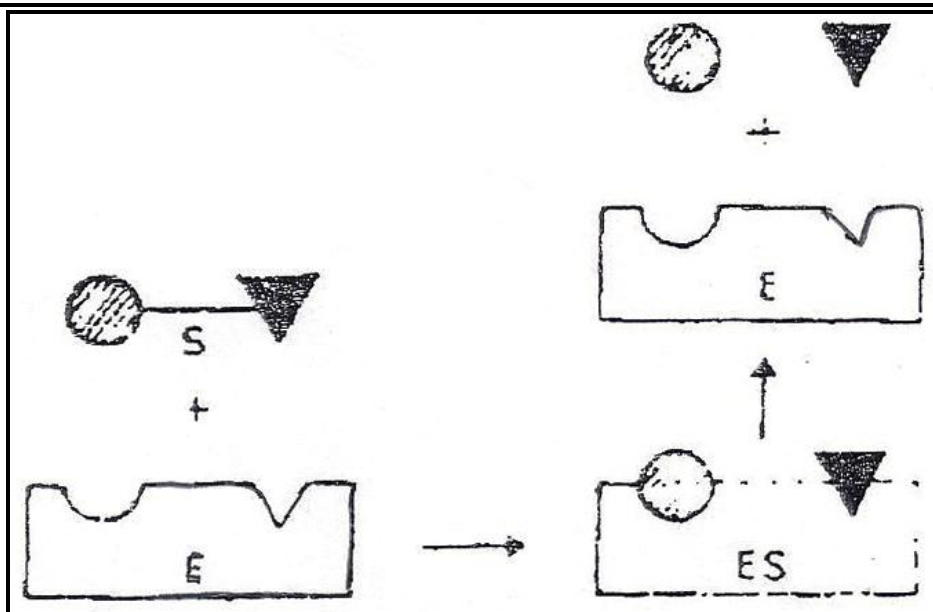


Fig. 6-18 : Illustration of the lock-and-key model of enzyme Catalysis.

خصائص العامل الحفاز الإنزيمي

Characteristics of enzyme catalysis

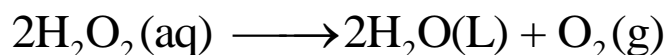
تتميز عمليات الحفز التي تتم بواسطة الإنزيمات بمجموعة من الخصائص، التي تتشابه الى حد ما مع تلك للتفاعلات الحفزية غير المتجانسة، وعلى كل حال فهو يتفرد في الكفاءة والدرجة العالية في الخصوصية. ويمكن حصر بعض هذه الخصائص فيما يلي :

١) الإنزيمات أكثر فعالية (كفاءة) من العوامل الحفازة المعروفة

- الإنزيمات تتميز بكفاءة عالية في تأثيرها الحفزي عن العوامل الحفازة المعروفة. ولو قورن مع العوامل الحفازة الأخرى فالإنزيمات أكثر فعالية – الى حد كبير – عن أي عامل حفاز آخر قام الإنسان بتحضيره.
- فنجد أن "إنزيم" واحد موجود بكميات صغيرة جداً، يكون قادراً على تحويل أكثر من مليون جزيء من المواد المتفاعلة الى نواتج. وترجع القدرة الهائلة للإنزيم على العمل الحفزي إلى أنه عادة ما يخفض طاقة التنشيط للتفاعل (تخفيض الطاقة الحرة للتفاعل) الذي يسهم فيه بصورة مذهلة تماماً.
- فمثلاً، يكون لتفاعل تفكك فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) الى الماء والأكسجين، والذي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

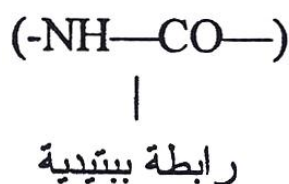


يكون لهذا التفاعل غير المحفز طاقة تنشيط حوالي (75 kJ/mol). ولكن عند استخدام البلاتين كعامل حفاز لهذا التفاعل، نجد أن طاقة التنشيط تنخفض الى حوالي (24 kJ/mol).

- أما عند استخدام إنزيم "الكاتاليز" (Catalase) كعامل حفاز، نجد أن طاقة التنشيط قد انخفضت الى حوالي (2 kJ/mol). وكما ذكرنا، فإنه كلما انخفضت طاقة التنشيط زادت سرعة التفاعل بدرجة كبيرة جداً.

٢) خصوصية الإنزيم كعامل حفاز

- وجد أن الإنزيمات تختلف اختلافاً واسعاً في تخصصها، وهذا يعني أن لكل إنزيم معين تفاعل خاص به يحفز، بحيث أنه يفشل في تحفيز تفاعل آخر.
- فمثلاً، نجد أن إنزيم الببسين "pepsin" يحفز فقط التفاعل المائي للرابطة الببتيدية :

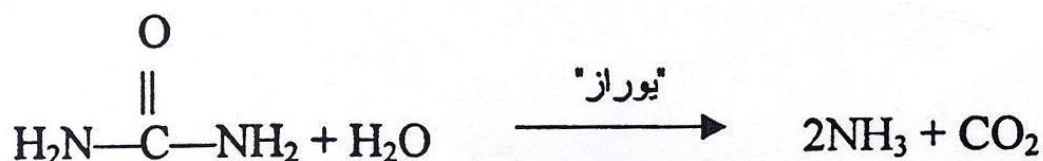


الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

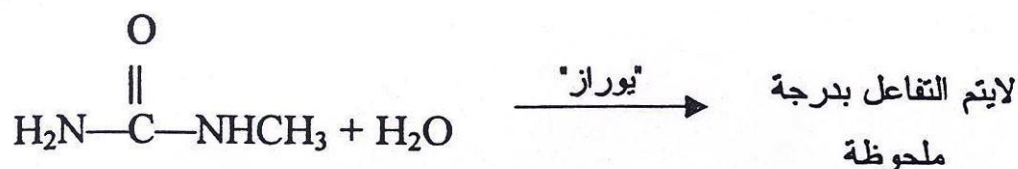
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

في حالة ما إذا وجدت حلقة أروماتية في مكان معين مجاور لهذه الرابطة.

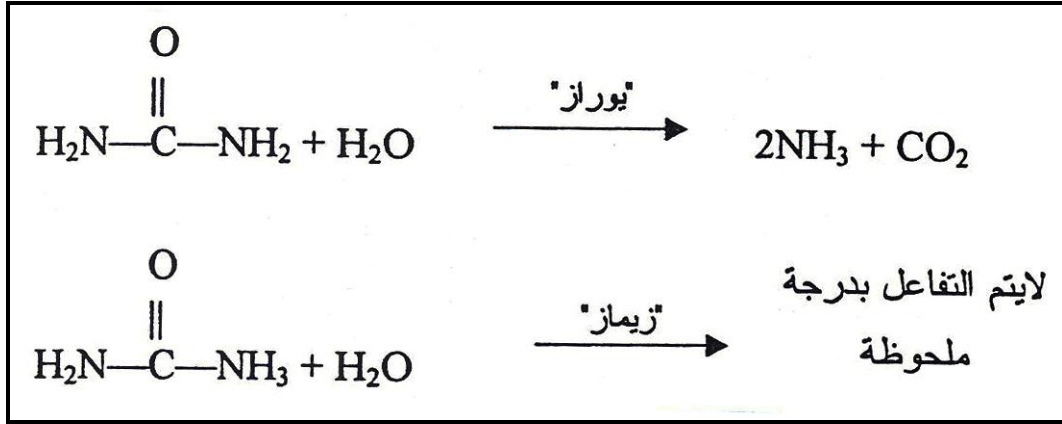
- ومن ناحية، فإن مجموعة الليبيز (Lypease) تحفز التحلل المائي (hydrolysis) لأي أستر تقريباً.
- ومن الأمثلة التي تؤكد خصوصية الإنزيم كعامل حفاز، نجد أن إنزيم "يوراز" (urease) (من فول الصويا soya been) يحفز التفكك المائي لليوريا (ولا يوجد إنزيم آخر له هذه الخصوصية في تحلل اليوريا) :



- في حين يفشل هذا الإنزيم في تحفيز التفكك المائي لمركب (ميثيل يوريا)، كما يتضح مما يلي :



- كذلك، نجد أن إنزيم "يوراز" (urease) يحفز التفكك المائي لليوريا، في حين يفشل إنزيم "زيماز" (zymase) في تحفيز هذا التفكك، كما يتضح من المعادلات التالية :



(٣) التفاعل الحفزي الإنزيمي له درجة حرارة عظمى

- يزداد معدل تفاعل الحفز الإنزيمي مع زيادة درجة الحرارة، حتى تصل الى درجة معينة عظمى يصل فيها الفعل الحفزي للإنزيم لأعلى درجة ممكنة، وبعدها، أي بزيادة درجة الحرارة عن هذه الدرجة فإن معدل التفاعل يأخذ في الانخفاض حتى تصل درجة معدل التفاعل الى الصفر.
- **ويمكن تفسير ذلك** بأن مقومات الإنزيم والشكل الثابت للبروتين يتكسر ويتحطم مع ارتفاع درجات الحرارة، وبالتالي يفقد الإنزيم التركيب الذي يعطيه القدرة الحفزية، وبالتالي فإن معدل التفاعل يقل تدريجياً حتى يصل الى الصفر.
- فمثلاً نجد أن النهاية العظمى لدرجة الحرارة التي تعمل عندها الإنزيمات في جسم الإنسان هي درجة حرارة (37 °C). فإذا ارتفعت درجة الحرارة عن (37 °C) نجد أن جميع العمليات

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

والتفاعلات البيولوجية (الحيوية) تفقد النشاطية الإنزيمية، مما يتسبب في حدوث خلل ومشاكل صحية.

- ولذلك، نجد أن درجة حرارة جسم الإنسان ثابتة عند (37°C) وهي الدرجة العظمى التي تعمل عندها جميع الإنزيمات بكفاءة عالية. ويجب على الإنسان المحافظة على درجة حرارة جسمه عند هذه الدرجة وبقائها ثابتة.

٤) الحفز الإنزيمي والأس الهيدروجيني

يصل الفعل الحفزي للإنزيم إلى أقصى كفاءة له عندما يصل الرقم الهيدروجيني للتفاعل إلى قيمة معينة. فمثلاً يكون أعلى نشاطية للإنزيم في جسم الإنسان عند رقم هيدروجيني يساوي ($\text{pH} = 7.4$)، ولكن إذا انخفض الرقم الهيدروجيني عن هذه القيمة، تنخفض القدرة النشاطية للإنزيم.

٥) الإنزيم المصاحب coenzyme

- يطلق لفظ أو تعبير الإنزيم المصاحب على المادة التي تضاف إلى التفاعل الحفزي الإنزيمي فتزيد من فعالية الإنزيم مما يزيد من معدل التفاعل بدرجة ملحوظة.

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

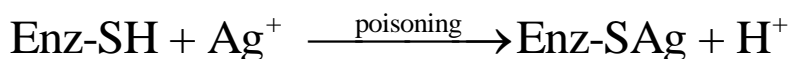
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

- فقد وجد أن نشاطية أو فعالية الإنزيم تزداد مع وجود مادة معينة (أيونات معدنية)، تسمى "الإنزيم المصاحب". مع ملاحظة أن هذه المادة "الإنزيم المصاحب" لا يكون لها أي تأثير حفزي عند إضافتها الى التفاعل في غياب الإنزيم المستخدم كعامل حفاز. مما يدل على أن دور هذه المادة ينحصر في تنشيطها للإنزيم.
- فمثلاً، أيونات النحاس والمنجنيز والكوبلت والصوديوم تستخدم وتقوم بدور "الإنزيم المصاحب" في العديد من التفاعلات والعمليات. فقد وجد أن كلوريد الصوديوم ينشط إنزيم "أميلاز Amylase". كما أن إضافة بعض الفيتامينات يؤدي الى زيادة النشاطية.

٦) مسممات الإنزيم

- هناك مواد معينة إذا أضيفت الى التفاعل الحفزي الإنزيمي فإنها تثبطه وتخمده (يبطل عمل الإنزيم)، حيث أن هذه المواد تتفاعل مع المجموعات النشطة على سطح الإنزيم وتختثره وتثبطه. ويطلق على هذه المواد اسم "المسممات poisoners".
- وبالتالي فإن مسممات الحفز تؤثر على الإنزيم الحفاز وتفقد نشاطيته، مما يؤدي الى تثبيط التفاعل وإخماده.

فمثلاً :



والنشاطية البيولوجية لعدد من الأقراص الدوائية ترتبط بنشاطها مثل أقراص السلفا، البنسلين ومشتقاته لها القدرة على مقاومة البكتيريا.

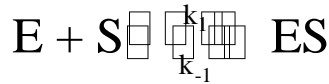
حركية عمل الإنزيمات

- معدل التفاعل الحفزي الإنزيمي يتناسب طردياً مع تركيز الإنزيم. فإذا كان تركيز الجزيء المتفاعل كبيراً، فإن معدل التفاعل لا يعتمد على تركيز الجزيء المتفاعل (أي أن التفاعل يعتبر من الرتبة الصفر بالنسبة للجزيء المتفاعل).
- وبتخفيض تركيز الجزيء المتفاعل، فإن الرتبة تزداد، حتى نجد أنه بالنسبة للمحلول المخفف فإن معدل التفاعل يصبح متناسباً مع تركيز الجزيء المتفاعل.
- والتخطيط البسيط الممكن لشرح حركية تفاعل أحادي الرتبة هو تخطيط (ميكانيكية) "مايكل – منتين" (Michaelis – Menten mechanism)

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

- حيث يرمز للإنزيم بالرمز "E" ، ويرمز للجزيء المتفاعل بالرمز "S"، فإنه يمكن التعبير عن التفاعل الحفزي الإنزيمي بالمعادلة التالية :



- وعند الوصول لحالة الإتزان، فإن معدل تكون "ES" يكون مساوياً لمعدل تفككه أي أن :

$$K_1 [E][S] = K_{-1} [ES] + K_2 [ES]$$

- وحيث أن الإنزيم يمكن أن يوجد إما في الحالة الحرة (E) أو في الحالة المرتبطة (ES)، فإن التركيز الكلي الأصلي $[E]_0$ للإنزيم يمكن أن يعطى بالمعادلة :

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

- وبالتعويض عن قيمة $[E]$ من المعادلة $([E] = [E]_0 - [ES])$ في المعادلة $(K_1 [E][S] = K_{-1} [ES] + K_2 [ES])$ نحصل على المعادلة التالية

$$(K_1 [E][S] = K_{-1} [ES] + K_2 [ES])$$

$$K_1 ([E]_0 - [ES])[S] = K_{-1} [ES] + K_2 [ES]$$

$$K_1 ([E]_0 - [ES])[S] = (K_{-1} + K_2) [ES]$$

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبإعادة ترتيب المعادلة $(K_1([E]_0 - [ES])[S] = (K_{-1} + K_2)[ES])$

نحصل على :

$$K_1([E]_0 - [ES])[S] = (K_{-1} + K_2)[ES]$$

$$K_1[E]_0[S] - K_1[ES][S] = (K_{-1} + K_2)[ES]$$

$$K_1[E]_0[S] = (K_{-1} + K_2)[ES] + K_1[ES][S]$$

$$K_1[E]_0[S] = [ES]((K_{-1} + K_2) + K_1[S])$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{K_1[E]_0[S]}{K_{-1} + K_2 + K_1[S]}$$

ومن المعادلة $(ES \xrightarrow{k_2} E + \text{products})$ فإن معدل التفاعل :

$$\text{rate} = K_2[ES]$$

وبالتعويض عن قيمة $[ES]$ من المعادلة $\left([ES] = \frac{K_1[E]_0[S]}{K_{-1} + K_2 + K_1[S]}\right)$

في المعادلة $(\text{rate} = K_2[ES])$ نحصل على :

$$\text{rate} = K_2[ES]$$

$$\therefore \left([ES] = \frac{K_1[E]_0[S]}{K_{-1} + K_2 + K_1[S]}\right)$$

$$\Rightarrow \text{rate} = K_2[ES] = K_2 \left(\frac{K_1[E]_0[S]}{K_{-1} + K_2 + K_1[S]} \right)$$

$$\text{rate} = \frac{K_1 K_2 [E]_0 [S]}{K_{-1} + K_2 + K_1 [S]}$$

Chemistry of Catalysis : **كيمياء الحفز** الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبقسمة كل من البسط والمقام في الطرف الأيمن من المعادلة

$$\left(\text{rate} = \frac{K_1 K_2 [E]_0 [S]}{K_{-1} + K_2 + K_1 [S]} \right) \text{بالمعامل } (K_1), \text{ فإننا نحصل على :}$$

$$\text{rate} = \frac{K_1 K_2 [E]_0 [S]}{K_{-1} + K_2 + K_1 [S]}$$

$$\text{rate} = \frac{K_1 K_2 [E]_0 [S]}{\frac{K_{-1} + K_2}{K_1} + \frac{K_1 [S]}{K_1}}$$

$$\text{rate} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{\left(\frac{K_{-1} + K_2}{K_1} \right) + [S]}$$

$$\Rightarrow \text{rate} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

$$\left(K_m = \frac{K_{-1} + K_2}{K_1} \right) \text{ حيث}$$

K_m : ثابت يعرف بثابت مايكل.

• وكما هو واضح من المعادلة $\left(\text{rate} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]} \right)$ ، فإن معدل

التفاعل يتناسب طردياً مع تركيز الإنزيم، وكذلك مع تركيز الجزيء المتفاعل.

• ويوضح الشكل (٦-٩) أنه عند تركيزات منخفضة للجزيئات المتفاعلة، فإن :

Chemistry of Catalysis : كيمياء الحفز الفصل السادس

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$[S] \ll K_m$$

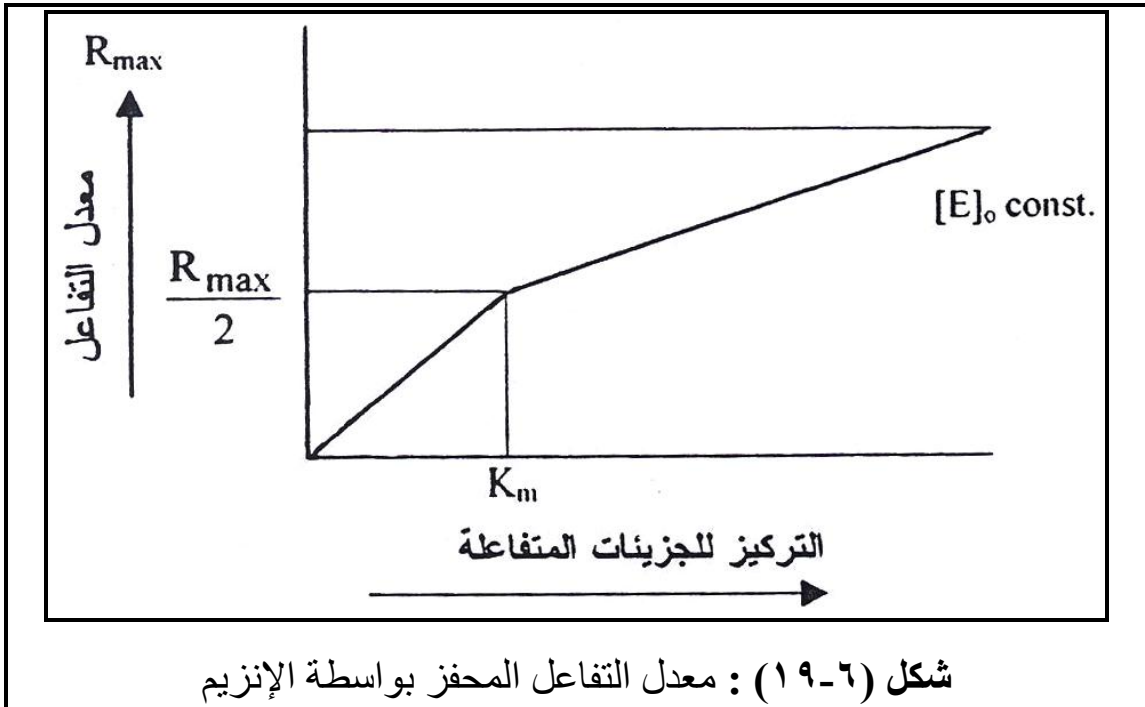
$$\Rightarrow K_m + [S] \approx K_m$$

حيث يمكن إهمال $[S]$ مقارنة بـ K_m ، وتؤول المعادلة

$$\left(\text{rate} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]} \right) \text{ الى الصورة :}$$

$$\text{rate} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{K_m}$$

وهذه المعادلة توضح أنه تفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للجزيئات المتفاعلة (S).



الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

أما في حالة ما إذا كانت :

$$[S] \gg K_m$$

$$\Rightarrow K_m + [S] \approx S$$

فإنه يمكن إهمال K_m مقارنة $[S]$ ، وتؤول المعادلة

$$\left(\text{rate} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]} \right) \text{ الى الصورة التالية :}$$

$$R = \text{rate} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{[S]}$$

$$\Rightarrow R = \text{rate} = K_2 [E]_0$$

• أي إنه في هذه الحالة، فإن معدل التفاعل يتناسب طردياً مع التركيز الأصلي للإنزيم، ولا يظهر تركيز الجزيء المتفاعل في المعادلة. مما يدل على أن هذا التفاعل يعتبر من الرتبة الصفر بالنسبة للجزيء المتفاعل.

• وعند هذا الحالة، عندما يكون التركيز الأصلي للإنزيم هو الفعال، فإن معدل التفاعل يكون أقصى ما يمكن، ويعبر عنه بالرمز (R_{\max}) ، وتصبح المعادلة $(R = K_2 [E]_0)$ على الصورة :

$$R_{\max} = K_2 [E]_0$$

Chemistry of Catalysis : كيمياء الحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتعويض من المعادلة ($R_{\max} = K_2 [E]_0$) في المعادلة

$$\left(\text{rate} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]} \right) \text{ عن قيمة } (K_2 [E]_0), \text{ فإننا نحصل على :}$$

$$\text{rate} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

$$\Rightarrow \text{rate} = \frac{R_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

وهي معادلة (علاقة) شبيهة لتلك في حالة التفاعلات المحفزة غير المتجانسة، حيث تكون جميع المراكز النشطة الموجودة على سطح العامل الحفاز مشبعة.

حساب ثابت مايكل (K_m)

بإعادة ترتيب المعادلة ($R_{\max} = K_2 [E]_0$) فإننا نحصل على :

$$R_{\max} = K_2 [E]_0$$

$$\Rightarrow K_2 = \frac{R_{\max}}{[E]_0}$$

حيث تعرف القيمة $\left(\frac{R_{\max}}{[E]_0} \right)$ بـ "عدد تيمفور"، وهو يشير إلى عدد

الجزيئات المتفاعلة التي تحولت إلى نواتج لكل مركز نشط في وحدة الزمن.

• ويمكن الحصول بسهولة على قيمة (K_2) من المعادلة

$$\left(K_2 = \frac{R_{\max}}{[E]_0} \right) ، حيث يمكن تعيين قيمة (R_{\max}) عملياً من$$

التجربة، بينما يكون تركيز الإنزيم معروفاً.

• وبإعادة ترتيب المعادلة $\left(\text{rate} = \frac{R_{\max} [S]}{K_m + [S]} \right)$ فإنها يمكن أن توضع

على الصورة التالية :

الفصل السادس : كيمياء الحفز Chemistry of Catalysis

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\text{rate} = \frac{R_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

$$\text{rate} (K_m + [S]) = R_{\max} [S] \quad (\text{divided by rate})$$

$$\frac{\text{rate}}{\text{rate}} (K_m + [S]) = \frac{R_{\max} [S]}{\text{rate}}$$

$$K_m + [S] = \frac{R_{\max} [S]}{\text{rate}} \quad (\text{divided by } R_{\max})$$

$$\frac{K_m}{R_{\max}} + \frac{[S]}{R_{\max}} = \frac{R_{\max} [S]}{\text{rate} R_{\max}}$$

$$\Rightarrow \frac{[S]}{\text{rate}} = \frac{K_m}{R_{\max}} + \frac{[S]}{R_{\max}}$$

معادلة وولف (Woolf's Equation)

وقد قام العالم وولف (Woolf) برسم العلاقة

$$\left(\frac{[S]}{\text{rate}} = \frac{K_m}{R_{\max}} + \frac{[S]}{R_{\max}} \right) \text{ والتي يمكن أن تكتب على الصورة :}$$

$$\frac{[S]}{\text{rate}} = \frac{K_m}{R_{\max}} + \frac{[S]}{R_{\max}}$$

$$\Rightarrow \frac{[S]}{\text{rate}} = \left(\frac{1}{R_{\max}} \right) [S] + \frac{K_m}{R_{\max}}$$

وبتمثيل $\left(\frac{[S]}{\text{rate}} \right)$ على محور الصادات، و $[S]$ على محور السينات،

نحصل على خط مستقيم ميله $\left(\text{slope} = \frac{1}{R_{\max}} \right)$.

بينما يكون الجزء المقطوع $\left(\text{intercept} = \frac{K_m}{R_{\max}} \right)$.

وهكذا يمكن حساب قيمة ثابت مايكل K_m