

Advanced Soil Chemistry

Lecture 11

الكيمياء الحركية

Chemical Kinetics

الأستاذ الدكتور هيفاء جاسم حسين التميمي

Prof.Dr.Hayfaa J.H.Al-Tameemi

قسم علوم التربة والموارد المائية

كلية الزراعة

جامعة البصرة

العراق

Haifa.jasim@yahoo.com

Altamimi.hayfaa1@gmail.com

Chemical Kinetics | الكيمياء الحركية

Chemical Kinetics(dynamic) is the study of the rate(speeds) and mechanisms of chemical reaction.

تعنى حركيات التفاعلات الكيميائية بسرعة التفاعلات الكيميائية والميكانيكية التي تحص بها تلك التفاعلات .

او هو هو العلم الذي يختص بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها

في تفاعلات الترموداينمك تبين فيما اذا كان التفاعل تلقائي ام غير تلقائي لكن لا توضح الميكانيكية التي يحصل بها التفاعلات والعوامل المؤثرة على سرعة اي تفاعل كيميائي .

وتعتمد الكيمياء الحركية على عاملين اساسيين هما

1. معدل سرعة التفاعل **Rate of reaction**

2. كيفية حدوث التفاعل الكيميائي **How does chemical reaction occur**

أولاً: معدل سرعة التفاعل (V) Rate of Reaction

The rate of chemical reaction is a measure of how concentration involved substances changes with time. Analysis of reaction rate is important for several applications ,such as chemical equilibrium study in soils.

يقيس معدل سرعة التفاعل التغير في تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن .

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

تعريف السرعة :

هي مقدار التغير في تركيز مادة ما (متفاعلة كانت أو ناتجة) في خلال وحدة الزمن.

وباعتبار قانون بقاء المادة فإن زيادة تركيز النواتج يعني نقص تركيز المتفاعلات. وعملياً يمكن قياس سرعة التفاعل بقياس معدل اختفاء مادة متفاعلة أو معدل تكوين مادة ناتجة. وعادةً يتم ذلك بمتابعة تغير احدى الخواص الفيزيائية للمادة.

ففي حالة المحاليل نتوقع ان تكون وحدة قياس سرعة التفاعل الكيميائي هي مول لكل لتر لكل وحدة زمن ($\text{mol.L}^{-1}.\text{time}^{-1}$). وتختلف وحدة الزمن باختلاف التفاعل فقد تكون ثانية او دقيقة او ساعة او سنة. ويعبر عن سرعة التفاعل بتفاضل تركيز المادة **C** بالمادة بالنسبة للزمن **t** وفق العلاقة التالية :

$$\text{Rate of Reaction (V)} = \frac{dC}{dt} = \frac{\text{Changes in concentration}}{\text{Time}}$$

وعموما تقل قيمة معدل سرعة التفاعل مع الزمن بسبب انخفاض تركيز المواد المتفاعلة مع مرور الوقت.

For General reaction



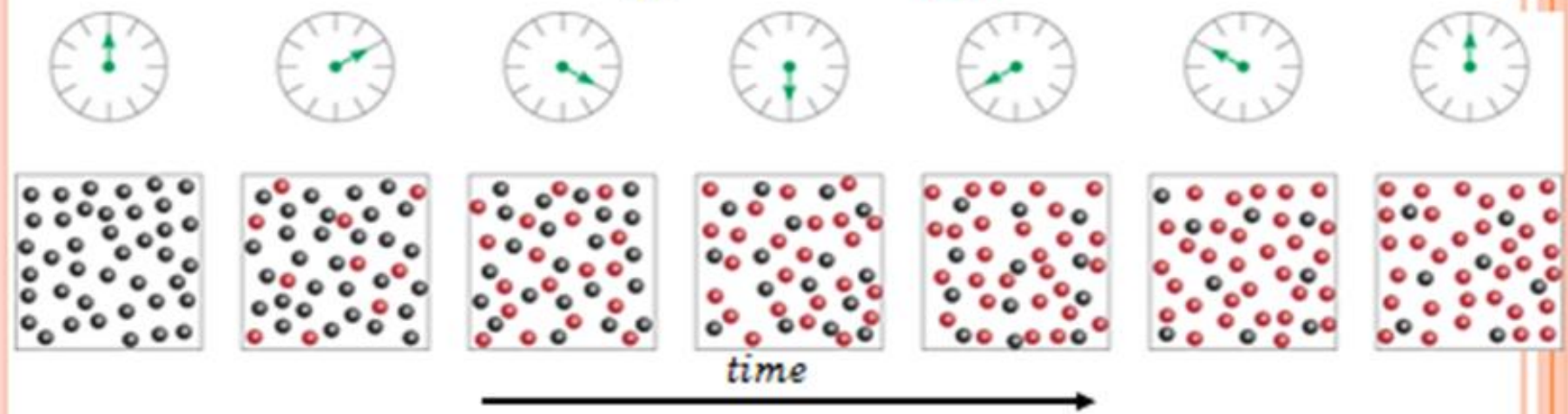
In function of time (Δt), the concentration of reactants [A] or [B]

will decreased $\frac{-\Delta[A]}{\Delta t}$, $\frac{-\Delta[B]}{\Delta t}$, while the concentration of product

Will increased .

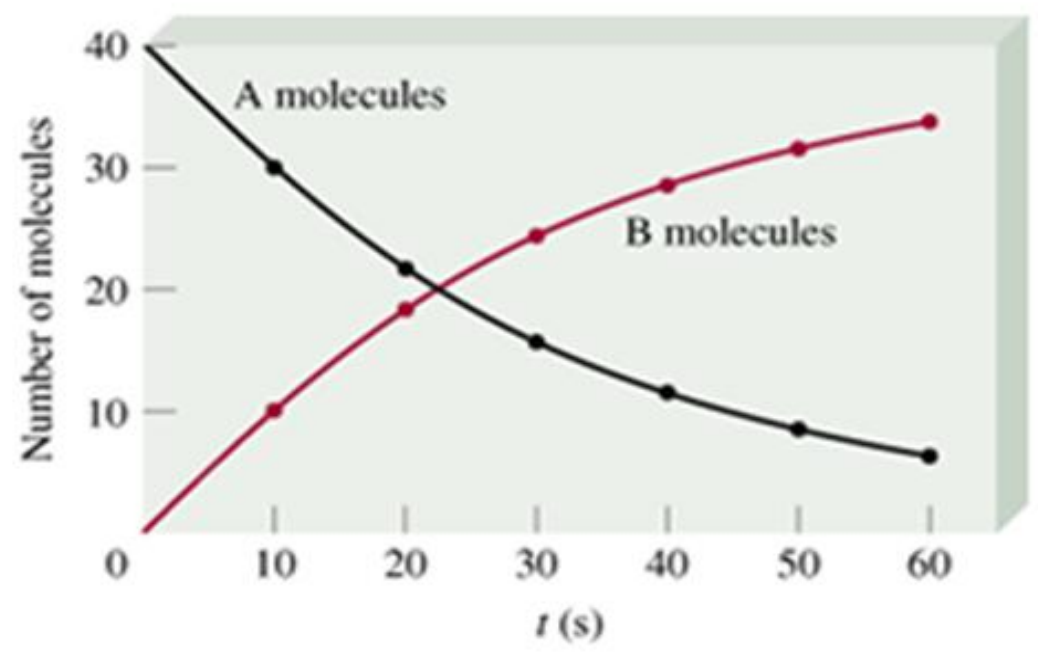
$$\text{Rate} = \frac{\Delta[AB]}{\Delta t}$$

حيث ان $K1$ ثابت سرعة التفاعل rate constant : وهو مقياس لمعدل سرعة التفاعل الكيميائي وبعبارة اخرى فهو دالة لمعدل التغير الحاصل في تركيز المواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل مع الزمن . وهو ثابت بثبوت درجة الحرارة ولا يتأثر بتغير التركيز ويختلف من تفاعل الى اخر. وان وحدات ثابت معدل السرعة تعتمد على مرتبة التفاعل .



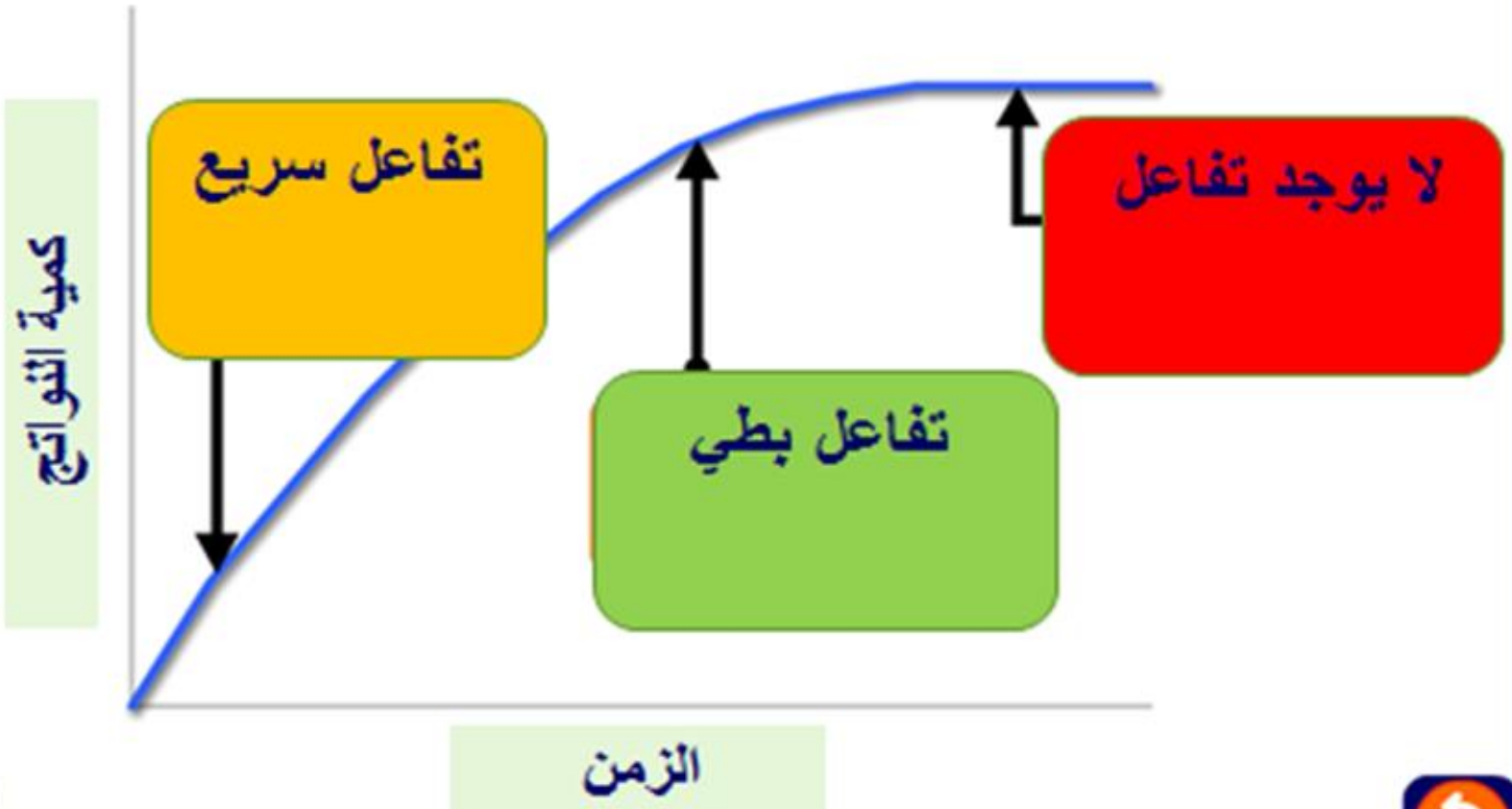
$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt}$$

$$\text{rate} = \frac{d[B]}{dt}$$





مخطط التفاعل



سرعة التفاعل (RATE R)



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





$$\text{rate} = - \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$



$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

وحدة سرعة التفاعل $(\text{Concentration}) (\text{time})^{-1}$
 والوحدة الشائعة هي: $\text{mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$



In the General ,the reaction rate depends on يعتمد معدل سرعة التفاعل على

1. Reactant concentrations, which usually make the reaction happen at faster rate if raised.

1. تركيز المواد المتفاعلة ، فإذا زاد تركيزها يجعل معدل سرعة التفاعل عالية.

2.Activation energy, which is defined as the amount energy required to make the reaction start and carry on spontaneously. Higher activation energy implies that reaction will be harder to start and therefore slower

2. طاقة التنشيط، وهي كمية الطاقة اللازمة لأي تفاعل لكي يبدأ ويستمر بشكل تلقائي ، وان طاقة التنشيط العالية للمواد البطيئة التفاعل . اما اذا كانت طاقة التنشيط واطئة هذا يبين بأن سرعة التفاعل عالية

. ان رفع درجة الحرارة يعمل على زيادة الطاقة وبالتالي يجعل معدل سرعة التفاعل اسرع واسهل.

4. المواد المساعدة والانزيمات 4. Outside agents such as catalysts and enzyme

Catalysts are substance which increase the speed of reaction by lowering the activation energy.

المواد المساعدة هي مواد تعمل على زيادة سرعة التفاعل من خلال خفض طاقة التنشيط.

Catalysts is not destroy or change during reaction so it can be used again. المواد المساعدة لا تتحطم او تهدم او تتغير اثناء التفاعل ويمكن ان تستخدم مرة اخرى.

تقسم التفاعلات الكيميائية الى عدة اقسام اعتمادا على سرعة التفاعل الى:-

1. تفاعلات سريعة جدا Extremely fast reaction

هذا النوع من التفاعل هو تفاعل ايوني مثل تفاعل الحوامض القوية مع القواعد القوية في الاوساط المائية وهو تفاعل لحظي وينتهي هذا التفاعل خلال 10^{-7} ثانية. ان معدل سرعة التفاعل لا يمكن قياسها عمليا تحت الظروف العملية ولكن يمكن قياسها تحت ظروف خاصة وبتقنيات خاصة.

2. تفاعلات متوسطة السرعة Moderately slow reaction

معظم سرعة هذه التفاعلات يمكن ادراكها اي ممكن قياسها مختبريا وعمليا. وخاصة في تفاعلات المواد العضوية في الطبيعة (تربة ، مياه ، رواسب، احياء مجهرية).

3. تفاعلات بطيئة جدا Very slow reaction

وهي التفاعلات التي لا يمكن ادراكها تحت الظروف الطبيعية الا تحت ظروف خاصة . مثل الفحم يحترق الا بوجود اللهب او الكبريت.

Time Scales of Soil Chemical Processes

المديات الزمنية للعمليات الكيميائية في التربة

هنالك العديد من التفاعلات الكيميائية التي تحصل في الترب والتي تأخذ فترات زمنية مختلفة. فالمديات الزمنية تتراوح بين مايكرو ثانية للعديد من تفاعلات التفكك الى مايكرو ثانية وملي ثانية لبعض تفاعلات التبادل الايوني وتفاعلات الامتزاز الى عدة سنوات لتفاعلات التداخل بين الطور المعدني والمحلول وبلورة المعادن **mineral crystallization** وتفاعل **sorption/desorption** (شكل 1).

Ion Association reactions include ion pairing, inner-and outer –sphere complexation, and chelation in soil.

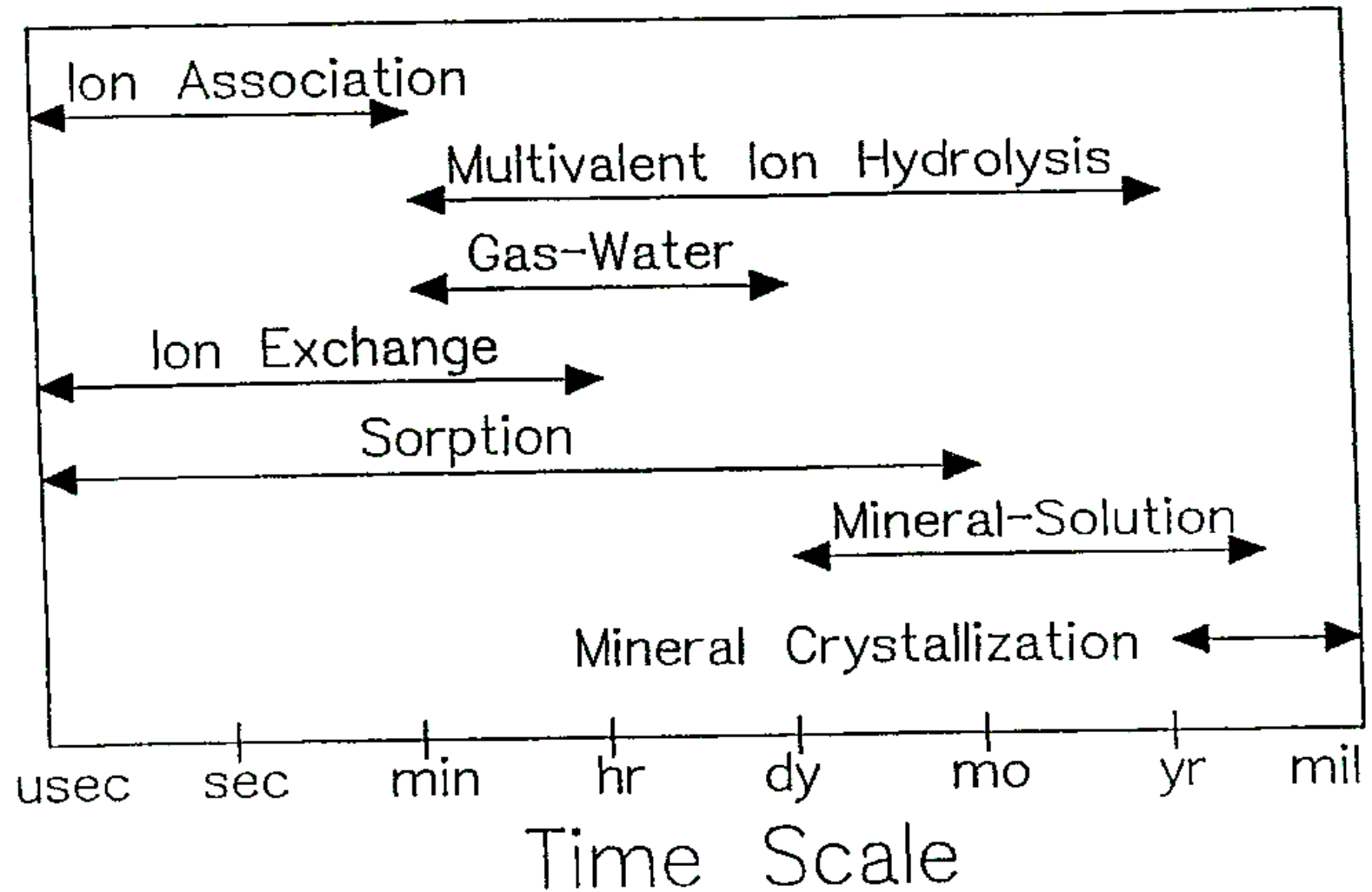
Gas water reactions involve gaseous exchange across the air-liquid interface.

Ion exchange reactions occur when cations and anions are adsorbed and desorbed from soil surfaces via electrostatics attractive forces. Ion exchange reactions are reversible and stoichiometric.

Sorption reactions can involve physical sorption, outer-sphere complexation, inner-sphere complexation, and surface precipitation.

Mineral-Solution reactions include precipitation/dissolution of minerals, and coprecipitation.

Mineral crystallization reaction small constituents become a part of mineral structures.



ان طبيعة مكونات التربة تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي . مثلا تفاعلات الامتزاز عادة تحصل بصورة اسرع في معادن الطين من نوع الكاولينايت والسمكتايت قياسا مع معدن الفيرميكولايت والمايكا. وهذا يعود الى قابلية المواقع على الامتزاز حيث ان الكاولينايت لها مواقع خارجية جاهزة للامتزاز قياسا مع المواقع الداخلية هذا النوع من التفاعل يحصل في مديات الثواني او ملي ثانية.

امتزاز الفلزات والعناصر الثقيلة على سطوح الاكاسيد والهيدروكسيدات والمواد الدبالية يعتمد على طبيعة سطوح تلك المواد ولكن معدل سرعة التفاعل تكون سريعة. مثلا سرعة التفاعل الكيميائي للمولبيدات، الكبريتات، السلينايت على سطح معدن goethite($FeOOH$) حصل خلال فترة زمنية بين 5 الى 15 ثانية.

تفاعلات الامتزاز/الانطلاق(التحرر) للعناصر الثقيلة والمواد العضوية في الترب عادة ما تكون بطيئة جدا. وذلك بسبب انتشارها في المسامات الدقيقة جدا micropores للمعادن والمواد الدبالية.

قانون سرعة التفاعل (Rate Law)

- لا يمكن التنبؤ بشكل عام بقانون سرعة التفاعل بمجرد النظر للمعادلة الكيميائية الموزونة بل يجب معرفة ذلك بالتجربة العملية ويسمى بقانون سرعة التفاعل التجريبي .



$$\text{Rate} = K1[A]^a[B]^b$$

Rate سرعة التفاعل الكيميائي وحدة سرعة التفاعل (Concentration) (time)⁻¹

والوحدة الشائعة هي : $\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$

a و b عبارة عن اعداد مجردة ممكن ان تأخذ قيما موجبة أو سالبة أو كسرية أو صفر وتعرف بالرتب الجزئية .

رتبة التفاعل الكلي = $a + b$

(1) الرتب في قانون السرعة قد تطابق المعاملات في المعادلات الموزونة وقد لا تطابقها .

(2) يتم تحديد الرتب بالتجربة العملية

(3) ماذا تعني الرتبة صفر **Zero order reaction** ؟

أي ان سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة

(4) ماذا تعني الرتبة الاولى **First order reaction** ؟

أي ان سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع تركيز المواد المتفاعلة

(5) ماذا تعني الرتبة الثانية **Second order reaction** ؟

أي ان سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع مربع تركيز المواد المتفاعلة

لاجل ايجاد قيم a,b يجب اتباع ما يلى:-

(1): لاجل حساب رتبة التفاعل a يجب ان ننفذ تجربة ز تجربتين يكون فيها [A] تركيز المادة A مختلف في التجربتين الاولى والثانية وتركيز [B] ثابت في كلا التجربتين .

$$(2): \text{لذا فان نسبة تركيز A هي } C_{i,j} = \frac{[A]_i}{[A]_j}$$

حيث ان [A]_i: تركيز المادة A في التجربة الاولى

[A]_j: تركيز المادة A في التجربة الثانية

(3): نسبة معدل سرعة التفاعل هي

معدل سرعة تفاعل التجربة الاولى / معدل سرعة تفاعل التجربة الثاني , $R_{i,j} = (\text{rate})_i / (\text{rate})_j$

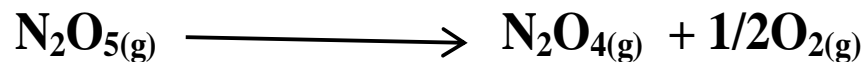
$$R_{i,j} = (C_{i,j})^a$$

$$\text{Or } \log R_{i,j} = a \log C_{i,j}, a = \text{Log} R_{i,j} / \log C_{i,j}$$

وبنفس الطريقة يمكن حساب رتبة التفاعل على اساس b

Example 1

Calculate the rate constant for the following reaction



From the following data

| Experiment | Initial concentration Of N_2O_5 (mol/l) | Initial rate of the reaction(mol/l) |
|------------|--|--|
| 1 | 2.4×10^{-4} | 4.02×10^{-6} |
| 2 | 4.8×10^{-4} | 8.04×10^{-6} |
| 3 | 7.2×10^{-4} | 1.21×10^{-5} |
| 4 | 9.6×10^{-4} | 1.61×10^{-6} |

Solution: -

لو نأخذ معدل سرعة التفاعل لأي تجربة

$$\text{Rate} = k[\text{N}_2\text{O}_4]^a$$

Experiment 1,2

$$\text{Rate}_{2,1} = (\text{rate})_2 / (\text{rate})_1 = 8.04 \times 10^{-6} / 4.02 \times 10^{-6} = 2$$

$$C_{2,1} = [\text{N}_2\text{O}_5]_2 / [\text{N}_2\text{O}_5]_1 = 4.8 \times 10^{-4} / 2.4 \times 10^{-4} = 2$$

$$R_{2,1} = (C_{2,1})^a$$

$$2 = (2)^a$$

a=1 First order reaction

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

To calculate k. we take the values of the rate and concentration of $[\text{N}_2\text{O}_5]$ from ant experiment.

$$K = \text{Rate}/[\text{N}_2\text{O}_5] = 4.02 \times 10^{-6} \text{ mol/l X sec} / 2.4 \times 10^{-4} \text{ mole/l} \text{ التجربة الاولى}$$

$$K = 0.0168 \text{ Sec}^{-1}$$

Calculate the rate constant of the general reaction at a given temperature



| Experiment | [A] | [B] | [C] | Rate |
|------------|--------|------|-------|------------|
| | Mole/L | | | Mole/L.Sec |
| 1 | 0.001 | 0.04 | 0.008 | 0.02 |
| 2 | 0.002 | 0.04 | 0.008 | 0.04 |
| 3 | 0.004 | 0.04 | 0.008 | 0.08 |
| 4 | 0.001 | 0.08 | 0.008 | 0.08 |
| 5 | 0.001 | 0.16 | 0.008 | 0.32 |
| 6 | 0.001 | 0.04 | 0.016 | 0.16 |
| 7 | 0.001 | 0.04 | 0.032 | 1.28 |

Solution :-

$$\text{Rate} = k[A]^a[B]^b[C]^c$$

To calculate **a**, from experiment 1,2

$$R_{2,1} = (C_{2,1})^a$$

$$R_{2,1} = (\text{rate})_2 / (\text{rate})_1 = 0.04 / 0.02 = 2$$

$$C_{2,1} = [A]_2 / [A]_1 = 0.002 / 0.001 = 2$$

$$2 = (2)^a$$

a=1 first order reaction

to calculate b, from the experiment 4,1

$$\begin{aligned} R_{4,1} &= (C_{4,1})^b \\ &= (\text{rate})_4 / (\text{rate})_1 = 0.08 / 0.02 = 4 \end{aligned}$$

$$C_{4,1} = [B]_4 / [B]_1 = 0.08 / 0.04 = 2$$

$$4 = (2)^b$$

b=2 Second order reaction

To calculate C, from the experiment 6 ,1

$$\begin{aligned} R_{6,1} &= (C_{6,1})^c \\ (\text{rate})_6 / (\text{rate})_1 &= 0.16 / 0.02 \end{aligned}$$

$$C_{6,1} = [C]_6 / [C]_1 = 0.016 / 0.008 = 2$$

$$8 = (2)^c$$

C= 3 Third order reaction

$$\text{Rate} = k[A][B]^2[C]^3$$

To calculate rate constant ,k, we substitute the value in any experiment . from experiment 1

$$K = \text{Rate} / [A][B]^2[C]^3$$

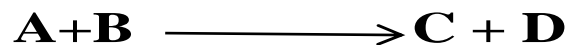
$$0.02 \text{ (mole/L. sec)} / [0.001 \text{ mole/L}][0.004 \text{ mole/L}]^2[0.008 \text{ mole/L}]^3$$

$$K = 9.77 \times 10^8 \text{ L}^{12} / \text{mole}^4 \cdot \text{sec}$$

$$\text{Overall order } a + b + c = 1 + 2 + 3 = 6$$

Example 3

Calculate the rate constant for the following reaction



From the following data

| Experiment | [A] | [B] | Rate(mole/L.sec) |
|------------|------|-----|--------------------|
| 1 | 0.01 | 0.3 | 4×10^{-2} |
| 2 | 0.04 | 0.3 | 0.16 |
| 3 | 0.06 | 0.3 | 0.24 |
| 4 | 0.01 | 0.9 | 4×10^{-2} |
| 5 | 0.01 | 1.5 | 4×10^{-2} |

Solution :-

To calculate the order of reaction, from experiment 1,2

$$R_{2,1} = (C_{2,1})^a$$

$$= (\text{rate})_2 / (\text{rate})_1 = 0.16 / 4 \times 10^{-2} = 4$$

$$C_{2,1} = [A]_2 / [A]_1 = 0.04 / 0.01 = 4$$

$$4 = (4)^a$$

a=1 First order reaction

To calculate b, from the experiment 4,1 where [A] is constant

$$R_{4,1} = (C_{4,1})b$$

$$= (\text{rate})_4 / (\text{rate})_1 = 4 \times 10^{-2} / 4 \times 10^{-2} = 1$$

$$C_{4,1} = [B]_4 / [B]_1 = 0.9 / 0.3 = 3$$

$$1 = (3)^b$$

b=0 Zero order reaction

$$\text{Rate} = k[A][B]^0$$

$$\text{Rate} = k[A]$$

The overall order of the reaction = a + b = 1 + 0 = 1

Any
Questions?
