

مفردات المنهج  
لمادة الكيمياء الفيزيائية (الحركية)  
المرحلة الثالثة

1. الكيمياء الحركية / تعريفها / الهدف من دراستها .
2. العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل .
3. أصناف سرع التفاعل .
4. أصناف التفاعلات الحركية .
5. سرعة التفاعل الكيميائي .
6. ثابت سرعة التفاعل .
7. رتبة التفاعل و جزيئية التفاعل .
8. تفاعلات الرتبة الصفرية .
9. تفاعلات الرتبة الاحادية ( الاولى ) .
10. تفاعلات الرتبة الثنائية ( الثانية ) .
11. تفاعلات الرتبة الثالثة .
12. طرق تعيين رتبة التفاعل .
13. تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل .
14. طاقة التنشيط .
15. التفاعلات المعقدة وانواعها .
16. نظرية التصادم لسرع التفاعل .
17. نظرية الحالة الانتقالية .

المصادر :

1. الكيمياء الفيزيائية الحركية
2. مبادئ سرعة التفاعلات الكيميائية
3. مسائل وحلول في الكيمياء الفيزيائية
4. Physical Chemistry
- د. علي الطيار و د. علي الطائي
- د. علي عبد الحسين سعيد
- د. انيس النجار
- P.W.Atkins

# الكيمياء الكروية المرحلة الثالثة

## \* الكيمياء الكروية (Chemical Kinetics)

هي أحد فروع الكيمياء الفيزيائية التي تهتم عن تغير سرعة التفاعل الكيميائي مع تغير تراكيز المواد المتفاعلة في معادلات التفاعل الكيميائي ومن أهم مبادئها.

## \* الهدف من دراسة الكيمياء الكروية :- The aim of Chemical Kinetics

- 1- تحديد سرعة التفاعل الكيميائي وصيغة التفاعل.
- 2- تحديد مبادئ التفاعل الكيميائي من حيث آلية العملية ومعونة قانون سرعة التفاعل.
- 3- دراسة العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الكيميائي.

## \* العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الكيميائي :-

- 1- الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة :-
- أ- لغرض حدوث التفاعل، الجزيئات يجب أن تكون متصلة مع بعضها البعض وذلك عند حدوث تفاعل بين المادة الصلبة والمادة السائلة وعلى سطح المادة فقط يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل.
- ب- تجانس المزيج للمواد المتفاعلة يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل للجزيئات المتواجدة المتفاعلة.

## 2- تركز المواد المتفاعلة :-

عندما تزداد تراكيز المواد المتفاعلة تؤدي إلى ارتفاع نسبة التصادم بين جزيئات المواد المتفاعلة.

## 3- درجة الحرارة :-

عند درجات الحرارة العالية تمتلك جزيئات المواد المتفاعلة طاقة حركية عالية لذا تنتقل بسرعة وتتصادم مع بعضها البعض مما يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل.

- ٤- وجود العامل المساعد يؤدي إلى ما يليين
  - ٢- جعل سرعة التفاعل بواسطة تغير مسارات التفاعل.
  - ٣- لا يستهلك خلال فترة حدوث التفاعل.

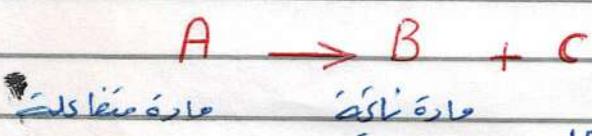
\* أهداف سرعة التفاعل

- ١- التفاعلات الكيميائية السريعة
- ٢- التفاعلات الكيميائية المتوسطة
- ٣- التفاعلات الكيميائية البطيئة

\* أهداف التفاعلات الحركية

- ١- التفاعلات المتجانسة: وحدثت في طور واحد فقط.
- ٢- التفاعلات غير المتجانسة: وحدثت بأكثر من طور.
- ٣- التفاعلات المساعدة: وحدثت بوجود العامل المساعد.

\* سرعة التفاعل:- تعرف على أنها التغير الكامل بتراكيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة مع الزمن وتقاس بـ (مولار / ثانية).

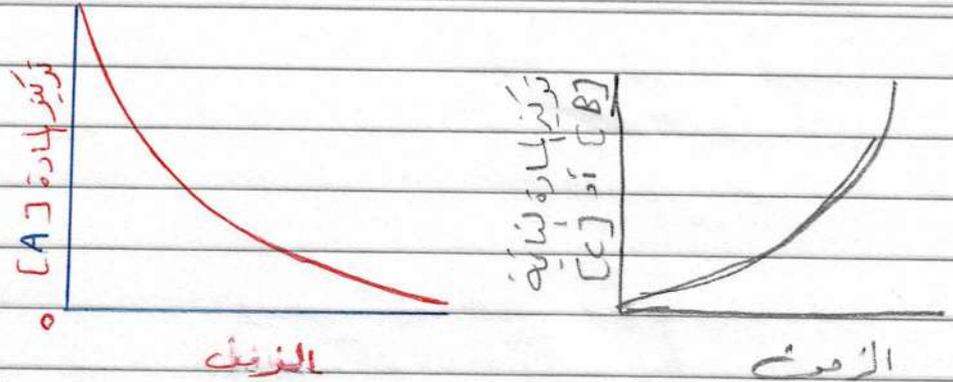


$$\frac{d[A]}{dt} = \text{سرعة } [A]$$

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

$$\frac{d[C]}{dt} = \text{سرعة } [C]$$

من المعادلات أعلاه نلاحظ أنه، كلما قلت سرعة [A] تتقلص لتعطي النتائج [B] و [C] مع مرور الزمن تتكون مادة [A] يقل بينما تراكيز المواد [B] و [C] تزداد مع كل موضع بالتالي:-



وعليه فإن سرعة التفاعل تقاس بواسطة التغير في تركيز المواد المتفاعلة مع التغير في الزمن وكما وضع في المعادلة أدناه:

$$\text{السرعة} \propto [A]^n$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

حيث:

- n: - تمثل رتبة التفاعل .
- k: - تمثل ثابت السرعة .

\* ثابت السرعة (k)

يعتبر بمثابة مقياس لسرعة التفاعل عند درجة حرارة معينة وتقدم وحدات ثابت سرعة في رتبة التفاعل .  
لذا يمكن كتابة معادلات ووحدات ثابت السرعة بصورة عامة:

$$[ k = (\text{التركيز})^{1-n} \cdot \text{time}^{-1} ]$$

الرتبة	القانون $(\text{التركيز})^{1-n} \cdot \text{time}^{-1}$	وحدات ثابت السرعة
0	$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-0} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$
2	$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
3	$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Order and molecularity of reaction \* مرتبة وجزيئية التفاعل :-

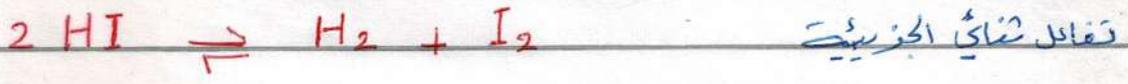
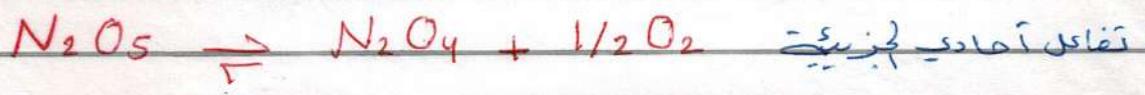
رتبة التفاعل :- تعرف على أنها الأس الذي ترفع له تراكيز المواد المتفاعلة في التفاعل عند فترة زمنية معينة.



$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

جزيئية التفاعل :- هي عدد الجزيئات المتلفة المشاركة في التفاعل ولا يمكن تحديدها عالمياً يتم معرفتها بطبيعة الجزيئات التي تشارك فيها التفاعل الكيميائي.

حيث تسمى التفاعلات التي تشارك فيها جزيئية واحدة فقط بالتفاعلات أحادية الجزيئية (Unimolecular Reactions) والتفاعل الذي تشارك فيه جزيئتان فيهما بالتفاعل ثنائي الجزيئية (Bimolecular Reactions) ويكون التفاعل ثلاثي الجزيئية إذا شارك فيه ثلاث جزيئات ويسمى (Trimolecular Reactions).



في المعادلات الكيميائية أعلاه نستنتج بأنه مرتبة التفاعل تكون مساوية إلى جزيئية التفاعل.

ولكن هناك تفاعلات لا تتساوى فيها مرتبة التفاعل مع جزيئية التفاعل وصفاً ذلك التفاعلات التي تشارك فيها المذيب مثل (الماء) والذي لا يتأثر بتركيزه اعالي مقارنة بتركيز المواد المتفاعلة الاضري:



حيث أظهرت التجارب العملية بأن لتفاعل ذو مرتبة آحادية بالرغم من أنه ثنائي جزيئية .

وفي تفاعلات أخرى ، تكون مرتبة التفاعل ذات عدد كسري كما في التفاعل التالي:



بالإضافة إلى تفاعلات أخرى تكون فيها مرتبة التفاعل مساوية إلى صفر وصفا يتبين الاختلاف عن جزيئية التفاعل التي لا يمكن أن تكون مساوية إلى كسر أو صفر وهذا مختلف جزيئية التفاعل عن مرتبة التفاعل في الكثير من التفاعلات الكيميائية .

### \* تفاعلات بالمرتبة الصفرية (Zero order reactions)

في هذا النوع من التفاعلات لا تعتمد سرعة التفاعل على تركيز أو تركيز المواد المتفاعلة ، ولكنها تعتمد على عوامل أخرى كإمتصاص مقدار من الضوء أو تركيز العامل المساعد ( المحفز ) لذلك يعبر عن سرعة هذا النوع من التفاعلات بما يلي:

$$\frac{d.x}{dt} = K_0$$

حيث :-

- \* تركيز المادة الناتجة بعد مرور فترة زمنية قدرها (dt)
- \*  $K_0$  = ثابت سرعة التفاعل (  $\text{Mol. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ) .

### \* خواص تفاعلات بالمرتبة الصفرية :-

- 1- سرعة التفاعل تكون كمية ثابتة لا تتغير مع الزحف .
- 2- سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة أو أي عبارة أخرى لها كان تركيزها .
- 3- رتبة التفاعل لا تساوي جزيئية التفاعل في معادلة التفاعل الكيميائي .

\* أمثلة على تفاعلات المرتبة الصفرية

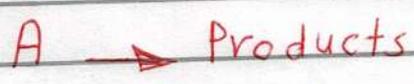
1- تفلك الأورنيا عند درجات حرارة عالية بوجود فلز بلولبيديوم كعامل مساعد.



2- تحلل يوديد الهيدروجين على سطح كل فلزات الذهب وبلولبيديوم.



\* قانون سرعة لتفاعلات إصفرية



عند $t = 0$	$a$	$0$
عند $t = t$	$C = a - x$	$x$

أذا فرضنا بأن تركيز المادة المتفاعلة الابتدائي  $[A]_0 = (a)$  قبل بدء التفاعل وتركيز المادة الناتجة يساوي  $(x)$  ولكن

عند زمن معين  $(t)$  يصبح تركيز المادة المتفاعلة  $[A]_t = (C)$  وتركيز المادة الناتجة  $(x)$ . وصول تركيز المادة المتفاعلة  $(A)$  لـ  $0$  إذاً فإن المتبقى منه المادة المتفاعلة يكون  $(C = a - x)$

سرعة التفاعل بدلالة المادة المتفاعلة

$$-\frac{dc}{dt} = kC^0 = k \quad (1)$$

لأنه سرعة التفاعل كمية ثابتة لا تتغير مع الزمن ولاتعتمد على تركيز المادة المتفاعلة

سرعة التفاعل بدلالة المادة الناتجة

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^0 = k \quad (2)$$

بتكامل المعادلة (1)

عند $t = 0$	$C = a$
$t = t$	$C = C$

$$-\int_a^C dc = \int_0^t k \cdot dt$$

✓

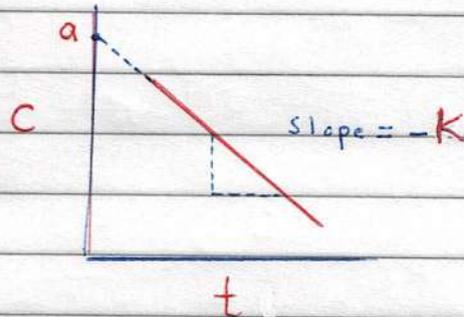
$$-(c-a) = k(t-o)$$

$$a-c = kt \quad \text{--- (3)}, \quad k = \frac{a-c}{t} \quad \text{--- (4)}$$

ولغرض حساب الميل والقطع علينا إعادة ترتيب المعادلتين (3) بالشكل التالي:-

$$C = -kt + a \quad \text{--- (5)}$$

لذا عند رسم العلاقة البيانية بين (C) و (t) من المعادلة (5) نحصل على خط مستقيم ميله سالب (-k) والقطع سادس (a).



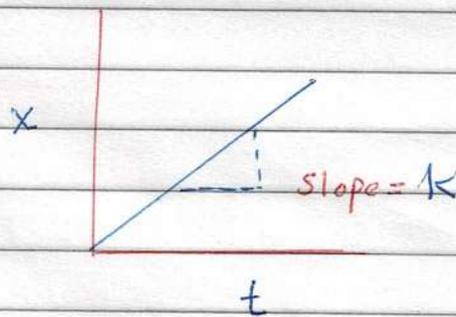
كذلك علينا إيجاد علاقة بين تركيز المادة المنتجة مع الزمن وذلك بالتعويض عن قيمة (C=a-X) في المعادلة (5) ونحياي.

$$a-X = -kt + a$$

$$\cancel{a} - \cancel{a} = X - kt$$

$$X = kt \quad \text{--- (6)}$$

عند رسم علاقة بيانية بين تركيز المادة المنتجة (X) مقابل (t) نحصل على خط مستقيم ميله (K).



\* فترة عمر النصف ( $t_{1/2}$ ) لتفاعلات المرتبة الصفرية

فترة عمر النصف :- وهو مصطلح شائع في الكيمياء الاتحامية ويعرف بم أنه الزمن اللازم لتفاعل أو تقلص نصف كمية المادة الداخلة في التفاعل ويعبر عنه بالزمن ( $t_{1/2}$ ).

يمكن حساب قيمة ( $t_{1/2}$ ) بالاعتماد على المعادلة (3).

$$a - c = k t \quad (3)$$

$$t = \frac{1}{2} \Rightarrow c = \frac{a}{2}$$

$$a - \frac{a}{2} = k t_{1/2} \Rightarrow \frac{2a - a}{2} = k t_{1/2}$$

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

$$\therefore t_{1/2} = \frac{a}{2k} \quad (7)$$

\* مثال :- من البيانات التالية بين أن التفاعل من المرتبة صفر، ثم أجب  
سما ثابت سرعة التفاعل وعمر النصف للتفاعل.

Time (s)	0	10	20	30
Conc. (mol/L)	0.035	0.027	0.019	0.011

\* اكل :-

في تفاعلات المرتبة صفر يتغير تركيز المواد المتفاعلة بصورة خطية، أي أن معدل سرعة التفاعل لا يتناقص مع الزمن.

$$a - c = k t$$

لذا نلاحظ بأن الفرق بالتركيز بين لحظتي الزمن (0) والزمن (10) يساوي (0.008) مولاري، والفرق بالتركيز بين لحظتي الزمن (10) والزمن (20) يساوي (0.008) مولاري أي أن التفاعل من المرتبة صفر.

$$a = 0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c = 0.027 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad k = 0.019 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c = 0.011$$

9 //

$$K_1 = \frac{a - C_1}{t_1} \Rightarrow K_1 = \frac{0.035 - 0.027}{10}$$

$$K_1 = 0.0008 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_2 = \frac{a - C_2}{t_2} \Rightarrow K_2 = \frac{0.035 - 0.019}{20}$$

$$K_2 = 0.0008 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_3 = \frac{0.035 - 0.011}{30} = \frac{0.024}{30} = 0.0008 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\therefore K_1 = K_2 = K_3 = K_0$  وهذا يعني أن سرعة ثابتة  
السرعة لأن سرعة التغير بالتركيب  
لذلك ثابت التفاعل من حيث السرعة

$$(2) \quad t_{1/2} = \frac{a}{2K_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.035}{2 \times 0.0008} = \frac{0.035}{0.0016}$$

$$t_{1/2} = 21.78 \text{ sec}$$