محاضرات

في

الكيمياء الفيزيائية

Chemical kinetics

المحاضرة((الأولى))

أستاذة المادة

د. شهباء فياض بديوي

الكيمياء الفيزيائية

Chemical kinetics

الكيمياء الحركية Chemical kinetics:

هي فرع من فروع علم الكيمياء يدرس نقطتين أساسيتين هما:

1. سرعة التفاعلات الكيميائية وجميع العوامل المؤثرة عليها مثل (التركيز – الضغط – درجة الحرارة – عوامل مساعدة ..... الخ)

Rate of chemical reaction

2. الية التفاعلات الكيميائية Mechanism of chemical Reaction:

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

Rate السرعة ويرمز لها بـ R هو تغير دالة ما في وحدة الزمن (بشكل عام) مثلا: سيارة تقطع 60 كيلو متر في الساعة (هنا الدالة عبارة عن المسافة).

تعريف السرعة في الفيزياء: سرعة اتجاهية $\rightarrow$

هي كمية متجهة أو اتجاهية (Vector quantity)

في الكيمياء: متفاعلات $\xrightarrow{\text{تعطي}}$ نواتج أي إن السرعة عددية Scale quantity

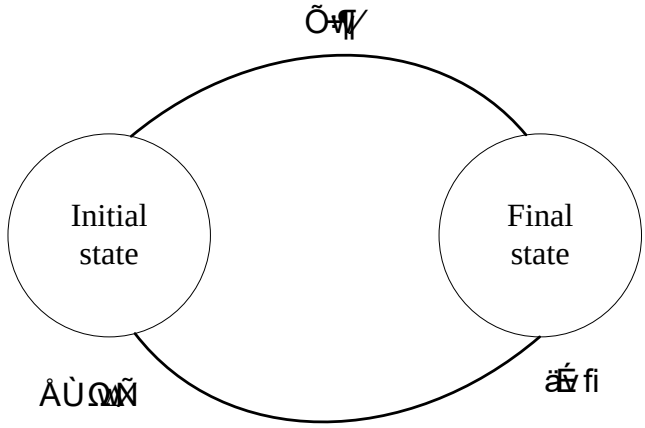
أهمية دراستنا لموضوع الكيمياء الحركية:

1. ان دراسة سرعة التفاعلات الكيميائية يعني القدرة على السيطرة عليها بدراسة العوامل المؤثرة عليها (العوامل التي تزيد أو تقلل السرعة) ومعرفة أيهما يفضل سرعة بطيئة أو معتدلة.
2. إلية التفاعلات أو الميكانيكية، بدراستنا لإلية التفاعلات الكيميائية تعرف عدد الخطوات التي يمر بها التفاعل أي عدد الخطوات الحقيقية التي يمر بها التفاعل وبالتالي نستطيع إن نعرف موقع ومكان الخلل وبالتالي معالجته.

سؤال/ ما هو الفرق بين الكيمياء الحركية والثرموديناميك؟

الثرموديناميك يدرس الحالة الابتدائية للنظام والحالة النهائية للنظام وليس له علاقة كيف تتحول المادة من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية مثلا: أي انه يهتم بالتوازن.

$$\Delta H = Hf - Hi$$



أما الكيمياء الحركية تدرس كيف يتم الانتقال من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية حيث إنها تختص بالزمن (Time) وبالسرعة حيث إن الكيمياء الحركية تختص بدراسة الخطوات التي يمر بها التفاعل فهي تخبرنا عن.

1. الزمن الذي تحتاجه المتفاعلات للانتقال من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية يعني السرعة.

2. ما هي الخطوات (إلية) التي ينتقل بها النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية.

دراسة الحركية يتطلب:

معرفة نوع التفاعل حيث تقسم المتفاعلات إلى:

1. التفاعلات المتجانسة Homogeneous Reaction: يعني ان المواد المتفاعلات والناتجة في طور واحد مثلا غازي أو محلول أو صلب

$$H_2(g)+I_2(g)\rightarrow 2HI(g)$$
$$CH_3COOC_2H_{5(\ell)}+H_2O(\ell)\rightarrow CH_3COOH(l)+C_2H_5OH(\ell)$$

2. التفاعلات غير متجانسة Heterogeneous Reaction: تكون المواد المتفاعلة والناتجة في أطوار مختلفة

$$Zn(s) + 2Hcl(aq) \rightarrow Zncl_2(s) + H_2(g)$$

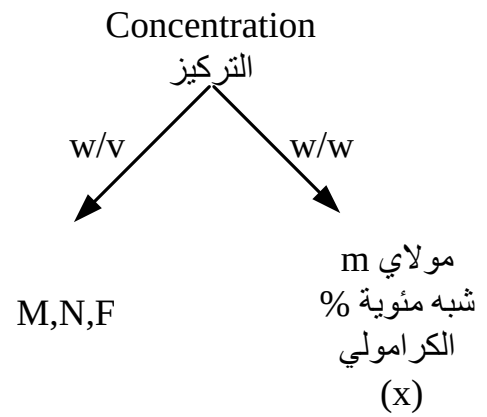
وإذا كان العامل المساعد مثلا مادة صلبة في تفاعل كله سوئل يكون غير متجانس

*سرعة التفاعل الكيميائي (R) Rate of chemical reaction

$$\underset{R}{\text{Reactants}} \rightarrow \underset{P}{\text{Products}}$$

تعريف السرعة هي تغير دالة ما في وحدة الزمن وسوف تختار التركيز Concentration كدالة.

المولالية هي عدد المولات من مذاب في ألف كيلوغرام من المذيب



التركيز المولاري Molar Concentration M:

هو عدد المولات من المذاب في لتر من المحلول. وحداته $0.1M\ mole\ L^{-1}$

*للتعبير عن المولارية تستخدم [ ] يعني التركيز المولاري لـ ؟؟؟

∴ السرعة عبارة عن مقدار التغيير في التركيز في وحدة الزمن (أي وحدة للزمن)

((ثا – دقيقة – ساعة – يوم – سنة – قرن))

تعريف السرعة نسبة إلى المواد المتفاعلة.

السرعة: مقدار النقصان في تراكيز المواد المتفاعلة (R) في وحدة الزمن أما بالنسبة للمواد الناتجة: مقدار الزيادة في تراكيز المواد الناتجة p في وحدة الزمن.

س/ ماذا تستخدم في الكيمياء الحركية أنظمة مغلقة أم مفتوحة ؟

الجواب/ لعدم فقدان تركيز المادة بسبب التبادل تستخدم أنظمة مغلقة حيث إن مقدار النقصان أو الزيادة يأتي كدالة لحدوث التفاعل.

(مقدار التغير في رياضيات) يرمز له Δ.

السرعة بشكل عام في الكيمياء هي تغير التركيز على تغير الزمن.

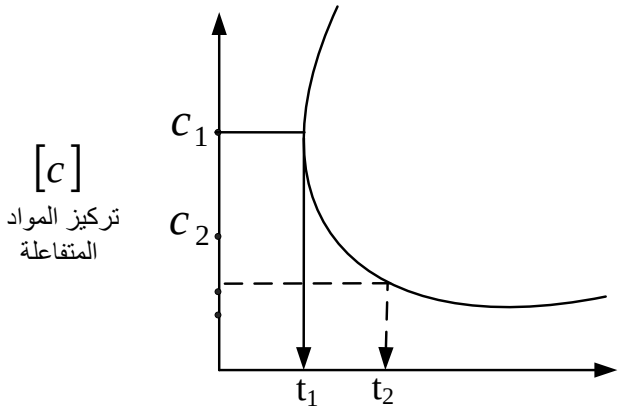
$$\therefore R = \frac{\Delta[\ ]}{\Delta t}$$

بدالة المتفاعلات $R_R = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$

بدلالة النواتج $R_R = +\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$

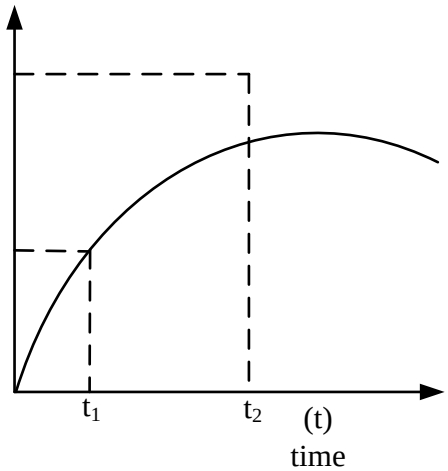
الشكل الناتج لتناقص تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن

$$-\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{\overset{C_2}{[R_2]} - \overset{C_1}{[R_1]}}{t_2 - t_1} = Rate$$



*الإشارة السالبة في القانون تعني هنا تناقص التركيز للمواد المتفاعلة في وحدة الزمن أما السرعة فهي قيمة موجبة.

$$R_P = +\frac{\Delta P}{\Delta t}$$
$$= +\frac{[P_2]-[P_1]}{t_2 - t_1}$$



الإشارة الموجبة تعني إن التركيز للمواد الناتجة يزداد بمرور الزمن Unit of R وحدة سرعة التفاعل (R) هي $mole\ .\ L^{-1}.t^{-1}$ مول لتر$^{-1}$ – زمن$^{-1}$.

لنأخذ المثال التالي

$$2A + B \rightarrow 3C$$

فعندما نريد التعبير عن السرعة بدلالة إحدى المكونات للتفاعل ما علينا إلى النظر إلى القانون إذا كان متفاعل يسبق بسالب وإذا كان ناتج يسبق بموجب.

$$R_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$
$$R_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$
$$R_C = +\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

عند التعبير عن السرعة بدلالة Δ أما موجبة أو سالبة.

السرعة العامة $-\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=-\frac{1}{1}\frac{\Delta[B]}{\Delta t}=+\frac{1}{3}\frac{[C]}{\Delta t}$

السرعة العامة للتفاعل: هي السرعة بدلالة مول واحد من أي مكون وليكن (J)

$R=\frac{1}{\upsilon}\frac{\Delta[J]}{\Delta t}$ يمثل القيمة الجبرية لعدد المولات للمكون (J) في المعادلة الموزونة

مثال: احسب السرعة العامة لتفاعل $2A+B\rightarrow 3C$ إذا علمت أن $[A]$ في الدقيقة الخامسة M0.1 وفي الدقيقة 15 يساوي 0.01 احسب السرعة بدلالة كل من C,B؟

$$R_A=-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=-\frac{[A_2]-[A_1]}{t_2-t_2}$$

$$R_A=-\frac{(0.01-0.1)mol.L^{-1}}{15-5\min}$$

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

$$=\frac{1}{2}R_A$$

$$=\frac{1}{2}*9*10^{-3}mole.L^{-1}.\min^{-1}$$

$$4.5*10^{-3}$$

$$\frac{1}{\upsilon}R_A=\frac{1}{\upsilon}R_C$$

$$\frac{1}{2}R_A=\frac{1}{3}R_C$$

$$\therefore R_C=3\times\frac{1}{2}\times 9*10^{-3}=13.8\times 10^{-3}=0.0135$$

السرعة العامة يمكن الاستفادة منها بأنها تساوي سرعة أي مكون مضروبة في عدد المولات لذلك المكون في المعادلة الموزونة.

مثال: احسب مقدار الناتج في الامونيا NH_3 في 10 دقائق إذا علمت إن السرعة بدلالة استهلاك N_2 تساوي 2×10^{-3} مول. لتر$^{-1}$.ثانية$^{-1}$.

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$$

السرعة العامة $2\times10^{-3} mol.L^{-1}.s^{-1} = N_2$

السرعة بدلالة الامونيا = 2× السرعة العامة

$$4\times10^{-3} mole\ L^{-1}.s^{-1}$$

$$R_{NH_3} = +\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

$$= +\frac{[NH_3]_2 - [NH_3]_1}{t_2 - t_2\Delta t}$$

$$4\times10^{-3} Ms^{-1} = \frac{[NH_3]_2 - zero}{10\times60s}$$

$$[NH_3]_2 = 4\times10^{-3}\times600$$

$$= 2.4M$$

قانون فعل الكتلة Law of Mass action

الذي ينص بأن سرعة التفاعل تتناسب تناسباً طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة مرفوعاً للأس معينة.

$$A + B + C \rightarrow \Pr oduets.....(1)$$

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

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

Rate سرعة التفاعل = $\frac{\text{مقدار التغير في التركيز}}{\text{مقدار التغير بالزمن}}$

$[C],[B],[A]$ هي التراكيز المولارية لكل من A وB وC على التوالي ووحدة التركيز مول/لتر

α مرتبة التفاعل A

β مرتبة التفاعل B

γ مرتبة التفاعل C

K ثابتة سرعة التفاعل Rate constant

Reactant order مرتبة التفاعل

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

حيث n يسمى مرتبة التفاعل reaction order

$$Rate = k[A]^1[B]^1[C]^1$$

ما هي مرتبة التفاعل A واحد لان α أصبحت 1

ما هي مرتبة المتفاعل B واحد لان β أصبحت 1

ما هي مرتبة المتفاعل γ لان أصبحت 1

∴ المرتبة العامة للتفاعل = n = 3

Third – Order reaction

$$Rate = k[A]^2[B]^1$$

مرتبة المتفاعل A=2

مرتبة المتفاعل B= 1

مرتبة المتفاعل C= صفر

∴التفاعل من المرتبة الثالثة n=3

Third – Order reaction

مثال على ذلك هذا التفاعل

$$2No + o_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$Rate = k[No]^2[O_2]$$

$$Rate = k[A][B]$$

مرتبة A=1

مرتبة B=1

المرتبة العامة = C Second order Reaction

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \qquad Rate = K[H_2][I_2]$$

مرتبة التفاعل A = C

مرتبة التفاعل = ثابتة $Rate = k[A]^2$

مرتبة التفاعل A= $Rate = k[A]$ 1

التفاعل من المرتبة الأولى First – order Reaction

مثال:

$$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_2 + 3O_2$$
$$Rate = k[N_2O_5]$$
$$Rate = k$$

يعني مرتبة صغيرة

Zero – order Reaction

ملاحظة: مرتبة التفاعل (n) لا تعتمد على عدد مولات المواد المتفاعلة في المعادلة الموزونة تعني (α,β,γ) ليس لها علاقة بعدد المولات وإنما تستنبط بالتجربة.

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \qquad Rate = k[H_2][I_2]$$

n=2 التجربة التي تدلنا على ذلك

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr \qquad Rate = k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$n = \frac{3}{2}$$

$$Co + Cl_2 \rightarrow CoCl_2$$

$$Rate = k[Co][Cl_2]^{\frac{1}{2}} \qquad n = \frac{3}{2}$$

$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{pt} C_2H_6 \qquad Rate = k[H_2]^{\frac{1}{2}}$$

تعريف مهم جزيئية التفاعل Reaction molecularity

تعريف بأنها مجموع عدد المولات للجزيئات أو الايونات أو الذرات في التفاعل الموزون تستنبط من المعادلة الموزونة نظرياً)

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

$$Rate = k[N_2O_5]$$

ما هي جزيئية التفاعل ؟ تفاعل أحادية الجزيئية

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \quad Rate = K[A_2][I_2]$$

ما هي جزئية التفاعل؟ ثنائية الجزيئية وثنائي المرتبة

$$Co + Cl_2 \rightarrow CoCl_2 \quad Rate = K[Co]^1[Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

ثنائي الجزيئية أما المرتبة فهي المرتبة $\frac{3}{4}$

$$2NO + Br_2 \rightarrow CoCl_2 \qquad Rate = k[No]^2[Br_2]^1$$

مرتبة التفاعل = 3

جريئة التفاعل ثنائية الجريئة

ملاحظة: n تعني مرتبة التفاعل تأخذ الأرقام (صفر، $\frac{1}{2}$, 1, 1.5, 2, $\frac{5}{2}$, 3) جميع التفاعلات التي تأخذ هذه المراتب السبعة وتتبع قانون سرعة التفاعل (المعادلة رقم 3) تسمى بالتفاعلات البسيطة (لماذا) لان لها مرتبة تفاعل من صفر إلى 3 وتتبع القانون . $\text{Rate} = \text{K}[\text{A}]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$

الفرق بين المرتبة والجزئية

1. المرتبة تستنبط تجريبياً أي عمليا والجزئية تحسب نظرياً من المعادلة الموزونة.
2. الجزئية لا يمكن أن تأخذ القيمة صفر أو اكسر إنما أعداد صحيحة فقط.

** المرتبة الكاذبة pseudo order.

مثال: $CH_3COOC_2H_5 + H_2O + H^+ \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$.

سؤال: ما هي جزئية هذا التفاعل؟ ثلاثي الجزئية .Termolecular RS

هل يمكن أن يحدث هذا التفاعل بدون وجود الأستر ؟ كلا

هل يمكن أن يحدث هذا التفاعل بدون وجود الماء؟ كلا

هل يمكن أن يحدث هذا التفاعل بدون وجود العامل المساعد؟ كلا

كمية ثابتة *كمية ثابتة=كمية ثابتة

$$\therefore Rate = K[CH_3COOC_2H_5][H_2O][H^+]$$

هذا التفاعل يجبر على اخذ مرتبة ليست مرتبه الحقيقية يسمى تفاعل منتحل مرتبة كاذبة.

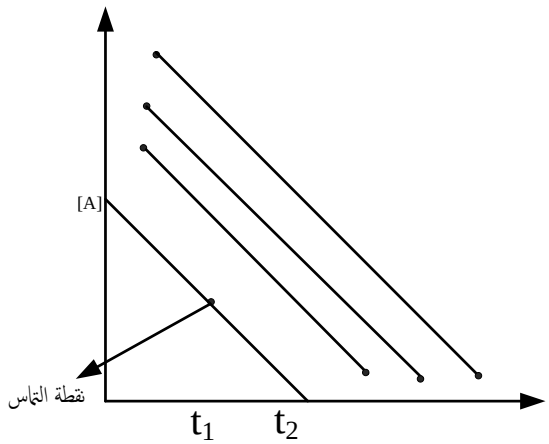
المرتبة الكاذبة هي المرتبة التي ينتحلها التفاعل عن طريق إجباره اخذ مرتبة غير المرتبة التي هي تكون حقيقية أو تفاعل معقد هذا التفاعل مرتبه أولى (وهمية).

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

$$nA \rightarrow P$$

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

السرعة بدلالة (A)



(أي لا تستطيع معرفة موقع A وt إطلاقا إلا باستخدام المجهر)

ملاحظة: مقدار التغير السرعة في نقطة التماس مقدار متناهي في الصخر. رياضياً عند التعبير عن هذا المقدار المتناهي بالصغر لا نستطيع أن نستخدم (Δ) لأنها تعني تغيير محسوس ويمكن نستخدم (d).

Δ للتعبير المحسوس.

d للتعبير المتناهي.

∴بدلالة A في نقطة التماس هي $-\frac{\partial[A]}{\partial t}$ هذا التعبير (مشتقة).

المعادلة التفاضلية للسرعة أو قانون السرعة التفاضلية

$$RateA = -\frac{\partial[A]}{\partial t}$$

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = Kn[A]^n .....(7)$$

السرعة بدالة (A) تساوي ثابت سرعة التفاعل Kn في تركيز A مرفوعاً لقوى معينة (n) وهي مرتبة التفاعل.

(a) التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة في الزمن t=0

(x) هو التركيز المادة الناتجة في الزمن t=t

(a-x) هو تركيز المادة المتبقية من المادة المتفاعلة في الزمن t=t

ستصبح المعادلة (7) بدلالة (x) على الصورة التالية.

المعادلة التفاضلية للسرعة بدلالة المواد المتبقية

$$\frac{d\times}{dt} = Kn(a-\times)^n \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

قانون السرعة لتفاعل من المرتبة الصفرية:

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

قانون السرعة للتفاعل من المرتبة الأولى

$$\frac{dx}{dt} = K1[a-x]^1$$

قانون السرعة لتفاعل المرتبة الثانية

$$\frac{dx}{dt} = K_2[a-x]^2$$