الكيمياء الحركية

تهتم الكيمياء الحركية بدراسة سرعة تحول المادة نتيجة لتفاعل معين كعملية الاحتراق وعملية الانحلال الاشعاعي للنظائر وسائر التفاعلات الكيميائية او تحول المادة فيزيائيا من طور الى الى اخر كتحول صفة الكرافيت للكاربون الى الالماس

وتختلف التفاعلات الكيميائية في سرعة حدوثها إلى :-

* تفاعلات تتم في وقت قصير جدا مثل الألعاب النارية
* تفاعلات ذات معدل بطيء نسبيا مثل تفاعل الزيوت مع الصودا الكاوية
* تفاعلات بطيئة جدا جدا قد تحتاج لعدة شهور أو مئات السنين مثل التفاعلات إلى تحدث في باطن الأرض لتكوين النفط

**سرعة التفاعلات الكيمائية:** هي التغير في كميات "تركيز" المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في وحدة الزمن وتقاس سرعة التفاعل عمليا بمعدل اختفاء إحدى المواد المتفاعلة أو معدل ظهور إحدى المواد الناتجة

A 🡪 B

ويعبر عنها رياضيا:

-d[A]/dt=[A]0-[A]/t2-t1 = A سرعة تفاعل او انحلال

وهي تاخذ قيمة سالبة لان المواد المتفاعلة دائما في حالة تناقص مع الزمن حيث [A]0 التركيز قبل التفاعل و [A] التركيز بعد فترة من الزمن t اما في حالة النواتج فتاخذ قيمة موجبة لانها في حالة تزايد

+d[B]/dt=Bسرعة تكون

عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول كبريتات النحاس الأزرق يتكون كبريتات صوديوم عديمة اللون وراسب ازرق من هيدروكسيد النحاس وتقاس سرعة هذا التفاعل بمعدل اختفاء لون كبريتات النحاس أو معدل ظهور الراسب

**العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الكيميائي**

1. طبيعة المواد الداخلة في التفاعل (المتفاعلات)
2. تركيز المواد الداخلة في التفاعل (المتفاعلات)
3. درجة حرارة التفاعل
4. المواد الحافزة

**أولا :- طبيعة المتفاعلات**

ويقصد بها:

1. نوع الترابط في المواد المتفاعلة

المركبات التساهمية تكون بطيئة في تفاعلاتها لأنها لا تتفكك أيونيا وتكون التفاعلات بين جزيئات المركبات التساهمية بطيئة

المركبات الأيونية تكون سريعة في تفاعلاتها لأنها تتفكك أيونيا ويكون التفاعل بين الايونات وبعضها مثل تفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة حيث يتفكك كل مركب منها إلى ايوناته ويتم التفاعل بين الايونات



1. مساحة المادة المعرضة للتفاعل

اكتشف تأثير مساحة السطح على سرعة التفاعل الكيميائي

* عند وضع حمض الهيدروكلوريك في كأسان ووضع في الأول قطع حديد وفي الأخري برادة حديد نلاحظ أن معدل تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع برادة الحديد أسرع لزيادة مساحة السطح المعرض للتفاعل لذلك ينتهي التفاعل في حالة المسحوق في وقت أقل من قطعة الحديد.



نستنتج إن سرعة التفاعل الكيمائي تزداد بزيادة مساحة السطح المعرض له

**ثانيا:- تركيز المواد الداخلة في التفاعل**

زيادة تركيز المواد المتفاعلة الذي يجعل عدد التصادمات بين الجزيئات أكثر وبالتالي تصبح سرعة التفاعل اكبر. عند وضع سلك ألومنيوم مشتعل في أكسجين الهواء الجوي ووضع سلك ألومنيوم مشتعل في دورق به أكسجين نقي نلاحظ أن احتراق سلك الألومنيوم في الأكسجين النقي (تركيز كبير) أسرع من إحتراق سلك الألومنيوم في أكسجين الهواء الجوي (تركيز أقل).

عند وضع قطعة ماغنسيوم في أنبوبة بها حمض هيدروكلوريك مركز و وضع قطعة ماغنسيوم في أنبوبة بها حمض هيدروكلوريك مخفف نلاحظ حدوث فوران في الأنبوبة التي تحتوي علي الحمض المركز أعلى من الأنبوبة الأخري.

**ثالثا :- درجة حرارة التفاعل**

هو زيادة درجة الحرارة التي تجعل عدد التصادم بين الجزيئات أكثر وبالتالى تصبح سرعة التفاعل اكبر فمعظم التفاعلات الكيميائية تزداد سرعتها بارتفاع درجة الحرارة حيث يفسد الطعام غير المجمد سريعا بسبب التفاعلات الكيميائية التي تحدثها البكتريا وتبريد الطعام يبطئ سرعة تلك التفاعلات.

عند طهي الطعام نزيد من درجة الحرارة فتزداد سرعة التفاعلات التي تتم لطهي الطعام.

فوران قرص الفوار في الماء يعتبر نوع من أنواع التفاعلات الكيميائية التي تزداد سرعته بزيادة درجة الحرارة.

**رابعا :- العوامل الحفازة**

العامـل الحفـاز: مادة تزيد من معدل التفاعل الكيميائي ولا يمكن تشترك فيه ولا تتغير واغلب العوامل المساعدة التي تزيد سرعة التفاعل يسمى حفزا موجبا وبعضها يقلل من سرعة التفاعل ويسمى حفزا سالبا

بعض خواص العامل المساعد :-

1. يغير من سرعة التفاعل، ولكنه لا يؤثر على بدء أو إيقاف التفاعل.
2. لا يحدث له أي تغيير كيميائي أو نقص في الكتلة قبل وبعد التفاعل
3. لكنه يرتبط أثناء التفاعل بالمواد المتفاعلة، ثم ينفصل عنها بسرعة لتكوين النواتج في نهاية التفاعل.
4. لكل عامل حفاز درجة حرارة مناسبة تكون عندها كفاءته أكبر ما يمكن.
5. غالباً ما تكفي كمية صغيرة من العامل الحفاز لاتمام التفاعل.

نشاط (1) اكتشف تفكك فوق أكسيد الهيدروجين

عند وضع 30 مللي من فوق أكسيد الهيدروجين في أنبوبتين ووضع القليل من فوق أكسيد المنجنيز (عامل حفاز) في أحد الأنبوبتين نلاحظ زيادة سرعة التفاعل في الأنبوبة التي بها عامل حفاز ونستدل منه علي زيادة توهج عود الثقاب.

نستنج ثاني أكسيد المنجنيز يعمل على زيادة سرعة تفكك فوق أكسيد الهيدروجين

نشاط (2) اكتشف تأثير الإنزيمات على سرعة التفاعل الكيميائي

الإنزيمات الموجودة في أجسام الكائنات الحية (تسبه العامل المساعد) تعمل علي زيادة سرعة التفاعلات الكيميائية بها.

عند وضع قطعة بطاطا في كأس زجاجي به فوق أكسيد الهيدروجين تتصاعد فقاعات بنسبة كبيرة بسبب وجود إنزيم الأوكسيديز الذي تفرزه البطاطا.انزيم الاوكسيديز في البطاطا يعمل على زيادة سرعة تفكك فوق أكسيد الهيدروجين

**معدل سرعة التفاعل**



ΔC معدل التغير في التركيز المولاري (mol.l-1)

Δt معدل التغير في الزمن الثانية (sec) وحدة السرعة هي:mol .l-1.s-1

**وللتفاعل التالي:**

2N2O5 (g) → 4NO2(g) +O2 (g)







**منحنيات تغير التركيز للمتفاعلات والنواتج مع الزمن**

**التفاعل الأفتراضي الاتي:**

A → B

نلاحظ ان كلما زاد زمن التفاعل فان المتفاعلات تتناقص في حين النواتج تتزايد

**التركيزc**

**t الزمن**

[A]

[B]

**قانون سرعة التفاعل**

العلاقة بين معدل سرعة التفاعل والتركيز (**علاقة طردية بين تركيز المتفاعلات ومعدل السرعة** )

السرعة

التركيز

وللتفاعل العام الاتي : aA + bB → cC

فان قانون سرعة التفاعل هو:

**Rate α [A]x [B]y**

**k [A]x [B]y = Rate**

[ ] التركيز المولاري لكل مادة متفاعلة y, x رتبة التفاعل بالنسبة للمادة A , وللمادة B على التوالي , ومجموع رتب التفاعل للمواد يساوي رتبة التفاعل الكلية (n)

**n = x + y**

**k ثابت معدل سرعة التفاعل** تعتمد قيمته على درجة الحرارة وعلى الطريقة التي يعبر بها عن المعدل .

**وحدات kتعتمد على قيمة رتبة التفاعل الكلية ووحداته العامة هي (mol .L-1) 1- n . s-1**  وتمثل n رتبة التفاعل الكلية وتعرف على انها اعتمادية سرعة التفاعل على التركيز.

**حساب قانون سرعة التفاعل**

تعيين قيم رتب التفاعل لكل مادة متفاعلة في قانون سرعة التفاعل .

1. تفاعل من الرتبة صفر ( معدل الزيادة في سرعة التفاعل لا تعتمد على التركيز سواء في التركيز الواطئ او العالي فان السرعة تكون نفسها ) وتكون التفاعلات الضوئية من هذا النوع كما في تفاعل الهيدروجين والكلور لتكوين حامض الهيدروكلوريك بوجود الضوء كعامل محفز

Rate(dX/dt) α X

dX/dt= K X

وبالتكامل ينتج X=K t

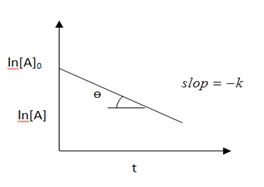
ويمكن رسم المعادلة

حيث X يمثل تركيز المادة الناتجة

1. التفاعل من **الرتبة الأولى**(**معدل الزيادة في السرعة يساوي معدل الزيادة في التركيز** )

**قانون السرعة لتفاعل من الرتبة الأولى**

وللتفاعل الافتراضي: A → B





او

****



 التركيز الأبتدائي للمادة A عند الزمن t = 0 و [A]tتركيز المادة Aبعد مرور زمن معين مقداره t وk ثابت المعدل t الزمن بوحدة الثانية .

**وفي الطور الغازي :**



الضغط الجزئي الابتدائي للغازA عند الزمن t = 0 و الضغط الجزئي للغازA بعد مرور فترة من الزمن مقدارها t

**فترة عمر النصف(t½)**

الزمن اللازم حتى ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأولية، ولتفاعل من الرتبة الأولى لمادة متفاعلة تركيزها الابتدائي 

t=t½







نلاحظ أن t½لا يتعلق بالتركيز البدائي وهذا لا يوجد إلا في حالة الرتبة = 1.

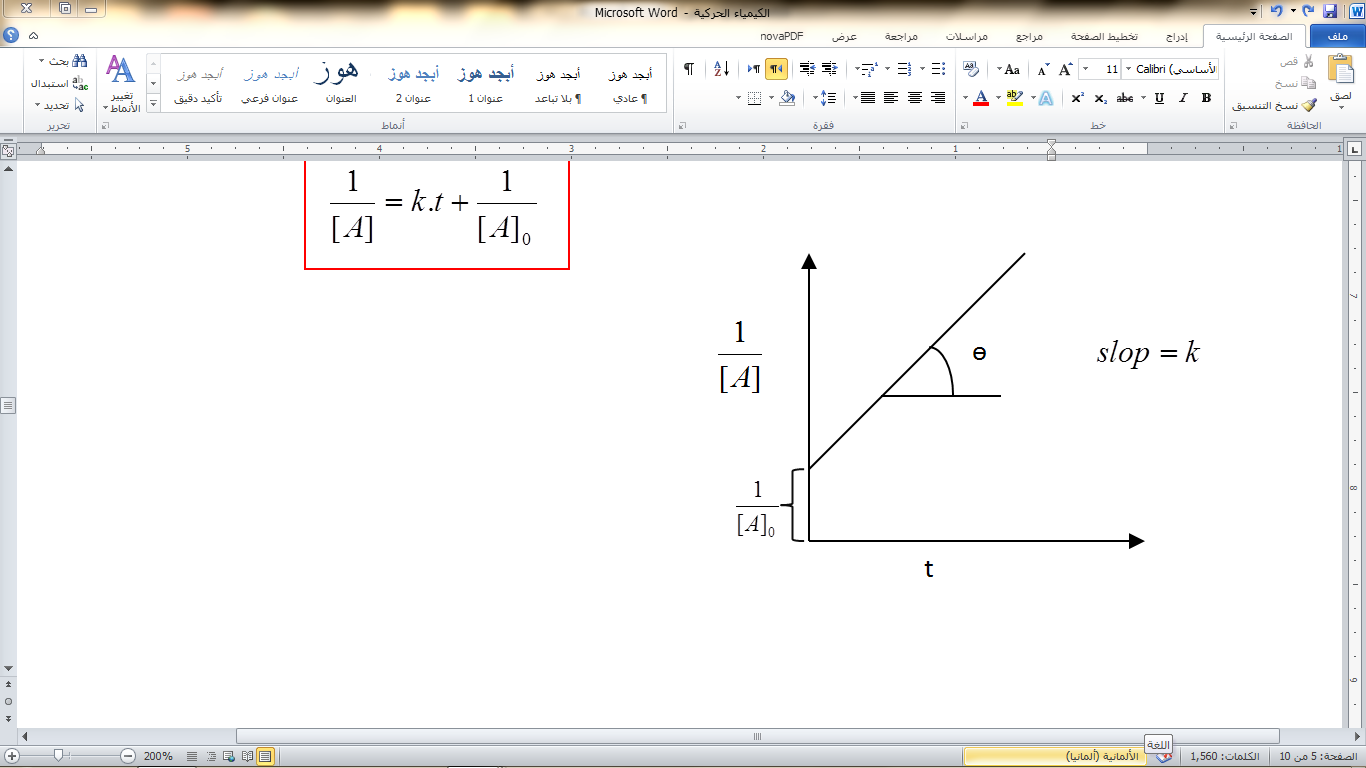
1. **التفاعل من الرتبة الثانية** .إذا كانت مضاعفة التركيز مرة واحدة يصاحبها مضاعفة المعدل أربع مرات (22)ومرتين تسع مرات (32)

**الرتبة :2**









زمن نصف التفاعل :





**الحالة العامة:**

الرتبة = n







n ≠ 1

زمن نصف التفاعل : t ½

t= t ½ [A] = ½[A]0



أن وحدات ثابت سرعة التفاعل النوعي تعتمد على وحدات التركيز ويمكن تلخيص وحدات K في الجدول الآتي:

|  |  |
| --- | --- |
| وحدات ثابت سرعة التفاعل النوعي (K) | درجة التفاعل |
| وزن جزيئي/لتر/ثانية ML-1 Sec-1 | n = 0 |
| Sec-1 | n = 1 |
| L M-1 Sec-1 | n = 2 |
| L2 M-2 Sec-1 | n= 3 |

**2-4-I طــرق تــعيين رتبة التفاعل**

وهي تمثل اعتمادية سرعة التفاعل على التغير بالتركيز بعلاقة خطية او اسية بحيث التركيز مرفوع الى اس يمثل رتبة التفاعل الجزئية لمكون واحد او الرتبة الكلية = مجموع الرتب الجزئية وللتفاعل له رتبة α معينة والسرعة v تكتب علاقتها كالتالي:

Rate=v=k[المتفاعل]α

**طرق تعيينها :**

**أ)- طـــريــقة الـــتكـامل**

a) البيانية:

الرتبة 0 : نرسم المنحنى : f(t)= [A]

يجب ان يكون مستقيما وميله< 0 ويساوي -k وان كان غير مستقيم فنجرب رسم رتبة اولى

الرتبة 1: نرسم المنحنى : f(t)= ln[A]

يجب ان يكون مستقيما ميله < 0 و يساوي إلى -k وان كان غير مستقيم فنجرب رسم رتبة ثانية

الرتبة2 : نرسم المنحنى : f(t)= 1/[A]

يجب ان يكون مستقيما ميله < 0 و يساوي إلى k

b) الحسابية:



مثال: في حالة الرتبة 1

نقوم بحساب k :

i =1,.....,n

إذا وجدنا قيم k متقاربة أو متساوية الرتبة = 1 ، حيث فمنا بالتعويض عن التركيز قبل وبعد بدء التفاعل خلال فترة زمنية محددة

**ب)- طــريقــة زمـن نـــصف الــــتفاعــل**

\* إذا كان زمن نصف التفاعل لا يتعلق بالتركيز البدائي فإن الرتبة = 1.

حيث نعيد التجربة عدة مرات بتراكيز بدائية مختلفة، نجد أنه عن نفس الزمن يصبح التركيز نصف التركيز البدائي في كل تجربة.

\* أما إذا كانت الرتبة ≠ 1 فإن:



= Қ [A]01-n  t1/2

ln t ½ = ln Қ+ ( 1-n) ln [A]0

نرسم:

ln t ½ = f (ln[A]0) من الميل نستنتج n

**ج)- طـــريـــقة الـــتثبيـــث (تثبيت تراكيز المتفاعلات)**

A + B P

v =[A]α [B]β  =السرعة

أولا: نقوم بتثبيت [A]

v = (k[A]α) [A]β = k’ [B]β

ونعين β بالطريقة المناسبة التي استخدمت فوق في الطريقة الاولى مثلا.

ثانيا: نقوم بتثبيت [B]

v = (k[B]β) [A]α = k’’ [A]α

ونعين α بالطريقة المناسبة

والرتبة الكلية = β+α

**د)- طـــريـــقة Van’t Hoff**

باستخدام القانون (قانون سرعة التفاعل) ثم ناخذ اللوغاريتم الطبيعي لها

v = k [A]n

ln v = ln k + n ln [A]

نرسم الميل: ln v = f ( ln[A] ) من الميل نعينn

وحدة k  mole1-n/l1-n.s :

**ت)- طـــريـــقة الــــتباعــد** :

k

في حالات متفاعلين مثلا: A + B P

v = k[A]α [B]β

في حالة وجود أحد المتفاعلات بكثرة ( فائض) تنحل رتبة التفاعل بالنسبة لهذا الأخير وتصبح 0. لتعيين α مثلا: نجري التفاعل بوجود فائض من β ، رتبة تصبح β=0 فالسرعة إذن تكون:

v = k[A]β [B]0 = k [A]α

ونعين α بالطريقة المناسبة.

ونعيد نفس العملية بالنسبة لتعيين β

**نظرية التصادم**

سرعة التفاعل تتناسب طردا مع عدد التصادمات التي تحدث في كل ثانية بين المتفاعلات.والعوامل التي تحدد هل التفاعل مثمر أم غير مثمر...؟

**أولا: التوجه النسبي للجزئيات لحظة** التصادم. للتفاعل التالي: A2 + B2 → 2AB

**تفاعل مثمر(أ)**

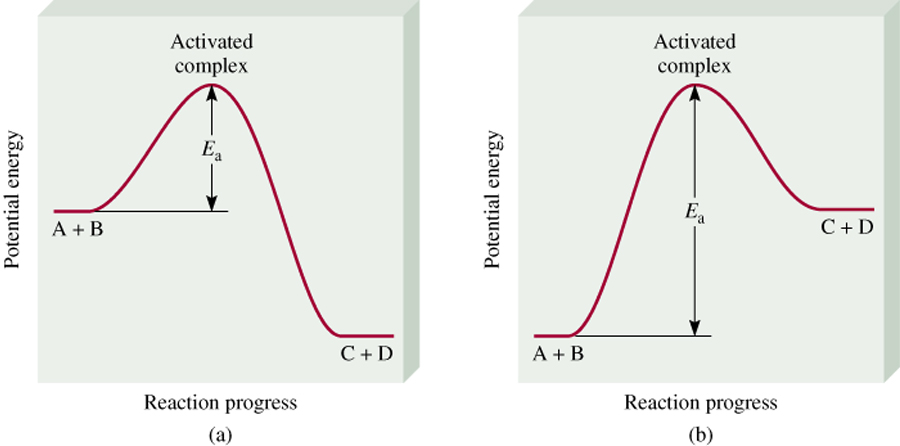
**تفاعل غير مثمر(ب)**

**ثانيا: الطاقة التي تملكها الجزئيات لحظة التصادم**

**طاقة التنشيط** (**Ea**) أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة لتكوين النواتج وحصول التفاعل المثمر،وتساوي الفرق في الطاقة بين طاقة المتفاعلات أو النواتج وطاقة المركب النشط المتكون عند قمة المنحنى\*

تفاعل باعث للحرارة

تفاعل ماص للحرارة



**نظرية الحالة الانتقالية**

قبل أن تتحول المواد المتفاعلة إلى نواتج فإنها تمر بحالة انتقالية ويتكون **المعقد النشط** **..الحالة الانتقالية** (**ترتيب غير مستقر للذرات يوجد في لحظة معينة خلال التفاعل الكيميائي**)

**اعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة**

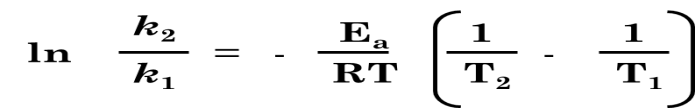
الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى الارتفاع في ثابت معدل سرعة التفاعل وبالتالي في سرعة التفاعل

**كيف تؤثر الزيادة في درجة الحرارة**؟ الزيادة في درجة الحرارة تسبب زيادة في سرعة التفاعل نظرا للزيادة – أساسا- في كسر التصادمات المثمرة , وهذا الأخير يمثل العامل الأهم في زيادة سرعة التفاعل من درجة الحرارة. حيث تم دراسة التفاعلات بزيادة درجة الحرارة وحسب **معادلة أرهينيوس**

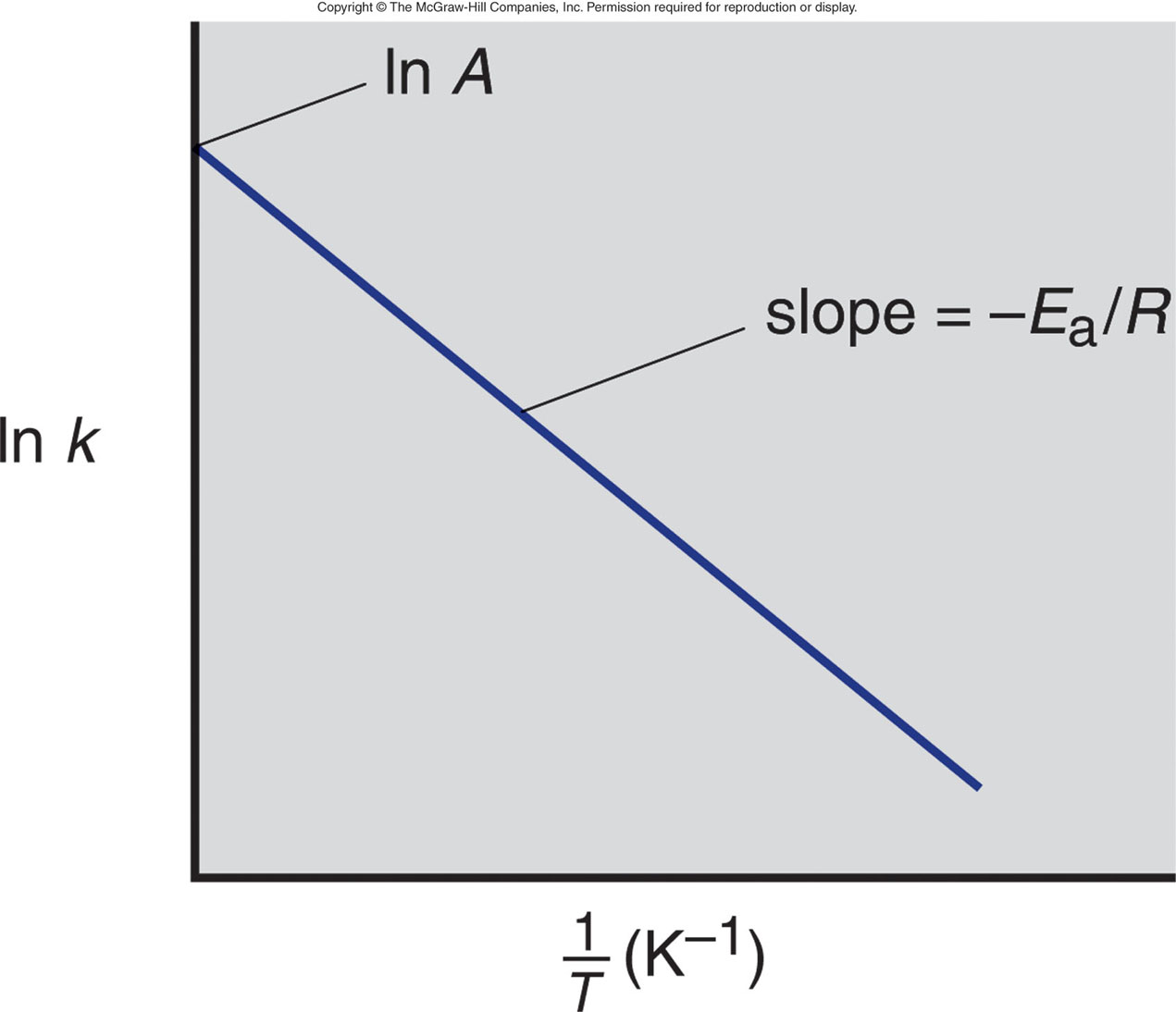
k = Ae-Ea/RT

ln *k* = ln A - E/RT

**وعند مقارنة قيمتي ثابتي السرعة للتفاعل عند درجتي حرارة مختلفتين:**

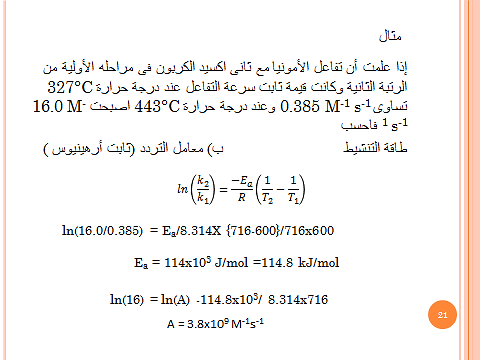


Ea طاقة التنشيط للتفاعل ,T درجة الحرارة المطلقة, R الثابت العام للغازات, Aتردد التصادم وهو قيمة ثابتة لتفاعل معين في مدى واسع نسبيا من درجات الحرارة، e أساس اللوغاريتم الطبيعي (e = 2.718..).وعند رسم ln k مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة يظهر خط مستقيم ميله ذي قيمة سالبة ويساوي (Ea/R)

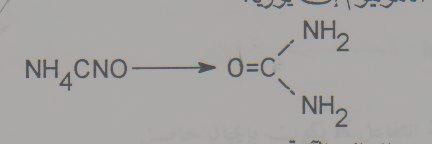


**مثال: إذا علمت أن تفاعل الأمونيا مع ثانى اكسيد الكربون فى مراحله الأولية من الرتبة الثانية وكانت قيمة ثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة 327°C تساوى 0.385 M-1 s-1 وعند درجة حرارة 443°C اصبحت 16.0 M-1 s-1 فاحسب أ- طاقة التنشيط ب) معامل التردد (ثابت أرهينيوس )**

**الحل:**

****

**مثال :** عند تحويل سيانات الأمونيوم إلى يوريا :



أمكن الحصول على النتائج الآتية:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| الزمن (دقيقة) | 3 | 72 | 157 | 312 | 600 |
| [A] M | 0.0916 | 0.0656 | 0.0512 | 0.0348 | 0.228 |

ولإيجاد رتــبة التـــــفاعل يعوض بهذه القيم في مـــعادلة الرتبة الأولى، فإذا لم تعط قيما ثابتة للمقدار K يمكن التعويض في معادلة الرتبة الثانية وهكذا، وفي هذه الحالة حيث [Ao] = 0.0916 مولاري (حيث هذا التركيز عند 3 دقيقة يمثل التركيز في بداية التفاعل) يتم الحصول على الجدول التالى :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| الزمن (دقيقة ) | [A] M | X | معادلة الرتبة الأولى  k=2.303/t log [Ao]/ [A] | معادلة الرتبة الثانية  k=1/t [A]- [A]0/[A] [A]o |
| 72 | 0.0656 | 0.026 | 0.00462 | 06010. |
| 157 | 0.0512 | 0.0404 | 0.0037 | 0.0558 |
| 312 | 0.0348 | 0.0568 | 0.00308 | 0.0551 |
| 600 | 0.0228 | 0.0688 | 0.00231 | 0.0549 |

وحيث أن معادلة الرتبة الأولى لم تؤد إلى الحصول على قيمة ثابتة للمقدارk بينما أمكن الحصول على قيم ثابته (تقريباً) له من معادلة الرتبة الثانية أي أن تفاعل تحويل سيانات الأمونيوم إلى يوريا، هو تفاعل من الدرجة الثانية. يمكن استخدام طريقة الرسم لتعطي نفس النتائج كذلك بالنسبة للطرق الاخرى.

امثلة

1. تفاعل من الدرجة الأولى تم منه 40% بعد مرور 50 دقيقة، أوجد مقدار ثابت سرعة التفاعل النوعي (K) بالثانية ثم في كم دقيقة يتم 80% من التفاعل؟

بمان ان التفاعل من الرتبة الاولى فنستخدم قانون الرتبة الاولى، 40% تعني ان التركيز الابتدائي [Ao] =100 فيكون التركيز المتبقي [A]= 100-40 = 60

k=2.303/t log [Ao]/ [A]

= (2.303/50\*60) \* log(100/(100-40))

=1.7\*10-4 sec-1

اما الزمن اللازم لاتمام 80% من التفاعل فهو

t =2.303/ k log [Ao]/ [A]

t=(2.303/1.7\*10-4 \*log(100/(100-80))

t=9469 sec

t= 158 min

1. تفاعل من الدرجة الأولى، بعد مرور 540 ثانية بقي من المواد المتفاعلة 32.5%، أحسب التالي:
2. ثابت سرعة التفاعل النوعي (K)
3. من الوقت يلزم حتى يتم 25% من التفاعل.
4. عند دراسة أكسدة حمض اللبن تركيزه الابتدائي 0.320 وزن جزيئي في اللتر، كانت النتائج كالتالي:

|  |  |
| --- | --- |
| الزمن بالدقيقة | تركيز المواد الناتجة (x) 103وزن جزيئي في اللتر |
| 5  8  10  13  16 | 2.55  4.12  5.11  6.71  8.16 |

أحسب ثابت سرعة التفاعل النوعي (k) لهذا التفاعل من الدرجة الأولى وما هو زمن نصف التفاعل؟

الحل:

أرسم العلاقة بين :[A] log مع الزمن (t)، واستنتج قيمة (k) من ميل الخط المستقيم.

1. نظير صناعي يتحلل وفقاً لقانون الدرجة الأولى، فإذا كانت حياة النصف هي 50دقيقة، فما المدة اللازمة لتحلل 80% منه.

الحل: يتبع التحلل الاشعاعي الرتبة الاولى k=2.303/t log [Ao]/ [A]

بما ان حياة النصف تمثل زمن نصف التفاعل

t1/2=0.693/k

50=0.693/k

k= 0.693/50=0.01386 min-1

ولايجاد الزمن لتحلل 80 % منه نستخدم قانون الرتبة الاولى

k=2.303/t log [Ao]/ [A]

t =2.303/ k log [Ao]/ [A]

t=2.303/0.1386 \* log 100/(100-80)

t=116 min

1. تفاعل من الدرجة الثانية تركيز المواد المتفاعلة الابتدائي 0.1 وزن جزيئي في اللتر، وجد أن هذا التفاعل يتم منه 20% في 40 دقيقة أحسب التالي:
2. ثابت سرعة التفاعل النوعي .
3. الوقت اللازم لاختفاء نصف التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة .

جـ) الوقت اللازم لإتمام 20% من التفاعل إذا كان التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة 0.01 وزن جزيئي في اللتر .

الحل:

1. 0.1 تمثل التركيز الكلي اي 100% فاذا تحلل 20 % منه اي ان الناتج هو 0.1\*20/100= 0.02 اذن

[Ao]=0.1 و [A]=0.1-0.02=0.08

ومن قانون سرعة التفاعل للرتبة الثانية :



K=(1/0.08)-(1/0.1)\*1/40=0.0625 L M-1 Sec-1

1. الوقت اللازم لاختفاء نصف التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة اي يمثل زمن نصف التفاعل

t1/2=1/[Ao]k

=1/(0.1\*0.0625)=160 min

ج) 

t =(1/0.008)-(1/0.01)\*1/0.0625

t=400 min