

الوحدة الثالثة: الديناميكا الحرارية وسرعة التفاعل الأليبياتي

المض الأول: الديناميكا الحرارية.

هذا العلم الذي يدرس طرق معرفة قابلية حدوث تفاعل ما، ويدرس تغيرات الطاقة المصاحبة للتغيرات الفيزيائية والأليبياتية.

الدرس 1: العمليات، التلقائية وغير التلقائية

تنقسم العمليات الفيزيائية والأليبياتية إلى:

1- عمليات تلقائية:

تتم من تلقاء نفسها دون مدد خارجي.

2- عمليات غير تلقائية:

لا تتم إلا بتأثير خارجي.

أسئلة:

1- يحترق البنزين لإنتاج CO_2 و H_2O بشكل تلقائي لكنه لا يلمد أنه يتحد CO_2 و H_2O لإنتاج بنزين بشكل تلقائي.

ملوظة:

كلية تلقائي لا تعني بدون طاقة فالبنزين مثلاً بحاجة إلى طاقة لتحترق لكنه عندما يحترق يغير من تلقاء نفسه.

2- عند وضع قطرة حمض في كأس ماء تنتشر بشكل تلقائي من مركز الكأس ولا نلاحظ تجمع الحمض في نقطة مرة أخرى في الكأس بشكل تلقائي.

3- عند وصل إناء مملوء بالفاز باناء آخر مفرغ فانه يفاز ينتشر ويملأ البرانشيه بشكل تلقائي ولا يلمد الرجوع الفاز سلاناد الأول بشكل تلقائي.

4- عند ترك الحديد في الهواء الرطب يصدأ بشكل تلقائي (تأكسه بطيء) ولا نعلم الرجوع الصدأ إلى حديد بشكل تلقائي عند الظروف العادية بل يلزم ظروف خاصة.

ما سجد تنضج القاشه الآتية:

1- اذا كانت العملية تلقائية فانه العملية المعاكسة لا تلمد غير تلقائية في الظروف العادية دون مؤثر خارجي.

2- قد تحدث العملية التلقائية بسرعة وبإصداره أديتاتيه بالصدا.

3- تستمر العملية تلقائياً في النظام غير المتزن للوصول إلى الاتزان.

تربية: حدد أي العمليات الأتية تلقائية وأيها غير تلقائية

1- تفاعل محلول حمض HCl مع محلول القاعدة NaOH
 و/ تلقائية (جميع تفاعلات الحمض مع القاعدة تلقائية)

2- انضواء بلعج ثلج عند درجة حرارة (-10 °C)
 و/ غير تلقائية (ينصهر الثلج عند صفر °C)

والسؤال الآن، هل هناك معايير يمكن من خلالها أن ندر التغيرات التلقائية وغير التلقائية؟
 حسب ترموديناميك وبيروت التغير التلقائي

<p>حسب ترموديناميك وبيروت يكون التغير تلقائياً عندما تكونه</p> $\Delta H > 0 \quad (\text{طارد للحرارة})$

هل ينطبق ذلك على جميع التغيرات؟
 لا ينطبق فمثلاً انضواء الجليد يحدث بشكل تلقائي رغم أنها عملية ماصة للحرارة. لذلك تم ادخال دالة أخرى تسمى التلقائية ملاحظة: ΔH تسمى التغير في المحتوى الحراري أو التغير في الإنثالبي.

ثلاثة دروس

1- لافتة الإجابة الصحيحة ضياء

1- أي العمليات الأتية غير تلقائية

2- انتشار رائحة العطر في الغرفة

3- فقه الإبلدوم مع النسيم في نزع غاري

4- قيمة ΔH للعمليات التلقائية تكون

5- سالبة دائماً

6- سالبة ودرجة ديس لإحداثية

س/ إذا علمت أنه تفاعل الجازوليس (البترين) مع الأتجيم غير تلقائية. لماذا لا

نرى الرمور مشتعة دائماً؟ ما دور الحرارة (الطاقة لإدلي) في الإعتام؟

و/ تفاعلات الإعتام جميعها تلقائية لأنها بحاجة لحدس إسماعيل يفرطتة

الإنزيم لبدء التفاعل تسمى طاقة التنشيط (وتسمى بالتفصيل لاحقاً)

الدرس 2: العنوائية (S)

تعرف العنوائية (S) بأنها:

الدالة التي تقيد عدم الترتيب والانتظام للجزيئات داخل أي نظام ما أهمية رسم العنوائية؟
تكون من خلالها أنه تعرف أمثلية حدوث التفاعل بشكل تلقائي، فإذا زادت العنوائية يعني أنه العملية تلقائية.

الحالة الغازية < الحالة السائلة < الحالة الصلبة من حيث العنوائية

علل ذلك:

تكون العنوائية أكبر ما يكون في الحالة الغازية وأقل ما يكون في الحالة الصلبة
و/ في الحالة الغازية تكون الجزيئات حرة الحركة في جميع الاتجاهات وتمتلك الإزاحة
أما في الحالة الصلبة فتكون مقيدة الحركة.

عنوائية المحلول < (عنوائية المذيب + عنوائية المذاب)

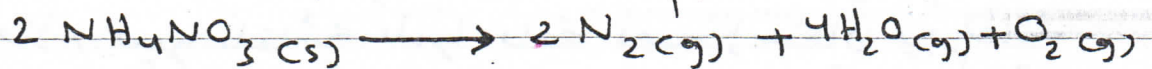
علل: عنوائية المحلول أكبر من عنوائية المذيب والمذاب
و/ لأن جزيئات المذيب والمذاب تكون في ترتيب هندسي دقيق وعندما
يمتزجا معاً لتكوين المحلول ينكسر هذا الترتيب وينتج عدم الانتظام

من/ عدد الحالات التي ترتب من العنوائية (ΔS < صفر)

- 1- انضغاط الغازات الصلبة وتكون المحاليل
- 2- إنتاج الفائزات من المواد الصلبة أو السوائل
- 3- زيادة عدد الملامس لحدود الفاز في التفاعلات
- 4- ارتفاع درجة حرارة المادة مما يزيد من حركة الجزيئات

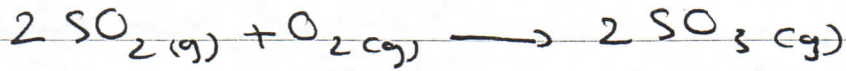
سأل: أي العمليات تزداد فيها وأيضاً تقل فيها العنوائية وفي أي
العمليات لا تستطيع الحكم مع التفسير؟

1- تفكك نترات الأمونيوم حسب المعادلة



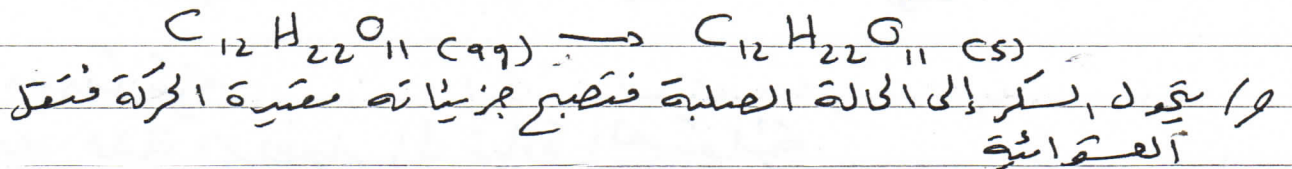
و/ تم إنتاج كمية كبيرة من الفائزات من مادة صلبة وبالتالي ترتب
العنوائية

2- تأكد غاز ثاني أكسيد الكبريت عموداً لتخصير حمض الكبريتيك

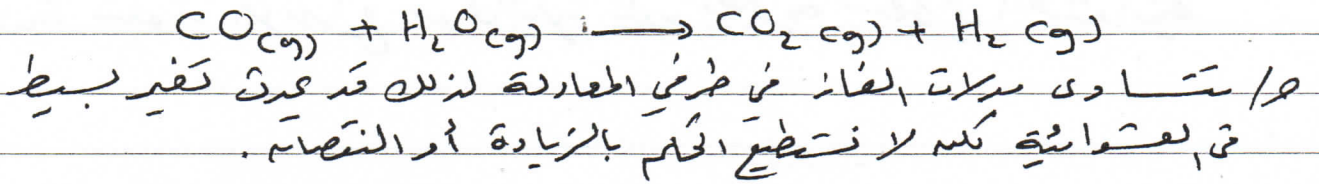


1/ تفاعلات ثلاثة مدلات غاز لإنتاج مدليم مع لغاز وبالتالي نقل العتاشية

3- احتلاص الكرم خصير قصب الكرم



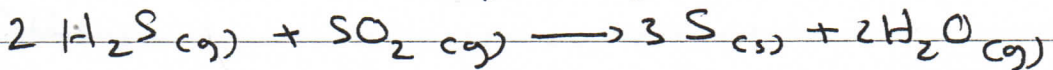
4- تفاعل أول أكسيد الكربون مع بخار الماء



ثلاثة مدليم

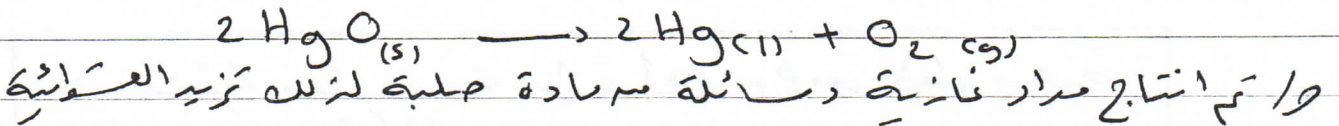
من/ أي لعمليات الأتية تزداد فيها العتاشية وأيها تقل فيها العتاشية
 وفي أي لعمليات لا تستطيع الحتم مع التفسير؟

1- عملية احتلاص الكبريت بطريقة كلاروس



1/ يقل عدد مدلات لغاز من ثلاثة في التفاعلات إلى اثنين في المتابع لذلك يقل العتاشية

2- تفكك أكسيد الزئبق في المعادلة



3- تفاعل الحارص مع أكسيد الزنك



1/ لا يستطيع الحتم لأن التفاعل غير صعب بإنتاج غازات أو مدار سائلة

- 1- ماذا يحدث للعوائق عندما يجمد الماء؟
 4- تزداد د- تقل و- تبقى ثابتة د- تصبح صفراً
 2- أي التغيرات الآتية يصاحبه زيادة في العوائق؟
 4- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ د- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ 4-
 9- $2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ د- $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ 9-

س/ على الآتية

- 1- تؤدي عملية الإرضاء إلى زيادة العوائق
 2- عملية تبلو - الأضلاع من محاليلها بكمية صغيرة تنتج في العوائق
 19
 19

الدرس 3 : حساب التغير في العوائق

العوائق القياسية المدلية 5° :-
 تعرف بأنها عوائق مدل واحد من المادة الثقبه عند الظروف القياسية
 وهي 298 كلفه (25 س) وضغط 1 جبه وتقاسه بعدة
 جدل/مدل . كلفه
 ملاحظة :
 الرز $^\circ$ أعلى الحرف 5 يعني الظروف القياسية.

أما العوائق في ظروف غير القياسية فتسمى بالعوائق المطلقة

العوائق عند درجة حرارة أعلى من صفر كلفه مديجة دائماً وعند صفر كلفه سادى صفر

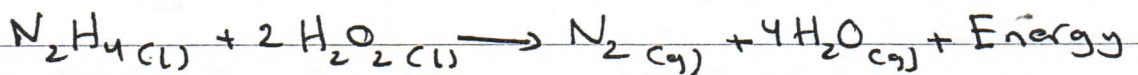
وتعد العوائق دالة حالة تعتمد على الحالة الابتدائية للنظام
 5° للتفاضل والحالة النهائية 5° للنتائج

وكيفية التغير في الإنتروبية ΔS° للتفاعل

التغير في الإنتروبية = إنتروبية النواتج - إنتروبية المتفاعلات

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{نواتج}} - \sum S^\circ_{\text{متفاعلات}}$$

مثال: إذهب التغير في الإنتروبية القياسية ΔS° لتفاعل الهيدرازين مع الماء لإنتاج أكسيد النيتروجين وغازات الماء (سيتم التفاعل لدفع الصواريخ)



على أساس: S° $N_2H_4 = 121.2$ $H_2O_2 = 109.6$ $H_2O = 188.7$ $N_2 = 191.5$
 جول/مول. كلغم المول

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{نواتج}} - \sum S^\circ_{\text{متفاعلات}}$$

$$(N_2H_4 S^\circ \times 1 + H_2O_2 S^\circ \times 2) - (N_2 S^\circ \times 1 + H_2O S^\circ \times 4) =$$

$$(121.2 + 109.6 \times 2) - (191.5 + 188.7 \times 4) = \Delta S^\circ$$

$$340.4 - 946.3 =$$

$$\Delta S = 605.9 \text{ جول/كلغم}$$

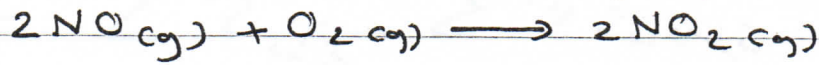
ملاحظة:

تتم وحدة ΔS للتفاعل عند حزن عدد مولات المادة \times وحدة S°

$$\text{وحدة } \Delta S \text{ للتفاعل} = \frac{\text{جول}}{\text{كلغم}} \times \frac{\text{مول}}{\text{كلغم}} = \frac{\text{جول}}{\text{كلغم}}$$

س1/ عرف العنائية القياسية المولية وما وحدة قياسها؟

س2/ اكتب التغير في العنائية القياسية المصاحبة لتحويل غاز أول أكسيد النيتروجين إلى ثاني أكسيد النيتروجين حسب المعادلة



علماً بأنه : $\Delta H_f^\circ(NO) = 210.8$ ، $\Delta H_f^\circ(NO_2) = 240.1$
 $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$ (جول/مول . طبقه)

الكل

$$\Delta S = \sum S^\circ_{\text{نواتج}} - \sum S^\circ_{\text{متفاعلات}}$$

$$= (NO_2 S^\circ \times 2) - (NO S^\circ \times 2 + O_2 S^\circ \times 1)$$

$$= (240.1 \times 2) - (210.8 \times 2 + 205)$$

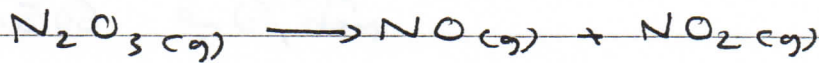
$$= 480.2 - 626.6$$

$$\Delta S = -146.4 \text{ جول/كله}$$

* لذلك لاحظت أنه ΔS سالبة مما يعني نقص في العنائية وهذا يتناسب مع طبيعة التفاعل حيث تتحد 3 مولات غاز لإنتاج 2 موله أن فقد العنائية

س3/ إذا علمت أنه التغير في العنائية القياسية ΔS° المصاحبة لتفكك

غاز N_2O_3 بإحدى 138.5 جول/كله حسب المعادلة



اكتب S° لغاز N_2O_3 [$\Delta H_f^\circ(NO_2) = 240.1$ ، $\Delta H_f^\circ(NO) = 210.8$
 جول/مول . طبقه]

الكل

$$\Delta S = \sum S^\circ_{\text{نواتج}} - \sum S^\circ_{\text{متفاعلات}}$$

$$= (NO S^\circ + NO_2 S^\circ) - (N_2O_3 S^\circ)$$

$$138.5 = (210.8 + 240.1) - (N_2O_3 S^\circ)$$

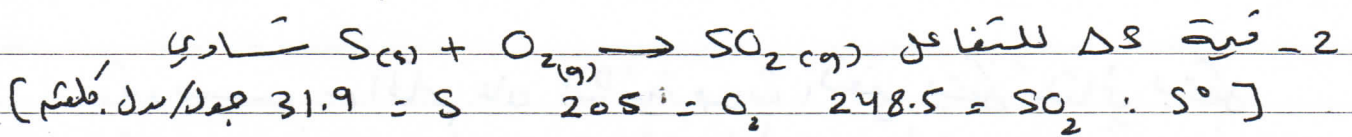
$$N_2O_3 \quad S^\circ = 138.5 \text{ و } 450.9$$

$$138.5 - 450.9 = N_2O_3 \quad S^\circ$$

$$312.4 = N_2O_3 \quad S^\circ \text{ جود/مدل/كلغم}$$

٤ / اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي

- ١- ما الوحدة الصحيحة لقياس العشوائية الفيزيائية
 ٢- كيلوجول/مدل ٣- جود/مدل ٤- جول/كلغم/مدل ٥- جود/كلغم/مدل ٦- جود/مدل/كلغم



- ٢ - ١١.٦ جود/كلغم ٣ - ١١.٦ جود/كلغم
 ٤ - ١.١٦ جود/كلغم ٥ - ١١.٦ جود/كلغم

الدرس ٤ : التوازن الثاني للديناميكا الحرارية

تعلمت سابقاً التوازن الأول للديناميكا الحرارية (مساوية ضغط الطاقة) والذي ينص على أنه:

الطاقة لا تفنى ولا تكتسب من العدم ولكنه يمكن تحويلها من صورة إلى أخرى.

أما التوازن الثاني في الديناميكا الحرارية فينص على أنه:

العمليات في الكون تحدث تلقائياً وفي اتجاه واحد أي أنه العشوائية (S) تزداد مع الزمن إلى الزيادة المستمرة.

والصيغة الرياضية لهذا التوازن:

$$\Delta S_{univ} < 0 \text{ عند (مدى دائماً) حيث } univ \text{ تعني الكون}$$

ويمكن الحكم على تلقائية أي عملية فيزيائية أو كيميائية في نظام معزول بحسب التغير في العنثائية على النحو التالي:

- 1- تكون العملية تلقائية إذا $\Delta S < 0$ (صفر موجب)
- 2- تكون العملية غير تلقائية إذا $\Delta S > 0$ (صفر سالب)

س/ هل تعد العنثائية مقياساً للحكم على تلقائية؟
 ج/ لا تكفي لانه بعض التغيرات التلقائية يصاحبها نقص في العنثائية ($\Delta S > 0$).

الدرس 5 : طاقة جيبس الحرة.

تكون جيبس مع الحكم على التغير بشكل تلقائي بشكل دقيق مع جنال ربط العنثائية بالمحتوى الحراري

طاقة جيبس الحرة = المحتوى الحراري - درجة الحرارة \times العنثائية

$$\Delta S T - \Delta H = \Delta G$$

وفي الظروف القياسية:

$$\Delta S^\circ T - \Delta H^\circ = \Delta G^\circ$$

حيث تقاس درجة الحرارة T بوحدة كلفن.

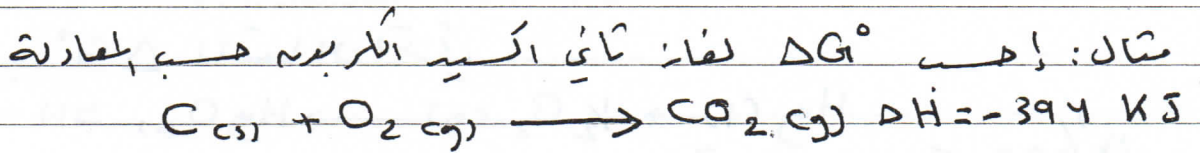
وتقاس ΔG° بوحدة كيلو جول

س/ هل الطاقة الحرة دالة حالة أم دالة مسار؟
 ج/ تعد ΔG° دالة حالة لأنها تعتمد على دالتين حالتها ΔH° و ΔS°

س/ متى يكون التفاعل تلقائياً؟
 ج/ عندما يكون معدداً بنقص في طاقة جيبس الحرة ($\Delta G < 0$)

$$\Delta G^\circ = \sum G^\circ \text{ نواتج} - \sum G^\circ \text{ متفاعلات}$$

بدرجات
 المعدن الفيزيائي للمصطلح "طاقة حرة" يعني كمية الطاقة التي يمكن
 الاستفادة منها في انجاز شغل (تحرر لايمان شغل) وبالمناخية
 فانه كمية الطاقة التي تقبل من المعادلة السابقة لا تخص عليها بنسبة
 100% عملياً لأنه جزئاً كبيراً منها يضيع على هيئة حرارة أثناء تحويل
 الطاقة الى شغل. كم عدد فطرياً تلك النسبة المئوية التي تستفيد منها؟
 اذا علمت ان حجم الانساج (الأكثر كفاءة في تحويل الطاقة الى شغل) يحول ما لا
 يزيد عن 40% من الطاقة الى شغل (حركة وعملية حيوية) والباقي يضيع
 على هيئة الحرارة التي تفرج أجسامنا. فما بالك بالآلة الاخرى التي هي من
 صنع الإنسان؟



عالمياً بأنه قيم S° : $O_2 = 205$ $C = 5.7$ $CO_2 = 213.6$ جود/مول. (كلفن)
الحل

$$\Delta S^\circ T - \Delta H^\circ = \Delta G^\circ$$

يلزم ادر حساب ΔS° من المعطيات ثم تعديل وحدتها الى كيلو جود/مول

$$(C S^\circ + O_2 S^\circ) - (CO_2 S^\circ) = \Delta S^\circ$$

$$(5.7 + 205) - 213.6 =$$

$$\Delta S^\circ = 2.9 \text{ جود/كلفن} = 0.0029 \text{ كيلو جود/كلفن}$$

$$\Delta H = -394 \text{ (معطى)}$$

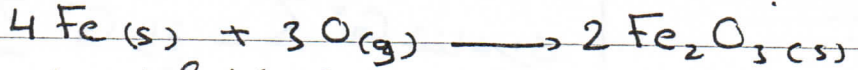
$$T = 298 \text{ ك} \text{ عند الظروف القياسية وبالاعتماد على } \Delta G^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -394 - (0.0029 \times 298)$$

$$\Delta G^\circ = -394.86 \text{ كيلو جود}$$

ملاحظة:
 رغم عدم الإشارة لقيمة T في المثال الا انه سيحدد معرفتها ذلك لانه ابرز يعني
 الظروف القياسية والى عند هادوية الحرارة 298 ك.

س/ اجب ΔG° عند 298.5 كلفن للتفاعل التالي



علاوة على ذلك ΔH° للتفاعل = - 1648 كيلوجول ، ΔS° تارة

- 549.3 جول/كلفن .

الجد

$$\Delta S^\circ = - 549.3 \text{ جول/كلفن} = - 0.5493 \text{ كيلوجول/كلفن}$$

$$\Delta S^\circ T - \Delta H^\circ = \Delta G^\circ$$

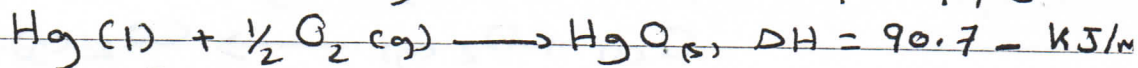
$$= - 1648 - (0.5493 \times 298.5)$$

$$= - 1648 - (163.96)$$

$$= - 1648 - 163.96$$

$$\Delta G^\circ = - 1484 \text{ كيلوجول}$$

س/ اجب ΔG° للتفاعل التالي



علاوة على ذلك ΔS° للجداد: $\Delta S^\circ = 72$ ، $\Delta S^\circ = 77.4$ ، $\Delta S^\circ = 205$ جول/كلفن

الجداب : - 58.5 كيلوجول

الدروس 6 : العلاقة بين إشارة ΔG و نوع التغير

تجد تلقائية التغير بدرجة من ضلوع إشارة ΔG كما يلي

إذا كانت $\Delta G >$ صف (سالبة) : العملية تلقائية
 $\Delta G <$ صف (موجبة) : العملية غير تلقائية
 $\Delta G =$ صف : العملية في حالة اتزان

1- التفاعل طارد للحرارة والعنواضية تزيه ← تلقائي عند جميع الظروف

2- ماص للحرارة والعنواضية تقل ← غير تلقائي عند جميع الظروف

3- طارد للحرارة لكنه العنواضية تقل ← تلقائي عند الحرارة المنخفضة

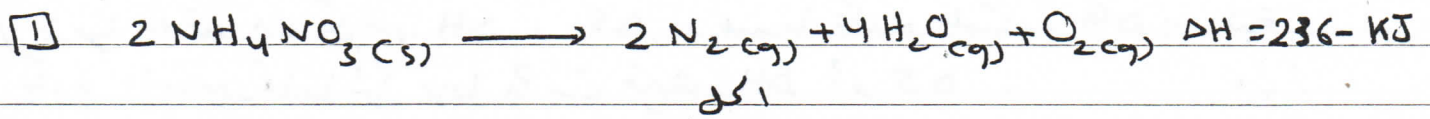
فقط (المرتفعة غير تلقائي)

4- ماص للحرارة لكنه العنواضية تزيه ← تلقائي عند الحرارة المرتفعة

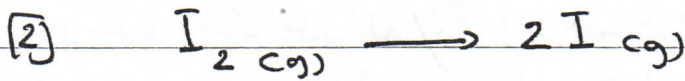
فقط (عند المنخفضة غير تلقائي)

تذكر أنه: ΔH (-) : طارد للحرارة ΔH (+) : ماص للحرارة
 ΔS (-) : تقل العنواضية ΔS (+) : تزيه العنواضية

مثال: حدد درجة الحرارة المناسبة لجعل التفاعل مائجة تلقائية



التفاعل طارد للحرارة والعنواضية تزيه (تنتج غازات)
 اذم التفاعل تلقائياً عند جميع درجات الحرارة.



التفاعل ماص للحرارة لكنه العنواضية تزيه
 (لانه تم كسر الرابطة ولم تتكلمه رابطة جديدة) (لانه سد غاز تفككه الي موليين)

اذم يكيمه تلقائياً عند درجة الحرارة المرتفعة فقط (عند المنخفضة غير تلقائي)

تنبه! I_2 تفكك اتمار ذرسم برابطة بينا 2I تفكك ذرسم منفصلين
 اي تم كسر الرابطة، وكسر الرابطة كما تعرف عملية ماصة للحرارة وساتله
 ذلن أيضاً $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$ و $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$

مثال	النتيجة	ΔG	ΔS	ΔH	الحالة
$2N_2O_{(g)} \rightarrow 2N_{2(g)} + O_{2(g)}$	تلقائي عند جميع درجات الحرارة.	-	+	-	1
$3O_{2(g)} \rightarrow 2O_{3(g)}$	غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة.	+	-	+	2
$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(s)}$	تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة.	-	-	-	3
	غير تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة.	+			
$2NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$	غير تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة.	+	+	+	4
	تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة.	-			

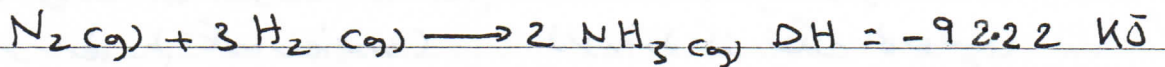
جدول (2-3): الحالات التلقائية وغير التلقائية لحدوث التغيرات الكيميائية

وقد تم شرح هذه المحاور في الصفحة السابقة.

ثلاثة دروس

سأ/ على مآتيه
 1- تعد طاقة جيبس الحرة مؤشراً حقيقياً لتلقائية التفاعلات مع غيرها
 س/ لأنها تعتمد على كل من ΔH و ΔS وعندما تكون علامة ΔG سالبة
 يكون التغير تلقائياً مهما كانت قيمة ΔH أو ΔS .

2- لماذا لا يتحلل الماء رغم عناصره الأولية في الظروف العادية
 س/ عند قلة الماء تزيد العشوائية لكن العملية ماصة للحرارة لذلك
 لا يمكن التفاعل تلقائياً إلا عند درجات حرارة مرتفعة.
 س/ حدد درجة الحرارة المناسبة لجعل التفاعل مائياً يتم تلقائياً.

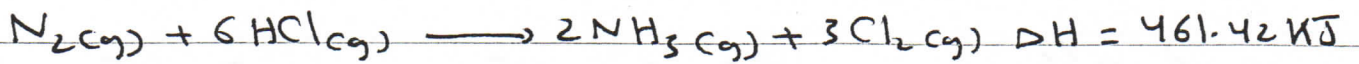


التفاعل طارد للحرارة لكن العشوائية تقل
 (لا ΔH سالبة) (لا ΔS سالبة) (لا ΔG سالبة)
 اذن يتم التفاعل تلقائياً عند درجات الحرارة المنخفضة.

تمرين:

عند قلب معادلة التفاعل السابق متى يحدث التفاعل بشكل تلقائي؟

3 / هل يمكن حدوث التفاعل الآتي بشكل تلقائي عند الظروف القياسية؟ مبرراتك.



لا يحدث تلقائياً على جميع درجات الحرارة لأنه خاص بالحرارة وتقل فيه الإنتروبيا.
 مبرر: هل معكوب التفاعل ممكن الحدوث؟

6 / في التفاعل التالي



إذا كانت قيمة ΔH للتفاعل = 16 كيلوجول/مول وقيمة ΔS تاري 234 جول/كلفن. هل التفاعل تلقائي عند الظروف القياسية أم لا؟ مع التفسير.

$$\Delta S = 234 \text{ جول/كلفن} = 0.234 \frac{\text{كيلوجول}}{\text{كلفن}}$$

$$T = 298 \text{ عند الظروف القياسية (القياسية)}$$

$$\Delta S T - \Delta H = \Delta G$$

$$(0.234 \times 298) - 16 =$$

$$\Delta G = -53.73$$

حيث التفاعل له إشارة ΔG سالبة

التي: اخترا الإجابة الصحيحة فيما يلي:

- 1- أي علامة يكون لها دائماً عند حدوث التفاعل التلقائي
- 2- الإنتروبيا - المحتوى الحراري - الطاقة الحرة - الطاقة الحرة

- 2- أي الشرط الآتي يجعل العملية تلقائية على جميع درجات الحرارة 132
- أ - $(\Delta S > 0, \Delta H = 0)$ ب - $(\Delta S = 0, \Delta H = 0)$
 ج - $(\Delta S < 0, \Delta H > 0)$ د - $(\Delta S > 0, \Delta H > 0)$

- 3- في عملية ما $(\Delta H = 100 \text{ كيلوجول})$ و $(\Delta S^\circ = 100 \text{ جول/كلفن})$
 عند 400 كلفن ما قيمة ΔG° ؟
 أ - صفر ب - 100 كيلوجول ج - 50 كيلوجول د - 60 كيلوجول

- 4- أي العبارات الآتية صحيحة فيما يخص التفاعل الآتي ؟
 $2 \text{Cl}_2 \text{O}_{(g)} \longrightarrow 2 \text{Cl}_2 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \quad \Delta H = -161 \text{ KJ/mol}$

- أ - تلقائي عند جميع درجات الحرارة ،
 ب - غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة .
 ج - تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة وغير تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة
 د - غير تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة وتلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة

الدرس 7 : التغير في العشوائية المصاحب للتغير في حالة المادة

عندما يحدث تغير في حالة المادة أثناء الانصهار أو التبخر أو الانسحاب يحدث انزياح بين حالتين للمادة عند درجة حرارة التغير . وعند الانزياح يكون التغير في الطاقة الحرة ΔG صفراً . أي أم :

$$\Delta S T - \Delta H = \text{صفر}$$

$$\Delta S T = \Delta H$$

$$\text{أي أم : } \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \text{ (عند الانزياح)}$$

حيث T تمثل درجة الغليان أو درجة التجمد أو درجة الانصهار .

وكتنبيه هذه لمعادلة حساب ΔS أثناء الانزياح الذي يحدث عند تحول المادة من حالة إلى أخرى .

مثال: إجابة التغير في العشوائية عند الانزاح حسب تجزير 1 مول
 ماد سائل علماً بأن حرارة التجزير (الحرارة اللازمة للتصعيد) للماد
 سادس 40.7 كيلوجول/مول ودرجة غليانه 100°س كتبت صنفط
 جدي واحد.

الحل

$$\Delta H \text{ للتجزير} = 40.7 \text{ كيلوجول/مول}$$

$$\text{درجة غليانه الماد T} = 100^\circ\text{س} + 273 = 373 \text{ ك}$$

$$\frac{40.7}{373} = \frac{\Delta H}{T} = \Delta S$$

$$= 0.109 \text{ كيلوجول/مول.كلفن}$$

$$\Delta S = 109 \text{ جول/مول.كلفن}$$

أمثلة الدرسي

س/ يستخدم غاز الفريون CCl_2F_2 في عمليات التبريد، إجابة التغير
 في العشوائية عند الانزاح حسب تجزير 1 مول من غاز CCl_2F_2 علماً بأنه
 يغلي عند 30°س كتبت صنفط جدي واحد ودرجة التجزير له سادي
 20.2 كيلوجول/مول

الحل

$$\text{درجة غليانه الفريون T} = 30^\circ\text{س} + 273 = 243 \text{ كلفن}$$

$$\text{حرارة التجزير } \Delta H = 20.2 \text{ كيلوجول/مول}$$

$$\frac{\Delta H}{T} = \Delta S$$

$$= \frac{20.2}{243}$$

$$\Delta S = 0.083 \text{ كيلوجول/مول.كلفن} = 83 \text{ جول/مول.كلفن}$$

134 / احب التغير في العشوائية حسب الاتزان عندما يتبخر 1 مول من الايثانول، علماً بأنه درجة فليام الايثانول 78° من عند 1 جوي وحرارة التبخر المولية لـ الايثانول تساوي 38.6 كيل جول/مول

$$\text{الكل}$$

$$\text{درجة فليام الايثانول } T = 273 + 78 = 351 \text{ ك}$$

$$\text{حرارة التبخر } \Delta H = 38.6 \text{ كيل جول/مول}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{38.6}{351}$$

$$\Delta S = 0.11 = \text{كيل جول/مول.كلفن} = 110 \text{ جول/مول.كلفن}$$

3 / يحتاج مول واحد من كلوريد الصوديوم NaCl إلى 30.4 كيل جول لكي يذوب. احب درجة انصهار كلوريد الصوديوم عند 1 جوي إذا علمت أنه عند التغير في العشوائية عند الاتزان 28.4 جول/مول.كلفن

$$\text{الكل}$$

$$\text{حرارة الانصهار } \Delta H = 30.4 \text{ كيل جول/مول}$$

$$\Delta S = 28.4 \text{ جول/مول.كلفن} = 0.0284 \text{ كيل جول/مول.كلفن}$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta S} = T \leftarrow \frac{\Delta H}{T} = \Delta S$$

$$T = \frac{30.4}{0.0284} = 1070 \text{ كلفن}$$

ووجب الانتباه لدرجة قيس الحرارة كما يوضح المثال التالي

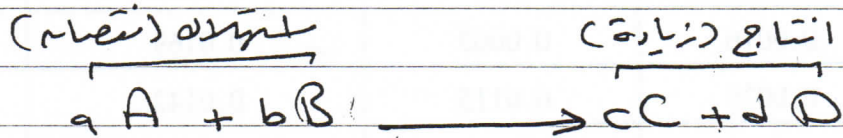
4 / إذا علمت أنه التغير في العشوائية عند انصهار كلوريد الصوديوم 28.4 جول/مول.كلفن وأنه حرارة الانصهار المولية 30.4 كيل جول/مول فإه درجة انصهار كلوريد الصوديوم تساوي P - 1070 من 0 - 797 من 0 - 170 من 0 - 79.7 من 0

5 / ما مقدار التغير في العشوائية عند تحويل 1 مول من الثلج إلى ماء عند 273 كلفن و 1 جوي علماً أنه حرارة الانصهار للثلج تساوي 6.025 كيل جول/مول ؟

الفضة الثاني : سرعة التفاعل

الدرس 8 : سرعة التفاعل الأليميائي

في أي تفاعل يزيد تركيز الفوائج مع الزمن (إنتاج) ويقل تركيز المتفاعلات مع الزمن (استهلاك)



$$\frac{\Delta[\text{متفاعل}]}{\Delta t} = \text{سرعة استهلاك مادة}$$

$$\frac{\Delta[\text{نتائج}]}{\Delta t} = \text{سرعة إنتاج مادة}$$

* العلاقة السالبة لـ $\Delta[\text{متفاعل}]$ سالبة (يقال التركيز) فتكون السريعة من التزايق درجة.

تذكر أن:

- 1- Δ = التركيز الجديد - التركيز السابق (وليس يتركب - الأصغر)
- 2- تقاس السرعة بوحدة مول/لتر.ث أو مول/لتر.دقيقة و... الخ حسب وحدة الزمن.

كيف نحدد سرعة التفاعل؟

$$\frac{\text{سرعة التفاعل} = \text{سرعة إنتاج (أو استهلاك) أي مادة}}{\text{معامل وزنها}} \quad * \quad (3O_2 \rightarrow \text{معامل الازنه} = 3)$$

وعليه يمكن التعبير عن سرعة التفاعل العام بآتي كما يلي

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

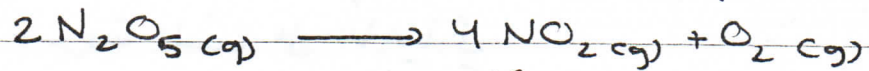
$$\frac{\text{سرعة استهلاك A}}{a} = \frac{\text{سرعة استهلاك B}}{b} = \frac{\text{سرعة إنتاج C}}{c} = \frac{\text{سرعة إنتاج D}}{d}$$

ولتوضيح ذلك إليك المثال الآتي

136

مثال: ادرس البيانات في الجدول التالي المتعلقة بتفكك غاز

N_2O_5 حسب المعادلة:



ثم أجب على الأسئلة التالية

الزمن (ث)	$[N_2O_5]$ (مول/لتر)	$[NO_2]$ (مول/لتر)	$[O_2]$ (مول/لتر)
0	0.0200	0	0
100	0.0169	0.0063	0.0016
200	0.0142	0.0115	0.0029
300	0.0120	0.0160	0.0040
400	0.0101	0.0199	0.0050
500	0.0086	0.0229	0.0057

1- اكتب سرعة إنتاج O_2 في الفترة بين 100 و 400 ثانية

$$\text{سرعة إنتاج } O_2 = \frac{\Delta [O_2]}{\Delta t}$$

$$= \frac{0.0050 - 0.0016}{400 - 100} = 1.133 \times 10^{-5} \text{ مول/ل.ث.}$$

2- اكتب سرعة إنتاج NO_2 في الفترة بين 100 و 400 ثانية

$$\text{سرعة إنتاج } NO_2 = \frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$$

$$= \frac{0.0199 - 0.0063}{400 - 100} = 4.53 \times 10^{-5} \text{ مول/ل.ث.}$$

3- اكتب سرعة تفكك N_2O_5 في الفترة بين 100 و 400 ثانية

$$\text{سرعة تفكك } N_2O_5 = \frac{\Delta [N_2O_5]}{\Delta t}$$

$$= \frac{(0.0169 - 0.0200)}{400 - 100} = 2.26 \times 10^{-5} \text{ مول/ل.ث.}$$

4- ما العلاقة بين سرعة إنتاج NO_2 وسرعة تفكك N_2O_5 المراد في الأسئلة السابقة؟

$$\text{سرعة إنتاج } O_2 = \frac{\text{سرعة إنتاج } NO_2}{4} = \frac{\text{سرعة تفكك } N_2O_5}{2} = \text{سرعة تفكك } N_2O_5$$

5- ما سرعة التفاعل في الفترة بين 100 و 400 ثانية؟
الحل

سرعة التفاعل = $\frac{\text{سرعة إنتاج أو استهلاك أي مادة}}{\text{عامل وزني}}$

لنأخذ سرعة استهلاك N_2O_5

سرعة التفاعل = $\frac{\text{سرعة استهلاك } N_2O_5}{2}$

$$= \frac{5 \times 1.13 \times 10^{-5} \text{ مول/ل.ث.}}{2} = 2.26 \times 10^{-5} \text{ مول/ل.ث.}$$

تكميم: يجب السرعة مع فلان: $\frac{\text{سرعة إنتاج } NO_2}{4}$ أو $\frac{\text{سرعة إنتاج } O_2}{1}$
ولاحظ نظائره الإيجابية.

سئلة للدراس

س/ البيانات في الجدول الآتي تخص بالتفاعل $2A + B \rightarrow A_2B$
ادرسه جيداً ثم أجب عن الأسئلة التي تليها

الزمن (ث)	A_2B مول/ل
صفر	صفر
40	0.173
80	0.246
120	0.349
160	0.497

1- أجب سرعة إنتاج A_2B في فترة الثمانين ثانية الأولى

2- أجب سرعة إنتاج A_2B في الفترة ما بين 40 - 120 ثانية

3- أجب سرعة استهلاك A في الفترة ما بين 40 - 120 ثانية

4- أجب سرعة التفاعل بين الثانية 80 و الثانية 160

تعتمد السرعة على تركيز المواد المتفاعلة كما يلي
في التفاعل الآتي:



فإن:

$$\text{سرعة التفاعل} = k [A]^m [B]^n$$

حيث k : ثابت السرعة وتختلف باختلاف درجة الحرارة.

m : رتبة التفاعل بالنسبة للمادة A .

n : رتبة التفاعل بالنسبة للمادة B .

$m+n$: تسر الرتبة الكلية للتفاعل.

يتم تحديد m و n عملياً (بالجربة) وهذا يعني أنه m و n لا تآدي معاملات الذمه في المعادلة المتوازنة.

ملحوظة: قد تكون m و n أعداداً صحيحة أو صفراً

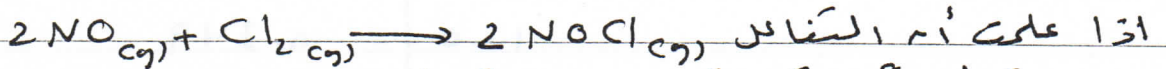
حالة خاصة:

m و n تآدي معاملات الذمه في التفاعلات الأولية وتعريف

التفاعل الأولي بأنه:

تفاعل يحدث في خطوة واحدة.

سكان قد يصح:



إذا علمت أنه التفاعل تآدي أدلياً. اكتب قانون سرعة هذا التفاعل.

بما أنه التفاعل أدلي فإنه رتبة NO = المح 2 ورتبة Cl_2 = 1

ولذلك قانون السرعة هو:

$$\text{السرعة} = k [NO]^2 [Cl_2]$$

س / ما المقصود بكل من:

التفاعل الأولي

الرتبة الكلية للتفاعل

س / اكتب الإجابة لصحة فيما يلي

1- إذا كان التفاعل $2A + B \rightarrow C$ يتم في خطوة واحدة .
أي الصياغة التالية صحيحة بالنسبة لسرعة التفاعل؟

- أ - سرعة التفاعل = $k[A]^2[B]$ ب - سرعة التفاعل = $k[A][B]^2$
ج - سرعة التفاعل = $k[A][B]$ د - سرعة التفاعل = $k[C]$

2- رتبة التفاعل الذي قائمه سرعته هي: سرعة = $k[A][B]^2$ هي

- أ - 3 ب - 2 ج - 1 د - 0.5 + 0.5

3- إذا كانت الرتبة الكلية لتفاعل A مع B لإنتاج C ثاني 2
فإنه قائمه السرعة يمكن أن يكون

- أ - السرعة = $k[A]^2$ ب - السرعة = $k[A][B]$
ج - جميع ما سبق د - السرعة = $k[B]^2$

على ملاحظة:

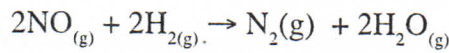
تتأثر سرعة التفاعل الأليمانتي مع مرور الزمن.

و/لا، السرعة تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة والذي يقل مع الزمن

طرق إيجاد رتبة التفاعل

الدروس 10-1: الطريقة الأولى لإيجاد رتبة التفاعل (طريقة الجدول)

نصل جدول كيميائي على قياس السرعة الابتدائية للتفاعل عند تراكيز مختلفة.



من البيانات في الجدول أدناه اكتب قانون سرعة التفاعل.

رقم التجربة	[NO] مول/لتر	[H ₂] مول/لتر	سرعة التفاعل الابتدائية (مول/لتر.ث)
1	0.01	0.01	0.006
2	0.02	0.03	0.144
3	0.01	0.02	0.012

الحل

ويصنع الحل فطوسيه

الخطوة الأولى:

نبحث عن تجربتين فيها تركيز إحدى المواد متساوي (ثابتة) فنجد أن [NO] متساوي في تجربة 1 و 3 فنقوم بقسمة السرعة في التجريبتين لحساب أحد المجهولين.

$$\text{سرعة التفاعل} = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$$

$$(1) \text{ سرعة التفاعل} = k (0.01)^x (0.01)^y = 0.006$$

$$(3) \text{ سرعة التفاعل} = k (0.01)^x (0.02)^y = 0.012$$

بقسمة (سرعة التفاعل) على (سرعة التفاعل) ينتج:

$$\frac{k (0.01)^x (0.01)^y}{k (0.01)^x (0.02)^y} = \frac{0.006}{0.012}$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)^y = \frac{1}{2}$$

$$\text{ومن هنا } y = 1 = \text{رتبة } \text{H}_2$$

لوقسنا السرعة 1/3 السرعة
نجد على
(2) = 2
y = 1

الخطوة الثانية:

نقسم السرعة لأي تجربتين فنلاحظ أن (التي طلبت في الخطوة الأولى) ولتكن (السرعة) على (السرعة)

$$\text{السرعة} = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^1 \quad (x = \text{اسم الخطوة لثابتة})$$

$$\frac{(0.03)^3 (0.02)k}{(0.01)^3 (0.01)k} = \frac{0.144}{0.006} = \frac{2(\text{السرعة})}{1(\text{السرعة})}$$

لو قسمنا السرعة 1
على السرعة 2 حصلنا
على
 $(\frac{1}{2}) = \frac{1}{8}$
ومنها $3 = 3$

$$3 \times (2) = 24$$

$$(2) = 8$$

ومنها $3 = 3$ رتبة NO

ملاحظة مهمة:

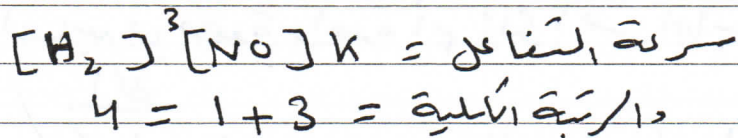
لو حصلنا على أرقام مثل: $(0.5) = 0.125$ أو $(\frac{1}{2}) = \frac{1}{8}$
فانه يمكن حساب n بالطريقة:

اير n م
 $(n) = P$
فانه: $\frac{P}{L} = n$
لون

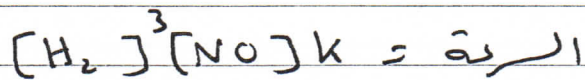
$$3 = \frac{(0.125)}{(0.5)} = n$$

وتنفس الطريقة يمكن حساب n لأي رقم.

لذا بعد ايجاد رتبة المواد يصبح لدينا



سؤال: في المثال السابق أجب عن الأسئلة الآتية
1- جد قيمة ثابت سرعة التفاعل k وسيم وحدته.
الحل



نفرض مع السرعة والتكيز من تجربة رقم (1)

$$(0.01)^3 (0.01)k = 0.006$$

$$k = \frac{0.006}{10 \times 10^{-8}} = 6 \times 10^5 \text{ لتر}^3 / \text{مول}^3 \cdot \text{ث}$$

تمرين: اعدوا مع السرعة والتكيز في تجربة 2 أو 3 ولاحظ تطابقها الإيجابية

وحدات k :
تختلف مع تفاعل تؤثر حسب الرتبة الكلية ويمكن
إيجادها بسهولة من المعادلة

$$\text{وحدة } k = \text{لتر}^x / \text{مول}^x \cdot \text{ث} \\ \text{حيث } x = \text{الرتبة الكلية} - 1$$

* في المثال السابق

$$x = 1 - 4 = 3 \quad \text{اذنه وحدة } k$$

$$= \text{لتر}^3 / \text{مول}^3 \cdot \text{ث}$$

2- احب قيمة سرعة التفاعل السابق اذا كانت تركيز H_2
= 0.05 مول/لتر وتركيز NO = 0.03 مول/لتر

السرعة = $k [\text{H}_2]^3 [\text{NO}]^2$ نعوض عن التراكيز و k المحسوبة

$$\text{السرعة} = 10 \times 6 (0.05)^3 (0.03)^2 \\ \text{السرعة} = 0.81 \text{ مول/لتر} \cdot \text{ث}$$

3- هل يتم التفاعل السابق في خطوة واحدة أم أكثر؟ فاجابته.

بما أنه رتب الطراد في المعادلات $\text{NO} = 3$ و $\text{H}_2 = 1$ اذنه التفاعل
لا يتم في خطوة واحدة. فلو كان يتم في خطوة واحدة يكنه أولياً
وتكونه رتبة $\text{NO} = 2$ ورتبة $\text{H}_2 = 2$ حسب المعادلة.

143

ثلاثة دروس

حل / تم الحصول على البيانات المبينة في الجدول الآتي للتفاعل: $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(g)}$

التجربة	$[A]_0$ (مول/لتر)	$[B]_0$ (مول/لتر)	السرعة الابتدائية (مول/لتر.ث)
1	0.50	0.20	$3 \cdot 10 \times 3.00$
2	0.25	0.40	$3 \cdot 10 \times 1.50$
3	0.25	0.80	$3 \cdot 10 \times 3.00$

1- ما رتبة التفاعل بالنسبة لكل من A و B ؟

$$\text{السرعة} = k [A]^{\text{الكل}} [B]^{\infty}$$

أو: نقسم (السرعة)₂ على (السرعة)₃ حيث يتبادر فيها تركيز A

$$\frac{\text{(السرعة)}_2}{\text{(السرعة)}_3} = \frac{3 \cdot 10 \times 1.5}{3 \cdot 10 \times 3} = \frac{2}{3}$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{\infty} = \frac{1}{2}$$

$$\text{ص} = 1 = \text{رتبة B}$$

ثانياً: نقسم (السرعة)₁ على (السرعة)₃ [أو $1/3$ أو $1/3$ أو غير 2, 3، بلت]
 [بمتناها]

$$\text{السرعة} = k [A]^{\infty} [B]^1$$

$$\frac{\text{(السرعة)}_1}{\text{(السرعة)}_3} = \frac{3 \cdot 10 \times 3}{3 \cdot 10 \times 3} = \frac{1}{4}$$

$$1 = \frac{1}{4} \times (2)^{\infty} \quad \text{بالضرب في 4}$$

$$(2)^{\infty} = 4$$

$$\text{ص} = 2 = \text{رتبة A}$$

2- اكتب قانون سرعة التفاعل
الكل

$$\text{سرعة التفاعل} = k [A] [B]^2$$

3- ما قيمة ثابت سرعة التفاعل k وما وحدته

لحساب قيمة k نعوض في القانون من تجربة (1) (أو أي تجربة أخرى)

$$\begin{array}{l|l} \text{الرتبة الكلية} = 1 & 10 \times 3 = k (0.5)(0.2) \\ 2 = 1 + 3 = & \\ \text{وحدة k} = \text{لتر}^2 / \text{مول}^2 \cdot \text{ث} & k = 0.06 \text{ لتر}^2 / \text{مول}^2 \cdot \text{ث} \end{array}$$

4- احسب سرعة التفاعل عند مصفاة تركيزاً لـ A و B في التجربة رقم 3

$$\text{السرعة} = k (2 \times 0.25)^2 (2 \times 0.8)$$

$$= 1.6 \times (0.5)^2 \times 0.06$$

$$\text{السرعة} = 0.024 \text{ مول} / \text{لتر} \cdot \text{ث}$$

تم جمع البيانات المدرجة في الجدول أدناه للتفاعل الذي يتم وفق المعادلة الآتية:



ادرس البيانات في الجدول، وأجب عن الأسئلة التي تليه.

رقم التجربة	$[\text{NH}_4^+]_0$ / مول / لتر	$[\text{NO}_2^-]_0$ / مول / لتر	السرعة الابتدائية / مول / لتر · ث
1	0.1	0.005	$7 \cdot 10 \times 1.35$
2	0.1	0.010	$7 \cdot 10 \times 2.70$
3	0.2	0.010	$7 \cdot 10 \times 5.40$

1. اكتب قانون سرعة التفاعل.

2. احسب قيمة k، وما وحدته.

تم الحصول على البيانات الواردة في الجدول أدناه للتفاعل $A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$

0.02	0.04	0.06	0.08	تركيز A (مول/لتر)
0.001	0.002	0.003	0.004	سرعة التفاعل (مول/لتر.ث)

1. ما رتبة التفاعل؟
2. احسب قيمة k.
3. ما مقدار سرعة التفاعل عندما يكون تركيز A = 0.24 مول/لتر؟

س / سرعة التفاعل $C_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$ تساوي 0.005 مول/لتر.ث عندما يبلغ تركيز B 0.2 مول/لتر. .
 ما مقدار قيمة ثابت سرعة التفاعل k إذا كانت رتبة التفاعل بالنسبة لـ B من الدرجة 1
 1- الصغرى 2- الأولى

الحل
 1- عندما يبلغ من الرتبة الصغرى
 السرعة = k [B]⁰
 السرعة = k
 إذ أن قيمة k = 0.005 مول/لتر.ث

2- عندما يبلغ من الرتبة الأولى
 السرعة = k [B]¹

$$k = \frac{\text{السرعة}}{[B]} = \frac{0.005}{0.2}$$

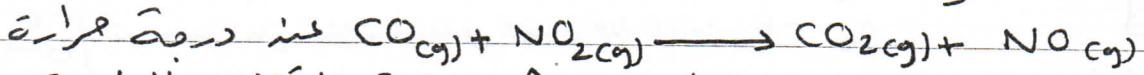
$$k = 0.025 \text{ ث}^{-1} \text{ (أو } \frac{1}{\text{ث}})$$

س: اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي:

- 1- إذا كانت وحدة قيمة ثابت السرعة k هي مول²/لتر².ث فإن التفاعل من الرتبة
- 2- الصغرى 3- الأولى 4- الثانية 5- الثالثة

1246

2- إذا كانت قيمة ثابت سرعة التفاعل k للتفاعل



$400^\circ C$ هي 0.5 لتر/مول. ث ورتبة التفاعل بالنسبة لكل من CO و NO_2 هو الأولي ما قيمة سرعة التفاعل عندما يكون تركيز $CO = 0.025$ مول/لتر وتركيز $NO_2 = 0.04$ مول/لتر؟

- 3- د 1×2
- 4- و 1×1
- 4- ح 1×5
- 4- پ 1×2.5

الدرس 10 - 2 : الطريقة الثانية لإيجاد رتبة التفاعل (طريقة الرسم البياني)

تعتبر هذه الطريقة على رسم علاقة بيانية بين تركيز المتفاعلات والزمن (الطريقة الثانية كانت للسرعة والزمن)

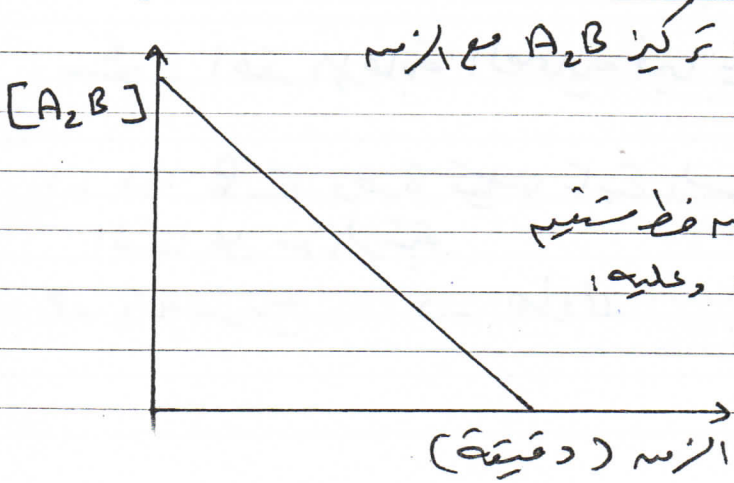
أولاً: الرتبة الصفرية
في تفاعل الرتبة الصفرية السرعة لا تعتمد على التركيز

قانون السرعة لتفاعل رتبة الصفرية

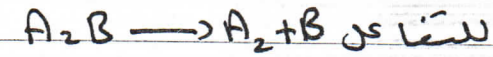
سرعة التفاعل = k

(وحدة k نفس وحدة قيمة السرعة)

في التفاعل العام $A \rightarrow$ ناتج a عندما نرسم العلاقة بين تركيز المتفاعل $[A]$ مع الزمن. إذا حصلنا على خط مستقيم يكون التفاعل من الرتبة الصفرية وسرعة التفاعل = k



مثال: الشكل المقابل يمثل العلاقة بين تركيز A_2B مع الزمن



1- أكتب قانون السرعة لكل/ بما أن العلاقة بين التركيز والزمن خط مستقيم
أذن التفاعل من الرتبة الصفرية وعليه

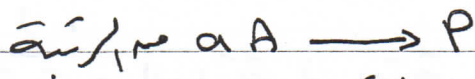
سرعة التفاعل = k

2- ما وحدة الثابت k ؟

الكل/ مول/ لتر. دقيقة

* لاوظ وحدات الزمن على الرسم.

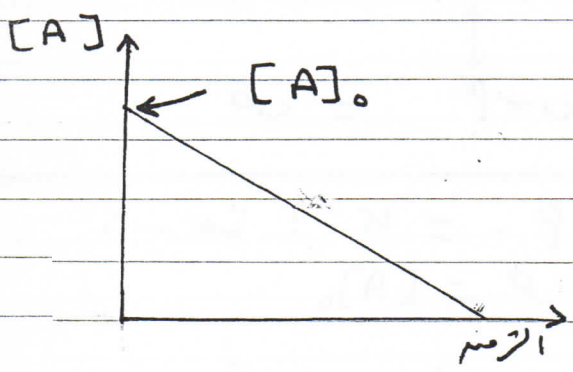
147



وعموماً إذا لم يتفاعل

الصفري تكون معادلة الخط المستقيم لهذا التفاعل

P = Products (نواتج)



$[A]_0 - k \cdot t = [A]$

حيث:

$[A]$ = تركيز A عند أي لحظة

$[A]_0$ = تركيز A الابتدائي (عند اللحظة صفر) = التقاطع مع محور y

t = الزمن

$k = \frac{[A]_0 - [A]}{\Delta t}$ (ثابت السرعة) = ميل الخط المستقيم

ويمكن اشتقاق السرعة السابق كما يلي

سرعة التفاعل = k أيضاً حسب التفاعل = $\frac{[A]_0 - [A]}{\Delta t}$

اذن $\frac{[A]_0 - [A]}{\Delta t} = k$ وعندما تكون Δ صغيرة جداً يعبر عنها بالزمن t (معدل التغير)

$\frac{[A]_0 - [A]}{t} = k$

وبأخذ البسط المحدود للمفروض

$[A]_0 - [A] = k \cdot t$

وبهذا $[A]_0 - k \cdot t = [A]$

وبهذا $[A]_0 - k \cdot t = [A]$

نريد طرح :
 يمكن ترتيب السرعة ثابتة على لصورة

للتقارب مع معادله الخط المستقيم

$$[A]_0 + k t = [A]$$

$$P + k t = Q$$

(P ميل الخط و Q التقاطع مع محور ص)

وسه هنا : $k = P = \text{ميل الخط المستقيم}$
 $[A]_0 = Q = \text{التقاطع مع محور الصادات}$

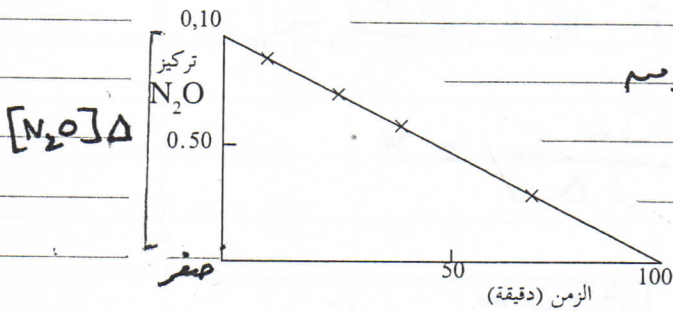
مثال : يتفكك غاز أكسيد النيتروجين (I) بالحرارة حسب المعادلة الآتية

$$N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$$

اعتماداً على البيانات الواردة في الجدول التالي أجب عن الأسئلة التالية :

0	0.030	0.060	0.075	0.090	0.100	تركيز N_2O (مول/لتر)
100	70	40	25	10	0	الزمن (دقيقة)

1- بيّن بالرسم أنه التفاعل من الرتبة الصفرية



الشكل (3-6): العلاقة الخطية بين تركيز N_2O والزمن.

الكل
 نرسم العلاقة بين تركيز N_2O والزمن
 فنرى أنه السرعة بين تركيز N_2O مع
 الزمن قطعية، إذن التفاعل من
 الرتبة صفر

2- اكتب معادله سرعة التفاعل

الكل
 سرعة التفاعل = k

3- اكتب قيمة k وما وحدته

الكل
 قيمة $k = - \text{ميل الخط المستقيم} = - \frac{[N_2O]_{\Delta}}{\Delta t}$

$$k = - \left(\frac{0 - 0.1}{0 - 100} \right)$$

$$k = 0.001 \text{ مول / لتر. دقيقة}$$

149

مثال: اذا B ثابتة سرعة تفاعل المادة A يادي
0.005 مول/ل.د. ث. وتركيز A الابتدائي يادي 0.1
مول/ل.د. احب كلا مس.

1- تركيز A بعد 4 ثوانه

بما انه وحدة K مول/ل.د. ث. (نفس وحدة السرعة) اذن
التفاعل من الرتبة الصفرية.

$$[A] = [A]_0 - Kt$$

$$= 0.1 - (4 \times 0.005)$$

$$[A] = 0.08 \text{ مول/ل.د.}$$

2- احب مقدار الزمن اللازم لتفاعل نصف كمية A (يسمى عمر النصف)

عند تفاعل نصف كمية A فانه $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$[A] = \frac{0.1}{2} = 0.05 \text{ مول/ل.د.}$$

$$[A] = [A]_0 - Kt$$

$$0.05 = 0.1 - 0.005t$$

$$0.005t = 0.1 - 0.05$$

$$t = \frac{0.05}{0.005} = 10 \text{ ثانية}$$

عمر النصف (ت.ا.ن)

يعرف بأنه الزمن اللازم لتفاعل نصف كمية المادة المتفاعلة
الأصلية.

لتفاعل الرتبة الصفرية
الحل

$$[A] = [A]_0 - k t$$

مع التعريف عند انقضاء عمر النصف يصبح تركيز A نصف التركيز الاصل

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \text{ عند } t = \frac{1}{2} \text{ عمر النصف}$$

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k t_{1/2}$$

$$k t_{1/2} = [A]_0 - \frac{[A]_0}{2} = \frac{[A]_0}{2}$$

$$k = \frac{[A]_0}{2 t_{1/2}} \text{ وبالتعويض على ك ينتج}$$

$$\text{عمر النصف } t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \text{ لتفاعل الرتبة الصفرية}$$

تمرين: احسب عمر النصف لـ N_2O عند التفاعل السبع
مع طريق القانون ولاحظ تطابقه الاجابتيين.

مسئلة الدرس

من اخطر الاجابة الصحيحة فيما يلي

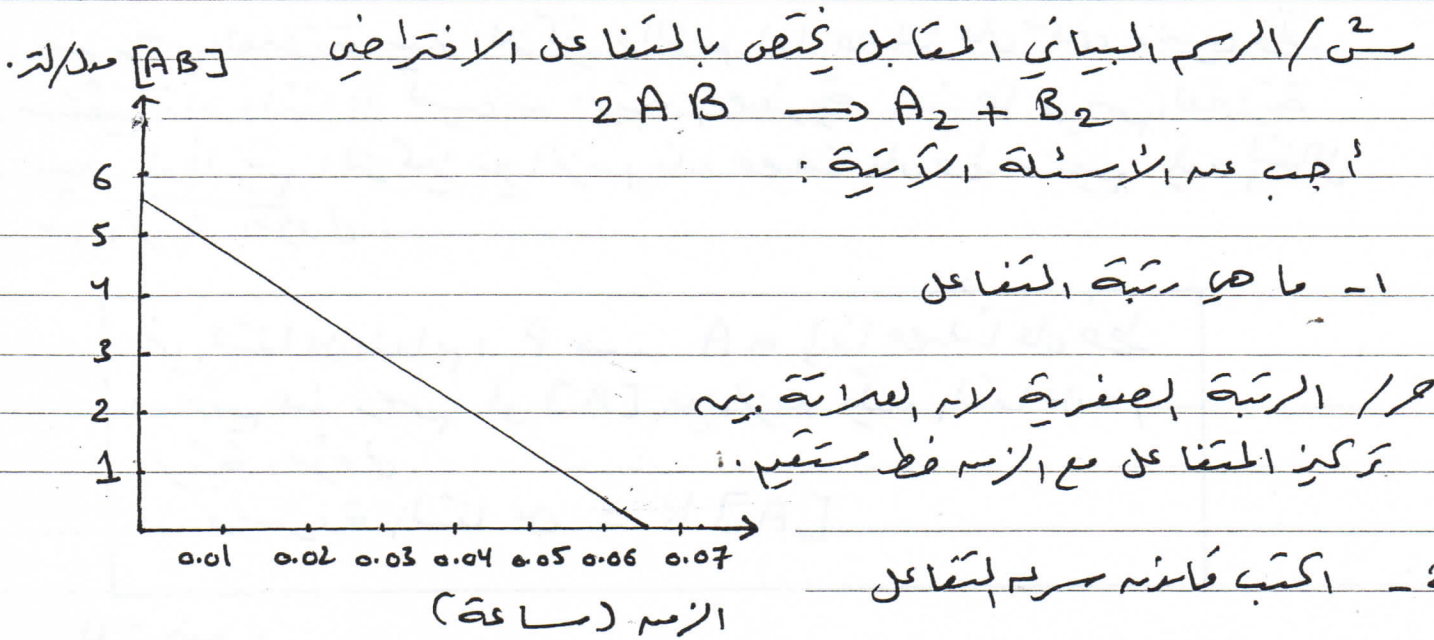
- 1- ما رتبة التفاعل $A \rightarrow P$ اذا $B \propto$ عمر النصف يعطى
بالسرعة $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
- 2- الصفرية 3- الاولى 4- الثانية 5- الثالثة

- 2- اذا $B \propto$ عمر النصف لتفاعل من الرتبة الصفرية ياردى 50
دقيقة والتركيز الابتدائي للتفاعل ياردى 0.2 مول/لتر فانه
تأبت السرعة (بوحدة مول/لتر.دقيقة) ياردى

- 2- 10x3 3- 10x2 4- 10x2 5- 10x3

151

3- اذا كانت سرعة التفاعل من الدرجة الصفرية
 يادي 0.005 مول/لتر. دقيقة والتقاطع مع المحور الصادي
 يادي انه فانه عمر النصف يادي
 4- 100 دقيقة ب - 50 دقيقة ج - 10 دقائق د - المعطيات غير كافية



1/ السرعة = k

3- اكتب قيمة k وما وحدته

1/ $k = - \frac{\Delta [AB]}{\Delta t} = - \frac{(5.5 - 0)}{(0 - 0.065)}$

$84.6 = \frac{(5.5 - 0)}{(0 - 0.065)}$ مول/لتر. ساعة

4- اكتب الزمن اللازم لتقل نصف كمية AB

1/ $\frac{5.5}{2 \times 84.6} = \frac{[A]_0}{2k}$ ترتيب 2/1 =

ترتيب 2/1 = 0.032 ساعة

5- اكتب تركيز A بعد مرور 3 دقائق على بدء التفاعل

1/ الزمن = $\frac{3}{60} = 0.05$ ساعة

$[A] = [A]_0 - k \times t = 5.5 - (0.05 \times 84.6)$

$[A] = 1.27$ مول/لتر

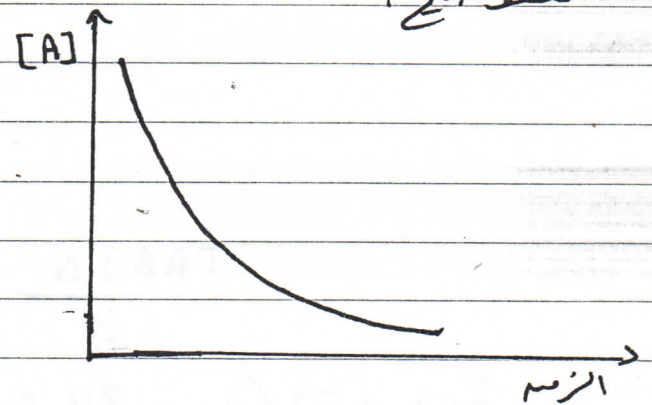
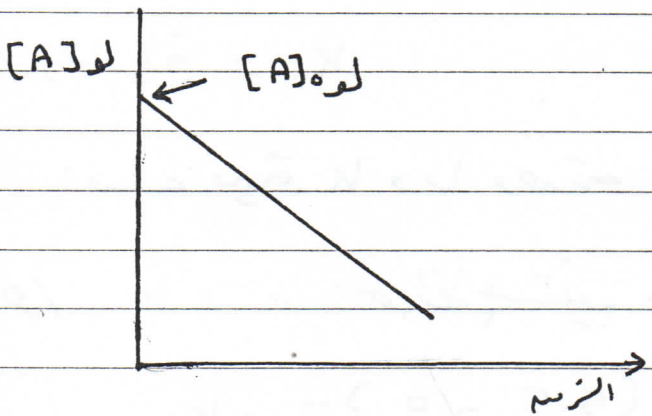
الدروس 10-3 : تابع ايجاد رتبة التفاعل من خلال الرسم

ثانياً : تفاعلات الرتبة الأولى

عند رسم العلاقة بين التركيز والزمن اذا حصلنا على منحنى وليس خط مستقيم فانه التفاعل ليس من الرتبة الصفرية وعندها نرسم العلاقة بين لوغاريتم التركيز مع الزمن فانه حصلنا على خط مستقيم يكتسب بالتفاعل من الرتبة الأولى .

في التفاعل العام: $A \rightarrow P$ اذا حصلنا على خط مستقيم عند رسم لو $[A]$ مع الزمن يكتسب التفاعل من الرتبة الأولى .
 دسرة التفاعل $k = [A]$

للتوضيح:



علاقة لوغاريتم التركيز مع الزمن
 خط مستقيم اذنه التفاعل من
 الرتبة الأولى

علاقة التركيز مع الزمن منحنى

من تعريف السرعة فانه :
 السرعة = $\frac{[A]_{\Delta} - [A]_{\Delta}}{\Delta t}$ ومنها $k = [A]$

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

أي انه $k = \frac{d[A]}{[A]}$

← مستقيم

153

وبأخذ السائل لطرفي المعادلة وتقسيم اللوغارتم الطبيعي إلى لوغارتم الأسي 10 فنصل على معادلة الخط المستقيم لتفاعل الدرجة الأولى.

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - \frac{k}{2.3} t$$

حيث أن: $\ln [A]_0 =$ التقاطع مع المحور الصادي

ميل الخط المستقيم = $-\frac{k}{2.3}$ ومنها

$$k = -2.3 \times \text{ميل الخط المستقيم}$$

حيث الميل = $\frac{\Delta \ln [A]}{\Delta t}$

ويمكن كتابة المعادلة الأولى على الصورة

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - \frac{k}{2.3} t$$

ومنها يمكن التوصل إلى أن

$$\text{عمر النصف: } t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (\text{لتفاعل الرتبة الأولى})$$

* لاحظ أنه $t_{1/2}$ لتفاعل الرتبة الأولى لا يعتمد على التركيز

من أشبه علاقة هاب عمر النصف السابقة

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - \frac{k}{2.3} t$$

وإذا مرر عمر النصف $t_{1/2}$ فإذن $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln [A]_0 - \frac{k}{2.3} t_{1/2}$$

تتابع ←

$$\frac{2.1 \text{ نر } K}{2.3} - = \frac{1}{2}$$

$$\frac{2.1 \text{ نر } K}{2.3} \neq = 0.301 \neq$$

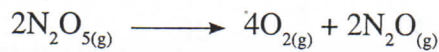
$$\frac{2.3 \times 0.301}{K} = 2.1 \text{ نر}$$

$$\frac{0.693}{K} = 2.1 \text{ نر}$$

٣٣ : مقارنة بين تفاعلات الرتبة الصفرية والرتبة الأولى

رتبة التفاعل	قانون سرعة	معادلة لحظ المستقيم	التسجيل البياني	عمر النصف
الرتبة الصفرية	السرعة = K	$[A]_0 - [A] = Kt$	الميلانية قطعية بين $[A]$ مع الزمن	$\frac{[A]_0}{2K} = 2.1 \text{ نر}$
الرتبة الأولى	السرعة = $K[A]$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{K}{2.3} t$	الميلانية قطعية بين $\ln [A]$ مع الزمن	$\frac{0.693}{K} = 2.1 \text{ نر}$

يتفكك غاز N_2O_5 إلى غاز أكسيد النيتروجين (I) وغاز الأوكسجين، كما في المعادلة الآتية:



اعتماداً على البيانات الواردة في الجدول الآتي، أجب عن الأسئلة التي تليه:

الزمن (دقيقة)	0	1	2	3	4	5
$[N_2O_5]$ مول/لتر	1.00	0.705	0.497	0.349	0.246	0.173

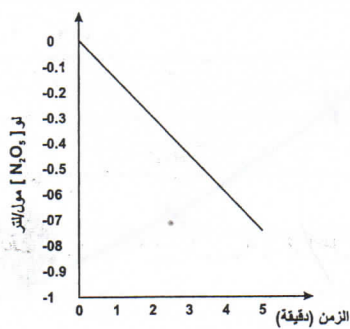
1. ما رتبة التفاعل؟
2. جد قيمة k ، وما وحدته؟

الحل:

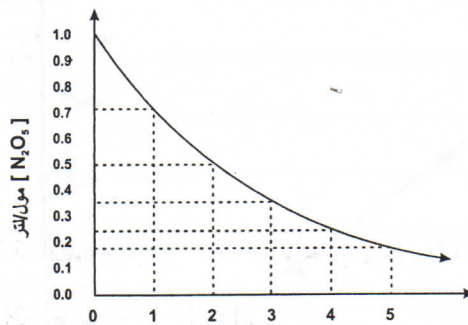
1. نحسب مقدار لو $[N_2O_5]$ عند كل قيمة لتركيز N_2O_5 ، فنحصل على الجدول الآتي:

الزمن (دقيقة)	0	1	2	3	4	5
$[N_2O_5]$ مول/لتر	1.00	0.705	0.497	0.349	0.246	0.173
لو $[N_2O_5]$	0.00	-0.152	-0.301	-0.457	-0.609	-0.762

عند رسم $[N_2O_5]$ مع الزمن نحصل على منحنى كما في الشكل (3-7 أ)، بينما عند رسم لو $[N_2O_5]$ مع الزمن، فإننا نحصل على خط مستقيم الشكل (3-7 ب)، وعليه فإن التفاعل من الرتبة الأولى.



ب: العلاقة الخطية بين لو $[N_2O_5]$ والزمن



الشكل (3-7): أ: تمثيل $[N_2O_5]$ مع الزمن

2. ميل الخط المستقيم = $\frac{\Delta \text{لو}[N_2O_5]}{\Delta \text{الزمن}}$

$$0.152- = \frac{0.762-}{5} =$$

$$0.3496 = 2.3 \times (0.152-)- = 2.3 \times \text{الميل} - = k \quad \text{ومنه} \quad \frac{k-}{2.3} = \text{الميل}$$

$$\text{وحدة } k = (\text{مول/لتر} \cdot \text{دقيقة}) / (\text{مول/لتر}) = \text{دقيقة}^{-1}$$

جد رتبة التفاعل وقيمة ثابت السرعة k للتفاعل $A_{(g)} \rightarrow P$ من البيانات الآتية:

156

60	40	20	0	الزمن (ثانية)
0.178	0.267	0.400	0.600	تركيز A مول/ لتر

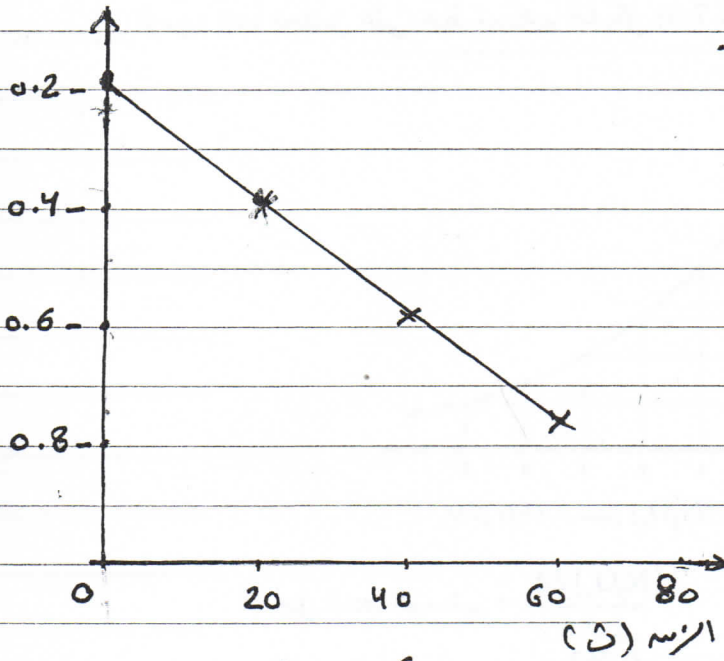
الكل

حسب مقدارا - لو [A] فنحصل على الجداول الآتية

60	40	20	0	الزمن (ث)
0.178	0.267	0.4	0.6	تركيز A
0.749 -	0.573 -	0.398 -	0.222 -	لو [A]

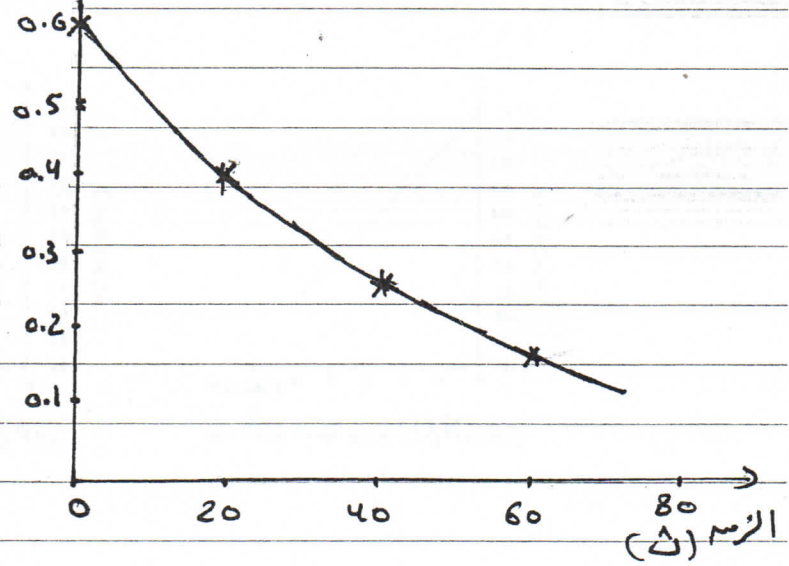
* عند رسم [A] مع الزمن فنحصل على منحنى (شكل P) بينما عند رسم لو [A] مع الزمن فنحصل على خط مستقيم (شكل D) إذن التفاعل من الرتبة الأولى

لو [A]



(شكل D)

[A]



(شكل P)

* قيمة الثابت k:

من الخط المستقيم Δ لو [A]

$$0.016 = \frac{(0.222 - 0.749)}{(0 - 60)}$$

$$0.016 \times 2.3 = k \times 2.3 \Rightarrow k = 0.0368$$

157

مثال: اذا كان عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى

ساعات 1200 $t_{1/2}$

ما هي قيمة k للتفاعل ووصفته

الكل

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = 2/1$$

$$k = \frac{0.693}{1200}$$

$$k = \frac{0.693}{1200} = 10 \times 5.775 \times 10^{-4}$$

2- احس مقدار الزمن اللازم لتفاعل 75% من مادة لتفاعل

الكل

عند تفاعل $\frac{75}{100}$ من المادة A فبما $[A]$ المتبقي:

$$[A]_0 - [A]_t = 0.75 [A]_0$$

$$[A]_t = 0.25 [A]_0$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \Rightarrow \ln \frac{0.25 [A]_0}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln 0.25 = -kt \Rightarrow k = \frac{\ln 0.25}{-t}$$

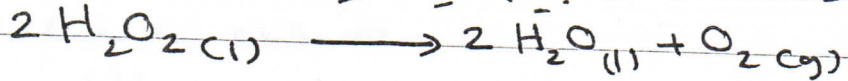
$$k = \frac{\ln 0.25}{-t} = \frac{\ln 0.25}{-10 \times 5.775 \times 10^{-4}} = 0.602$$

$$t = \frac{\ln 0.25}{-k} = \frac{\ln 0.25}{-0.602} = 2400 \text{ ساعات تقريباً}$$

158

تمرین: قیمت ثابت السرعة k لتفكك نوره أكسيد الهيدروجين

الماء والاكسجين ياري 0.014 دقيقة - 1



اذا كان تركيز H_2O_2 الابتدائي ياري 0.5 مول/لتر اُجب عمالي

P- اجب تركيز H_2O_2 بعد عشر دقائق

لام وحدة k دقيقة⁻¹ فان التفاعل من الرتبة الأولى

$$\ln \frac{k}{2.3} - [H_2O_2]_0 = [H_2O_2]$$

$$\frac{10 \times 0.014}{2.3} = \ln 0.5 - [H_2O_2]$$

$$\ln 0.5 - [H_2O_2] = 0.061$$

$$\ln 0.5 - [H_2O_2] = 0.362$$

$$0.362 -$$

$$10 = [H_2O_2]$$

$$[H_2O_2] = 0.4345 \text{ مول/لتر}$$

اذا كان لويس = ص

فان:

ص

يس = 10

ن - ما مقدار الزمن اللازم حتى يصبح تركيز $H_2O_2 = 0.1$ مول/لتر

المحل

$$\ln \frac{k}{2.3} - [H_2O_2] = \frac{[H_2O_2]_0}{2.3}$$

$$\ln \frac{k}{2.3} - [H_2O_2] = \frac{0.1}{0.5}$$

$$\frac{10 \times 0.014}{2.3} = \ln 0.6989$$

$$\ln 0.6989 = \frac{2.3 \times 0.014}{114.8} \text{ دقيقة}$$

حـ ما مقدار الزم البلازم حتى يتفك نصف كمية H_2O_2

الزم البلازم لتفك نصف الكمية عبارة عن عمر النصف ^{الكل}

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$= \frac{0.693}{0.14}$$

تر = 49.5 دقيقة

ثئلة الدرسي
س / افتر الإجابة الصحيحة فيما يلي

1- ما رتبة التفاعل $A \rightarrow P$ اذا علمت أنه تر 2
لا تعتمد على التركيز الابتدائي للمادة A ؟
أ- الصفرية ب- الأولى ج- الثانية د- الثالثة

2- اذا كان عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى يادل 1200 ثانية
فانه قيمة k للتفاعل سادى
أ- $5.77 \times 10^{-4} \text{ ث}^{-1}$ ب- $5.77 \times 10^{-1} \text{ ث}^{-1}$
ج- 5.77 ث^{-1} د- 5.77 ث^{-1}

3- عند ما تكون سرعة التفاعل $k[A]$ فانه لعددية
الخطية تنتج عند رسم:

أ- $[A]$ مع الزمن ب- k مع الزمن
ج- لو $[A]$ مع الزمن د- $\frac{1}{[A]}$ مع الزمن

4- اذا كان ما تبقي من المتفاعل من تفاعل من الرتبة الأولى يادل
87% من التركيز الابتدائي بعد وقت وقاشه فانه قيمة k بـ سرعة
دقيقة - ا سادى

أ- 0.0138 ب- 0.138 ج- 1.38 د- 0.00138

الكل / $[A] = 0.87 [A]_0$ ثم بعد ذلك في المعادلة لو $\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{k}{2.3}$

160

٢/ قام طالب برسم العلاقة بين لو [A] مع الزمن
 بوحدة الدقيقة فحصل على خط مستقيم ميله يساوي
 - 0.105 وتقاطعه مع المحور الصادي يساوي 1.0
 فأجب عما يلي:

٢ - اكتب قائمه سرعة التفاعل

من المعطيات العلاقة بين لو [A] مع الزمن فخط مستقيم
 اذ ان التفاعل من الدرجة الأولى

س - التفاعل = ك [A]

ب - اكتب التركيز الابتدائي للمادة A

من تفاعل الدرجة الأولى فانه التفاعل مع المحور الصادي
 = لو [A] حيث [A] = التركيز الابتدائي

لو [A] = 1.0
 وسنأخذ [A] = 10 = 1.259 = 10^{0.1} ص/د/لذ

ج - اكتب قيمة ثابت السرعة ودرجته

ميل الخط المستقيم = - 0.105

K = - 2.3 x الميل

= - 2.3 x 0.105

K = 0.2415 دقيقة⁻¹

د - اكتب قيمة عمر النصف للتفاعل

النصف = $\frac{0.693}{K} = \frac{0.693}{0.2415}$

النصف = 2.869 دقيقة

كلمة لا بد منها:

في أسئلة الأنتاب كما مظهرت رسم العرارة البيانية للتفاعل بينما في أسئلة الفهم والدرجة تم إظهار البيانات العرارة مع الرسم ولم يطلب الرسم، فقول يا ترى فما الافتراض يستعمل البيانات كما في أسئلة الدرجة أم سيطلب منا أنه نرسم كما في الأسئلة؟
 بحاجة الأفضل أنه نستعمل لإحداثيات ومقايمة رسم التمثيل البياني لأنه أكثر صعوبة، وهذا مستعمل طريقة لتقدير رتبة التفاعل قبل أن نرسم، بحيث نضمن صحة الحل ثم نرسم بعد ذلك على بيعة أنه لنزم الأمر.

من الجدول الآتي قمنا بتفلك غاز الأمونيا على سطح البلاتين ليعطي حسب المعادلة

$$2 \text{NH}_3(g) \xrightarrow{\text{Pt (cs)}} \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$$

 ادرسه جيداً ثم أجب عن الأسئلة التي تليها.

0	0.3	0.4	0.6	0.8	0.9	[NH ₃] مولات
90	60	50	30	10	0	الزمن (ثانية)

1- بيّن بالرسم رتبة التفاعل واكتب قانون السرعة.

2- ارجب قيمة k وبيّن وحدته.

المحل
 نحافظ على رسم واحد أي إشارة لرتبة التفاعل. لكنه يمكن معرفة الرتبة قبل الرسم كما يلي:

تمتاز تفاعلات الرتبة صفر بأنه السرعة لا تتغير على جميع الفترات

ولنتفقد من ذلك فب السرعة دائماً في الفترة الاولى وفي الفترة الثانية (طول مدة التفاعل) ثم نقارن بينهما

• السرعة في الفترة الأولى (من 0 - 0.1) = $\frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t}$

= $\frac{(0.9 - 0.8)}{(0 - 10)}$ = $\frac{0.01 \text{ مول/لث}}{}$

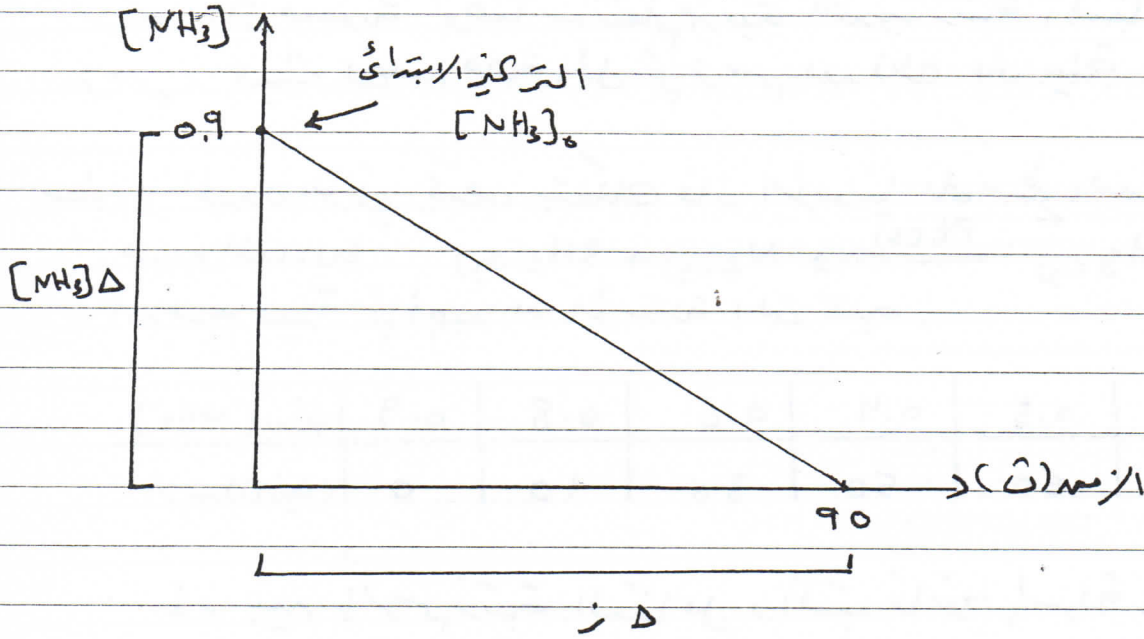
• السرعة في الفترة الثانية (من 0.1 - 0.9) = $\frac{(0.9 - 0)}{(0 - 90)}$ = $\frac{0.01 \text{ مول/لث}}{}$

162

بما أنه السرعة تم تتغير في الفترة من الزمن التفاعل من
الرتبة الصفرية

$$k = \text{سرعة التفاعل}$$

الآن وبعدما عرفنا الرتبة بالإمام رسم خط مستقيم بشكل تقريبي ونضع
عليه الأرقام اللازمة من الجدول.



قيمة k

$$k = \text{ميل الخط المستقيم} = \frac{[NH_3] \Delta}{\Delta z}$$

$$= \frac{(0.9 - 0)}{(0 - 90)} = 0.01 \text{ مول/ل.ث}$$

عند حساب السرعة في فترة من الزمن لا تغير السرعة فهذا يعني
أنه السرعة تعتمد على التركيز والتفاعل من الرتبة الأولى

* قد يكون أيضاً من رتبة أكبر من 1 لكن ذلك ليس ضمن المقرر.

163

س / الأرسين AsH_3 غاز شديد السمية، له رائحة الثوم يتفكك عند درجة حرارة $310^\circ C$ من حسب المعادلة



اعتماداً على البيانات الواردة في الجدول الآتي أجب عن الأسئلة التي تليها.

الزمن (ساعة)	0	3	4	5	6	7	8
$[AsH_3]$ مول/لتر	0.0216	0.0164	0.0151	0.0137	0.0126	0.0115	0.0105

- 1- ما رتبة التفاعل
2- جد قيمة k و وحدته
3- احس عمر النصف للتفاعل

الحل

كما تعلمنا في المثال السابق حسب سرعة تفكك الفترة الأولى والفترة الثانية

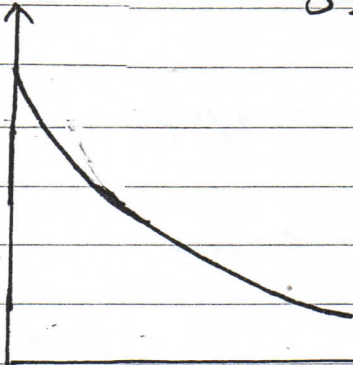
- السرعة في الفترة الأولى (0-3) = $10 \times 5.2 = 3$ مول/لتر. ساعة
- السرعة في الفترة الثانية (0-8) = $10 \times 1.38 = 8$ مول/لتر. ساعة

$[AsH_3]$

السرعة غير متساوية إذ أن التفاعل من الرتبة الأولى

$$[AsH_3] k = \text{سرعة التفاعل}$$

* هنا العلاقة بين تركيز AsH_3 مع الزمن تتبين (نفسه)
 (بشكل تقريبي)



- 2- لإيجاد قيمة k ندرجه لـ $[AsH_3]$ لجميع القيم فنحصل على الجدول الآتي

الزمن (ساعة)	0	3	4	5	6	7	8
$[AsH_3]$ مول/لتر	0.0216	0.0164	0.0151	0.0137	0.0126	0.0115	0.0105
لو $[AsH_3]$	1.6655-	1.785-	1.821-	1.8632-	1.8996-	1.9393-	1.9788-

Δ لو $[AsH_3]$

$$k = \frac{2.3 \times \text{الميل}}{2.3 - \left(\frac{\Delta \text{ لو } [AsH_3]}{\Delta t} \right)}$$

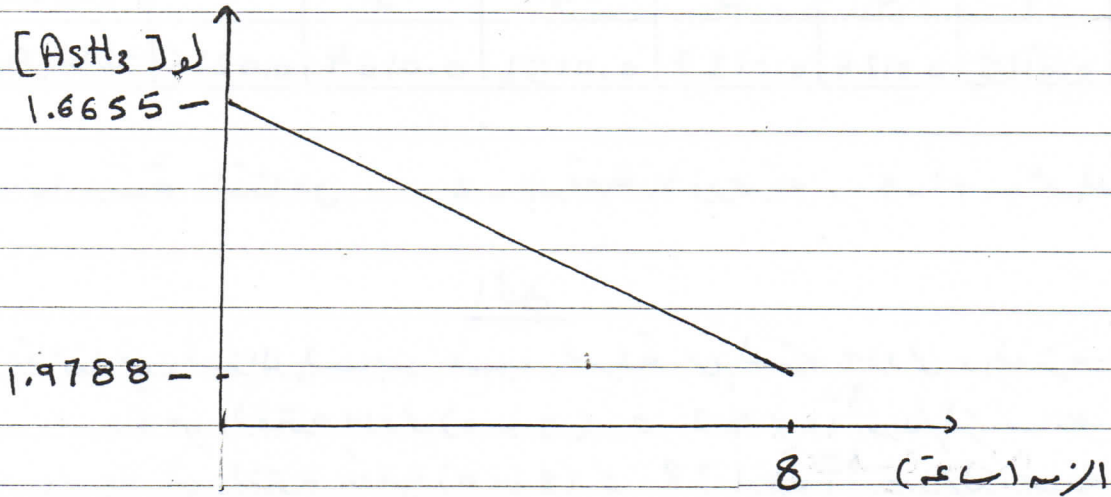
$$= \frac{2.3 - \left(\frac{1.6655 - 1.9788}{0 - 8} \right)}{2.3 - \dots}$$

164

$$k = 2.3 \times 0.0391$$

$$k = 0.09 \text{ ساعة}^{-1}$$

ويكتم رسم خط مستقيم بحد تقريبي وعليه القيم من الجدول



3- حساب عمر النصف

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{0.09} = 7.7 \text{ ساعة}$$

تكميم:

- 1- يجب الزمن اللازم لتفكك 80% من طية الأرسين، وعليه
- 2- يجب ما يتبقى من الأرسين بعد مرور 5.5 ساعة

وضعت لتفسير سرعة التفاعل وآلية حدوث التفاعل وتنفس على أنه :

التفاعل الأليميائي ينتج من تصادم بين دقائق المواد المتفاعلة وتتناسب سرعة التفاعل مع عدد التصادمات الفعالة في وحدة الحجم في الثانية

التصادم الفعال :
هو التصادم الذي يؤدي إلى تكوّن نواتج

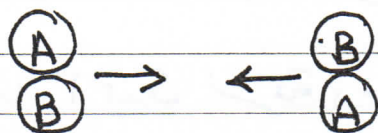
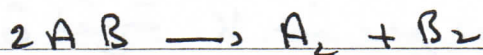
شروط التصادم الفعال :

- 1- أنه يمتلك الجزيئات المتصادمة هذا أدنى من الطاقة لبدء طاقة التنشيط (E_a)
- 2- أنه تكله الجزيئات المتصادمة ذات اتجاه مناسب لتكديسه النواتج

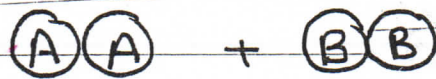
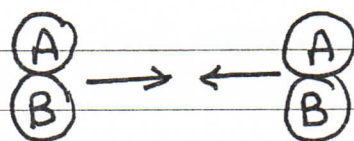
ملاحظات :

P- يمكن النظر لطاقة التنشيط على أنها الطاقة التي تنشيط المواد كي تتفاعل وتنتج نواتج. وعمدتها E_a افتصاراً لـ Energy of activation (طاقة التنشيط)

و لتوضيح الاتجاه المناسب فمع التفاعل الآتي بين AB مع AB لإنتاج A_2 و B_2



اتجاه غير مناسب لأنه ليس
 AB مرة أخرى فلا تتكون نواتج
بما كانت طاقة التصادم



اتجاه مناسب لإنتاج نواتج بشرط
امتلاك طاقة التنشيط

سئل / عرف كلاً مما يلي

- 1- نظرية التصادم
- 2- التصادم الفعال وما شروطه

سئل / اذا علمت أنه تفاعل الجازولين مع الأكسجين بعد تلقائياً. لماذا لا ترى الوقود مشتعلاً دائماً؟ ما دور الحرارة (الطاقة الأولى) في الإحتراق؟

ج / إنه التفاعل حدث لوطه تلقائياً فهو بحاجة إلى طاقة لتنشيط تلمي يبدء والحرارة الأولى توفر طاقة التنشيط اللازمة لبدء الإحتراق

ملاحظة: قد تكون طاقة التنشيط متزايدة للأسبب وقد تكون عالية جداً كما في إحتراق المغنيسيوم أو الألمنيوم.

الدرسي 12: أثر رفع درجة الحرارة على سرعة التفاعل.

مثال:

يبين الجدول التالي قيم ثابت سرعة التفاعل عند درجات حرارة مختلفة للتفاعل التالي

$$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$$

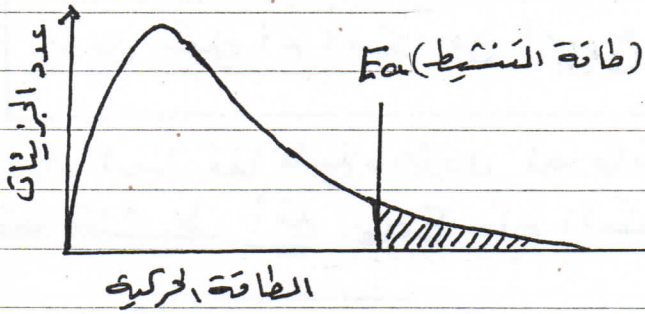
درجة الحرارة (كلفن)	600	650	700	750	800
قيمة k (مدد/لتر.ث)	0.028	0.22	1.3	6	23

1- ماذا يحدث لقيمة k عند رفع درجة الحرارة
ج / تزداد k بارتفاع الحرارة

2- ماذا يحدث لسرعة التفاعل عند رفع درجة الحرارة
ج / تزداد السرعة لأنه قيمة k تزداد.

تفسير تأثير الحرارة على سرعة التفاعل

تزداد سرعة التفاعل عند ارتفاع درجة الحرارة وتفسر نظرية الحركة الجزيئية ذلك من خلال توزيع ماكسويل - بولتزمان للطاقة الحركية. وهو عبارة عن علاقة بيانية تمثل توزيع الطاقة الحركية على الجزيئات



* الطاقة المظلمة تمثل عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة حركية سادى طاقة التنشيط

* الطاقة غير المظلمة تمثل جزيئات التي لا تمتلك طاقة تنشيط

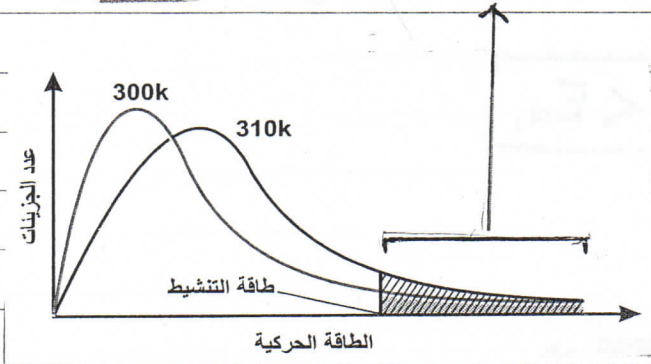
توزيع الطاقة الحركية على الجزيئات (توزيع ماكسويل بولتزمان)

* عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة التنشيط قليل

عند رفع درجة الحرارة 10 درجات كلفهم (من 300 إلى 310 مثلاً) يزداد عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة التنشيط (يتمتعون مرتبة تقريباً)

عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة تنشيط عند 300 ك أقل

عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة تنشيط عند 310 ك أكبر



علل: يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة سرعة التفاعل. و لأنه عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة التنشيط يزداد مما يؤدي لزيادة المقادير النعالة فتزيد السرعة وتزيد قيمة ثابت السرعة k

س/ كيف استطاعت نظرية الحركة الجزيئية تفسير زيادة سرعة التفاعل عند رفع درجة حرارته؟ (نفس الإجابة السابقة)

هل تتأثر طاقة التنشيط برفع درجة الحرارة؟
 في الحقيقة لا تتأثر طاقة التنشيط برفع أو خفض درجة الحرارة وإنما
 تقل في حالة وجود جفانز كما تعلمت في الصف الحادي عشر.

تختلف طاقة التنشيط مع تفاعل آخر وطاقة التنشيط
 الأقل تعني أنه التفاعل أسرع

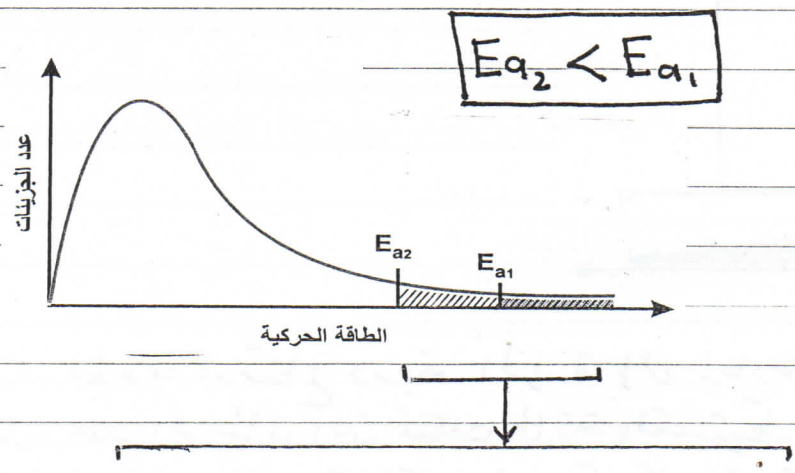
فلم E_{a1} لدينا تفاعل أسرع، الأول له طاقة تنشيط E_{a1} والثاني له
 طاقة تنشيط أقل E_{a2} فانه التفاعل الثاني أسرع.

س/ كيف تفسر زيادة السرعة للتفاعل عندما تملكه طاقة تنشيط أقل؟
 و/ عندما تنخفض طاقة التنشيط يزيد عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة
 التنشيط مما يزيد الصاددات الفعالة وبالتالي يزيد سرعة التفاعل.

ملاحظة:

عند خفض سرعة سلفة معينة يزيد عدد الاحتجاج الذي يمتلكه التسم
 وبالتالي تزيد سرعة بيع هذه السلفة.

التفسير البياني لتوزيع الطاقة الحركية على الجزيئات عند انخفاض
 طاقة التنشيط.



عدد الجزيئات التي تملكه طاقة
 تنشيط منخفضة أكبر لذلك
 التفاعل أسرع.

عدد الجزيئات التي تملكه طاقة
 تنشيط مرتفعة قليل.
 (التفاعل أبطأ)

مسئلة الدرس

س1 / اقمتر الإجابة الصحيحة في كل مما يلي

- 1- عند رفع درجة حرارة التفاعل فأى الصباران الأتية صحيحة ؟
 - أ- تزداد سرعة التفاعل
 - ب- تزداد ثابت السرعة
 - ج- تزداد السرعة بينما يقل ثابت السرعة
 - د- تزداد السرعة وتزداد ثابت السرعة

2- تزداد السرعة عند رفع درجة الحرارة بسبب

- أ- زيادة طاقة التنشيط
- ب- خفض طاقة التنشيط
- ج- زيادة نسبة الجزيئات التي تمتلك طاقة التنشيط
- د- خفض نسبة الجزيئات التي تمتلك طاقة التنشيط

3- إقمتر الصباران الأتية صحيحة فيما يخص التفاعلات بطبيعة المردن

- أ- تمتلك طاقة تنشيط منخفضة
- ب- تمتلك طاقة تنشيط مرتفعة
- ج- تكون طاردة للحرارة
- د- تكون ماصة للحرارة

س2 : علل كل ما يلي

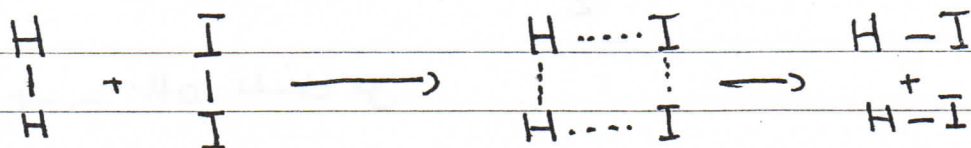
- 1- تزداد السرعة عند رفع درجة الحرارة للتفاعل
- 2- تقل السرعة في التفاعلات التي تمتلك طاقة تنشيط مرتفعة

الدرس 13 : نظرية الحالة الانتقالية.

تفترض نظرية الحالة الانتقالية أنه:

عند اختاب دقائق المراد المتفاعلة مع بعضها البعض تتكون حالة انتقالية بين المراد المتفاعلة والمراد الناتجة تسمى بالمعقد المنشط .

والمثل الاتي يوضح المقصود بالمعقد المنشط عند تفاعل H_2 مع I_2 لإنتاج HI .



إذ أنه يمكن تعريف المعقد المنشط بأنه:

ناتج يمثل حالة انتقالية (حالة وسط) تمثل بداية كسر الروابط بين المتفاعلات وتكوين روابط جديدة في النواتج.

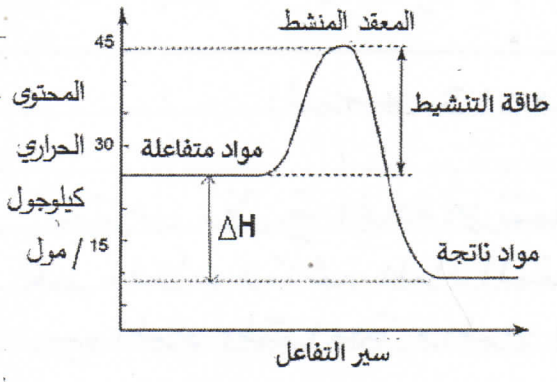
- 1- يمتلك طاقة أعلى من طاقة المتفاعلات أو النواتج ما يجعله غير مستقر
- 2- سرعته ما يمتلك ليعطي نواتج أو يعيد ليعطي متفاعلات.
- 3- كما يتحول المراد المتفاعلة إلى المعقد المنشط يجب أن تكسب طاقة التنشيط.

اذن طاقة التنشيط حسب نظرية الحالة الانتقالية هي:
 الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لتكديس المعقد المنشط من المراد المتفاعلة.

سئلة الدرس

س1/ ما المقصود بكل من:
 نظرية الحالة الانتقالية المعقد المنشط طاقة التنشيط.

س2/ لدراسة المخزن الآتي الذي يوضح ما - الطاقة أثناء سير تفاعل ما ادرسه جيداً ثم أجب عن الاسئلة التالية.



1- ما قيمة طاقة المعقد المنشط؟
 و/ أو أعلى طاقة (تمتة للمخزن) وسأدى
 45 كيلوجول/مول

2- ما قيمة طاقة التنشيط
 و/ أو طاقة المعقد المنشط - طاقة المتفاعلات
 = 45 - 25 = 20 كيلوجول/مول

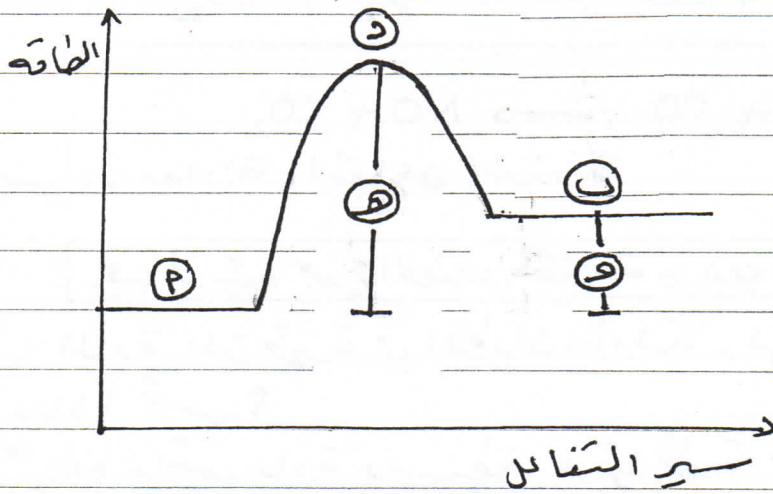
3- هل التفاعل طارد أم ماص للحرارة؟
 و/ طارد للحرارة لأنه طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات

4- اكتب ΔH للتفاعل

و/ ΔH = طاقة النواتج - طاقة المتفاعلات
 = 10 - 15 = -5 كيلوجول/مول

171

3/ بييم دلالة الرموز (P, Q, R, D) في الشكل المقابل
وحد التفاعل طارد أم ماص للحرارة؟



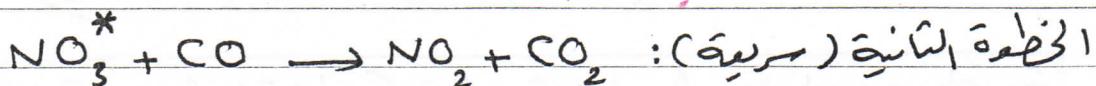
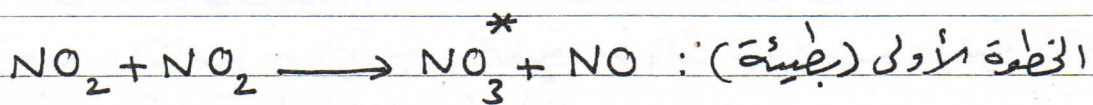
الدرس 14 : آلية التفاعل

يقصد بآلية التفاعل:
مجموع الخطوات التي تصف كيفية حدوث التفاعل.

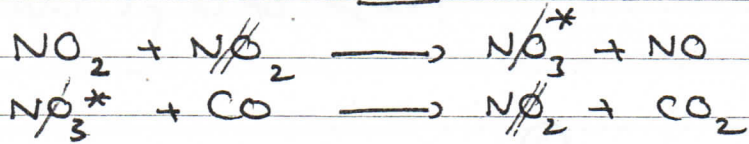
يحدث التفاعل غالباً من عدة خطوات تسمى كل منها خطوة أولية
(كل خطوة تمثل تفاعلاً أولياً)

ويتمثل باسم:
يتم تحديد قانون سرعة التفاعل أولاً من خلال التجربة العملية ثم
يتم افتراض آلية تتناسب مع النتائج. ولتوضيح ذلك دعنا نأخذ
المثال الآتي:

مثال / لدراسة التفاعل $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$ من التجربة العملية وجد أن سرعة التفاعل $k = [NO_2]^2$ وتم افتراض
الآلية الآتية للتفاعل



1- ماذا يمثل مجموع الخطوات السابقين؟
الحل



المجموع يادي معادلة التفاعل المعززة

يجب أنه يكون مجموع الخطوات المقترحة يادي المعادلة المعززة للتفاعل

2- ما المادة التي ظهرت في الخطوات الأولية ولم تظهر في المعادلة المعززة؟
وماذا تسمى؟

جـ NO_3^* تسمى مادة وسيطة لأنها ظهرت في خطوة وتم استهلاكها في الخطوة الثانية (كله المادة الوسيطة غير مستقرة والرمز * للدلالة على ذلك ويستدل على وجودها من طريقة قياس إحدى خواصها الفيزيائية)

3- هل سرعة الخطوة الأولى تادي سرعة الخطوة الثانية؟
جـ الخطوة الأولى بطيئة وتسمى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل

الخطوة البطيئة تسمى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ويُقصد منها قانون السرعة وتكون الرتبة = معاملات اللزوم لأنها أولية

4- بالاعتماد على الآلية السابقة، اكتب قانون السرعة للتفاعل

جـ سرعة التفاعل = سرعة الخطوة البطيئة

اذن سرعة التفاعل = $k [NO_2]^2$ يوجد $2NO_2$ في المعادلة والرتبة = معامل اللزوم

5- هل يتفق قانون السرعة مع هذه الآلية مع قانون السرعة الذي تم تدميره عملياً (لاحظ معطيات السؤال)؟ ماذا يعني ذلك؟

جـ نعم يتفق القانون مع التجربة العملية مع القانون مع الآلية المقترحة وهذا يعني أنه آلية التفاعل مقبولة.

لقد دللنا على مقبولية (فد ممكنة الكروش) انه طام القانون من التجربة العملية لا يتوافق مع القانون المشتق من الآلية المقترحة.

173

تحريره: وجد عملياً أنه التفاعل بين المادتين A و B من الرتبة الأولى لكل من المتفاعلين، أي الترتيبين الآتيين صالحة للمركبة؟

الرتبة (ن)	الرتبة (P)	
$A + B \rightarrow D + E$	$A \rightarrow C + D$	الخطوة الأولى (بطيئة)
	$C + B \rightarrow E$	الخطوة الثانية (سريعة)

من المعطيات التفاعل من الرتبة الأولى لكل من A و B وهذا يعني أنه الكل

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A][B]$$

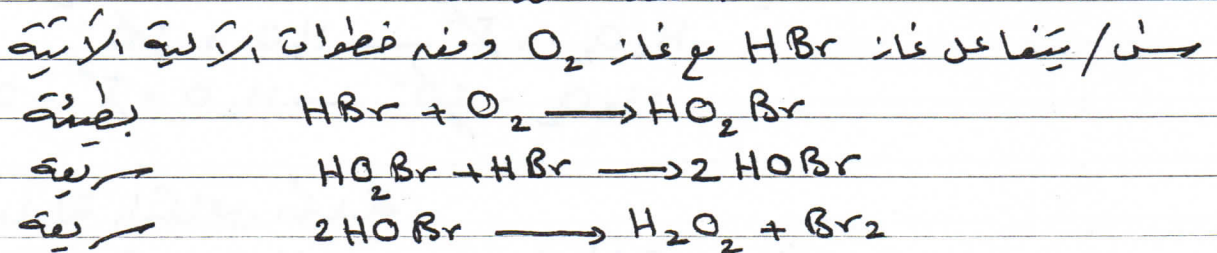
• سرعة الخطوة البطيئة من الآلية (P) $= k[A]$ وهو لا يتطابق مع قاعدته السرعة إذ أنه الآلية (P) غير ممكنة (مرفوضة)

• سرعة الخطوة البطيئة من الآلية (ن) $= k[A][B]$ وتتطابق مع قاعدته السرعة إذ أنه الآلية (ن) هي الممكنة.

ملاحظة:

قد يأل البعض لماذا الخطوة البطيئة هو التي تحدد سرعة التفاعل وليست الخطوة السريعة؟ ولتوضيح ذلك لاحظ الآتي:
عندما تدير سيارة حديثة بعرض الشارع وأمامها دراجة هوائية مثلاً، أيها يحدد سرعة السير؟ طبقاً هنا يجب أنه تدور للدائره بالصبر واليقين.

سلسلة التفاعل

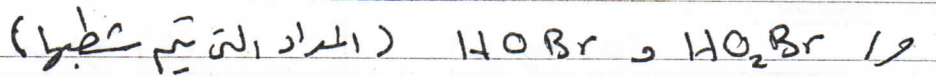


١- اكتب معادلة التفاعل المتوازنة.

من أجله المتشابه بين المتفاعلات والنواتج يخص على المعادلة

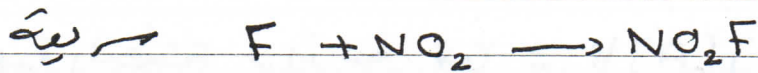


2- ما المادة (المواد) الوسيطة في خطوات التفاعل؟



3- أكتب قانون سرعة التفاعل
 1/ سرعة التفاعل = سرعة الخطوة البطيئة
 إذا سرعة التفاعل = $k [\text{O}_2][\text{HBr}]$

2/ إذا وجد أنه قانون السرعة للتفاعل $\text{F}_2 + 2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$
 هو سرعة التفاعل = $k [\text{NO}_2][\text{F}_2]$ هل سم المكملة أم تكون الآلية
 الآلية صحيحة لهذا التفاعل؟

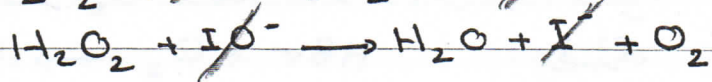


الكل
 سرعة الخطوة البطيئة = $k [\text{NO}_2][\text{F}_2]$

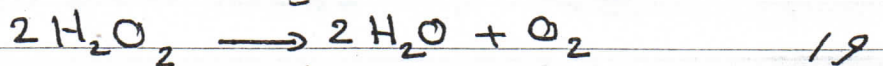
تتطابق مع قانون سرعة التفاعل المعطى في السؤال إذن الآلية صحيحة.

ملاحظة:
 لا يمكن الجزم بجهة آلية معينة إلا عندما تتوفر أدلة عملية على صحتها، كإجراء تجارب وتقليد المادة أو المواد الوسيطة.

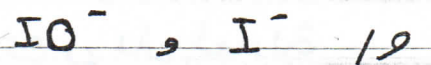
3/ يتفكك H_2O_2 إلى H_2O و O_2 بخصائصه كالتالي:



1- اكتب معادلة التفاعل الكلية



2- ما المادة (المواد) الوسيطة في خطوات التفاعل؟



انتهت الوحدة الثالثة