

## الفصل الرابع

### الحركية الكيميائية

أولاً: أسئلة و إجاباتها.

- سرعة التفاعل الكيميائي
- قوانين السرعة
- التركيز، الزمن، فترة نصف العمر للتفاعل
- نظرية التصادم
- نظرية الحالة الانتقالية
- تأثير درجة الحرارة علي سرعة التفاعل
- العوامل الحفازة
- التفاعلات المتسلسلة

ثانياً: مسائل وحلولها.

ثالثاً: أسئلة عامة (غير مجاب عنها).

رابعاً: مسائل عامة (غير محلولة).



## أولاً : أسئلة و إجاباتها

### سرعة التفاعل الكيميائي

س : اذكر العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الكيميائي؟

جـ : العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي ، هي:

أ- طبيعة المتفاعلات و النواتج ب- تركيز المواد المتفاعلة.

ج- درجة حرارة التفاعل. د- تأثير العوامل الحفازة (المساعدة).

س : ماهو المقصود بسرعة التفاعل الكيميائي؟

جـ : يقصد بسرعة التفاعل الكيميائي معدل الزيادة في تركيز المواد الناتجة أو معدل النقص في تركيزات المواد المتفاعلة. وتقاس سرعة التفاعل الكيميائي بمعدل التغير في تركيز المتفاعلات أو النواتج مع التغير في الزمن. ويعبر عنها -في الغالب- بوحدات (مول/لتر.ثانية). وفي أغلب الأحيان تقل سرعة التفاعل بالنقص في تركيز المتفاعلات . ويمكن قياس سرعة تفاعل بعمل علاقة بين تركيز المتفاعلات أو النواتج مع الزمن، ويمكن الحصول على سرعة التفاعل من ميل المماس لمنحنى (التركيز - الزمن) عند زمن معين.

س : ما المقصود بـ ( ميكانيكية التفاعل الكيميائي)؟

جـ : ميكانيكية التفاعل الكيميائية يقصد بها تتبع خط سير التفاعل و الخطوات التي يم بها التفاعل للوصول إلى التغير النهائي للتفاعل. ويمكن للتفاعل أن يتم في خطوة واحدة، ولكن معظم التفاعلات تتم على خطوات عديدة. وتعد أبسطاً خطوة في هذه الحالة هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل الكيميائي.

### قوانين السرعة

س : وضح قانون السرعة للتفاعل؟

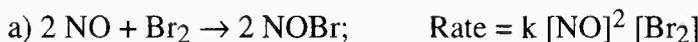
جـ ك قانون السرعة للتفاعل هي علاقة بين تركيز المتفاعلات وسرعة التفاعل. ويظهر في هذه العلاقة ثابت السرعة للتفاعل، ويعد مقياس للسرعة. فعلى سبيل المثال، ففي

التفاعل :  $A + B \rightarrow \text{products}$

يكون قانون السرعة للتفاعل هو :  $\text{Rate} = K[A]^x [B]^y$

حيث (K) هي ثابت السرعة للتفاعل، و الأسس (x, y) هي الرتبة بالنسبة لكل متفاعل B, A وتكون رتبة التفاعل هي مجموع (x), (y)، ويمكن الحصول على قيم x, y من التجربة.

س: في التفاعلات التالية، وضح رتبة التفاعلات، وكذا الرتبة لكل متفاعل، وذلك من قوانين السرعة المعطاة لكل تفاعل.



ج: في التفاعل رقم (a) : تكون رتبة المتفاعل [NO] هي 2

: تكون رتبة المتفاعل [Br] هي 1

وتكون رتبة التفاعل «a»  $3 = 1 + 2 =$

في التفاعل (b) : تكون رتبة المتفاعل [NO] هي 2

: تكون رتبة المتفاعل [H<sub>2</sub>] هي 1

وتكون رتبة التفاعل «b»  $3 = 1 + 2 =$

س: ما هو المقصود برتبة التفاعل؟

ج: رتبة التفاعل هو المجموع الجبري لأسس تركيزات المواد المتفاعلة و الموضحة في قانون السرعة للتفاعل.

التركيز - الزمن - فترة نصف العمر للتفاعل

س: عرف ثابت التفاعل؟

ج: ثابت التفاعل هو ثابت التناسب في قانون السرعة للتفاعل وقيمه تمثل سرعة التفاعل. وتختلف وحداته باختلاف رتبة التفاعل، ويتأثر بدرجة الحرارة التي يحدث عندها التفاعل.

س: اكتب المعادلة التكاملية لسرعة التفاعل: أ- أحادي الرتبة، ب- ثنائي الرتبة.

ج: أ- المعادلة التكاملية لسرعة التفاعل أحادي الرتبة هي كالتالي:

$$2.303 \log \frac{[A]_0}{[A]} = K t$$

ب- المعادلة التكاملية لسرعة التفاعل ثنائي الرتبة هي كالتالي:

$$\frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0} = K t$$

س: عرف فترة نصف العمر للتفاعل، ثم وضح أنها لا تعتمد على التركيز الابتدائي للمتفاعل في التفاعلات أحادية الرتبة، بينما تعتمد عليه في التفاعلات ثنائية الرتبة.

ج: فترة نصف العمر للتفاعل هي الزمن اللازم لاستهلاك نصف التركيز الابتدائي للمتفاعل.

وفى التفاعلات أحادية الرتبة تكون فترة نصف العمر ( $t_{1/2}$ ) ثابتة ولا تعتمد على التركيز الابتدائي، ويتضح ذلك من العلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0.693}{K}$$

ولكن فى التفاعلات ثنائية الرتبة، فإن ( $t_{1/2}$ ) للتفاعل تعتمد على التركيز الابتدائي للمتفاعل، ويتضح ذلك من العلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K [B]_0}$$

### نظرية التصادم

س: تكلم عن نظرية التصادم ودورها في تفسير زيادة سرعة التفاعل بزيادة درجة الحرارة؟

ج: من المعروف أن التفاعلات الكيميائية تحدث بين المواد المتفاعلة نتيجة لحصول هذه التفاعلات على قدر من الطاقة يساوى أو يزيد على طاقة التنشيط للتفاعل، وهذه الطاقة يتم اكتسابها عن طريق التصادمات بين الجزيئات المتفاعلة. وعند زيادة درجة الحرارة للتفاعل تزداد أعداد التصادمات المؤثرة للتفاعل. والمقصود بالتصادمات المثمرة هي تلك التى ينتج عنها تفاعل؛ أى تكون لها فاعلية ملموسة فى إحداث التفاعل.

س : عرف التصادم المثير؟

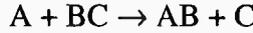
ج : التصادم المثير هو التصادم الذي يحدث بين الأصناف المتفاعلة والذي يؤدي إلى حدوث تفاعل كيميائي، أو يؤدي إلى ظهور نواتج وبعد جزء من التصادمات الحادثة في التفاعل. وليست كل التصادمات الحادثة مثمرة و إلا انتهى أى تفاعل فى زمن قصير جداً.

س : عرف طاقة التنشيط للتفاعل؟

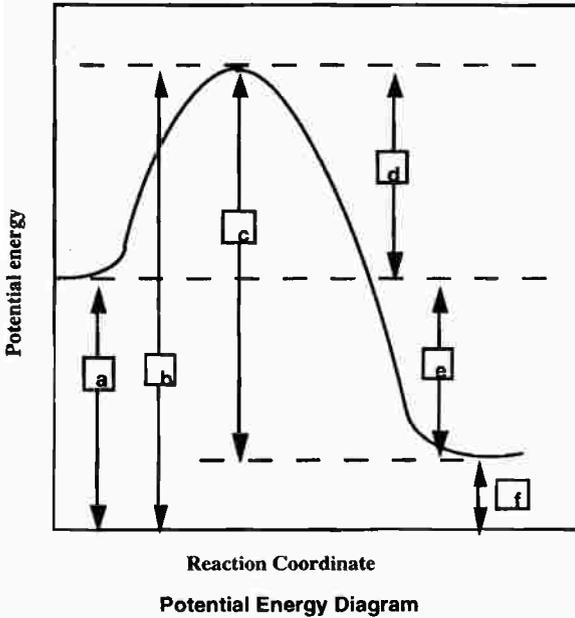
ج : طاقة التنشيط للتفاعل هي الحد الأدنى لطاقة الحركة اللازمة بين الجزيئات المتصادمة لإنتاج صدمة مثمرة (صدمة ينتج عنها تفاعل) ويرمز لها بالرمز  $(E_a)$ . أو « هي الفرق بين طاقة الوضع للمتفاعلات وطاقة الوضع للحالة الوسطية أو المتراكب المنشط ».

### نظرية الحالة الانتقالية

س : موضحاً بالرسم، وضع طاقة الوضع للمتفاعلات والنواتج، والمتراكب المنشط للتفاعل التالي:



ج :



- a طاقة الوضع للمتفاعلات
- b طاقة الوضع للمتراكب المنشط
- c طاقة التنشيط للنواتج.
- d طاقة التنشيط للمتفاعلات
- e التغير فى اثنابى التفاعل ( $\Delta H$ )
- f طاقة الوضع للنواتج

س : عرف كلاً مما يأتي: أ- المتراكب المنشط ب- طاقة التنشيط

ج- مسار التفاعل د - الحالة الانتقالية .

جـ : أ- المتراكب المنشط: هو ترتيب غير مستقر للذرات يتضمن روابط منكسرة جزئياً وروابط متكونة جزئياً، وهو يتواجد لفترة زمنية قصيرة جداً.

ب- طاقة التنشيط: هي الحد الأدنى لطاقة الحركة اللازمة للجزيئات المتفاعلة لكي تعطى تصادمات مثمرة (تلك القادرة على تكوين نواتج).

ج- مسار التفاعل: هو المسار الذي تسلكه الجزيئات المتفاعلة عند اقترابها مع بعضها للتصادم و الذي يستتبعه تكسير روابط المتفاعلات وتكوين روابط النواتج.

د- الحالة الانتقالية: هي اللحظة التي تتصادم عندها الجزيئات المتفاعلة والتي تكون فيها عند أعلى نقطة في منحنى طاقة الوضع للتفاعل.

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

س : ما هو المقصود بمعادلة أرهينيوس؟

جـ : معادلة أرهينيوس هي المعادلة التي تربط بين ثابت سرعة التفاعل «K» وطاقة التنشيط للتفاعل ( $E_a$ )، وهي:

$$K = A \cdot \exp(-E_a / RT)$$

ويكون (A) هو عبارة عن معامل التردد للتصادمات أو ما يسمى «ثابت أرهينيوس»

س : وضح بالمعادلات كيف يمكن حساب طاقة التنشيط للتفاعل؟

جـ : توجد طريقتان لحساب طاقة التنشيط للتفاعل، وهما:

أ - تقدير قيمتين لثابت السرعة للتفاعل عند درجتى حرارة مختلفتين وهما - على سبيل المثال -  $K_1$  ,  $K_2$  عند درجتى  $T_1$  ,  $T_2$  (المطلقة)، وباستخدام المعادلة التالية يمكن حساب قيمة ( $E_a$ ):

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

ب - بتطبيق معادلة أرهينيوس التالية:

$$K = A \cdot \exp(-E_a / RT)$$

ومنها

$$\log_{10}K = \log_{10}A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

ويرسم العلاقة بين  $\log_{10}K$ ،  $1/T$  نحصل على خط مستقيم ميله يساوى  $-E_a/2.303R$ ، والجزء المقطوع من المحور الصادى هو  $\log A$ . وبأخذ مقلوب اللوغاريتم نحصل على قيمة (A). ويتطلب ذلك إجراء عدة تجارب وحساب قيمة (K) عند مختلف درجات الحرارة.

### العوامل الحفازة

س : ما هو دور العامل الحفاز في التفاعل الكيميائي؟

ج : العامل الحفاز هو مادة تغير سرعة التفاعل وذلك بجعل التفاعل يسلك مساراً أقل طاقة، بمعنى أنه يقلل طاقة التنشيط للتفاعل، ولا يستهلك العامل الحفاز في أثناء التفاعل، وتكفى كمية صغيرة منه لحفز وتنشيط التفاعل.

س : عرف ما يلي الحفز المتجانس - الحفز غير المتجانس - المثبطات - مسمات الحفز؟

ج : الحفز المتجانس: يكون فيه العامل الحفاز من نفس صنف المتفاعلات، أى أنه إذا كانت المواد المتفاعلة فى صورة غازات فإن العامل الحفاز يكون أيضاً على هيئة غاز .... وهكذا.

الحفز غير المتجانس: يكون فيه العامل الحفاز من صنف يختلف عن صنف المتفاعلات ويحدث امتزاز للمتفاعلات على سطح العامل الحفاز حيث يتم التفاعل.

المثبطات: هى مواد تبطئ عمل العامل الحفاز أو تبطل نشاطه الحفزى.

مسمات الحفز: هى مواد يتسبب تواجدها في تسميم العامل الحفاز، وذلك لامتزازها على سطح العامل الحفاز، مثل: فعل الزرنيخ في البلاتين عندما يوجد بكميات قليلة، عند تحضير حمض الكبريتيك في الصناعة بطريقة التلامس.

## التفاعلات المتسلسلة

س : ما المقصود بالتفاعل المتسلسل ؟

جـ : هو التفاعل الكيميائي الذي يتم فى خطوات عديدة بحيث إنها تستمر فى الحدوث بمجرد أن تبدأ. وتنحصر ميكانيكية التفاعلات المتسلسلة فى مراحل متعددة، وهى:

أ- المرحلة الابتدائية أو التمهيدية: وفى هذه المرحلة يتكون الشق الحر أو الذرة، والتي تعتبر فى أى الحالات حاملات السلسلة، ويتم ذلك بكسر فى أحد روابط المادة (المركب المتفاعل).

ب- مرحلة التكاثر أو مرحلة الانتشار: وفيها يتكون النواتج بجانب تكوين شقوق حرة أخرى وهذه المرحلة تتكرر وتستمر فى الحدوث.

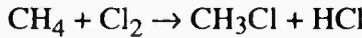
جـ مرحلة الكبت أو المنع : وهذه المحلة تتضمن تبطئ سرعة التفاعل (سرعة تكوين النواتج)، وذلك بأنها تستهلك بعض النواتج ولكنها فى نفس الوقت تعطى شقوقاً حرة أو حوامل للسلسلة بحيث يستمر التفاعل فى الحدوث ولا يتوقف (ولكن بمعدل بطىء).

د- المرحلة النهائية: وفى هذه الخطوة تستهلك الشقوق الحرة من وسط التفاعل ويتم الوصول إلى نهاية التفاعل، ويتم ذلك بإتحاد الشقوق الحرة مع بعضها أو بطرق أخرى.

س: عرف الشق الحر ؟

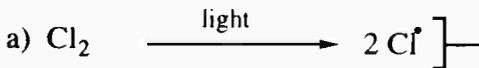
جـ : الشق الحر: هو عبارة عن صنف من الأصناف الكيميائية النشيطة كيميائياً والتي تحتوى على إلكترون أو أكثر من الإلكترونات غير المتعاكسة الدوران، وتكون لها خصائص بارامغناطيسية.

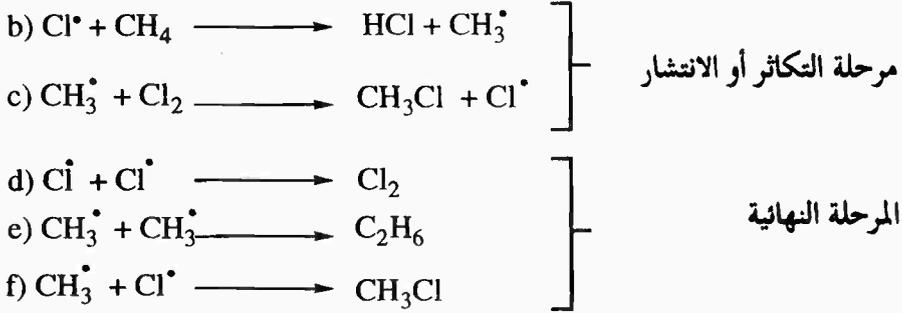
س : فى التفاعل بين الميثان والكلور، والذي يتم تبعاً للمعادلة التالية:



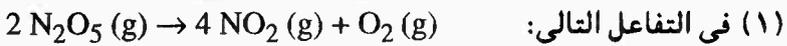
يتم التفاعل تبعاً للميكانيكية التالية (وضح طبيعة كل مرحلة من المراحل المبينة):

جـ: مرحلة التنشيط أو المرحلة الابتدائية:





ثانياً : مسائل وحلولها



عند رسم العلاقة بين  $\log [\text{N}_2\text{O}_5]$  والزمن  $t$  ، حصلنا على خط مستقيم. وكان ميل الخط المستقيم عند  $35^\circ\text{C}$  هو  $-5.86 \times 10^{-5}/\text{s}$   
احسب قيمة ثابت السرعة للتفاعل أحادي الرتبة

الحل

من العلاقة:  $\log [\text{N}_2\text{O}_5] = -\frac{Kt}{2.303} + \log [\text{N}_2\text{O}_5]_0$

يكون ميل الخط المستقيم هو  $-K/2.303$

لذا نحصل على

$$-K/2.303 = -5.86 \times 10^{-5}/\text{s}$$

$$K = 1.35 \times 10^{-4}/\text{s}$$

(٢) احسب فترة نصف العمر  $t_{1/2}$  لتكسير  $\text{N}_2\text{O}_5 (\text{g})$  عند  $35^\circ\text{C}$  . حيث إن ثابت السرعة للتفاعل يساوي  $8.10 \times 10^{-3}/\text{min}$

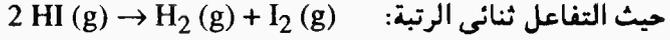
الحل

بالتعويض في المعادلة:

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

$$= \frac{0.693}{8.10 \times 10^{-3} / \text{min}} = 85.6 \text{ min.}$$

(٣) في تفاعل انحلال HI (g) كان التفاعل كالتالي :



وكانت قيمة الثابت K عند  $410^\circ\text{C}$  هو  $5.1 \times 10^{-4} \text{L}/(\text{mols})$  وكان التركيز الابتدائي ليوديد الهيدروجين هو  $0.36 \text{ mol/L}$

احسب ما يلي: أ- ما هو تركيز HI (g) بعد مرور 12 دقيقة من بداية التفاعل؟

ب- ما هو الزمن المستغرق لإنخفاض تركيز يوديد الهيدروجين إلى  $0.25 \text{ mol/L}$ ؟

ج- احسب قيمة  $t_{1/2}$  لهذا التفاعل؟

الحل

يتم تحويل K من وحدات  $\text{L}/(\text{mol.s.})$  إلى وحدات  $\text{L}/(\text{mol. min.})$

$$K = \left( \frac{5.1 \times 10^{-4} \text{L}}{(\text{mol. sec.})} \right) \left( \frac{60 \text{ s.}}{1 \text{ min.}} \right) = 3.06 \times 10^{-2} \text{L}/(\text{mol.min.})$$

(أ) باستخدام العلاقة :

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = Kt + \frac{1}{[\text{HI}]_0}$$

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = [3.06 \times 10^{-2} \text{L}/(\text{mol. min.})][12 \text{ min}] + \frac{1}{0.36 \text{ mol/L}}$$

$$= 0.367 \text{ L/mol} + 2.78 \text{ L/mol}$$

$$= 3.15 \text{ L/mol}$$

$$[\text{HI}] = 0.32 \text{ mol/L}$$

(ب) بالتعويض في المعادلة:

$$K t = \frac{1}{[\text{HI}]} - \frac{1}{[\text{HI}]_0}$$

$$[3.06 \times 10^{-2} \text{L}/(\text{mol. min.})] t = \frac{1}{0.25 \text{ mol/L}} - \frac{1}{0.36 \text{ mol/L}}$$

$$= 4.00 \text{ L/mol} - 2.78 \text{ L/mol}$$

$$= 1.22 \text{ L/mol}$$

$$t = 40 \text{ min.}$$

(ج) يمكن حساب فترة نصف العمر للتفاعل وذلك من العلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K [HI]_0}$$

$$= \frac{1}{[3.06 \times 10^{-2} \text{ L / (mol. min)}] [0.36 \text{ mol / L}]} = 91 \text{ min.}$$

مثال : فى تفاعل انحلال NOCl (g) عند درجة 200°C



حصلنا على القراءات التالية:

time (s)	[NOCl] (mol/L)
0	0.0250
200	0.0202
400	0.0169
700	0.0136
900	0.0120

فما هي رتبة التفاعل ؟

الحل

نقوم بعمل الجدول التالي:

t (s)	[NOCl] (mol/L)	log [NOCl]	1/[NOCl] (L/mol)
0	0.0250	-1.60	40.0
200	0.0202	- 1.69	49.5
400	0.0169	-1.77	59.2
700	0.0136	-1.87	73.5
900	0.0120	-1.92	83.3

القراءات فى هذا الجدول تستخدم لرسم ثلاثة رسوم بيانية [NOCl] مع t , log[NOCl] , t مع 1/[NOCl] , t مع t.

وقد وجد أن العلاقة 1/[NOCl] مع t أعطت خطاً مستقيماً وعليه يكون التفاعل ثنائى الرتبة فى NOCl وتكون قانون السرعة على الصورة التالية:

$$\text{rate} = K [\text{NOCl}]^2$$

ثالثاً : أسئلة عامة (غير مجاب عنها)

١ - اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي :

- تفاعل ذرة الهيدروجين مع جزيئ بروميد الهيدروجين فى التفاعل المتسلسل بين الهيدروجين والبروم يعتبر واحدا من المراحل الثلاث التالية:

أ - الانتشار      ب- الكبت      ج - المرحلة الابتدائية

- العلاقة بين التصادم المثر والتصادم الكلى فى تفاعل ما تكون كالتالى:

أ - التصادم الكلى = التصادم المثر.      ب- التصادم الكلى < التصادم المثر.  
ج - التصادم الكلى > التصادم المثر.

- ترتيب غير مستقر للذرات يتواجد لفترة محدودة وله طاقة وضع عالية مقارنة بالمتفاعلات و النواتج

أ- مركب وسطى      ب- متراكب فعال      ج - ناتج ثانوى

- التناسب بين  $t_{1/2}$  و التركيز الابتدائى للمتفاعل  $[A]_0$  للتفاعل ذو الرتبة صفر يأخذ الشكل التالى:

$$أ - t_{1/2} \propto [A]_0^0 \quad ب - t_{1/2} \propto [A]_0^{-1} \quad ج - t_{1/2} \propto [A]_0$$

- فى التفاعلات الطاردة للحرارة تكون علاقة طاقة التنشيط للتفاعل الأمامى بميلتها للتفاعل العكس هى:

$$أ - E_{a,f} = E_{a,r} \quad ب - E_{a,f} > E_{a,r} \quad ج - E_{a,f} < E_{a,r}$$

- فى التفاعلات ذات الخطوة الواحدة تكون العلاقة بين المجموع الجبرى لمعاملات المتفاعلات والمجموع الجبرى لأسس تركيزات المتفاعلات فى قانون السرعة على النحو التالى:

أ -  $\Sigma$  of coeff. >  $\Sigma$  of exponents

ب -  $\Sigma$  of coeff. =  $\Sigma$  of exponents

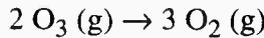
ج -  $\Sigma$  of coeff. <  $\Sigma$  of exponents

- وحدات ثابت السرعة K تفاعل ثنائى الرتبة تكون :

$$أ - \text{sec}^{-1} \quad ب - \text{Litre}^2 \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-2}$$

$$ج - \text{Litre mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- فى تجربة انحلال غاز الأوزون الذى يتبع التفاعل التالى:



يأخذ قانون السرعة للتفاعل الصورة التالية:

$$\text{Rate} = \frac{K_a [\text{O}_3]}{[\text{O}_2]^2} \quad ب -$$

$$أ - \text{Rate} = \frac{K_a [\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$$

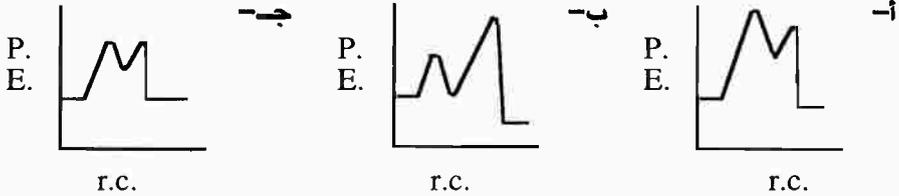
$$ج - \text{Rate} = \frac{K_a [\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

-في الصورة التكاملية لمعادلة سرعة التفاعل الأحادي الرتبة تكون قيمة Kt كالتالي:

أ-  $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$       ب-  $[A] - [A]_0$

ج-  $\ln [A]_0 / [A]$

- في التفاعل ثنائي الخطوة والذي فيه تكون الخطوة الثانية هي المحددة لسرعة التفاعل تأخذ منحنيات طاقة الوضع - سير التفاعل الشكل التالي:



- تبعاً لنظرية التصادم البسيطة العلاقة بين سرعة التفاعل وسرعة التصادم تكون كالتالي:

أ- سرعة التصادم = سرعة التفاعل      ب- سرعة التصادم < سرعة التفاعل

ج- سرعة التصادم > سرعة التفاعل

٢- اشرح تأثير درجة الحرارة علي سرعة التفاعل. وكيف تفسر ذلك علي أساس نظرية التصادم؟

٣- لماذا نحتاج إلي معرفة سرعة التفاعل؟

٤- ما الفرق بين المعادلة الكلية للتفاعل وخط سير التفاعل؟

٥- ما الخطوة المحددة لسرعة التفاعل؟

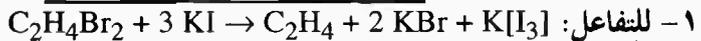
٦- ماذا نقصد بطاقة التنشيط؟

٧- ما أثر الحفاز علي سرعة التفاعل، وكيف تفسر ذلك؟

٨- ما الإنزيم؟ اذكر أمثلة له:

٩- كيف تقاس سرعة التفاعل؟

رابعاً: مسائل عامة (غير محلولة)



وجد أن تركيز  $C_2H_4Br_2$  = 0.500      0.500      0.500

تركيز KI = 1.800      7.200      1.800

سرعة التفاعل = 0.810      1.080      0.270

أوجد قانون سرعة التفاعل؟

٢- للتفاعل:  $A + B \rightarrow C + D$  وجد أن خط سير التفاعل كما يلي:



سرعة  $G + B \rightarrow C$  .....