

الفصل الخامس

الكيمياء الحركية

obeikandi.com

أولاً: أسئلة وأجوبتها

س- لماذا ندرس الحركية الكيميائية؟

ج- هناك نوعان من الأسباب الرئيسية لدراسة الحركية الكيميائية:

(1) تعيين معدل تفاعل معين تحت ظروف محددة

يمكن تعديل الظروف لجعل التفاعل يسير للمعدل المطلوب، إما بتسريعه أو بإبطائه. ومجال الحركية الكيميائية مفيد جدا في الصناعة حيث يمكن تحقيق الظروف الملائمة لإنتاج أكبر كمية من المنتجات الصناعية.

(2) التنبؤ بآلية للتفاعل

حيث يمكن التخمين الذكي بشأن مختلف العمليات الأولية المسؤولة عن تشكيل المنتجات التي يمكن تقديمها بحيث تكون متسقة مع البيانات التجريبية.

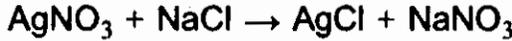
س- تكلم عن أنواع التفاعلات الكيميائية طبقا لمعدلاتها وسرعاتها؟

ح- تحدث التفاعلات الكيميائية المختلفة بمعدلات مختلفة، وعلى أساس المعدلات، تنقسم التفاعلات الكيميائية إلى ثلاث فئات، وهي: (أ) تفاعلات سريعة جدا أو لحظية (ب) تفاعلات بطيئة جدا (ج) تفاعلات متوسطة السرعة

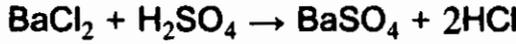
س- تكلم عن التفاعلات السريعة جدا أو اللحظية، مع إعطاء أمثلة؟

ج- هي تلك التفاعلات التي تكون سريعة للغاية حيث ان التفاعل يتم بمجرد تلامس المواد المتفاعلة. وبصفة عامة، فإن هذه التفاعلات تشمل الشقوق الأيونية والمعروفة بالتفاعلات الأيونية. وهذه التفاعلات تستغرق حوالي 10^{-10} إلى 10^{-16} ثانية لحدوثها. وفي الحقيقة، فإنه يكاد يكون من المستحيل تحديد معدلات هذه التفاعلات. على سبيل المثال:

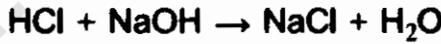
(1) ترسب كلوريد الفضة (AgCl) عندما يتم خلط محلول من نترات الفضة وكلوريد الصوديوم.



(2) ترسب كبريتات الكالسيوم BaSO₄ عندما يتم خلط محلول كلوريد الباريوم وحامض الكبريتيك.



(3) تعادل حمض مع قاعدة عندما يتم خلط محاليلها المائية.



Acid Base Salt

س- تكلم عن التفاعلات البطيئة جدا، مع إعطاء أمثلة؟

ج- هي التفاعلات التي تكون بطيئة للغاية، والتي ربما تحتاج شهورا لإظهار أي تغيير ملموس عند درجة حرارة الغرفة. ومن الصعب أيضا دراسة الحركية لهذه التفاعلات.

بعض الأمثلة:

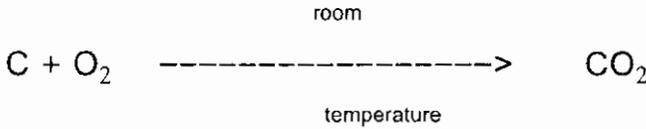
(1) تفاعل H₂S الجوية على خلاص الرصاص الأساسية:

atmospheric

White basic lead acetate paint ---> Blackening H₂S

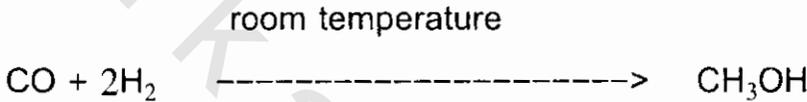
من الطلاء يحدث ببطء شديد (بسبب تكون كبريتيد الرصاص)

(2) التفاعل بين الكربون والأكسجين:



ومن وجهة نظر الديناميكا الحرارية فإن الكربون والأكسجين أقل استقرارا من CO_2 عند 298 K . ولذلك، نجد أن فحم الكوك لا يشتعل في الهواء ويبقى غير متفاعلا لسنوات.

(3) التفاعل بين أول أكسيد الكربون والهيدروجين:

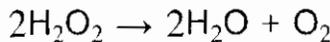


ومن وجهة نظر الديناميكا الحرارية فإن هذا التفاعل يمكن حدوثه عند 298 K ، ولكن في الممارسة الفعلية فإن التفاعل يتم ببطء شديد للغاية.

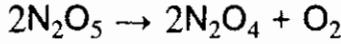
س- تكلم عن التفاعلات متوسطة السرعة، مع إعطاء أمثلة؟

ح- هي التفاعلات التي تكون سرعتها ليست باللحظية، كما أنها ليست بطيئة للغاية، فهي تفاعلات تتم بمعدلات معتدلة وقابلة للقياس عند درجة حرارة الغرفة. ومثل هذه التفاعلات يمكن دراسة الحركية لها. وغالبا، تكون هذه التفاعلات جزيئية في طبيعتها. ومن أمثلتها:

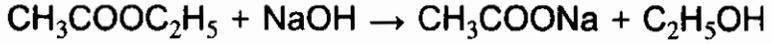
(1) تحلل بيروكسيد الهيدروجين



(2) تحلل خامس أكسيد النيتروجين



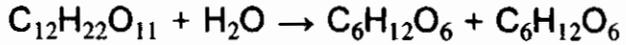
(3) التحلل المائي للاستر



Ester

Sodium acetate

(4) تحلل سكر القصب في محلول مائي.

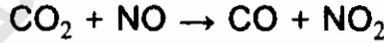


Cane sugar

Glucose

Fructose

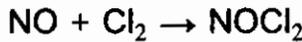
(5) التفاعل بين ثاني أكسيد النيتروجين وأول أكسيد الكربون.



(6) التفاعل بين كلوريد الحديدك وكلوريد القصدير.



(7) التفاعل بين أكسيد النيتريك والكلور



س- هل يمكن التحكم في سرعة بعض التفاعلات الكيميائية؟

ج- نعم، فيمكن إبطاء التفاعلات الكيميائية أو تسريعها عن طريق تغيير

الظروف التي تحدث عندها. فعلى سبيل المثال، فإن التفاعل البطيء جدا: CO

$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ ، يمكن تسريعه من خلال رفع درجة الحرارة إلي حوالي

400°C ، وعند الضغط حوالي 300 (جوي)، واستخدام عامل حفاز مكون من

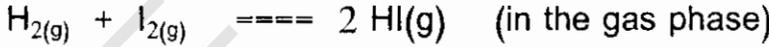
أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد الكروم (Cr_2O_3). كذلك، فإن اضمحلال (تحلل)

المواد الغذائية يمكن أبطائها عن طريق الاحتفاظ بها في الثلاجات.

س- تكلم عن أنواع التفاعلات الكيميائية طبقا لطبيعة مكوناتها؟

ج- ويمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية طبقا لحالة مكوناتها إلى فئتين رئيسيتين، وهما: التفاعلات المتجانسة والتفاعلات غير المتجانسة.

أ- التفاعلات المتجانسة: حيث تكون كل مكونات التفاعل موجودة في طور واحد، كما هو الحال في تفاعل تحضير غاز يوديد الهيدروجين من غازي الهيدروجين واليودين، حيث إن مكونات التفاعل كلها تكون في الحالة الغازية:



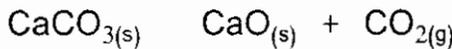
وكذلك، تفاعل التفكك المائي لخلات الايثيل في الوسط الحامضي (حمض الكبريتيك المخفف السائل) حيث تكون المكونات جميعها في طور واحد وهو الحالة السائلة، طبقا للمعادلة التالية:



ب- التفاعلات غير المتجانسة: حيث تكون كل مكونات التفاعل موجودة في أكثر من طور، كما هو الحال في تفاعل حمض الهيدروكلوريك المخفف (السائل) مع كربونات الصوديوم (الصلبة)، طبقا للمعادلة التالية:



وكذلك، تفاعل التكسير الحراري لكربونات الصوديوم (صلب) حيث تتفكك مكونة اكسيد الكالسيوم (صلب) و ثاني اكسيد الكربون (غاز)، طبقا للمعادلة التالية:



س- عرف سرعة التفاعل الكيميائي؟

ج- يقصد بسرعة التفاعل الكيميائي "معدل الزيادة في تركيز المواد الناتجة أو معدل النقص في تركيزات المواد المتفاعلة". وتقاس سرعة التفاعل الكيميائي بمعدل التغير في تركيزات المتفاعلات أو النواتج مع التغير في الزمن. ويعبر عنها- في الغالب- بوحدات (mol/L.sec).

ويمكن قياس سرعة تفاعل كيميائي بعمل علاقة بين تركيز المتفاعلات أو النواتج مع الزمن. ويمكن الحصول على سرعة التفاعل من ميل المماس لمنحنى (التركيز - الزمن) عند زمن معين.

س- وضح كيف يمكن التعبير عن المعدل للتفاعل الكيميائي؟

ج- نعتبر التفاعل الكيميائي الذي فيه المادة المتفاعلة (A) تتفكك لإعطاء اثنين من النواتج، هما: (B) و (C):



وخلال هذا التفاعل فإن تركيز المادة المتفاعلة (A) يقل بينما تزداد تركيزات كلا من (B) و (C).

والرسم البياني في الشكل التالي يوضح تناقص تركيز المادة مع مرور الوقت.

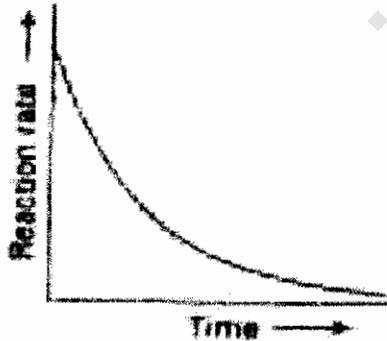


Fig.1-1: A typical concentration- time graph for decreasing of A .

وبصفة عامة، فإن معدل التفاعل يمكن ان يعبر عنه من خلال التغير في كمية قابلة للقياس مع الوقت، ولذلك يتم التعبير عن معدل التفاعل من خلال التغير في تركيز المواد المتفاعلة في وقت محدد.

ومعدل هذا التفاعل عند أي زمن "t" يمكن حسابه من ميل الخط المستقيم عند ذات الوقت (t)، حيث يمكن التعبير عنه بالنقص في تركيز المادة (A) مع الزمن. كذلك يمكن التعبير عن معدل التفاعل بالزيادة في تركيزات كلا من (B) و (C) مع الزمن.

لذا، فإن معدل التفاعل السابق يعطي بالعلاقة:

$$dt/ dt = d [C] / dt = d [B] / \text{Rate} = - d [A]$$

لذلك، يتم التعبير عن معدل التفاعل الكيميائي من خلال معدل التحلل أو اختفاء المادة المتفاعلة أو معدل تكوين النواتج.

ويمكن توضيح ذلك المفهوم علي النحو التالي:

نحن جميعا نفهم تلك العمليات التي يتغير فيها شيء ما مع مرور الوقت. والمعدل يعبر عنه عادة كنسبة من مقدار التغير في الكمية إلى الزمن اللازم لإنتاج هذا التغيير.

$$\text{المعدل} = (\text{التغير في بعض كمية}) / (\text{الزمن اللازم للتغيير}) = \Delta t / \Delta X$$

والمصطلح ΔX يعني $(X_{\text{initial}} - X_{\text{final}})$ ، و Δt هو مقدار الوقت المنقضي. وعلى سبيل المثال، فإن سائق سيارة يبدأ رحلته في 9:00 صباحا (مع عداد المسافات قراءة \times ميل). وفي تمام 11 صباحا وصل إلى وجهته. فإذا اعتبرنا أن المسافة المقطوعة خلال تلك الفترة الزمنية هي "y" ميل. فإن معدل هذه الرحلة يمكن حسابه علي النحو التالي:

$$\text{Rate} = (\Delta(\text{distance})) / (\Delta(\text{time})) =$$

$$\frac{(\text{distance}_{(f)} - \text{distance}_{(in)})}{(\text{time}_{(f)} - \text{time}_{(in)})} = \frac{(y-x)}{(11.0-9.0)} = \frac{(y-x)}{2} \text{ miles } h^{-1}$$

ويشير المثال أعلاه إلي أن السيارة قد سارت بمعدل منتظم، ولكن في الواقع فإنها أحيانا كانت تسير بسرعة أو ببطء تبعا لظروف الطريق. وهكذا، فإن المعدل العام هو معدل متوسط، والمعدل الذي كانت السيارة تتحرك به عند أي لحظة، أي أن المعدل اللحظي كان متغيرا.

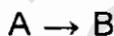
والمعدل المقاس خلال الفترة الزمنية يسمى المعدل المتوسط والمعدل المقاس عند أي فترة زمنية صغيرة للغاية يسمى المعدل اللحظي.

س- تكلم عن مفهوم متوسط معدل التفاعل؟

ج- يمكن حساب متوسط معدل التفاعل بأنه يساوي:

$$= \frac{(\text{تغيير تركيز أحد المتفاعلات أو النواتج})}{(\text{الوقت اللازم للتغيير})}$$

نعتبر التفاعل الشائع الافتراضي التالي:



ويمكن التعبير عن متوسط معدل التفاعل سواء عن طريق انخفاض في تركيز (A) (المتفاعلات) أو عن طريق الزيادة في تركيز (B) (النواتج).
أو

$$\text{متوسط معدل التفاعل} = \frac{(\text{النقص في تركيز } A)}{(\text{الوقت المستغرق})}$$

$$\text{متوسط معدل التفاعل} = \frac{(\text{الزيادة في تركيز } B)}{(\text{الوقت المستغرق})}$$

ويتم التعبير عن تركيز المواد المتفاعلة أو النواتج بعدد المولات في اللتر الواحد. ويرمز [] للتركيز المولي للمادة. فالرمز [A] يعبر عن التركيز المولاري للمادة A. والرمز $\Delta [A]$ ، يعبر عن التغير في التركيز المولاري للمادة A.

ويمكن التعبير عن المعدل بالنقص او الزيادة في التركيز المولاري للمادة المتفاعلة او الناتجة خلال الفترة الزمنية، Δt ، على النحو التالي:

$$\text{Average rate of reaction} = \Delta[A]/\Delta t$$

أو

$$\text{Average rate of reaction} = \Delta[B]/\Delta t$$

وتوضع علامة سلبية (-) قبل معدل التفاعل لتدل على النقص في تركيز المادة المتفاعلة مع زيادة الوقت، كما توضع علامة إيجابية (+) قبل معدل التفاعل لتدل على الزيادة في تركيز المادة الناتجة مع زيادة الوقت.

الشكل التالي يظهر تغير تركيزات المادة المتفاعلة (A) والمادة الناتجة (B) طبقا للتفاعل كيميائي، $A \rightarrow B$. ولنعتبر عن تركيز المادة A عند الزمن t_1 بالرمز $[A]_{t_1}$ ، كما نعتبر عنها عند الزمن t_2 بالرمز $[A]_{t_2}$ ، وبالتالي، يمكن حساب $[A]$ ، كما يلي:

$$[A]_{t_1} - \Delta[A] = [A]_{t_2}$$

$$\text{and } \Delta t = t_2 - t_1$$

$$- [A]_{t_1} / (t_2 - t_1) \quad r_{av} = \Delta[A] / \Delta t = ([A]_{t_2}$$

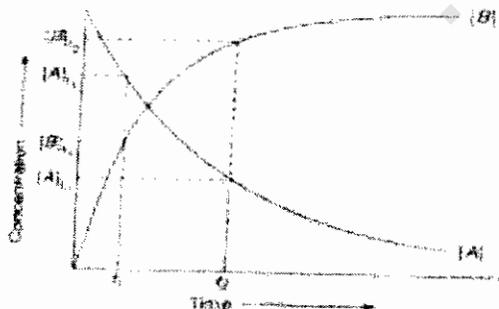


Figure: The change of concentrations of reactant (A) and product (B) as chemical reaction $A \rightarrow B$ progresses with time.

وعند نفس الفترات الزمنية، فإن تركيز المادة B يتغير من $[B]_{t_2}$ إلى $[B]_{t_1}$.

$$r_{av} = \Delta[B]/\Delta t = ([B]_{t_2} - [B]_{t_1}) / (t_2 - t_1)$$

وحيث أن مول واحد من A ينتج مول واحد من B، فإن معدل النقص في تركيز A يجب أن يساوي معدل الزيادة في تركيز B. وهكذا، فإن:

$$r_{av} = r'_{av}$$

$$-\Delta[A]/\Delta t = \Delta[B]/\Delta t$$

س- اذكر الوحدات المستخدمة للتعبير عن معدل التفاعل؟

ج- يمكن التعبير عن الوحدات المستخدمة للتعبير عن معدل التفاعل على النحو التالي:

$$\text{mole/liter sec (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{or mole/liter min (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$$

$$\text{or mole/liter hour (mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$$

$$\text{or mole/liter day (mol L}^{-1} \text{ d}^{-1}\text{)}$$

$$\text{or mole/liter year (mol}^{-1} \text{ y}^{-1}\text{)}$$

س- وضح ما المقصود بميكانيكية التفاعل الكيميائي؟

ج- ميكانيكية التفاعل الكيميائي يقصد بها تتبع خط سير التفاعل والخطوات التي يتم بها التفاعل إلى التغير النهائي للتفاعل. ويمكن للتفاعل أن يتم في خطوة واحدة، ولكن معظم التفاعلات تتم على خطوات عديدة. وتعد أبطأ خطوة في هذه الحالة هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

س- اشرح ما المقصود بالمعدل اللحظي للتفاعل؟

ج- في الحركة الكيميائية، فإن المعدل في أي لحظة معينة، أي المعدل اللحظي

بدلاً من المعدل المتوسط على مدى فترة زمنية يكون ذو تطبيق عملي أكثر أهمية. ويعرف بأنه: "معدل التغير في تركيز أي من المواد المتفاعلة أو النواتج خلال فترة صغيرة جداً من الزمن.

وإذا أخذنا فترة صغيرة متناهية الصغر من الزمن، dt ، فإنه يمكن افتراض أن المعدل يكون منتظم ومتماثل خلال هذا الفاصل الزمني. فإذا كانت dx ، هي كمية المادة (A) المتحولة إلى (B) يعطي بالعلاقة: $-dx/dt$ [في حساب التفاضل، عندما يصبح Δt صغيرة جداً وتقترب من الصفر، فإن النسبة $\Delta[A]/\Delta t$ يمكن الاستعاضة عنها بالمشقة $d[A]/dt$. وهذا يعني أن:

$$r_{inst} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\Delta[A]/\Delta t = -d[A]/dt$$

ومن ناحية أخرى، إذا كان يتم التعبير عن معدل التفاعل بتركيز أي من النواتج التي تزداد مع الزمن، فإن معدل التفاعل في لحظة معينة يساوي dx/dt .

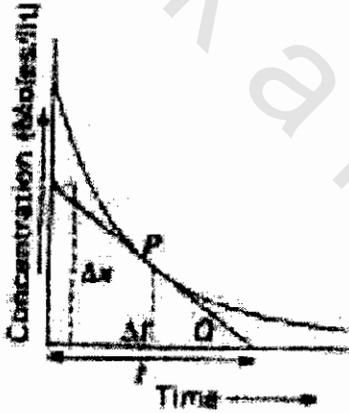
س- **وضح كيف يمكن تعيين لمعدل التفاعل اللحظي عملياً؟**

ج- من أجل تعيين التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو النواتج، فإنه من المعتاد أن تأخذ أجزاء صغيرة من خليط التفاعل على فترات مناسبة من الوقت وتجميدها بسرعة إلى حوالي 0°C لوقف التفاعل. ثم يتم قياس التركيز بطريقة مناسبة. وفي العديد من الحالات، يتم قياس تغيرات التركيز من خلال مراقبة التغيرات في خواص فيزيائية معينة والتي تتناسب معها، مثل: الكثافة البصرية، والتوصيل الكهربائي، والدوران الضوئي،... الخ. ويتم رسم منحنى بين التركيز والزمن. يتم رسم المماس للمنحنى عند النقطة المقابلة لفترة زمنية "t". وميل هذا المماس المنحدر يعطي معدل من التفاعل اللحظي. ويظهر هذا في الشكل. 1.2-a.

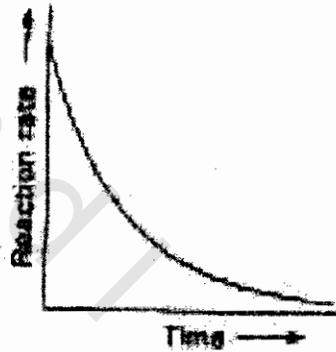
معدل التفاعل اللحظي = منحنى المنحدر

$$\frac{\text{(التقاطع على طول تنسيق)}}{\text{(التقاطع على طول الإحداثي السيني)}} = \Delta t / \Delta x$$

وحيث أن تراكيزات المواد المتفاعلة تتناقص مع الوقت، فإن معدل التفاعل ينخفض في المقابل مع مرور الوقت. وبالتالي، فإن معدل التفاعل يعتمد على الخطوة التي تأخذ في الاعتبار التقدم للتفاعل. ومعدل التفاعل يصل للذروة في المرحلة الأولى ويتناقص مع الوقت. نظرياً، ستكون هناك حاجة إلى الوقت لانتهائي لكي يتم التفاعل تماماً. ولكن معدل التفاعل يصبح بطيئاً بعد وقت معين لجميع الأغراض العملية، ويمكن اعتبار أن التفاعل اكتمل. ويتضح من الشكل رقم 1.2 b أن معدل التفاعل يتغير من لحظة إلى لحظة.



(a)



(b)

(أ) تحديد معدل التفاعل (ب) معدل التفاعل ومتفاوتة من لحظة إلى لحظة.

س- اذكر العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الكيميائي؟

ج- العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي، هي:

1- درجة تجزء المواد المتفاعلة.

2- طبيعة المتفاعلات والنواتج.

3- تركيزات المواد المتفاعلة.

4- درجة الحرارة.

- 5- نوع مادة الوسط الذى يتم فيه التفاعل. 6- وجود العامل الحفاز.
7- عوامل الاثارة. 8- الضغط (فى حالة التفاعلات الغازية)

س- تكلم عن أثر طبيعة المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل؟
ج- يتضح أثر طبيعة المادة على سرعة التفاعل من خلال مل يلي:

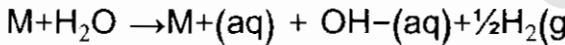
أ - الحالة الفيزيائية المواد المتفاعلة

وهذا له تأثير كبير على معدل التفاعل. فنجد أن المواد الموجودة في الحالة الغازية تتفاعل اسرع من مثيلاتها في الحالة السائلة وأسرع منها في الحالة الصلبة. أي أن سرعة التفاعل تقل في هذا الاتجاه:

الحالة الغازية الحالة < السائلة < الحالة الصلبة

وبالمثل، تتفاعل المواد في النظام المتجانس بسرعة اكبر منه في حالة النظام غير المتجانس، عندما تتفاعل نفس التركيزات عند نفس الظروف. وبالاعتماد على خصائص المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، فإن التفاعلات لكيميائية يلزمها أوقات مختلفة حتى تنتهي. على سبيل المثال، سنعرض التفاعل الكيميائي للعناصر القلوية مع الماء.

العناصر القلوية تتفاعل مع الماء كما في هذه المعادلة العامة:



حيث M تمثل Li، K، Na، Rb أو Cs

ف نجد أن سرعة التفاعل الكيميائي تزيد وبشكل ملحوظ على التوالي من Li وحتى Cs. والسبب في ذلك أن سرعة هذا التفاعل الكيميائي تعتمد على طاقة تأين ذرات الفلز. فكلما قلت طاقة التأين، أصبح من الأسهل إطلاق الإلكترون من ذرة الفلز،

وبالتالي سرعة التفاعل الكيميائي تزيد.

كذلك، عند تفاعل الهالوجينات مع الهيدروجين يري مثلا معاكسا في التوالي للتفاعل السابق. حيث أن F هو أصغر الهالوجينات، كمية كبيرة من الطاقة تنتج عند تفاعل F_2 مع H_2 للحصول على مركب HF. من جهة أخرى، فإن اليود (I) هو أكبر الهالوجينات، وبالتالي عندما يتفاعل I_2 مع H_2 للحصول على HI، فإن كمية قليلة جدا من الطاقة تنتج والتفاعل يكون أبطء بكثير من الفاعل السابق.

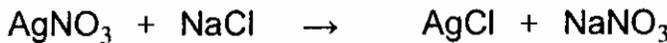
ب- حجم المواد المتفاعلة

بصفة عامة، فإن سرعة التفاعل تزداد كلما صغر حجم الجسيمات. فنجد أن المواد الموجودة علي هيئة مسحوق (بودر) تتفاعل بسرعة أكبر من تلك الموجودة في صورتها المتبلرة او الموجودة علي هيئة كتلة صلبة. ويفسر ذلك بأنه في حالة المسحوق تكون مساحة السطح للمادة أكبر ما يمكن مما يزيد من فرصة التفاعل.

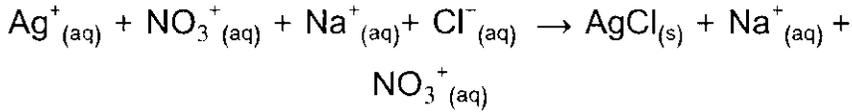
ج- طبيعة الروابط الكيميائية في المواد المتفاعلة

تعتمد سرعة التفاعل على طبيعة الرابطة في المواد المتفاعلة، فتتفاعل المركبات الأيونية بدرجة أسرع من المركبات التساهمية. التفاعلات بين المركبات الأيونية في الماء تحدث بسرعة جدا لأنها تعتمد علي تبادل الأيونات التي نتجت عن تفكك المادة الأيونية في الماء.

على سبيل المثال، نجد أن كلوريد الفضة يترسب في الحال بمجرد غضافة محلول نترات الفضة إلي محلول كلوريد الصوديوم، فقط تبادل الأيونات كما هو مبين أدناه، وبالتالي يحدث بسرعة كبيرة. ويمكن تمثيل التفاعل الحادث بالمعادلة التالية:



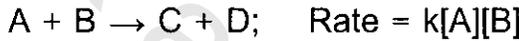
ويشمل هذا التفاعل فقط تبادل الأيونات كما هو مبين أدناه، وبالتالي يحدث بسرعة كبيرة:



س- ناقش أثر تركيز المواد المتفاعلة

ج- حتى يحدث تفاعل كيميائي، يجب أن تتصادم الجزيئات أو الأيونات ببعضها البعض. هذه التصادمات في الغالب عنيفة بما فيه الكفاية للإنتاج ترتيب جديد للذرات وبالتالي تكوين نواتج جديدة، كلما زاد عدد الجزيئات في وحدة حجم، كلما زادت التصادمات بين الجزيئات. وبالتالي فإن زيادة تركيز المواد المتفاعلة بشكل عام تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي.

نتعبر هذا التفاعل:



نجد أن معدل التفاعل أعلاه يتناقص مع مرور الوقت، كما هو موضح في الشكل (2-1)، لأن تركيز المواد المتفاعلة A و B سينخفض مع مرور الوقت.

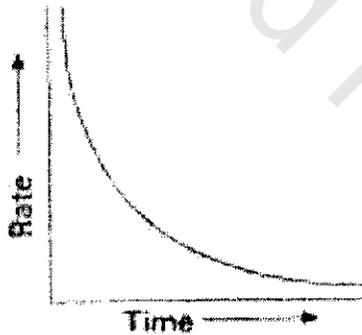
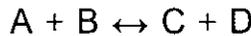


Fig 2.1: Rate of the reaction decreases with the passage of time

دعونا نعتبر التفاعل العكسي التالي:



Rate of forward reaction = $k_f[A][B]$ معدل التفاعل الأمامي =
 = Rate of backward reaction = $k_b[C][D]$ معدل التفاعل الخلفي
 أي أن معدل التفاعل الأمامي يتناقص في حين أن معدل التفاعل الخلفي يتزايد مع مرور الزمن، وعند حالة الأتزان يتساوي المعدلين، كما هو مبين بالشكل (2-2).

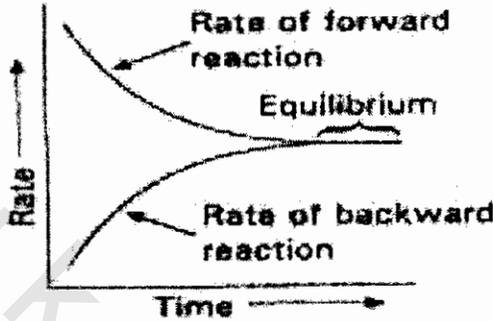


Fig 2.2: Rate of forward reaction decreases and that of backward with passage of time reaction increases

أي أن، معدل التفاعل يتناسب طردياً مع تركيزات المواد المتفاعلة:

$$\text{rate } (r) \propto c^n$$

حيث أن c هي التركيز، و n هي رتبة التفاعل.

$$r = kc^n \quad \text{أو}$$

حيث k هي ثابت المعدل.

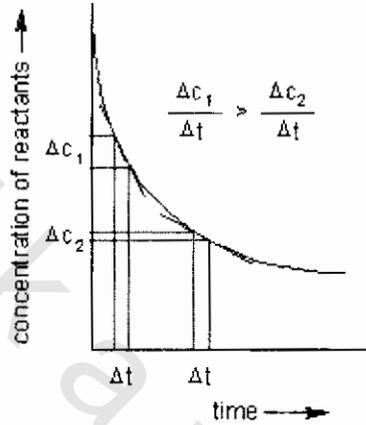
التفسير

من المعلوم أنه كلما زاد التركيز زاد عدد جزيئات المادة وبالتالي زادت عدد الاصطدامات بين جزيئات وذرات المواد المتفاعلة. وبالتالي، وطبقاً لنظرية التصادم، فإن سرعة (معدل) التفاعل سوف تزداد بزيادة التركيز، حيث أن معدل التفاعل يتناسب طردياً تردد التصادم.

أي أن:

معدل التفاعل α تردد التصادم (Z)

بمعني أن معدل التفاعل ينخفض بشكل كبير مع الوقت بينما أن تركيزات المواد المتفاعلة آخذة في التناقص. وهذا السلوك يوضحه الشكل البياني (2-3).



الشكل 2-3: معدل التفاعل يتناقص مع تناقص تركيزات المواد المتفاعلة.

س- وضح تأثير درجة الحرارة علي معدل التفاعل؟

ج- تؤثر درجة الحرارة تأثيرا إيجابيا علي سرعة (معدل) التفاعلات الكيميائية، فكلما زادت درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل زادت سرعة معظم التفاعلات الكيميائية. فمعدلات العديد من التفاعلات تتضاعف مرتين أو ثلاث مرات بزيادة درجة الحرارة كما يخبرنا بذلك قانون "فانت هوف" الذي ينص علي: "عند زيادة درجة الحرارة بمقدار عشر (10) درجات مئوية، فإن سرعة التفاعل الكيميائي تزداد بمقدار مرتين (الضعف) أو أربع مرات، وفي المتوسط تزداد بمقدار ثلاث مرات ويعرف معامل درجة الحرارة لتفاعل كيميائي بأنه " النسبة بين معدل التفاعل النوعي عند درجتَي حرارة الفرق بينهما عشر (10) درجات مئوية، ويرمز له بالرمز μ .

$$\mu = \text{Temperature coefficient} = k_{(r+10)}/k_t$$

ومن المعلوم أنه بزيادة درجة الحرارة تزيد طاقة حركة جزيئات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة. وبالتالي فإن الجزيئات تتحرك بسرعة أكبر وتصطدم بقوة أكبر مع بعضها البعض. وكنتيجة لذلك، تكون هناك تصادمات فعالة أكثر يمكن أن تحدث وتؤدي إلى تكوين نواتج جديدة أكثر.

ولقد اقترح أرهينيوس معادلة تصف k كدالة في درجة حرارة، أي أن:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

حيث: k هي ثابت المعدل، A هو ثابت (معامل التردد)، E_a هي طاقة التنشيط.

وبأخذ اللوغاريتم لمعادلة أرهينيوس السابقة عند درجتَي الحرارة T_1 و T_2 :

$$\log_e k_1 = \log A - E_a/RT_1 \log_e e \quad \dots (i)$$

and

$$\log_e k_2 = \log A - E_a/RT_2 \log_e e \quad \dots (ii)$$

وبطرح المعادلة (ii) من المعادلة (i) وتحويل \log_e إلي \log_{10} ، فإننا نحصل علي:

$$\log_{10} k_1/k_2 = -E_a/(2.303 R) [(T_2-T_1)/(T_1 T_2)]$$

أو

$$\log_{10} k_2/k_1 = E_a/(2.303 R) [(T_2-T_1)/(T_1 T_2)]$$

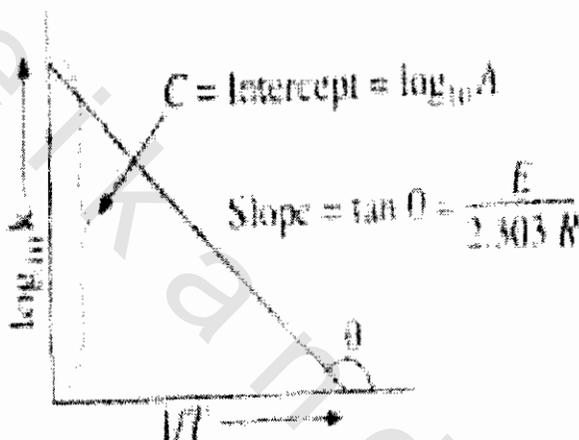
وهذه المعادلة تستخدم لحساب طاقة التنشيط

ويمكن وضع معادلة أرهينيوس السابقة في الصورة اللوغارتمية التالية:

$$\log_{10} k = \log_{10} A - E_a / (2.303 R) [1/T]$$

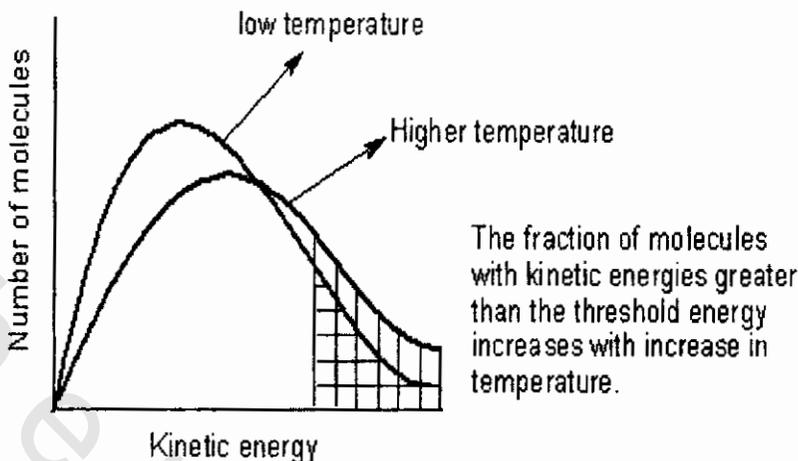
$$Y = C + M X$$

وهي تمثل معادلة خط مستقيم ذات ميل سلبى. وعند رسم العلاقة بين $\log_{10} k$ و $1/T$ نحصل على خط مستقيم كما هو مبين في الشكل (2-4).



الشكل 2-4: معدل التفاعل يزداد تدريجياً بزيادة درجة الحرارة

ومتوسط الطاقة الحركية يزداد مع زيادة في درجة الحرارة المطلقة. وبالتالي فإن عدد الجزيئات التي لها طاقة أكبر من طاقة وضعها سوف تزداد أيضاً، كما هو موضح في الشكل (2-6). وبالتالي، فإن عدد الاصطدامات الفعالة بين جزيئات المواد المتفاعلة سوف يزداد أيضاً. ولذلك، فإنه من الملاحظ عادة أن معدل التفاعل يزداد بزيادة درجة الحرارة.



الشكل 6-2: الأصدطامات الفعالة وتأثرها في زيادة معدل التفاعل

س- ناقش تأثير العامل الحفاز (المحفز) علي معدل التفاعل؟

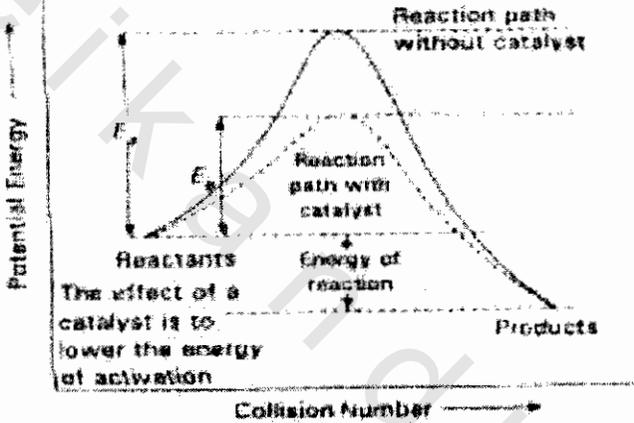
ج- العامل الحفاز (المساعد) هو مادة تضاف إلي وسط التفاعل بكمية صغيرة جدا فتحفز التفاعل وتزيد من سرعته دون أن تشترك في التفاعل. ومن الناحية النظرية يمكن إضافة العامل المساعد للتفاعل وبعد إنتهاء التفاعل يمكن فصل العامل المساعد وإستعماله مره أخرى.

ومعظم التفاعلات الكيميائية، ومن أجل إبتدائها، تحتاج إلى كمية محددة من الطاقة، هذه الطاقة نسميها طاقة التنشيط. العامل المساعد يسرع التفاعل الكيميائي من خلال توفيره مسلكا جديدا للتفاعل بأقل طاقة تنشيط ودون أن يؤثر في نواتج التفاعل.

ومن الأمثلة على العوامل المساعدة الانزيمات داخل جسم الكائنات الحية، وبعض الفلزات (مثل: Ni، Pt، Pd)، والتي تستخدم كعوامل مساعدة في التفاعلات متغيرت الخواص مثل تفاعل الهدرجة.

أ- وجود حافز إيجابي

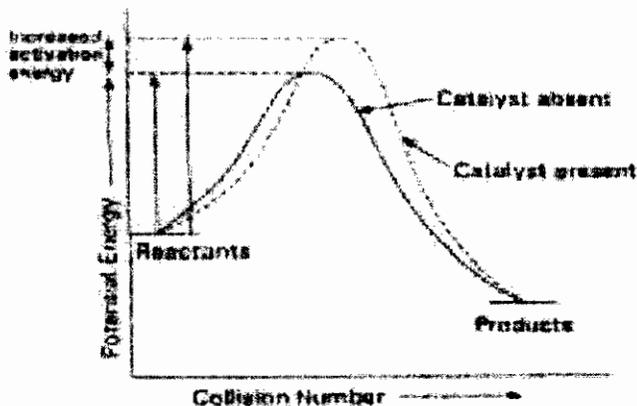
وظيفة المحفز الإيجابي هي خفض طاقة التنشيط، وكلما زاد النقص في طاقة التنشيط الناجمة عن المحفز، أزداد معدل التفاعل. ففي وجود العامل الحفاز، فإن التفاعل يتبع المسار الأقل في طاقة التنشيط. وعند هذه الحالة، فإن عدد كبير من الجزيئات المتفاعلة تكون قادرة على عبور حاجز الطاقة، وبالتالي يزداد معدل التفاعل. الشكل (2-7) يوضح كيف أن طاقة التنشيط تتخفض في حال وجود العامل الحفاز.



الشكل 2-7: العامل الحفاز يخفض طاقة التنشيط.

ب وجود محفز سلبي

المحفز السلبي يزيد من طاقة التنشيط للتفاعل من خلال تشكيل وسيط جديد ذو طاقة عالية، أي عن طريق تغيير آلية التفاعل. ونظرا لزيادة طاقة التنشيط، فإن بعض الجزيئات النشطة تصبح خاملة، لذلك، ينخفض معدل التفاعل. والشكل 2-8 يوضح أن طاقة التنشيط تزيد في وجود العامل الحفاز في هذه الحالة.



الشكل 8-2: العامل الحفاز يخفض طاقة التنشيط.

س- ناقش طبيعة المذيبات علي سرعة التفاعل؟

ج- المذيب قد يؤثر على معدل التفاعل في نواح كثيرة كما سنوضحه في السطور التالية.

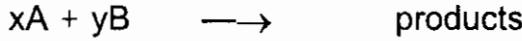
وعادة تستخدم المذيبات لإذابة المواد المتفاعلة إلا أنها أيضا تساعد في توفير مزيد من سطح تفاعلي بين الجزيئات المتفاعلة والتي قد تكون في أطوار مختلفة أو تكون مرتبطة بقوة في حالتها الصلبة.

وغالبا، فإن المذيبات تساعد في كسر قوي التماسك بين الأيونات أو الجزيئات في الحالة الصلبة. الجزيئات القطبية تميل إلى الذوبان أكثر في المذيبات القطبية ذات ثابت العزل الكهربائي الأعلى وتتفاعل بسرعة أكبر فيها. في حين أن الجزيئات غير القطبية تفضل المذيبات غير القطبية.

في حالة تفاعلات فإن لزوجة المذيب تلعب دورا رئيسيا، حيث أن معدل التفاعل يقل بزيادة لزوجة المذيب.

س- وضح قانون السرعة للتفاعل؟

ج- قانون السرعة للتفاعل هو علاقة بين تركيز المتفاعلات وسرعة التفاعل. ويظهر في هذه العلاقة ثابت السرعة للتفاعل، ويعد مقياس للسرعة. فعلى سبيل المثال، ففي التفاعل:



ويكون قانون السرعة للتفاعل هو:

$$\text{Rate} = K[A]^x[B]^y$$

حيث: K هي ثابت السرعة للتفاعل، و x هي رتبة المتفاعل A ، و y هي رتبة المتفاعل B . وتكون رتبة التفاعل (n) هي مجموع (x) و (y).

س- اذكر معادلة أرهينيوس؟

ج- معادلة أرهينيوس هي المعادلة التي تربط بين ثابت سرعة التفاعل (K) وطاقة التنشيط للتفاعل (E_a)، وهي:

$$K = A \cdot \exp^{-E_a/RT}$$

حيث: A هو عبارة عن معامل التردد للتصادمات (ثابت أرهينيوس)

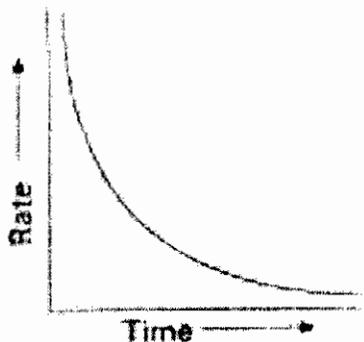
E_a طاقة التنشيط للتفاعل

R الثابت العام للغازات

T درجة الحرارة المطلقة التي يتم عندها التفاعل.

س- عرق رتبة التفاعل؟

ج- تعرف رتبة التفاعل بأنها: "المجموع الجبري لأسس تركيزات المواد المتفاعلة والموضحة في معادلة أو قانون السرعة للتفاعل". ويمكن تعيين رتبة التفاعل عمليا بواسطة التجربة. وتنقسم التفاعلات من حيث الرتبة إلى تفاعل أحادي أو ثنائي أو ثلاثي الرتبة.

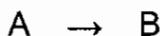


س- عرف جزيئية التفاعل؟

ج- تعرف جزيئية التفاعل بأنها: "مجموع أعداد الجزيئات أو المكونات (ذرات أو جزيئات أو أيونات) التي تدخل في تصادم واحد ليؤدي إلى تفاعل كيميائي. فهي عدد الجزيئات المستخدمة لتكوين المتراكب النشط. أو بمعنى آخر، فهي مجموع أعداد الجزيئات الداخلة في التفاعل ويمكن أن يكون التفاعل أحادي الجزيئية أو ثنائي الجزيئية أو ثلاثي الجزيئية، وهكذا، حسب المجموع الكلي لأعداد الجزيئات الداخلة في التفاعل. ولذلك، فهناك تفاعلات أحادية الجزيئية (Unimolecular) وأخرى ثنائية الجزيئية (Bimolecular)، وثالثة ثلاثية الجزيئية (Trimolecular). كما أن هناك حالات نادرة جدا من رباعية الجزيئية.

س- تكلم عن التفاعلات أحادية الجزيئية **Unimolecular Reactions**

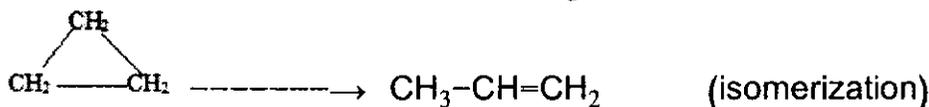
ج- التفاعلات أحادية الجزيئية تشمل علي مادة واحد متفاعلة فقط. والتفاعل في هذه الحالة قد يكون تفاعل ازمرة أو انحلال (تفكك)، كما يلي:



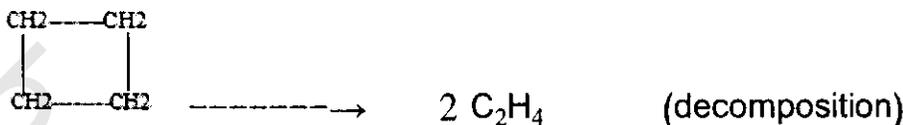
أو



بعض الأمثلة من هذا النوع هي :

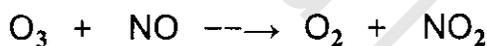


و

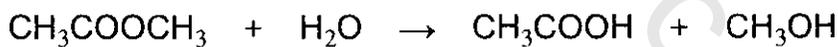


س- تكلم عن التفاعلا ثنائية الجزيئية **Bimolecular Rractions** ؟

ج- التفاعلات ثنائية الجزيئية تشمل علي جزيئين من المواد المتفاعلة في الخطوة المحددة لسير التفاعل. وقد يكون الجزيئين متماثلين (أي لمادة واحدة) وقد يكونا غير متماثلين (أي لمادتين مختلفتين)، كما يتضح مما يلي:



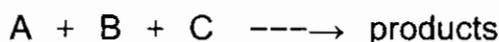
ومثال لهذا النوع أيضا، التحلل المائي لخلات الأستر، والذي يتم وفق المعادلة:



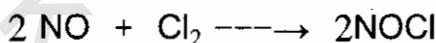
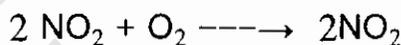
فالجزيئات الداخلة في التفاعل هي جزيء خلات الأستر وجزيء الماء، وبالتالي يكون عدد الجزيئات الداخلة في هذا التفاعل هو (2)، وبالتالي فإن هذا التفاعل هو ثنائي الجزيئية.

س- تكلم عن التفاعلات ثلاثية الجزيئية؟

ج- التفاعلات ثلاثية الجزيئية تشتمل علي ثلاث جزيئات من المواد المتفاعلة في الخطوة المحددة لسير التفاعل. وفي الحقيقة، فإن التفاعلات ثلاثية الجزيئية قد تكون نادرة نسبيا لأنها تتطلب اصطدام ثلاث جزيئات ليتم التفاعل. ويعبر عنها بالمعادلة التالية:

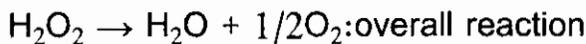
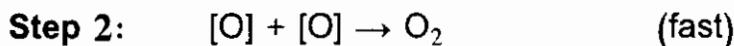
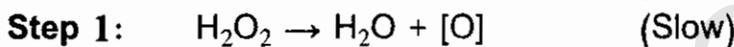


وهذه بعض أمثلة للتفاعلات ثلاثية الجزيئية:



س- وضح كيفية حساب جزيئية التفاعل؟

ج- كما ذكرنا سابقا، فإن أقل عدد من الجسيمات (جزيئات، ذرات، أو أيونات) من المواد المتفاعلة والتي تصطدم مع بعض البعض في الخطوة المحددة للتفاعل (الخطوة البطيئة) لتكوين النواتج يطلق عليها مصطلح أو لفظ "الجزيئية". وسوف نشرح هذا المثال لنوضح كيف يمكن حسب الجزيئية لتفاعل معين. مثال: تفكك فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، والذي يتم علي خطوتين طبقا للمعادلات التالية:



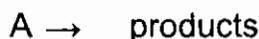
والخطوة الأبطأ هي التي تحدد المعدل. وبالتالي، فإنه يتضح من المعادلات أن الخطوة رقم واحد هي الخطوة الأبطأ، ومنها يتضح أن هذا التفاعل أحادي الجزيئية.

س- عرف فترة نصف العمر للتفاعل؟

ج- هي الفترة الزمنية اللازمة لإنقاص تركيز المتفاعل إلى نصف قيمته الابتدائية.

س- استنتج معادلة تفاعلات الرتبة الأولى؟

نفرض أنه لدينا المادة المتفاعلة (A)، والتي تتفاعل طبقاً للمعادلة التالية:



At initial a 0

At time t a - x x

وبفرض أن تركيز المادة (A) هو "a" عند بداية التفاعل، وأن تركيزها أصبح a

x - بعد مرور زمن قدره t. فإن معدل التفاعل بعد مرور الزمن t يعطي بالعلاقة

التالية:

$$dx/dt = k(a-x)$$

by rearrangement, we obtain:

$$dx/((a-x)) = k dt$$

Upon integration of above equation,

$$\int dx/(a-x) = k \int dt$$

or $-\ln(a-x) = kt + c$

where c is integration constant.

When $t = 0$, $x = 0$,

$$\therefore c = -\ln a$$

Putting the value of 'c',

$$-\ln (a - x) = kt - \ln a$$

or $\ln a - \ln (a - x) = kt$

or $\ln a / (a-x) = kt$

or $k = 2.303/t \ln a / a-x$

or $k = 2.303/t \log_{10} a / a-x$

وهذه المعادلة تعرف بـ "معادلة الرتبة الأولى"، حيث k هو ثابت معدل الرتبة الثانية، ووحداته هي: $M^{-1}min^{-1}$ أو $M^{-1}s^{-1}$.

ويرسم علاقة بين $\ln (a - x)$ مع الزمن "t" فإننا نحصل علي خط مستقيم، وأن ميل هذا الخط المستقيم يساوي $(-k)$.

س- وضح كيف يمكن حساب فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الأولى؟

ج- من تعريف فترة نصف العمر، فهي الفترة اللازمة لكي تتفاعل نصف المادة المتفاعلة؛ أي إن:

$$x = 0.5a \quad \text{at} \quad t = t_{1/2}$$

وبالتعويض عن هذه القيم في معادلة الرتبة الأولى:

So, $k = 2.303/t_{1/2} \log_{10} a/0.5a = 2.303/t_{1/2} \log_{10} 2$

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

or $t_{1/2} = 0.693/k$

حيث يتضح من هذه العلاقة أن فترة نصف العمر $t_{1/2}$ لتفاعلات الرتبة الأولى لا تعتمد التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة "a".

س- استنتج معادلة تفاعلات الرتبة الثانية في حالة تساوي تركيزات المادتين المتفاعلتين، أو كونهما جزيئين لنفس المادة؟

ج- وبفرض أن تركيز المادة (A) هو "a" عند بداية التفاعل، وأن تركيزها أصبح $a - x$ بعد مرور زمن قدره t. فإن معدل التفاعل بعد مرور الزمن t يعطي بالعلاقة التالية:



Or $2A \rightarrow \text{products}$

At initial $2a$ 0

After time t $2(a - x)$ $2x$

$$dx/dt = k(a-x)^2$$

$$dx/(a-x)^2 = k dt$$

On solving this equation (by integration),

$$1/(a-x) = k t + C$$

where "C" is integration constant.

To determine the constant "C", When $t = 0$, $x = 0$,

Then, by substitute about these values in above equation, we can get:

$$\text{constant} = 1/ a$$

Therefore,

$$1/(a-x) = kt + 1/a$$

$$1/(a-x) - 1/a = kt$$

$$kt = x/a(a-x)$$

$$k = 1/at \cdot x/(a-x)$$

حيث k هو ثابت معدل الرتبة الثانية، ووحده هي: $M^{-1}min^{-1}$ أو $M^{-1}s^{-1}$.

س- وضح كيف يمكن حساب فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية؟

ج- من تعريف فترة نصف العمر، فهي الفترة اللازمة لكي تتفاعل نصف المادة المتفاعلة؛ أي إن:

$$x = 0.5a \quad \text{at} \quad t = t_{1/2}$$

وبالتعويض عن هذه القيم في معادلة الرتبة الثانية:

$$\text{So,} \quad k t_{1/2} = 0.5a/a(a-0.5a)$$

$$k t_{1/2} = 0.5a/a \cdot 0.5a$$

$$\text{or} \quad k t_{1/2} = 1/a$$

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

حيث يتضح من هذه العلاقة أن فترة نصف العمر $t_{1/2}$ لتفاعلات الرتبة الثانية تعتمد علي التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة "a"، وأن العلاقة بينهما عكسية؛ أي إنه كلما زاد تركيز المواد المتفاعلة فإن فترة نصف العمر للتفاعل تقل، والعكس بالعكس. أي إنه كلما زادت تركيزات المواد المتفاعلة كانت فترة نصف للتفاعل أقصر.

س- استنتج معادلة تفاعلات الرتبة الثانية في حالة عدم تساوي تركيزات المادتين المتفاعلتين؟

ج- بفرض أن تركيز المادة (A) هو "a" وأن تركيز المادة B هو b عند بداية

التفاعل، وبعد مرور زمن قدره t ، فإن تركيز المادة (A) أصبح $a - x$ وأن تركيز المادة B أصبح $(b - x)$. فإن معدل التفاعل بعد مرور الزمن t يعطي بالعلاقة التالية:

	A	$+ B$	\rightarrow	products
Initial conc.	a	b		0
After time t	$(a - x)$	$(b - x)$		$2x$

$$dx/dt = k(a-x)(b-x)$$

$$dx/(a-x)(b-x) = k dt$$

by integration, and rearrangement the above equation, we get:

$$(a - b) k t = \ln(a-x) - \ln (b-x) + c$$

where c is integration constant.

When $t = 0$, $x = 0$,

Then, Constant = $\ln b / a$

Therefore,

$$(a - b) k t = \ln b(a-x) / \ln a(b-x)$$

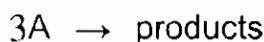
$$k = 2.303/t(a-b) \log_{10} b(a-x)/a(b-x)$$

حيث k هو ثابت معدل الرتبة الثالثة.

س- استنتج معادلة تفاعلات الرتبة الثالثة في حالة تساوي تركيزات المواد الثلاث المتفاعلة، أو كونهم جزيئات لنفس المادة؟

ج- بفرض أن تركيز المادة (A) هو "a" عند بداية التفاعل، وأن تركيزها أصبح

$x - a$ بعد مرور زمن قدره t . فإن معدل التفاعل بعد مرور الزمن t يعطي
بالعلاقة التالية:



$$dx/dt = k(a-x)$$

$$Kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$$

س- وضح كيف يمكن حساب فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية؟

ج- من تعريف فترة نصف العمر، فهي الفترة اللازمة لكي تتفاعل نصف المادة المتفاعلة؛ أي إن:

$$x = 0.5a \quad \text{at} \quad t = t_{1/2}$$

وبالتعويض عن هذه القيم في معادلة الرتبة الثالثة:

$$t_{1/2} = 1/k \cdot 0.5a(2a-0.5a)/(2a^2 (0.5a)^2)$$

$$= 1/k(0.5a \times 1.5a)/(2a^2 \times 0.5 \times 0.5a)$$

$$t_{1/2} = 3/(2a^2 K)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2a^2 K}$$

حيث يتضح من هذه العلاقة أن فترة نصف العمر $t_{1/2}$ لتفاعلات الرتبة الثانية تعتمد علي مربع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة " a^2 "، وأن العلاقة بينهما عكسية؛ أي إنه كلما زاد تركيز المواد المتفاعلة فإن فترة نصف العمر للتفاعل

تقل، والعكس بالعكس. أي أن $t_{1/2}$ تتناسب عكسيا مع مربع التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة. أي إنه كلما زادت تركيزات المواد المتفاعلة كانت فترة نصف للتفاعل أقصر.

ثانياً: مسائل وحلولها

(1) النتائج التالية حصلنا عليها لإنتاج سكر الجلوكوز في المحلول المائي:

Glucose (m mol dm ⁻³)	56.0	55.3	54.2	52.5	49.0
Time (min)	0	45	120	240	480

أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة. ثم أحسب ثابت السرعة للتفاعل، وكذا فترة نصف العمر لتحلل الجلوكوز عند هذه الظروف.

الحل:

من القراءات السابقة، نجد أن: $a = 56.0 \text{ m mol dm}^{-3}$

وتكون تراكيزات الجلوكوز المقابلة للقيمة $(a-x)$ ، هي:

Log (a-x)	1.743	1.734	1.719	1.690
t	45	120	420	480

برسم العلاقة بين $\log(a-x)$ والزمن t ، كما هو بالشكل. وجد أن هذه العلاقة تعطى خط مستقيم، مما يدل على أن التفاعل أحادي الرتبة. ويكون ميل الخط المستقيم هو:

$$\text{Slope} = - \frac{K}{2.303} = -1.18 \times 10^{-4}$$

$$K = 2.303 \times 1.18 \times 10^{-4}$$

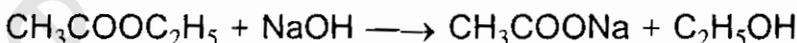
$$K = 2.72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

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

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{2.72 \times 10^{-4}}$$

$$t_{1/2} = 2.55 \times 10^3 \text{ min}$$

(2) فى عملية تصبن خلاات الإيثيل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم عند 30°C .



كان التركيز الإبتدائى لكل من الإستر والقوى هو: 0.05 mol dm^{-3} ، وكان النقص فى تركيز الإستر عند مختلف الأزمنة، هو:

X 10^3 (mol 5.9 11.4 16.3 22.0 27.1 31.97 36.4

dm^{-3}) 1 2 0 7 7 4

Time (min) 4 9 15 24 37 53 83

أحسب قيمة الثابت "K" للتفاعل.

الحل:

نحسب قيم $1/a-x$ ، ونرسم علاقة بينها وبين الزمن t

$1/(a-x)/\text{mol}$ 22. 25.9 29.7 35.8 43.8 53.9 73.8

dm^{-3} 7

t/min 4 9 15 24 37 53 83

ويرسم العلاقة بين $1/a-x$ والزمن t، نحصل على خط مستقيم، كما هو واضح

بالشكل. وهذا يدل على أن التفاعل ثنائي الرتبة.

يمكن حساب قيمة K_r ، كما يلي:

$$\text{Slop} = K_r$$

ولكن، ومن الرسم نجد أن:

$$\text{Slop} = 0.640$$

$$K_r = 0.640 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(3) عند تغير التركيز الابتدائي للمتفاعل A في التفاعل $A \rightarrow B$ من 0.51 mol dm^{-3} إلى 1.03 mol dm^{-3} ، هبطت فترة نصف العمر من (150) ثانية إلى (75) ثانية عند 25°C . أحسب رتبة التفاعل وكذا قيمة ثابت السرعة.

الحل:

في هذه الحالة، نستخدم العلاقة:

$$(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2 = (a_2 / a_1)^{n-1}$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$(t_{1/2})_1 = 150 \text{ sec.}, (t_{1/2})_2 = 75 \text{ sec.}, a_1 = 0.51 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$a_2 = 1.03 \text{ mol dm}^{-3}, n = ?$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة المعطاة:

$$150/75 = (1.03/0.51)^{n-1}$$

بأخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة:

$$\log 2 = n - 1 \log 2$$

$$1 = n - 1$$

$$n = 2 \quad \text{التفاعل ثنائي الرتبة}$$

وحيث أن التفاعل ثنائي الرتبة، يمكن حساب ثابت السرعة من العلاقة

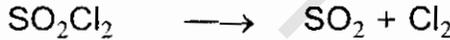
التالية:

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

$$K_r = \frac{1}{t_{1/2} \times a}$$

$$K_r = 1.31 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

(4) في تفاعل تحلل كلوريد السلفونيل، كان التفاعل التالي أحادي الرتبة:



وكان ثابت السرعة للتفاعل عند 320°C هو $2.0 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$.

أحسب النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل بتسخينه، عند 320°C لمدة (90) دقيقة.

الحل:

للتفاعل أحادي الرتبة، تكون معادلة السرعة التكاملية، هي:

$$K_r t = 2.303 \log \frac{a}{a-x}$$

ويمكن أن توضع هذه العلاقة على الصورة:

$$K_r t = 2.303 \log \frac{1}{1-Y}$$

حيث "Y" تمثل الكسر من SO_2Cl_2 المتحلل في زمن قدره:
ومن المعطيات، نجد أن:

$$K_r = 2.0 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}, \quad t = 90 \times 60 = 5400 \text{ S},$$

وبالتعويض عن القيم السابقة، في المعادلة المعطاة

$$2.0 \times 10^{-5} \times 90 \times 60 = 2.303 \log \frac{1}{1-Y}$$

$$\frac{1}{1-Y} = 1.114$$

$$\therefore Y = 0.102$$

النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل هي (10.2%).

(5) أحسب فترة تصف العمر $t_{1/2}$ لتكسير غاز (N_2O_5) عند 35°C ، حيث إن ثابت السرعة للتفاعل يساوى ($8 \times 10^{-3}/\text{min}$).

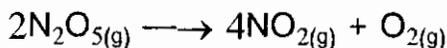
الحل:

تفاعل التكسير هو تفاعل أحادي الرتبة. ولذلك، فإنه يمكن حساب قيمة $t_{1/2}$ باستخدام العلاقة:

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

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{8 \times 10^{-3}} = 85.6 \text{ min.}$$

(6) بالنسبة للتفاعل:



وعند رسم العلاقة بين $\log [\text{N}_2\text{O}_5]$ والزمن t ، حصلنا على خط مستقيم، ميله يساوى $(-5.86 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1})$ عند (35°C) . أحسب قيمة ثابت السرعة للتفاعل أحادى الرتبة.

الحل:

حيث إن التفاعل أحادى

الرتبة،

فإن ميل الخط المستقيم

هو:

$$\text{slope} = -K_r/2.303$$

$$K_r = -2.303 \times \text{slop}$$

$$K = -2.303 (-5.86 \times 10^{-5})$$

$$K = + 1.35 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$$

(7) فى تفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم ويوديد الميثيل عند (25°C) ، كانت

تركيزات المتفاعلات عند مختلف الأزمنة بالوحدات المعروفة كالتالى:

Time/min	0	4.75	10	20	35	55	∞
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	33.35	30.50	27.0	23.2	20.3	18.6	17.1
$[\text{CH}_3\text{I}]$	18.25	13.40	9.9	6.1	3.2	1.5	0

أثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة.

الحل:

إذا كان التفاعل ثنائي الرتبة، فإنه يمكن تطبيق معادلة سرعة التفاعل ثنائي الرتبة، وتكون $[a-x]$ و $[b-x]$ هي تركيزات كل من $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ و CH_3I ، على الترتيب عند أزمنة مختلفة t ، حيث يمكن عمل الجدول التالي:

$\text{Log } (a-x)/(b-x)$	0.287	0.35	0.43	0.580	0.802	1.093
$x)$		7	6			
t/min	0	4.75	10	20	35	55

وبرسم العلاقة بين $\text{log } (a-x)/(b-x)$ مع t ، كما هو في الشكل، نحصل على خط مستقيم. وهذا يؤكد أن التفاعل ثنائي الرتبة.

(8) فترة نصف العمر لانحلال غاز N_2O_5 عند 65°C هو (2.38 min). أحسب ثابت السرعة "K" للتفاعل عند نفس درجة الحرارة.

الحل:

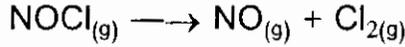
التفاعل أحادي الرتبة، وفترة نصف العمر له تعطى بالعلاقة:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_r}$$

$$K_r = \frac{0.693}{2.38} = 0.291 \text{ min}^{-1}$$

$$K_r = 0.291 \text{ min}^{-1}$$

(9) في تفاعل تحلل كلوريد النيتروزيل $\text{NOCl}_{(g)}$ عند 200°C :



حصلنا على القراءات التالية:

$[\text{NOCl}]/\text{mol/L}$	0.0250	0.0202	0.0169	0.0136	0.0120
Time/sec.	0	200	400	700	900

عين رتبة التفاعل

الحل:

نقوم بحساب القيم التالية، ونضعها في جدول كالتالي:

t/s	$[\text{NOCl}] \text{ mol/L}$	Log $[\text{NOCl}]$	$1/[\text{NOCl}] \text{ L/mol}$
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

وتقوم برسم العلاقات التالية

$[\text{NOCl}] \text{ vs } t$, $\log [\text{NOCl}] \text{ vs } t$, $1/[\text{NOCl}] \text{ vs } t$

ونرى أيهم تحقق علاقة الخط المستقيم.

نجد في هذه الحالة أنه برسم العلاقة بين $1/[\text{NOCl}]$ و t نحصل على خط

مستقيم، مما يدل على أن التفاعل ثنائي الرتبة.

(10) يتحلل محلول من السكروز في الماء بنسبة (25%) في الساعة. أحسب الزمن اللازم عندما يصل إلى (50%).

الحل:

تحلل السكروز أحادي الرتبة.

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

وعندما يتحلل بنسبة (25%)، فإن $(x = \frac{1}{4}a)$ و $t = 60 \text{ min}$ وبالتعويض عن هذه القيم في المعادلة السابقة:

$$K = \frac{2.303}{60} \log \frac{a}{a - 1/4a}$$

$$K = \frac{2.303}{60} \log \frac{4}{4-1}$$

$$K = 4.795 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

وحتى يصل إلى 50%، فإن $x = \frac{1}{2}a$ و $t = ?$

$$K = 4.795 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة:

$$4.795 \times 10^{-3} = \frac{2.303}{t} \log \frac{4}{4-2}$$

$$4.795 \times 10^{-3} = \frac{1}{t} \times 0.69327$$

$$t = \frac{0.69327}{4.795 \times 10^{-3}}$$

$$t = 144.58 \text{ min}$$

11- تفاعل أكسيد النيتروجين مع الهيدروجين عند ضغط ابتدائي 288 mm Hg و 251 mm Hg لكل منهما على الترتيب، كانت فترات أعمار النصف هي (140 min) و (180 min) على التوالي. أوجد رتبة التفاعل .

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$t_1 = 1409 \text{ min}, t_2 = 180 \text{ min}, a_1 = 288 \text{ mmHg}, a_2 = 251 \text{ mmHg}$$

ولحساب رتبة التفاعل "n"، نعوض عن القيم السابقة في المعادلة:

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{n-1}$$

$$\frac{180}{140} = \left(\frac{288}{251} \right)^{n-1}$$

وبأخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة، نحصل على:

$$\log \frac{180}{140} = \log \left(\frac{288}{251} \right)^{n-1}$$

$$\log \frac{18}{14} = (n-1) \log \frac{288}{251}$$

$$0.1091 = (n - 1) 0.0597$$

$$0.1091 = 0.0597n - 0.0597$$

$$0.0597n = 0.1091 + 0.0597$$

$$0.0597n = 0.1688$$

$$n = \frac{0.6061}{0.597} = 2.827$$

$$n \sim 3$$

∴ التفاعل ثلاثى الرتبة

(12) فى تجربة التميؤ القلوى ليوريد الإيثيل عند مدى من درجات الحرارة من 20°C إلى 80°C، حصلنا على النتائج التالية:

$K_r \cdot 10^3 \text{ (dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.10	0.33	1.4	3.0	8.13	21.	50.1
$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	20	30	40	50	60	70	80

أحسب الطاقة الفعالة للتفاعل المذكور

الحل:

نحسب اللوغاريتم لقيم K_r المعطاة وكذلك $(1/T)$ ، ونسجل القيم التى حصلنا عليها فى الجدول التالى:

log Kr (dm ⁻³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	4.00	4.525	3.01	3.48	3.910	2.32	2.700
			5	5		5	
	293	303	313	323	333	343	353
1/T 10 ³ (°K ⁻¹)	3.413	3.300	3.19	3.09	3.003	2.91	2.823
			5	6		5	

برسم العلاقة بين log K مع 1/T (كما فى الشكل) نحصل على خط مستقيم، ميله = -4.7×10^3 .

$$\text{Slop} = -E^\circ / 2.303 R \quad \text{ولكن}$$

$$E^\circ = -2.303 R \times \text{slop}$$

$$E^\circ = -2.303 \times 8.314 \times (-4.7 \times 10^3)$$

$$E^\circ = 89.99 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E^\circ = 89.99 \text{ K.J mol}^{-1}$$

(13) فى المراحل الأولى للتفاعل الغازى بين الأمونيا وفوق أكسيد النيتروجين، والتي تتبع تفاعلا ثنائى الرتبة، كان ثابت السرعة عند 600°K هو $0.385 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$ وعند درجة 716°K كان الثابت هو 16.0 ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$). أحسب الطاقة الفعالة (E^*) ومعامل التردد "A" للتفاعل.

الحل:

$$T_1 = 600^\circ\text{K}, T_2 = 716^\circ\text{K}, K_1 = 0.385 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

$$K_2 = 16.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}, R = 8.314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة فى المعادلة التالية:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E^*}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\log \frac{16.0}{0.385} = \frac{E^*}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{716 - 600}{600 \times 716} \right)$$

$$1.619 = \frac{E^*}{2.303 \times 8.314} \times \frac{116}{429600}$$

$$E^* = \frac{1.619 \times 2.303 \times 8.314 \times 429600}{116}$$

$$E^* = 114804.02 \text{ J/mol}$$

$$E^* = 114.8 \text{ KJ/mol}$$

وبالتعويض في معادلة أرهينيوس:

$$\log K_r = \log A - E^*/2.303 RT$$

$$\log 0.385 = \log A - 114.8/(2.303 \times 8.314 \times 600)$$

$$-0.4145392 = \log A - 0.0099928$$

$$\log A = 0.0099928 - 0.4145392$$

$$\log A = -4045464$$

$$A = 0.3939613$$

(14) عند اختزال أكسيد النيتريك بواسطة الهيدروجين، وجد أن مخلوطاً من الغازات (بأوزان جزيئية متساوية) المتفاعلة، عند ضغط ابتدائي قدره (340.5 mm Hg)، تم إتمام نصف التغير في زمن قدره (102) ثانية، بينما في تجربة أخرى كان فيها الضغط الابتدائي (288 mm Hg) حدث إتمام نصف التغير في زمن قدره (140) ثانية. أوجد مرتبة التفاعل.

الحل:

لما كان ضغط الغاز يتحدد عن طريق التركيز، فيمكن اعتبار أن

$$P_2 = a_2, \quad P_1 = a_1$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$a_1 = 340.5 \text{ mm Hg}, \quad a_2 = 288 \text{ mm Hg}, \quad t_1 = 102 \text{ s}, \quad t_2 = 240 \text{ s}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة، في المعادلة التالية:

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{n-1}$$

$$\frac{40}{102} = \left(\frac{340.5}{288} \right)^{n-1}$$

بأخذ اللوغاريتم للطرفين، فإن:

$$\log = \frac{40}{102} (n - 1) \log \frac{340.5}{288}$$

$$0.1375278 = (n - 1) (0.0727246)$$

$$0.1375278 = 0.072746 n - 0.0727246$$

$$0.1375278 + 0.0727246 = 0.072746 n$$

$$0.2102524 = 0.0727246 n$$

$$n = \frac{0.2102524}{0.0727246} = 2.89 \simeq 3$$

وبالتالي، فإن التفاعل من المرتبة الثالثة.

(15) عند دراسة تفاعل تحلل الفسفين، أمكن الحصول على النتائج التالية:

P(mm Hg)	707	79	37.5
$t_{1/2}$ (S)	84	84	84

الحل:

حيث أن ضغط الغاز يتناسب مع تركيزه فإنه يمكن الاستدلال على التركيز بدلالة الضغوط. وبالتالي يمكن كتابة القيم السابقة بدلالة التركيز

a	707	79	37.5
$t_{1/2}$	84	84	84

وكما هو واضح من النتائج، فإن الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل ثابت مهما كانت التركيزات الابتدائية.

أى أن $t_{1/2}$ لا يعتمد على التركيز الإبتدائي للمادة المتفاعلة، مما يدل على أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى.

(16) إذا كانت فترة عمر النصف ($t_{1/2}$) لانحلال خامس أكسيد النيتروجين (N_2O_5) عند درجة حرارة ($65^\circ C$) هي (2.38) دقيقة. أحسب ثابت معدل سرعة التفاعل (K) عند هذه الدرجة.

الحل:

انحلال N_2O_5 تفاعل من الرتبة الأولى، وبالتالي يمكن استخدام العلاقة:

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

$$\therefore K = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{2.38}$$

$$= 0.291 \text{ min}^{-1}$$

17- معدل التفاعل يتضاعف ثلاث مرات عندما زادت درجة الحرارة من $20^\circ C$ إلى $50^\circ C$. احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل، علماً بأن: ($R = 8.314 \text{ JK}^{-1}$)

mol⁻¹).

الحل

تستخدم معادلة أرهينيوس في هذه الحالة:

$$\log_{10} k_2/k_1 = E_a/(R \times 2.303) [(T_2 - T_1)/(T_1 T_2)]$$

$$\text{Given: } k^2/k^1 = 3; R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}; T_1 = 20 + 273 = 293 \text{ K}$$

$$\text{and } T_2 = 50 + 273 = 323 \text{ K}$$

وبالتعويض بالقيم المعطاه في معادلة أرهينيوس

$$\log_{10} 3 = E_a/(8.314 \times 2.303) [(323 - 293)/(323 \times 293)]$$

$$E_a = (2.303 \times 8.314 \times 323 \times 293 \times 0.477)/30$$
$$= 28811.8 \text{ J mol}^{-1}$$
$$= 28.8118 \text{ kJ mol}^{-1}$$

18- بالنسبة لتفاعل معين، فإن قيم A و E_a (طاقة التنشيط) هي $5 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ و 98.6 kJ mol^{-1} علي التوالي. ماهي درجة الحرارة التي يصبح عندها ثابت المعدل النوعي هو $1.1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

الحل

طبقا لمعادلة أرهينيوس:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\text{or } \log_e k = \log_e A - E_a/RT \log_e e$$

$$\text{or } 2.303 \log_{10} k = 2.303 \log_{10} A - E_a/RT$$

$$\begin{aligned}
 & \text{or } 2.303 \log (1.1 \times 10^{-3}) \\
 & = 2.303 \log(4 \times 10^{13}) - (98.6 \times 10^3) / (8.314 \times T) \\
 & T = (98.6 \times 10^3) / (8.314 \times 2.303 \times 16.56) \text{ K} \\
 & = 310.96 \text{ K}
 \end{aligned}$$

19- احسب النسبة لثابتي المعدل المحفز وغير المحفز عند 25°C علما بأن طاقة التنشيط للتفاعل المحفز هي 162 kJ ، وطاقة التنشيط للتفاعل غير المحفز هي 350 kJ .

الحل

نعتبر أن k_{ca} و k_{un} هما ثابتي المعدل للتفاعلين المحفز وغير المحفز، علي التوالي.

$$2.303 \log_{10} k_{ca} = 2.303 \log_{10} A - (162 \times 10^3) / RT \quad \dots (i)$$

و

$$2.303 \log_{10} k_{un} = 2.303 \log_{10} A - (350 \times 10^3) / RT \quad \dots (ii)$$

ويطرح معادلة (ii) من معادلة (i) ، نحصل علي:

$$\begin{aligned}
 \log_{10} k_{ca}/k_{un} &= 10^3 / (2.303 RT) (350 - 162) \\
 &= (188 \times 10^3) / (2.303 \times 8.314 \times 298) = 32.95 \\
 k_{ca}/k_{un} &= 8.88 \times 10^{32}
 \end{aligned}$$

20- احسب ثابت المعدل لتفاعل عند 293 K علما بأن طاقة التنشيط له هي 103 kJ mol^{-1} وأن ثابت المعدل عند 273 K هو $7.87 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ، وأن R

$$= 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

الحل

تستخدم معادلة أرهينيوس:

$$\log_{10} k_2/k_1 = E_a/2.303R[(T_2-T_1)/T_1T_2]$$

$$\text{Given: } k_1 = 7.87 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}; E^a = 103 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T_1 = 273 \text{ K and } T_2 = 293 \text{ K}$$

وبالتعويض عن هذه القيم في معادلة أرهينيوس:

$$\log_{10} = k_2/(7.87 \times 10^{-7}) = (10.3 \times 20)/(2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 293 \times 273)$$

$$= 1.345$$

$$k_2 = 1.74 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

21- ثابت المعدل لتفاعل كيميائي هو $9.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ عند 407 K ، وثابت المعدل عند 420 K هو $1.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. احسب معامل التردد لهذا التفاعل.

الحل

تستخدم معادلة أرهينيوس:

$$\text{Log}_{10} = k_2/k_1 = E_a/(2.303 \times R) [(T_2-T_1)/(T_1 T_2)]$$

$$\text{Given: } k_1 = 9.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}; k_2 = 1.9 \times 1.4 \text{ s}^{-1}.$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T_1 = 407 \text{ K and } T_2 = 420 \text{ K}$$

وبالتعويض عن هذه القيم في معادلة أرهينيوس:

$$\log_{10}(1.9 \times 10^{-4}) / (9.5 \times 10^{-5}) = E_a / (2.303 \times 8.314) [(420 - 407) / (420 \times 407)]$$

$$E_a = 75782.3 \text{ J mol}^{-1}$$

Applying now $\log k_1 = \log A - E_a / (2.303 RT_1)$

$$\log 9.5 \times 10^{-5} = \log A - 75782.3 / (2.303 \times 8.314 \times 407)$$

or

$$\log A / (9.5 \times 10^{-5}) = 75782.3 / (2.303 \times 8.314 \times 407) = 9.7246$$

$$A = 5.04 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

22- طاقة التنشيط لتفاعل هي 100 kJ mol^{-1} ، وعند إضافة عامل حفاز فإن طاقة التنشيط تنخفض بمقدار 75%. ما هو التأثير علي معدل التفاعل عند 20°C علما بأن باقي العوامل متساوية.

الحل

تطبق معادلة أرهينيوس في حالة التفاعل المحفز وغير المحفز، كما يلي:

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

In absence of catalyst, $k_1 = A e^{-100/RT}$

In presence of catalyst, $k_2 = A e^{-25/RT}$

$$\text{So } k_2/k_1 = e^{75/RT} \quad \text{or } 2.303 \log k_2/k_1 = 75/RT$$

$$\text{or } 2.303 \log k_2/k_1 = 75 / (8.314 \times 10^{-3} \times 293)$$

$$\text{or } \log k_2/k_1 = 75 / (8.314 \times 10^{-3} \times 293 \times 2.303)$$

2.303)

$$\text{or } k_2/k_1 = 2.34 \times 10^{13}$$

وحيث أن كل الأشياء متساوية في وجود وغياب العامل الحفاز، فإن:

$$k_2/k_1 = (\text{rate of presence of catalyst}) / (\text{rate in absence of catalyst})$$

$$\text{i.e., } r_2/r_1 = k_2/k_1 = 2.34 \times 10^{13}$$

ثالثا: أسئلة غير مجاب عنها

- 1- لماذا ندرس الحركية الكيميائية؟
- 2- تكلم عن أنواع التفاعلات الكيميائية طبقا لمعدلاتها وسرعاتها؟
- 3- تكلم عن التفاعلات السريعة جدا أو اللحظية، مع إعطاء أمثلة؟
- 4- تكلم عن التفاعلات البطيئة جدا، مع إعطاء أمثلة؟
- 5- تكلم عن التفاعلات متوسطة السرعة، مع إعطاء أمثلة؟
- 6- تكلم عن أنواع التفاعلات الكيميائية طبقا لطبيعة مكوناتها؟
- 7- عرف سرعة التفاعل الكيميائي؟
- 8- وضح كيف يمكن التعبير عن المعدل للتفاعل الكيميائي؟
- 9- تكلم عن مفهوم متوسط معدل التفاعل؟
- 10- اذكر الوحدات المستخدمة للتعبير عن معدل التفاعل؟
- 11- وضح ما المقصود بميكانيكية التفاعل الكيميائي؟
- 12- اشرح ما المقصود بالمعدل اللحظي للتفاعل؟
- 13- وضح كيف يمكن تعيين لمعدل التفاعل اللحظي عمليا؟
- 14- اذكر العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الكيميائي؟
- 15- تكلم عن أثر طبيعة المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل؟
- 16- ناقش أثر تركيز المواد المتفاعلة
- 17- وضح تأثير درجة الحرارة على معدل التفاعل؟
- 18- ناقش تأثير العامل الحفاز (المحفز) على معدل التفاعل؟
- 19- ناقش طبيعة المذيبات على سرعة التفاعل؟
- 20- وضح قانون السرعة للتفاعل؟
- 21- اذكر معادلة أرهينيوس؟

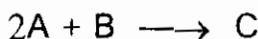
رابعاً: مسائل غير محلولة

(1) إذا كان تفاعل التحلل لخامس أكسيد النيتروجين (N_2O_5) يتبع الرتبة الأولى. والمطلوب هو:

أ- كتابة معادلة سرعة التفاعل .

ب- إذا كانت قيمة $t_{1/2}$ عند $45^\circ C$ تساوي (21.8) دقيقة. أحسب ثابت سرعة التفاعل.

(2) فى التفاعل التالى:



وجد أن معدل سرعته $K[A]^2$

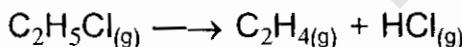
ووجد أن ثابت سرعة التفاعل ($K = 4.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L.S}$) عند $300^\circ K$ ، ويساوى ($3.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L.S}$) عند $45^\circ K$.

أوجد: أ- طاقة التنشيط E_a لهذا التفاعل .

ب- ما هى رتبة هذا التفاعل .

ج- أحسب قيمة $(t_{1/2})$ ، إذا كان التركيز الابتدائى هو (0.1 mol/L).

(3) فى التفاعل أحدى الرتبة التالى:



كان ثابت سرعة هذا التفاعل ($K = 1.6 \times 10^{-6} \text{ S}^{-1}$) عند $650^\circ K$. فإذا أجريت تجربة وكان التركيز الابتدائى للغاز (C_2H_5Cl) هو (0.165 mol/L).

أ- أحسب تركيز C_2H_5Cl بعد مرور (125) ساعة.

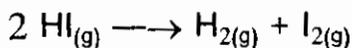
ب- أحسب $t_{1/2}$ لهذا التفاعل .

ج- أحسب الزمن بالساعات اللازم ليصبح تركيز غاز (C_2H_5Cl) هو

(0.1 mol/L).

(4) يتحلل البنزين ثنائي أزو نيوم كلوريد في وجود الماء طبقاً لتفاعل من المرتبة الأولى. فإذا كانت قيمة ثابت السرعة عند 25°C هي $2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ، وطاقة التنشيط ($E_a^* = -11.9 \text{ Cal/mol}$). أحسب ثابت السرعة عند 35°C .

(5) في تفاعل انحلال $\text{HI}_{(g)}$ ، كان التفاعل كالتالي:



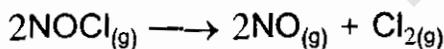
حيث التفاعل ثنائي الرتبة. فإذا كانت قيمة الثابت (K) عند 410°C هو $5.1 \times 10^{-4} \text{ L/mol}$ ، وكان التركيز الابتدائي ليوديد الهيدروجين هو 0.36 mol/L. أحسب ما يلي:

أ- ما هو تركيز $\text{HI}_{(g)}$ بعد مرور (12) دقيقة من بداية التفاعل .

ب- ما هو الزمن المستغرق لانخفاض تركيز يوديد الهيدروجين إلى 0.25 mol/L.

ج- أحسب قيمة $t_{1/2}$ لهذا التفاعل .

(6) في تفاعل انحلال (NOCl)_g عند درجة 200°C :



حصلنا على القراءات التالية:

[NOCl] (mol/L)	0.025	0.0202	0.0169	0.0136	0.0120
Time (S)	0	200	400	700	900

فما هي رتبة ذلك التفاعل.