سرعة التفاعلات الكيميائية

الفصل الأول : سرعة التفاعل الكيميائي

السرعة : هي مقياس لتغير كمية معينة في وحدة الزمن ويمكن توضيح ذلك بالأمثلة :

1. **سرعة السيارة مقياس لتغير المسافة المقطوعة في وحدة الزمن .**
2. **سرعة دوران العجلات للسيارة مقياس لعدد الدورات في وحدة الزمن .**
3. **سرعة التفاعل الكيميائي مقياس لمقدار تحول المواد المتفاعلة إلى ناتجة في وحدة الزمن .**

تقسم التفاعلات حسب سرعتها إلى الأقسام التالية :

أ) **التفاعلات السريعة جداً مثل الإنفجارات .**
ب) **التفاعلات السريعة مثل الاحتراق .**
ج) **التفاعلات البطيئة مثل صدأ الحديد .**
د) **التفاعلات البطيئة جداً مثل التحلل الإشعاعي للعناصر المشعة .**

مفهوم سرعة التفاعل

إن وصف التفاعل بأنه سريع أوبطيء ليس كافياً ، لذا لا بد من التعبير عنه وقياسه بطريقة مناسبة .

يمكن قياس سرعة التفاعل بتحديد سرعة اختفاء أحد التفاعلات ، أو تكون أحد النواتج ويمكن توضيح ذلك من خلال المعادلة التالية :

$$Mg_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow MgSO_{4(aq)} + H_{2(g)}$$

يمكن قياس سرعة التفاعل اليابق بدلالة واحدة كما يلي :

- **كمية Mg المستهلكة (تغير كتلة) مول / ث أو غ / ث .**
- **كمية H_2SO_4 المستهلكة (تغير التركيز) مول / لتر . ث .**
- **كمية $MgSO_4$ الناتجة (تغير تركيز) مول / لتر . ث .**
- **كمية H_2 الناتجة (تغير الحجم) لتر / ث أو لتر / د .**

يمكن حساب معدل سرعة التفاعل من العلاقة التالية :

$$\frac{-\Delta [\text{المواد المتفاعلة}]}{\Delta \text{ ن}} = \frac{\Delta [\text{المواد الناتجة}]}{\Delta \text{ ن}}$$

نستخدم الإشارة السالبة في المتفاعلات للتخلص من القيمة السالبة التاتجة عن تناقص تراكيز المواد مع مرور الزمن وذلك للحصول على معدل سرعة موجب .

مثال (1) : إذا اعطيت التفاعل التالي : $N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2$

وإذا تغير تركيز NO_2 **من 0,0485 مول / لتر إلى 0,0593 مول / لتر في 18 دقيقة ، ما معدل سرعة انتاج** NO_2 **بالدقيقة والثانية ؟**

الحل :سرعة إنتاج $NO_2 = \frac{[NO_2]\,\Delta}{\Delta\ \text{ن}}$

$= \frac{(0,0485 - 0,0593)}{18} = 6 \times 10^{-4}$ **مول / لتر . دقيقة**

أما بالثانية : $\frac{6 \times 10^{-4}}{60} = 1 \times 1^{-5}$ **مول / لتر . ث**

مثال (2) : إذا اعطيت التفاعل التالي : $N_2H_4 \overleftrightarrow{\longrightarrow} N_2 + 2H_2$

وإذا تغير تركيز N_2H_4 **من 5 مول / لتر إلى 3 مول / لتر في 10 ث ما معدل استهلاك** N_2H_4 **؟**

الحل : معدل استهلاك $= \frac{[N_2H_4]\,\Delta -}{\Delta\ \text{ن}} = \frac{(5-3)-}{10} = 0,2$ **مول / لتر . ث**

يمكن الربط بين معدلات الاستهلاك والإنتاج من خلال النعادلة التالية :

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

$$\frac{[N_2]\,\Delta -}{\Delta\ \text{ن}} \quad \frac{1-}{3} = \frac{[H_2]\,\Delta}{\Delta\ \text{ن}} \quad \frac{1}{2} = \frac{[NH_3]\,\Delta}{\Delta\ \text{ن}}$$

سرعة استهلاك $N_2 = \frac{1}{3}$ **سرعة استهلاك** $H_2 = \frac{1}{2}$ **سرعة انتاج** NH_3

مثال (3) : إذا اعطيت التفاعل التالي : $C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

وإذا علمت أن سرعة استهلاك $O_2 = 0,45$ **مول / لتر . ث ، المطلوب ؟**

1) **ما سرعة استهلاك** C_2H_4 **؟**
2) **ما سرعة إنتاج** CO_2 **؟**
3) **ما سرعة التفاعل ؟**

الحل : 1) سرعة استهلاك C_2H_4 $= \frac{1}{3}$ سرعة استهلاك O_2 $= 0,45 \times \frac{1}{3} = 0,15$ مول / لتر . ث

2) $\frac{1}{2}$ سرعة إنتاج CO_2 $= \frac{1}{3}$ سرعة استهلاك O_2

سرعة إنتاج CO_2 $= \frac{2}{3}$ استهلاك O_2 $= 0,45 \times \frac{2}{3} = 0,3$ مول / لتر . ث

3) سرعة التفاعل $= \frac{\text{المادة المعطاة}}{\text{معاملها}} = \frac{0,45}{3} = 0,15$ مول / لتر . ث

مثال (4) : إذا اعطيت التفاعل التالي : $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

وإذا علمت أن معدل استهلاك H_2 $= 2$ مول / لتر . ث ، المطلوب ؟

1) ما معدل استهلاك N_2 ؟
2) ما معدل إنتاج NH_3 ؟
3) ما سرعة التفاعل ؟

الحل : 1) معدل استهلاك N_2 $= \frac{1}{3}$ معدل استهلاك H_2 $= \frac{2}{3}$ مول / لتر . ث

2) $\frac{1}{2}$ معدل إنتاج NH_3 $= \frac{1}{3}$ معدل استهلاك H_2

معدل إنتاج NH_3 $= \frac{2}{3}$ معدل استهلاك H_2 $= 2 \times \frac{2}{3} = \frac{4}{3}$ مول / لتر . ث

3) سرعة التفاعل $= \frac{2}{3}$ مول / لتر . ث

مثال (5) : إذا اعطيت التفاعل التالي : $H_2 + I_2 \overleftrightarrow{\longrightarrow} 2HI$

ولدى دراسة تغير H_2 مع الزمن أمكن الحصول على الجدول التالي ، المطلوب ؟

الزمن (ث)	$[H_2]$ مول / لتر
0	8
2	4
8	2

1. احسب معدل استهلاك H_2 في الفترة من (2 ← 8) ث ؟
2. احسب سرعة إنتاج HI في نفس الفترة ؟
3. ما سرعة التفاعل ؟

1) معدل استهلاك $H_2 = \frac{-\Delta [H_2]}{\Delta \text{ ن}}$ = - $\frac{(4-2)}{2-8} = \frac{2}{6}$ مول / لتر . ث

2) $\frac{1}{2}$ سرعة إنتاج HI = سرعة استهلاك H_2

سرعة إنتاج HI = 2 سرعة استهلاك H_2

= 2 × $\frac{1}{3} = \frac{2}{3}$ مول / لتر . ث

3) سرعة التفاعل = $\frac{1}{3}$ مول / لتر . ث

مثال (6) : إذا اعطيت التفاعل التالي : $H_2 + Br_2 \xrightleftharpoons{} 2HBr$

وبالتجربة وجد أن $[HBr]$ تغير من 2 مول / لتر ← 4 مول / لتر في 0,1 ث ، المطلوب ؟

1. ما معدل إنتاج HBr ؟
2. ما معدل استهلاك H_2 ؟

1) معدل إنتاج $HBr = \frac{-\Delta [H_2]}{\Delta \text{ ن}} \frac{2}{0,1}$ = 20 مول / لتر . ث

2) معدل استهلاك H_2 = $\frac{1}{2}$ × 20 = 10 مول / لتر . ث

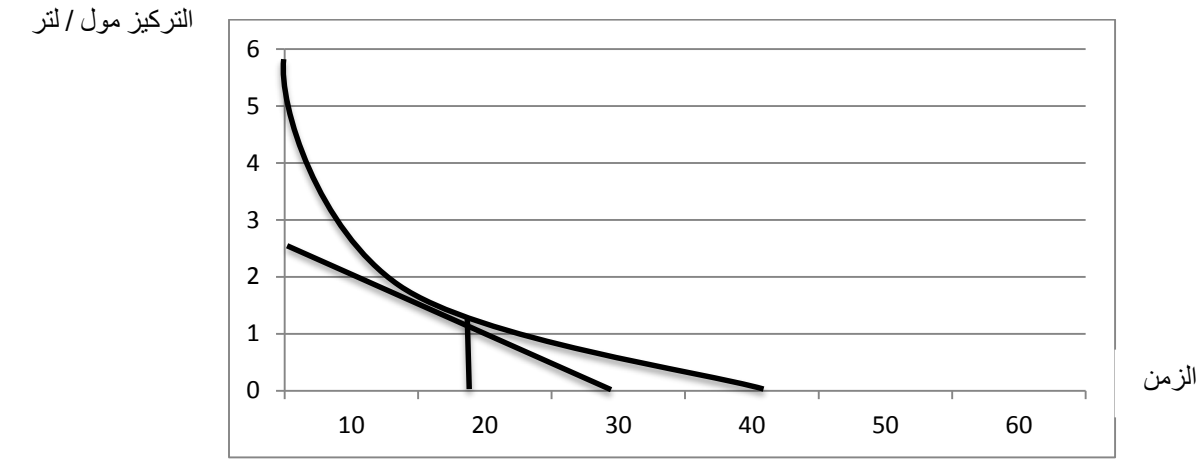
السرعة اللحظية

السرعة اللحظية : هي سرعة التفاعل عند لحظة معينة منذ بدء التفاعل .

السرعة الإبتدائية : هي سرعة التفاعل في بدايته وتكون أعلى ما يمكن لأن التركيز أعلى ما يمكن وتتناقص سرعة التفاعل مع الزمن وذلك لأن تراكيز المواد المتفاعلة تتناقص .

ويمكن حساب السرعة اللحظية من خلال منحنى سرعة التفاعل وذلك بحساب الميل عند النقطة المعنية .

مثال : الرسم البياني التالي يمثل العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل معين ، ما مقدار السرعة اللحظية عند الثانية الـ 20 ؟



الحل : صفر

$$\text{الميل} = \frac{\Delta \text{ص}}{\Delta \text{س}} = \frac{0 - 2{,}5}{0 - 30} = \frac{2{,}5}{30} \text{ مول / لتر . ث}$$

أثر التركيز على سرعة التفاعل :

وجد عملياً أن سرعة التفاعل تزداد كلما زاد تركيز المواد المتفاعلة كما وجد عملياً أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تراكيز المواد النتفاعلة مرفوعة لقوى معينة كالتالي : $A \xleftrightarrow{\longrightarrow} B$

سرعة التفاعل $= a\,[A]^x$

سرعة التفاعل $= k\,[A]^x$

يطلق على القانون السابق ، قانون سرعة التفاعل و k هو ثابت السرعة و X رتبة التفاعل وهي تحسب من التجربة العملية وليس لها علاقة بعدد المولات وتأخذ القيمة 0 ، 1 ، 2 ، 3 ، ..... ، وقد تأخذ قيمة سالبة أو كسرية .

مثال (1) : الجدول التالي يمثل تغير التركيز والسرعة الإبتدائية لعدد من التجارب للتفاعل التالي : $N_2O_4 \xleftrightarrow{\longrightarrow} 2NO_2$

رقم التجربة	$[N_2O_4]$ مول / لتر	السرعة مول / لتر . ث
1	0,0113	$6{,}7 \times 10^{-6}$
2	0,0084	5×10^{-6}

المطلوب :

1. **اكتب الصيغة العامة لقانون سرعة التفاعل .**
2. **أوجد قيمة X وصف التفاعل من حيث الرتبة ؟**
3. **اكتب قانون سرعة التفاعل ؟**
4. **أوجد قيمة K ووحدته ؟**
5. **احسب سرعة التفاعل عندما يكون تركيز N_2O_4 = 0,1 مول / لتر ؟**

الحل :

1) س = K $[N_2O_4]^x$

2) $\left(\frac{0,0113}{0,0084}\right)^x = \frac{6-10 \times 6,7}{6-10 \times 5}$

$(1,35)^x$ **= 1,35 إذا X = 1 (احادي الرتبة)**

3) سرعة التفاعل = K $[N_2O_4]^1$

4) $\text{K} = \frac{6-10 \times 6,7}{2-10 \times 1,13} = 6,0 \times 10^{-4} = \left(\frac{\text{مول / لتر.ث}}{\text{مول / لتر}}\right) = 6 \times 10^{-4} = \left(\frac{1}{\text{ث}}\right) = 6 \times 10^{-4}$ **ث$^{-1}$**

5) س = K $(0,1)^1$ × 6×10^{-4}

= 6×10^{-5} مول / لتر . ث

مثال (2) : الجدول التالي يحوي عدداً من التجارب للتفاعل التالي :

$$2HCI + NO_2 \xrightleftharpoons{\longrightarrow} H_2O + NO + CI_2$$

رقم التجربة	$[NO_2]$	$[HCI]$ مول / لتر	السرعة مول / لتر . ث
1	0,3	0,3	1.4×10^{-3}
2	0,6	0,3	2.8×10^{-3}
3	0,3	0,6	2.8×10^{-3}

المطلوب :

1. **اكتب الصيغة العامة لقانون سرعة التفاعل .**
2. **أوجد قيمة X ، Y واحسب الرتبة الكلية ؟**
3. **اكتب قانون سرعة التفاعل ؟**
4. **أوجد قيمة K ووحدته ؟**
5. **احسب سرعة التفاعل عندما يكون $[NO_2]$ = [HCI] = 0,1 مول / لتر ؟**

الحل :

1) س = $[HCI]^{x}[NO_2]^{y}$ **K**

2) نحسب X ← $\left(\frac{0,6}{0,3}\right)^{x} = \frac{2,8 \times 10^{-3}}{1,4 \times 10^{-3}}$

$$2^{x} = 2$$

$$X = 1$$

نحسب Y ← $\left(\frac{0,6}{0,3}\right)^{y} = \frac{2,8 \times 10^{-6}}{1,4 \times 10^{-6}}$

$$2^{y} = 2$$

$$y = 1$$

إذا رتبة التفاعل = 1 + 1 = 2 ثنائي الرتبة

3) س = $[HCI]^{1}[NO_2]^{1}$ **K**

4) $k = 1.4 \times 10^{-3}$ $(0,3)^{1}(0,3)^{1}$

$$K = \frac{1,4 \times 10^{-3}}{0,09} = ,015$$

الوحدة ← $\frac{\text{مول/لتر.ث}}{(\text{مول/لتر})^{2}} = \frac{\frac{1}{\text{ث}}}{\frac{\text{مول}}{\text{لتر}}}$ **= لتر / ث . مول**

5) س = $0,015 \times 0,1 \times 0,1 = 0,00015$ **مول / لتر . ث**

$= 1,5 \times 10^{-4}$ **مول / لتر**

تكون وحدات k كالتالي :

- **احادي الرتبة** $= \frac{1}{\text{ث}}$
- **ثنائي الرتبة** $= \frac{\text{لتر}}{\text{مول.ث}}$
- **ثلاثي الرتبة** $= \frac{\text{لتر}^2}{\text{مول}^2\text{.ث}}$
- **رباعي الرتبة** $= \frac{\text{لتر}^3}{\text{مول}^3\text{.ث}}$

مثال (3) : الجدول التالي يمثل نتائج بعض التجارب للتفاعل التالي :

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

رقم التجربة	[A] مول / لتر	[B] مول / لتر	سرعة التفاعل مول / لتر . ث
1	3×10^{-2}	3×10^{-2}	1.37×10^{-3}
2	6×10^{-2}	3×10^{-2}	2.74×10^{-3}
3	9×10^{-2}	9×10^{-2}	1.22×10^{-2}

علماً أن الصيغة العامة $= K\,[A]^x[B]^y$ **المطلوب أكتب قانون سرعة التفاعل ؟**

نحسب X

$$\left(\frac{6 \times 10^{-3}}{3 \times 10^{-3}}\right)^x = \frac{2.74 \times 10^{-3}}{1.37 \times 10^{-3}}$$

$$2^x = 2 \quad \text{إذاً} \quad x = 1$$

ملاحظة : لحساب y نختار تجربتين مختلفتين

$$\frac{(9 \times 10^{-2})^y\,(9 \times 10^{-2})^1\,K}{(3 \times 10^{-2})^y\,(3 \times 10^{-2})^1\,K} = \frac{12.2 \times 10^{-3}}{1.1.37 \times 10^{-3}}$$

$$3^y = 3 \times 3 = 9 \rightarrow y = 1$$

إذاً س $= K\,[A]^1\,[B]^1$

مثال (4) : الجدول التالي يحوي عدداً من التجارب للتفاعل التالي : $A + 2B \rightleftharpoons C + 3D$

رقم التجربة	[A] مول / لتر	[B] مول / لتر	سرعة استهلاك A مول / لتر . ث
1	0.2	0.1	3.4×10^{-3}
2	0.2	0.3	10.2×10^{-3}
3	0.4	0.3	40.8×10^{-3}

الصيغة العامة ← س = K $[A]^{x}$ $[B]^{y}$

المطلوب :

1. أكتب قانون سرعة التفاعل ؟

2. أوجد قيمة K ووحدته ؟

نحسب X ← $\left(\frac{0.4}{0.2}\right)^{x} = \frac{10^{-3} \times 40.8}{10^{-3} \times 10.10.2}$ ← $x(2) = 4$ ← $2 = X$ ∴

نحسب y ← $\left(\frac{0.3}{0.1}\right)^{y} = \frac{10^{-3} \times 10.2}{10^{-3} \times 3.4}$ ← $y(3) = 3$ ← **y = 1** ∴

* **س = K $[A]^{2}$ $[B]^{1}$**

$K = \frac{10^{-3} \times 3.4}{0.1 \times 0.04}$ (2 ← $K = \frac{10^{-3} \times 3.4}{10^{-3} \times 4}$ = **0.85 لتر^{2} / مول^{1} . ث**

مثال (5) : إذا أعطيت التفاعل التالي : $2A + B \underset{\longrightarrow}{\longleftarrow} 3C + 2D$

رقم التجربة	[A]^{x} مول / لتر	[B]^{y} مول / لتر	سرعة استهلاك A مول / لتر . ث
1	2	1	3.2×10^{-3}
2	2	3	10.2×10^{-3}
3	4	3	40.8×10^{-3}
4	6	؟	18.36×10^{-3}

س = K $[A]^{x}$ $[B]^{y}$

1) أكتب قانون سرعة التفاعل ؟

2) ما تركيز B في التجربة 4 ؟

نحسب × ← $\left(\frac{4}{2}\right)^{x} = \frac{10^{-3} \times 40.8}{10^{-3} \times 10.2}$ ← $x(2) = 4$ ← **× = 2**

نحسب y ← $\left(\frac{3}{1}\right)^{y} = \frac{10^{-3} \times 10.2}{10^{-3} \times 3.2}$ ← **y = 1**

س = K $[A]^{2}$ $[B]^{1}$

$$K = \frac{10 \times 40.8^{-3}}{16 \times 3} = 8 \times 10^{-4}$$ (2

$$8 \times 10^{-4} \times (6)^{2} \times [B]^{1} = 18.36 \times 10^{-3}$$

إذاً [B] = 0.64 مول / لتر

واجب وزاري 2009

إذا أعطيت التفاعل التالي : $2A + 2B \rightarrow A_2B_2$

رقم التجربة	[A] مول / لتر	[B] مول / لتر	سرعة التفاعل مول / لتر . ث
1	3.1	1.74	2×10^{-2}
2	6.2	3.48	4×10^{-2}
3	3.1	6.96	8×10^{-2}

المطلوب : ما رتبة التفاعل لكل من A , B ؟

ملاحظات مهمة :

1. إذا تضاعف التركيز وبقيت السرعة ثابتة فإن الرتبة = صفر .
2. إذا تضاعف التركيز وتضاعفت السرعة فإن الرتبة (1) .
3. إذا تضاعف التركيز وتضاعفت السرعة 4 مرات فإن الرتبة = 2 .
4. إذا تضاعف التركيز وتضاعفت السرعة 8 مرات فإن الرتبة = 3 .

مثال (1) :

إذا اعطيت التفاعل التالي : $2A + 3B \rightarrow C + 3D$

وإذا علمت أن مضاعفة [A] مرتين لم يؤثر على سرعة التفاعل كما أن مضاعفة [B] 3 مرات ضاعف السرعة 3 مرات ، أكتب قانون سرعة التفاعل علما بأن الصيغة العامة هي س = $K\,[A]^{x}\,[B]^{y}$ ؟

الحل : X = صفر y = 1 س = $k\,[B]^{1}$

مثال (2) :

إذا كان قانون سرعة التفاعل لتفاعل ما هو س = $K\,[NO]^{1}\,[H_2]^{1}$.

كم مرة يجب مضاعفة [NO] عند مضاعفة $[H_2]$ ثلاث مرات لتصبح السرعة أكبر بـ 12 مرة ؟

الحل : $(3)^{1}$ (ص) = 12

3 ص = 12

∴ ص = 4

مثال (3) :

إذا أعطيت التفاعل : $A + 2B \rightarrow C + 3D$ وقد وجد أن مضاعفة [A] ثلاث مرات ضاعف السرعة ثلاث مرات كما أن مضاعفة [A] و [B] مرتين ضاعف السرعة 8 مرات ، ما هو قانون سرعة التفاعل علماً بأن الصيغة العامة هي س = $K\,[A]^{x}\,[B]^{y}$ ؟

الحل : س = $K\,[A]^{1}\,[B]^{2}$

x = 1 ، y + x = 3 ، y = 2

الفصل الثاني :

العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل والاتزان الكيميائي

من العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل :

1. تركيز المواد المتفاعلة : حيث تزداد سرعة التفاعل بزيادة تركيز المواد المتفاعلة كما أن زيادة الضغط على الغاز تزيد من سرعة تفاعله لأن زيادة الضغط تزيد من التركيز ، وذلك لأن زيادة التركيز يزيد من عدد التصادمات بين المتفاعلات .

2. مساحة سطح المواد المتفاعلة فكلما زادت مساحة السطح زادت سرعة التفاعل ومن الأمثلة على ذلك :

- **احتراق نشارة الخشب يتم بسرعة أكبر من احتراق قطعة خشب كبيرة في الهواء الجوي .**
- **تفاعل مسحوق من كربونات الكالسيوم مع الحمض يتم بسرعة أكبر من تفاعل قطع كبيرة مع الحمض ، وذلك لأن زيادة المساحة يزيد من عدد التصادمات بين المتفاعلات .**

3. درجة الحرارة : حيث تعمل درجة الحرارة على زيادة سرعة التفاعلات الماصة والطاردة ، وذلك لأن رفع درجة الحرارة يزيد من سرعة الجزيئات بحيث يزداد عدد التصادمات .

نظرية التصادم :

إن نظرية التصادم تفسر أثر العوامل السابقة على سرعة التفاعل وتتضمن النظرية الفرضيات التالية :

- **إن تفاعل مادتين يتطلب تصادم دقائقهما بحيث كلما زاد عدد التصادمات زادت احتمالية حدوث التفاعل .**
- **يجب أن يكون التصادم فعال ، والتصادم الفعال هو الذي ينتج عنه مواد ناتجة ويتوفر فيه شرطان :**
  1. **أن يكون اتجاه التصادم مناسباً أي أن تتصادم الدقائق بالاتجاه الصحيح الذي يحافظ على عدد الروابط كالتالي :**
     - **الكربون (4 روابط) .**
     - **النيتروجين (3 روابط) .**
     - **الأكسجين اثنتان .**
     - **الهيدروجين والهالوجين واحدة .**

الذرة المركزية هي الذرة التي تكون عدداً أكبر من الروابط والتصادم يتم مع الذرة المركزية .

أمثلة : ما هي التوجهات المناسبة لكل من التفاعلات التالية :

مثال (1) $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ **H ..... I**

$$H + I \qquad \downarrow \text{تكسر} \downarrow$$

$$\downarrow \quad \downarrow \rightarrow H - I \qquad H \ldots\ldots I \text{ تصادم}$$

$$H \quad I$$

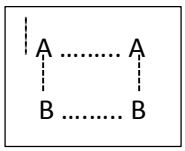
$H - I$ معقد منشط (حالة انتقالية)

مثال (2) $NO + CI_2 \rightarrow NOCI + CI$

$$O = N + CI - CI \rightarrow O = N - CI + CI$$

$$O = N \ldots \overset{\text{تصادم}}{\ldots} CI \ldots \overset{\text{تكسر}}{\ldots} CI$$

مثال (3) $2\,AB \rightarrow A_2 + B_2$



$$A \quad A$$

$$\downarrow + \downarrow \longrightarrow A - A$$

$$B \quad B \qquad B - B$$

مثال (4) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

$$O = C + O \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{matrix} \rightarrow O = C = O + H - H$$

$$O = C \ldots \overset{\text{تصادم}}{\ldots} O \quad \begin{matrix} \text{تكسر} \nearrow H \\ \text{تصادم} \\ \text{تكسر} \searrow H \end{matrix}$$

مثال (5) $NO + SO_3 \rightarrow NO_2 + SO_2$

$$O = N + O - \overset{\overset{O}{|}}{S} - O \rightarrow O - N - O + O - S - O$$

$$O = N \ldots\ldots O \ldots\ldots \overset{\overset{O}{|}}{S} - O$$

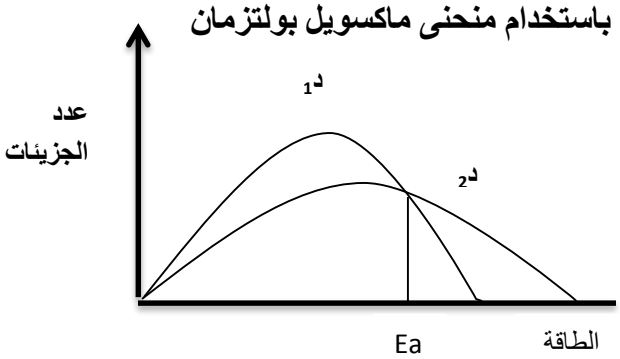
تصادم تكسر

2. أن تمتلك الدقائق المتصادمة طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل .

لدرجة الحرارة دورين في زيادة سرعة التفاعل :

- زيادة عدد التصادمات - تزويد التفاعل بطاقة التنشيط المناسبة

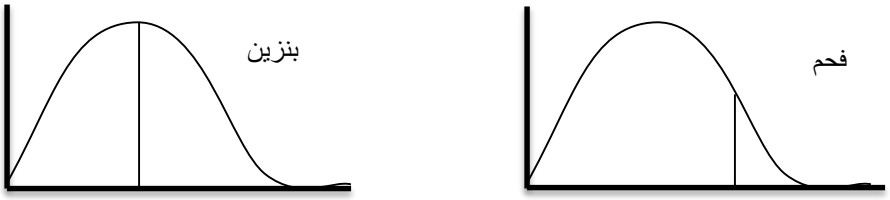
يمكن توضيح أثر الحرارة باستخدام منحنى ماكسويل بولتزمان



د2 > د1

عند أي الدرجتين يكون التفاعل أسرع ؟ ولماذا ؟

- **عند د2 التفاعل أسرع من د1 لأن عدد الجزيئات التي تملك طاقة تنشيط كافية يكون أكبر .**
- **طاقة التنشيط : هي عبارة عن الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لجعل التصادم فعال .**
- **تقل سرعة التفاعل كلما زادت طاقة التنشيط وذلك لأن عدد الجزيئات المنشطة يصبح أقل ، ويمكن توضيح ذلك بالشكل التالي :**

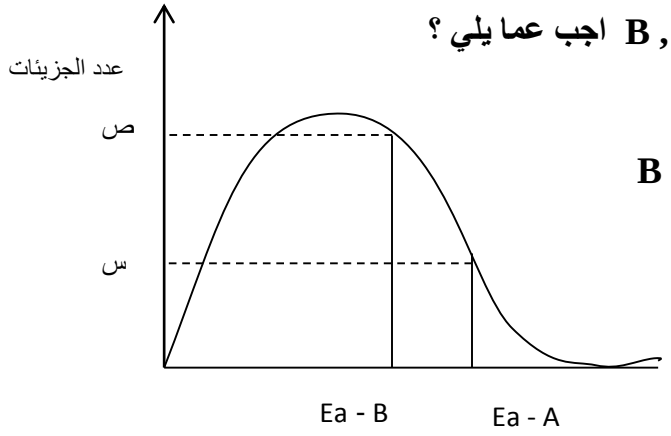


Ea للتفاعل ب

Ea للتفاعل أ

نلاحظ أن طاقة التنشيط للتفاعل أ أعلى وبالتالي عدد الجزيئات المنشطة أقل والتفاعل أقل سرعة من التفاعل ب .

الشكل التالي يمثل منحنى ماكسويل بولتزمان لتفاعلين A , B اجب عما يلي ؟



1. ايهما له طاقة تنشيط أعلى ؟ A

2. أي التفاعلين يمتلك عدداً أكبر من الجزيئات المنشطة ؟ B

3. أي التفاعلين اسرع ولماذا ؟

B وذلك لأن عدد الجزيئات المنشطة اكثر

4. ماذا تمثل النقطة س ؟

س تمثل عدد الجزيئات المنشطة لـ A

*** العلاقة بين طاقة التنشيط والتغير في المحتوى الحراري للتفاعل (سير التفاعل)**

لتوضيح سير التفاعل يجب التعرف على المصطلحات :

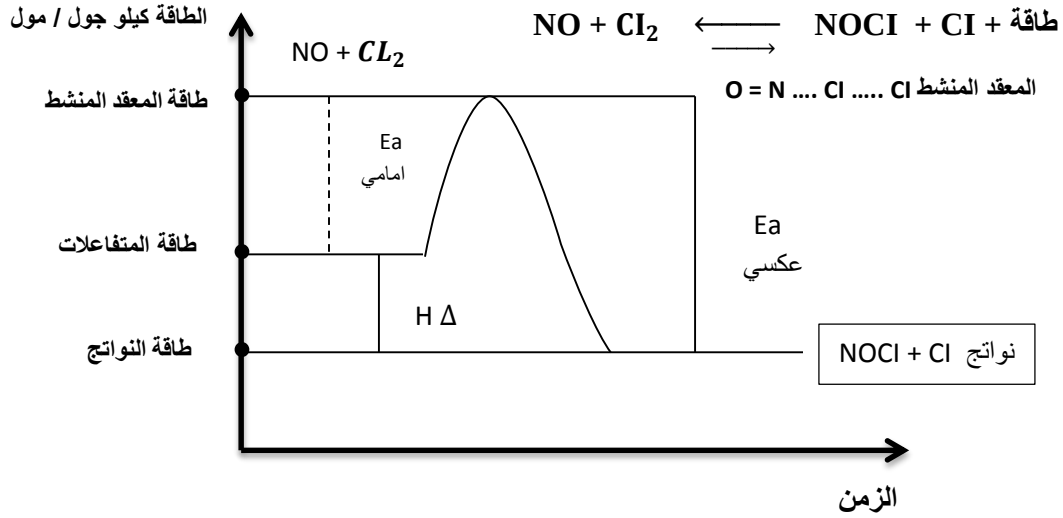
- **المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة : (طاقة الوضع للمواد المتفاعلة) ، وهي عبارة عن كمية الطاقة المختزنة في المواد المتفاعلة عند تكونها ، ويرمز لها (H متفاعلات) .**
- **المحتوى الحراري للمواد الناتجة : وهي عبارة عن كمية الطاقة المختزنة في المواد الناتجة عند تكونها ، ويرمز لها (H نواتج) .**
- **طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي (Ea) : وهي عبارة عن كمية الطاقة اللازمة للتفاعل الأمامي حتى يبدأ ، ويرمز لها (E_a أمامي) .**
- **طاقة التنشيط للتفاعل العكسي : وهي عبارة عن كمية الطاقة اللازمة للتفاعل العكسي حتى يبدأ ، ويرمز لها (E_a عكسي) .**
- **ΔH : وهي عبارة عن الفرق في الطاقة بين المواد المتفاعلة والناتجة وتحسب بطريقتين :**
  1. **ΔH = طاقة النواتج – طاقة المتفاعلات**
  2. **E_a أمامي – E_a عكسي = ΔH**

  يكون التفاعل طارد إذا كانت ΔH سالبة وماص إذ كانت ΔH موجبة .
- **المقعد المنشط (الحالة الانتقالية) وهي المرحلة التي تبدأ فيها الروابط بين المواد المتفاعلة بالتكسر وبين المواد الناتجة بالتكون وقد يتحول إلى مواد ناتجة أو يعود إلى مواد متفاعلة مرة أخرى .**

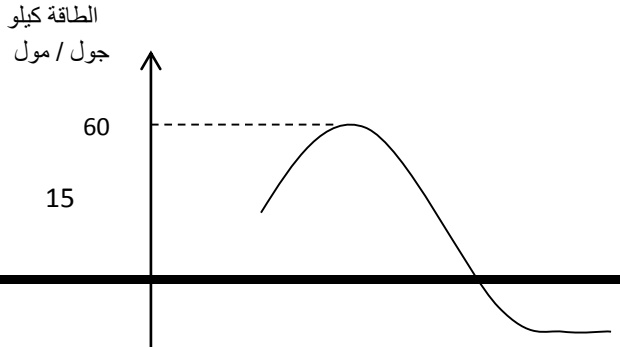
نحسب طاقة المعقد المنشط من إحدى العلاقتين التاليتين :

1. **المعقد المنشط = H متفاعلات + E_a أمامي**
2. **المعقد المنشط = H نواتج + E_a عكسي**

يمكن توضيح جميع المتغيرات السابقة على منحنى سير التفاعل للتفاعل كالتالي :



مثال (1) : إذا اعطيت سير التفاعل التالي :



1. ما مقدار طاقة المتفاعلات ؟ 50

50 ———

25 ----------

———————————

2. ما مقدار طاقة النواتج ؟ 25

3. ما مقدار طاقة التنشيط الأمامي ؟ 10

4. ما مقدار طاقة التنشيط العكسي ؟ 35

5. ما طاقة المعقد المنشط ؟ 60

6. أحسب Δ H بطريقتين ؟

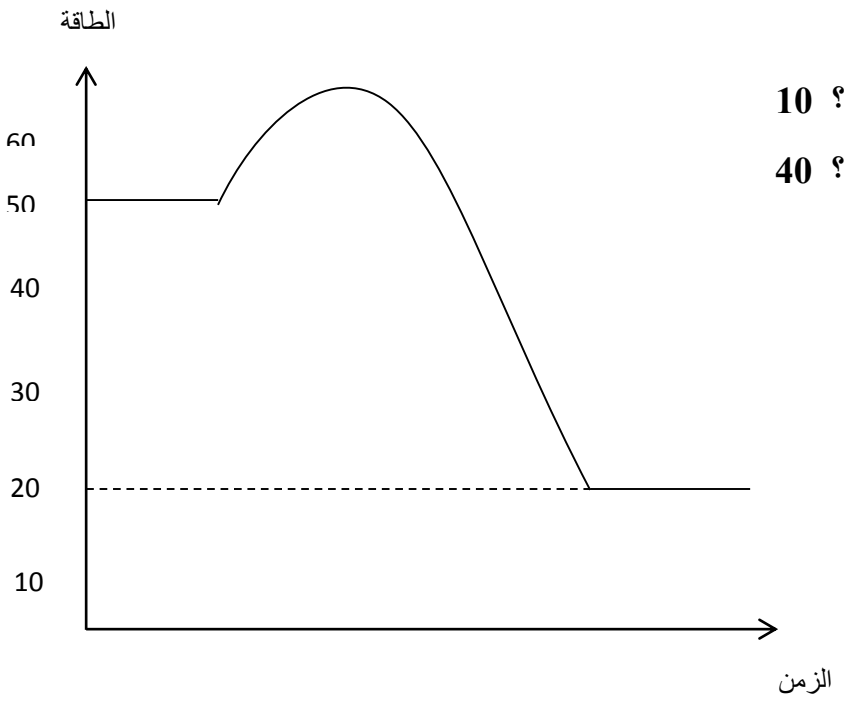
Δ H = 50 – 25 = -25

Δ H = 35 – 10 = -25

7. ما نوع التفاعل ؟ طارد

8. ايهما اسرع ؟

مثال (2) : أجيب عن جميع المطاليب السابقة بالنسبة لسير التفاعل التالي :



1. ما مقدار طاقة المتفاعلات ؟ 50

2. ما مقدار طاقة النواتج ؟ 20

3. ما مقدار طاقة التنشيط الأمامي ؟ 10

4. ما مقدار طاقة التنشيط العكسي ؟ 40

5. ما طاقة المعقد المنشط ؟ 60

6. أحسب Δ H بطريقتين ؟

Δ H = 50 – 20 = -30

Δ H = 40 – 10 = -30

7. ما نوع التفاعل ؟ طارد

8. ايهما اسرع ؟ الأمامي

مثال (3) : إذا علمت أن طاقة الوضع للمواد الناتجة 40 كيلو / مول و Δ H تساوي 20 كيلو جول / مول وطاقة التنشيط العكسي = 20 كيلو جول / مول ؟

1. ما مقدار طاقة الوضع للمتفاعلات ؟

2. ما مقدار طاقة التنشيط الأمامي ؟

3. ما طاقة المعقد المنشط ؟

4. ما نوع التفاعل ؟

5. أيهما أسرع الأمامي أم العكسي ؟

الحل :

1) ΔH = طاقة النواتج – طاقة المتفاعلات

20 = 40 – س ← س = 20 كيلو جول

2) ΔH = طاقة التنشيط الأمامي – طاقة التنشيط العكسي

20 = س – 20

س = 40 كيلو جول

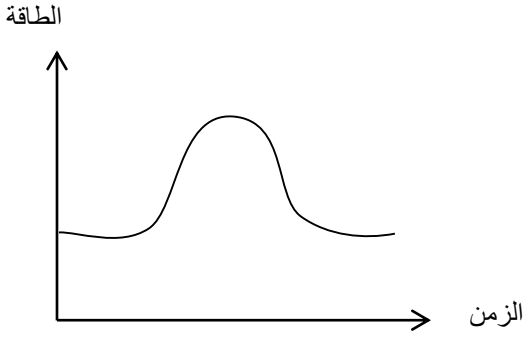
3) طاقة المعقد = E_a + $H_{\text{متفاعلات}}$
امامي

= 20 + 40 ← س = 60 كيلو جول

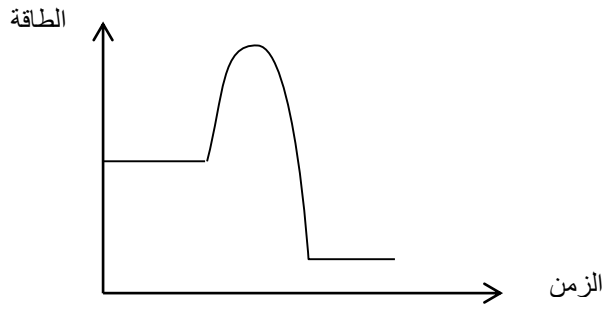
4) ماص

5) العكسي اسرع

يمكن توضيح التفاعل الماص والطارد بالشكلين التاليين :



ماص العكسي أسرع



طارد الأمامي أسرع

مثال (1) : إذا أعطيت التفاعل التالي : $2HI + 10\ KJ \rightleftharpoons H_2 + I_2$

وإذا علمت أن طاقة المتفاعلات = 10 ك ج وطاقة التنشيط للأمامي = 40 ك ج

المطلوب : أ) ما طاقة النواتج ؟

ب) أيهما أسرع تفكك HI أم تكونه ؟

جـ) أرسم شكلاً يمثل سير التفاعل ؟

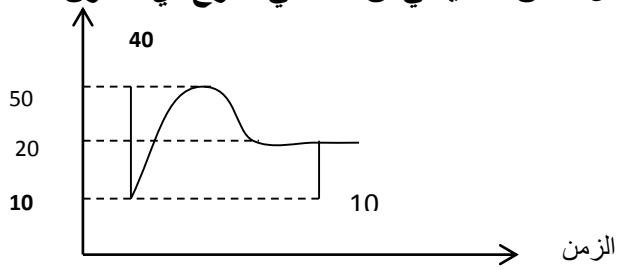
الحل : أ) ΔH = طاقة النواتج – طاقة المتفاعلات

10 = طاقة النواتج – 10

طاقة النواتج = 20

ب) بما أن التفاعل ماص هذا يعني أن العكسي أسرع أي التكون

جـ)



مثال (2) : إذا أعطيت التفاعل التالي : $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ + طاقة

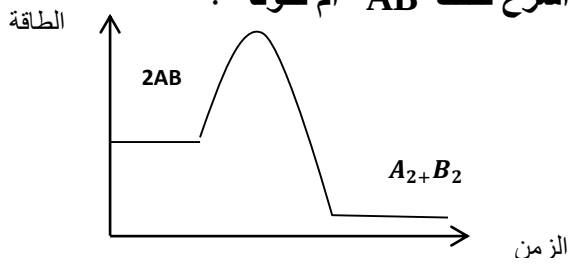
ايهما اسرع تفكك SO_3 أم تكونه ؟

الأمامي تفكك / العكسي تكون

التفاعل ماص ∴ العكسي أسرع

النتيجة : التكون أسرع .

مثال (3) : الشكل التالي يمثل سير أحد التفاعلات ، ايهما أسرع تفكك AB أم تكونه ؟



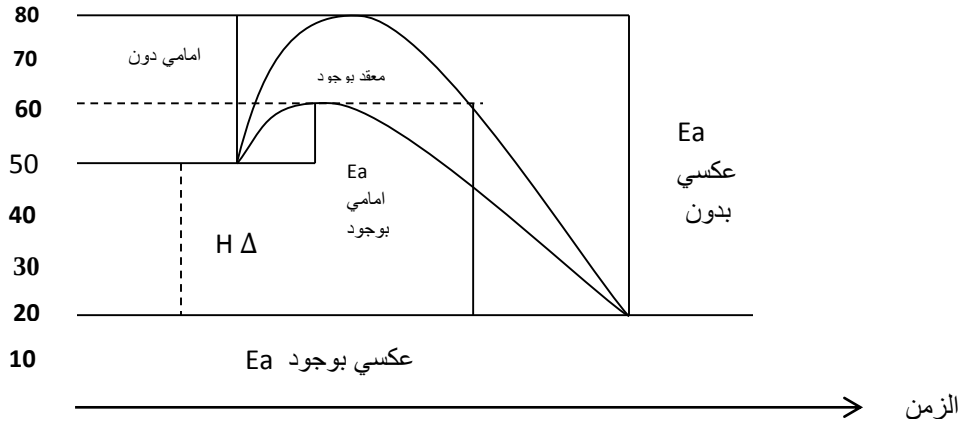
الأمامي ← تفكك / العكسي تكون

التفاعل الطارد – الأمامي أسرع

∴ التفكك أسرع .

*** العوامل المساعدة : هي عبارة عن مواد كيميائية تزيد من سرعة التفاعل دون أن تستهلك ، وذلك لأنها تقلل من طاقة التنشيط الأمامي والعكسي بنفس الكمية .**

يمكن توضيح أثر العوامل المساعدة على سير التفاعل من خلال الرسم التالي :



س	بدون عامل	بوجود عامل
1. H متفاعلات	50	50
2. H نواتج	20	20
3. H Δ	30-	30-
4. E_a أمامي	30	10
5. E_a عكسي	60	40
6. طاقة المعقد المنشط	80	60
7. نوع التفاعل	طارد	طارد

*** نستنتج مما سبق أن العامل المساعد يعمل على :**

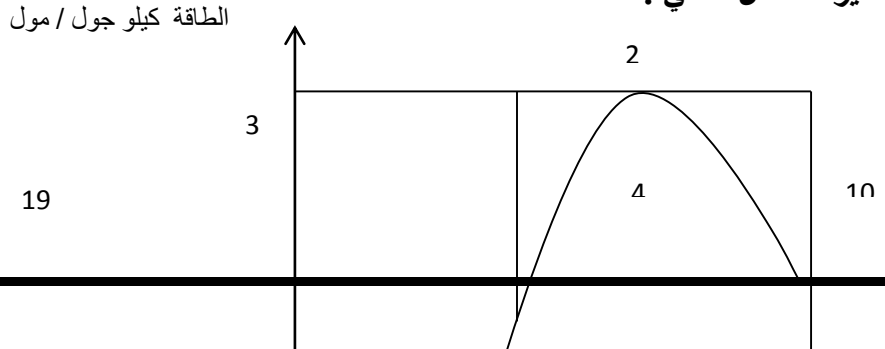
- **تقليل طاقة التنشيط الأمامي والعكسي والمعقد المنشط .**
- **زيادة سرعة التفاعل .**
- **لم يؤثر على طاقة المتفاعلات و النواتج و H Δ .**

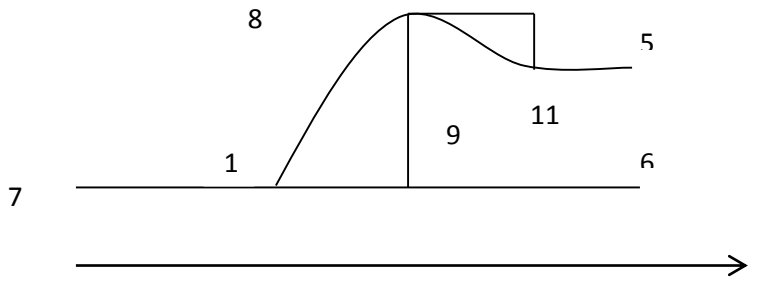
*** العامل المساعد يعمل على إيجاد طريق بديل للتفاعل .**

للعوامل المساعدة الاستخدامات التالية :

1. **استخدام النيكل في تفاعلات الهدرجة (تحويل الزيوت النباتية إلى سمن نباتي) .**
2. **استخدام الحديد مع أكسيد الألمنيوم في تحضير الأمونيا .**
3. **استخدام الأنزيمات في العمليات الحيوية مثل حرق السكر على درجة حرارة أقل كما تستخدم الأنزيمات في الصناعات الغذائية .**

مثال (1) : ما دلالة الأرقام على سير التفاعل التالي :





1) المتفاعلات .

2) المعقد المنشط بدون عامل مساعد .

3) طاقة المعقد المنشط بدون عامل مساعد .

4) المعقد المنشط بوجود عامل مساعد .

5) النواتج .

6) ΔH

7) طاقة المتفاعلات .

8) طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي بدون عامل مساعد .

9) طاقة التنشيط للتفاعل الأماني مع عامل مساعد .

10) طاقة التنشيط للتفاعل العكسي بدون عامل مساعد .

11) طاقة التنشيط للتفاعل العكسي بوجود عامل مساعد .

مثال (2) : إذا أعطيت التفاعل التالي :

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr + 40KJ$$

وإذا علمت أن طاقة النواتج 10 كيلو جول و Ea أمامي 30 كيلو جول ، وعند استخدام عامل مساعد نقصت Ea أمامي 10 كيلو جول المطلوب :

1) ما مقدار H متفاعلات ؟

2) ما مقدار Ea عكسي دون عامل مساعد ؟

3) ما مقدار Ea عكسي بوجود عامل مساعد ؟

4) ما مقدار طاقة المعقد المنشط بدون وجود عامل مساعد ؟

5) ما نوع التفاعل ؟

*** بما أن الطاقة في النواتج إذا التفاعل طارد Δ H = -40 كيلو جول .**

الحل:

1) Δ H = H نواتج – H متفاعلات

-40 = 10 – H متفاعلات

H متفاعلات = 50 كيلو جول

2) Δ H = Ea أمامي – Ea عكسي

-40 = 30 – Ea عكسي

Ea عكسي = 70 كيلو جول

3) Ea عكسي بوجود = 70 – 10 = 60 كيلو جول

4) طاقة المعقد المنشط (بدون) = H متفاعلات + Eaأمامي

= 50 + 30

= 80 كيلو جول

أما بوجود عامل مساعد = 80 – 10 = 70 كيلو جول

5) طارد

الاتزان الكيميائي

تقسم التفاعلات إلى قسمين :

1. **تفاعلات غير منعكسة : وهي التي تتحول فيها جميع المواد المتفاعلة إلى ناتجة ، مثل حرق السكر في كمية كافية من الأكسجين .**

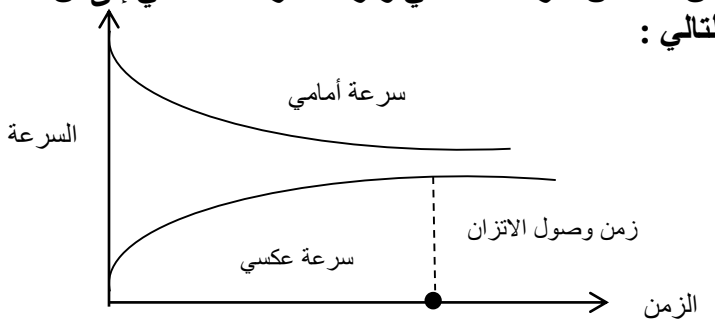
$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6\,H_2O + 6CO_2$$

2. **التفاعلات المنعكسة : وهي التي يمكن أن تتحول فيها المواد الناتجة إلى متفاعلة وهذه تتم في نظام مغلق ويعبر عنها بسهمين متعاكسين وتسمى التفاعلات المتزنة كما في المعادلة التالية :**

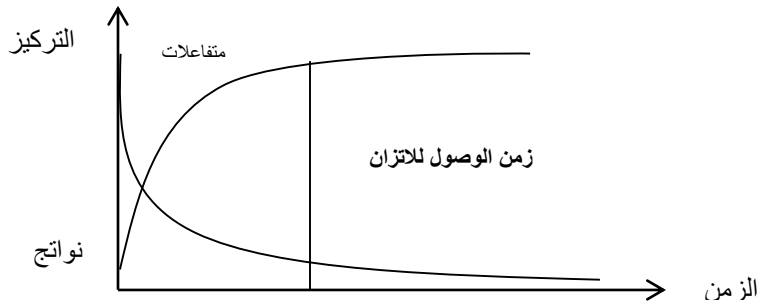
$$N_2\,H_4 \rightleftharpoons 2H_2 + N_2$$

*** يمكن توضيح الوصول إلى حالة الاتزان للتفاعل السابق كالتالي :**

1. **في البداية يتفكك N_2H_4**
2. **بعد تكون كمية كافية منN_2H_4 يحدث تفاعل بينهما ويتكون N_2H_4 مرة أخرى .**
3. **مع استمرار الزمن تتناقص سرعة الأمامي وتزداد سرعة العكسي إلى أن تصبح السرعتان متساويتين ويعبر عنها بيانياً كالتالي :**



*** لا يشترط تساوي التراكيز للمواد المتفاعلة والناتجة عند الاتزان ولكن يشترط تساوي سرعة الأمامي مع العكسي ، يمكن توضيح تغير تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة مع الزمن لتفاعل معين كالتالي :**



من المنحنى السابق نلاحظ أن تراكيز المواد المتفاعلة قد ثبت عند كمية معينة ، هذا لا يعني أن التفاعل قد توقف ، بل وصل إلى حالة الاتزان حيث ما زال الأمامي والعكسي في حالة نشطة ، ويمكن إثبات ذلك بالتجربة التالية :

نقوم بوضع كمية من كربونات الكالسيوم في وعاء مغلق ونفككها بالحرارة إلى أن تصل إلى حالة الاتزان ، عندها نقوم بإضافة كمية من ثاني أكسيد الكربون المشع ، حيث نلاحظ بعد مدة أن الكربون المشع وصل إلى كربونات الكالسيوم ، وهذا يدل على استمرار التفاعل العكسي ويحدث العكس إذا أضفنا كربونات كالسيوم تحوي كربون مشع .

من الأمثلة على حالات الاتزان :

1. الاتزان بين السائل وبخاره في وعاء مغلق فلو وضعنا كمية من الماء في وعاء مغلق لوجدنا أن كمية الماء تبدأ بالتناقص بسبب التبخر إلى أن تثبت ، عندها تتساوى سرعة الأمامي مع سرعة العكسي :

$$H_2O_{(L)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

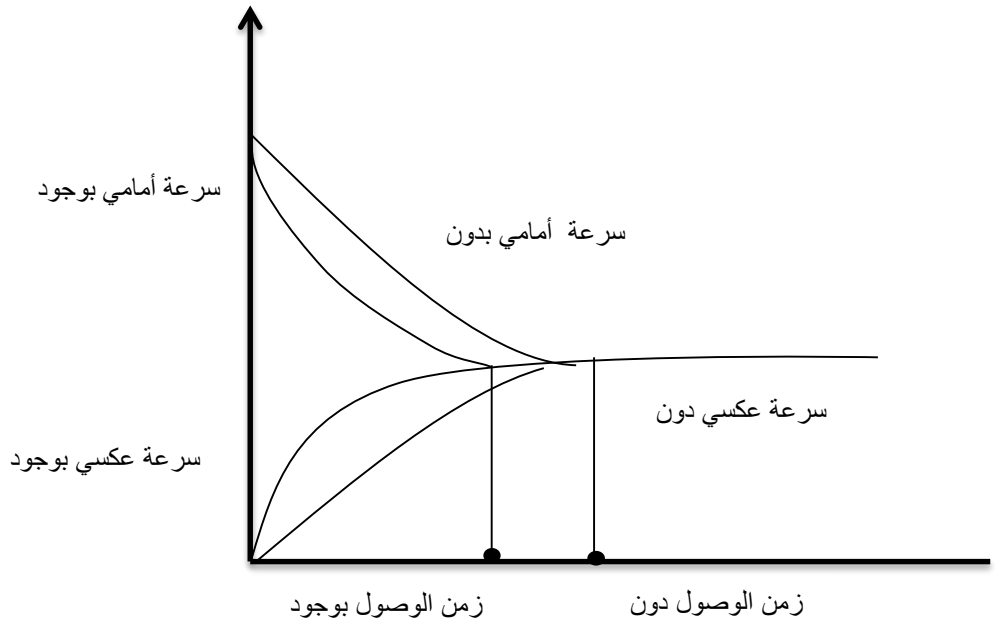
2. الاتزان بين NO_2 و N_2O_4 في وعاء مغلق ويظهر ذلك من ثبات اللون البني كما في المعادلة التالية :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

(لون بني) (لا لون له)

أثر العوامل المساعدة على الاتزان

إن العامل المساعد لا يؤثر على الاتزان وإنما يقلل من زمن الوصول إليه ، ويمكن توضيح ذلك بيانياً .



أسئلة إضافية على سرعة التفاعل :

1. يبين الجدول التالي بيانات التفاعل $2NH_3 \longleftrightarrow N_2 + 3H_2$ **علماً أن ثابت السرعة** $K = 250$, **لتر²/ مول². ث**

رقم التجربة	$[N_2]$ مول / لتر	$[H_2]$ مول / لتر	سرعة التفاعل مول / لتر . ث
1	,1	,2	1×10^{-3}
2	,2	,2	2×10^{-3}
3	,3	ص	12×10^{-3}

1. ما رتبة التفاعل بالنسبة للمادة N_2 ؟

2. ما رتبة التفاعل بالنسبة للمادة H_2 ؟

3. احسب $[N_2]$ **في التجربة رقم 3 ؟**

الحل :

من وحدة K **الرتبة الكلية** $= 3$ **ورتبة** $N_2 = 1$

∴ رتبة التفاعل بالنسبة لـ $H_2 = 2$ **ومنهما قانون السرعة**

$$\text{س} = K\ [N_2]^1\ [H_2]^2$$

ويتم حساب H_2 **فيتم كالتالي :**

$$\frac{12 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} = \left(\frac{,3}{,2}\right)^1 \left(\frac{\text{ص}}{,2}\right)^2$$

$$6 = \left(\frac{\text{ص}}{,2}\right)^2 . (1,5)$$

$$4 = \frac{\text{ص}^2}{,04}$$

ص² $= ,16$ **مول / لتر**

ص $= ,4$ **مول / لتر**

2. إذا اعطيت التفاعل التالي : $NO + CI_2 \rightarrow 2NOCL$

و وجد أن مضاعفة تركيز كل من المواد المتفاعلة مرتين ضاعف السرعة 8 مرات بينما مضاعفة تركيز الكلور مرتين ضاعف السرعة مرتين .

أ) ما رتبة التفاعل للمادة CL_2 , No ؟

الحل : الرتبة الكلية 3 ∴ رتبة CL_2 ← 1

رتبة No ← 2

ب) اكتب قانون سرعة التفاعل ؟

س = k $[CL_2]^1$ $[No]^2$

جـ) ما أثر تقليل تركيز No إلى النصف على سرعة التفاعل علماً أن $[CL_2]$ ثابت

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

$$\text{س} = \frac{1}{4}$$

د) ما أثر مضاعفة CL_2 على سرعة التفاعل علماً أن [No] ثابت ؟

س = $(2)^1$

س = 2 مرة

3. إذا كانت السرعة اللحظية في الثانية الخامسة = 0,25 مول / لتر . ث فإن السرعة اللحظية في الثانية العاشرة هي ؟

أ) 0,25 ب) 0,3 جـ) 0,2 د) 0,26

الجواب : جـ) 0,2 لأن السرعة تتناقص مع الزمن .

4. إذا كان قانون سرعة التفاعل س = K $[No]^2$ $[H_2]^1$ و انخفض حجم الوعاء إلى النصف ، كم مرة ستزداد السرعة ؟

الحل : إن انخفاض حجم الوعاء للنصف يعني مضاعفة التركيز

أما زيادة حجم الوعاء إلى النصف يعني انخفاض التركيز للنصف .

س = 8 مرات

4. إذا اعطيت التفاعل التالي : $2NO + CL_2$ → 2NOCL وبالتجربة وجد الآتي :

رقم التجربة	السرعة	[NOCL]
1	$3,6 \times 10^{-5}$	0,3
2	$1,44 \times 10^{-4}$	0,6
3	؟	0,9

المطلوب : ما سرعة التفاعل في التجربة رقم 3 ؟

$$\left(\frac{,6}{,3}\right)^{x} = \frac{1,44 \times 10^{-4}}{3,6 \times 10^{-5}}$$

$$(2)^{x} = 4 \leftarrow x = 2$$

نحسب K ؟ $\quad K = 3,6 \times 10^{-5} \rightarrow K = (,3)^{2} \rightarrow K = \frac{3,6 \times 10^{-5}}{,09}$

$= 4 \times 10^{-4}$ **لتر / مول . ث**

س $= 4 \times 10^{-4} \times (,9)^{2}$

$= 4 \times 10^{-4} \times 81 \times 10^{-2} = 324 \times 10^{-6} = 3,24 \times 10^{-4}$ **لتر / مول . ث**

6. إذا اعطيت التفاعل التالي : $\quad D + E + F \rightarrow$ **نواتج**
تم تسجيل البيانات في الجدول ، ادرسه جيداً ثم أجب عن الأسئلة الآتية :

رقم التجربة	$[D]^{x}$ مول / لتر	$[E]^{y}$ مول / لتر	$[F]^{z}$ مول / لتر	معدل استهلاك D مول / لتر . ث
1	0.10	0.10	0.20	4.4×10^{-6}
2	0.10	0.10	0.40	8.8×10^{-6}
3	0.10	0.05	0.2	4.4×10^{-6}
4	0.30	0.10	0.20	1.32×10^{-5}
5	0.20	0.20	0.20	؟؟؟
6	؟؟؟	0.10	0.10	8.80×10^{-6}

1) ما رتبة التفاعل بالنسبة لكل من المواد D , E , F ؟

رتبة F = 1 ، E = صفر ، D = 1

2) اكتب قانون سرعة التفاعل ؟

س $= K [F]^{1} [D]^{1}$

3) احسب معدل استهلاك D في التجربة (5) .

نحسب K $\leftarrow \quad 2,2 \times 10^{-4} = \frac{4,4 \times 10^{-6}}{2 \times 10^{-2}} \quad \leftarrow$ **ومنها D = ,4 مول / لتر . ث**