المحاضرة الاولى

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

هي فرع من فروع الكيمياء يدرس نقطتين اساسيتين :

1- سرعة التفاعل الكيميائي : Rate of chemical reactions

مثل التركيز , الضغط , طبيعة المادة.

2- ميكانيكية التفاعل الكيميائي: Mechanism of chemical rate

اي دراسة الخطوات الاساسية الفعلية للتفاعل للانتقال من المتفاعلات للنواتج

$$A \rightarrow B$$

س/ لماذا علم الحركيات في الكيمياء مهم ؟

Rate of chemical reactions سرعة التفاعل الكيميائي

Reaction Rates:

Reaction Rate: The change in the concentration of a reactant or a product with time (M/s).

$$\text{Reactant} \rightarrow \text{Products}$$
$$A \rightarrow B$$

$$\text{Average rate} = \frac{\text{change in number of moles of B}}{\text{change in time}}$$

$$= \frac{\Delta(\text{moles of B})}{\Delta t} \qquad = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Since reactants go away with time: $\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

السرعة بصورة عامة تعرف بانها تغيير دالة ما في وحدة الزمن .

السرعة في الكيمياء تعني : تغيير التراكيز في وحدة الزمن وهي سرعة عددية

السرعة في الفيزياء كمية اتجاهية تمتلك اتجاه .

يهتم علم الثرموداينميك بالحالة الابتدائية والنهائية للمواد الداخلة بالتفاعل اما علم الحركيات يهنك بدراسة سرعة التي ينتقل بها النظام من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية اي الخطوات التي يمر بها التفاعل للوصول الى النواتج.

تقسم التفاعلات الى نوعين :

1- تفاعلات متجانسة : اي تكون ذات طور واحد اما صلب او سائل او غاز .

2- تفاعلات غير متجانسة : اي يكون التفاعل ذو اطوار مختلفة كما في الامثلة التالية :

التفاعل المتجانس

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$$

$$CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)}$$

التفاعل الغير متجانس

$$Zn_{(s)} + 2HCl_{(eq)} \rightarrow ZnCl_{2(s)} + H_{2\ (g)}$$

س/ اذا كان التفاعل يحوي على عامل مساعد هل يؤثر ذلك في جعل التفاعل متجانس ام لا ؟

سرعة التفاعل الكيميائي : هي معدل تغيير التركيز المولاري لمكونات التفاعل مع وحدة الزمن مع ملاحظة ان تركيز المواد المتفاعلة يتناقص مع وحدة الزمن بينما يزداد تركيز المواد الناتجة .

اي ان السرعة تعتمد على متغيرين هما

1- التركيز المولاري 2- الزمن

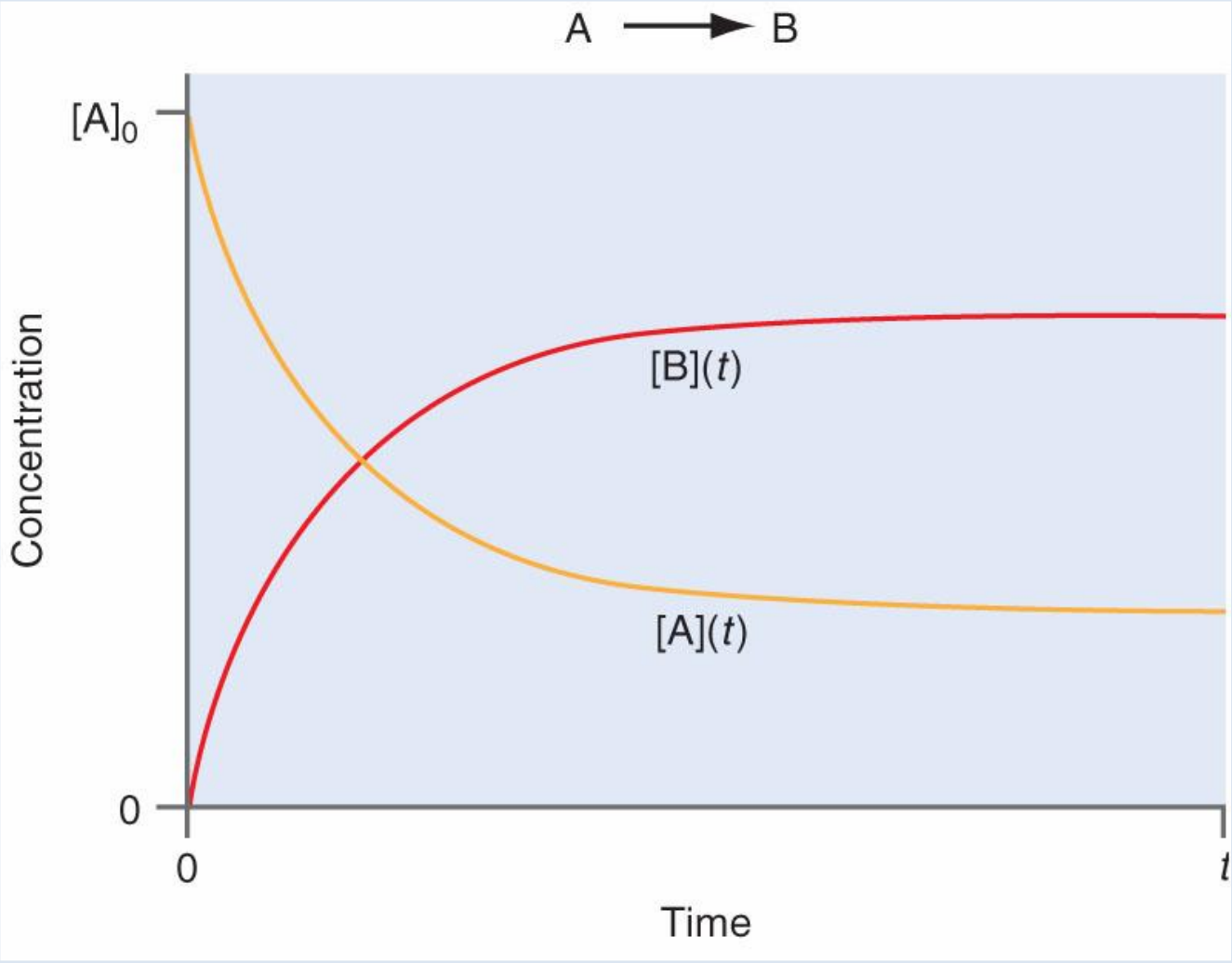
$$R_r = -\Delta [\ ] / \Delta t = -(r_2-r_1) / t_2-t_1$$

R_r: سرعة التفاعل الكيميائي بدلالة المواد المتفاعلة .

$$R_p = +\Delta [\ ] / \Delta t = (p_2-p_1) / t_2-t_1$$

R_p: سرعة التفاعل الكيميائي بدلالة المواد الناتجة .

Note ان السالب في سرعة التفاعل بدلالة المواد المتفاعلة هو دلالة على التناقص في تراكيز المواد المتفاعلة.



السرعة العامة للتفاعل : هي سرعة اي مادة موجودة في التفاعل مقسوما على عدد مولاتها .

اي مادة في التفاعل $1/ v. \Delta [\ ] / \Delta t$

v = عدد المولات

Reaction Rate and Stoichiometry

In general for the reaction:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\text{Rate} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

مثال1 // احسب السرعة العامة للتفاعل التالي $2A + B \rightarrow 3C$ اذا علمت ان تركيز A في الدقيقة 5 هو 0.1 M وفي الدقيقة 15كان تركيزه 0.01 M احسب السرعة بدلالة A, B, C

الجواب //

$R_A = -[C2-C1] / t_2-t_1 = -[0.01-0.1] / 15-5 = 0.009$ mole/L.min^{-1}

$R = R_A / v = 0.009/ 2 = 0.0045$ mole/L.min^{-1} عامة للتفاعل

لا يجاد سرعة B, C

$R_A/v = R_B / v$

$0.009/2 = R_B/1$

$R_B = 0.0045$ mole / L. min^{-1}

$RA/v = R_C / v$

$0.009 / 2 = R_C / 3$

$Rc = 0.0135$ mole / L. min^{-1}

مثال2// احسب مقدار الناتج من الامونيا في 10 دقائق اذا علمت ان السرعة $2* 10^{-3}$ mole/L. sec^{-1}

$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$

$(R N / v = R NH_3 / v) \rightarrow 2*10^{-3}/ 1 = R NH_3 / 2$

$R NH_3 = 4* 10^{-3}$ mole / L. sec^{-1} اذا

بما ان الامونيا مادة ناتجة اذا القانون

$R NH_3 = + [C_2-C_1] / t_2-t_1$ نحول الزمن الى sec

$4*10^{-3} = C_2-0 / 600-0$ 10*60= 600 sec

$C_2 NH_3$ = ------ mole / L. sec^{-1}

قانون فعل الكتلة : Law of Mass action

تتناسب سرعة اي تفاعل تناسبا طرديا مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة مرفوعة لأسس معينة لا تساوي عدد المولات في المعادلة الموزونة .

$A + B + C \rightarrow P$

$R \alpha [A]^{\alpha}. [B]^{\beta}. [C]^{\gamma}$ **هي مراتب التفاعل** $\alpha\ \beta\ \gamma$

$R=K [A]^{\alpha}. [B]^{\beta} . [C]^{\gamma}$

Note : 1 - لا توجد مرتبة رابعة للتفاعل وذلك لصعوبة التصادم للجزيئات في ان واحد وحتى ان المرتبة الثالثة قليل ما توجد تفاعل من هذا النوع .

2- اذا كان $R=K$ فان التفاعل من المرتبة الصفرية

ومن هذا نستنتج ان مراتب التفاعل يتم التواصل اليها من خلال التجارب العملية

المرتبة العامة للتفاعل $(\alpha+ \beta + \gamma)$

مثال// $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

$Rate = K [H_2] [Br]^{1/2}$

مرتبة H = 1

مرتبة Br = 1/2 اذا مرتبة التفاعل 3/2 او 1.1/2

جزيئية التفاعل : Reaction Molecularity

هي عدد المولات للجزيئات او الايونات او الذرات في التفاعل الموزون تستنتج من المعادلة الموزونة نظريا

$$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$$

جزيئية هذا التفاعل = 3

س// ما الفرق بين مرتبة التفاعل وجزيئية التفاعل ؟

الجواب // جزيئية التفاعل تستنتج نظريا من حساب عدد مولات المواد المتفاعلة ولا يمكن ان تكون قيمتها صفرا او كسر , اما مرتبة التفاعل تستنتج عمليا بالتجربة فقط ويمكن ان تكون صفرية او صحيحة او كسر.

المرتبة الكاذبة : Pseudo order

هي المرتبة التي يأخذها التفاعل عن طريق اجباره اخذ مرتبة غير مرتبته الحقيقية وهذا التفاعل يأخذ 1 وهمية كاذبة.

مثال // $CH_3COOC_2H_5 + H_2O + H \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$

ان جزيئية هذا التفاعل هي 3 لا يحدث هذا التفاعل بعدم وجود الحامض مرتبة التفاعل = 1 اي ان التفاعل معتمد على الخلات فقط وهذا التفاعل يسمى المرتبة الاولى الكاذبة

المعادلة التفاضلية للسرعة

$$n\ A \rightarrow P$$

$$Rate = \Delta [\ ] / \Delta t \text{ -------- (1)}$$

Δ: هي تغيير كبير بالسرعة لذلك نعوض بدلا عنه d السرعة بتغيير ضئيل جدا . يصبح القانون

$$Rate = -d[A]/dt = K_n[A]^n \text{---------- (2)}$$

$$n\ A \rightarrow P$$

T=0	α	0
T= t	(α-x)	x

التركيز المتبقي

اذا سوف تصبح المعادلة

$$dx/dt = Kn\ (a-x)^n \quad \text{---------} \ (3)$$

يصبح قانون السرعة التفاضلي للمرتبة الصفرية

$$dx/dt = K_0$$

وقانون السرعة التفاضلي للمرتبة الاولى

$$dx/dt = K_1\ (a-x)^1$$

وللمرتبة الثانية

$$dx/dt = K_2\ (a-x)^2$$