المحاضرة الثانية

ب. درجة تجزء المواد المتفاعلة (مساحة السطح المعرض):

حجم المادة الصلبة (مساحة السطح المعرض) مهم جداً في تحديد سرعة التفاعل، حيث لوحظ أن المواد الصلبة الموجودة على هيئة كتل كبيرة تتفاعل ببطء عما لو كانت موجودة على صورة مسحوق أو بودرة.

أمثلة توضيحية :

وجد أن القطع الكبيرة من معظم المعادن لا تحترق ولكن مساحيق كثيرة من المعادن تحترق بسهولة.

حمض الهيدروكلوريك (HCl) يتفاعل بسرعة أكبر مع كربونات الصوديوم (Na2CO3) الموجودة على هيئة مسحوق عما لو كانت موجودة على هيئة متبلرة. ولذلك يقال أنه كلما زادت درجة تجزء المادة المتفاعلة زادت قدرتها على التفاعل بصورة أكبر.

ويفسر ذلك بأنه عند سحق المادة المتبلرة (المتكتلة) إلى مسحوق، فإن ذلك يزيد من مساحة سطح تلك المادة، وبالتالي يزداد الجزء الذي يشترك في حدوث التفاعل الكيميائي، مما يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الكيميائي.

ج. الضغط الذي يحدث فيه التفاعل:

يكون هذا العامل ذا أثر واضح ومباشر في حالة التفاعلات الغازية أو التي يكون مشتركاً فيها أو ناتجاً منها أحد الغازات. ولقد وجد أن الضغط ذا أثر إيجابي على معدل سريان التفاعل الكيميائي. أي أنه كلما زاد الضغط – المؤثر على المواد المتفاعلة – زاد معدل سريان التفاعل الكيميائي.

أثر الضغط

يعمل الضغط على تقليل المسافة بين جزيئات المواد الداخلة في التفاعل وبالتالي يزيد من مقدرتها على الإلتقاء والتفاعل، ولا يوجد أي تأثير للضغط على التفاعلات في الحالة السائلة وفي الحالة الصلبة وأيضاً في التفاعلات الغازية التي يكون فيها عدد جزيئات المواد الداخلة في التفاعل متساوياً مع جزيئات المواد الناتجة من التفاعل، أي إذا تم التفاعل مع عدم تغير في الحجم كما في حالة تكوين يوديد الهيدروجين وفقاً للتفاعل التالي :

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

أما إذا كان عدد جزيئات المواد المتفاعلة غير متساو مع جزيئات المواد الناتجة من التفاعل فإن تغيير الضغط يؤدي الى تغير وضع الإتزان، فعندما يكون عدد الجزيئات للمواد المتفاعلة أكبر من عدد جزيئات المواد الناتجة من التفاعل أي أن التفاعل يتم مع نقصان في الحجم كما في حالة تكوين الامونيا :

ثابت سرعة التفاعل وأبعاده (وحداته)

يسمى بثابت سرعة التفاعل (rate constant)، وأحياناً ثابت سرعة التفاعل النوعي (specific rate constant) وكما يتضح من المعادلة فإن أبعاده هي :

(concentration)(1 – n)(time)-1

وتكون وحداته حسب النظام العالمي، ونظام آخر شائع الاستخدام لقياس التراكيز في الكيمياء هي :

وتكون الوحدات في حالة استخدام الحجم باللتر :

$$\left(\text{mol L}^{-1}\right)^{(1-n)}\ \text{s}^{-1}$$

$$= \text{mol}^{(1-n)}\left(\text{L}^{-1}\right)^{(1-n)}\ \text{s}^{-1}$$

$$= \text{mol}^{(1-n)}\text{L}^{(n-1)}\text{s}^{-1}$$

فإذا كان لدينا تفاعل من الرتبة الأولى فإن وحدة ثابت السرعة له :

$$\text{mol}^{(1-1)}\ \text{l}^{(1-1)}\ \text{s}^{-1} = \text{s}^{-1}$$

وإذا كان التفاعل من الرتبة الثانية فإن وحدة ثابت السرعة له :

$$\text{mol}^{(1-2)}\ \text{l}^{(2-1)}\ \text{s}^{-1} = \text{mol}^{-1}\text{l}\ \ \text{s}^{-1}$$

وعلى الرغم من أن ثوابت سرعة التفاعل لا تعتمد على التركيز والزمن فإنها عادة تتأثر بشكل ملحوظ بدرجة حرارة التفاعل كما سنرى فيما بعد.

تفاعلات المرتبة الصفرية zero orQ11der reaction

هي تلك التفاعلات التي لا تعتمد سرعتها على تراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة وانما تعتمد على عوامل اخرى كالطاقة او وجود عوامل مساعدة والدليل على ذلك نلاحظه من القانون

The properties of zero order reaction

في هذا النوع من التفاعلات :

- سرعة التفاعل عبارة عن كمية ثابتة لا تتغير مع الزمن.
- لا تعتمد على تركيز المادة أو المواد المتفاعلة مهما كان التركيز.

وهذا النوع من التفاعلات غير شائع ويحدث عادة في التفاعلات الغير متجانسة.

1 - نضع المعادلة التفاضلية للمرتبة الصفرية بدلالة (X)

$$dx/dt = K_0 \text{ ---------- } (1)$$

2- نكامل المعادلة التفاضلية والمتغيران الاساسيان في الكيمياء الحركية هما (t, x)

3- نجد حل للمعادلة (1)

$$\int dx = Ko \int dt \quad \text{-------- (2)}$$

$$X=K_0 .t + I \quad \text{----------} \quad (3)$$

حيث ان I هو ثابت التكامل

4- نجد قيمة ثابت التكامل I باستخدام الشروط التالية

$$X=0 \quad , \quad t= 0$$

نعوض هذه القيم في معادلة رقم (3)

$$[\ I = 0\ ] \text{------} \quad (4)$$

اذا تصبح المعادلة للمرتبة الصفرية بالشكل التالي :

معادلة تكاملية $\mathbf{X = K_o * t \quad \text{------(5)}}$

المعادلة التكاملية :

هي المعادلة الرياضية التي تربط المتغيران t , x لمرتبة معينة

(5) زمن عمر النصف للمرتبة الصفرية : هو الزمن اللازم لاستهلاك نصف كمية التراكيز للمواد المتفاعلة وتحويلة الى ناتج .

ولا يجاد زمن عمر النصف نضع الشروط التالية

$\mathbf{t= t_{1/2}}$ $\mathbf{x= 1/2\ a}$

نعوض في المعادلة $\mathbf{1/2\ a = k_o . t_{1/2}}$

قانون لا يجاد زمن عمر النصف للمرتبة الصفرية

$$\mathbf{t_{1/2}= a /2\ K_o}$$

ومن ملاحظة هذه المعادلة نجد ان زمن عمر النصف لتفاعلات هذه المرتبة يتناسب طرديا مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة .

Note في المسائل اذا اعطى في السؤال السرعة ثابتة والتراكيز متغيرة فهذا يعني ان التفاعل من المرتبة الصفرية لان السرعة ثابتة والتراكيز متغيرة

اي ان السرعة غير معتمدة على التركيز.

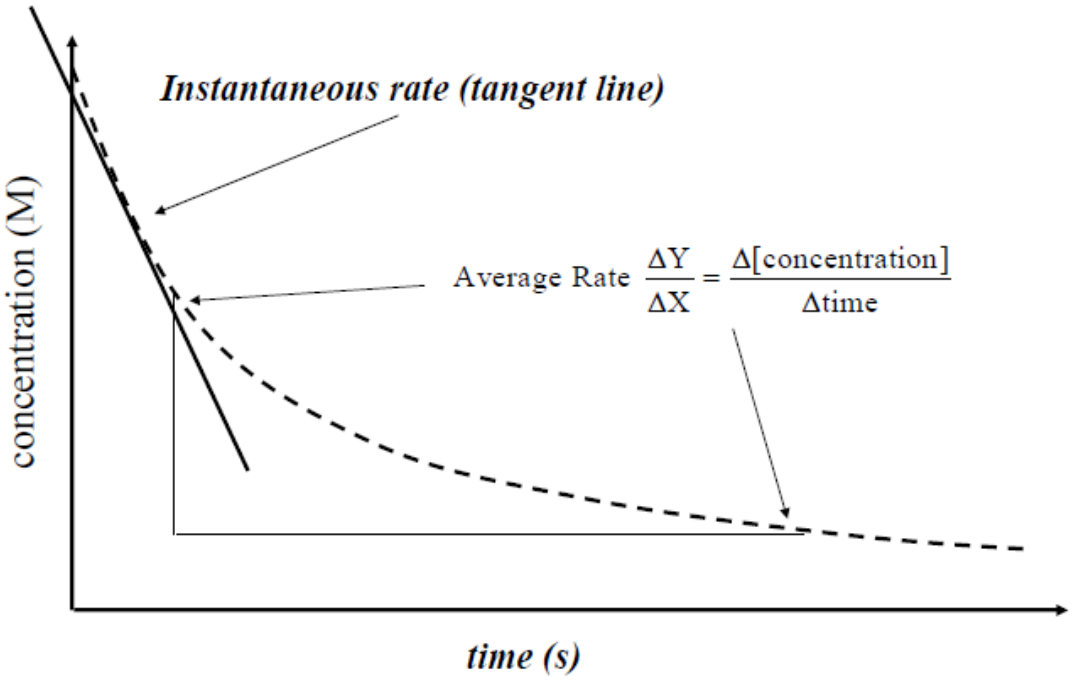
يمكننا معرفة التفاعل من اي مرتبة من خلال معرفة وحدات ثابت السرعة.

Relationship between Rate Law, Order, and the Rate Constant, k*

Rate Law	Order	Units of k
Rate = k	Zero	$M\ s^{-1}$
Rate = $k[A]$	First order with respect to A First order overall	s^{-1}
Rate = $k[A]^2$	Second order with respect to A Second order overall	$M^{-1}\ s^{-1}$
Rate = $k[A][B]$	First order with respect to A First order with respect to B Second order overall	$M^{-1}\ s^{-1}$
Rate = $k[A][B][C]$	First order with respect to A First order with respect to B First order with respect to C Third order overall	$M^{-2}\ s^{-1}$

*In the units of k, M represents mol L^{-1} or moles per liter.

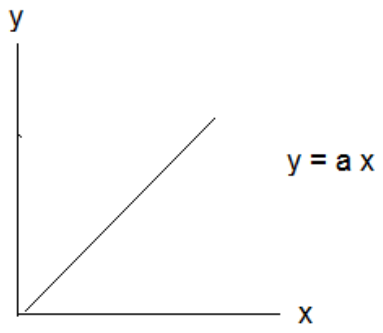
Reaction Rates



هناك اربع صيغ لمعادلة الخط المستقيم

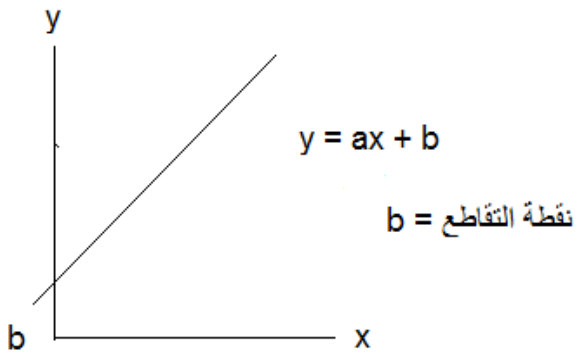
الصيغة الاولى

$y = ax$



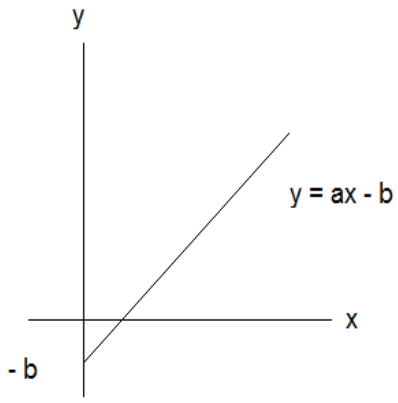
الصيغة الثانية

$y = ax + b$



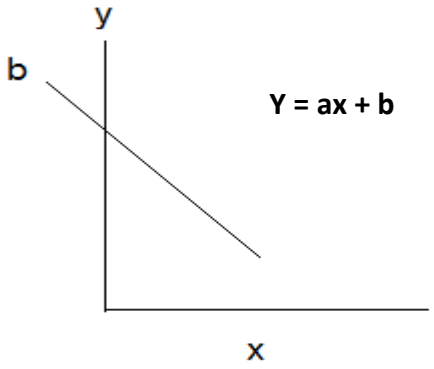
الصيغة الثالثة

y= ax - b



الصيغة الرابعة

y= ax + b

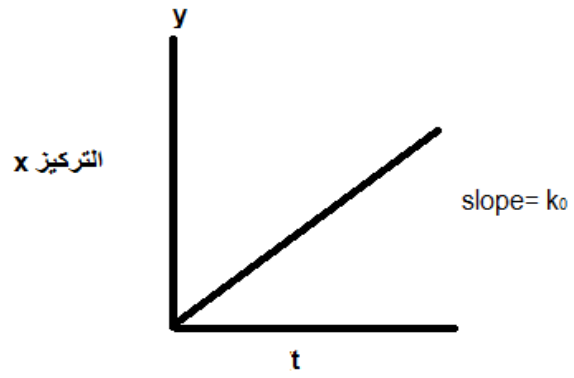


ان معادلة المرتبة الصفرية تنطبق على الصيغة الاولى

$X = k_o .t$

$y = a\ x$

اذا يكون الرسم بالشكل التالي:



مثال / اذا علمت ان التفاعل من المرتبة الصفرية ينتج 20% من النواتج في زمن 100 ثانية احسب الزمن اللازم لاستهلاك 80% من المتفاعل علما ان التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة 0.02 M ؟

الجواب /

Note اذا وجد بالسؤال المصطلح (مقدار ما تبقى) فهذا يعني (a-x) او المستهلك او ما يستهلك فهذا يعني x الناتج وعندما يعطي في السؤال نسبة مئوية بدون تركيز معناه ان التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة 100% واذا اعطى تركيز نضربه في النسبة المئوية وهكذا.

$X = k_o . t \rightarrow 20 / 100 * 0.02 = k_o * 100$

$K_0 = 0.002\ mole / L .sec^{-1}$

$X = k_o . t \rightarrow 80 /100 * 0.02 = 0.002 * t$

$t = 0.016 / 0.002 = 8\ sec$

مثال / تتفكك الامونيا NH_3 في تفاعل من الرتبة الصفرية . وجد ان 20% من الامونيا تتفكك في زمن مقداره 35 ثانية ما هو الزمن اللازم لتفكك 80% من الامونيا؟

الجواب / $2NH_3 \rightarrow 3H_2 + N_2$

$X = K_o .t \rightarrow 20 / 100 * 100 = k_o * 35$

$K_0 = 20 / 35 = 0.571$ mole / L. sec^{-1}

$X = k_o . t \rightarrow 80/100 * 100 = 0.571 * t$

$t = 80 / 0.571 = ??$ sec