

التميز في الكيمياء

التوجيهي العلمي

الوحدة الأولى

سرعة التفاعل الكيميائي

إعداد الأستاذ - : محمد عليان

٠٧٩٥١٣٦٠٨٢

سرعة التفاعل الكيميائي

- **السرعة:** هي مقياس لتغير كمية معينة من شيءٍ ما في وحدة الزمن.

مثال :

عند حساب سرعة السيارة: يتم قياس المسافة التي قطعتها السيارة خلال وحدة الزمن
فنقول أن سرعة السيارة (٨٠ كم/ساعة).

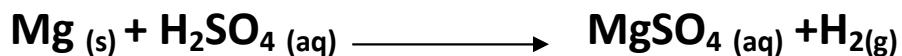
- **سرعة التفاعل الكيميائي:** هي مقياس لمقادار تحول المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة في وحدة الزمن.

- يمكن التعبير عن أي تفاعل كيميائي بالصورة المبسطة الآتية:

نواتج → متفاعلات

- المواد المتفاعلة هي مواد تستهلك (تختفي) أثناء سير التفاعل الكيميائي
- المواد الناتجة فهي مواد تنتج (تظهر) أثناء سير التفاعل الكيميائي.

مثال :



- ✓ المواد المتفاعلة في التفاعل هي (Mg) ، (H_2SO_4) فهي تستهلك بمرور الزمن.
- ✓ المواد الناتجة في التفاعل هي (MgSO_4) ، (H_2) فهي تنتج بمرور الزمن.

❖ الحالات الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة ووحدات قياسها :

- ١- الحالة الصلبة (s) : قياسها عن طريق الكتلة : وحدة القياس هي (غرام) .
- ٢- الحالة السائلة (l) : قياسها عن طريق الحجم : وحدة القياس هي (لتر) .
- ٣- الحالة الغازية (g) : قياسها عن طريق الحجم : وحدة القياس هي (لتر) .
و قياسها عن طريق التركيز: وحدة القياس هي (مول / لتر) .
- ٤- المحلول (aq) : قياسها عن طريق التركيز: وحدة القياس هي (مول / لتر) .

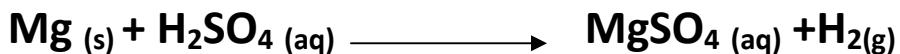
❖ العوامل التي تعتمد عليها سرعة التفاعل الكيميائي :

- ١- تركيز المواد المتفاعلة.
- ٢- طبيعة المواد المتفاعلة.
- ٣- العوامل المساعدة.
- ٤- درجة حرارة التفاعل.

❖ تتفاوت التفاعلات الكيميائية في سرعتها، فمنها ما هو سريع جداً ويحدث في لحظات مثل تفاعلات الحموض والقواعد، ومنها ما هو معتدل السرعة أو بطيء ويستغرق حدوته ساعات أو أيام مثل تفاعلات تعفن وتحلل المواد الغذائية وكذلك تفاعل صدأ الحديد.

❖ ومن المؤكد أن وصف سرعة التفاعلات الكيميائية بكلمات مثل (تفاعل سريع أو معتدل السرعة أو بطيء) يعتبر غير كافي وغير مناسب، ولا بد لنا من التعبير عن سرعة التفاعلات الكيميائية كمياً بلغة الأرقام.

مثال :
عند تفاعل المغنيسيوم (Mg) مع محلول مخفف من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) ، حسب المعادلة الموزونة التالية:



✓ فإنه يمكن حساب معدل سرعة هذا التفاعل، وذلك بقسمة مقدار التغير الحاصل في كمية المواد المتفاعلة أو الناتجة على مقدار التغير في الزمن كما يلي:

التغير في كمية المواد المتفاعلة أو الناتجة

——————
التغير في الزمن

✓ معدل سرعة التفاعل =

- إذا كان معامل المادة لا يساوي (١) فيجب القسمة على معامل تلك المادة لحساب معدل سرعة التفاعل.
- يتم تحديد الوحدة المستخدمة في قياس معدل سرعة التفاعل اعتماداً على الوحدات المستعملة في قياس الكميات الداخلة في قانون السرعة.
 - في المثال السابق:-
 - ١. عند التعبير عن معدل سرعة التفاعل اعتماداً على التغير في كتلة المغنيسيوم، ستكون الوحدة (وحدة كتلة / وحدة زمن) ... (غرام / ثانية)
 - ٢. عند التعبير عن معدل سرعة التفاعل اعتماداً على التغير في تركيز (HSO_4) ستكون الوحدة (وحدة تركيز / وحدة زمن) ... (مول / لتر. ثانية).
 - ٣. عند التعبير عن معدل سرعة التفاعل اعتماداً على التغير في حجم غاز الهيدروجين، ستكون الوحدة (وحدة حجم / وحدة زمن) (لتر / ثانية)
- .. يتم في الغالب الاعتماد على التغير في التركيز لحساب سرعة التفاعل الكيميائي .

ملاحظة

✓ اعتماداً على الملاحظة السابقة فإنه يمكن حساب معدل سرعة التفاعل كما يلي:-

$$\frac{\text{التغير في تركيز أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة}}{\text{التغير في الزمن}} = \text{معدل سرعة التفاعل}$$

✓ فإنه يمكن حساب معدل سرعة التفاعل في هذا المثال بإحدى الطرق التالية:

التغير في تركيز كبريتات المغنيسيوم

$$1. \text{ معدل سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في تركيز كبريتات المغنيسيوم}}{\text{التغير في الزمن}}$$

$$\text{ويعبر عن ذلك بالرموز كما يلي: معدل سرعة التفاعل} = \frac{[\text{MgSO}_4]_{\Delta}}{\Delta t} \quad \leftarrow$$

التغير في حجم غاز الهيدروجين

$$2. \text{ معدل سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في حجم غاز الهيدروجين}}{\text{التغير في الزمن}}$$

$$(H_2)_{\Delta}$$

$$\text{ويعبر عن ذلك بالرموز كما يلي: معدل سرعة التفاعل} = \frac{(H_2)_{\Delta}}{\Delta t} \quad \leftarrow$$

التغير في كتلة المغنيسيوم (Mg)

$$3. \text{ معدل سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في كتلة المغنيسيوم (Mg)}}{\text{التغير في الزمن}}$$

$$(Mg)_{\Delta -}$$

$$\text{ويعبر عن ذلك بالرموز كما يلي: معدل سرعة التفاعل} = \frac{(Mg)_{\Delta -}}{\Delta t} \quad \leftarrow$$

التغير في تركيز حمض الكبريتيك

$$4. \text{ معدل سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في تركيز حمض الكبريتيك}}{\text{التغير في الزمن}}$$

$$\text{ويعبر عن ذلك بالرموز كما يلي: معدل سرعة التفاعل} = \frac{[H_2SO_4]_{\Delta -}}{\Delta t} \quad \leftarrow$$

- الرمز (Δ): يعني التغير، الأقواس ذات الشكل [] : تعني التركيز وبالتالي $\Delta[A]$: يعني التغير في تركيز (A) .
- إشارة معدل السرعة سالبة (-) : لأن كمية المواد المتفاعلة تتناقص (بقل) بمرور الوقت أثناء حدوث التفاعل ، يتم ذلك بهدف جعل إشارة معدل سرعة التفاعل موجبة، حيث أن التغير في تركيز المواد المتفاعلة يكون سالب الإشارة، فعند الضرب في سالب(-) نضمن الحصول على معدل سرعة تفاعل ذو إشارة موجبة .

مثال :

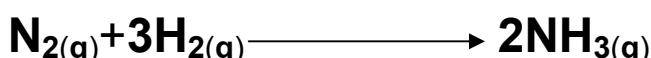
بين فيما إذا كانت المادة (A)، مادة متفاعلة أم ناتجة إذا كان معدل سرعة التفاعل للمادة (A) هو:

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = \frac{[A]\Delta}{\Delta}$$

بما أن معدل التغير في تركيز المادة (A) ضرب بإشارة سالبة، فهذا يدلنا على أنها مادة متفاعلة يتناقص تركيزها بمرور الزمن، ولذلك تم ضرب التغير الحاصل في تركيزها بإشارة سالبة (-) بهدف جعل إشارة معدل سرعة التفاعل موجبة.

علاقة معدل سرعة التفاعل التي تربط بين المواد المتفاعلة والنتاج بعضها البعض

في التفاعل التالي:-



يمكن استنتاج كل من العلاقات التالية:-

$$1) \text{ سرعة إنتاج} (\text{NH}_3) = 2 \times \text{سرعة استهلاك} (\text{N}_2)$$

$$\cdot \frac{2}{3} \times \text{سرعة استهلاك} (\text{H}_2) =$$

$$2) \text{ سرعة استهلاك} (\text{N}_2) = \frac{1}{2} \times \text{سرعة إنتاج} (\text{NH}_3)$$

$$\cdot \frac{1}{3} \times \text{سرعة استهلاك} (\text{H}_2) =$$

$$3) \text{ سرعة استهلاك} (\text{H}_2) = \frac{1}{2} \times \text{سرعة إنتاج} (\text{NH}_3)$$

$$\cdot = 3 \times \text{سرعة استهلاك} (\text{N}_2)$$

- تلخيص جميع العلاقات السابقة باستخدام العلاقتين العامتين الآتتين:

$$\checkmark \text{ مُعَدِّل سرعة التفاعل} = \frac{1}{\text{معامل اي مادة}} \times \text{مُعَدِّل سرعة تلك المادة}.$$

$$\checkmark \text{ مُعَدِّل سرعة المادَة المجهولة} = \frac{\text{معامل المادَة المجهولة}}{\text{معامل المادَة المعلومة}} \times \text{مُعَدِّل سرعة المادَة المعلومة}.$$

- أي مادتين لها نفس المعامل في المعادلة الموزونة، يكون لهما نفس مُعَدِّل السرعة.
- أي مادَة معاملها يساوي (١)، يكون مُعَدِّل سرعتها مساوياً لمُعَدِّل سرعة التفاعل.



مثال :

إذا كان تركيز المادَة (B) أثناء التفاعل على النحو التالي :

أجب عن الأسئلة الآتية :

(١) هل المادَة (B) متفاعلة أم ناتجة؟

المادَة (B) مادَة متفاعلة، وذلك لأن تركيزها يتناقص بمرور الوقت.

(٢) احسب التغير الحاصل في تركيز المادَة (B) في الفترة الزمنية:

أ) (صفر - ١٠) ثانية؟ ب) (٢٠ - ١٠) ثانية؟

التركيز (مول / لتر)	الزمن (ثانية)
١	صفر
٠.٤	١٠
٠.٢	٢٠

$$(أ) [B]_{\Delta} = [B]_{جديدة} - [B]_{قديمة}$$

$$= ٠.٤ \text{ مول / لتر} - ٠.٢ \text{ مول / لتر} = ٠.٦ \text{ مول / لتر}.$$

$$(ب) [B]_{\Delta} = [B]_{جديدة} - [B]_{قديمة}$$

$$= ٠.٢ \text{ مول / لتر} - ٠.٤ \text{ مول / لتر} = -٠.٢ \text{ مول / لتر}.$$

(٣) احسب مُعَدِّل سرعة التفاعل في الفترة الزمنية (٢٠ - ١٠) ثانية؟

$$\text{مُعَدِّل سرعة التفاعل} = \frac{[B]_{\Delta}}{\Delta t}$$

$$\frac{٠.٢}{١٠} = \frac{-٠.٢ \text{ مول / لتر}}{٢٠ - ١٠ \text{ ثانية}}$$

لاحظ أننا عند حساب مُعَدِّل سرعة التفاعل ضربنا بإشارة (-) حيث أن المادَة (B) مادَة متفاعلة.

$$= -٠.٢ \text{ مول / لتر . ث}$$

مثال :

يتفاعل الهيدروجين مع اليود لتكوين يوديد الهيدروجين (HI) وفق

المعادلة التالية:



١) احسب معدل سرعة استهلاك (H_2) في الفترة الزمنية (٨-٢) ثانية ؟

$[\text{H}_2]$ (مول / لتر)	الزمن (ثانية)
٠,٠٠١٨٠	صفر
٠,٠٠١٦٧	٢
٠,٠٠١٠١	٨

$$\frac{\text{معدل سرعة استهلاك } (\text{H}_2) = \frac{[\text{H}_2]_{\Delta}^-}{\Delta t}}{= \frac{0,00167 - 0,00101}{8 - 2} \text{ مول / لتر}} =$$

$$= 1,1 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر . ث}$$

٢) احسب معدل سرعة إنتاج يوديد الهيدروجين (HI) خلال الفترة (٨-٢) ثانية ؟

$$\text{معدل سرعة إنتاج } (\text{HI}) = 2 \times \text{سرعة استهلاك } (\text{H}_2)$$

$$= 2 \times 1,1 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر . ث}$$

٣) احسب معدل سرعة معدل سرعة استهلاك (I_2) خلال الفترة (٨-٢) ثانية ؟

$$\text{معدل سرعة استهلاك } (\text{I}_2) = \text{معدل سرعة استهلاك } (\text{H}_2) = 1,1 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر . ث}$$

٤) احسب معدل سرعة استهلاك (H_2) في الفترة الزمنية (٨-٠) ثانية ؟

$$\frac{\text{معدل سرعة استهلاك } (\text{H}_2) = \frac{[\text{H}_2]_{\Delta}^-}{\Delta t}}{= \frac{0,00180 - 0,00101}{10 - 9} \text{ مول / لتر}} =$$

$$(8) \text{ ث}$$

٥) احسب معدل سرعة إنتاج يوديد الهيدروجين (HI) خلال الفترة (٨-٠) ثانية ؟

$$\text{معدل سرعة إنتاج } (\text{HI}) = 2 \times \text{سرعة استهلاك } (\text{H}_2) = 1,98 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر . ث}$$

٦) احسب معدل سرعة معدل سرعة استهلاك (I_2) خلال الفترة (٨-٢) ثانية ؟

$$\text{معدل سرعة استهلاك } (\text{I}_2) = \text{معدل سرعة استهلاك } (\text{H}_2) = 1,0 \times 99^{-4} \text{ مول / لتر . ث}$$

❖ معدل سرعة التفاعل الكيميائي ، يتراكم باستمرار بمرور الوقت، والسبب في ذلك هو التناقض الحاصل في تراكيز المواد المتفاعلة جراء تحولها إلى نواتج.

- "سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب تناهياً طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة"

❖ أي أن (سرعة التفاعل الابتدائية) تكون دائماً أكبر ما يمكن، لأن تراكيز المواد المتفاعلة تكون أكبر ما يمكن وبمرور الوقت تقل تراكيز المواد المتفاعلة، وهذا وبالتالي يجعل معدل سرعة التفاعل الكيميائي والسرعة اللحظية تقل .

○ **السرعة الابتدائية للتفاعل :** هي السرعة في بداية التفاعل، أي عند الزمن (صفر)، وهي تكون أكبر ما يمكن، لأن تركيز المواد المتفاعلة عند ذلك يكون أكبر ما يمكن.

❖ كيفية إيجاد السرعة اللحظية للتفاعل .

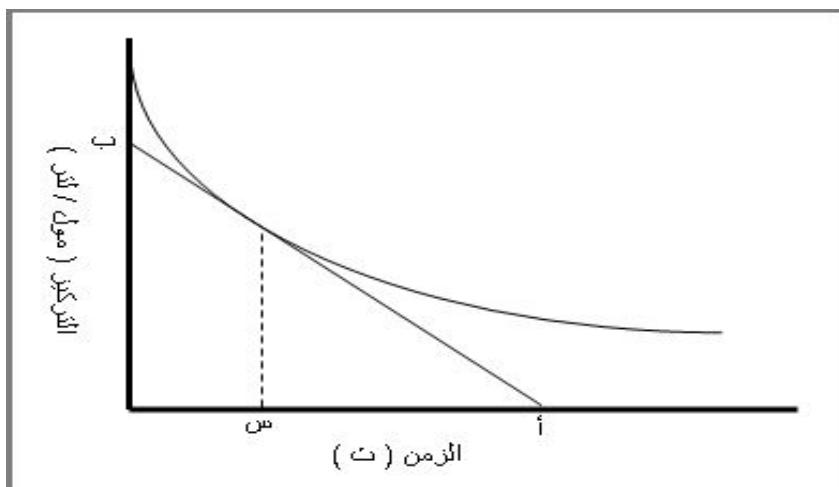
● يمكن حساب السرعة اللحظية من خلال عملية تمثيل بياني التركيز إحدى المواد المتفاعلة مع الزمن، فإن المنحنى الذي يظهر في الرسم البياني يسمى (منحنى سرعة التفاعل)، ويمكن من خلاله معرفة السرعة اللحظية للتفاعل عند زمان ما .

- حيث يمثل **ميل المماس** عند تركيز معين أو زمن معين السرعة اللحظية عند ذلك التركيز أو الزمن.
 - ✓ نقوم برسم خط عمودي من نقطة الزمن المطلوب على المنحنى.
 - ✓ نقوم برسم المماس عند نقطة تلاقي الخط العمودي مع المنحنى.
 - ✓ نقوم بحساب ميل المماس بالاعتماد على العلاقة :-

التغير في التركيز

$$\frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{التغير في الزمن}} = \text{السرعة اللحظية للتفاعل} = \text{ميل المماس}$$

ملاحظة



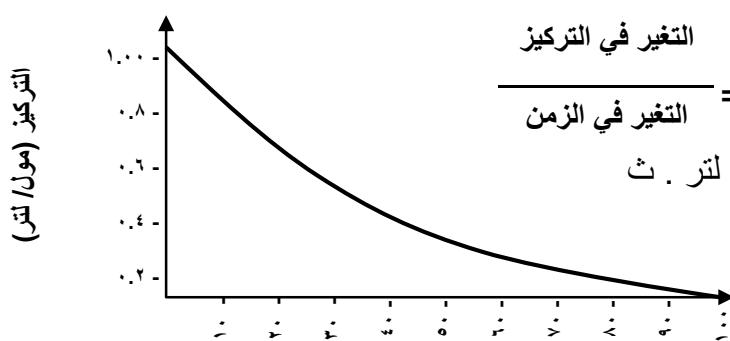
$$\text{ميل المماس} = \text{ظا}(الزاوية) = \frac{\Delta \text{ص}}{\Delta \text{س}} = \frac{\text{المقابل}}{\text{المجاور}}$$

حيث: $\Delta \text{ص}$: التغير في التركيز.

$\Delta \text{س}$: التغير الزمن.

مثال :

اعتماداً على الرسم المجاور لمنحنى سرعة التفاعل الخاص بإحدى المواد المتفاعلة، احسب ما يلي:



أ) سرعة التفاعل عند الثانية (٣٠) ؟

$$\text{السرعة الحatóية للتفاعل} = \frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{التغير في الزمن}} = \frac{\text{ميل المماس}}{\text{ملي المماس}} = \frac{0.8}{72}$$

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{0.11}{72} = 0.0015 \text{ مول / لتر . ث}$$

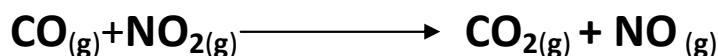
ب) سرعة التفاعل عند التركيز (٠.٢) مول/لتر ؟

$$\text{السرعة الحatóية للتفاعل} = \frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{التغير في الزمن}} = \frac{\text{ميل المماس}}{\text{ملي المماس}} = \frac{0.6}{80}$$

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{0.0075}{80} = 0.00009375 \text{ مول / لتر . ث}$$

في التفاعل التالي:-

مثال :



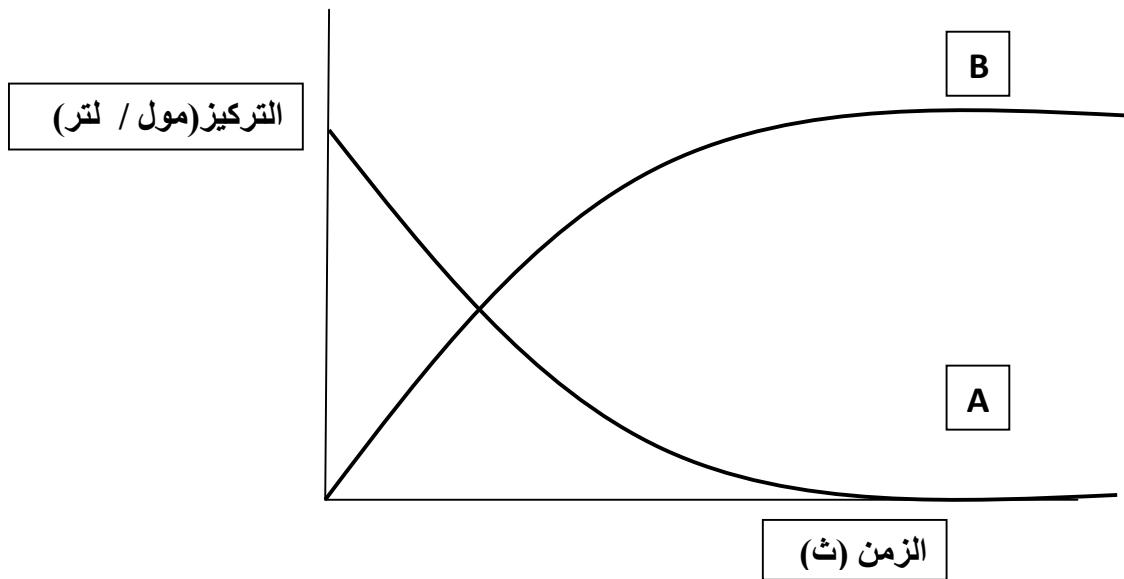
عند رسم منحنى العلاقة بين تركيز (NO_2) ، والזמן وجد أن معادلة المماس عند الزمن (١٥ ث)

هي: ($s = 1.5 \times 10^{-4} \text{ س} + 2 \times 10^{-3}$) ، فما السرعة الحatóية عند ذلك الزمن.؟

السرعة الحatóية = ميل المماس = معامل (س) في معادلة ميل المماس.

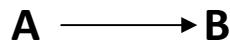
$$\text{السرعة الحatóية} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر . ث}$$

يوضح الشكل العام التالي، تغير تركيز كل من المتفاعلات و النواتج أثناء سير التفاعل (A → B)



أثر التركيز في سرعة التفاعل

❖ وبما أن علاقة سرعة التفاعل الكيميائي مع تراكيز المواد المتفاعلة هي علاقة طردية، إذاً يمكن تحويل هذه العلاقة إلى قانون، وهذا القانون يسمى (قانون سرعة التفاعل)، ولمعرفة كيفية كتابة هذا القانون، تابع المثال التالي:



✓ يمكن استدلال قانون سرعة التفاعل كما يلي:

نكتب العلاقةطردية بين سرعة التفاعل وتركيز المادة المتفاعلة كما يلي:

$$\text{سرعة التفاعل} \propto [A]^x$$

حيث: (x) تمثل رتبة المادة المتفاعلة (A)، ويتم معرفتها تجريبياً (عملياً) وهي قد تكون (صفر) أو عدد صحيح مثل (٣، ٢، ١) أو عدداً كسرياً.

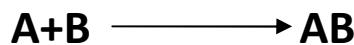
✓ نحوال هذه العلاقة إلى قانون مساواة، وذلك بإدخال ثابت التناوب (k) الذي يسمى (ثابت السرعة) على العلاقة السابقة فتصبح هذه العلاقة على شكل قانون، يسمى (قانون سرعة التفاعل) كما يلي:

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A]^x$$

✓ حيث رتبة التفاعل الكلي = قيمة (X)

التفاعل التالي جد قانون سرعة التفاعل و رتبة التفاعل ؟

مثال :



✓ قانون سرعة التفاعل :

$$\text{سرعة التفاعل} = k[B]^y [A]^x$$

• الرتبة الكلية للتفاعل = $y + x$

❖ يتضح مما سبق أن رتبة المادة في قانون سرعة التفاعل تبين مدى تأثير التغيير في تركيز تلك المادة على سرعة التفاعل الكيميائي، حيث العلاقة طردية بين رتبة المادة ومدى تأثيرها في سرعة التفاعل.

٦) تعين رتبة التفاعل عند (٤٥ س) للتفاعل ثم أوجد قيمة ثابت السرعة(k)؟

مثال:



رقم التجربة	تركيز(N_2O_5) (مول/لتر)	السرعة الابتدائية لتحلل (N_2O_5)
١	٠,٠١١٣	$6,7 \times 10^{-6}$
٢	٠,٠٠٨٤	$5,0 \times 10^{-6}$
٣	٠,٠٠٤٢	$2,5 \times 10^{-6}$

• خطوات الحل:

١) نكتب أولاً القانون العام لسرعة هذا التفاعل كما يلي:

$$x[N_2O_5] k = \text{سرعة التفاعل}$$

٢) اختار تجربتين و نعمل على تكوين معادلتين بمجهولين كما يلي:-

١ (التجربة رقم ٢) $K = \frac{1}{10} \times 5,0$

(٣) بقسمة المعادلة (١) على المعادلة (٢)

$$\frac{x(\cdot, \cdot, \wedge \xi) k}{\overline{x}(\cdot, \cdot, \xi \gamma) k} = \frac{(-1 + x^o, \cdot)}{(-1 + x^y, o)}$$

$$y = x \quad \leftarrow \quad x(y) = y$$

- رتبة التفاعل بالنسبة للنسبة المئوية للأحادية الرتبة وكذلك فإن رتبة التفاعل الكلية تساوي (١).

٤) لإيجاد قيمة ثابت السرعة (k), نعرض بيانات أي تجربة نختارها في قانون سرعة التفاعل كما يلى:

(من بيانات التجربة رقم (٣) مثلاً)

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{1}{k} \times \frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{2,5} \times \frac{1}{10} = 0,02 \text{ مللي ثانية}^{-1}$$

$$1 - \frac{10 \times 0,90}{0,0042} = k$$

- وحدة ثابت السرعة (k) للتفاعل أحادي الرتبة هي (ث^{-1})
- لا يوجد علاقة بين معامل المادة المتفاعلة في المعادلة الكيميائية الموزونة ورتبة تلك المادة في قانون السرعة.

ملاحظة

مثال :

تعين رتبة التفاعل عند (٤٥ س) للتفاعل ثم أوجد قيمة ثابت السرعة (k)؟

رقم التجربة	$[\text{NO}_2]$ (مول/لتر)	$[\text{HCl}]$ (مول/لتر)	السرعة الابتدائية (مول/لتر. ث)
١	٠,٣٠	٠,٣٠	3×10^{-1} ، ٤
٢	٠,٦٠	٠,٣٠	3×10^{-1} ، ٨
٣	٠,٣٠	٠,٦٠	3×10^{-1} ، ٨

- ✓ الصيغة العامة لقانون سرعة التفاعل = $k = \frac{Y [\text{HCl}]^x [\text{NO}_2]^y}{X}$
- ✓ لإيجاد قانون السرعة، يجب إيجاد قيمة كل من (X) ، (Y) ومن ثم تعويضها في الصيغة العامة لقانون السرعة.

- نختار تجربتين بحيث يكون فيهما تركيز المتفاعلات الآخر ثابتاً و نعمل على تكوين معادلتين بمحظلين كما يلي:-

- نختار (١ ، ٢) لايجاد قيمة X

$$\frac{x(0,60)k}{x(0,30)k} = \frac{(3 \times 10^{-1} \times 2,8)}{(3 \times 10^{-1} \times 1,4)}$$

$$1 = x \quad \leftarrow \quad x(2) = 2 \quad \checkmark$$

- نختار (١ ، ٣) لايجاد قيمة Y

$$\frac{x(0,60)k}{x(0,30)k} = \frac{(3 \times 10^{-1} \times 2,8)}{(3 \times 10^{-1} \times 1,4)}$$

$$1 = Y \quad \leftarrow \quad Y(2) = 2 \quad \checkmark$$

✓ نكتب الآن قانون سرعة التفاعل الفعلي كما يلي:

$$\text{سرعة التفاعل} = k [\text{HCl}]^1 [\text{NO}_2]^1$$

✓ من خلال أي تجربة يمكن حساب قيمة K : (تجربة رقم ١)

$$\text{سرعة التفاعل} = k = [0.3]^1 \times [0.3]^1 \xleftarrow{\text{ }} k = 1.4 \times 1.4$$

$1.4 \times 1.4 \text{ مول/لتر}\cdot\text{ث}$

$$\frac{1.4 \times 1.4}{[1.0 \times 1.0] \times [1.0 \times 1.0]} = K$$

$$K = 1.56 \text{ لتر/مول}\cdot\text{ث}$$

ملاحظة

- وحدة ثابت السرعة (k) للتفاعل ثانوي الرتبة هي (لتر. مول^{-١}. ث^{-١}).

❖ وحدة ثابت السرعة (k) تتغير من تفاعل لأخر، وهي تعتمد على رتبة التفاعل الكلية ، وبشكل عام فإن وحدة ثابت السرعة (k) تعرف من خلال القانون التالي:

$$\checkmark (\text{لتر/مول})^{n-1}\cdot\text{ث}$$

أو

$$\checkmark \text{لتر}^{n-1} \text{مول}^{1-n} \cdot \text{ث}^{-1}$$

حيث: n "الرتبة الكلية للتفاعل"

مثال :

إذا كان قانون سرعة التفاعل = $k = [A]^3[B]^1$ ، فما مقدار وحدة ثابت السرعة (K) ؟

$$k = (\text{لتر/مول})^{n-1}\cdot\text{ث} \quad \text{حيث: } n = 4$$

$$k = (\text{لتر/مول})^{4-1}\cdot\text{ث}$$

$$\text{إذًا: } k = (\text{لتر/مول})^3\cdot\text{ث} \quad \text{أي لتر}^3/\text{مول}^3\cdot\text{ث}$$

مثال :

إذا كانت رتبة التفاعل الكلية تساوي (٥) ، فما وحدة ثابت السرعة (K)؟

$$k = (\text{لتر/مول})^{n-1}\cdot\text{ث} \quad \text{حيث: } n = 5$$

$$k = (\text{لتر/مول})^{5-1}\cdot\text{ث}$$

$$\text{إذًا: } k = (\text{لتر/مول})^4\cdot\text{ث} \quad \text{أي لتر}^4/\text{مول}^4\cdot\text{ث}$$



مثال :

رقم التجربة	[A] (مول/لتر)	[B] (مول/لتر)	سرعة استهلاك (A) (مول/لتر. ث)
١	٠.٢٠	٠.١٠	$2 \times 10 \times 1,2$
٢	٠.٣٠	٠.١٠	$2 \times 10 \times 1,2$
٣	٠.٢٠	٠.٣٠	$2 \times 10 \times 3,6$

✓ الصيغة العامة لقانون سرعة التفاعل = $k [A]^x [B]^y$

✓ لإيجاد قانون السرعة، يجب إيجاد قيمة كل من (X ، Y) ومن ثم تعويضها في الصيغة العامة للقانون .

- نختار تجربتين بحيث يكون فيهما تركيز المتفاعلات الآخر ثابتاً و نعمل على تكوين معادلتين بمحضولين كما يلي:-
- نختار (١ ، ٢) لايجاد قيمة X

$$\frac{0,2}{0,1} = \frac{2 \times 10 \times 1,2}{2 \times 10 \times 1,2}$$

ملاحظة

$$X = 1 \quad \text{صفر} \quad \leftarrow \quad Y = 2$$

- نختار (٢ ، ٣) لايجاد قيمة Y

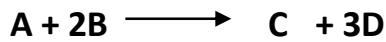
$$\frac{0,3}{0,1} = \frac{2 \times 10 \times 3,6}{2 \times 10 \times 1,2}$$

$$Y = 3 \quad \leftarrow \quad X = 2$$

✓ نكتب الآن قانون سرعة التفاعل الفعلي كما يلي:

$$\text{سرعة التفاعل} = k [A]^x [B]^y$$

س



جد قانون سرعة التفاعل المجاور:

سرعه استهلاك [A] (مول/لتر. ث)	[B] (مول/لتر)	[A] (مول/لتر)	رقم التجربة
$3 \times 10^{-3}, 4$	٠,١	٠,٢	١
$3 \times 10^{-1}, ٢$	٠,٣	٠,٢	٢
$3 \times 10^{-4}, ٨$	٠,٣	٠,٤	٣

- أ) ما رتبة التفاعل بالنسبة للمادة A ؟
 ب) ما رتبة التفاعل بالنسبة للمادة B ؟
 ج) أوجد قانون سرعة التفاعل ؟
 د) أوجد قيمة ثابت السرعة (k) ؟
 هـ) احسب سرعة التفاعل عندما يكون $[B] = [A] = 0.5$ مول/لتر

مثال :

لنفرض أن لدينا التفاعل من النوع ($A \longrightarrow B$) وان قانون السرعة هو:

$$\text{سرعة التفاعل} = k[A]$$

١) ماذا يحدث لسرعة التفاعل عند مضاعفة تركيز المادة (A)؟

فإن سرعة التفاعل تزداد بمقدار الزيادة في التركيز مرفوعة إلى رتبة المادة في قانون السرعة ، وبالتالي
فأن: تزداد سرعة التفاعل بمقدار $(2)^1 = 2$ مرات

٢) ماذا يحدث لسرعة التفاعل عند مضاعفة تركيز المادة (A) ثلاثة مرات؟

فإن سرعة التفاعل تزداد بمقدار الزيادة في التركيز مرفوعة إلى رتبة المادة في قانون السرعة ، وبالتالي
فأن: تزداد سرعة التفاعل بمقدار $(3)^1 = 3$ مرات

٣) ماذا يحدث لسرعة التفاعل عند خفض تركيز المادة (A) إلى النصف؟

فإن سرعة التفاعل تنخفض بمقدار الانخفاض في التركيز مرفوعا إلى رتبة المادة في قانون السرعة ، وبالتالي
فأن: تنخفض سرعة التفاعل إلى $(0,5)^1 = 0,5$

حلول اسئلة الفصل

س ١

- سرعة التفاعل الكيميائي : مقياس لمقدار تحول المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة في وحدة الزمن.
- السرعة الابتدائية : سرعة التفاعل الكيميائي عند بدء حدوث التفاعل (لحظة خلط المواد المتفاعلة).
- فترة نصف العمر : الزمن اللازم لنقصان تركيز مادة متفاعلة إلى نصف تركيزها الابتدائي .

س ٢

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = \frac{\frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{التغير في الزمن}}}{\text{ث}} = \frac{4,65 \text{ مول/لتر}}{90 \text{ ث}} = 5,2 \times 10^{-3} \text{ مول/لتر.ثانية}$$

س ٣

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = \frac{\frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{التغير في الزمن}}}{\text{ث}} = \frac{4,65 \text{ مول/لتر}}{90 \text{ ث}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ مول/لتر.ثانية}$$

س ٤

$$\text{سرعة اختفاء (2/1)} \times \text{سرعة تكون H}_2\text{O}$$

س ٥

إذا تم قياس سرعة هذا التفاعل بوحدة مول/لتر.دقيقة فان وحدة ثابت السرعة هي (دقيقة $^{-1}$)

س ٦

أ- سرعة تكون (NO₂F) = $2 \times$ سرعة استهلاك (F₂)

ب- سرعة تكون (NO₂F) = 2,0 مول/لتر.ثانية

س ٧

أ - الصيغة العامة هي : سرعة التفاعل = k [CH₃N=NCH₃]^x

ب- عند مضاعفة تركيز (CH₃N NCH₃) تضاعفت السرعة , أي أن رتبة التفاعل بالنسبة له تساوي (1)

$$\text{سرعة التفاعل} = k [CH_3N=NCH_3]^x$$

ج- من خلال التجربة رقم (١)

$$10^{-1} \times 2,8 = k \leftarrow (10^{-1} \times 1,13) \times 10^{-4} \text{ ث}^{-1}$$

العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل

❖ تتأثر سرعة التفاعل الكيميائي بعدة عوامل أهمها :

- ١) تركيز المواد المتفاعلة.
- ٢) طبيعة المواد المتفاعلة.
- ٣) درجة الحرارة.

• أولاً : تركيز المواد المتفاعلة:

- تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي تناصباً طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة.
- وفي الحالة الغازية فإن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع ضغط الغاز، حيث أن زيادة الضغط الواقع على الغاز تعمل على تقليل حجمه وزيادة عدد جزيئاته في وحدة الحجم، وبالتالي زيادة تركيزه ، (أن زيادة الضغط على هذه المواد الغازية يؤدي إلى زيادة تركيزها، مما يعمل على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي بينها)

مثال :

عند مفاعله كمية من حمض الهيدروكلوريك (HCl) تركيزها (٥ .٠ مول/لتر) مثلاً مع الحجر الجيري (كربونات الكالسيوم "CaCO₃")، ثم مفاعله كمية مماثلة من نفس الحمض ولكن بتركيز أعلى (١مول/لتر) مثلاً ومع نفس الكمية من الحجر الجيري، فإننا نلاحظ أن سرعة التفاعل الكيميائي في الحالة الثانية تكون أعلى، أي في حالة التركيز الأعلى تكون سرعة التفاعل أعلى.

• ثانياً : طبيعة المواد المتفاعلة :

- تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي تناصباً طردياً مع مساحة سطح المواد المتفاعلة المعرضة للتفاعل، وبالتالي فإن سرعة التفاعل الكيميائي تزداد كلما قل حجم دقائق المادة المتفاعلة.

مثال :

تكون سرعة احتراق نشارة الخشب أسرع من احتراق قطعة الخشب (نفس الكمية (لان مساحة سطح النشارة الكلي

• ثالثاً : درجة الحرارة:

- تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي تناصباً طردياً مع درجة الحرارة، حيث تزداد سرعة جميع التفاعلات الكيميائية بازدياد درجة حرارة التفاعل، بغض النظر عن نوعه فيما إذا كان ماص أم طارد للحرارة.

مثال :

- حفظ المواد الغذائية في الثلاجة، حيث أن خفض درجة الحرارة يبطئ من تفاعلات التحلل التي تحدث في المواد الغذائية الغذائية .
- استخدام أواني الضغط ، حيث تعمل على رفع درجة الحرارة، فتزيد من سرعة التفاعلات الازمة لطهي الطعام.

مثال :

ما أهمية حفظ الدواء في درجة الحرارة التي تتصح بها الشركة الصانعة كما تقرأها على ملصقة الدواء؟

غير الكيميائية التفاعلات سرعة تبطئ إلى بها الموصى الحرارة درجة عند الدواء حفظ يؤدي المرغوب فيها، والتي تؤدي إلى إفساد الدواء.

نظريّة التصادم وسرعة التفاعلات

❖ تم وضع نظرية التصادم من أجل تفسير ظواهر المتعلقة بالتفاعلات الكيميائية وسرعتها.

❖ تتكون نظرية التصادم من فرضيتين، وهما:-

(١) تفاعل مادتين يتطلب تصادم دقاتهما.

(٢) يجب أن يكون التصادم فعالاً، حتى يؤدي إلى تكوين نواتج.

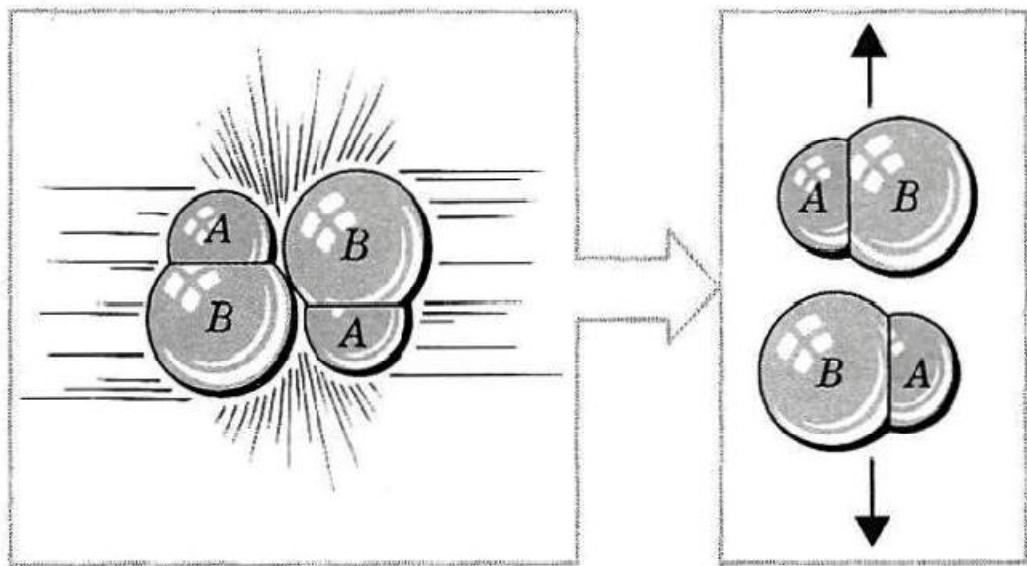
❖ نلاحظ من خلال الفرضيتين أن حدوث تصادم هو شرط أساسي لحدوث التفاعلات الكيميائية، ولكن ومن خلال الفرضية الثانية فإن هنالك إشارة إلى أن كل تصادم بين جزيئين لا يؤدي بالضرورة إلى حدوث تفاعل بينهما، وهذا يقود إلى الشروط الواجب توافرها في التصادم لكي يؤدي إلى تكوين نواتج (التصادم الفعال)، فهنالك شرطين أساسيين حتى يكون التصادم فعالاً، وهما:-

(١) أن يكون اتجاه التصادم مناسب.

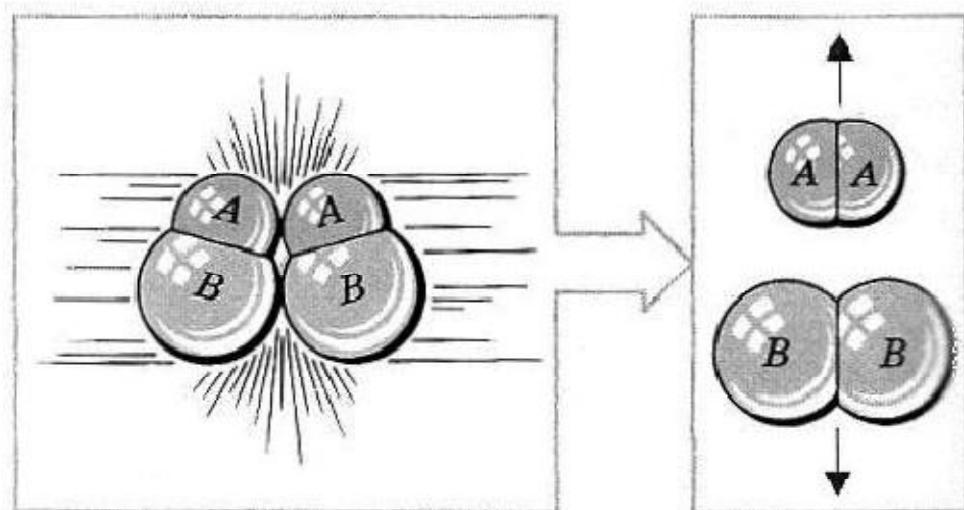
و هذا يعني أن الدلائل المتصادمة يجب أن تتصادم بالاتجاه الصحيح الذي يؤدي إلى تكوين النواتج المطلوبة.

في التفاعل الكيميائي

- نلاحظ أن التصادم في الحالة المجاورة لم يعمل لم وبالتالي المناسب الاتجاه يمتلك فإن وبالتالي المطلوبة، النواتج تكوين على هذا التصادم هو تصادم غير فعال.



نلاحظ أن التصادم في الحالة المجاورة امتلك الاتجاه المناسب، كما وامتلك الطاقة اللازمة لتكسير الروابط في المواد المتفاعلة، مما أدى إلى تكوين النواتج المطلوبة، وبالتالي فإن هذا التصادم يعتبر تصادماً فعالاً.

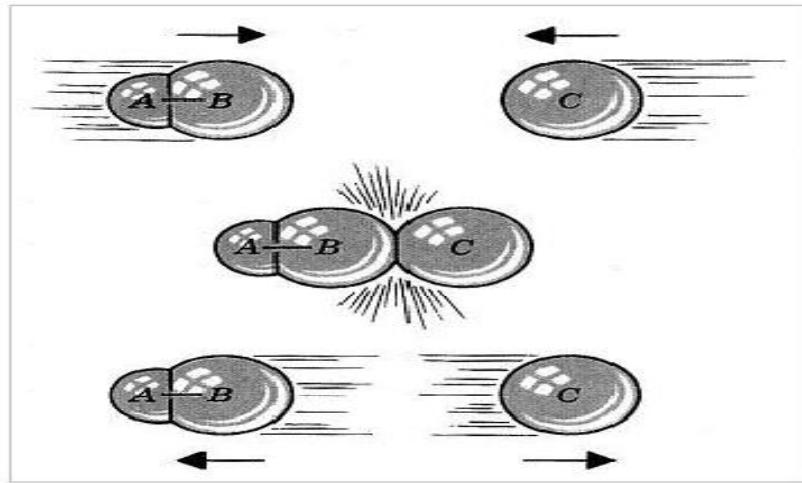


٢) أن تمتلك الجزيئات المتصادمة حداً أدنى من الطاقة الحركية يكفي لكسر الروابط في المواد المتفاعلة عن تصادمها .

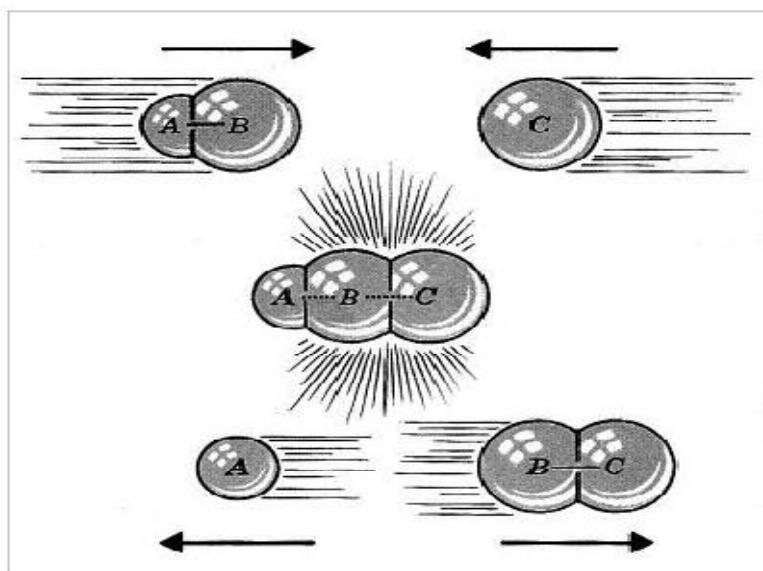
● يطلق على الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل اسم طاقة التنشيط (E_a)

في التفاعل الكيميائي : $BA + C \longrightarrow A + BC$

● نلاحظ أنه في التصادم المجاور، لم تكن الجزيئات المتصادمة تمتلك الطاقة الكافية لكسر الروابط في المواد المتفاعلة لحظة التصادم، (مع أن التوجه كان مناسباً) وبالتالي فإن التصادم لم يؤدي إلى تكوين النواتج المطلوبة، وبالتالي فهو تصادم غير فعال.



- نلاحظ في التصادم المجاور، أن الجزيئات المتصادمة امتلكت الحد الأدنى من الطاقة اللازم لكسر الروابط في المواد المتفاعلة لحظة التصادم، كما امتلكت التوجّه المناسب، مما أدى إلى تكوين النواتج المطلوبة، وبالتالي فإن التصادم يعتبر تصادماً فعالاً.



متى يؤدي تصادم الجزيئات إلى تكوين نواتج؟
عند تصادم جزيئات تمتلك طاقة التنشيط تصادماً موجهاً.

س

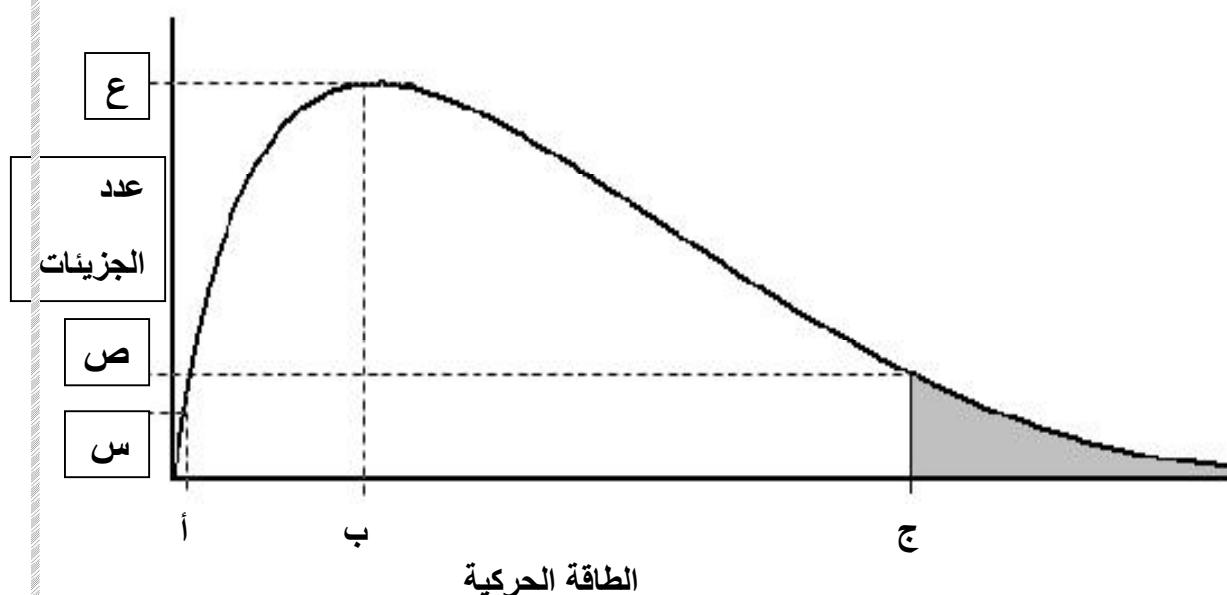
عدم حدوث تصادم فعال بالرغم من امتلاك المواد المتفاعلة الحد الأدنى من الطاقة (طاقة التنشيط) لحظة تصادمها؟

س

لعدم توفر الشرط الآخر، ألا وهو عدم توفر اتجاه التصادم المناسب والصحيح لهذه المواد المتفاعلة.

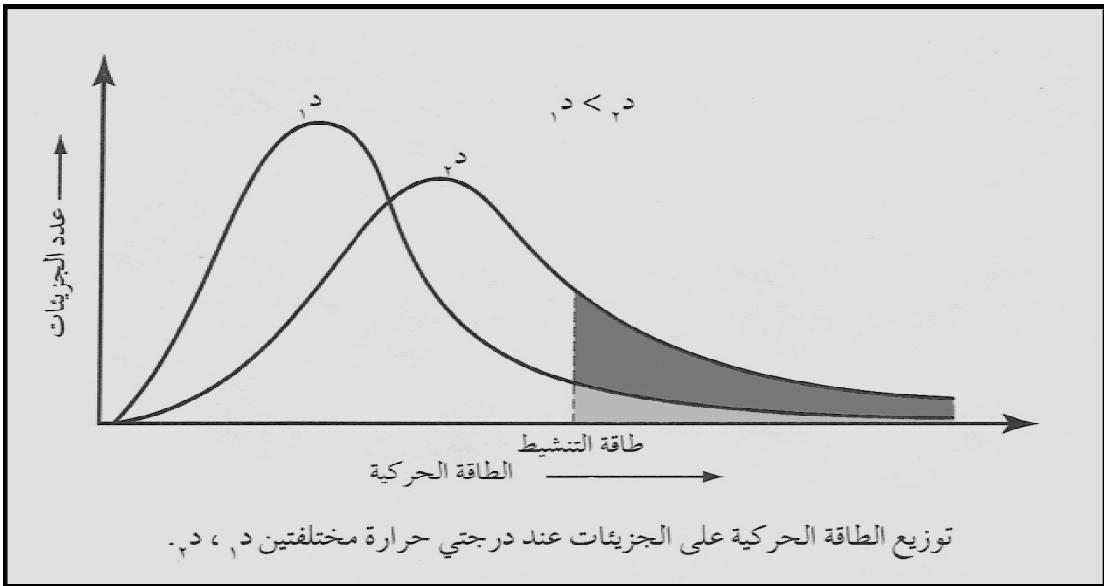
❖ وبالاعتماد على فرضيات نظرية التصادم يمكن تفسير أثر كل من (تركيز المواد المتفاعلة، طبيعة المواد المتفاعلة، درجة الحرارة) في سرعة التفاعل الكيميائي، كما يلي:-

- تركيز المواد المتفاعلة:** إن زيادة تركيز المواد المتفاعلة يعني زيادة عدد دقائقها في وحدة الحجم، وبالتالي سوف تزداد عدد التصادمات الكلية المحتمل حدوثها، مما يؤدي إلى زيادة احتمالية حدوث التصادمات الفعالة، وبالتالي زيادة سرعة التفاعل.
- طبيعة المواد المتفاعلة:** إن انخفاض حجم المواد المتفاعلة مع الثبات في التركيز يعني بالضرورة زيادة مساحة السطح المعرض للتفاعل، وبالتالي الزيادة في عدد التصادمات الكلية المحتمل حدوثها، مما يؤدي إلى زيادة احتمالية حدوث التصادمات الفعالة، وبالتالي زيادة سرعة التفاعل.
- درجة الحرارة:** يجب الإشارة أولاً إلى نقطتين هامتين، وهما:
 - توزيع الطاقة الحركية على جزيئات المادة ينسجم مع (منحنى ماكسويل بولتزمان)
 - منحنى ماكسويل بولتزمان: هو منحنى بياني يبين العلاقة بين عدد الجزيئات وطاقةها الحركية.



- طاقة حركية منخفضة يمتلكها عدد قليل من الجزيئات.
- طاقة حركية التي يمتلكها أكبر عدد من الجزيئات / طاقة حركية متوسطة.
- طاقة حركية مرتفعة يمتلكها عدد قليل من الجزيئات.
- عدد الجزيئات الذي تمتلك طاقة حركية منخفضة.
- عدد الجزيئات الذي تمتلك طاقة حركية عالية.
- عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة حركية متوسطة.

- معدل الطاقة الحرارية للجزيئات يزداد بازدياد درجة الحرارة.



- فإن زيادة درجة الحرارة سوف تؤدي إلى زيادة عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة حرارية مرتفعة، وبالتالي زيادة احتمالية امتلاكها لطاقة التنشيط المطلوبة، أي زيادة سرعة التفاعل الكيميائي.

- ✓ إن زيادة درجة الحرارة لا تؤثر في قيمة طاقة التنشيط، بل تعمل على زيادة عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة التنشيط.
- ✓ تعمل زيادة درجة الحرارة على زيادة عدد التصادمات الفعالة، وزيادة سرعة التفاعل الكيميائي (k) .

إذا كانت طاقة التنشيط للتفاعل (أ) تساوي (١٢٠ كيلو جول/مول)، وللتفاعل (ب) تساوي (٢١٧ كيلو جول/مول)، فأي التفاعلين أسرع، علل إجابتك؟

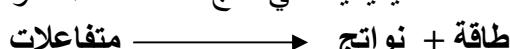
س

التفاعل (أ) هو الأسرع حيث أنه كلما كانت طاقة التنشيط قليلة فإن عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة التنشيط يكون كبيراً، مما يعني زيادة عدد الجزيئات التي تصنع تصادمات فعالة وبالتالي زيادة سرعة التفاعل الكيميائي.

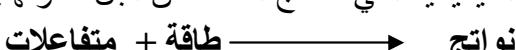
علاقة طاقة التنشيط بالتغيير في المحتوى الحراري للتفاعل

- تقسم التفاعلات الكيميائية من حيث تغيرات الطاقة المصاحبة لها إلى نوعين أساسيين، وهما:-

١) **التفاعلات الكيميائية الطاردة للطاقة** - وهي التفاعلات الكيميائية التي تنتج الطاقة أثناء حدوثها.



٢) **التفاعلات الكيميائية الماصة للطاقة** - وهي التفاعلات الكيميائية التي تحتاج الطاقة من أجل حدوثها.



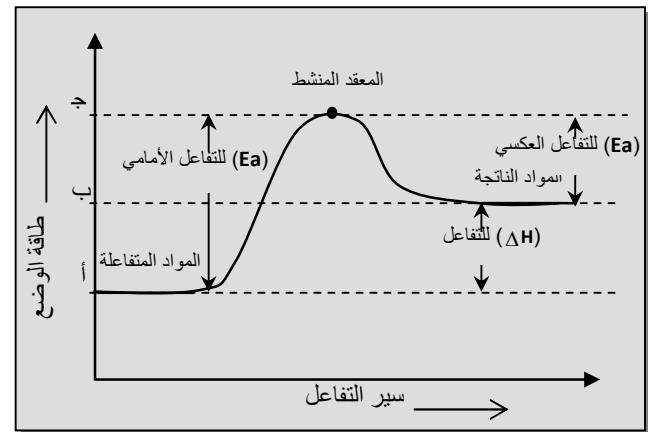
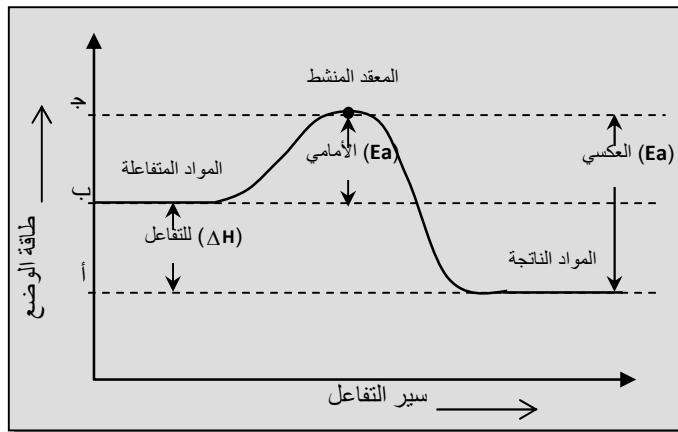
- أنه أثناء سير التفاعل تحدث تغيرات في طاقة المواد المتفاعلة وطاقة المواد الناتجة، ويسمى هذا التغير في الطاقة بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة بالتحوى الحراري للتفاعل، ويرمز له بالرمز (ΔH)، ويتم حسابه بالقانون التالي:

$$\text{للمواد الناتجة} - H = H \Delta$$

✓ توضيح سير كل من التفاعلات الماصة والطاردة للطاقة كما يلي :

التفاعل طارد للطاقة

التفاعل ماص للطاقة



- وتمثل الرموز (أ، ب، ج) ما يلي:

- (أ): طاقة وضع المواد المتفاعلة .
- (ب): طاقة وضع المواد الناتجة .
- Ea : طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي.
- Ea * : طاقة التنشيط للتفاعل العكسي *
- $H \Delta$: التغير في المحتوى الحراري للتفاعل.

ملاحظة

- في التفاعل الكيميائي الماص للطاقة $Ea^* < Ea$.
- التفاعل الكيميائي الماص للطاقة موجبة: $(H \Delta) (+)$.
- في التفاعل الكيميائي الطارد للطاقة : $Ea < Ea^*$.
- التفاعل الكيميائي الطارد للطاقة سالبة: $(H \Delta) (-)$.
- العلاقة عكسية بين طاقة التنشيط وسرعة التفاعل الكيميائي .
- $Ea^* - Ea = H \Delta$ او $H = H \Delta - Ea^*$ الناتج - H المتفاعلة .

في التفاعل الكيميائي ($A \longrightarrow B$) إذا علمت أن $Ea = 60$ كيلو جول / مول ، $\Delta H = 110$ كيلو جول / مول فجد طاقة التنشيط للتفاعل العكسي.

مثال :

$$Ea^* - Ea = \Delta H \quad \checkmark$$

$$110 - 60 = 50 \text{ كيلو جول / مول} . \quad \checkmark$$

مثال :

للتفاعل المجاور: $A+B \longrightarrow AB$ ١٥٥ كيلو جول/مول +

إذا كانت طاقة تنشيط التفاعل العكسي (Ea عكسي) تساوي (٢٠٠ كيلو جول / مول) وكانت طاقة وضع المواد المتفاعلة (١٧٠ كيلو جول / مول) احسب ما يلي:

(أ) طاقة (Ea) أمامي ؟

بما أن: $\Delta H_{\text{للتفاعل}} = (Ea_{\text{عكسى}} - Ea_{\text{أمامى}})$

$$\Delta H_{\text{للتفاعل}} = 155 \text{ كيلو جول/مول}$$

لأنه تفاعل طارد للطاقة.

$$(Ea_{\text{أمامى}}) = 200 + 150 = 450 \text{ كيلو جول / مول}$$

(ب) طاقة وضع المواد الناتجة ؟

$$(\Delta H)_{\text{للتفاعل}} = H_{\text{المتفاعلات}} - H_{\text{النواتج}}$$

$$H_{\text{النواتج}} = 170 + 150 = 320 \text{ كيلو جول/مول}$$

(ج) طاقة وضع المعقد النشط ؟

$$(Ea_{\text{أمامى}}) = \text{طاقة المعقد المنشط} - \text{طاقة المواد المتفاعلة}$$

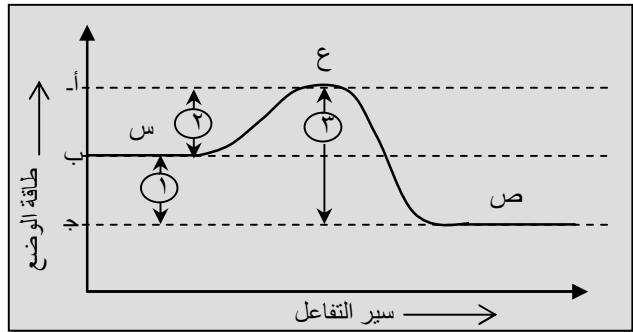
$$\text{طاقة المعقد المنشط} = 45 + 210 = 255 \text{ كيلو جول/مول}$$

(د) نوع التفاعل الكيميائي (ماص ، طارد) ؟

طارد

مثال :

اعتمد على مخطط سير التفاعل المجاور للإجابة عن الأسئلة التالية:



١- ما نوع هذا التفاعل، ماص أم طارد للطاقة؟

التفاعل طارد للطاقة.

٢- ماذا تعني الرموز (س، ص، ع)؟

(س): المواد المتفاعلة.

(ص): المواد الناتجة.

(ع) : المعقد المنشط.

٣- ماذا تعني الرموز (أ، ب، ج)؟

(أ): طاقة وضع المعقد المنشط (ع).

(ب): طاقة وضع المواد المتفاعلة (س).

(ج): طاقة وضع المواد الناتجة (ص).

٤- أي الأرقام يمثل طاقة التنشيط لتفاعل الأمامي؟

الرقم (٢).

٥- ماذا يمثل الرقم (١) والرقم (٣)؟

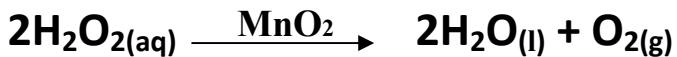
الرقم (١): يمثل التغير في المحتوى الحراري لتفاعل (ΔH) لتفاعل.

الرقم (٣): يمثل طاقة التنشيط لتفاعل العكسي (Ea) عكسي.

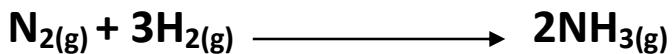
العوامل المساعدة

- العوامل المساعدة: مواد تزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية، دون أن تستهلك أثناء التفاعل.
- تستخدم العوامل المساعدة من أجل زيادة سرعة التفاعلات الكيميائية، عن طريق خفض طاقة تنشيط التفاعل، وبالتالي ، تقليل الفترة الزمنية اللازمة لحدوث التفاعل.
- يعمل العامل المساعد على إيجاد طريق بديل بين المواد المتفاعلة والناتجة بحيث تصبح طاقة التنشيط أقل.
- من الأمثلة على استخدام العوامل المساعدة ما يلي:-

١) استخدام يوديد البوتاسيوم (KI) و أكسيد المنغنيز (MnO_2) كعامل مساعد لزيادة سرعة تحلل مادة فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) إلى ماء وأكسجين كما يلي:



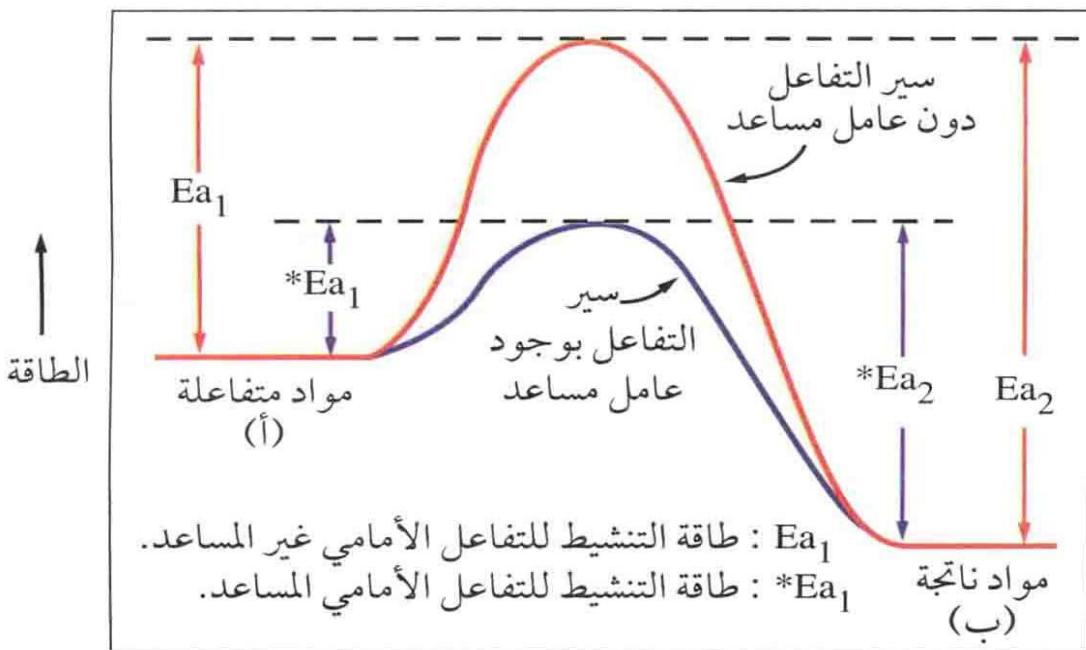
٢) استخدام خليط من فلز الحديد وأكسيد الألمنيوم كعامل مساعد في تحضير الأمونيا من تفاعل الهيدروجين والنيتروجين .



٣) استخدام النيكل كعامل مساعد في تفاعلات الهرجة، عند تحويل الزيوت النباتية إلى دهون صلبة (السمن النباتي) .

٤) حدوث الكثير من العمليات الحيوية داخل جسم الكائنات الحية بوجود عوامل مساعدة طبيعية تعرف باسم (الأنزيمات) .

❖ يمكن توضيح تأثير العامل المساعد على سرعة التفاعل الكيميائي من خلال الشكل التالي :-



- سير التفاعل : طاقة تنشيط التفاعل الأمامي بدون وجود عامل مساعد.
- Ea_1^* : طاقة تنشيط التفاعل الأمامي بوجود عامل مساعد .
- Ea_2 : طاقة تنشيط التفاعل العكسي بدون وجود عامل مساعد .
- $*Ea_2$: طاقة تنشيط التفاعل العكسي بوجود عامل مساعد.

• عند إضافة العامل المساعد إلى التفاعل فإنه :

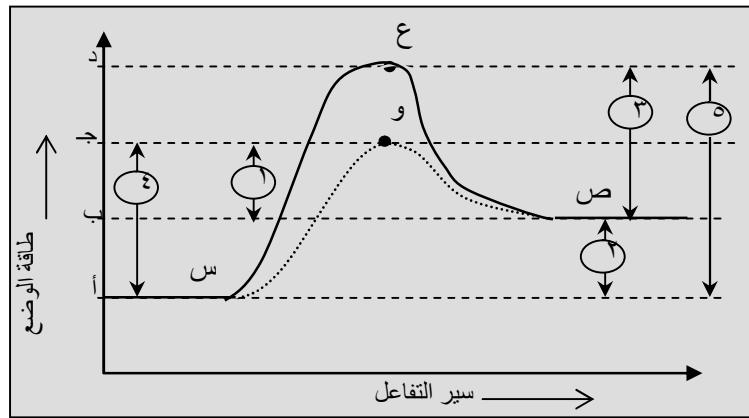
- ١- لا يؤثر على طاقة وضع المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة .
- ٢- لا يؤثر على المحتوى الحراري للتفاعل (ΔH) .
- ٣- يعمل على تقليل طاقة وضع المعقد المنشط .
- ٤- يعمل على تقليل طاقة تنشيط التفاعل الأمامي (Ea أمامي) وكذلك للتفاعل العكسي (Ea عكسي) بنفس المقدار .

ملاحظة

- (Ea) أمامي = طاقة وضع المعقد المنشط غير المساعد - طاقة وضع المواد المتفاعلة
- (Ea^*) أمامي = طاقة وضع المعقد المنشط بوجود مساعد - طاقة وضع المواد المتفاعلة
- (Ea) عكسي = طاقة وضع المعقد المنشط غير المساعد - طاقة وضع المواد الناتجة
- (Ea^*) عكسي = طاقة وضع المعقد المنشط بوجود مساعد - طاقة وضع المواد الناتجة

مثال :

يمثل الشكل المجاور سير تفاعل كيميائي طارد للطاقة، وتغيرات الطاقة التي تحدث عليه عند إضافة العامل المساعد إليه:



• ماذا تعني الرموز (س،ص،ع،و)؟

(س) : المواد المتفاعلة.

(ص) : المواد الناتجة.

(ع) : المعقد المنشط بدون عامل مساعد.

(و) : المعقد المنشط بوجود عامل مساعد.

• ماذا تعني الرموز (أ، ب ، ج ، د)؟

(أ) : طاقة وضع المواد المتفاعلة (س).

(ب) : طاقة وضع المواد الناتجة (ص).

(ج) : طاقة وضع المعقد المنشط بوجود العامل المساعد.

(د) : طاقة وضع المعقد المنشط بدون العامل المساعد.

• أي الأرقام تمثل طاقة التنشيط العكسي بوجود العامل المساعد؟

الرقم (١) .

• أي الأرقام تمثل طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي بدون العامل المساعد؟

الرقم (٥) .

• ماذا تعني الأرقام التالية (٤، ٣، ٢)؟

الرقم (٢) : التغير في المحتوى الحراري للتفاعل (ΔH) للتفاعل.

الرقم (٣) : طاقة التنشيط للتفاعل العكسي بدون مساعد (Ea) عكسي.

الرقم (٤) : طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي بوجود العامل المساعد (Ea^*) مساعد.

- إذا كانت قيمة طاقة الوضع بوحدة (كيلو جول/مول) للرموز (أ، ب ، ج ، د) على الترتيب هي (٥٠ ، ١٦٠ ، ١٨٠ ، ٢١٠) ، احسب ما يلي:
 - طاقة التنشيط لتفاعل الأمامي غير المساعد (Ea) أمامي؟
 - طاقة التنشيط لتفاعل الأمامي بوجود عامل مساعد (Ea^*) أمامي؟

١. Ea أمامي = طاقة وضع المعدن المنشط غير المساعد - طاقة وضع المواد المتفاعلة

$$= ٢١٠ - ٥٠ = ١٦٠ \text{ كيلو جول/مول}$$

٢. Ea^* أمامي = طاقة وضع المعدن المنشط بوجود مساعد - طاقة وضع المواد المتفاعلة

$$= ١٨٠ - ٥٠ = ١٣٠ \text{ كيلو جول/مول}$$

ب) ١- طاقة التنشيط لتفاعل العكسي غير المساعد (Ea) عكسي؟

٢- طاقة التنشيط لتفاعل العكسي بوجود مساعد (Ea^*) عكسي؟

١. Ea عكسي = طاقة وضع المعدن المنشط غير المساعد - طاقة وضع المواد الناتجة

$$= ٢١٠ - ٥٠ = ١٦٠ \text{ كيلو جول/مول}$$

٢. Ea^* عكسي = طاقة وضع المعدن المنشط بوجود مساعد - طاقة وضع المواد الناتجة

$$= ١٨٠ - ٢٠ = ١٦٠ \text{ كيلو جول/مول}$$

ج) ما مقدار الانخفاض الذي أحدثه إضافة العامل المساعد على كل من طاقة التنشيط لتفاعل الأمامي ولتفاعل العكسي؟ وماذا تستنتج من ذلك.

مقدار الانخفاض في طاقة التنشيط لتفاعل الأمامي = $١٦٠ - ١٣٠ = ٣٠ \text{ كيلو جول/مول}$

مقدار الانخفاض في طاقة التنشيط لتفاعل العكسي = $٢٠ - ٥٠ = ٣٠ \text{ كيلو جول/مول}$

نستنتج من ذلك أن إضافة العامل المساعد إلى التفاعل تعمل على تقليل طاقة التنشيط لتفاعل الأمامي وتفاعل العكسي بنفس المقدار.

د) احسب ($H\Delta$) لتفاعل بالاعتماد على طاقة التنشيط لتفاعل الأمامي و العكسي بدون وجود العامل المساعد،

ثم مرة أخرى بوجود عامل مساعد؟ ماذا تستنتج من ذلك؟

$(H\Delta)$ لتفاعل بدون عامل مساعد = $(Ea^*)_{\text{أمامي}} - (Ea)_{\text{عكسي}}$

$$= ١٦٠ - ٥٠ = ١١٠ \text{ كيلو جول/مول}$$

$(H\Delta)$ لتفاعل بوجود عامل مساعد = $(Ea^*)_{\text{أمامي}} - (Ea)_{\text{عكسي}}$

$$= ١٣٠ - ٢٠ = ١١٠ \text{ كيلو جول/مول}$$

نستنتج من ذلك أن قيمة ($H\Delta$) لتفاعل ثابتة لم تتغير، سواءً أكان العامل المساعد موجود أم لا، وهذا يؤكد أن العامل المساعد لا يؤثر على المحتوى الحراري لتفاعل.

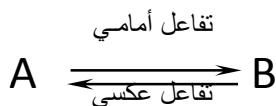
الاتزان الكيميائي

- (الاتزان الكيميائي الديناميكي): هو وصف لحالة التفاعل الكيميائي عندما تتساوى فيه سرعة التفاعل الأمامي مع سرعة التفاعل العكسي .
- التفاعلات الكيميائية تقسم من حيث وصولها إلى الاتزان إلى قسمين هما :

١- **التفاعلات الكيميائية غير المتعاكسة :** وهي تفاعلات غير متزنة، تسير باتجاه واحد فقط هو الاتجاه الأمامي، حيث تحول المواد المتفاعلة في هذا النوع من التفاعلات إلى مواد ناتجة، ويشار إليها ببسمل باتجاه واحد فقط (\rightarrow) ويمكن تمثيلها بالتفاعل العام التالي:

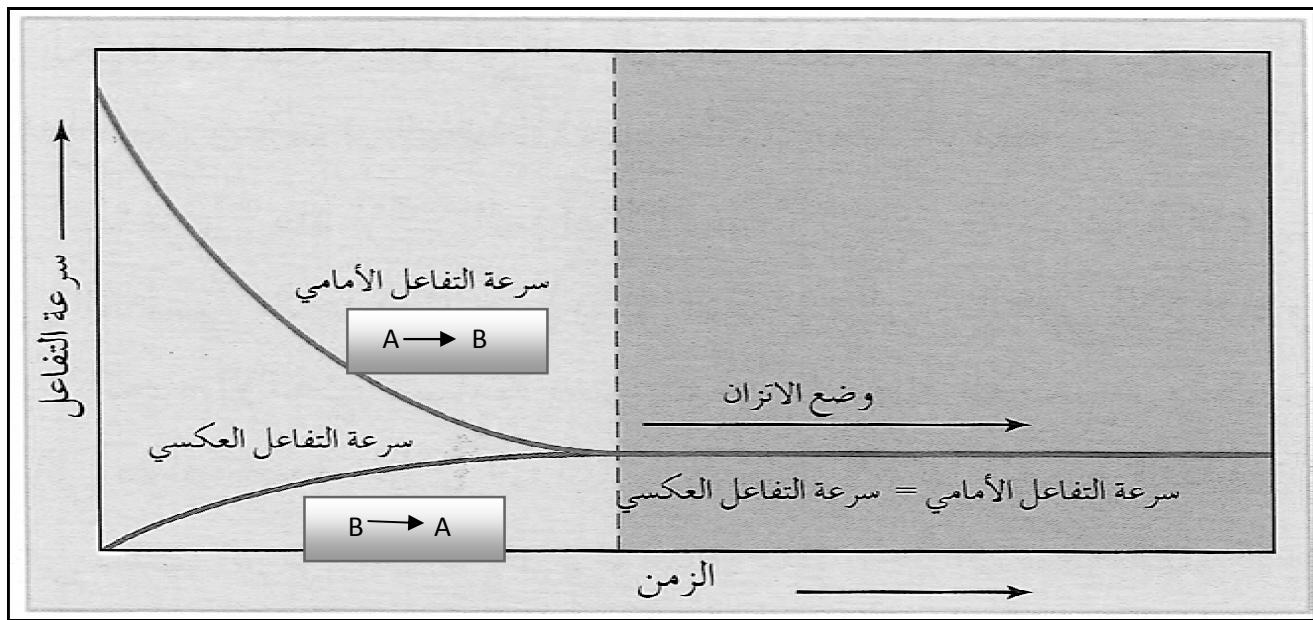


٢- **التفاعلات الكيميائية المتعاكسة :** وهي تفاعلات متزنة، تسير باتجاهين متعاكسين (أمامي وعكسي) وينتمي إليها معظم التفاعلات، حيث تحول المواد المتفاعلة في هذا النوع من التفاعلات إلى مواد ناتجة، وكذلك تحول المواد الناتجة إلى مواد متفاعلة، ويشار إلى ~~إليهما~~ ببسمل متعاكسين () ويمكن تمثيلها بالتفاعل العام التالي:

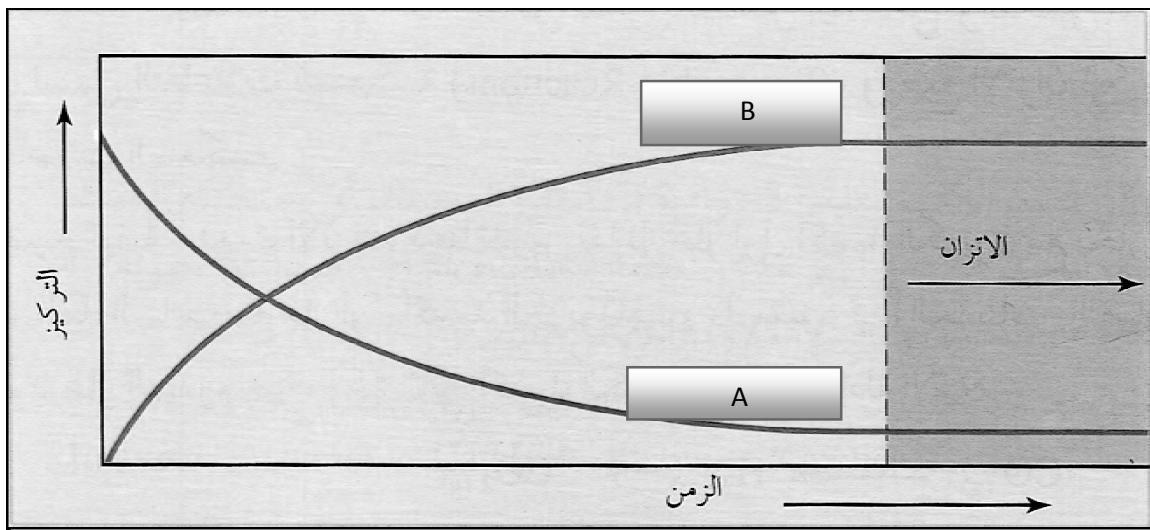


❖ في التفاعلات الكيميائية المتعاكسة : في البداية تكون سرعة التفاعل الأمامي كبيرة، وتكون سرعة التفاعل العكسي تساوي (صفر) ، ومع مرور الوقت تتناقص سرعة التفاعل الأمامي بسبب النقص التدريجي في تركيز المواد المتفاعلة، ويصاحب ذلك تزايدا في سرعة التفاعل العكسي بسبب تزايد تركيز المواد الناتجة، حتى يصل التفاعل إلى حالة الاتزان وذلك عندما تصبح سرعة التفاعل الأمامي متساوية لسرعة التفاعل العكسي .

❖ يمثل الشكل التفاعل المتزن (\rightleftharpoons) كيف تتغير سرعة التفاعل الأمامي وسرعة التفاعل العكسي مع الزمن :



- ❖ يمثل الشكل التفاعل المترن (\rightleftharpoons) بين تراكيز المواد الموجودة في التفاعل عند وضـع الاتزان : أن تراكيز المواد الموجودة في التفاعل عند الوصول إلى وضع الاتزان تبقى ثابتة، إلا أن التفاعل الكيميائي لا يتوقف عند الاتزان، بل يستمر في الاتجاهين المتعاكسيـن، ولهذا السبب يمكن وصف الاتزان في التفاعلات الكيميائية المـعكـسـة بأنه اتـزان دـيـنـامـيـكي.

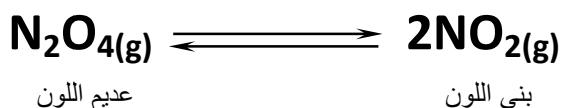


ملاحظة

- عند الاتزان تثبت تراكيز كلٍ من المواد المتفاعلة ، والمواد الناتجة ، بسبب تساوي سرعة التفاعل الأمامي والعكسي .
 - أن معظم التفاعلات الكيميائية معكسة.
 - الاتزان الكيميائي صفة تتعلق بالتفاعلات المنعكسة فقط.

فَسِّرْ سبب ثبات شدة اللون البنى عند وصول التفاعل الآتى إلى وضع الاتزان ؟

مثال:



لأنه عند الاتزان تثبت تراكيز كل من المواد المتفاعلة N_2O_4 عديمة اللون، والمواد الناتجة NO_2 بنيّة اللون، بسبب تساوي سرعة التفاعل الأمامي والعكسي، مما يعني تواجد مزيج لكلا المادتين معاً، فيظهور اللون البنى بشدة متوسطة "يظهر بني فاتح".

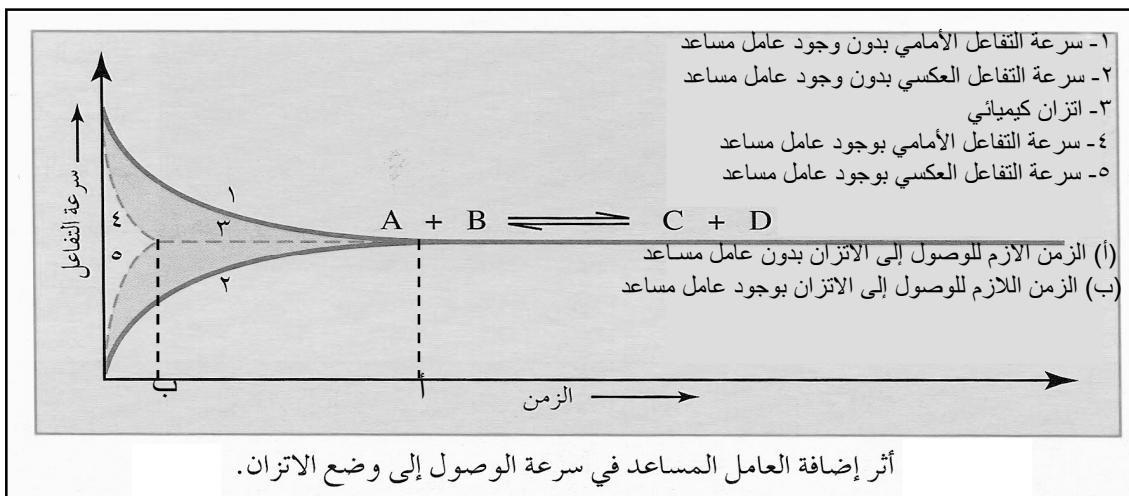
أثر العوامل المساعدة على وضع الاتزان

تذكير

✓ إضافة العامل المساعد إلى التفاعل، تعمل على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي حيث يعمل العامل المساعد على تقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل سواء التفاعل الأمامي أو التفاعل العكسي.

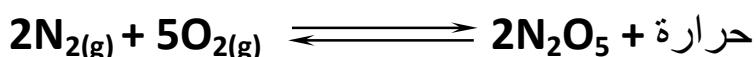
❖ يحدث عند إضافة العامل المساعد إلى التفاعلات المنعكسة، حيث يقوم العامل المساعد بخفض طاقة التنشيط للتفاعلين الأمامي والعكسي، وهذا يؤدي إلى زيادة سرعة وصول التفاعل إلى وضع الاتزان، ولكنه لا يؤثر على وضع الاتزان.

❖ ويوضح الشكل التالي أثر إضافة العامل المساعد في سرعة وصول التفاعلات المنعكسة إلى وضع الاتزان :



مثال :

ما أثر إضافة العامل المساعد على التفاعل المتزن الآتي:-



لا يؤثر العامل المساعد على وضع الاتزان، ولكنها يسرع الوصول إلى وضع الاتزان.

- س ١**
- ١- سوف تزيد من سرعة التفاعلين الأمامي والعكسي معاً. (ج)
 - ٢- عند تساوي سرعة التفاعلين الأمامي والعكسي. (ج)

التفاعل المنعكس: هو التفاعل الذي يحدث بالاتجاهين الأمامي والعكسي، ويصل بعد فترة زمنية إلى وضع الاتزان.

التفاعل غير المنعكس: هو التفاعل الذي يحدث بالاتجاه الأمامي فقط "يحدث باتجاه واحد".

الاتزان الديناميكي: هو وصف لحالة التفاعل المنعكس عندما تتساوى فيه سرعة التفاعلين الأمامي والعكسي.

- س ٣**
- (ج) الرمز (ن).
 - (ب) الرمز (م).
 - (أ) الرمز (ل).

أ) يتغير المحلول بسبب تكون مادة الكبريت الناتج من تفاعل ثيوکبريتات الصوديوم مع حمض (HCl) .

ب) كان التفاعل أسرع في التجربة رقم (١) .

وكان التفاعل أبطأ في التجربة رقم (٤) .

ج) في التجربة رقم (١) كان تركيز محلول ثيوکبريتات الصوديوم أكبر، مما جعل التفاعل يحدث بسرعة أكبر، ويستغرق زمن أقل لإخفاء إشارة (X).

د) يمكن زيادة سرعة التفاعل المذكور بعدة طرق منها :

- ١- زيادة درجة الحرارة.
- ٢- زيادة تركيز محلول حمض (HCl) .
- ٣- استخدام عوامل مساعدة.

في التجربة (د) يكون التفاعل أسرع ما يمكن وذلك لتوفر الأسباب والعوامل التي تزيد من سرعة التفاعل وهي:

١. أعلى درجة حرارة ممكنة من بين التجارب جميعها وهي (E٨٠س).
٢. أكبر مساحة سطح للمادة المتفاعلة (CaCO₃)، حيث أن المسحوق له مساحة سطح أكبر من الحبيبات.
٣. التركيز العالي لحمض (HCl)، يجعل سرعة التفاعل أكبر من التركيز المخفف.

٦

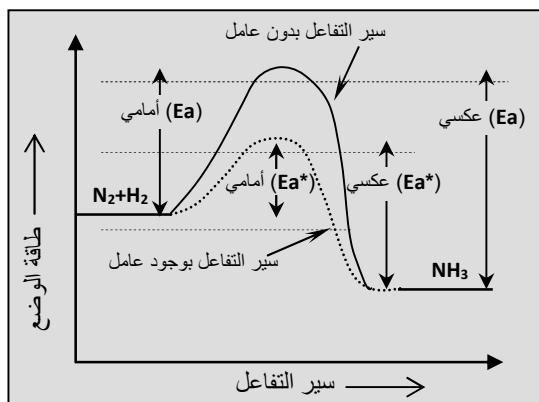
أ) بسبب توفر الأنزيمات في جسم الإنسان، والتي تعتبر عوامل مساعدة تساعد في خفض طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل، وبالتالي تجعل احتراق السكر قابلاً للحدوث عند درجة حرارة (٣٧°C).

ب) لأن مساحة السطح المعرضة للتفاعل في حالة مسحوق المغنيسيوم تكون أكبر منها في حالة شريط المغنيسيوم، مما يجعل عدد التصادمات التي تحدث بين المواد المتفاعلة أكبر، وبالتالي يحدث التفاعل بشكل أسرع.

ج) لأن درجة الحرارة تصل في أواني الضغط إلى قيم كبيرة بسبب زيادة الضغط، وبذلك تزداد سرعة التفاعل "إنضاج الطعام"، بسبب زيادة درجة الحرارة.

د) لأن بعض التصادمات تكون (غير فعالة)، فقد يكون اتجاه التصادم غير مناسب، وقد تكون المواد المتفاعلة لا تمتلك طاقة التنشيط اللازمة لحدث التفاعل لحظة تصادمها.

ه) لأن تركيز الأكسجين في المختبر "أكسجين نقى" (١٠٠%) يكون أعلى من تركيز الأكسجين في الهواء الجوي الذي نسبته (٢١٪)، فيحدث تفاعل الاحتراق بسرعة أكبر.



٨

لاحظ أن معادلة التفاعل تشير إلى أن التفاعل طارد للطاقة، لذلك يجب أن يكون الرسم كما في الشكل المجاور تماماً.

(Ea): طاقة التنشيط بدون وجود عامل مساعد

(Ea*): طاقة التنشيط بوجود عامل مساعد.

٩

لأن سرعة التفاعل الأمامي متساوية لسرعة التفاعل العكسي.

١٠

أ) تقل سرعة تكون (HI) بمور الوقت بسبب نقصان تركيز المواد المتفاعلة التي تعمل على إنتاج (HI) أصلاً.

ب) منذ بداية التفاعل وإلى ما قبل الاتزان.

ج) تثبت سرعته عند مقدار معين، وتكون متساوية مع سرعة التفاعل العكسي.

د) نعم من الممكن أن تكون سرعة التفاعل العكسي صفرًا، وذلك في بداية التفاعل، حيث تكون المواد الناتجة غير موجودة أصلاً (تركيزها صفر) فلا يحدث التفاعل العكسي في البداية.

- ه) لا يمكن أن تكون سرعة التفاعل الأمامي (صفرًا)، لأن المواد المتفاعلة تكون موجودة في وعاء التفاعل منذ بداية التفاعل وحتى الوصول إلى وضع الاتزان.
- و) تتساوى عند ذلك السرعتان (سرعة التفاعل الأمامي وسرعة التفاعل العكسي).