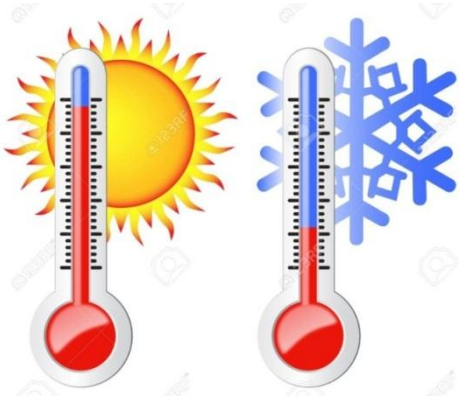
الكيمياء الكيناتيكية

(242 ك)

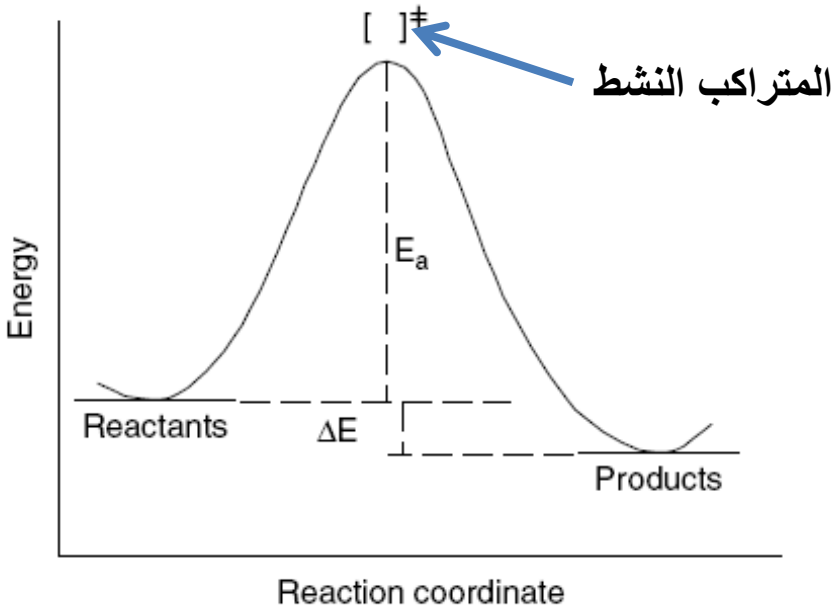
ا.د/ لبنى عبدالمحسن عبيد نصر

16/3/2020
23/3/2020

تاثير درجة الحرارة على معدل التفاعل



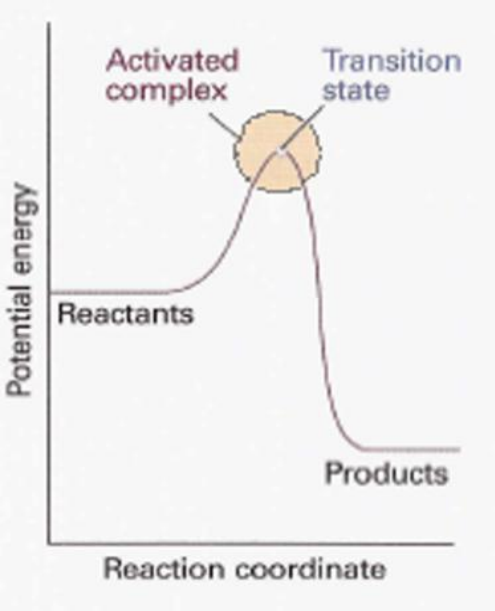
لكى يتم التفاعل الكيميائى لابد أن يكون للجزيئات طاقة حركة عالية تسمح بحدوث تصادمات بين الجزيئات مع بعضها لتكوين «متراكب نشط» يتفكك بعد ذلك الى النواتج.



فى معظم التفاعلات الكيميائية كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما ازدادت سرعة التفاعل و ذلك بسبب زيادة عدد الجزيئات التى تملك طاقة التنشيط اللازمة كى يتم التفاعل.

طاقة التنشيط (Ea):هى .....

وحدة طاقة التنشيط .....



المتراكب النشط

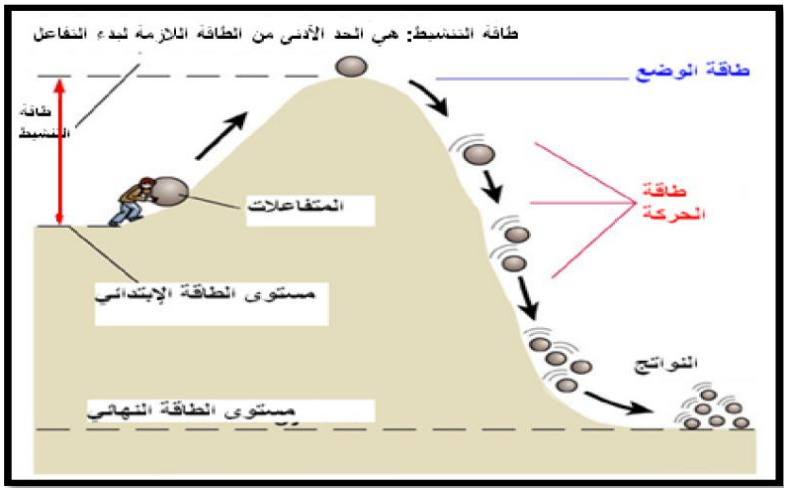
*حالة انتقالية (بين المتفاعلات و النواتج).

*تتميز:

**ارتفاع طاقة التنشيط

** عدم الثبات

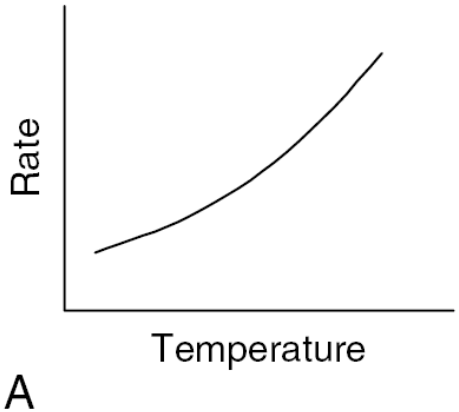
** سرعة التحول الى النواتج النهائية.



كلما كانت قيمة طاقة التنشيط (Ea) كبيرة كان التفاعل بطيء و العكس صحيح

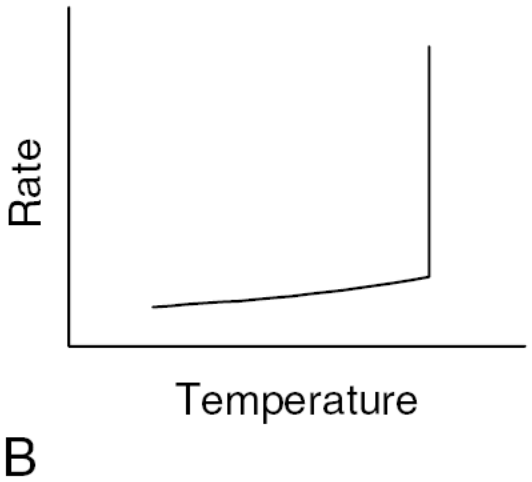
التغير فى معدل التفاعل مع التغير فى درجة الحرارة

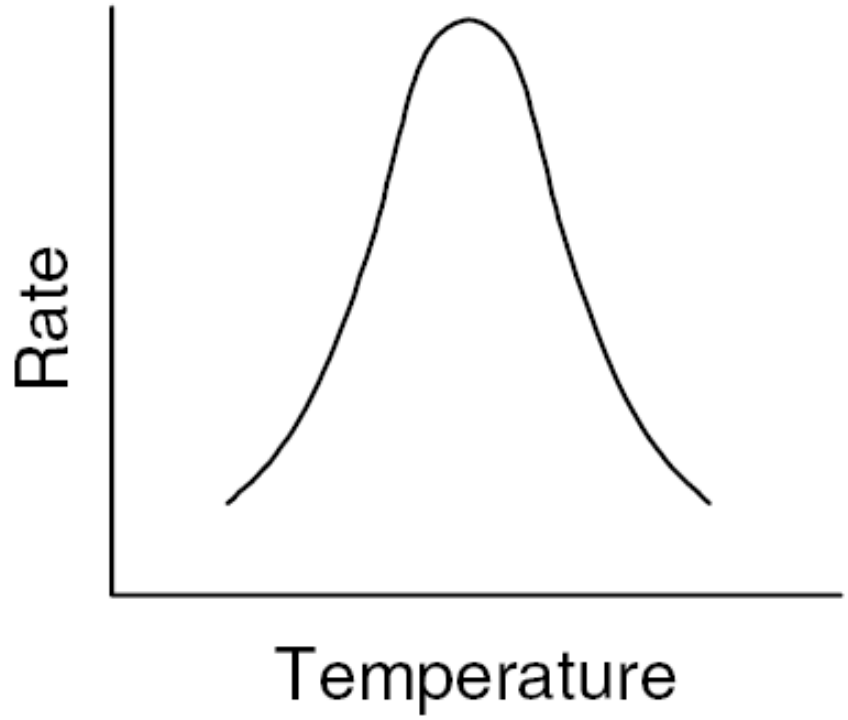
توجد 3 حالات رئيسية للعلاقة بين معدل التفاعل و درجة الحرارة



(1) **الحالة الأولى**: يزداد معدل التفاعل بزيادة درجة الحرارة طبقا لعلاقة أسية و توجد هذة الحالة فى معظم التفاعلات الكيميائية.

(2) **الحالة الثانية**: فى حالة التفاعلات القابلة للإنفجار. عندما تكون درجة الحرارة اقل من حد الانفجار فان المعدل لا يتاثر بدرجة كبيرة بزيادة درجة الحرارة و لكن عند الوصول الى درجة الحرارة المناسبة للانفجار فان معدل التفاعل يزداد بسرعة شديدة.





C

(3) **الحالة الثالثة**: فـــــى حالـــــة تفــاعلات الأنظمــة البيولوجيــة و التفاعلات المحفزة بالانزيمات فان زيـادة درجـة الحـرارة تـؤدى الـى زيـادة معـدل التفاعـل الـى اقصـى قيمـة، بعـد ذلـك فـان زيـادة درجـة الحرارة تؤدى الى نقص المعدل.

السـبب فــى ذلـك تغيـر التركيـب الكيميائى للأنظمـة البيولوجيـة عند رفع درجة الحرارة.

معادلة ارهينيس Arrhenius Equation

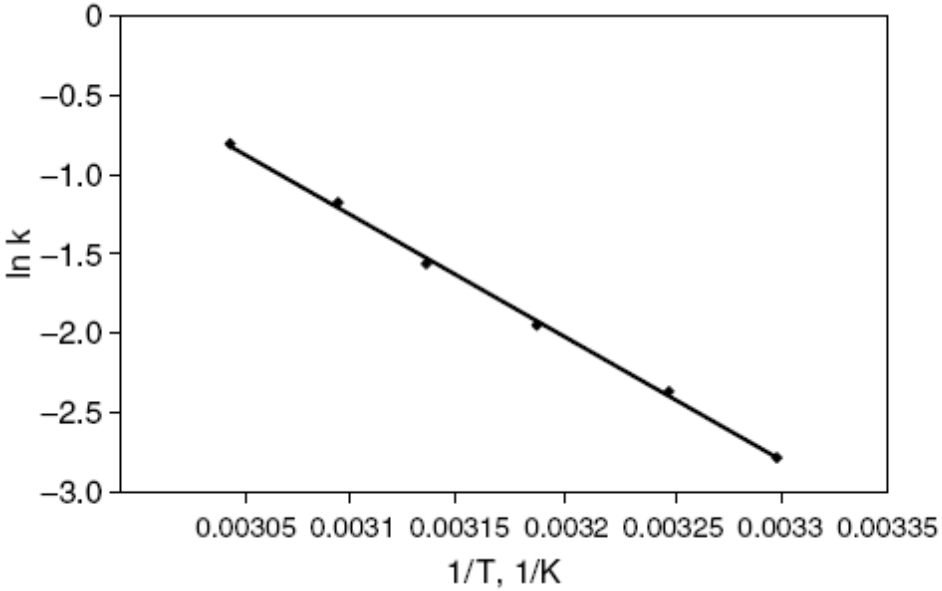
هذة المعادلة تربط بين طاقة التنشيط للتفاعل و ثابت سرعة التفاعل

$$k = Ae^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

حيث **R** الثابت العام للغازات و **A** معامل التردد للتصادمات التى تحدث بين المتفاعلات.

يمكن تعيين قيمة طاقة التنشيط بيانيا برسم علاقة بيانية بين ln k و 1/T:

$$\boxed{\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A}$$



$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

يمكن تعيين قيمة طاقة التنشيط بيانيا برسم علاقة بيانية بين ln k و 1/T.

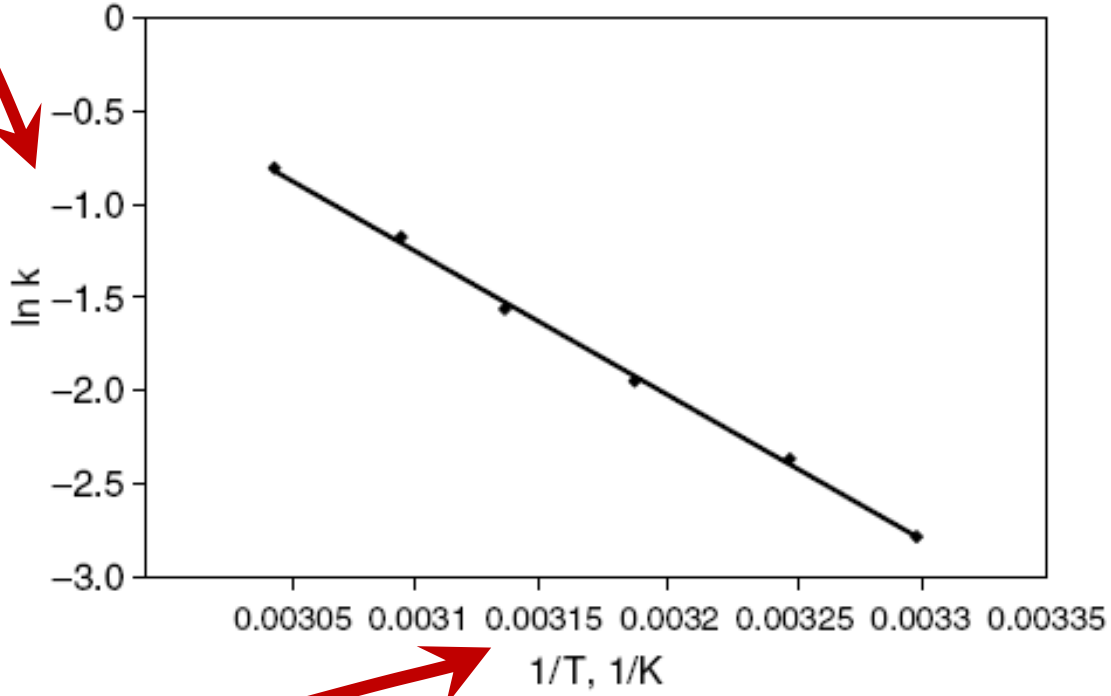
من الرسم البيانى:

الميل = ...

الجزء المقطوع من المحور الرأسى = ...

يتم تكرار نفس التجربة عند درجات حرارة مختلفة مع تعيين قيمة ثابت سرعة التفاعل المقابل لكل درجة حرارة

T	k	1/T	lnk
T_1	k_1	$1/T_1$	$\ln k_1$
T_2	k_2	$1/T_2$	$\ln k_2$
T_3	k_3	$1/T_3$	$\ln k_3$
T_4	k_4	$1/T_4$	$\ln k_4$
T_5	k_5	$1/T_5$	$\ln k_5$
T_6	k_6	$1/T_6$	$\ln k_6$



يمكن تعيين قيمة طاقة التنشيط **حسابيا** بمعلومية قيمتين لثابت سرعة التفاعل عند درجتى حرارة مختلفتين ثم التعويض فى العلاقة التالية:

$\mathbf{k_1, T_1}$ ⇒ $$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$\mathbf{k_2, T_2}$ ⇒ $$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left(\ln A - \frac{E_a}{RT_1}\right) - \left(\ln A - \frac{E_a}{RT_2}\right)$$

⇓

$$\boxed{\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}}$$

Determination of Order of Reaction (n) تعيين رتبة التفاعل

رتبة التفاعل: مجموع أسس تركيز جميع المكونات المؤثرة على سرعة التفاعل. لذا فإنه بالإضافة إلى التفاعلات العادية التي تكون رتبتها أعداداً صحيحة هناك تفاعلات يمكن أن تكون رتبتها قيمة كسرية وهذا يتضح من **النتائج العملية**.

يتم تعيين رتبة التفاعل عمليا بعدة طرق:

(1) طريقة التكامل

(2) طريقة نصف العمر

(3) الطريقة التفاضلية

(4) الطريقة البيانية

(5) طريقة الفصل

جميع طرق تعيين رتبة التفاعل تعتمد على متابعة التفاعل عمليا و تحديد التركيزات التى تتغير مع الزمن (التركيز الابتدائى – تركيز المتفاعلات – تركيز النواتج).

طرق تعيين رتبة التفاعل هى طرق تعتمد على نتائج عملية.

(1) طريقة التكامل

فى هذة الطريقة يتم تتبع التفاعل و تعيين قيم: $a, \quad a - x, \quad x$

من هذة القيم يتم تعيين قيم ثابت سرعة التفاعل طبقا لمعادلات الرتب المختلفة:

ثابت سرعة الرتبة الأولى k_1 $\qquad k_1 = \ldots\ldots\ldots\ldots$

ثابت سرعة الرتبة الثانية k_2 $\qquad k_2 = \ldots\ldots\ldots\ldots$

ثابت سرعة الرتبة الثالثة k_3 $\qquad k_3 = \ldots\ldots\ldots\ldots$

ثابت سرعة الرتبة الصفرية k_0 $\qquad k_0 = \ldots\ldots\ldots\ldots$

Reaction	Order	Differential equation	Integral equation
$\underset{(a)}{A} \xrightarrow{k}$ Product	0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$
$\underset{(a)}{A} \xrightarrow{k}$ Product	1/2	$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^{1/2}$	$k = \frac{2}{t}\,[a^{1/2} - (a - x^{1/2}]$
$\underset{(a)}{A} \xrightarrow{k}$ Product	1	$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$	$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$
$\underset{(a)}{A} \xrightarrow{k}$ Product	3/2	$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^{3/2}$	$k = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}}\right)$
$\underset{(a)}{A} + \underset{(a)}{B} \xrightarrow{k}$ Product	2	$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2$	$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}\right)$

Reaction	Order	Differential equation	Integral equation
$\underset{\text{Autocatalytic}}{A + B} \xrightarrow{k}$ Product	2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(c+x)$	$k = \frac{2.303}{t(a+c)} \log \frac{a(c+x)}{c(a-x)}$
$\underset{(a)}{A} + \underset{(a)}{B} + \underset{(a)}{C} \xrightarrow{k}$ Product	3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right)$
$\underset{(a)}{A} + \underset{(b)}{B} + \underset{(c)}{C} \xrightarrow{k}$ Product	3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$	$k = \frac{2.303}{t(a-b)(b-c)(c-a)} \left(b-c) \log \frac{a}{(a-x)} + (c-a) \log \frac{b}{(b-x)} + (a-b) \log \frac{c}{(c-x)} \right)$

طريقة التكامل (1)

a, a – x, x → **k**

* يتم استكمال حساب القيم الواردة فى الجدول طبقا لقيم التركيزات التى تم الحصول عليها عمليا:

time	a-x	x	k_1 = ……	k_2= ……	k_3= ……
t_1	$(a-X)_1$	X_1	k_1 at t_1	k_2 at t_1	k_3 at t_1
t_2	$(a-X)_2$	X_2	k_1 at t_2	k_2 at t_2	k_3 at t_2
t_3	$(a-X)_3$	X_3	……	……	……
t_4	$(a-X)_4$	X_4	……	……	k_3 at t_4
t_5	$(a-X)_5$	X_5	……	……	……
t_6	$(a-X)_6$	X_6	……	k_2 at t_6	……
t_7	$(a-X)_7$	X_7	……	……	……
t_8	$(a-X)_8$	X_8	……	……	k_3 at t_8
t_9	$(a-X)_9$	X_9	k_1 at t_9	……	……
t_{10}	$(a-X)_{10}$	X_{10}	k_1 at t_{10}	k_2 at t_{10}	……

(1) طريقة التكامل

* يتم المقارنة «عموديا» بين قيم ثوابت السرعة المختلفة.

* العمود الذى يعطى قيم متشابهة لثابت السرعة فذلك يدل على المعادلة الصحيحة و بذلك يتم تعيين رتبة التفاعل.

time	a-x	x	k_1 = ……	k_2= ……	k_3= ……
t_1	$(a-X)_1$	X_1	k_1 at t_1	k_2 at t_1	k_3 at t_1
t_2	$(a-X)_2$	X_2	k_1 at t_2	k_2 at t_2	k_3 at t_2
… … … …	… … … …	… … … …	… … … …	… … … …	… … … …
t_{10}	$(a-X)_{10}$	X_{10}	k_1 at t_{10}	k_2 at t_{10}	k_3 at t_{10}

(1) طريقة التكامل

مثال

عند تطبيق طريقة التكامل لتعيين رتبة التفاعل تم الحصول على النتائج التالي:

time	a-x	x	k_1 = ……	k_2= ……	k_3= ……
t_1	$(a-X)_1$	X_1	0.001	0.01	0.02
t_2	$(a-X)_2$	X_2	0.02	0.01	0.002
t_3	$(a-X)_3$	X_3	0.04	0.011	0.015
t_4	$(a-X)_4$	X_4	0.005	0.0099	0.03
t_5	$(a-X)_5$	X_5	0.035	0.01	0.025
t_6	$(a-X)_6$	X_6	0.06	0.01	0.05

ما هى رتبة التفاعل؟

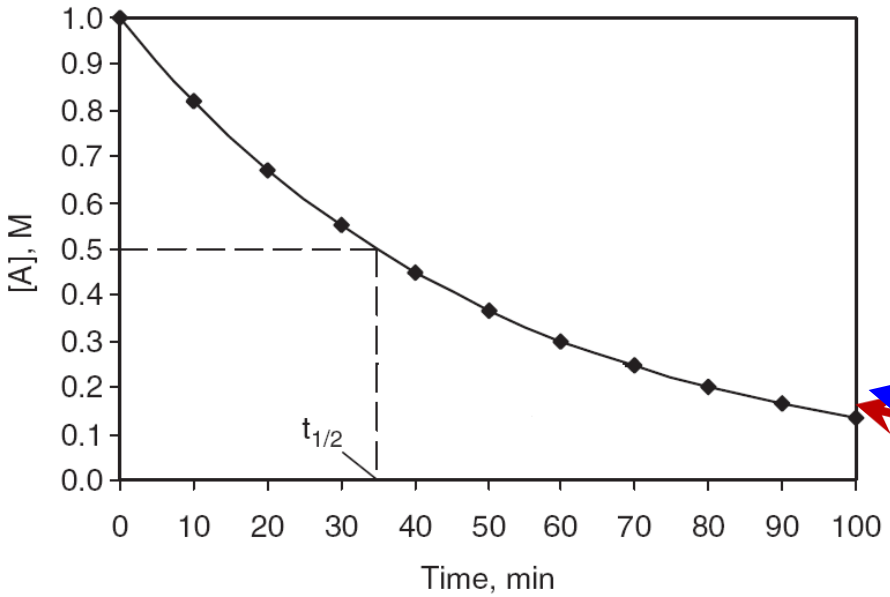
(2) طريقة نصف العمر

العلاقة العامة بين التركيز الأبتدائى و فترة نصف العمر:

$$t_{1/2} \propto 1/(a^{n-1})$$

لتطبيق هذة الطريقة يتم اتباع الخطوات التالية:

* اجراء التفاعل مرتين باستخدام تركيزات ابتدائية مختلفة (a_1 , a_2).
* رسم العلاقة البيانية الموضحة للتغير فى تركيز المتفاعلات و الزمن فى حالة كلا من التركيزين الابتدائين (a_1 , a_2).



* تعيين قيمة فترة نصف العمر من العلاقة البيانية فى حالة كلا من التركيزين الابتدائيين (a_1 , a_2).

(2) طريقة نصف العمر

العلاقة بين قيم التركيزات الأبتدائية $\{a_1 , a_2\}$ و قيم فترة نصف العمر المقابلة $\{(t_{1/2})_1 , (t_{1/2})_2\}$:

$$(t_{1/2})_1 \propto \frac{1}{(a_1)^{n-1}} \quad \text{and} \quad (t_{1/2})_2 \propto \frac{1}{(a_2)^{n-1}}$$

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

$$\log\left(\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}\right) = (n-1)\log\left(\frac{a_2}{a_1}\right)$$

يتم تعيين قيمة رتبة التفاعل n من هذة المعادلة

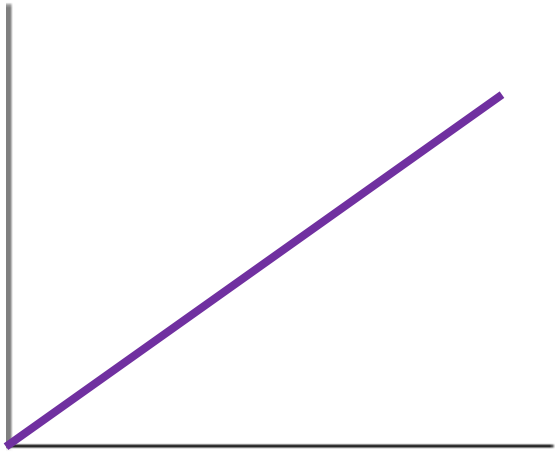
(2) طريقة نصف العمر

$$\log\left(\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}\right) = (n-1)\log\left(\frac{a_2}{a_1}\right)$$

يمكن تعيين رتبة التفاعل من خلال رسم العلاقة البيانية بين:

log(a2/a1) مع **log(t1/t2)**

ويكون ميل الخط الناتج يساوى **(n-1)**



كى يتم تطبيق العلاقة البيانية لابد من اجراء التجربة بعدة تركيزات ابتدائية و ذلك للحصول على عدة نقاط للرسم البيانى.

(3) الطريقة التفاضلية (طريقة فانت هوف)

$$nA \rightarrow \text{Product}$$

معدل التفاعل عند استخدام قيمتين للتركيز الأبتدائى c_1 , c_2

$$\text{Rate}_1 = -\frac{dc_1}{dt} = kc_1^n$$

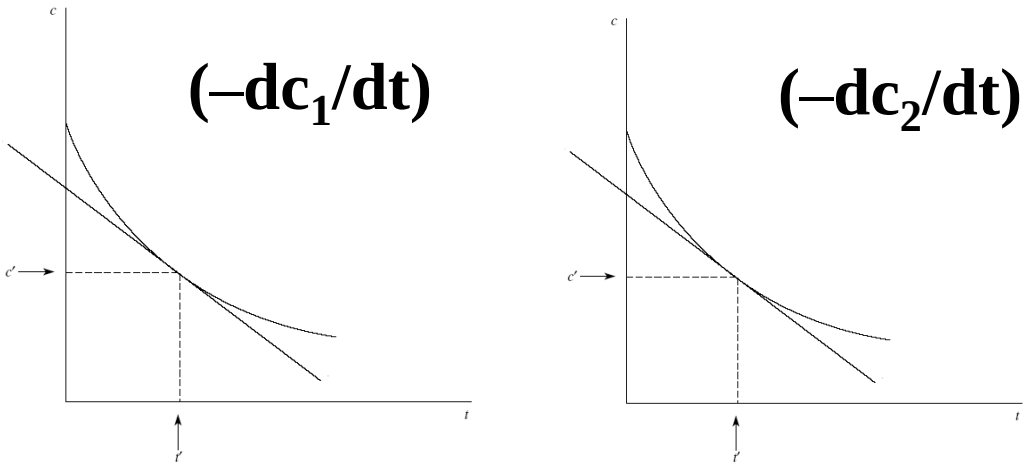
$$\text{Rate}_2 = -\frac{dc_2}{dt} = kc_2^n$$

لتطبيق هذة الطريقة يتم اتباع الخطوات التالية:

* اجراء التفاعل مرتين باستخدام تركيزات ابتدائية مختلفة (c_1 , c_2).
* رسم العلاقات البيانية للتغير فى تركيز المتفاعلات و الزمن فى حالة كلا من التركيزين الابتدائين (c_1 , c_2).

(3) الطريقة التفاضلية (طريقة فانت هوف)

* من الرسم البياني يتم تعيين معدل التفاعل عند نفس الزمن فى التجربتين:



* بمعلومية قيم التركيزات الأبتدائية $\{c_1 , c_2\}$
وقيم معدل التفاعل فى كل حالة
$\{(-dc_1/dt) , (-dc_2/dt)\}$

$$\frac{\text{Rate}_1}{\text{Rate}_2} = \frac{(-dc_1/dt)}{(-dc_2/dt)} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n$$

$$n = \frac{\log(\text{Rate}_1) - \log(\text{Rate}_2)}{\log c_1 - \log c_2}$$

* يتم تعيين رتبة التفاعل من هذة المعادلة

(3) الطريقة التفاضلية (طريقة فانت هوف)

**طريقة المعادلة التفاضلية يمكن تطبيقها بطرق اخرى:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \Rightarrow -\log\left(\frac{dc}{dt}\right) = \log k + n \log c$$

او

$$dx/dt = k_n (a-x)^n \Rightarrow \log dx/dt = \log k_n + n \log(a-x)$$

***log (rate)** versus **log [c]**:

الجزء المقطوع = **log k**

الميل = **n**

***log dx/dt** against **log(a-x)**:

الجزء المقطوع = ...

الميل = ...

(4) الطريقة البيانية

*الصيغة العامة لمعدل التفاعل:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

*بالتكامل (ماعدا الرتبة الأولى)

مع مراعاة ان { $[A]_0=a$ and $[A]=(a-x)$ }:

$$\boxed{\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{\,n-1}} = (n-1)kt}$$

تطبيق هذة الطريقة يتم من خلال تتبع التفاعل الكيميائى و تعيين قيم تركيز المتفاعل خلال الفترات الزمنية المختلفة [A]أو (a-x)

(4) الطريقة البيانية

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{\,n-1}} = (n-1)kt$$

فى حالة تفاعلات الرتبة الثانية (n = 2)

فان المعادلة تصبح: $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$

العلاقة البيانية بين $1/[A]$ و الزمن تكون خطية

فى حالة تفاعلات الرتبة الثانية (n = 3)

فان المعادلة تصبح: $1/[A]^2 - 1/[A]_0^{\,2} = 2kt$

العلاقة البيانية بين $1/[A]^2$ و الزمن تكون خطية

فى حالة تفاعلات الرتبة الثانية (n = 0)

فان المعادلة تصبح: $[A] - [A]_0 = -kt$

العلاقة البيانية بين $[A]$ و الزمن تكون خطية

(4) الطريقة البيانية

لتعيين رتبة التفاعل بهذة الطريقة يتم رسم العلاقات البيانية التالية:

(1) **1/[A]** versus **time**

(2) **1/[A]^2** versus **time**

(3) **[A]** versus **time**

من خلال الرسم البيانى الذى يعطى **خط مستقيم** يتم تحديد رتبة التفاعل

(5) طريقة الفصل

*اذا كان التفاعل يتضمن عدة متفاعلات فانه من الضرورى فصل تأثير كل متفاعل على معدل التفاعل.

*عند استخدام تركيز عالى من احد المتفاعلات (مقارنة بباقى المتفاعلات) فان هذا التركيز لن يؤثر على معدل التفاعل.

$$A + B + C \rightarrow P$$

* لتحديد رتبة التفاعل الناتجة من مشاركة كل متفاعل يتم اجراء التفاعل عدة مرات و فى كل مرة يكون تركيز احد المتفاعلات (المراد تعيين الرتبة المعتمدة عليه) اقل كثيرا من باقى المتفاعلات و يتم تعيين الرتبة بطريقة من الطرق السابقة.

** الرتبة الكلية للتفاعل = مجموع الرتب الجزيئية لكل المتفاعلات **

بفرض ان الرتب الجزيئية للمتفاعلات **A, B and C** هى **α, β and γ** بالترتيب:

$$n = \alpha + \beta + \gamma$$

طرق تعيين رتبة التفاعل (n)

(1) طريقة التكامل

(2) طريقة نصف العمر

(3) الطريقة التفاضلية

(4) الطريقة البيانية

(5) طريقة الفصل

https://staffsites.sohag-univ.edu.eg/lobna.nassr