وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جـــــــــامعة تكريـــــــت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الحركية

المرحلة الثالثة

المحاضرة (6)

أ.م.د. عطاالله برجس دخيل

Atallah.b@tu.edu.com

2024

$$\ln \frac{A_0}{\frac{A_0}{2}} = kt \rightarrow ln \frac{2A_0}{A} = kt \ \therefore ln2 = kt_{1/2}$$

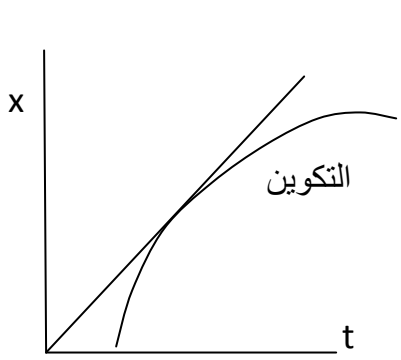
$$0.693 = kt_{1/2} \ \rightarrow t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

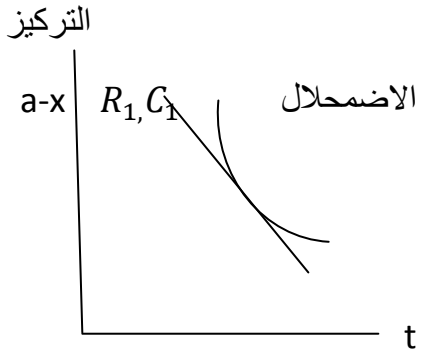
٣ - الطريقة التفاضلية

$$R = KC^n$$

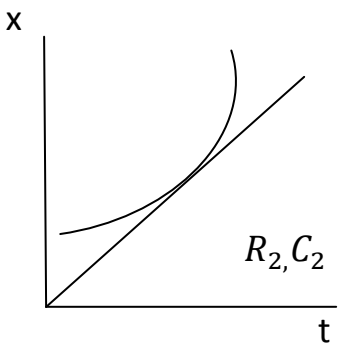
من خلال هذا القانون اذا كانت Rمعروفة و C معروفة نستطيع من خلال التجزئة معرفة x,a-x,t وتسمى ايضا طريقة السرع الاولية

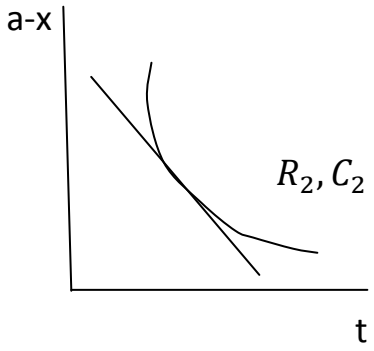
T	a-x	x
t_1	a-x_1	x_1
t_2	a-x_2	x_2
t_3	a-x_3	x_3





حيث تحسب سرعة التفاعل عند نقطة معينة حيث نختار نقطة على المستقيم يكون زمنها قليل جدا حيث ان ميل الخط المستقيم يحدد سرعة التفاعل R . وتكرر العملية والذي يتغير فقط التركيز والمنحني نوعا ما يتغير





والسبب هو كلما يزداد الزمن يزداد التركيز للمادة الناتجة ويكون تعقيد في المادة الناتجة ولا تعطي الزمن الصحيح المضبوط .

وبتعويض القيم اعلاه في المعادلة

R	C
K_1	C_1
K_2	C_2
K_3	C_3

$$R_1 = \mathrm{K_n C_1^n} \dots\dots\dots (1)$$

$$\mathrm{R_2 = K_n C_2^n} \dots\dots\dots (2)$$

(2)على معادلة (1) وبقسمه معادلة ثوابت $= k_n$,n

$$\frac{R_1}{\mathrm{R_2}} = \frac{\mathrm{K_n C_1^n}}{\mathrm{K_n C_2^n}}$$

$$\frac{R_1}{\mathrm{R_2}} = \frac{\mathrm{C_1^n}}{\mathrm{C_2^n}} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^{\mathrm{n}}$$

$$\log\frac{R_1}{\mathrm{R_2}} = \log\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^{\mathrm{n}} = n\log\frac{C_1}{C_2}$$

$$n = \frac{\log\frac{R_1}{\mathrm{R_2}}}{\log\frac{C_1}{C_2}}$$

٤- طريقة العزل Isolation method

وتستخدم هذه الطريقة عندما تكون المواد الداخلة في التفاعل متعددة وكما يلي

$$\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow product$$

حيث ان α, β, γ = عدد المولات

بحيث قانون السرعة للتفاعل هو

$$R = \mathrm{K_n} C^n$$

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

α = درجة التفاعل بالنسبة للمادة [A]

β= درجة التفاعل بالنسبة للمادة [B]

γ = درجة التفاعل بالنسبة للمادة [C]

لكن درجة التفاعل للرتبة n

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

١- استخراج (α) بواسطة جعل تراكيز كل من B,C عالي بالمقارنة مع A

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

$$\mathrm{R} = K_{\mathrm{n}}^{-} [A]^{\alpha}$$

$$K_{\mathrm{n}}^{-} = K_n [B]^{\beta} [C]^{\gamma}$$

٢- استخراج (β)وذلك بجعل تراكيز كل من A,C عالي بالنسبة ل B

$$\mathrm{R} = k_n^{=} [B]^{\beta}$$

٣- استخراج (γ)وذلك بجعل تراكيز كل من A,B عالي بالنسبة ل C

$$R = K_n^{\equiv} [C]^{\gamma}$$

مثل تجربة

$$Cr^{+3} + EDTA \rightarrow Complex$$

$$R = k[Cr^{+3}]^{\alpha}[EDTA]^{b}[H]^{c}$$

$$R = k^{-}[Cr^{+3}]^{a}$$

$$R = k[EDTA]^{b}[H]^{c}$$

مثال \برهن على ان الوقت اللازم لاتمام 99.9% لتفاعل ذو مرتبة احادية تساوي عشر امثال الوقت اللازم لاتمام نصف التفاعل ، عمر النصف $(t_{0.5})$ ؟

الحل

الوقت اللازم لاتمام 99.9 % هو t_2

$$t_1 = \frac{2.303}{k}\log\frac{a}{a-x}$$

$$t_1 = \frac{2.303}{k}\log\frac{100}{100-99.9}$$

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k_1}$$

ثابت السرعة ثابت بقسمه t على $t_{0.5}$ نحصل على

$$\frac{t}{t_{0.5}} = \frac{\frac{0.693}{k_1}\log 1000}{\frac{0.693}{k_1}}$$

$$\frac{t}{t_{0.5}} = \frac{10}{1}$$

$$t_1 = 10t_{0.5}$$

$$Q = \ln A$$

ثابت = A

$$\ln K_1 = \frac{-\mathrm{E}}{\mathrm{RT}} + \ln \mathrm{A} \ldots\ldots\ldots (1)$$

$$\ln \mathrm{K} - \ln \mathrm{A} = \frac{-\mathrm{E}}{\mathrm{RT}}$$

$$\ln \frac{K}{A} = \mathrm{e}^{-\mathrm{E}/\mathrm{RT}}$$

معادل الهينوس $K = Ae^{-E/RT}$

بحساب طاقة التنشيط للتفاعل في هذه المعادلة

١- في حال توفر قيمتان لكل من T,K اي ان

K	t
K_1	t_1
K_2	t_2

وبالتعويض في معادلة (1)

$$\ln K_1 = \frac{-E}{RT_1} + \ln A \ldots\ldots\ldots (2)$$

بالطرح

$$\pm \ln K_2 = \pm \frac{E}{RT_2} \pm \ln A$$

$$\ln \mathrm{k_1} \ln \mathrm{K_2} = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT_2}} - \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT_1}}$$

$$\ln \frac{\mathrm{K_1}}{\mathrm{K_2}} = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R}} [\frac{1}{\mathrm{T_2}} - \frac{1}{\mathrm{T_1}}]$$

$$\ln \frac{\mathrm{k_1}}{\mathrm{k_2}} = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R}} [\frac{T_1 - T_2}{T_1 * T_2}]$$

Tبالمطلقة وليس بالمئوية . ويمكن ان تكتب المعادلة بالشكل

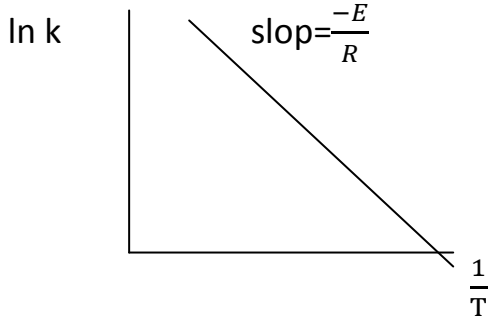
$$\ln \frac{\mathrm{K_1}}{\mathrm{K_2}} = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R}} [\frac{T_2 - T_1}{T_1 * T_2}]$$

في حالة توفير قيم عدة لكل من T,K اي من المعادلة السابقة

$$\ln K = \frac{-\mathrm{E}}{\mathrm{RT}} + \ln \mathrm{A}$$

T	K
T_1	K_1
T_2	K_2
T_3	K_3

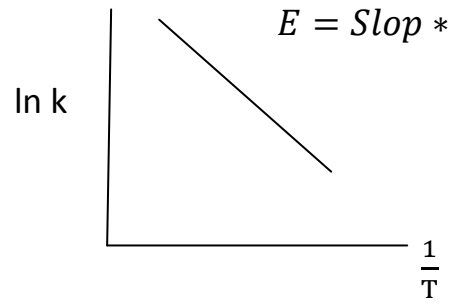
وبرسم العلاقة بين $\ln k$,$\frac{1}{\mathrm{T}}$



$$\frac{-\mathrm{E}}{\mathrm{R}} = -Slop \ \rightarrow E = Slop\ R = {}^{cm}/_{mol}\ or\ {}^{s}/_{mol}$$

$$\ln \mathrm{k} = \frac{-\mathrm{E}}{2.303\mathrm{RT}} + \log A$$

$$E = Slop * 2.303\ R$$



مثال / احسب طاقة التنشيط لتفاعل كيميائي يتضاعف فيه ثابت السرعة عندما يتغير فيه درجة الحرارة من 300k الى 310 k

300k	310k
T_1	T_2
K_1	$2k_1 = k_2$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 * T_2}\right]$$

$$\ln \frac{2K_1}{K_1} = \frac{E}{8.314}\left[\frac{310 - 300}{310 * 300}\right]$$

$$\ln 2 = 2.303 \log 2$$

$$E = 6328.9\ {}^{J}/_{mol}$$

ملاحظة / يجب الانتباه الى الوحدات

ملاحظة / يجب الانتباه الى تباين الوحدات فاذا كانت E بالكيلو جول B بالجول يجب تحويل E الى الجول