وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي-سكيكدة
قسم الفيزياء و الكيمياء

# مطبوعة دروس

# المبادئ الأساسية للكيمياء الحركية

موجهة للطلبة المدرسة العليا للأساتذة السنة الثانية تربية تكنولوجية و فيزياء

من انجاز الاستاذ: بن جفال حسان

من الجميل ان تكون **باحث** في الكيمياء لكن

من الاروع ان تكون **مدرسا" لمبادئها**

## فهرس المحتويات


| | |
|---|---|
| المقدمة العامة | 03 |
| **الفصل الأول (مفاهيم أسا سية)** | |
| 1.I. مــقدمة | 06 |
| 2.I. التفاعل الكيميائي | 06 |
| 3.I. سرعة التفاعل | 09 |
| 4.I. زمن نصف التفاعل | 10 |
| 5.I. كمية المادة | 11 |
| 6.I. العوامل المؤثرة على التفاعلات الكيميائية | 11 |
| 7.I. قانون فعل الكتلة قانون الاتزان | 12 |
| 8.I. مبدأ لوشـاتلييه | 15 |
| **الــفصل الثاني (الطرق الفيزيو كيميائية للدارسة حركية التفاعل)** | |
| 1.II. مقدمة | 18 |
| 2.II. الطرق الكيميائية | 18 |
| أ. طريقة المعايرات الكيميائية الحجمية | 18 |
| ب. الكروماتوغرافيا الورقية | 19 |
| 3.II. الطرق الفيزيائية | 19 |
| أ. طريقة قياس الضغط | 20 |
| ب. طريقة قياس الناقلية الكهربائية | 21 |
| ج. الطريقة مطيافية المجال المرئي و الفوق بنفسجي | 22 |
| د. طريقةاستقطاب الضوء | 24 |
| ه. طريقةقياس درجة الحموضة | 24 |
| **الفصل الثالث (السرعة و رتب التفاعل)** | |
| 1.III المقدمة | 26 |
| 2. III رتبة التفاعـل | 27 |
| أ. تفاعل من الرتبة المعدومة | 27 |

| | |
|---|---|
| ب. تفاعل من الرتبة= ½ | 27 |
| ج. تفاعل من الرتبة ½- | 27 |
| د. تفاعل من الرتبةالاولى | 28 |
| ه. تفاعل من الرتبة الثانية | 29 |
| III .3. طـرق تـعيين رتبة التفاعل | 30 |
| أ. طـريـقة رسم البيان | 31 |
| ب. طريقة حساب ثابت السرعة | 31 |
| ج. طريقة زمن نصف التفاعـل | 31 |
| د. طريقة التثبيـث (تثبيت تراكيز المتفاعلات) | 32 |
| ه. طريـقة Van't Hoff | 32 |
| و. طريقة استبعاد أوسنوالد . | 33 |
| III .4 . ظاهرة انحلال الرتبة | 33 |
| الــفصل الرابع (نظريات التي تشرح حركية التفاعلات ) | |
| IV.1. المقدمة | 36 |
| IV.2 نـظرية التصادم | 36 |
| IV.3 نـظرية المعقد امنـشط | 39 |
| IV.4. قانون أرينوس: Arrhenius | 41 |
| أ. مفهوم طاقة التنشيط | 42 |
| ب. ايجاد طاقة التنشيط بيانيا | 42 |
| ج. ايجاد طاقة التنشيط حسلبيا | 43 |
| الــفصل الخامس (انواع التفاعلات الكيميائية) | |
| V.1. مقدمة | 45 |
| V.2. تصنيف التفاعلات حسب سرعة التفاعل | 45 |
| V.3. تصنيف التفاعلات حسب الطبيعة الحرارية | 46 |
| V.4. تصنيف التفاعلات حسب اتجاه التفاعل | 48 |
| V.5 حركية التفاعـلات الـعكـوسـة | 48 |

| | |
|---|---|
| 6.V حركية التفاعلات المتوازيــة | 53 |
| أ. التفاعلات التوأمــة | 53 |
| ب. التفاعلات التنافسيــة | 55 |
| 7.V. التفاعلات المتتالية | 55 |
| الفصل السادس (تحفيز التفاعلات الكيميائية) | |
| 1.VI. التحيفــز وخواص | 60 |
| 2.VI.قانون السرعة للتفاعل المحفز | 61 |
| 3.VI. التحفز المتجانس | 61 |
| 4.VI. التحفز غير المتجانس | 64 |
| 5.VI. أنواع المواد المحفزة | 66 |
| 6.VI. تحفيز بواسطة المحفزات الضوئي | 68 |
| 7.VI. الحفز الأنزيمي | 69 |
| الفصل السابع (الادمصاص -الامتزاز) | |
| 1.VII. مقدمة | 72 |
| 2.VII. تعريف الإدمصاص | 72 |
| 3. VII. الفرق بين مصطلح الإدمصاص ومصطلح الإمتصاص | 73 |
| 4.VII. نشأة ظاهرة الإدمصاص | 73 |
| 5.VII. أنواع الإدمصاص | 73 |
| 6.VII. العوامل المؤثرة على ظاهرة الإدمصاص | 75 |
| 7.VII. إيزوثرمي الإدمصاص | 75 |
| 8.VII. عيوب كل من نظريتي Langmuir و B.E.T | 81 |
| 9.VII. تعيين السطح النوعي للصلب | 81 |
| المراجع | 83 |

## المقدمة العامة

تعد الكيمياء الحركية من أهم فروع الكيمياء، و التي تهتم بمتابعة تطور التفاعلات الكيميائية مع الزمن، وكذلك التحولات التي تطرأ عليها فإننا ندرك جيدا مدى أهمية هذا العلم في حياتنا و حياة الكائنات الحية، فالدواء الذي نتناوله في كثير من الأحيان يحوي عددا من المواد الكيميائية ، و من المفيد جدا لنا أن نعرف كيف يؤثر و متى يبدأ تأثيره داخل أجسامنا ، و قد تجنبنا معرفة ذلك كثيرا من المخاطر و الأعراض التي قد تنجر عن استعمال هذا الدواء. و قد أصبحت التكنولوجيا الكيميائية من النشاطات الأساسية "الغذائية ، الصيدلية، البتروكيميائية...." و بالرغم من أهمية الكيمياء الحركية في جميع من الصناعات ، إلا أننا نلمس بوضوح غيابها في التعليم الثانوي و الدراسات الجامعية في بلادنا و حتى في شعب الكيمياء و الكيمياء الحيوية لا يعطونها الأهمية اللازمة ، مما يعيق عملية الحصول على المبادئ المطلوبة من أجل تكوين مناسب. كل هذا يجعل الطالب يعرض و ينأى عن الكيمياء الحركية و لا يفكر أبدا بالخوض فيها ، ليس هذا فقط بل أن نقص الوسائل و أدوات العمل في المخابر تجعلنا عاجزين عن شد انتباه الطالب ، فلا يزيد ذلك الا من عدم اهتمامه بالمادة ، فلهذا قمنا بهذا العمل المتواضع في الحركية الكيميائية بهدف التعريف بها و لتسهيل عملية فهم الطلبة للضواهر الكيميائية المتعلقة بالآلية و السرعة و كذلك طاقة التفاعلات، حيث تتكون هذه المطبوعة من سبعة فصول أساسية:

- يضم الفصل الأول المفاهيم الاساسية، و الذي سنقدم فيه شرح مبسط لبعض المفاهيم و المقادير الفيزيائية نذكر من بينها: التفاعل الكيميائي سرعته، زمن نصف التفاعل، كمية المادة، العوامل المؤثرة على التفاعلات الكيميائية، قانون فعل الكتلة قانون الاتزان بالاضافة لمبدأ لوشاتلييه.
- يخصص الفصل الثاني لعرض مختلف الطرق الفيزيائية و الكيميائية المستعملة في دراسة حركية التفاعلات الكيميائية بالإضافة للقوانين و المباديء التي تربط مبدأ عمل هذه الطرق و تغير كمية

المتفاعلات و النواتج مع الزمن نذكر من بينها : المعايرات الكيميائية الحجمية، الكروماتوغرافيا الورقية، طريقة قياس الضغط، الطريقة مطيافية المجال المرئي و الفوق بنفسجي.....الخ.

- أما الفصل الثالث فقد تطرقنا فيه لعلاقة السرعة التفاعل بمختلف رتبه المعروفة الرتبة المعدومة، الرتبةالاولى و الرتبة الثانية و النادرة (الرتبة ½ ، الرتبة ½-) بالإضافة إلى مختلف طرق تعيين رتبة التفاعل و في نهاية هذا المحور عالجنا ظاهرة إنحلال الرتبة.
- في الفصل الرابع تطرقنا لمختلف نظريات التي توطر حركية و آلية التفاعلات الكيميائية مثل : نظرية التصادم و نظرية المعقد المنشط، بالإضافة لقانون أرينوس و الذي من خلاله نقوم بدراسة طاقة التنشيط و كيفية إيجادها بيانيا و حسابيا.
- تم تخصيص الفصل الخامس لعرض مختلف انواع التفاعلات بما فيها البسيطة، المركبة و المعقدة بالإضافة إلى دراسة آليتها و حركيتها نذكر من بين هذه التفاعلات ( العكوسة، المتتالية، التنافسية و التوئمية)
- في الفصل السادس سنتطرق لظاهرة التحفيز بنوعيها المتجانس و الغير متجانس، بالإضافة لأنواع عمليات التحفيز و المحفزات المستعملة فيها.
- يخصص الفصل الأخير لدراسة ظاهرة الإدمصاص

# الفصل الاول:

# مفاهيم أ سا سية

1.I. مــقدمة

2.I. التفاعل الكيميائي

3.I. سرعة التفاعل

4.I. زمن نصف التفاعل

5.I. كمية المادة

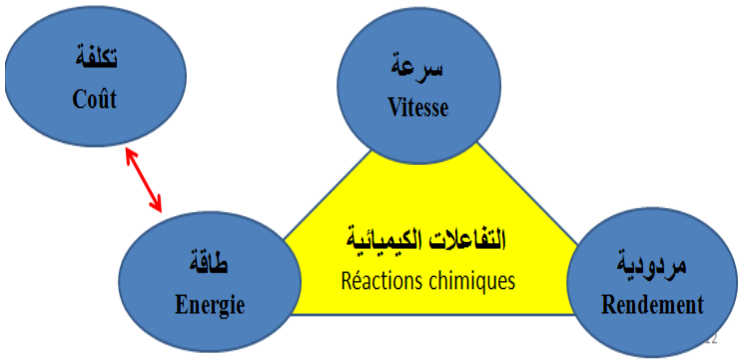
6.I.العوامل المؤثرة على التفاعلات الكيميائية

أ. قانون فعل الكتلة قانون الاتزان

ب. مبدأ لوشـاتلييه

## 1.I. مقدمـة

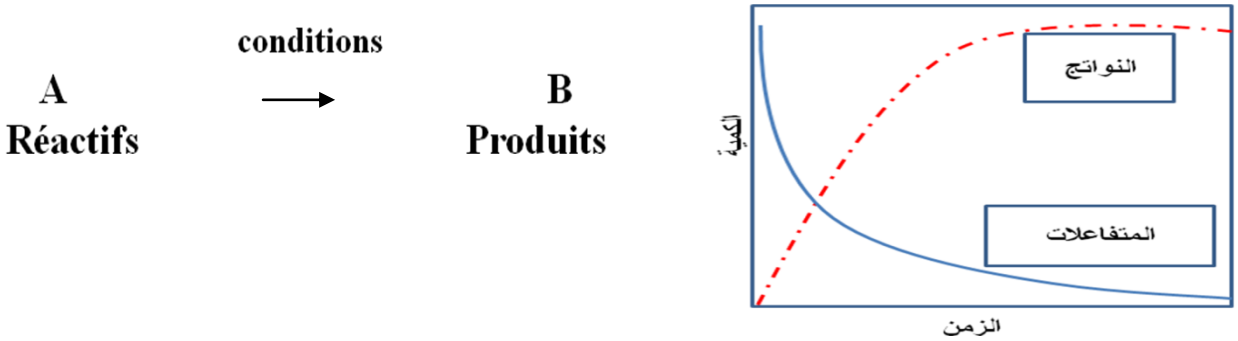
الكيمياء الحركية *Chemical Kinetics-Cinétique chimique* هي فرع من العلوم الكيمياء الفيزيائية، يهتم بدراسة التفاعلات الكيميائية من حيث سرعتها، رتبتها، آلياتها ، المراحل التي تمر بها، الطاقة اللازمة لحدوثها، كما يهتم هذا العلم كذلك بدراسة مختلف العوامل المؤثرة عليها مثل (الحرارة، الضغط، الضوء، درجة الحموضة....) وذلك بغية تحقيق و إنجاز تفاعلات بأسرع وقت ممكن أقل طاقة و أكبر مردودية و العكس بالنسبة للظواهر و التفاعلات المضرة و الملوثة مثل تفاعل تآكل الحديد (الصدأ)).




**الشكل (1.I)** نموذج توضيحي لتغير كمية المادة بدلالة زمن التفاعل

## 2.I. التفاعل الكيميائي *Chemical reaction -Réaction chimique*

التفاعل الكيميائي هو عبارة عن تحول يحدث بين مواد أولية تسمى بالمتفاعلات – *Réactifs Reactants* لينتج لنا مواد جديدة تسمى بالنواتج ( Products /Produits ) تختلف في خصائصها الفيزيو كيميائية عن المتفاعلات (مواد أولية )، و يحدث هذا التحول إنطلاقا من تكسر روابط ونشوء روابط جديدة وفق شروط فيزيوكيميائية معينة متل ( درجة الجرارة ، الضغط، pH ، المحفز أو الضوء) و تسمى هذه الأخيرة بشروط التفاعل ( *Conditions de la réaction*)، و أثناء حدوث التفاعل الكيميائي، يتغير عدد مولات المتفاعلات والنواتج بدلالة الزمن.




**الشكل (2.I)** تغير كمية المتفاعلات و النواتج أثناء حدوث تفاعل كيميائي

### 3.I. سرعة التفاعل *Vitesse de réaction - Reaction rate*

سرعة التفاعل هي نسبة **التغير** الحاصل في كمية المتفاعلات أو النواتج ( عدد المولات ، الكتلة، التركيز .....)

بالنسبة **للزمن** يمكن التعبير عنها رياضيا بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = +\frac{d[P]}{dt} \quad \text{.....(1.I)}$$

$\frac{d[P]}{dt}$: هي السرعة اللحظية لتشكل P.

$v = -\frac{d[R]}{dt}$ هي السرعة اللحظية لتفكك المتفاعلات.

وتعطى هذه الأخيرة في كل لحظة t بتعيين ميل المماس للمنحنى $[P]_t$ عند النقطة t.

إذن فسرعة التفاعل: تغير التركيز ( للمتفاعل أو الناتج) في وحدة الزمن.

السرعة النوعية: $+\frac{d[P]}{dt}$ السرعة الحقيقية أو الكلية: $v = +\frac{d_P}{dt} = -\frac{dn_R}{dt}$

$n_R$ : عدد مولات المتفاعلات

$n_P$ : عدد مولات النواتج

و في الحالة العامة يمكن الحصول على جدول تقدم التفاعل كما يلي:

| | aA + bB ⟶ | | cC + | dD |
|---|---|---|---|---|
| t =0 | $[A]_0$ | $[B]_0$ | 0 | 0 |
| $t = t_x$ | $[A]_0 - ax$ | $[B]_0 - bx$ | cx | dx |

تعبر x على نسبة تقدم التفاعل *Taux d' avancement de la réaction*

نعرف سرعة التفاعل بـ

$$v = \frac{dx}{dt} \ldots\ldots \rightarrow \quad x = \frac{1}{a}([A]_0 - [A]) = \frac{1}{b}([B]_0 - [B]) = \frac{[C]}{c} = \frac{[D]}{d} \ldots\ldots\ldots\ldots (2.I)$$

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.I)$$

**مثال:**

$$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$$

تكتب سرعة هذا التفاعل كما يلي

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = +\frac{d[O_2]}{dt} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.I)$$

**ملاحظة:** في الحالات السابقة لقد إعتبرنا أن حجم الجملة ثابتا، أما إذا كان الحجم متغيرا فالوضع يختلف و يمكن تفسير ذلك بالتفاعل التالي :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

تعطى عبارة السرعة بالعلاقة التالية

$$v_r = \frac{1}{c}\frac{dn_c}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d}{dt}[C].V \quad \text{.....(5.I)}$$

و تعطى السرعة النوعية:

$$v = \frac{v_r}{V} \quad \text{.....(6.I)}$$

$$n_c = [C].V \quad \text{.....(7.I )}$$

$$v = \frac{1}{c.V}\frac{d}{dt}([C].V) = \frac{1}{c.V}\left(V\frac{d[C]}{dt} + [C]\frac{dV}{dt}\right) \quad \text{.....(8.I)}$$

$$v = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} + \frac{[C]}{V.c}\frac{dV}{dt} \quad \text{.....(9.I)}$$

**ملاحظة**

- في حالة حجم ثابت تكون عبارة السرعة كما يلي

$$v = \frac{1}{c}\frac{d[c]}{dt} \quad \text{.....(10.I)}$$

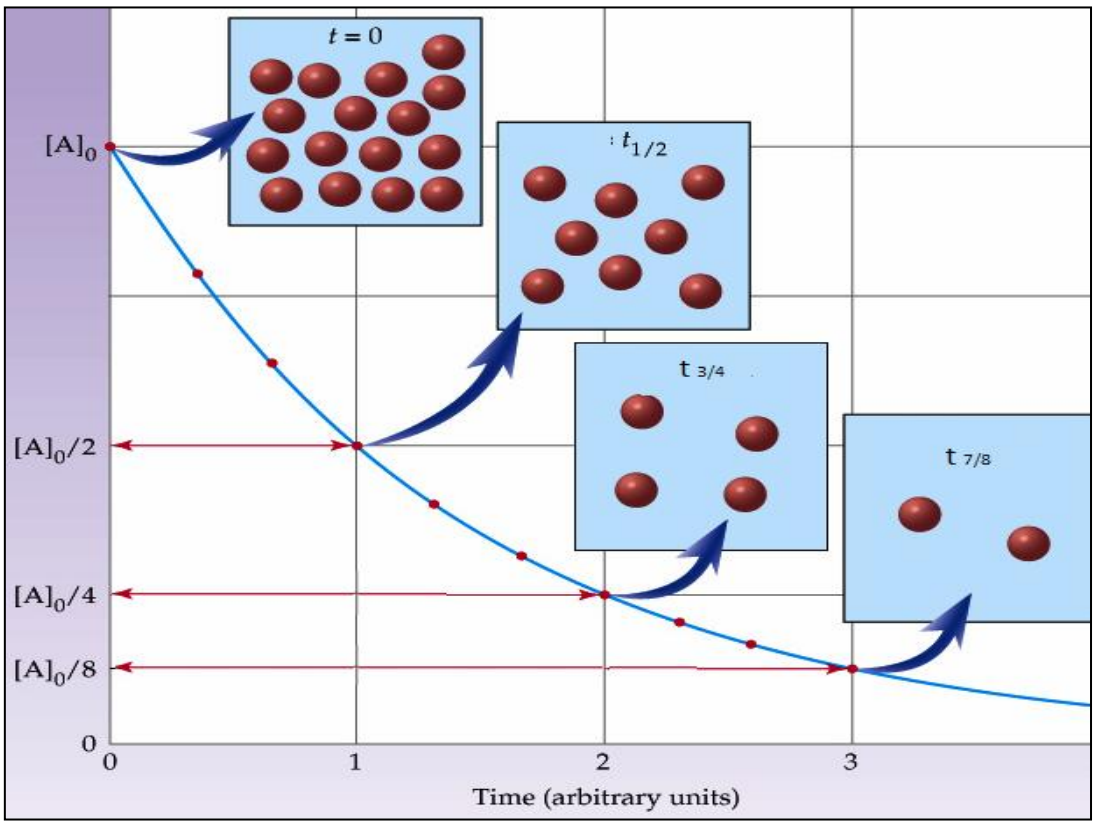
- في حالة حجم متغير تكون عبارة السرعة كما يلي :

$$v \neq \frac{1}{c}\frac{d(c)}{dt} \qquad \text{لان} \quad \frac{dV}{dt} \neq 0$$

## 4.I. زمن نصف التفاعل *Temps de demi-reaction*

هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعضمي، و يمكن القول بشكل أدق انه هو الزمن اللازم لتفاعل نصف الكمية الإبتدائية للمتفاعلات يرمز له ب $t_{1/2}$ وحدته s ، min، h

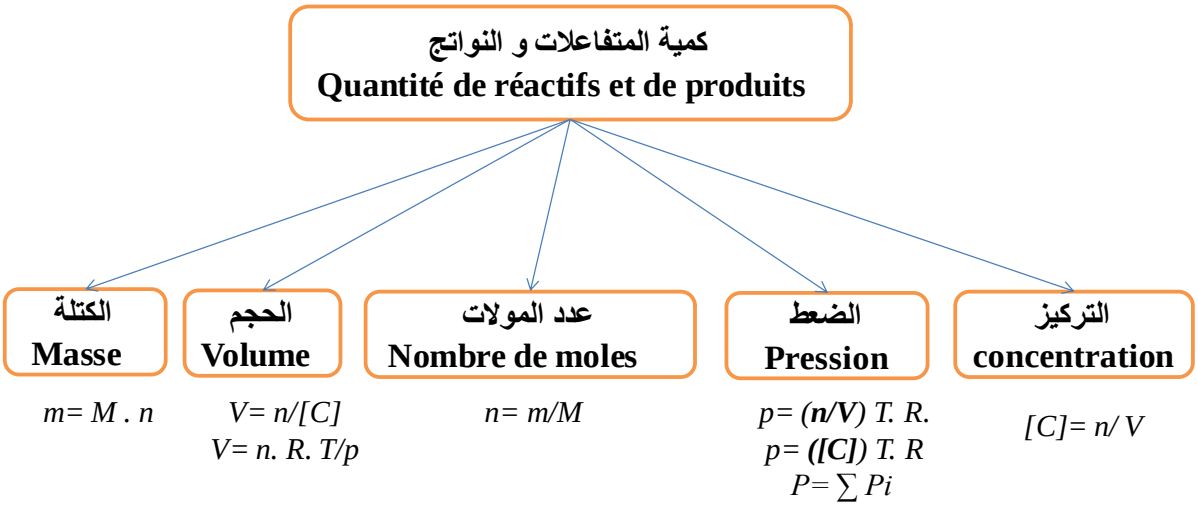
| | A ⟶ B | |
|---|---|---|
| $t_0$ | [A] o | 0 |
| $t_X$ | [A] x | [B]: x |
| $t_{1/4}$ | [A] = ¾ ([A]o) | [B]1 |
| $t_{1/2}$ | [A] = ½ ([A]o) | [B]2 |
| $t_{3/4}$ | [A] = ¼ ([A] o) | [B]3 |




**الشكل:(3.I)** نموذج توضيحي لتغير كمية المادة بدلالة زمن التفاعل

### 5.I. كمية المادة *Quantité de la matière*

كمية المواد المتفاعلة و الناتجة هي مقدار كمي مهم جدا في دراسة حركية التفاعلات الكيميائية، يمكن التعبير عن هذا المقدار بالعديد من المقادير من اهمها (التركيز، الضغط، عدد المولات، الحجم، الكتلة،.....) و ذلك حسب نوع التفاعل و كذلك حسب الحالة الفيزيائية للمتفاعلات و النواتج




### 6.I. العوامل المؤثرة على التفاعلات الكيميائية

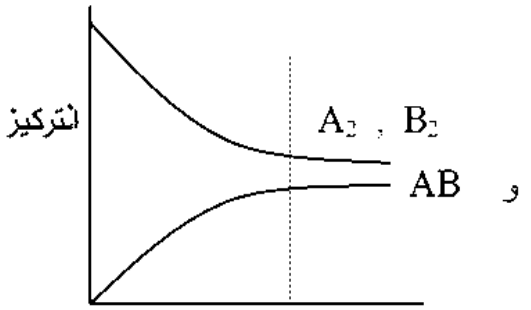
**تتميز التفاعلالت الكيميائية بوجود قسمين :**

- **التفاعلات غيرالعكوسة**: يتم فيها إستهلاك تام لكمية المواد المتفاعلة وتحويلها إلى نواتج .
- **التفاعلات العكوسية** : إستهلاك جزء من المواد الناتجة وتحويلها في الإتجاه المعاكس إلى مواد متفاعلة .

لنفرض:

$$A_2 + B_2 \rightleftarrows 2AB$$

**عند الإتزان الكيميائي** *Chemical equilibrium* ، معدل سرعة التفاعل العكسي = سرعة التفاعل الأمامي , وتبقى تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة مع مرور الزمن.




**الشكل(4.I)** تغير كمية المادة بدلالة زمن للتفاعل متوازن

للتفاعل الإفتراضي السابق:

$$A_2 + B_2 \rightleftarrows 2AB$$

$$v_f = k_f [A_2] [B_2] \quad \text{.....(11.I)}$$

$$v_r = k_r [AB]^2 \quad \text{.....(12.I)}$$

وعند الإتزان: $v_f = v_r$

$$K_e = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]} \quad \text{.....(13.I)}$$

## أ. قانون فعل الكتلة قانون الإتزان

$K_e$ ثابت الإتزان للتفاعل ، تعتمد قيمته على درجة الحرارة .

ولأي تفاعل بسيط أو معقد مثل التفاعل الإفتراضي التالي :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K_e = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{.....(14.I)}$$

ثابت الإتزان الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت الإتزان للخطوات الأولية للتفاعل

$$K = K_1.K_2 \qquad .....(15.I)$$

ثابت الاتزان لأي تفاعل عكسي (K') يساوي مقلوب ثابت الاتزان للتفاعل الأصلي وذلك من ناحية القيمة العددية والصيغة التركيبية .

$$K' = \frac{1}{K}$$

❖ **طرق التعبير عن ثابت الإتزان**

1- بإستخدام التراكيز المولارية [C] للمواد عند الإتزان وذلك للتفاعلات التي تحدث في المحاليل، ويعبر عنه بالرمز $K_c$.

2-بإستخدام الضغوط الجزئية (P) عندالإتزان في حالة الغازات ويعبرعنه بالرمز $K_p$ .

والعلاقة بين $K_c$ و$K_p$ هي:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta ng} \qquad .....(16.I)$$

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta ng} \qquad .....(17.I)$$

**R** الثابت العام للغازات، T درجة الحرارة المطلقة (K) و $\Delta n_g$ تساوي مجموع عدد مولات الغازات فقط في النواتج مطروحاً منه مجموع عدد مولات الغازات فقط في المتفاعلات. و في حالة الإتزان غير المتجانس تبقى تراكيز المواد الصلبة والسائلة النقية ثابتة وذلك عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة .

$$CaCO_3\,(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2\,(g)$$

$K_c = [CO_2]$ و $K_P = (P_{CO_2})$

❖ **إستخدام ثابت الإتزان**

**أولا:** تحديد إتجاه التفاعل

| العلاقة | وضع التفاعل | إتجاه التفاعل |
|---|---|---|
| $Q=K_c$ | النظام في حالة إتزان | لا تغير |
| $Q>K_c$ | يتجه التفاعل ناحية زيادة تركيز المتفاعلات وخفض تركيز النواتج حتى تصبح $Q=K_c$ | ناحية اليسار |
| $Q<K_c$ | يتجه التفاعل ناحية زيادة تركيز النواتج وخفض تركيز المتفاعلات حتى تصبح $Q=K_c$ | ناحية اليمين |

**ثانياً: حساب التراكيز عند الإتزان**

**الخطوات:**

**1**– اكتب معادلة التفاعل، ثم احسب التراكيز الإبتدائية للمواد.

**3**-ارمز لمقدار التغير في التركيز لكل المواد بأي حرف لاتيني مثل (Y).

**4**- ضع أمام (Y) لكل مادة قيمة عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة مسبوقاً بإشارة (-) إذا كانت يخفض تركيزها أو إشارة (+) إذا كان يزداد تركيزها للوصول للإتزان .

**5**-احسب تركيز المواد عند الإتزان (التركيز عند الإتزان = التركيز الابتدائي + أو - التغير في التركيز )

**(-) للمواد التي يخفض تركيزها.....، (+)للمواد التي يزداد تركيزها.**

**6**- ضع المعلومات السابقة في جدول تحت معادلة التفاعل الموزونة.

7-أكتب قانون ثابت الإتزان وعوض باستخدام التراكيز عند الإتزان ثم قم بالإجراءات الحسابية اللازمة .

في بعض مسائل الإتزان قد تكون المعادلة بعد التعويض بتراكيز المواد عند الإتزان معادلة رياضية من الدرجة الثانية ذات المجهول الواحد وبالصيغة التالية :

$$aY^2 + bY + c = 0$$

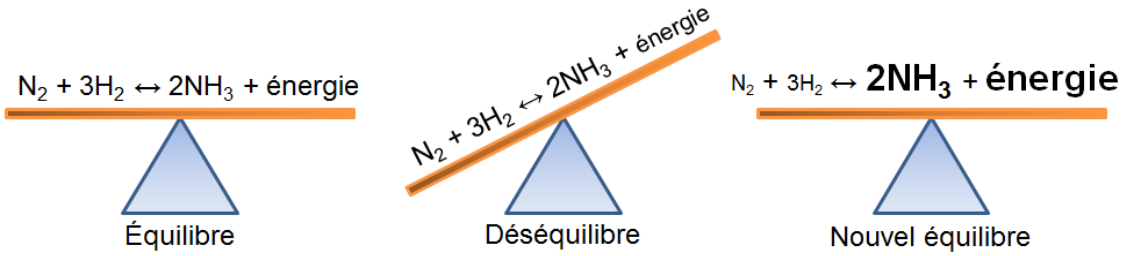
حيث a ,b , c قيم عددية و تمثل Y التغير في التركيز . ولحل هذه المعادلة لأجل الوصول إلى قيمة المجهول Y يجب التعويض في الصيغة الرياضية التالية:

يتم إختيار القيمة المطلقة لـ Y.

$$Y = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

**a)** مبدأ لوشـاتلييه *Principe de Lechatelier*

إذا تعرض نظام في حالة إتزان إلى تغير ما فإن النظام يسير في الإتجاه المضاد لهذا التغير بحيث يمتصه أو يقلل من أثره ويؤسس حالة إتزان مرة أخرى كما هو مبين في الشكل التوضيحي التالي




**الشكل (5.I)** تعرض جملة كيميائية في حالة إتزان إلى تغير ما

❖ **المتغيرات:** التركيز، الضغط.، درجة الحرارة، إضافة غازات خاملة و إضافة عامل محفز .

❖ **تغيرات التركيز**

زيادة تركيز إحدى المواد في خليط الاتزان يزيح موقع الاتزان ناحية الإتجاه الذي يؤدي إلى إستهلاك بعض من هذه المادة الزائدة ، وفي المقابل فإن خفض تركيز إحدى المواد في خليط الإتزان سيؤدي إلى تغير موقع الإتزان ناحية زيادة تركيز هذه المادة

❖ **تغيرات الضغط**

إنقاص حجم خليط من الغازات في حالة إتزان (زيادة ضغطه) سيزيح موقع الإتزان دائماً في الإتجاه الذي فيه العدد الأقل من جزيئات الغاز ، وفي المقابل فإن زيادة حجم الخليط الغازي (خفض الضغط) سيزيح موقع الإتزان دائماً في الإتجاه الذي فيه العدد الأعلى من جزيئات الغاز، وعند تساوي العدد الكلي لمولات الغازات في معادلة الإتزان فإن الضغط لا يؤثر على موضع الاتزان وتبقى جملة الإتزان في حالة مستقره وثابتة "

❖ **تغيرات الحراره**

تؤثر درجة الحرارة فقط على قيمة ثابت الإتزان .

**التفاعلات الاحرارية (ΔH= 0)** لا تتأثر قيمة ثابت الإتزان بتغير درجة الحرارة .

**التفاعلات الماصة للحرارة (ΔH>0)**: الإرتفاع في درجة الحرارة يؤدي إلى إنزياح الاتزان ناحية اليمين ويزداد ثابت الإتزان ، أما إنخفاض درجة الحرارة فيؤدي إلى إنزياح الإتزان ناحية اليسار وتنخفض ثابت الإتزان .

**في التفاعلات الناشرة للحرارة(ΔH<0)** الإرتفاع في درجة الحرارة يؤدي إلى إنزياح الإتزان ناحية اليسار وينخفض ثابت الإتزان، و إنخفاض درجة الحرارة يؤدي إلى إنزياح الإتزان ناحية اليمين ويزداد ثابت الإتزان.

**إضافة غاز خامل:** يزيد من الضغط الكلي داخل وعاء التفاعل وهذه الزيادة لا تؤثر على موضع الإتزان .

**إضافة مادة حافزه :** لا تؤثر على موضع الإتزان ، ولاتؤثر على حرارة التفاعل( ΔH ).

# الـــفصل الثاني

# الطرق الفيزيوكيميائية لتتبع التفاعل


II.1. مقدمة

II.2. الطرق الكيميائية

أ. طريقة المعايرات الحجمية

ب. الكروماتوغرافيا الورقية

II.3. الطرق الفيزيائية

أ. طريقة قياس الضغط

ب. طريقة قياس الناقلية الكهربائية

ج. مطيافيةالمجال المرئي وفوق البنفسجي

د. طريقة إستقطاب الضوء

ه. طريقة قياس درجة الحموضة

**1.II. مقدمة:** يلاحظ أن كمية المواد الداخلة في أي تفاعل كيميائي سواء أكانت متفاعلة أو ناتجة تتغير مع الزمن وكذلك خصائصها الفيزيو كيميائية ( الضغط، الناقلية، إمتصاص الاطياف الضوئية...) ولذلك يمكن قياس سرعة التفاعل الكيميائي بقياس أي أحد هذه المتغيرات، ثم إيجاد العلاقة التي تربطه بالتفاعل وتغيره مع الزمن، ويجب إختيار المتغير المناسب الذي يمكن قياسه بسهولة وأن يتغير تغيراً واضحاً طوال مدة التفاعل حتى يكون القياس دقيقاً ويسمح بالتفريق بين المركبات المختلفة التي تنتج بمرور الوقت حيث أن لكل تفاعل ظروفه الخاصة به، وهناك نوعان من الطرق لقياس سرعة التفاعل:

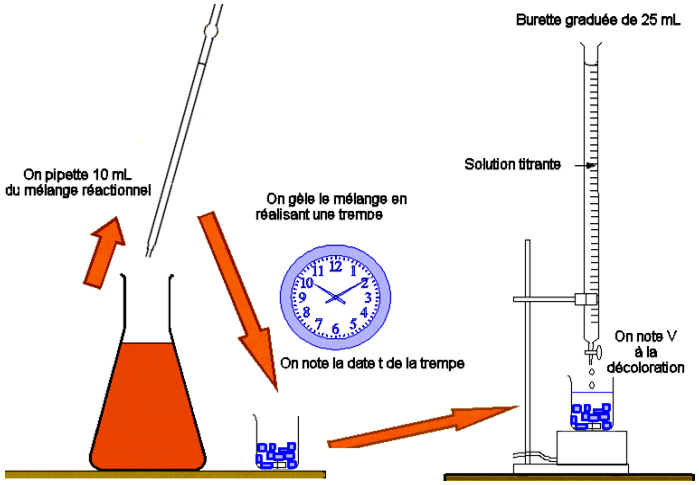
## 2.II . الطرق الكيميائية *Méthodes chimiques*

**أ. طريقة المعايرات الحجمية:** نقوم بتفاعلات متتالية و في نفس الظروف الإبتدائية، نعاير الخليط وفي كل لحظة t ، مثال ;نتبع حركية تفاعل خلات الاثيل مع هيدروكسيدالصوديوم .

| $CH_3COOC_2H_5$ + | Na OH | ⟶ | $CH_3COONa + C_2H_5OH$ | |
|---|---|---|---|---|
| t= 0 | $n_0$ | $n_0$ | 0 | 0 |
| t | $n_0$-x | $n_0$-x | x | x |

أثناء التفاعل نقوم بمعايرة الخليط (NaOH) ب HCl ((c(M)) عند كل لحظة t، و لمعرفة عدد مولات NaOH المتبقي في اللحظة t ،علينا بتطبيق العلاقة عند نقطة التكافؤ : $C_BV_B = C_AV_A$ = $n_0$-x

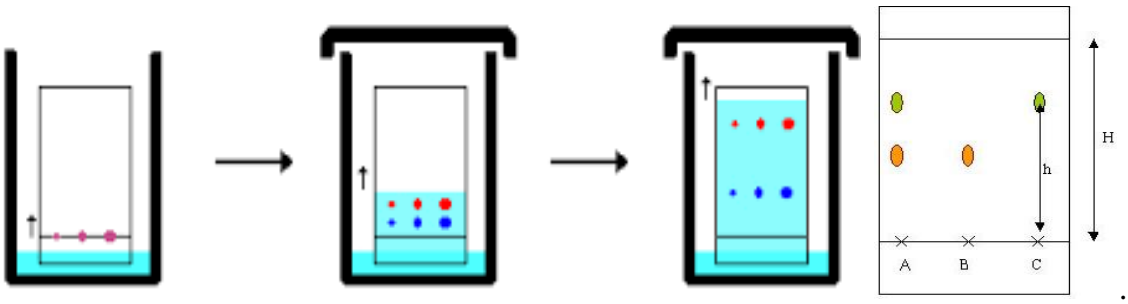
عند معرفتنا عدد مولات NaOH عند كل لحظة t نقوم بتعيير تقدم التفاعل x وبالتالي سرعته v.




**الشكل(1.II)** طريقة المعايرة الحجمية اللونية

### ب.الكروماتوغرافيا الورقية *Chromatographie sur couche mince*

تعد تفاعلات تحضير المركبات العضوية من اهم التفاعلات المنجزة صناعيا مثل: ( صناعة الأدوية، الأصبغة، اللدائن و مستحضرات التجميل)، تنتج هذه التفاعلات مجموعة من الخلائط من المركبات الكيميائية شفافة و ملونة، و التي تتميز بخصائص مختلفة مثل اللون ،الرائحة و الإستقطابية. و من اجل معرفة تركيبة هذه الخلائط نقوم بفصل مكوناته مخبريا بواسطة ورق يحتوي على طبقة من السلسيوم (CCM-، و يمكن أن نتتبع مراحل بعض التفاعلات الكيميائية بإستعمال الكروماتوغرافيا الورقية و التي تعتمد على **الإختلاف في قطبية المواد**، كما تستخدم هذه التقنية ورق الأليمنيوم مغطى بطبقة رقيقة من اكسيد السيلسيوم




**الشكل(2.II)** طريقة الفصل الكروماتوغرافي على طبقة من السلسيوم (TLC -CCM).

حيث نحسب معامل التأخر (الإعاقة) حسب العلاقة التالية:**(2.II)**..... $R_f = h / H$

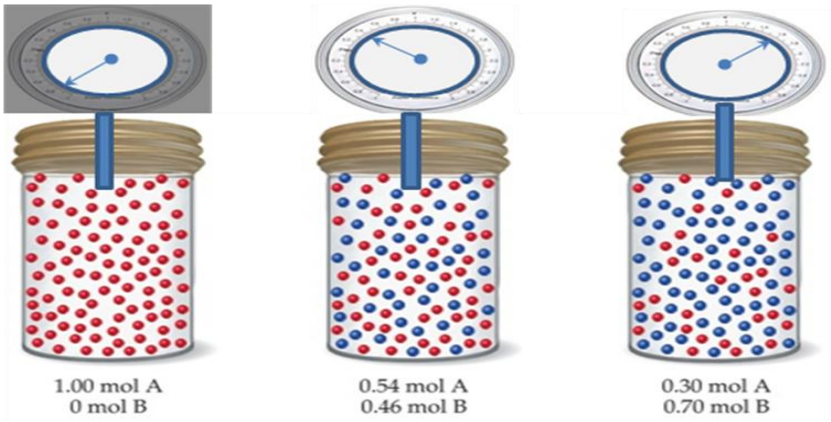
**h: ارتفاع المركب المفصول عن خط البداية (المسافة المقطوعة من طرف المركب بعد انتهاء الفصل)**

**H : المسافة الفاصلة بين خط البداية و خط النهاية (نقطة وصول الطور المتحرك بعد انتهاء الفصل)**

### 3.II. الطرق الفيـزيائية *Methodes physiques*

من الممكن ربط تغير إحدى الخصائص الفيزيائية لأحد المتفاعلات أو النواتج المتواجدة في مزيج التفاعل بتغير كميته اثناء حدوث التفاعل و من ثمة استخدام تغير هذه الخاصية من أجل متابعة تقدم التفاعل المدروس ، و نذكر بعض الطرق الفيزيائية منها: ( طريقة قياس الضغط، طريقة قياس الناقلية الكهربائية، طريقة مطيافية المجال المرئي و الفوق بنفسجي و طريقة استقطاب الضوء)

**أ.طريقة قياس الضغط:** تستعمل طريقة قياس الضغط غالبا في دراسة التفاعلات الغازية، وذلك باستعمال جهاز قياس الضغط ( باروميتر أو مانوميتر ).




**الشكل(3.II)** طريقة قياس تغير الضغط في التفاعلات

نأخذ على سبيل المثال المتفاعل التالي:

| | $N_2O_5(g) \longrightarrow$ | $2NO_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g)$ | | $P_{total}$ |
|---|---|---|---|---|
| **t = 0** | a = $[N_2O_5]_0$ | 0 | 0 | |
| | $P_0$ | 0 | 0 | $\mathbf{P_0}$ |
| **t** | a - x = $[N_2O_5]$ | 2x | ½ x | |
| | $P_0 - p$ | 2p | ½ p | $\mathbf{P_0 + {}^3/_2\ p}$ |
| $\mathbf{t_\infty}$ | 0 | $2P_0$ | $½P_0$ | $\mathbf{{}^5/_2\ P_0}$ |

**x**: تقدم التفاعل بدلالة التركيز، **p**: تقدم التفاعل بدلالة الضغط، $\mathbf{P_0}$: الضغط الإبتدائي، $P_{total}$ :الضغط الكلي

باعتبار الغازات مثالية :

$$\mathbf{PV = nRT} \quad \leftrightarrow \quad \mathbf{P = (n/V)RT} \quad \leftrightarrow \quad \mathbf{P = [C]\ RT}$$

| | |
|---|---|
| **t=0** | $P_t = P_0 = a.R.T$ |
| **t** | $P_t = (a + \frac{3}{2}x).R.T$ |
| $\mathbf{t_\infty}$ | $P_{t\infty} = \frac{5}{2}P_0 = \frac{5}{2}a.R.T$ |

$$P_t - P_0 = \frac{3x}{2}R.T \qquad P_{t\infty} - P_0 = \frac{3}{2}.a.R.T$$

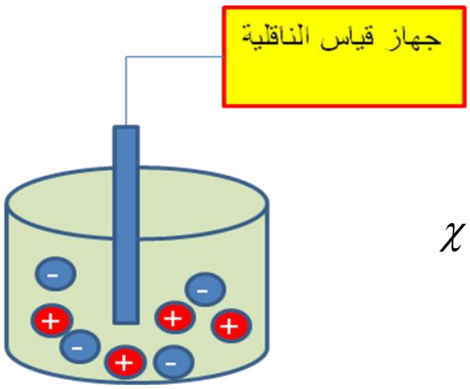
$$\frac{P_t - P_0}{P_{t\infty} - P_0} = \frac{x}{a} \quad \text{.....(3.II)}$$

بما أننا باستعمال الضغط وصلنا إلى $\frac{x}{a}$ يمكننا تعيين سرعة التفاعل عن طريق قياس الضغط.

## أ. طريقة قياس الناقلية الكهربائية

الكثير من التفاعلات التي تجري في محاليل مائية تكون مصحوبة بتغير في طبيعة الشوارد و تركيزها مما يحدث تغيرا في الناقلية الكهربائية ( خليط التفاعل ). التي تتعلق مباشرة بكمية الشوارد و يمكن التعبير عن ذلك بقانون **كهلوروش**، و إذا كان احد المتفاعلات يملك هذه الخاصية أي ينقل الكهرباء يمكننا متابعة التفاعل بقياس هذه الأخيرة. نرمز الناقلية بـ : $\chi$ Conductance

$\chi$ تتعلق بالتركيز حسب العلاقة :




$$\chi = C.\Lambda.k \quad \begin{cases} \chi = \lambda.k \\ \lambda = C.\Lambda \end{cases} \quad \begin{cases} \chi = \dfrac{1}{R} \\ R = \dfrac{k}{\lambda} \end{cases}$$

**الشكل (4.II)** طريقة قياس تغير التناقلية في متابعة تفاعل كيميائي

**حيث :**

$\chi$ : الناقلية و حدتها $\Omega^{-1}$

k : ثابت الخلية المستعملة لقياس $\chi$ $(m^{-1})$

$\lambda$ : الناقلية النوعية $(\Omega^{-1}.m^{-1})$

C : التركيز المكافئ بالنظامية

$\Lambda$ : الناقلية المكافئة

نستطيع الوصول إلى **x/a** عن طريق الناقلية كما فعلنا بالضغط.

$$\frac{\chi_t - \chi_0}{\chi_\infty - \chi_0} = \frac{x}{a} \quad \text{.....(4.II)}$$

## ب. طريقة مطيافية المجال المرئي و الفوق بنفسجي

تعتمد هذه الطريقة على تغير الخواص الضوئية لمواد المتمثلة في تغير الطول الموجي للطيف الممتص ( كل مادة تتميز بإمتصاص طيف ضوئي معين)، شدة الإمتصاص له علاقة مباشرة بكمية المادة الماصة للضوء تدرس هذه الظاهرة بواسطة قانون *Beer -Lamber* ، إذا كان أحد المتفاعلات يملك القدرة على إمتصاص الضوء نستطيع متابعة حركية التفاعل عن طريق قياس إمتصاصية الضوء D.

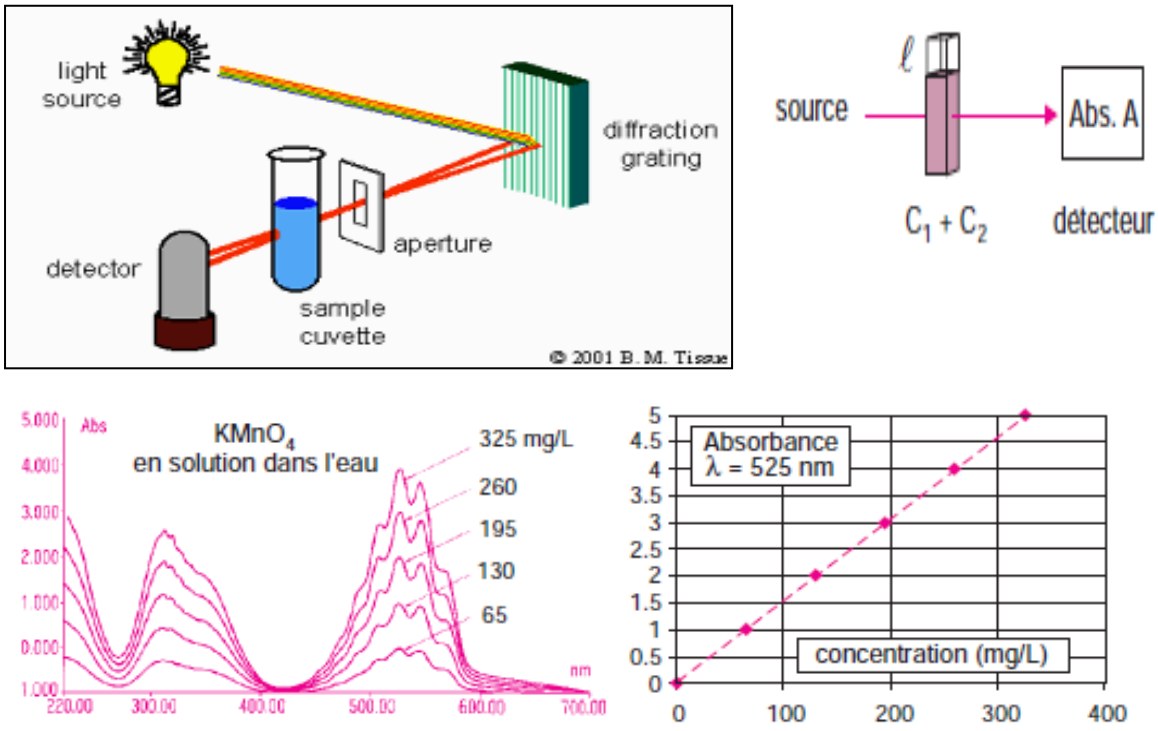
علاقة *Beer – Lambert* **A= ε .l. [C] .....(5.II)**

**A**: شدة الامتصاص

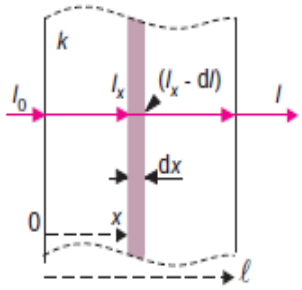
**ε** : معامل الامتصاص الجزيئي

**l**: سمك الطبقة الماصة ( الانبوبة الحاملة للعينة )

**[C]** : تركيز المادة المدروسة




**الشكل(5.II)** مبدأ قياس التركيز بواسطة مطيافيةالمجال المرئي و الفوق بنفسجي




$I_0$ : شدة الضوء قبل الامتصاص

I : شدة الضوء بعد الامتصاص.

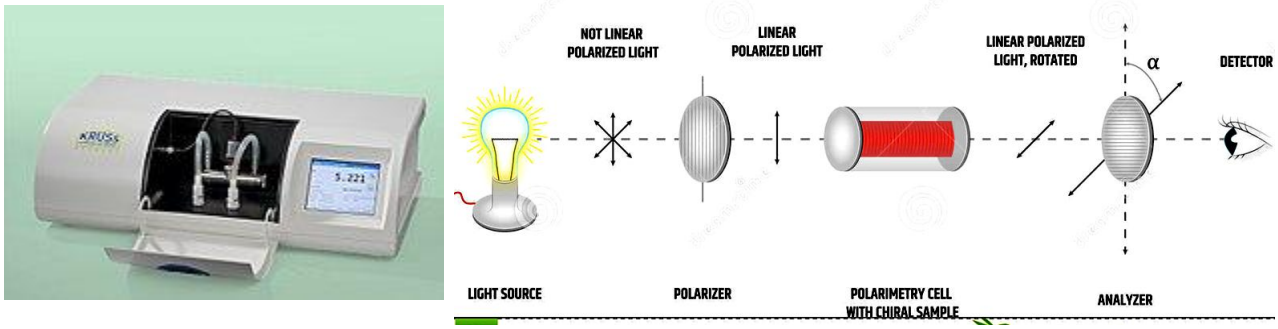
تعطى الامتصاصيةَ A

**بالعلاقة التالية** $A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.l.C$ .....(7.II)

نلاحظ ان : A تتعلق بالتركيز، نستطيع إذن الوصول إلى $\frac{x}{a}$ وبالتالي إلى سرعة التفاعل حسب:

$$\frac{A_t - A_0}{A_\infty - A_0} = \frac{x}{a} \quad .....(8.II)$$

**ج. بطريقةإستقطاب الضوء:** *Polarimétrie* أجسام أي مركبات كيميائية وخاصة العضوية تملك القدرة على التدوير بزاوية o (مستوي إستقطاب الاشعاع ضوئية).




**الشكل(6.II)** مبدأ قياس التركيز بواسطة إستقطاب الضوء

حيث القدرة الدورانية : α تعطي حسب قانون Biot : $\alpha = [\alpha].l.C$ .....(9.II)

**[α]** : القدرة الدورانية النوعية

**l** : طول الخلية المستعملة في الجهاز ( Polarimétre).

**C** : التركيز. و بما أن α تتعلق بالتركيز C نستطيع إذن الوصول إلى $\frac{x}{a}$ حسب :

$$\frac{\alpha_t - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_0} = \frac{x}{a}$$

**أ. طريقة قيـاس pH** يمكننا متابعة حركية تفاعلات الأحماض و الأسس عن طريق قياس pH المحلول

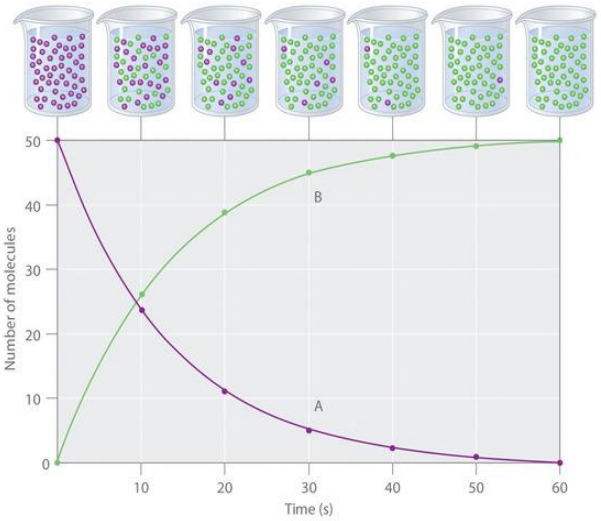
وبالتالي نصل إلى $\frac{x}{a}$ حسب:

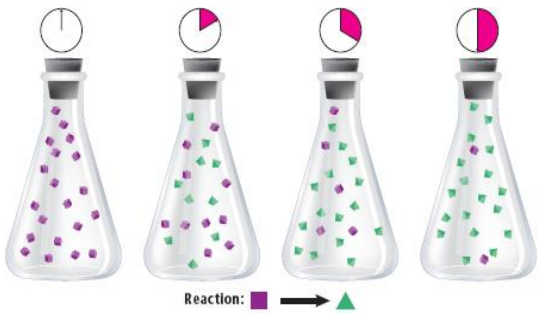
$$\frac{(pH)_t-(pH)_0}{(pH)_\infty-(pH)_0}=\frac{x}{a} \quad \text{.....(10.II)}$$

**الشكل(7.II)** مبدأ المعايرة بجهاز قياس **pH**

# الفصل الثالث

# السرعة و رتب التفاعل




1.III المقدمة

2. III رتبة التفاعـل

أ. تفاعل من الرتبةالمعدومة

ب. تفاعل من الرتبة= ½

ج. تفاعل من الرتبة ½-:

د. تفاعل من الرتبةالاولى

ه. تفاعل من الرتبة الثانية

و. الحالةالعامة(الرتبة =$n$)

3. III طـرق تـعيين رتبةالتفاعل

أ. طريـقة رسم البيان

ب.طريقة حساب ثابت السرعة

ج.طريقة زمن نصف التفاعـل

د.طريقة تثبيت تراكيزالمتفاعلات

ه.طريـقة *Van't Hoff*

و.طريقة إستبعاد أوسنوالد.

4. III . ظاهرة إنحلال الرتبة

## 2.III رتبة التفاعل : *Ordre de réaction*

الرتبة لا تحسب ولكنها تعين تجريبيا، هي عدد حقيقي. لندرس بعض الحالات البسيطة.

| | A $\xrightarrow{k}$ | B |
|---|---|---|
| t=0 | $[A]_0 = a$ | 0 |
| t | $[A] = a - x$ | x |
| $t_{½}$ | $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ | |

$t_{½}$: زمن تفاعل نصف كمية المتفاعل A

$[A]_0$ التركيز الابتدائي للمتفاعل

$[A]$ تركيز المتفاعل في اللحظة t

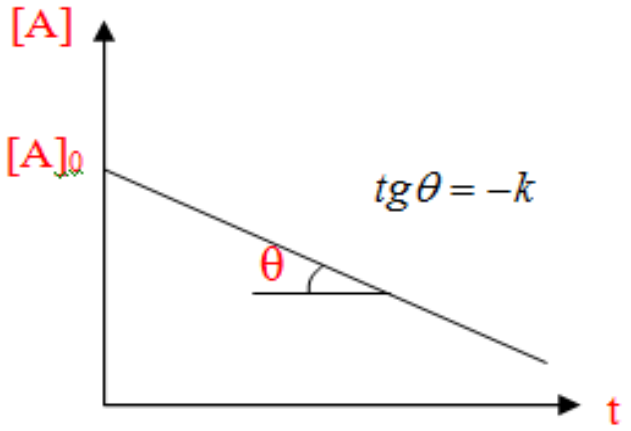
k ثابت السرعة

## أ. تفاعل من الرتبة المعدومة

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

$$\frac{-d[A]}{dt} = k \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k\int_0^t dt$$

$$\boxed{[A] = -k.t + [A]_0} \quad \text{.....(1.III)}$$




**الشكل(1.III)** منحنى الدالة الخطية للتفاعل من الرتبة المعدومة

### ❖ إيجاد زمن نصف التفاعل

t = $t_{½}$ $[A] = ½ [A]_0$

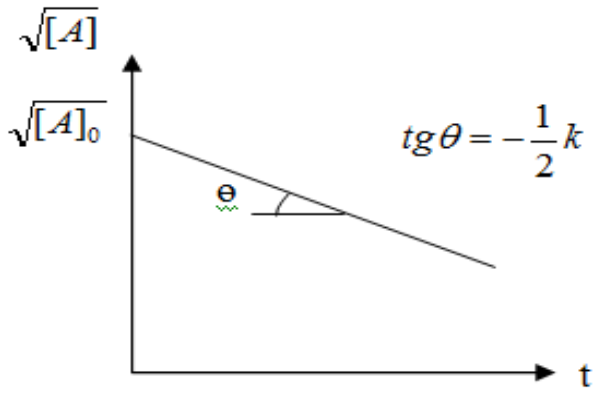
$$\boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2.k}} \quad \text{.....(2.III)}$$

**ب. تفاعل من الرتبة= ½**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k.[A]^{-1/2}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^{1/2}} = -k\int_0^t dt$$

$$\sqrt{[A]} - \sqrt{[A]_0} = -\frac{1}{2}.k.t \quad .....(3.III)$$




**الشكل(2.III) منحنى الدالة الخطية للتفاعل من الرتبة ½**

**❖ إيجاد زمن نصف التفاعل**

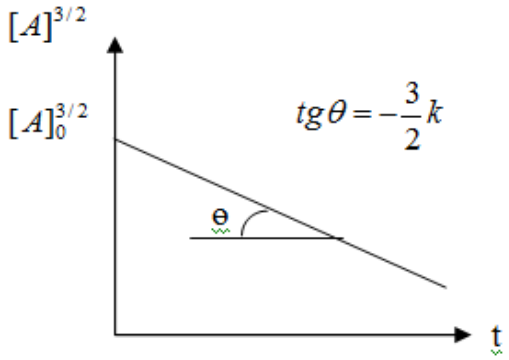
t = $t_{½}$ $\quad [A] = ½\,[A]_0$ $\quad t_{1/2} = \frac{2(1-\sqrt{2})}{k.\sqrt{2}}[A]_0^{1/2}$ .....(4.III)

**ج. تفاعل من الرتبة ½-:**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{-1/2}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^{-1/2}} = -k\int_0^t dt$$

$$[A]^{3/2} - [A]_0^{3/2} = -\frac{3}{2}k.t \quad .....(5.III)$$




**الشكل(1.III) منحنى الدالة الخطية للتفاعل من الرتبة 1/2 -**

❖ إيجاد زمن نصف التفاعل

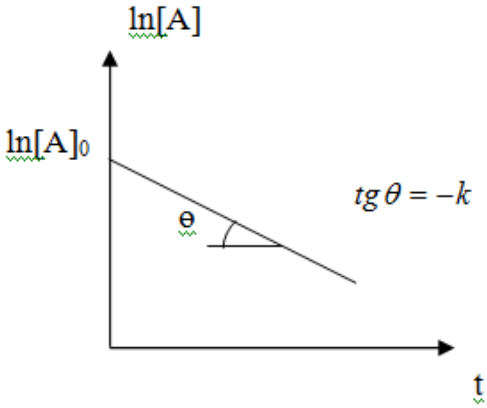
$$\frac{[A]^{3/2}}{2^{3/2}} - [A]_0^{3/2} = -\frac{3}{2}k.t_{1/2} \qquad [A]_0^{3/2}\left[\frac{1}{2^{3/2}} - 1\right] = -\frac{3}{2}k.t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1 - \frac{1}{2^{3/2}}}{\frac{3}{2}k}[A]_0^{3/2} \quad \text{.....(6.III)}$$

**د. تفاعل من الرتبةالاولى**

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = k\int_0^t dt$$

$$\ln[A] = -k.t + \ln[A]_0 \quad \text{.....(7.III)}$$




**الشكل(4.III) منحنى الدالة الخطية للتفاعل من الرتبة الاولى**

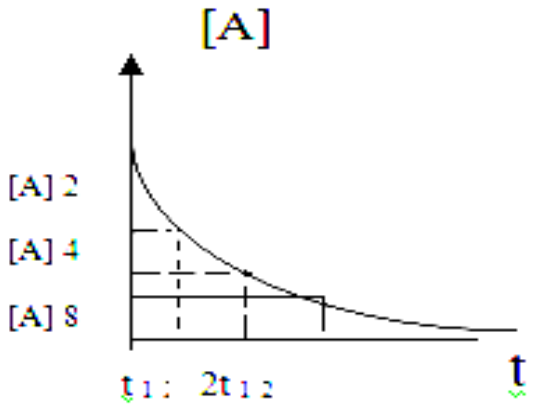
### ❖ إيجاد زمن نصف التفاعل

$t=t_{½} \longrightarrow [A]=\frac{[A]_0}{2}$ $\boxed{t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}}$ .....(8.III)

نلاحظ أن $t_{½}$ لا يتعلق بالتركيز البدائي وهذا لا يوجد إلا في حالة الرتبة = 1.

ملاحظة: في حالة الرتبة =1 نلاحظ أن :

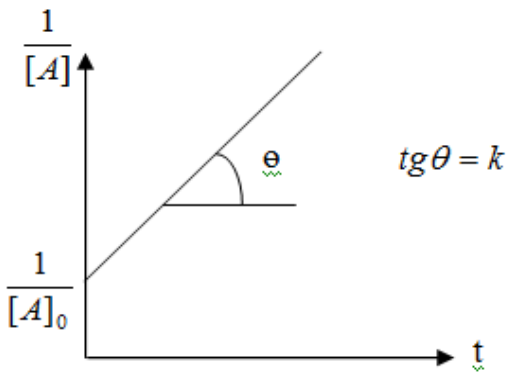
| | **A** ⟶ | **P** |
|---|---|---|
| t =0 | $[A]_0$ | |
| $t_{½}$ | $^1/_2\,[A]_0$ | |
| $2t_{½}$ | $^1/_4\,[A]_0 = (^1/_2)^2[A]_0$ | |
| $3t_{½}$ | $^1/_8[A]_0 = (^1/_2)^3[A]_0$ | |
| . | | |
| . | | |
| $nt_{½}$ | $(^1/_2)^n[A]_0$ | |




### e) ه. تفاعل من الرتبة الثانية

$\boxed{-\frac{d[A]}{dt}=k.[A]^2}$

$\boxed{\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2}=\int_0^t k.dt \Rightarrow \frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_0}=k.t}$ $\boxed{\frac{1}{[A]}=k.t+\frac{1}{[A]_0}}$ .....(9.III)




**الشكل(5.III) منحنى الدالة الخطية للتفاعل من الرتبة الثانية**

❖ **إيجاد زمن نصف التفاعل**

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \qquad \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k.[A]_0}} \quad \text{.....(10.III)}$$

**و. الحالة العامة:** **الرتبة = n** $\quad n \neq 1$

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k\int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = \text{kt}$$

❖ **زمن نصف التفاعل : $t_{½}$**

$t = t_{½}$ $\qquad [A] = ½[A]_0$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \frac{(2^{n-1}-1)}{[A]_0^{n-1}}} \quad \text{.....(11.III)}$$

**ملاحظة :** رتبة التفاعل تعبر عن كيفية تغير تركيز المتفاعل بدلالة الزمن.

الرتبة = 0 $\qquad [A] = -k.t + [A]_0$

الرتبة = 1 : $\qquad \ln[A] = -k.t + \ln[A]_0$

الرتبة = 2: $\qquad \frac{1}{[A]} = k.t + \frac{1}{[A]_0}$

**III .3 . طـرق تـعيين رتبة التفاعل**

يتم تعيين رتبةالتفاعل عمليا و ذلك بإستخدام عدة طرق والتي تعتمد بدورهاعلى سرعةالتفاعل والتي تكتب كالتالي:

$$[v = k\prod_{i=1}^{n} \text{المتفاعل}]^{\alpha i} \quad \text{.....(12) III}$$

### أ. طريقة رسم البيان

تعتمد هذه الطريقة على إفتراض الرتبة ثم رسم البيان الموافق لها فإذا كان البيان خط مستقيم نصدق الإفتراض و إن كان العكس نمر للرتبة الموالية :

- **الرتبة 0:** نرسم المنحنى: **f(t) = [A]** نجده مستقيما ميله (-k) أصغر من أو يساوي 0
- **الرتبة 1:** نرسم المنحنى: **f(t) = ln[A]** نجده مستقيما ميله (-k) أصغر من أو يساوي 0
- **الرتبة 2:** نرسم المنحنى: **f(t) = 1/[A]** نجده مستقيما ميله (k) أكبر من أو يساوي 0

### ب. طريقة حساب ثابت السرعة

تعتمد هذه الطريقة على إفتراض الرتبة ثم **حساب ثابت السرعة** الموافق لها فإذا كانت قيم **ثابت السرعة متساوية أو متقاربة جدا** نصدق الإفتراض و إن كان العكس نمر للرتبة الموالية :

مثال: في حالة الرتبة 1 ، نقوم بحساب k :

$$k = \frac{-\ln \frac{[A]_i}{[A]_0}}{t_i} \qquad \text{.....(13.III)}$$

إذا وجدنا قيم k متقاربة أو متساوية فإن هذا التفاعل من الرتبة الاولى

### ج. طريقة زمن نصف التفاعل

إذا كان زمن نصف التفاعل لا يتعلق بالتركيز الابتدائي فإن الرتبة هي من الدرجة الاولى، حيث نعيد التجربة عدة مرات بتراكيز بدائية مختلفة، حيث نجد أنه عند نفس الزمن يصبح التركيز نصف التركيز الابتدائية في كل تجربة. أما إذا كانت الرتبة $\neq 1$ فإن:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} \quad = \quad K\,[A]_0^{1-n}$$

$$\text{Ln } t_{½} = \text{Ln } K + (1-n)\,\text{Ln}\,[A]_0 \qquad \text{.....(14.III)}$$

نرسم البيان :

$Ln\ t_{½} = f([A]_0)$ و من الميل نستنتج الرتبة n

**د.طريـقة تثبيت تراكيز المتفاعلات**

$$a\,A + b\,B \longrightarrow P$$

$$v = [A]^{\alpha}\,[B]^{\beta} \quad \text{.....(15.III)}$$

أولا: نقوم بتثبيت [A]

$$v = (k[A]^{\alpha})\,[A]^{\beta} = k'\,[B]^{\beta} \quad \text{.....(16.III)}$$

ثم نستنتج قيمة β بالطريقة المناسبة.

ثانيا: نقوم بتثبيت [B]

$$v = (k[B]^{\beta})\,[A]^{\alpha} = k''\,[A]^{\alpha} \quad \text{.....(17.III)}$$

ونعين α بالطريقة المناسبة ، والرتبة الكلية = β+α

**ه. طريقة فانت هوف Van't Hoff**

$$v = k\,[A]^{n} \quad \text{.....(18.III)}$$

$$Ln\ v = Ln\ k + n\ Ln\ [A] \quad \text{.....(19.III)}$$

نرسم الميل: $Ln\ v = f(\ln[A])$ من الميل نعين n ،

وحدة k هي $mole^{1-n}/l^{1-n}.s$

**و. طريـقة استبعاد أوسنوالد** : Méthode d'isolement Oswald

$$A + B \xrightarrow{k} P$$

$$v = k[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta} \quad \text{.....(20.III)}$$

اذا كان أحد المتفاعلات موجود بكثرة ( فائض) تخل رتبة التفاعل بالنسبة لهذا الأخير وتصبح من الدرجة المعدومة صفر. و لتعيين α: نجري التفاعل بوجود فائض من المتفاعل β ، فتصبح رتبته من الدرجة المعدومة حتى الصفر β=0 و تكون سرعة التفاعل كمايلي:

$$v = k[A]^{\beta}\,[B]^{0} = k\,[A]^{\alpha} \quad \text{.....(21.III)}$$

ونعين α بالطريقة المناسبة. ثم نعيد نفس العملية بالنسبة لتعيين β.

**III .4 . ظاهرة إنحلال الرتبة**

لدينا التفاعل التالي : $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

حسب : Gulberg – waraye تكتب عبارة سرعة التفاعل كالتالي:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \quad \text{.....(22.III)}$$

حيث وحدتها (سرعة التفاعل) : mole/l.s أو mole /l.min

v : سرعة التفاعل

K : ثابت السرعة

α : الرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمتفاعل A

β : الرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمتفاعل B

α+β: الرتبة الكلية للتفاعل

**مثال توضيحي :** يتم التفاعل: $2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$ في حجم ثابت وعند درجة حرارة ثابتة. حيث:

- ❖ إذا ضاعفنا كل من $[NO]$ و $[Br_2]$ تضاعفت السرعة فبلغت 8 مرات قيمتها $(8v)$
- ❖ و إذا ضاعفنا $[Br_2]$ فقط تضاعفت السرعة فبلغت $2v$ ،

1. عين رتبة التفاعل الإجمالية.
2. كيف يمكنك جعل التفاعل يتم في الرتبة 2.
3. كيف يتغير $t_{1/2}$ بدلالة التركيز الإبتدائي للبروم. إذا أجرينا التفاعل بوجود فائض من NO

**الحل**

$$2NO + Br_2 \xrightarrow{k} 2NOBr$$

$$(1) \ldots\ldots\ldots\ldots \mathbf{V} = k\,[NO]^{\alpha}\,[Br_2]^{ß}$$

$$(2) \ldots\ldots\ldots\ldots \mathbf{8.V} = k\,[NO]^{\alpha}\,[Br_2]^{ß}.2^{\alpha+ß}$$

$$(3) \ldots\ldots\ldots\ldots \mathbf{2.V} = k\,[NO]^{\alpha}\,[Br_2]^{ß}.\,2^{ß}$$

$(1)/(2) \Rightarrow 2^3 = 2^{\alpha+ß} \quad \alpha + ß = 3$

$(1)/(3) \Rightarrow 2 = 2^{\beta} \quad \beta = 1$

$\Rightarrow \alpha = 2$

رتبة التفاعل الإجمالية : $\alpha + ß = 3$

$$v = k\,[NO]^{2}\,[Br_2]$$

2) لجعل التفاعل يتم في الرتبة = 2 يمكننا إجراؤه بوجود فائض من $Br_2$ (الذي تصبح رتبته = 0)

وبالتالي $v = k\,[NO]^{2}$

3) بوجود فائض من NO تصب $\alpha = \alpha' = 0 \Rightarrow v = k\,[Br_2]$

رتبة التفاعل=1 وبالتالي زمن نصف التفاعل لا يتعلق بالتركيز الابتدائي للبروم Br

# الـــفصل الرابع

# نظريات حركية التفاعلات


1.IV. مقدمة

2.IV نـظرية التصادم

3.IV نـظرية الـمعقـد الـمنـشط

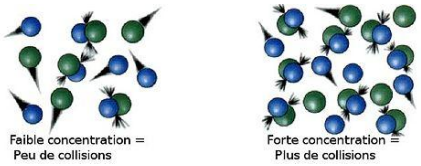
4.IV. قانون أرينوس

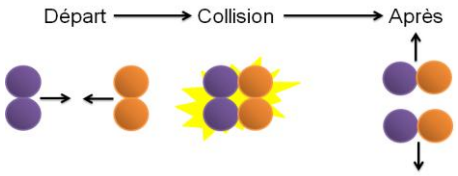
أ. مفهوم طاقة التنشيط

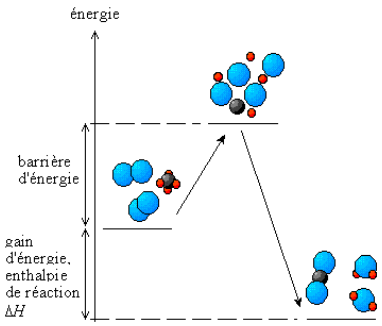
ب. ايجاد طاقة التنشيط بيانيا

ج. ايجاد طاقة التنشيط حسابيا


$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$



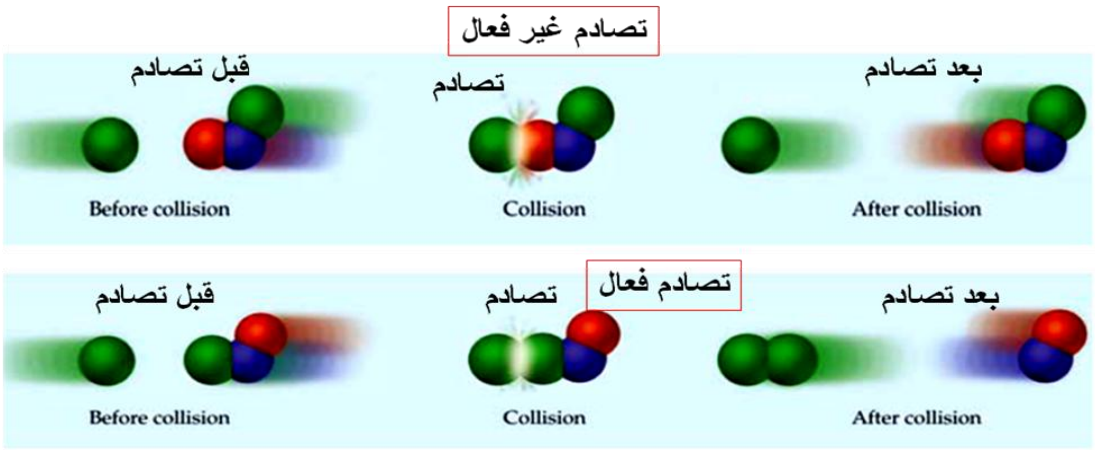



### 1.IV المقدمة

تمر المركبات المشاركة في التفاعلات بالعديد من التحولات الفيزيوكيميائية و المراحل البينية للتحول في الأخير إلى مواد مستقرة طاقويا، حيث يؤطر هذه التحولات العديد من النظريات الفيزيوكيميائية، نذكر من بينها **نظرية التصادم، نظرية المعقد المنشط و قانون ارونيس.**

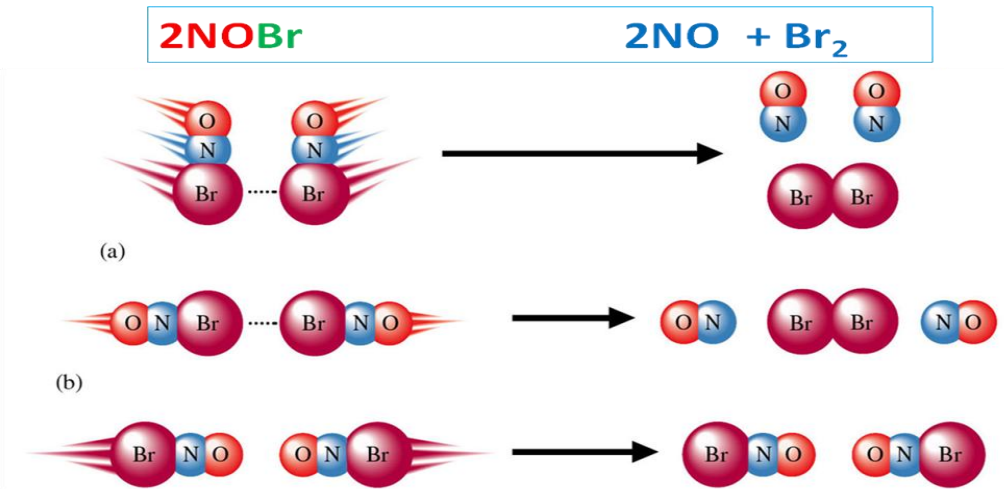
### 2-IV نظرية التصادم: *Théorie de collision*

تنص هذه النظرية على أن أي تفاعل كيميائي يكون مصحوب بحدوث تصادمات وإحتكاكات بين مختلف الجزيئات المتفاعلة إلا أنه يلاحظ وجود نوعان من التصادمات :




**الشكل:(1.IV)** نموذج توضيحي لتصادم الجزيئات أثناء حدوث تفاعل كيميائي

مثال :

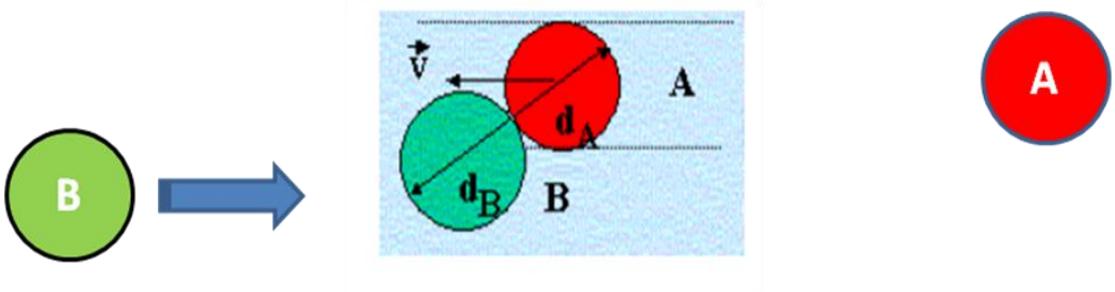



كما تحدد لنا هذه النظرية عدد الصدمات حيث تتعلق سرعة التفاعل بهذا الأخير.

حيث إذا كان لدينا تفاعل من الشكل:

$$A + B \longrightarrow P$$

فإن الجزيئتين A B تتصادمان بسرعة قدرها $V_{AB}$




**الشكل (2.IV)** تصادم جزيئين أثناء التفاعل

و يعطى معدل التصادمات $Z_{AB}$ بالعلاقة التالية

$$Z_{AB} = \frac{n_A}{V}\frac{n_B}{V}\pi(d_A + d_B)^2\overline{V}_{AB} \quad \text{.....(1.IV)}$$

$$V_{AB} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} \quad \text{.....(2.IV)}$$

$$Z_{AB} = \frac{n_A}{V}\frac{n_B}{V}\pi(d_A + d_B)^2\sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} = [A][B]\pi(d_A + d_B)^2\sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} \quad \text{.....(3.IV)}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{\frac{M_A}{N}\frac{M_B}{N}}{\frac{M_A + M_B}{N}} \ldots\ldots \Rightarrow \mu N = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad \text{.....(4.IV)}$$

$$Z_{AB} = [A].[B].\pi(d_A + d_B)^2\sqrt{\frac{8NKT}{\pi N\mu}} \quad \text{.....(5.IV)}$$

$$Z_{AB} = [A].[B](d_A + d_B)^2\sqrt{\frac{8\pi RT}{N\mu}} \quad \text{.....(6.IV)}$$

- $Z_{AB}$معدل التصادمات
- $\mathbf{V_{AB}}$سرعة التصادم بين **A** و **B**
- $n_A$, و $\mathbf{n_B}$ عدد المولات
- **V** الحجم الوسط
- **T**: درجة الحرارة
- **R** : ثابت الغازات الميثالية
- $d_A$ و $\mathbf{d_B}$قطر الجزيئات A و B
- $\boldsymbol{\mu}$الكتلة المنخفضة

نعرف السرعة إذن كما يلي

$$v = - d[A]/dt = - d[B]/dt = 10^3 . Z_{AB} \quad \text{.....(7.IV)}$$

نعوض$Z_{AB}$ بعبارته نجد :

$$V = \underbrace{\left[10^{-3}(d_A + d_B)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{N\mu}}\right]}_{k_{col}} .[A].[B] = k_{col}[A][B] \quad \text{.....(8.IV)}$$

ملاحظة: اعتبرت النظرية غير كاملة في جل التجارب نظرا لاختلاف $k_{col}$ عن $k_{exp}$(التجريبي)

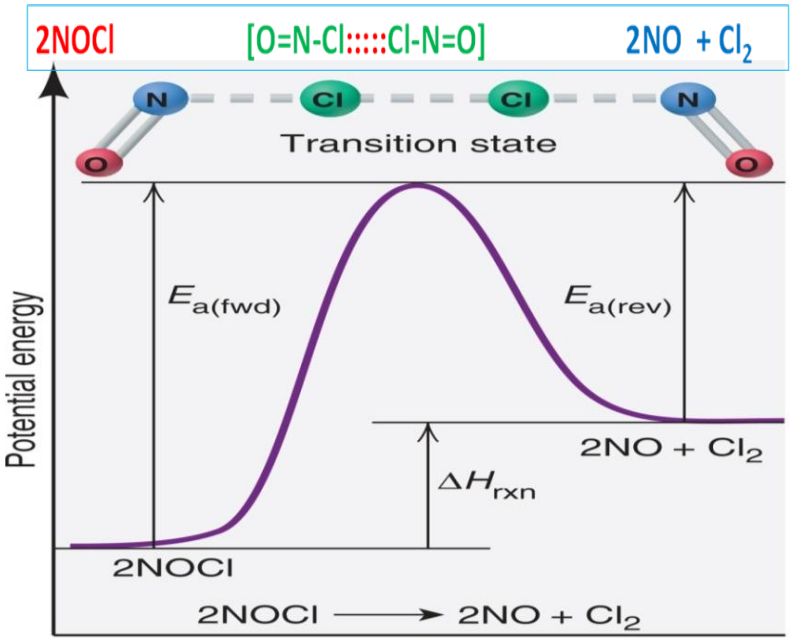
لنقربها إلى الحقيقة:

تجريبيا: تصادم الجزئيات ترافقه طاقة: (**طاقة التنشيط**)، إذن تستطيع القول أن:

$$k_{exp} = k_{col} \exp - (Ea/ RT) \quad \text{.....(9.IV)}$$ (ثابت السرعة)

### 3.IV. نظريـة المعقـد المنشط *Théorie du complexe activé /Théorie de l'état de transition*

تنص هذه النظرية على ان اي تفاعل كيميائي يمكن ان يمر بالعديد من المراحل الانتقالية، حيث تتميز كل مرحلة بتشكل مركب بيني ( وسطي ) يسمى بالمعقد المنشط و الذي يتميز بكونه: شديد الفعالية، غير مستقر، و ذو عمر قصير تعتمد هذه النظرية على مبدأ الحالة المستقرة.




**الشكل(2.IV)** تغيير المستوى الطاقوي للمركبات المتفاعلة أثناء حدوث تفاعل كيميائي

لدينا التفاعل التالي:

$$A + B \xrightarrow{k.} C + D$$

الآلية تكون التفاعلات أولا معقدا منشطا (في توازن معها) في حالة مستقرة قبل ظهور النواتج حسب

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (AB)^* \xrightarrow[\text{بطيء}]{k^*} C + D$$

سرعة التفاعل هي سرعة المرحلة البطيئة:

$$v = k^* [(AB)^*] \qquad \text{.....(10.IV)}$$

من جهة أخرى:

$$d[(AB)^*]/dt = 0 \quad \text{.....(11.IV)}$$

$$d[(AB)^*]/dt = k_1[A][B] - k_2[(AB)^*] - k^*[(AB)^*] = 0 \quad \text{.....(12.IV)}$$

عند التوازن : $A + B \leftrightarrows (AB)^*$

$$K_{eq} = [(AB)^*]/([A][B]) \quad \text{.....(13.IV)}$$

**(10.IV)**; **(13.IV)** => $v = k^* . K_{eq} [A] [B]$

في الإحصاء تبين أن تفاعل تكون $(AB)^*$ من A وB يحدث بشكل ترددات متتالية، حيث يمكن أن نبرهن عبارة سرعة التفاعل:

$$\begin{cases} v = k^* [(AB)^*] \\ k^* = \alpha.U \\ U = k_B\ T/h \end{cases}$$

حيث:

$k^*$: ثابت السرعة لتفكك $(AB^*)$ إلى نواتج.

$\alpha$: معامل البعث *Facteur de transmission*

h: ثابت بلانك

T : درجة الحرارة

$k_B$: ثابت Boltzman

نأخذ في أغلب الأحيان $\alpha = 1$ لأنه يمثل نسبة الجزئيات المنشطة التي تتحول إلى نواتج.

$$v = k^* [(AB)^*] = \alpha U [(AB)^*] = {}^{\alpha}\underline{k_B}(T/h)[(AB)^*] \quad \text{.....(14.IV)}$$

$$K_{eq} [A] [B] = [(AB)^*] \quad \text{.....(15.IV)}$$

$$v = \underline{k_B}(T/h)\ K_{eq} [A] [B] \quad \text{.....(16.IV)}$$

$K_{eq} = \exp - \Delta G^*/RT$ .....(17.VI)

$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ .....(18.VI)

$$k = \frac{k_b T}{h} \exp - \frac{\Delta G^*}{RT} \quad \text{.....(19.VI)}$$

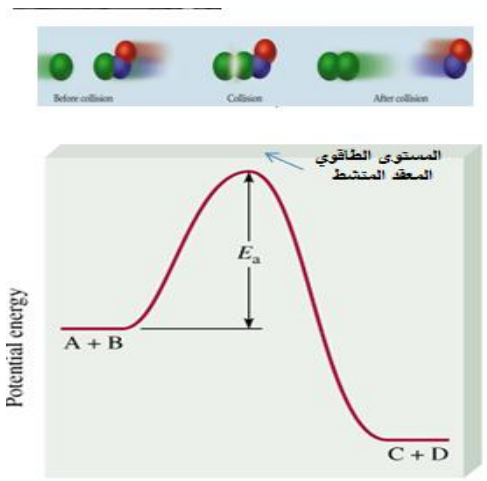
$\Delta S^*$: أنتروبي التنشيط

$\Delta G^*$: الطاقة الحرة للتنشيط

$\Delta H^*$: أنتالبي التنشيط

## 4.IV. قانون ارونيس

تعتبر درجة الحرارة من أهم العوامل الحركية المؤثرة على التفاعلات الكيميائية، حيث أن أي إرتفاع صغير لدرجة الحرارة في جملة كيميائية تحت ضغط ثابت قد يسبب تغير ملحوظ في سرعة و إتجاه التفاعل، حيث إعتبر أرينيوس أن إرتفاع درجة الحرارة ب 10 درجات يسبب تضاعف في سرعة التفاعل من 2 الى 3 مرات، كما إستنتج أرينيوس بواسطة الطرق التجربية وبالحساب علاقة سرعة التفاعل من خلال ثابت السرعة بدلالة درجة الحرارة °




$$k = A\exp - \frac{E_a}{R.T} \quad \text{.....(20.IV)}$$

A: معامل التردد

$E_a$: طاقة تنشيط التفاعل

R: ثابت الغازات المثالية

T: درجة حرارة التفاعل

## أ. مفهوم طاقة التنشيط: *Énergie d'activation*

يمكن تعريف طاقة التنشيط على أنها الطاقة الصغرى (أقل طاقة) المطلوبة لبدء حدوث التفاعل كيميائي، ويمكن تعريفها كذلك بالطاقة الصغرى اللازم لحدوث تصادم فعال بين جزيئات المتفاعلات لتتحول إلى نواتج اثناء حدوث التفاعل الكيميائي تمثل هذه الطاقة الفرق بين المستوى الطاقوي للمتفاعلات و المستوى الطاقوي للمرحلة الإنتقالية أو المعقد المنشط المتكون أثناء حدوث التفاعل ، يرمز لها ب Ea وتعطى بعلاقة ارونيوس:

وحدتها

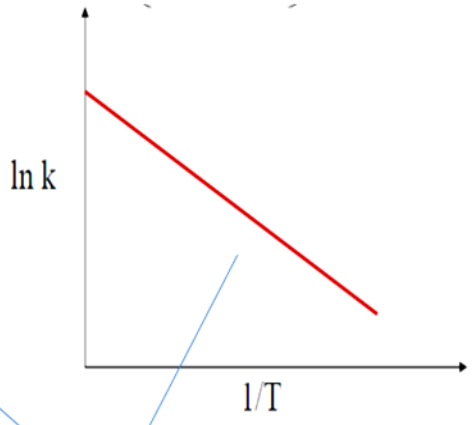
**(cal mol$^{-1}$) (l atm mol$^{-1}$ ( J mol$^{-1}$)**

**a) ايجاد طاقة التنشيط Ea بيانيا**

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$Y = aX + b$

$$\ln\left(k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}\right) \longrightarrow \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$




$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

**الميل = Tg α = -Ea/RT**

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A$$

$$Ea = R \left(Ln \frac{k_2}{k_1}\right) / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

## ب. إيجاد طاقة التنشيط Ea حسابيا

لحساب قيمة طاقة التنشيط Ea نقيس التفاعل ( أو ثابت السرعة) عند درجة حرارة مختلفة $T_1$ و $T_2$ ثم نجد $K_1$ و $K_2$

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$T_1$ :

$$K_1 = A \cdot e^{-Ea/RT1} \quad ..... \quad (1)$$

$T_2$ :

$$K_2 = A \cdot e^{-Ea/RT2} \quad ..... \quad (2)$$

$$(1)/(2) \longrightarrow K_2/K_1 = (A\,e^{-Ea/RT2}) / (A\,e^{-Ea/RT1})$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$Ea = R \left(\ln \frac{k_2}{k_1}\right) / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

# الـــفصل الخامس

# انواع التفاعلات الكيميائية


1.V. مقدمة

2.V. تصنيف التفاعلات حسب سرعة التفاعل

3.V. تصنيف التفاعلات حسب الطبيعة الحرارية

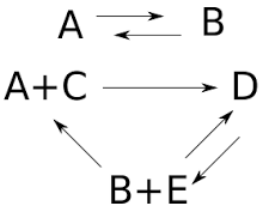
4.V. تصنيف التفاعلات حسب مراحل التفاعل

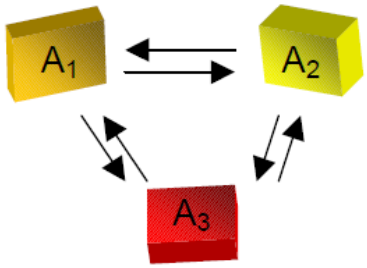
5.V حركية التفاعلات العكوسة

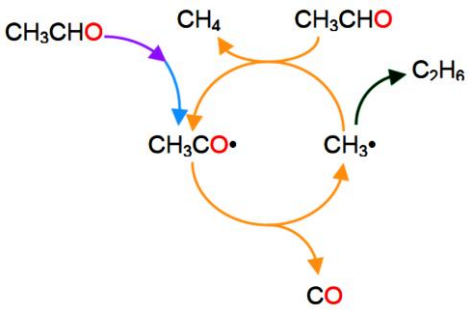
6.V حركية التفاعلات المتوازية

1.3.V التفاعلات التوأمة

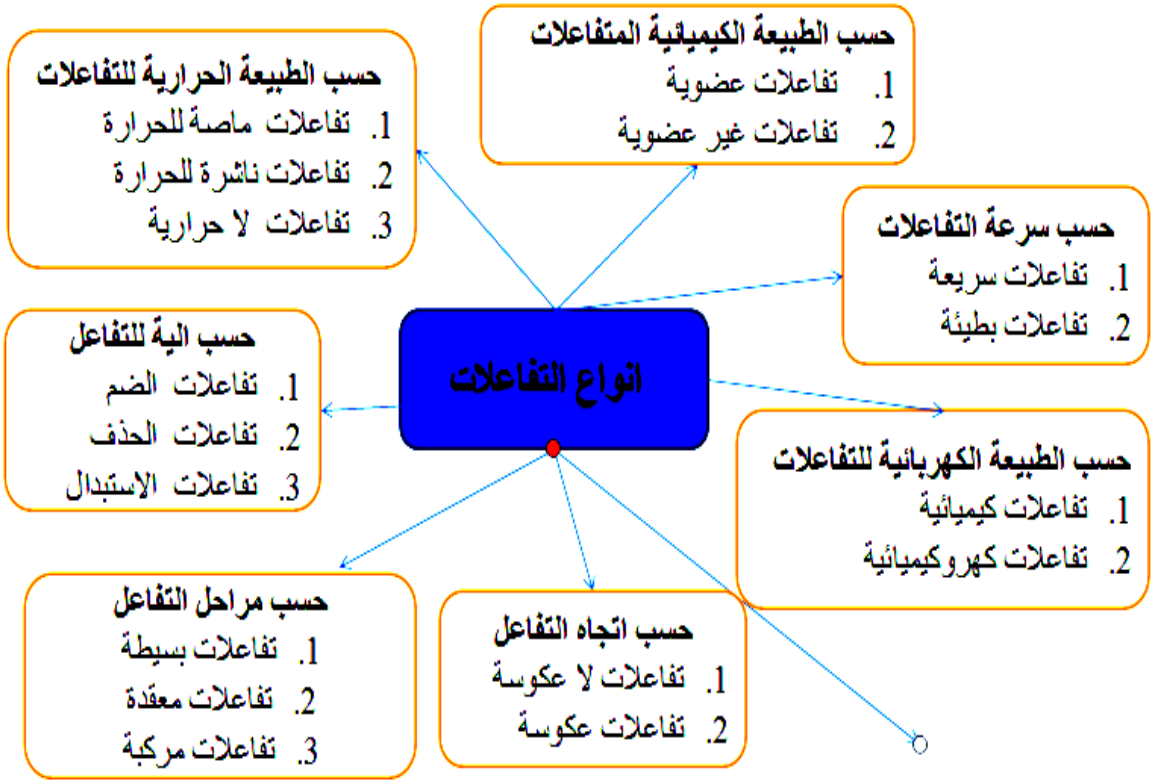
2.3.V التفاعلات التنافسية

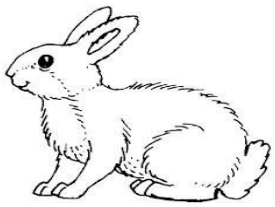



**1-V مـقدمـــة :** يمكن تصنيف التفاعلات حسب عدة معايير نذكر من بينها :




## 2.V. تصنيف التفاعلات حسب سرعة التفاعل

### أ.التفاعلات السريعة



هذا النوع من التفاعلات يستغرق **وقت قصير جدا ( أجزاء من الثانية )** وتتميز بصعوبة متابعة تطورها، قد يكون هذا النوع من التفاعلات تاما أو غير تام

**ملاحظة**التفاعل السريع جدا يتم في زمن من الدرجة $10^{-8}$ **ثانية**

مثال :

- ❖ تفاعلات إحتراق الميثان
- ❖ تفاعلات معايرات الاحماض و الاسس
- ❖ تفاعلات المتفجرات

**ب.التفاعلات البطيئة**

هذا النوع من التفاعلات يستغرق وقت يقدر **بعدة دقائق** ويكون بطيئا جدا عندما يستغرق عدة ساعات حتى عدة أيام أو سنوات، وهذه التفاعلات يمكن أن تكون أيضا تامة أو غير تامة

مثال :

- ❖ تفاعل الأسترة
- ❖ تآكل الحديد
- ❖ تفاعل التخمر

**3.V. تصنيف التفاعلات حسب الطبيعة الحرارية**

يعتمد هذا التصنيف بشكل كبير على كمية الطاقة الحرارة الممتصة او المحررة من طرف التفاعل .

**أ.تفاعلات ناشرة للحرارة:** *Reactions exotermiques*

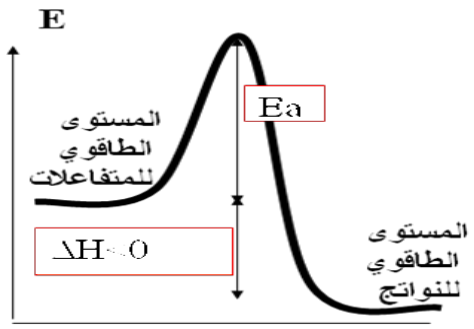
هذه التفاعلات تقدم حرارة للوسط الخارجي حيث تكتب كمية الحرارة في معادلة التفاعل ألي جانب النواتج و وتكون علي الشكل التالي:

$$\text{متفاعلات} \rightleftarrows \text{نواتج} + Q$$

Q كمية الحرارة الناشرة

مثال: $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 393{,}6\ KJ$

**$\Delta H < 0$: النظام يحرر كمية من الحرارة، يقال عن هذا التفاعل أنه ناشر للحرارة** (*exothermique*). مثل إنحلال هيدروكسيد الصوديوم $(NaOH)$ في الماء.




تفاعل ناشر للحرارة

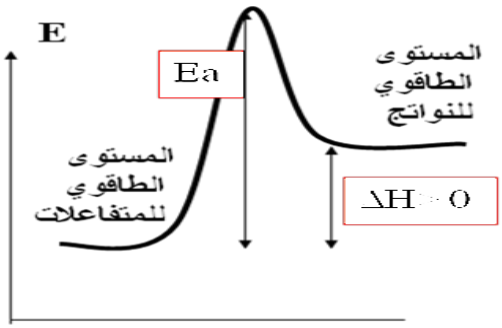
**ب.التفاعلات الماصة للحرارة :** *Reactions endothermiques*

هذه التفاعلات لا تقدم حرارة للوسط الخارجي و تكتب الطاقة أو كمية الحرارة في التفاعل إلى جانب المتفاعلات على الشكل التالي:

**نواتج** ⇆ **متفاعلات. + Q**

مثال: $CO_2 + 393,6KJ \longrightarrow C(s) + O_2(g)$

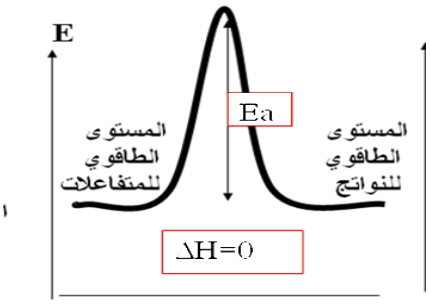
$\Delta H > 0$: النظام يمتص كمية من الحرارة، يقال عن هذا التفاعل ماص للحرارة، مثال انحلال $(KNO_3)$ في الماء.




تفاعل ماص للحرارة

**أ.التفاعلات اللاحرارية**

$\Delta H = 0$: النظام لا يتبادل الحرارة مع المسط الخارجي، يقال عن هذا التفاعل أنه **لا حراري** *non* (*thermal reaction*). مثل تفاعل الأسترة.




تفاعل لا حراري

## 4.V. تصنيف التفاعلات حسب الإتجاه

تنقسم التفاعلات حسب هذا المعيار إلى 3 أنواع:

أ. التفاعلات العكوسة: *Réactions opposées ou réversibles*

ب. التفاعلات المتوازية: *Réactions parallèles*

ج. التفاعلات المتتالية: *Réactions successives*

## 5.V. حركية التفاعلات العكوسة *Reactions Reversibles*

هي تفاعلات تتم في الإتجاهين، في هذا النوع من التفاعلات لا نستطيع التفريق بين النواتج والمتفاعلات:

* عبارة سرعة التفاعل العكوسي: لدينا التفاعل:

| | R ⇄ P | |
|---|---|---|
| t = 0 | a | 0 |
| t | a-x | x |
| $t_{eq}$ | $a-x_e$ | $x_e$ |

α: رتبة التفاعل المباشر ، β: رتبة التفاعل المباشر

نعبر عن السرعة كالآتي :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^{\alpha} - k_{-1}.x^{\beta} \text{.....(1.V)}$$

عند التوازن:

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k_1(a-x_e)^{\alpha} - k_{-1}x^{\beta} \text{ .....(2.V)}$$

$$k_{-1} = k_1 \frac{(a-x_e)^{\alpha}}{x_e^{\beta}} \qquad \text{.....(3.V)}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^{\beta}}\left[(a-x)^{\alpha}.x_e^{\beta} - (a-x_e)^{\alpha}.x^{\beta}\right] \text{.....(4.V)}$$

## ❖ دراســة بـعض الـــحالات

1) الإتجاهات من الرتبة 1:

| | $R \underset{k-1}{\overset{k1}{\rightleftarrows}} P$ | |
|---|---|---|
| t = 0 | a | 0 |
| t | a-x | x |
| $t_e$ | $a-x_e$ | $x_e$ |

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}.x \text{.....(5.V)}$$

عند التوازن:

$$0 = k_1(a-x_e) - k_{-1}.x_e \Rightarrow k_{-1} = k_1\frac{a-x_e}{x_e} \qquad \text{.....(6.V)}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_1\frac{a-x_e}{x_e}.x = \frac{k_1}{x_e}\left[(a-x).x_e - (a-x_e).x\right] \text{.....(7.V)}$$

بتعيين $\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e}.a.(x_e - x) \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1.a}{x_e}\int_0^t dt$ .....(8.V)

التكامل، نحسب x وبالتالي تراكيز باقي مكونات التفاعل.

**الطريقة الثانية:**

$dx/dt = k_1(a-x) - k_{-1}x$ .....(9.V)

عند التوازن $0 = k_1(a-x_e) - k_{-1}x_e$ .....(10.V)

$dx/dt = k_1(x_e - x) + k_{-1}(x_e - x) = (k_1 + k_{-1})(x_e - x)$ .....**(11.V)**

$$\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})\int_0^t dt \text{.....(12.V)}$$

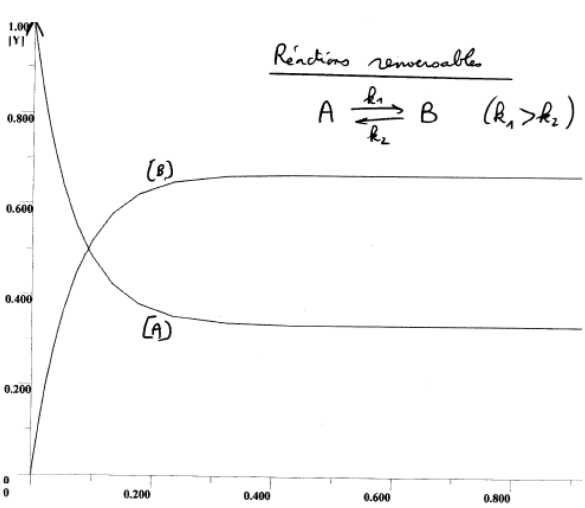
**الطريقة الثالثة:**

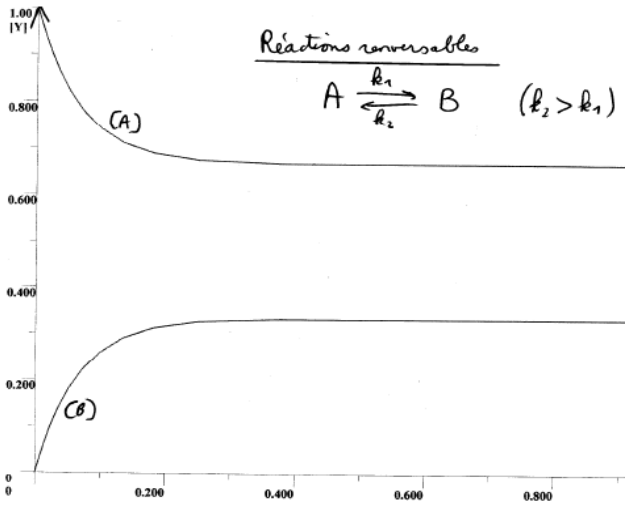
$dx/dt = k_1(a-x) - k_{-1}.x = k_1 a - (k_1 + k_{-1}).x$ .....**(13.V)**

$$\int_0^x \frac{dx}{k_1.a - (k_1 + k_{-1}).x} = \int_0^t dt \qquad \text{.....(14.V)}$$

التكاملات الثلاث تؤدي إلى نفس عبارة x.

❖ **المنحنيات الحركية:**




❖ **المباشر من الرتبة 2 والمعاكس من الرتبة 1**

| | $R_1 + R_2 \underset{k-1}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} P$ | | |
|---|---|---|---|
| t=0 | a | a | 0 |
| t | a-x | a-x | x |
| $t_{ea}$ | $a-x_e$ | $a-x_e$ | $x_e$ |

$dx/dt = k_1.(a-x)^2 - k_{-1}x$ .....**(14.VII)**

عند التوازن $0 = k_1 (a-x_e)^2 - k_{-1} x$ $k_{-1} = k (a-x_e)^2/x_e$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_1 \frac{(a-x_e)^2}{x_e}.x = \frac{k_1}{x_e}\left[(a-x)^2.x_e - (a-x_e)^2.x\right] \text{.....(15.V)}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e - x)\left(\frac{a^2}{x_e} - x\right)} = k_1 \int_0^t dt \quad \text{.....(16.V)}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(x_e - x)\left(\frac{a^2}{x_e} - x\right) \quad \text{.....(17.V)}$$

بعد التكامل نعين x وبالتالي كل التراكيز المتبقية أي تراكيز مكونات التفاعل الأخرى.

❖ **الاتجاهان من الرتبة 2:**

| | $R_1 + R_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} P_1 + P_2$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| t = 0 | a | a | 0 | 0 |
| t | a-x | a-x | x | x |
| $t_{eq}$ | $a-x_e$ | $a-x_e$ | $x_e$ | $x_e$ |

$dx/dt = 0 = k_1.(a-x)^2 - k_{-1}.x^2$ **.....(17.V)**

عند التوازن:

$dx/dt = 0 = k_1.(a-x_e)^2 - k_{-1}.x_e^2$ **.....(18.V)**

$$k_{-1} = k_1 \frac{(a-x_e)^2}{x_e^2} \qquad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^2}\left[(a-x)^2.x_e^2 - (a-x_e)^2.x^2\right] \quad \text{.....(19.V)}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^2}\left[(a-x).x_e + (a-x_e).x\right]\left[(a-x).x_e - (a-x_e).x\right] \quad \text{.....(20.V)}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^2}\left(a.x_e - (2.x_e - a).x\right)\left(a(x_e - x)\right) \quad \text{.....(21.V)}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a.x_e-(2.x_e-a).x)(x_e-x)} = \int_0^t \frac{k_1.a}{x_e^2}.dt \qquad \text{.....(22.V)}$$

بعد التكامل نعين x وباقي التراكيز.

**مثال توضيحي**

التفاعل: $CH_3-C_2H_4-CH_3 \underset{k-1}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ من الرتبة 1

في الاتجاهين بثوابت سرعة $k_1$ و$k_{-1}$ ، عند t=0 ( في البداية) في البداية كان تركيز البوتان = a . أدرس تغير مولاريات مكونات التفاعل بدلالة الزمن مع رسم المنحنيات الحركية علما ان $x_e = a/3$

| $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ | $\overset{k_1}{\rightleftharpoons}$ $\underset{k_{-1}}{}$ | $CH_3-C_2H_4-CH_3$ |
|---|---|---|
| t = 0 | a | 0 |
| t | a-x | x |
| $t_{eq}$ | $a-x_e$ | $x_e = a/3$ |

نهاية أي تفاعل عكوسي هي التوازن:

$$\begin{cases} x \longrightarrow x_e \\ t \longrightarrow \infty \end{cases}$$

عبارة سرعة التفاعل:

$$\left.\begin{array}{l} dx/dt = k_1(a-x) - k_{-1}x \\ 0 = k_1(a-x_e) - k_{-1}x_e \end{array}\right\} \text{ عند التوازن :}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e}.a.(x_e-x) \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{x_e-x} = \frac{k_1.a}{x_e}\int_0^t dt \qquad \text{.....(23.V)}$$

$$\ln\frac{x_e}{x_e-x} = \frac{k_1.a}{x_e}.t$$

$$\frac{x_e-x}{x_e} = \exp-\frac{k_1.a}{x_e}.t \Rightarrow x_e-x = x_e\exp-\frac{k_1.a}{x_e}.t \qquad \text{.....(24.V)}$$

$$x = x_e\left[1-\exp-\frac{k_1.a}{x_e}.t\right] = \quad [\,CH_3\text{-}C_2H_4\text{-}CH] \text{ .....(25.V)}$$

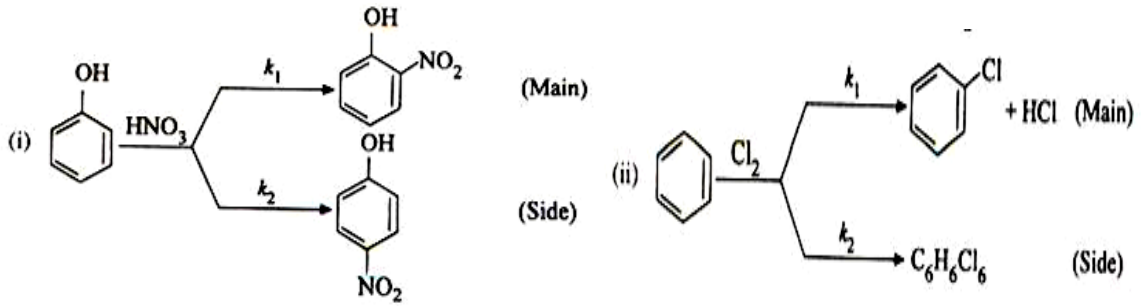
$[CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_3]$ = a-x و

## 6.VII. حركية التفاعلات المتوازية *Réactions parallèles*

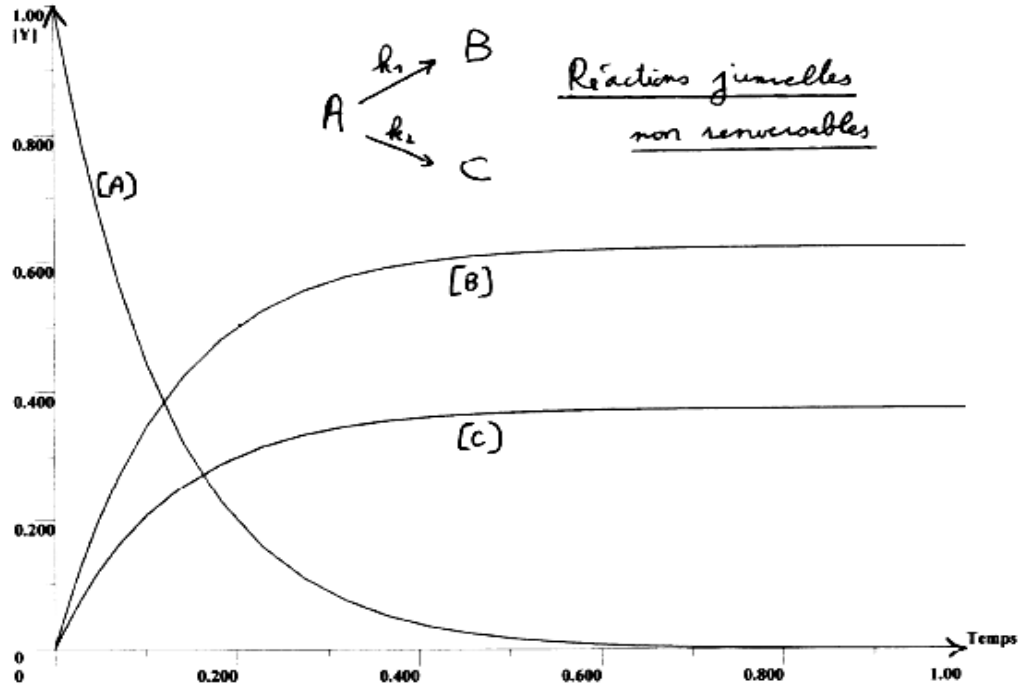
هي تفاعل تحدث في ان واحد وبالتوازي عند نفس الظروف ( درجة الحرارة مثلا).

### a) حركية التفاعلات التوأمة *Réactions Jumelles*

تحدث في ان واحد بالتوازي وبكل المتفاعلات مشتركة. مثال:




الدراسة الحركية:




$V_1 = K_1\,[A]$;

$V_2 = K_2 [A]$

$V_A = d[A]/dt = -V_1 - V_2 = -(K_1 + K_2)[A]$ .....(26.V)

$V_A = d[B]/dt = V_1 = K_1 [A]$

$V_A = d[C]/dt = V_2 = K_2 [A]$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -(k_1 + k_2)t$$ .....(27.V)

$$\Leftrightarrow [A] = [A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t}$$ .....(28.V)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t} \Rightarrow [B] - [B]_0 = -\frac{k_1}{k_1+k_2}[A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1}{k_1+k_2}[A]_0$$

$$\Leftrightarrow [B] = \frac{k_1}{k_1+k_2}[A]_0 \times \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right) \quad si\ [B]_0 = 0$$ .....(29.V)

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] = k_2[A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t} \Rightarrow [C] - [C]_0 = -\frac{k_2}{k_1+k_2}[A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_2}{k_1+k_2}[A]_0$$

$$\Leftrightarrow [C] = \frac{k_2}{k_1+k_2}[A]_0 \times \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right) \quad si\ [C]_0 = 0$$ .....(30.V)

## ❖ دراسة بعض الحالات البسيطة

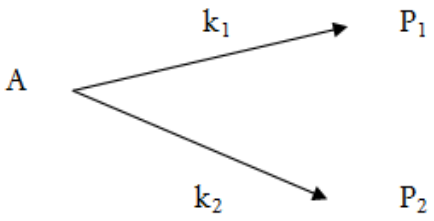
$\alpha_1 = \alpha_2 = \beta_1 = \beta_2 = 1$

$dx/dt = (k_1+k_2)(a-x)(b-x)$ .....(31.V)

لكل الرتبة 1 = $y/x = k_1/(k_1+k_2)$ $z/x = k_2/(k_1+k_2)$

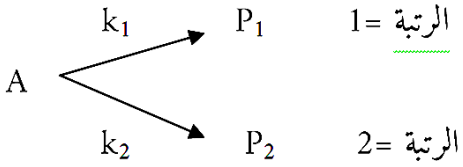
التفاعلين

$dx/dt = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1+k_2)(a-x)$



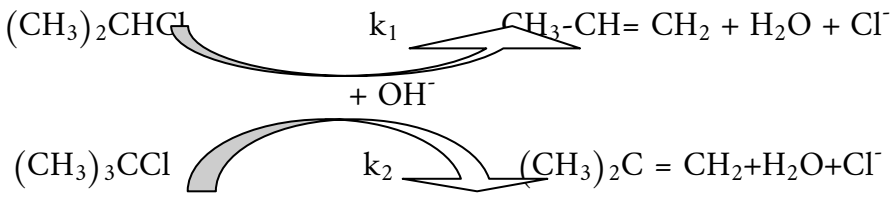

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = (k_1+k_2)\int_0^t dt$$ .....(32.V)

$dx/dt = k_1.(a-x) + k_2.(a-x)^2$ .....(33.V)



**b. التفاعلات التنافسية:** *Réactions compétitives*

**c.** تحدث في آن واحد بالتوازي وبمتفاعل مشترك.




الدراسة الحركية :

عبارة السرعة :

$$dx/dt = k_1.(a-x)^{\alpha 1}.(b_1-y)^{\beta 1} + k_2.(a-x)^{\alpha 2}.(b_2-z)^{\beta 2}$$

$$\frac{dy}{dt} \qquad \frac{dz}{dt}$$

$\alpha_1$، $\alpha_2$ : رتبتا التفاعلين $(k_1)$ / A

$\beta_1$ : رتبة التفاعل الأول $(k_1)$ / $B_1$

$\beta_2$ : رتبة التفاعل الثاني $(k_2)$ / $B_2$

حالة بسيطة: $\alpha_1=\alpha_2=\beta_1=\beta_2 = 1$

$$dx/dt = k_1.(a-x).(b_1-y)+k_2.(a-x).(b_2-z) \quad \text{.....(33.V)}$$

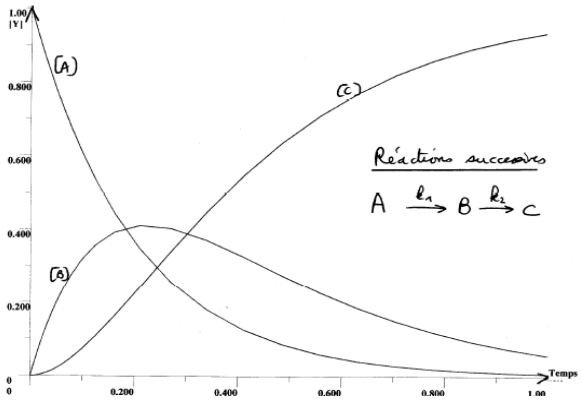
$$dy/dt = k_1.(a-x).(b_1-y) \qquad dz/dt = k_2.(a-x).(b_2-z)$$

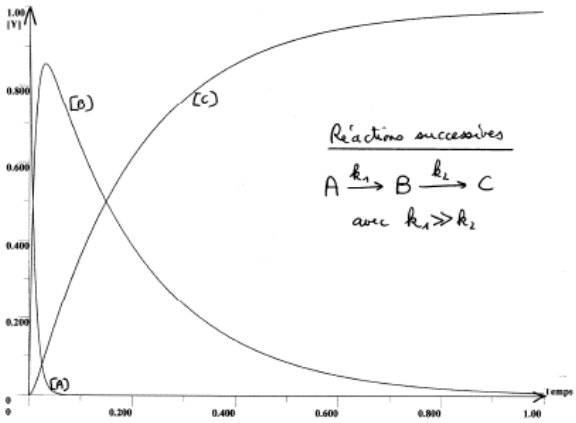
$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2}.\frac{(b_1-y)}{(b_2-z)} \Rightarrow \int_0^y \frac{dy}{b_1-y} = \frac{k_1}{k_2}\int_0^z \frac{dz}{b_2-z} \quad \text{.....(34.V)}$$

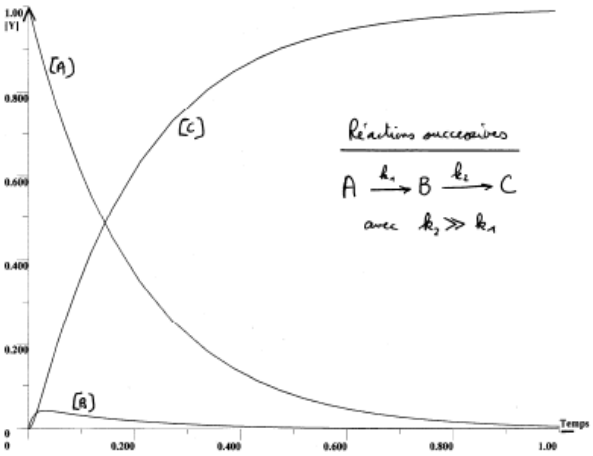
## 7.V التفاعلات المتتالية *Réactions succisuves*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | A $\xrightarrow{k_1}$ | B | $\xrightarrow{k_2}$ C | |
| t=0 | a | 0 | 0 | |
| t | a-x | y | z | x = y+z |

تعيين تراكيز كل من A، B، C :




$dx/dt = k_1 (a-x)$ $\int_0^x \frac{dx}{a-x} = k_1 \int_0^t dt$ $-\ln(a-x)\Big|_0^x = k_1.t \Rightarrow \ln\frac{a-x}{x} = -k_1.t$ **...(35.V)**

$[A]_t = a - x = a.\exp{-k_1 t}$ $\lim (a - x) = 0$ ← $t \quad \infty$

$x = y + z$ : $[B]_t$ تعيين

$y = x - z$

$$\left.\begin{aligned}\frac{dz}{dt} &= k_2.y \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{dx}{dt} - \frac{dz}{dt} \\ \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x)\end{aligned}\right\} \quad \Rightarrow \quad \frac{dy}{dt} = k_1(a-x) - k_2.y$$

$$\frac{dy}{dt} + k_2.y = k_1(a-x) = k_1.a.\exp - k_1.t \qquad \text{.....(36.V)}$$

$$\Rightarrow \frac{dy}{dt} + k_2.y = k_1.a.\exp - k_1.t \qquad \text{.....(37.V)}$$

معادلة تفاضلية حلها: $y(t)$

حل المعادلة :

أولا: نعدم الطرف الثاني للمعادلة : $dy/dt + k_2.y = 0$

$$y = C(t).\exp - k_2.t \qquad \text{.....(38.V)}$$

نعوض في المعادلة $\Rightarrow \quad \frac{dC(t)}{dt}.\exp - k_2.t = k_1.a.\exp - k_1.t$

$$\frac{dC(t)}{dt} = k_1.a.\exp(k_2 - k_1).t \qquad \text{.....(39.V)}$$

$$\int_{c(0)}^{C(t)} dC(t) = \int_0^t k_1.a.\exp(k_2 - k_1 = .t.dt \qquad \text{.....(40.V)}$$

من الظروف البدائية :

$C(0) = 0$ $\qquad$ $t = 0 \quad y = 0$

$$C(t) = \frac{k_1.a}{k_2 - k_1}\left[\exp(k_2 - k_1).t - 1\right] \qquad \text{.....(41.V)}$$

$$y = \frac{k_1.a}{k_2 - k_1}\left[\exp - k_1.t - \exp - k_2.t\right] \qquad \text{.....(42.V)}$$ إذن :

$t \longrightarrow \infty$ $\qquad$ $\lim\ y = 0$

أما z: $\quad z = x - y = a(1 - \exp - k_1.t) - \frac{k_1.a}{k_2 - k_1}\left[\exp - k_1.t - \exp - k_2.t\right]$

$$z = a.\left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\exp - k_1.t + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\exp - k_2.t\right] \qquad \text{.....(43.V)}$$

$\lim z = a$

نلاحظ أن: عند $t = 0 \longrightarrow [B]_0 = y_0 = 0$ $t \quad \infty$

وعند $t \longrightarrow \infty \quad y \longrightarrow 0$

نفهم من هذا أن B الناتج الوسط يتشكل في البداية حتى يصل إلى ذروة $y_{max}$ في اللحظة $t_m$ ثم يتناقص إلى 0.

إذن علينا بتعيين النقطة : $(t_m, Y_{max})$

$$\frac{dy}{dt} = 0 = \frac{k_1.a}{k_2 - k_1}\left[\exp - k_1.t_m - \exp - k_2.t_m\right] \Rightarrow t_m = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 _ k_1} \quad .....(43.V)$$

$$y_{max} = y(t_m) = \frac{a.k_1}{k_2 - k_1}\left[\exp - k_1.\frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} - \exp - k_2.\frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}\right] \quad .....(44.V)$$

$$y_{max} = \frac{a.k_1}{k_2 - k_1}\left[\exp - \frac{k_1}{k_2 _ k_1}\ln \frac{k_2}{k_1} - \exp - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\ln \frac{k_2}{k_1}\right] \quad .....(45.V)$$

$$y_{max} = \frac{a.k_1}{k_2 - k_1}\left[\exp .\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \exp .\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}\right] \quad .....(46.V)$$

$$y_{max} = \frac{a.k_1}{k_2 - k_1}\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}\right] \quad .....(47.V)$$

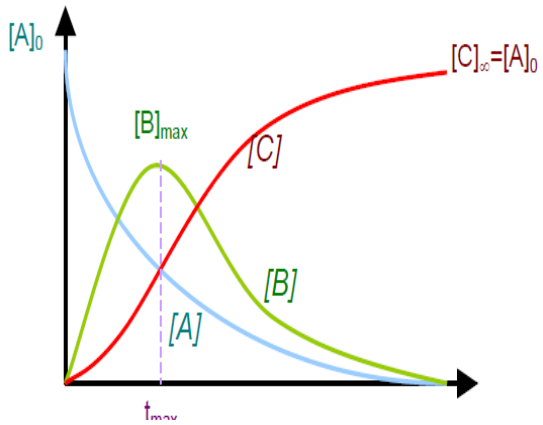
$(t_m\ y_{max})$ : تمثل ذروة المنحنى $y\ (t)$.

$\frac{dy}{dt} = 0$ <= عند $(t_m\ y_{max})$: $\frac{d^2z}{dt^2} = k_2.\frac{dy}{dt}$ .....(47.V) $\frac{dz}{dt} = k_2.y$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0$$

فهي كذلك نقطة انعطاف بالنسبة للمنحنى $z(t)$

رسم المنحنيات الحركية:



# الفصل السادس:

# تحفيز التفاعلات الكيميائية


1.VI. التحفيز وخواص

2.VI. قانون السرعة للتفاعل المحفز

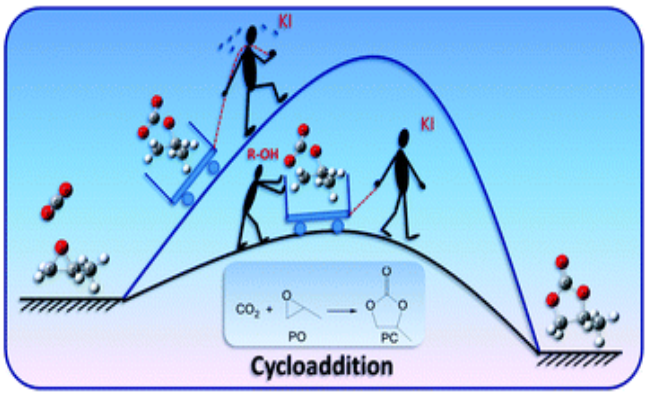
3.VI. التحفز المتجانس

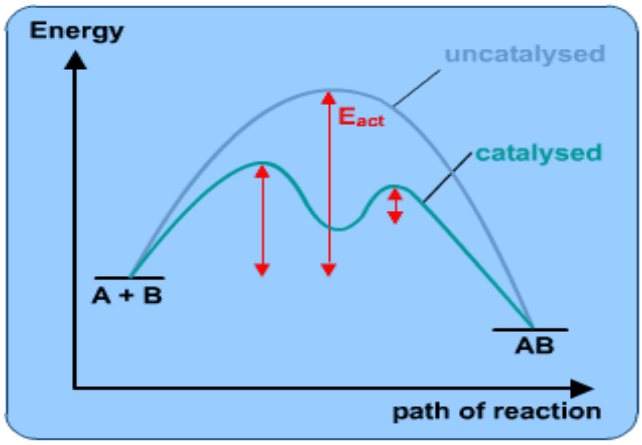
4.VI. التحفز غير المتجانس

5.VI. أنواع المواد المحفزة.

6.VI. تحفيز بواسطة المحفزات الضوئي

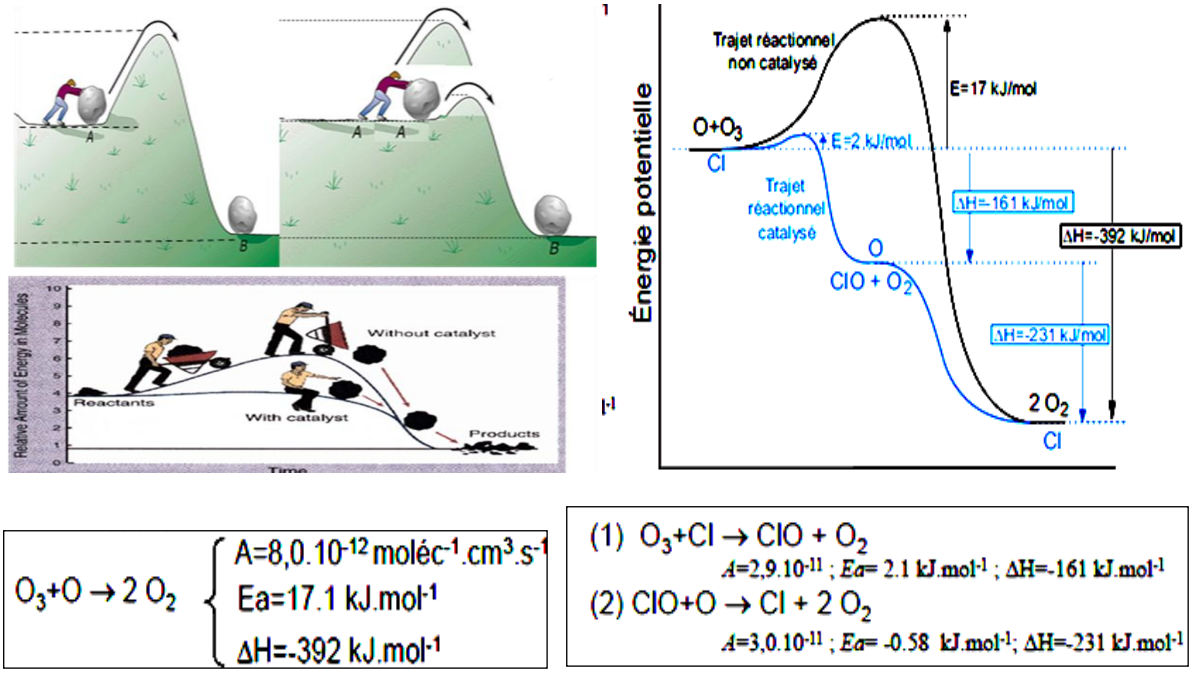
7.VI. الحفز الأنزيمي

### 1.VI. التحفيز وخواص

التحفيز هو ظاهرة فيزوكيميائية تساعد في تنشيط و تحفيز التفاعلات الكيميائية و ذلك بزيادة سرعتها ، تغيير آليتها و المراحل المتبعة اثناء حدوثها، و ذلك بالتقليل من الطاقة الازمة لها و كذالك المساهمة في حدوث بعض التفاعلات الغير ممكنة الحدوث تلقائيا. المحفز عامل يؤثر على سرعة التفاعل، و عند استعماله تبقى المقادير الثرموديناميكية ثابتة ($\Delta H$ ، $\Delta G$ ، $\Delta S$ ، و ثابت التوازن ... ) الحافز هو مادة تساعد على تقدم التفاعل بدون أن يحدث بها أي تغير يزيد في سرعة التفاعل و يوجه تطور التفاعل خاصة في الكيمياء العضوية حيث عملياته اختياريةيساعد على ارتفاع السرعة عن طريق التنقيص من طاقة التنشيط للمرحلة التي تحدد السرعة مما يسهل في حدوث التفاعلات الصعبة.




$O_3+O \rightarrow 2\,O_2$ { $A=8{,}0.10^{-12}$ moléc$^{-1}$.cm$^3$.s$^{-1}$ ; $Ea=17.1$ kJ.mol$^{-1}$ ; $\Delta H=-392$ kJ.mol$^{-1}$

(1) $O_3+Cl \rightarrow ClO + O_2$
$A=2{,}9.10^{-11}$ ; $Ea=2.1$ kJ.mol$^{-1}$ ; $\Delta H=-161$ kJ.mol$^{-1}$
(2) $ClO+O \rightarrow Cl + 2\,O_2$
$A=3{,}0.10^{-11}$ ; $Ea=-0.58$ kJ.mol$^{-1}$; $\Delta H=-231$ kJ.mol$^{-1}$

**الشكل (1.VI): تدخل المحفز في النظام الطاقوي للتفاعل**

**ملاحظات**

1. تصل سرعة التفاعل في وجود حفز إلى حوالي مليون مرة أو أكثر من سرعته في عدم وجود عامل حفز . $v_{cat} = 10^6\, v_{non\text{-}cat}$

2. المواد التي تزيد من سرعة التفاعل يكون تأثيرها ايجابيا على التفاعل تسمى **بالمحفزات**

3. المواد التي تقلل من سرعة التفاعل فأن تأثيرها يكون سالبا على التفاعل تسمى بالمثبطات (Inhibiteur Inhibitor ) والتي تستعمل في توقيف او تبطيء التفاعلات الغير مرغوب فيها مثل تفاعل تآكل الحديد )

**2.VI. قانون السرعة للتفاعل المحفز**

$$R + C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RC \xrightarrow{k_2} C + P$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[RC] \quad \text{.....(1.VI)}$$

بعد تطبيق نظرية الحالة المستقرة على CR:

$$\frac{d[RC]}{dt} = 0 \quad \text{.....(2.VI)}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [R][C]}{k_{-1} + k_2} \quad \text{.....(3.VI)}$$

**3.VI. التحفز المتجانس**: *Homogenous catalysis; Catalyse homogène*

التحفز المتجانس هو عملية يكون فيه كل مكونات التفاعل (المتفاعلات، المحفز و المذيب) في نفس الحالة الفيزيائية مكونة بدلك خليط متجانس، يوجد غالبا في الطور السائل بينما يكون نادرا في الأطوار الغازية. الحفاز يكون غازاً في تفاعلات الغازات، ويكون سائلاً في تفاعلات المحاليل. ومن أمثلة الحفز المتجانس أكسدة الأتيلين إلى استيالدهيد باستخدام كلوريد البلاديوم.

$$2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

- This reaction proceeds slowly, but can be catalyzed by $I^-$ ions

$$H_2O_{2(aq)} + I^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + IO^-_{(aq)}$$
$$H_2O_{2(aq)} + IO^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + I^-_{(aq)}$$

- $I^-_{(aq)}$ ions are regenerated – not used up

**مثال :** تفكك الماء الاوكسجيني في وجود $MnO_2$

$$\mathbf{O_2 + 2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O}$$

الــطور الــغازي

$$\mathbf{2O_3 \longrightarrow 3O_2}$$ مثال :

الحافز هو $N_2O_5$

الآلية مقترحة من طرف Ogg:

$$\mathbf{N_2O_5 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NO_2 + NO_3}$$

$$\mathbf{NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_3} NO_3 + O_2}$$

$$\mathbf{2NO_3 \xrightarrow{k_4} 2NO_2 + O_2}$$

باستعمال نظرية الحالة المستقرة : $\mathbf{d[NO_2]/dt = 0}$

$$\mathbf{d[NO_3]/dt = 0}$$

$$\mathbf{v = -\,d[O_3]/dt = \frac{[k_1^2 k_3^2 k_4]^{1/3}}{k_2^2} [N_2O_5]^{2/3} [O_3]^{2/3}} \quad \text{.....(4.VI)}$$

a. **الطور السائل**

❖ **تحفيز بالأسس و الأحماض:**

* الأسس :

مثال: $I^- + ClO^- \longrightarrow IO^- + Cl^-$

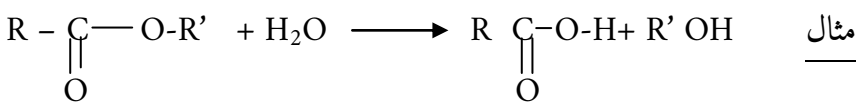
الآلية : $ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$

$I^- + HClO \xrightarrow{k_1} HIO + Cl^-$

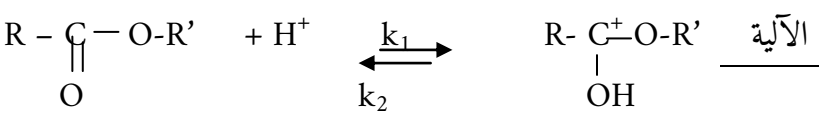
$OH^- + HIO \underset{}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} H_2O + IO^-$

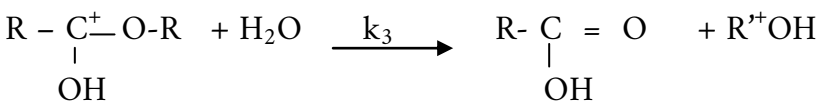
* الأحماض:

مثال



الآلية





$R''^+ HO_2 \xrightarrow{k_4} R'OH + H^{(+)}$

b. **حفز الاكسدة والإرجاع:**

مثال: $ClO^- \longrightarrow Cl^- + \frac{1}{2} O_2$

الحافز هو الزوج : $CO^{3+} / CO^{2+}$

الآلية: $ClO^- + 2CO^{2+} + H_2O \longrightarrow 2CO^{3+} + Cl^- + 2OH^-$

$2CO^{3+}\ 2OH^- \longrightarrow 2CO^{2+} + H_2O + \frac{1}{2} O_2$

a. **الحفز الذاتي:** Autocatalyse

احد النواتج هو الحافز

$$2Mn\,O_4^- + 5C_2O_4^{-2} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

$$v = k\,[C_2O_4^{2-}]\,[Mn^{2+}] \quad \text{.....(5.VI)}$$

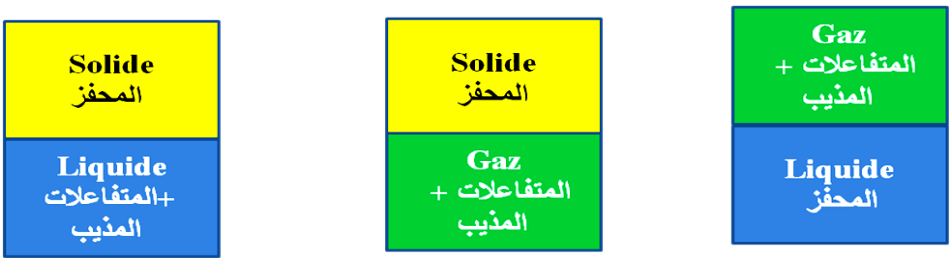
الحافز هو $Mn^{2+}$

$$HC(=O)-O-C_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons H-C(=O)-O-H + C_2H_5OH \quad (2$$

$$v = k\,[HCO_2\text{-}C_2H_5]\,[HCOOH] \text{ .....(6.VI)}$$

**4.VI. التحفز غير المتجانس:** *Heterogeneous catalysis; Catalyse hétérogène*

التحفيز غير المتجانس هوعملية يكون فيه طور المحفّز مختلف عن طور المواد المتفاعلة، إذ يمكن أن يكون المحفز صلباً في حين تكون المواد المتفاعلة والناتجة غازيّة أو سائلة، ومن أمثلة الحفز غير المتجانس هو هدرجة الأوليفينات. او بشكل اخر هو عملية لا تكون فيها مكونات التفاعل (المتفاعلات، المذيب و المحفز) في نفس الحالة الفيزيائية مكونة خليط غير متجانس، ومساحة السطح للمادة الصلبة لها تأثير هام على سرعة التفاعل.




التفاعل يحدث على سطح الصلب، كلما كان السطح كبيرا كلما كان التفاعل متقدما أكثر.

**آلية الحفز اللامتجانس:**

- انتشار خارجي (*External Diffusion*) :لجزيئات المادة المتفاعلة على سطح الحفاز.
- انتشار داخلي (Internal Diffusion) :لجزيئات المادة المتفاعلة على سطح الحفاز.
- امتزاز (Adsorption) :ويكون بامتزاز المواد المتفاعلة على سطح المحفز على شكل فيزيائي (physisorption)ويكون ضعيفاً، وظاهرة الامتزاز هي عملية ارتباط الذرات أو الجزيئات على سطح الجسم الصلب(الحفاز) وفي حالة الامتزاز الفيزيائي تدعى القوى بقوى فاندرفالس.

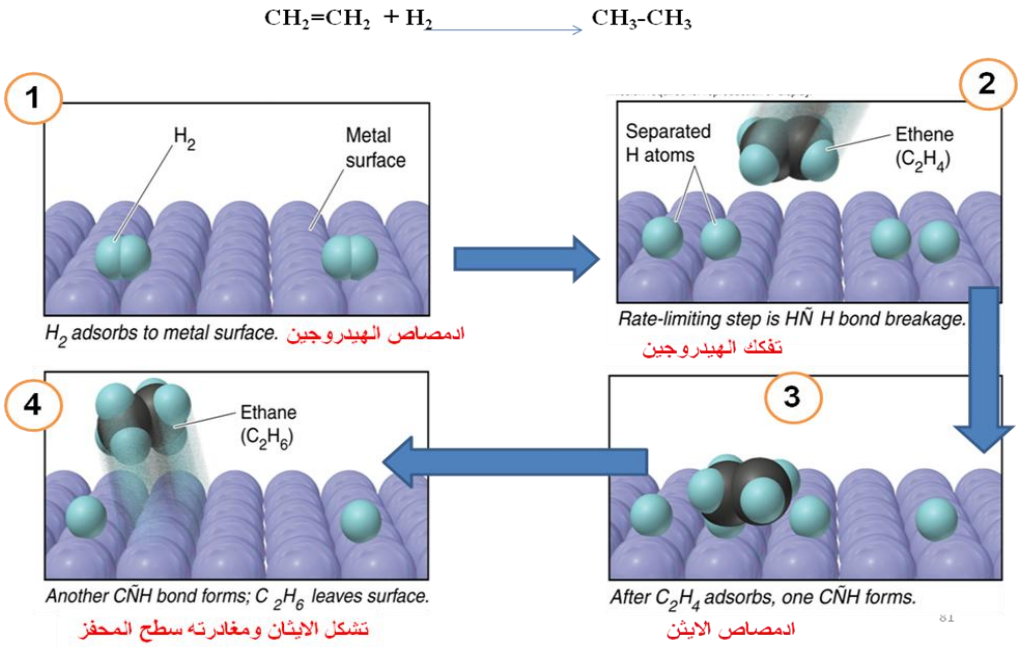
❖ يكون الامتزاز كيميائياً (chemisorption) عند تقارب القوى الرابطة بين المادة الممتزة والسطح في قيمتها قوى الروابط الكيميائية أي يكون قوياً، ويمكن أن تنكسر الروابط التي في الجزيئات خلال الامتزاز وهذا يمكن أن يكون أساسياً في عملية التحفيز في بعض الحالات.

❖ تفاعل جزيئات المواد المتفاعلة على سطح المحفز(surface reation)

❖ انفصال (Desorption) المواد الناتجة من سطح المحفز.

❖ انتشار داخلي او خارجي للمادة الناتجة بعيداً عن سطح المحفز.

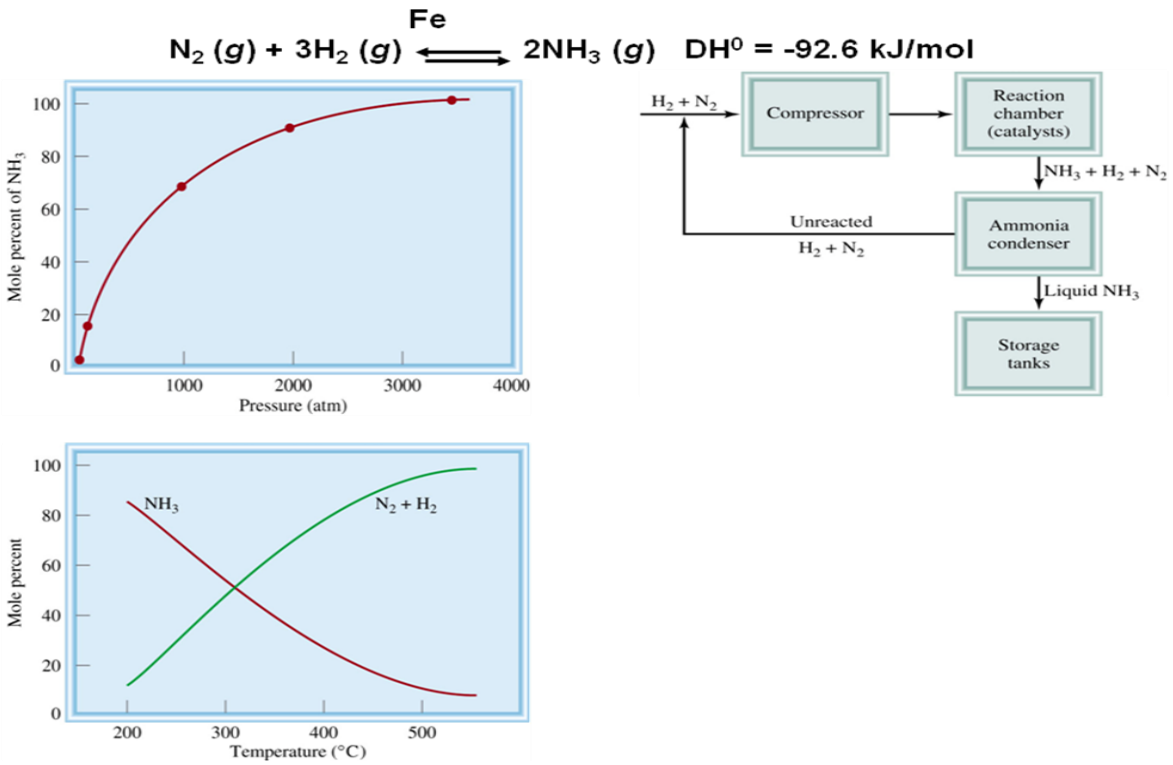
مثال: تفاعلات نزع أو إضافة الهيدروجين باستخدام السطوح الصلبة لبعض المواد المحفزة



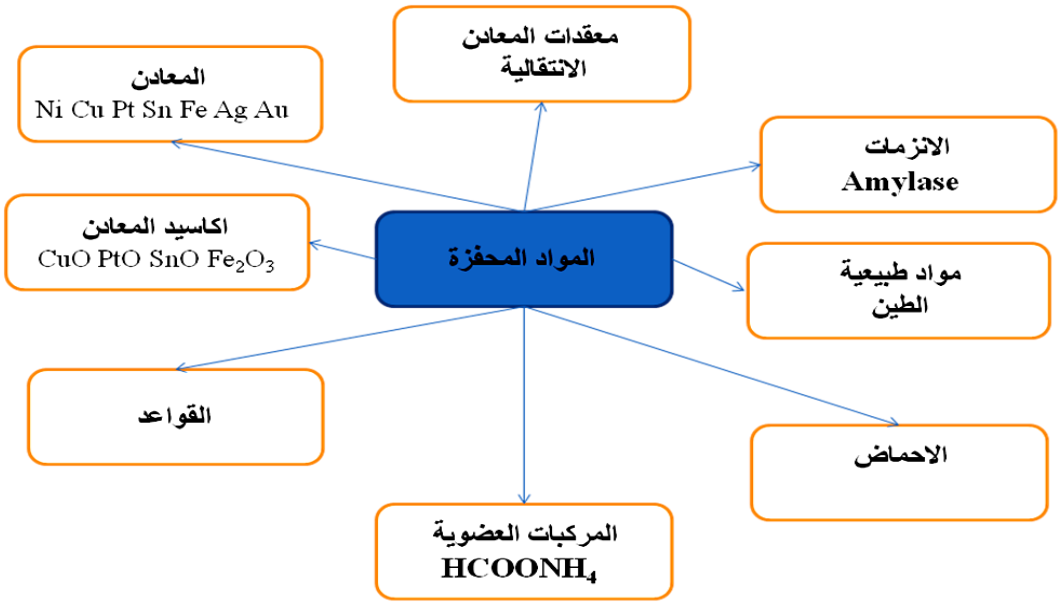

**الشكل (2.VI): ألية تفاعل هدرجة الايثن المحفز بواسطة محفز صلب**

ويستخدم الحفز غير المتجانس في مجال الصناعة بشكل واسع أكثر من التحفيز المتجانس مثل عملية هابر لتصنيع غاز النشادر، وعملية أوستفالد لتصنيع حمض النتريك، ويستخدم أيضاً في حماية البيئة من التلوث بالمواد الضارة. و من بين المحفزات غير المتجانسة تحول بعض المعادن السامة مثل أكسيدات النيتروجين و أول أكسيد الكربون والنتروجين.

**مثال تحضير غاز النشادر صناعيا**




**5.VI. أنواع المواد المحفزة :** تحفز التفاعلات باستخدام العديد من المواد الطبيعية و المصنعة نذكر من بينها :




**الشكل (3.VI):**انواع المحفزات

**المعادن:** مثل العناصر الانتقالية في الجدول الدوري من أهمها البلاتين والفضة والبلاديوم والكوبالت وتتصف بأنها تتفاعل بعنف مع الأوكسجين والماء كما تتميز بفعالية عالية تجاه الأكسدة والهدرجة وإعادة التشكيل ونزع

الهيدروجين وبشكل عام تزداد الفعالية من اليسار إلى اليمين في الأدوار من 4 إلى 6 في مجموعة المعادن:B 2.8

**الخلائط:** وهي عبارة عن مزيج من معدن فعّال و غير فعّال يمكن أن يزيد أو ينقص من الفعالية ومن أمثلتها خلائط البلاتين مع الراديوم المستخدمة في أكسدة النشادر والإيريديوم مع النحاس المستخدمة في إعادة التشكيل الحفزي للألكانات كما تضاف كمية صغيرة من الذهب إلى الفضة لتحسين أداءه في أكسدة الإ يتيلين.

3. المواد الداعمة: وهي تحتوي على مكوّن واحد أو أكثر بالإضافة للمعدن وتوضع عليها المواد الفعالة ويكون الهدف من استخدامها:

- ❖ تحسين مردود العملية الحفزية ومن أمثلتها الأكاسيد القاعدية مثل أكسيد المغنيزيوم.
- ❖ الحصول على أعلى انتقائية وفعالية.
- ❖ مقاومة أفضل للتثبيط الحراري.

وهي تتمتع بدرجة انصهار مرتفعة وسميّة عالية وخصائص ميكانيكية ثابتة ووظائف ثنائية الفعالية وهي إما حامضية مثل $SiO_3$ أو قاعدية MgO أو متعادلة مثل $MgAl_2O_4$

**المثبطات:** يمكن استخدامها لتحسين انتقائية المحفزات المعدنية من خلال تثبيط التفاعلات غير المرغوب فيها، فعلى سبيل المثال يضاف ثنائي كلور الإ يتان كمثبط للفضة المستخدم كمحفز في أكسدة الإ يتيلين.

**المواد المنشطة**: تستخدم عادة بكميات قليلة للحصول على فعالية او انتقائية أو ثباتية مرغوب فيها .

**المركبات المعدنية:** وهي عبارة عن مجموعات من المعادن مثل $LaNi_5$ / FeTi وتتصف بامتزاز كيميائي مرتفع للهيدروجين لذلك فهي تستخدم في عمليات الهدرجة وتصنيع النشادر و تماكب الألكينات.

**الأكاسيد الفلزية:** وهي أكاسيد بعض عناصر المجموعة الثانية والثالثة والرابعة والخامسة والعناصر الانتقالية وعناصر مجموعتي اللانثانيوم والأكتنيوم وتنقسم هذه الأكاسيد إلى مجموعتين:

**أكاسيد عازلة:** تستخدم كمواد داعمة وكمواد محفزة للتفاعلات القاعدية ومنها أكاسيد العناصر غير الانتقالية.

أكاسيد شبه موصولة: محفزة فعالة بشكل خاص لتفاعلات الاكسدة والإرجاع ومن أهمها الزيولا يت.

**الهاليدات:** مثل $AlCl_3$ المستخدم في عمليات الألكلة والتماكب وإعادة الترتيب، $CuCl_2$المستخدم في عمليات الأكسدة المكلورة حيث يضاف له كلوريد البوتاسيوم.

**الكبريتات:** مثل كبريتات النحاس وكبريتات الألمنيوم المستخدمين في تماكب الرابطة المضاعفة. الفوسفات مثل فوسفات النيكل والكالسيوم المستخدم في عملية نزع الهيدروجين من البيوتين وعمليات التعطير.

**الكبريتيدات:** عبارة عن مركبات كبريتية فلزية مثل كبريتيدات النيكل والكوبالت والتنغستين وتستخدم في عمليات الأكسدة والإرجاع والتفاعلات التي تحتاج إلى حفز حمضي ومن أهم التفاعلات التي تقوم بتحفيزها عمليات التكسير الهيدروجيني للسوائل الناتجة عن الفحم وبقايا التقطير الإسفلتي.

**الأحماض:** تشتمل على المحفزات الحامضية مثل حمض الكبريت وحمض الفوسفور، كما تتضمن أكاسيد عناصر الدور الثالث ، حيث تبدي هذه المحفزات انتقالاً من الصفة القاعدية إلى الصفة الحمضية.

**القواعد:** تشتمل على محفزات القواعد الصلبة مثل أكاسيد وهيدروكسيدات وكربونات وسيليكات لمعادن قلوية أو معادن قلوية ترابية وكذلك هيدريداتها، تطبيقاتها قليلة مثل تكاثف الأسيتون بوجود هيدروكسيد الباريوم، بلمرة البوتادئين بوجود فلز الصوديوم.

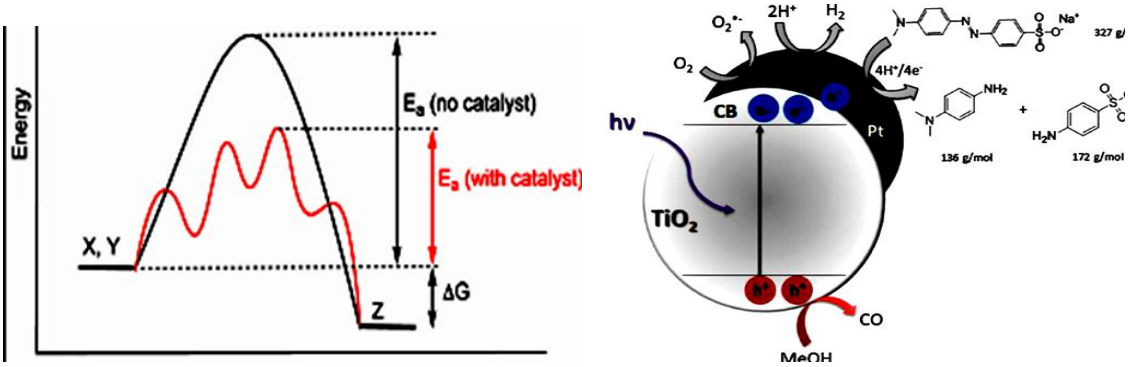
محفزات ثنائية الوظيفة: وهي محفزات متعددة الوظائف تتركب من محفزين أو أكثر ومثل هذه الأنواع تستخدم في عمليات إعادة التشكيل الحفزي والتكسير بوجود الهيدروجين.

معقدات المعادن الانتقالية: تستخدم فيها المعادن الانتقالية لتحفيز عدد كبير من التفاعلات حيث تبدي انتقائية عالية وتعد من المحفزات المتجانسة وتستخدم في عمليات الهدرجة والبلمرة والأكسدة وغيرها .

### 6.VI. تحفيز بواسطة المحفزات الضوئي *Photocatalyse*

كلمة تحفيز ضوئي (*Photocatalyse*) هي كلمة مركبة من جزئيين الجزء الاول (*Photo*) وتعني الضوء والجزء الثاني (catalyse) وتعني التحفيز، عند تعرض هذا المحفز للضوء يصبح قادر على معالجة اكاسيد النيتروجين

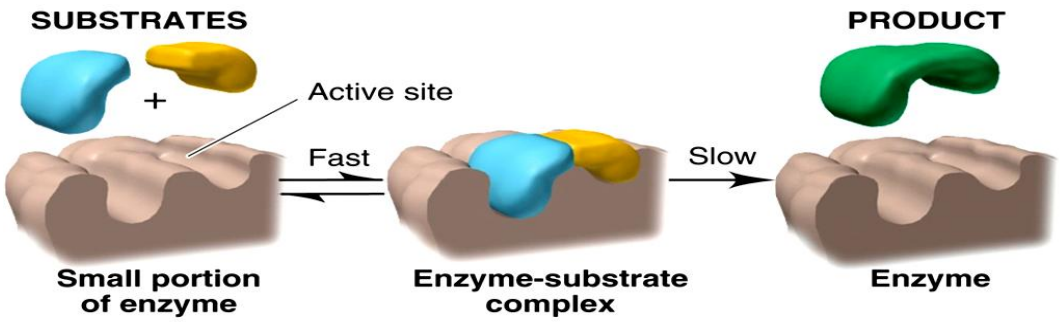
السامة، المواد العضوية، المبيدات الحشرية...الخ، ويمكنه معالجة بعض انواع البكتيريا المجودة في مياه الصرف الصحي، ايضا يعمل على كسر روابط المواد العضوية السامة و البكتيريا وغيرها من المواد.




**الشكل (4.VI): ألية تفاعل معاجة ملون صناعي في و جود محفز ضوئي** *(Photocatalyseur)*

### 7.VI. التحفز الأنزيمي : *Catalyse enzymatique*

هو عملية تحفزية تستخدم فيها مواد أنزيمية كمحفزات في التفاعلات الحيوية او البيوكيميائية ولقد كانت تعرف على أنها عوامل عضوية تكونت بوساطة الخلايا الحية ولا تعتمد على وجود الخلايا في عملها، ولكن وجد حديثاً أنها عبارة عن مواد بروتينية تساعد على سرعة تفاعلات معينة بدون التأثير على ثابت الاتزان للتفاعل وذلك بتقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل وقد دلت التجارب العديدة أن جميع الأنزيمات عبارة عن بروتينات في تركيبها، و وجد أن الحرارة العالية وأملاح المعادن الثقيلة والأحماض المعدنية المركزة تسبب ترسيب الأنزيمات وبالتالي فقدانها لنشاطها




**الشكل (5.VI): ألية عمل الإنزيمات المحفزة**

a. **الأنزيمات الحفازة**

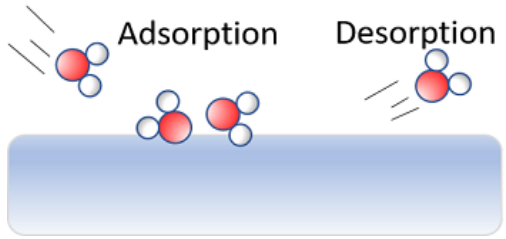
الأنزيم هو بروتين له قدرة تحفيزية مرتفعة ، فعاليته اختيارية للمواد أو الروابط الكيميائية. الأنزيمات مثل عوامل الحفز غير العضوية لا تؤدي إلى الاختلال بحالة الاتزان في التفاعل العكسي. غالباً يتناسب سرعة التفاعل مع تركيز الانزم ، كما ان الانزيمات متخصصة جداً في تحفيزها فلكل تفاعل الأنزيم الخاص به. تتجمع وتفقد فاعليتها عند درجات حرارة عالية. و يمكنها أن تتسمم وتسترجع نشاطها مثل العوامل الحفزية العادية. تتجمع عند إضافة كميات قليلة من الإلكترونيات وتفقد نشاطها. و يمكن للأشعة فوق البنفسجية تحطمها . لها دور مهم جداً في عملية التحفيز البيولوجي والإسراع من معدلات التفاعلات الكيميائية الحيوية. لها أهمية اقتصادية لدخولها في كثير من الصناعات الغذائيّة وصناعات الأدوية.

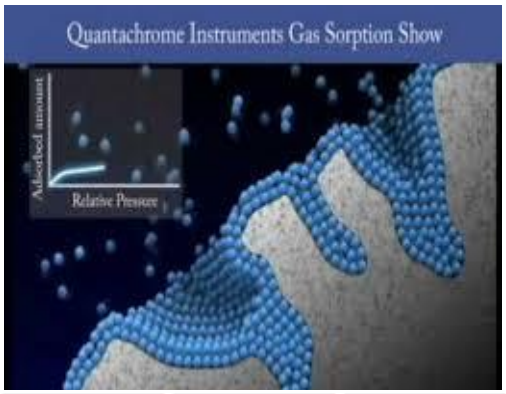
**b. العوامل التي تؤثر على درجة النشاط الأنزيمي**

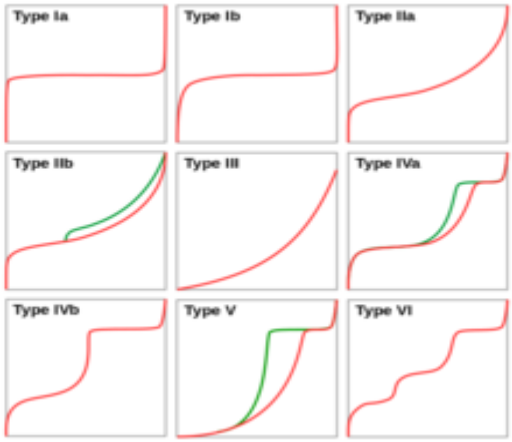
- **تركيز المادة الداخلة في التفاعل**: تتناسب درجة النشاط الأنزيمي طردياً مع تركيز المادة الداخلة في التفاعل فتزيد بزيادة تركيزها إلى أن يصل إلى حد التشبع بعدها تثبت عندها درجة النشاط الأنزيمي .
- **درجة الحرارة:** لكل أنزيم درجة حرارة يكون عندها أكثر نشاطاً وتسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة المثلى، ويقل نشاط الأنزيم تدريجياً كلما زادت درجة الحرارة عنها إلى أن تصل إلى درجة حرارة يقف عندها نشاط الأنزيم تماماً، وهذه الدرجة هي التي يتغير فيها التركيب الطبيعي له ويقف نشاطه .
- **درجة الحموضة pH:** لكل أنزيم رقم هيدروجيني معين يكون عنده أكثر نشاطاً ويسمّى الرقم الهيدروجيني المثالي وإذا قلّ عنه أو زاد عنه الرقم الهيدروجيني فإن نشاط الأنزيم يقل وبالتالي يتوقف نشاط الانزيم

# الفصل السابع

# الإدمصاص Adsorption




**1.VII.** مقدمة

**2.VII.** تعريف الإدمصاص

**3.VII.** الفرق بين الإدمصاص و الإمتصاص

**4.VII.** نشأة ظاهرة الإدمصاص

**5..VII.** أنواع الإدمصاص

**6.VII.** العوامل المؤثرة على ظاهرة الإدمصاص

**7.VII.** إيزوثرمي الإدمصاص

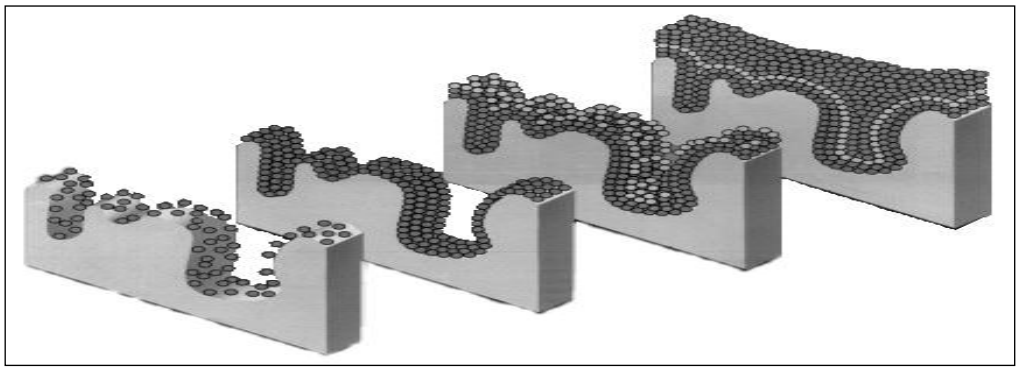
**8.VII.** عيوب كل من نظريتي **Langmuir** و **B.E.T**

**9.VII.** تعيين السطح النوعي للصلب

### 1.VII. مقدمة

في عام 1881، وضع مصطلح الإدمصاص لأول مرة من طرف العالم كيسر للتمييز بين تكثيف غاز على سطح صلب و إمتصاصه، حيث إستعملت طريقة الإدمصاص منذ قرنين بهدف فصل المحتويات في طورها السائل أو الغازي، أما حاليا أصبحت تستعمل في ميدان تنقية المياه، حيث تعمل على نزع المواد العضوية وبعض المعادن، وكما تستخدم عملية الإدمصاص في مجـالات أخرى منها:

- ❖ تقسيم الهيدروكربونات الغازية.
- ❖ إزالة اللون، وتنقية المواد البترولية والزيوت النباتية.



**الشكل1.VII.:** ظاهرة الادمصاص.

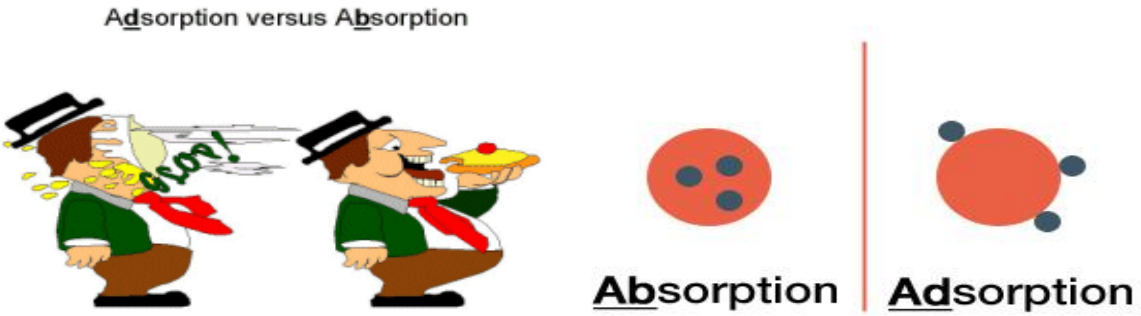
### 2.VII. تعريف الإدمصاص

هو تراكم مادة ما على شكل أيونات، ذرات أو جزيئات على السطح بين طورين (غاز وصلب أو غاز وسائل أو سائل وصلب)، كذلك هو عملية إنتقال كتلة بين مادة صلبة ومائع (غاز أو سائل) حيث تلتصق جزيئات المادة المراد إمتزازها من المائع على سطع المادة الصلبة، تستخدم هذه الطريقة في صناعة السكر لفصل المادة الملونة من المحلول السكري وفي الفصل بين الغازات، يمكن أن نعرف:

- المادة الممتزة: هي المادة المنجذبة إلى السطح.
- المادة المازة: هي المادة التي حصل على سطحها الإدمصاص.

### VII .3. الفرق بين مصطلح الإدمصاص ومصطلح الإمتصاص

الإدمصاص هو تراكم المادة على سطح بينما الإمتصاص يتضمن إختراق ودخول مادة إلى داخل جسم مادة أخرى إضافة إلى تمركزها على السطح.




### 4.VII. نشأة ظاهرة الإدمصاص

تنشأ ظاهرة الإدمصاص نتيجة لظهور حالة عدم الإشباع أو عدم التوازن للقوى الجزيئية لسطوح السوائل والمواد الصلبة، وعملية إشباع القوى تعرف بعملية الإدمصاص

### 5..VII أنواع الإدمصاص

إن طبيعة الصلة التي تربط الجزيئات الممتزة والعامل الماز وقوة الإدمصاص قد مكنت من تقسيم الإدمصاص إلى نوعين :

a. **الإدمصاص الفيزيائي:** يمثل إدمصاص **فاندرفالس** عندما تكون الطبقة الممتزة مرتبطة بسطح الماز بقوى معينة تعرف بالقوى الفيزيائية تشبه قوى التماسك في السائل، ويتميز بتكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الإدمصاص ويسمى في هذه الحالة إدمصاص فيزيائي ، و من خصائص الإدمصاص الفيزيائي نذكر:

- صغر طاقة الإدمصاص تصل إلى حوالي 40kcal/mol.
- عكوسي ويصل إلى الإتزان بسرعة عندما تتغير الحرارة أو الضغط، فالمادة الممتزة يمكن أن تترك سطح الماز وذلك بالتسخين، ولا تتغير جزيئات الغـاز التي تركت سطح المـاز(كيميائيا أو فيزيائيا).

❖ الطبقات الممتزة فيزيائيا يكون سمكها أكثر من جزيء ، وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من الطبقات التي تليها، ولكن قوى **فاندرفالس** تكون متواجدة خارج كل طبقة ممتزة.

b. **الإدمصاص الكيميائي:** يشمل هذا النوع من الإدمصاص على تكوين مركب كيميائي على سطح الصلب، يسمى مركب السطح، ويشمل على تبادل الإكترونات بين السطح الماز و الذرة الممتزة، ففي بعض الأحيان يحدث إنتقال كامل للإلكترونات حيث تفقد الذرة الكتروناتها إلى السطح الماز، وتتحول إلى أيون موجب ممتز على سطح الصلب، من خصائص الإدمصاص الكيميائي نذكر:

❖ حرارة الإدمصاص تصل إلى 80kcal/mol.

❖ غير عكوسي بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائيا من الصعب إزالتها، وغالبا ما يكون الغاز الذي يترك سطح الصلب مختلفا في تركيبة الكيميائي عن الغاز الممتز.

❖ يتم الإدمصاص الكيميائي بتغطي السطح بطبقة واحدة من الغاز الممتز، هو المسؤول عن عمليات التحفز .

**الجدول:** المقارنة بين الإدمصاص الفيزيائي و الإدمصاص الكيميائي

| الإدمصاص الفيزيائي | الإدمصاص الكيميائي |
|---|---|
| • حرارة الإدمصاص تقدر بـ 40kcal/mol.<br>• طاقة التنشيط منخفضة.<br>• لا تتأثر المادة الممتزة كيميائيا.<br>• تنخفض كمية الغاز الممتز بإرتفاع درجة الحرارة وتزداد مع الزيادة في الضغط<br>• تزداد كمية المادة الممتزة على سطح الماز كلما كانت العملية تسير في محاذاة درجة الغليان للمادة الممتزة. | • حرارة الإدمصاص تقدر بـ80kcal/mol.<br>• طاقة التنشيط عالية جدا.<br>• تتأثر المادة الممتزة كيميائيا.<br>• تزداد كمية الغاز الممتز بإرتفاع درجة الحرارة وتنخفض بزيادة الضغط.<br>• لا توجد علاقة بين الإدمصاص ودرجة حرارة غليان المادة الممتزة، وإنما لها علاقة بقابلية اتحاد المادة الممتزة بالماز. |

**6.VII. العوامل المؤثرة على ظاهرة الإدمصاص**

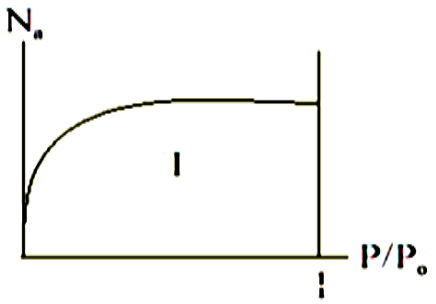
يتعلق توزان الإدمصاص بين المادة المازة و المادة الممتزة بعدة عوامل أهمها:

- ❖ السطح النوعي: تتناسب ظاهرة الإدمصاص طردا مع مساحة السطح النوعي للماز.
- ❖ درجة الحموضة :(pH) من عوامـــــــل المؤثرة على عمليـــــة الإدمصاص.
- ❖ القطبية: المحلول القطبي يكون أكثر انجذاب للسطح المادة الماز ة، و بالتالي يكون أسهل إدمصاصا.
- ❖ درجة الحرارة: ارتفـــــــــاع درجة الحرارة يتنـــــاسب عكسا و تطور عملية الإدمصاص.
- ❖ طبيعة العامل الماز: حيث تختلف قوة الإدمصاص من عـــــامل لأخر حسب البنية البلورية.
- ❖ طبيعة المادة الممتزة: تبعا لقاعدة " lundelius أدنى ما يحل من المادة ، أقصى ما يمتز."
- ❖ إن إمكانية الإدمصاص ليست دالة لمساحة السطح النوعي وفقط بل تتعلق بالمادة الممتزة و التركيز في الماء حيث تزداد بـــ:
- ❖ زيادة مساحة السطح النوعي للماز.
- ❖ زيادة تركيز المادة الممتزة ، و زيادة تركيز الكتلة الجزيئية للمنحل.
- ❖ نقصان انحلالية المنحل.
- ❖ الجزيئات ذات سلسلة متفرعة أسهل إدمصاصا من غير المتفرعة بنفس الأبعاد

**VII.7. إيزوثرمي الإدمصاص**

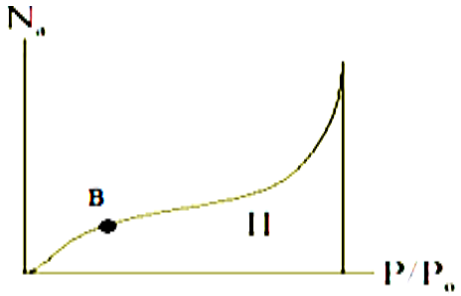
a. **منحنيات الإدمصاص الإيزوثرمي:** تجربة الإدمصاص هي الأكثر انتشارا في قياس العلاقة بين كمية الغاز بواسطة كمية معلومة من المادة المازة وضغط الغاز وتجرى عادة مثل هذه القياسات عند درجة حرارة ثابتة حيث يتم عرض النتائج على هيئة رسم بيان يعرف بمنحنى الإدمصاص الإيزوثرمي، إما أن يقاس حجم الغاز المأخوذ بكمية معلومة من المادة المازة أو التغير في وزن المادة المازة عند تعرضها للغاز عند ضغط معلوم، منحنيات الإدمصاص تقسم حسب تصنيف برونا ور إلى خمسة أصناف:

❖ **إيزوثرمي الصنف**(I) : يمثل إدمصاص أحادي الطبقة على ألماز ويكون الإدمصاص فيزيائية أو كيميائية بحيث تكون المادة الصلبة عديمة المسامات أو ذات الميكرومسامات (Mesopores)قطرها يساوي أو اقل 25 A° وتكون في هذه الحالة المسامات لها نفس أبعاد الجزيئات الممتزة.



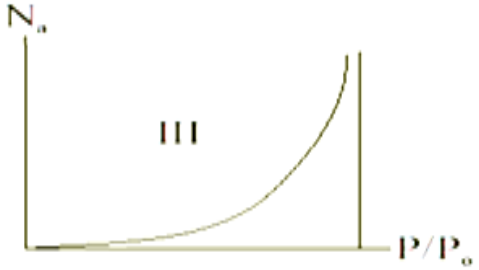

**الشكل2.VII.** الإدمصاص الإيزوثرمي الصنف(I).

❖ **إيزوثرمي الصنف (II):** هذا الإدمصاص أحادي الطبقة حيث يؤدي إلى إدمصاص متعدد الطبقات في الضغوط المرتفعة فيما فوق النقطة الممتزة "B" والتي تمثل نقطة انحناء المنحنى، في هذا الإدمصاص يكون للمادة الصلبة مسامات(macropores) قطرها أكبر من 200 A°



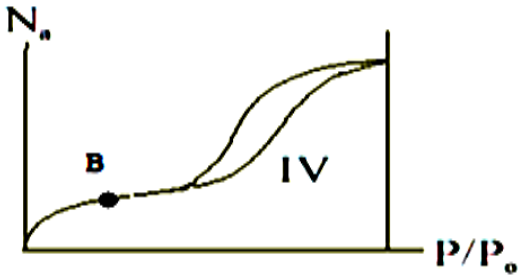

**الشكل3.VII**: الإدمصاص الإيزوثرمي الصنف(II).

❖ **إيزوثرمي الصنف (III)** : الإدمصاص متعدد الطبقات ويزداد بدون قيد حتى الضغط المشبع $P_0$ وتكون التأثيرات بين المادة الممتزة أقوى بكثير من التأثيرات المادة الممتزة والماز.



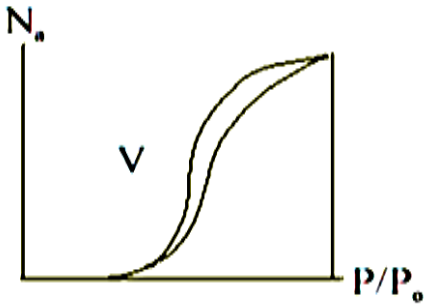

**الشكل4.VII** الإدمصاص الإيزوثرمي الصنف(III).

❖ **إيزوثرمي الصنف (IV)** :هذا الامتزاز أحادي الطبقة حيث يؤدي إلى إمتزاز متعدد الطبقات في الضغوط المرتفعة في ما فوق النقطة المتميزة B، عند الضغوط المرتفعة جدا يكون الضغط كافي في الطبقة الداخلية للمسامات لتشكيل التحدب لان المسامات غير مكتملة أو مملوءة بالسائل، التحدب ينسب إلى إيزوثرمي النزع من أجل نفس كمية المادة الممتزة المثبتة على الماز لابد من الرجوع إلى ضغط منخفض من النزع وتسمى هذه الظاهرة بتخلية الإدمصاص وهي ناتجة عن القوة الشعيرية الماسكة للجزيئات .




**الشكل5.VII:** إدمصاص الإيزوثرمي الصنف(IV).

❖ **إيزوثرمي الصنف (V):** هذا الامتزاز يكون مشابه لصنف (IV) أي تظهر نفس الظاهرة التي تدعى بتخلية الإدمصاص ويكون مشابه لإيزوثرمي الصنف (III) في الضغوط المنخفضة أي ان الإدمصاص يكون متعدد الطبقات ويزداد بدون قيد.




**الشكل6.VII:** إدمصاص الإيزوثرمي الصنف(V).

B:نقطة انحناء المنحى.

$P_o$:الضغط الابتدائي.

Na: كمية المادة الممتزة.

P:الضغط.

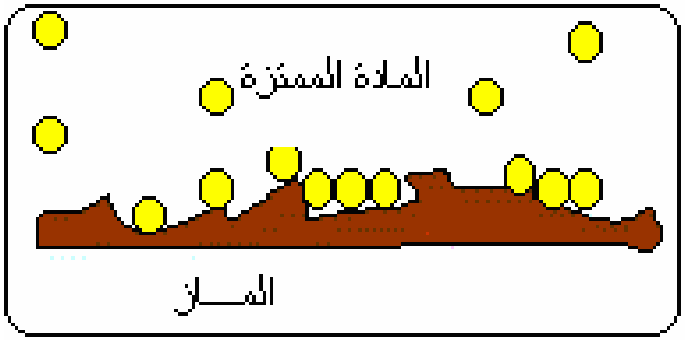
b. **إيزوثرمي الإدمصاص للونجمير**

❖ في عام 1916، وضع لونجمير نموذج لعملية الإدمصاص وخاصة في حالة الإدمصاص الكيميائي والتي أدت إلى الاستنتاج النظري والهام لإيزوثرمي الإدمصاص وذلك بناء على الافتراضات التالية:

❖ توجد عدة مواقع للإدمصاص على سطح الماز.

❖ مختلف المواقع لها نفس الألفة للمادة الممتزة الموجودة في المحلول.

❖ لا توجد تأثيرات بين المواقع المنشطة المتجاورة في كل موقع تمتز جزيئة واحدة، ويحدث الإدمصاص بطبقة واحدة على سطح الماز ولقد أوضح **لونجمير** أن الغازات الممتزة على سطح صلب عند ضغوط منخفضة لا تكون أكثر من طبقة واحدة. وقد اعتبر عملية الإدمصاص كأنها حالة اتزان ديناميكي تحتوي على عمليتين أساسيتين وهما:




**الشكل VII.7**: الإدمصاص بطبقة واحدة.

❖ **التكثيف أو الالتصاق :** تتم هذه العملية بنزول الغاز من الوسط الغازي على سطح الصلب باصطدامها بالأماكن الفارغة من السطح وعند بداية عملية الإدمصاص يمكن لكل جزيء ان يلتصق أو يمتز على سطح الصلب، فسرعة التكاثف تتناسب مع كل من ضغط الغاز ومساحة السطح الحر المتاح. أي أن:

$$v_{ads} = d\Theta/dt = K_1 N (1-\Theta) P \quad \text{.....(VII.1)} :$$

$v_{ads}$ **:سرعة** الإدمصاص

N: العدد الاجمالي للمواقع الفعالة

P : ضغط الغاز.

$\theta$: تمثل نسبة من السطح الكلي المغطى بالجزيئات الممتزة عند زمن معين.

$(1-\theta)$ : تمثل النسبة من السطح الذي مازال عاريا من الغاز والمتاح للمزيد من عملية الإدمصاص.

$K_1$ : ثابت التناسب.

❖ **عملية التبخير للجزيئات من السطح إلى الفراغ فوق السطح**

تكون سرعة التبخير أو سرعة نزع الغاز صغيرة في أول الأمر، ثم ما يلبث أن يزداد كلما أصبح السطح مشبعا، ويكون متناسبا مع الكسر المغطى من السطح، أي أن:

سرعة نزع الغاز $=K_2\theta$

حيث : $K_2$ ثابت التناسب

وعند التوازن تتساوى السرعتان سرعة الإدمصاص وسرعة النزع، أي أن:

$$K_1\ (1-\theta)P = K_2\theta \ldots\ldots (3)$$

وبإعادة ترتيب نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{X}{m} = \frac{aP}{1+bP}$$

وهي معادلة إيزوثرم **لونجمير** للإدمصاص، حيث a وb ثوابت تعتمد على صفات النظام المدروس . ويمكن أن نكتب المعادلة على الشكل :

$$\frac{P}{X/m} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right)P$$

وبرسم علاقة بين $\frac{P}{X/m}$ والضغط P ، نحصل على خط مستقيم ميله هو $\frac{b}{a}$ والجزء المقطوع هو $\frac{1}{a}$.

بتطبيق هذه المعادلة على النتائج العملية، تتأكد ميكانيكية الإدمصاص التي إقترحها **لونجمير**.

c. **إيزوثرمي الإدمصاص فرادلنش**

في عام 1926، اقترح **فرادلنش** إيزوثرمي الإدمصاص ، بناءا على الإفتراضات التالية :

- ❖ المواقع المنشطة لها مستويات طاقة مختلفة .
- ❖ عدد المواقع الفعالة غير محدود.
- ❖ كل موقع منشط يثبت عدة جزيئات .

في حالة الإدمصاص الكيميائي، يمكن التعبير عن الإدمصاص الحادث بالإيزوثرمي رقم (I)، بينما في الإدمصاص الفيزيائي يمكن أن تحدث الأنواع الخمسة الموضحة في الرسم، وتبعا للإيزوثرمي الأول يكون التغير في كمية الغاز الممتز (X) لكل غرام من السطح الماز، تغير الضغط يعطى بالعلاقة التالية :

$$\frac{X}{m} = K_f P_e \frac{1}{n}.$$

وبأخذ اللوغاريتم للمعادلة السابقة، نحصل على :

$$Ln(\frac{X}{m}) = Ln(K_f + \frac{1}{n} Ln(P_e)).$$

$P_e$ : تمثل ضغط التوازن .

$K_f$ : ثابت **فراندلش** متعلق بسعة الإدمصاص .

n : ثابت يعبر عن شدة الإدمصاص .

X : كتلة المادة الممتزة mg.

فإذا رسمنا العلاقة بين ( $Ln \frac{}{m}$ و Ln Pe) ، نحصل على خط مستقيم ميله يكون ( $\frac{1}{n}$ ) والجزء المقطوع من المحور الرأسي هو $Ln K_f$. تنطبق معادلة **فراندلش** عند الضغوط المنخفضة، ولكن عند الضغوط المرتفعة يحدث حيود، وتكون معادلة **لونجمير** أكثر ملائمة في هذه الحالة

d. **إيزوثرمي الإدمصاص . برونر . أيميت . تيللر**(B.E.T)

عند ضغوط منخفضة نسبيا، وعلى وجه الخصوص عند درجات حرارية عالية، من المحتمل أن لا تتعدى الطبقات الممتزة من الغازات أو الأبخرة سمك طبقة واحدة، وعند درجات حرارة منخفضة، وخصوصا عند ضغوط تصل إلى قيم التشبع، فإن جزيئات الغاز الممتزة يمكن لها أن تجذب جزيئات غاز آخر بقوى تعادل قوى **فاندرفالز** بحيث أنه يمكن تكوين عديد من الطبقات والتفسير المقترح من طرف (B.E.T) وذلك لأنواع الإيزوثرم **II**، **III**،**IV**، **V** تؤكد أنه في هذه الإيزوثرميات يحدث إدمصاص لعديد من الطبقات.

في عام 1938 اقترح إيزوثرم (B.E.T) ، بناءا على الافتراضات التالية :

- مواقع الإدمصاص موزعة بنفس الكيفية على سطح الماز .
- كل موقع مستقيل عن الموقع الذي يجاوره .
- حرارة الإدمصاص في كل الطبقات غير الطبقة الأولى يساوي حرارة تميع المادة الممتزة .
- يحدث الإدمصاص بعدة طبقات على المادة المازة.

**8.VII.عيوب كل من نظريتي Langmuir و B.E.T**

a. **Langmuir :** يستحسن استعمالها في حالة الادمصاص الكيميائي أو في طور سائل حيث يشكل طبقة أحادية الجزيئات .

b. **B.E.T:** يعتمد على فرضيات بسيطة هي :

❖ السطح موزع بانتظام

❖ لا يوجد تبادلات بين الجزيئات المدمصة.

### 9.VII. تعيين السطح النوعي للصلب

السطح النوعي هو السطح g1 من الصلب مغطى بطبقة أحادية الجزئيات من الغاز.

الوحدة : $m^2/g$

مثال : الفحم الفعا ل : $s=80m^2/g$

**a. كيفية تعيينه**

من علاقة Langmuir مثلا :

$$m = m_0 \frac{b.P}{1+b.P}$$

نكتب الشكل الخطي :

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_0 b}\frac{1}{P} + \frac{1}{m_0}$$

نرسم 1/m بدلالة 1/P نعين اذن $m_0$ وb

من علاقة BET :

الشكل الخطي :

$$\frac{\frac{P}{P0}}{V(1-\frac{P}{P0})} = \frac{1}{V_m\, C} + \frac{(C-1)}{V_m\, C}\,\frac{P}{P0} \quad \text{.....(}$$

V: الحجم الكلي للغاز الممتز

Vm: حجم الغاز الممتز في الطبقة احادية الجزيئات

C: ثابت طاقوي

نقوم برسم $\frac{\frac{P}{P0}}{Vm(1-\frac{P}{P0})}$ بدلالة $P/P_0$ نعين إذن Vm وC.

يعطى السطح النوعي بالعلاقة التالية :

$$S = \frac{Vm\, N_A\, \sigma}{m\, .22400} \text{.....(}$$

s : السطح النوعي للمادة الصلبة (المادة المازة)

σ: سطح جزيء واحد.

$N_A$: عدد أفوغادرو=$6.023*10^{23}$

m: للمادة الصلبة (المادة المازة)

# المراجع


1. سعاد البيلي، معجم الهندسة الكيميائية ، اكاديميا أنترناسيونال ،الطبعة الثانية، بيروت، لبنان (**1996**).
2. حسن احمد شحاتة ، كيمياء السطوح والحفز ، دار النشر والتوزيع ، الطبعة الأولى ، القاهرة ، مصر (**2004**).
3. حسن احمد شحاتة، د. محمد فكري هادي ، أساسيات الكيمياء الفيزيائية ، مكتبة الدار العربية ، القاهرة . دار النهضة مصر للطباعة و النشر و التوزيع ، الطبعة الأولى ، مصر (**2003**).
4. . ف.كيرييف ، ترجمة الدكتور عيسى مسموح ، الكيمياء الفيزيائية ، دار مير للطباعة.(**1979**)
5. M. Robson Wright, An Introduction to Chemical Kinetics, Editions John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (**2004** )
6. P. William Atkins, Eléments de Chimie Physique, Editions DeBoek Université, Bruxelles, (**1997**)
7. E. James House, Principles of Chemical Kinetics, 2ème édition, Editions Elsevier Inc., London, (**2007**)
8. A. Azzouz, Cinétique Chimique, Editions Berti, Tipaza, (**1991**)
9. A. Derdour, Cours de Cinétique Chimique, Editions OPU, Alger, (**1988**)
10. G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut et O. Zahraa, Cinétique et Catalyse, Editions technique & Documentation, Paris, (**1996**)
11. C.E. Chitour, physico-chimie des surfaces, 2$^{eme}$edition, office publication universitaires, Alger, (**2004**).
12. A, Gabor Somorgai marie, pauledelplancke, chimie des surfaces et catalyse, Ediscience international, paris, (**1995**).