الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

جـامعة حـمه لـخضر بـالوادي

كـلية الـعلـوم الـدقيقة

قسم الكيمياء

مطبوعة بيداغوجية بعنوان:

دروس في الديناميكا الحرارية والكيمياء الحركية

Cours de Thermodynamique et Cinétique Chimique

موجهة لطلبة السنة الثانية ليسانس كيمياء

من إعداد: د. شيحي سمية

السنة الجامعية: 2022 / 2023

تقديم

تحتوي هذه المطبوعة على خبرة عدة سنوات من تدريس مقياس الديناميكا الحرارية والكيمياء الحركية بجامعة حمه لخضر بالوادي وفقًا لبرامج LMD المحددة بموجب قرار وزاري من وزارة التعليم العالي والبحث العلمي. هذه المطبوعة مخصصة لطلبة السنة الثانية كيمياء بحيث تقدم جميع المفاهيم و المبادئ الأساسية بطريقة تعليمية، بالإضافة لأمثلة مصححة مما يسمح للطالب باختبار معرفته. يعتبر مقياس الديناميكا الحرارية والكيمياء الحركية من المقاييس الأساسية و يملك برنامج ضخم ولذا ارتأينا و من أجل تحصيل علمي أفضل لطلبتنا كتابة هذه المطبوعة المقسمة إلى جزئين، جزء مخصص للديناميكا الحرارية و أخر للكيمياء الحركية.

أرجو أن أكون وفقت في كتابة هذه المطبوعة ويستفيد منها الطلبة.

الفهرس

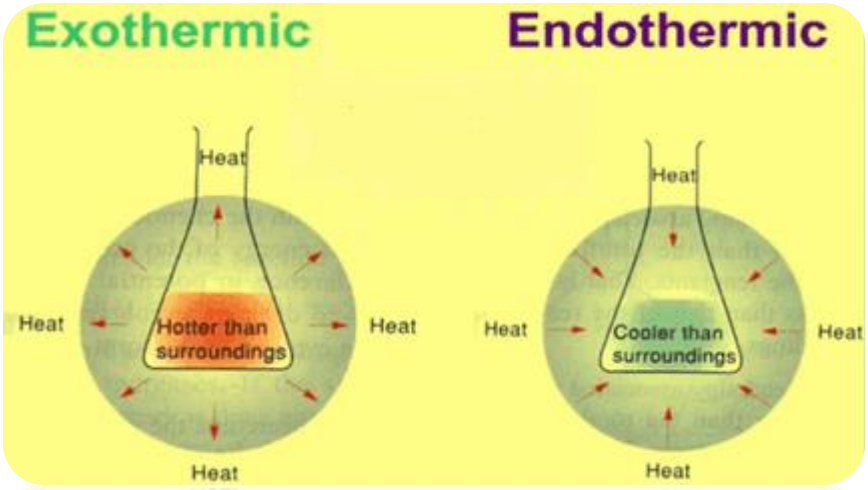
العنوان	الصفحة
تقديم	1
الباب الأول: الديناميكا الحرارية	
الفصل الأول : ترموديناميك الأنظمة المفتوحة	
1. تعريف الكمون (الجهد) الكيميائي	2
2. الدوال المميزة للأنظمة المفتوحة	2
3. تطبيقات على التفاعلات الكيميائية	3
4. الجهد الكيميائي لغاز مثالي	4
5. علاقة جيبس ديهام	5
الفصل الثاني: الاتزان الكيميائي	
1. مدخل	6
2. تعريفات مهمة	6
3. قانون فعل الكتلة	7
4. تغيرات الطاقة الحرة في التفاعلات الكيميائية	7
5. العلاقة بين K_P و K_C	9
6. التوازنات المتجانسة في الحالة السائلة	10
7. حساب ثابت الاتزان K_P بدلالة معامل التفكك α	10
8 . تأثير الضغط على تطور الاتزان	11
9. علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة (علاقة فانت هوف)	11
10. تعيين قيمة ΔH° إنطلاقا من علاقة فانت هوف	12
11. العوامل التي تؤثر على الانزياح الكيميائي	13
12. التوازنات الكيميائية غير المتجانسة	13
الفصل الثالث: المركبات النقية	
1. الغاز المثالي	14
2. الغاز الحقيقي	17
3. أطوار الأجسام النقية	20

الفصل الرابع: المحاليل	
1. تعاريف مهمة	24
2. متغيرات تركيب المزيج	24
3. المقادير المولية الجزئية	25
4. الكمون الكيميائي للمحاليل	26
5. دوال الخليط	27
6. أطوار المركبات النقية و الاتزان الحراري	28
الباب الثاني: الكيمياء الحركية	
الجزء الأول : التفاعلات الكيميائية المتجانسة	
الفصل الأول : سرعة التفاعل	
1.مفهوم التفاعلات الكيميائية المتجانسة	36
2.سرعة التفاعل	36
2-1- تعريفها	36
2-2- عبارة السرعة	36
2-3- العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل	38
2-4- تحديد سرعة التفاعل عمليا	39
2-5- تحديد رتبة وجزيئية التفاعل	39
الفصل الثاني: التفاعلات ذات الرتب البسيطة	
1- تفاعلات من الرتبة الصفر	41
2- تفاعلات من الرتبة الأولى	41
3- تفاعلات من الرتبة الثانية	42
4- تفاعلات من الرتبة الثالثة	44
5- تفاعلات من الرتبة (n)	44
6-العوامل المؤثرة في الرتبة (Dégénérescence de l'ordre)	46
7- طرق تعيين رتبة التفاعل	47
الفصل الثالث: التفاعلات المركبة	
1- التفاعلات المتوازية	48
2- التفاعلات المتتابعة	49

3- التفاعلات العكسية	50
4- التفاعلات التسلسلية المفتوحة (عبر مراحل)	50
5- التفاعلات التسلسلية المغلقة (تفاعل تسلسلي)	51
6 -الطرق التقريبية لدراسة حركة التفاعلات المعقدة	54
الفصل الرابع: نظريات الحركيّة الكيميائية	
1- نظرية التصادم الجزئي	55
2- نظرية المعقد النشط	56
3- نظرية التفاعلات الجزيئية الزائفة	59
4- النظرية التقريبة للحالة شبه المستقرة	61
5- نظرية التفاعلات السريعة	61
6- طاقة التنشيط	62
الجزء الثاني: التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة	
الفصل الخامس: التحفيز غير المتجانس	
1.تعريف المحفز	64
2 . خصائص المحفزات	64
3- تكوين المحفز	65
4- أنواع التحفيز	65
5- آلية التحفيز غير المتجانس	67
6- تصنيف المواد المحفزة	68
الفصل السادس : التفاعلات غير المتجانسة	
1- حركية التفاعل	71
2- الأنظمة المستخدمة في الدراسات الحركية	71
3- التفاعلات غير المتجانسة	71
4 – إيزوتارم الإمتزاز	72
5- دراسة حركية التفاعل باستخدام طريقة قياس الاستقطاب	75
المراجع	

الباب الأول: الديناميكا الحرارية

Thermodynamique



مدخل : الجملة المفتوحة هي الجملة التي يمكنها أن تتبادل الطاقة والمادة مع الوسط الخارجي، وتعرف حالة الجملة الكيميائية بمعرفة التكوين الجزيئي (كمية المادة) لكل من مكوناتها.

1- تعريف الكمون (الجهد) الكيميائي : ليكن n_i التكوين الجزيئي للمكون i في الجزء α من الجملة فإن dn_i مقدار تغير الجملة المفتوحة مع الوسط الخارجي ويعبر عن حالة الجملة المفتوحة المتعددة المكونات بدلالة التفاضل التام لدالة حالتها $X(P,T,n_1,n_2,\dots)$ وفق المعادلة التالية :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,n_i(i=1,2,\dots)} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)} dn_i + \cdots$$

يعرف الحد $\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j(j\neq i)}$

بالجهد أو الكمون الكيميائي potentiel chimique ويرمز له بـ : μ_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j(j\neq i)}$$

وهو عبارة عن سرعة تغير دالة الحالة X مع التكوين الجزيئي n_i مع ثبوت جميع المتغيرات الأخرى (P,T,n_j) فبالتعويض في التفاضل نجد أن:

$$\partial X = \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,n_i(i=1,\dots)} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \sum_{i=1}^{n} \mu_i\, dn_i$$

2- الدوال المميزة للأنظمة المفتوحة : في حالة الأنظمة المفتوحة تكون دوال الحالة على الشكل التالي :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \text{ ، } dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \text{ ، } dF = -SdT - VdP + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i$$

ففي حالة تحول تحت درجة حرارة وضغط ثابتين وهو ما يمثل معظم حالات التفاعل الكيميائي فإن:

$$dX = \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i$$

وهو ما يمثل dG, حيث : $dG < 0 \Longleftarrow$ التفاعل غير ممكن حدوثه وبالتكامل نجد :

$$G = \sum_{i=1}^{n} \mu_i n_i \Longrightarrow dG = \mu\, dn_i$$

ولمول واحد نجد : $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T}$

لمادة واحدة نجد : $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{P,T}$

3- تطبيقات على التفاعلات الكيميائية :

ليكن التفاعل التالي تحت درجة حرارة وضغط ثابتين :

متفاعلات $\rightarrow$ نواتج

$$\sum U_i(A_i) \rightarrow \sum U_i(B_i)$$

حيث : U_i تعرف بمعاملات الإتزان لكل من المتفاعلات والنواتج، فإذا كان dtهو زمن حدوث التفاعل و التي من أجله يتغير التكوين الجزيئي n_i للمتفاعلات و النواتج بمقدار $d\lambda$ (مقدار التقدم)

$$d\varepsilon = \frac{n_i(t) - n_0(0)}{U_i} = \frac{dn_i}{U_i} > 0$$

n_i : عدد المولات

تمثل $\frac{d\varepsilon}{dt}$ سرعة تقدم التفاعل.

إذن : يكون مقدار التغير في التكوين الجزيئي لكل من المتفاعلات والنواتج على الشكل التالي:

$$dn_A = -U_A d\varepsilon \text{، } dn_B = U_B d\varepsilon$$

ويتحقق في التحولات التلقائية الشرط التالي :

$$\sum U_B \mu_B < \sum U_B \mu_A$$

وكذلك : $\sum U_B \mu_B < 0$

وفي حالة حدوث توازن كيميائي أي أن التفاعل يسير في الاتجاهين بنفس السرعة أي أن :$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$

وبالتالي يكون لدينا $\sum U_B \mu_B = \sum U_A \mu_A$

إذن وجود أحد العلاقتين يستلزم وجود الأخرى أما في حالة التفاعلات التامة أي كل المتفاعلات تتحول إلى نواتج فإن : $\sum U_B \mu_B = 0$

U_B: المعاملات السيكيومترية للنواتج.

يعرف الحد $-\sum U_B\mu_B$ بألفة التفاعل الكيميائي ونرمز له بـ: $A = -\sum U_B\mu_B$

حيث : $A > 0 \Longleftarrow$ التفاعل تلقائي.

$A = 0 \Longleftarrow$ التفاعل تام.

$A = \sum U_A\mu_A \Longleftarrow$ حالة إتزان.

بما أن : $dG = \sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i U_i d\varepsilon$

$$\Longrightarrow -dG = A\, d\varepsilon \Longrightarrow A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{P,T}$$

إذا كان: $A = 0 \Longleftarrow$ التفاعل يتطور في الإتجاه (1).

$A > 0 \Longleftarrow$ التفاعل يتطور في الإتجاه (2).

4- الجهد الكيميائي لغاز مثالي : يمكن التعبير عنه بالعبارة التالية :

$$dG = -S\, dT + V\, dP + \mu\, dn$$

$$dG = \mu\, dn \xrightarrow{\text{بالتكامل}} G = \mu\, n$$: T، P ثابتين

لمول واحد نجد: $G=\mu$

وبما أن تغير الأنتروبي الحرdG المولية (لواحد مول) تحت درجة حرارة ثابتة من الحالة (1) إلى الحالة (2) حيث الحالة الابتدائية هي الحالة القياسية.

$$\Delta G = G(T,P) - G(T,P_0 = 1atm)$$

$$= RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$G(T,P) - G^{\circ}(T) = RT \ln P$$

لواحد مول: $\Longrightarrow \mu(T,P) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln P$

حيث: الجهد الكيميائي$\mu(T,P)$ هو الجهد الكيميائي لمول واحد من غاز في الحالة النقية تحت ضغط P ودرجة حرارة T والجهد الكيميائي في الحالة القياسية. في حالة خليط من الغازات المثالية فإن الجهد الكيميائي للغاز i الذي يوجد تحت الضغط الجزئي P_i يكون مساويا إلى :

$$\mu_i(T,P) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln P_i \qquad P_i = x_i P_T$$

5- علاقة جيبس ديهام : في التفاعلات الكيميائية يكون عند تغير كل من المكونات والجهد الكيميائي فإن :

$$G = \mu\, n \Longrightarrow dG = \mu\, dn + n\, d\mu \ldots\ldots (1)$$

تمرين : ما هو تأثير كل من الضغط و درجة الحرارة على الكمون الكيميائي $\mu(T,P)$ لجسم نقي B ؟

الحل :

بالنسبة لجسم نقي Bيعطي اشتقاق الكمون μ بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط:

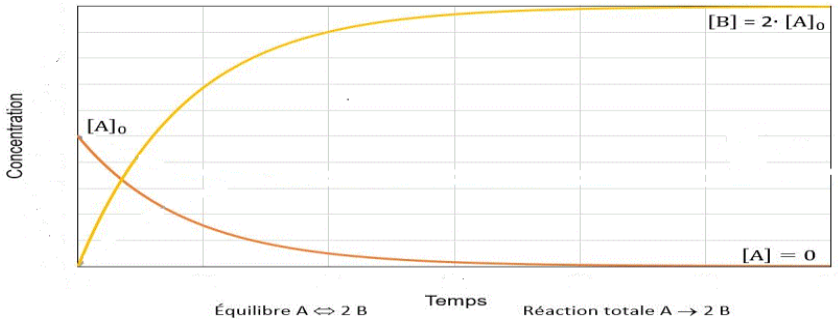
$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_P = -S_m$$

يدعى S_m : الأنتروبي المولي للجسم النقي B, ومن جهة أخرى يعطي اشتقاق الكمون الكيميائي μ بالنسبة للضغط في ثبوت درجة الحرارة:

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial P}\right)_T = V_m$$

يدعى V_m : الحجم المولي للجسم النقي B.

مدخل : عند مزج مركبات أو عناصر كيميائية يمكننا أن نستنتج الملاحظات التالية: تتغير تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة بينما تنقص الطاقة الحرة للنظام وفي النهاية تصل الطاقة الحرة إلى حد أدنى ويصل النظام إلى حالة الاتزان في حين جميع الأنظمة الكيميائية تميل نحو الاتزان. في هذا الفصل سنتطرق إلى العلاقات الكمية التي يمكن استعمالها لوصف حالة الاتزان كذلك سنرى كيف يمكن تطبيق مبادئ الترموديناميك لوصف حالة الاتزان.



الشكل (1) : تغيرات تركيز المواد المتفاعلة و الناتجة بدلالة الزمن

2- تعريفات مهمة :

2-1- التفاعلات غير الانعكاسية : وتعرف بالتفاعلات ذات الاتجاه الواحد، وهي تلك التفاعلات التي تتم بين المواد المتفاعلة عند ظروف معينة لتكون المواد الناتجة، حيث لا يمكن لهذه المواد الناتجة عند ظروف التفاعل القدرة على أن تتفاعل مع بعضها لتكون المواد الأصلية (المواد المتفاعلة) مرة أخرى.

2-2- التفاعلات العكسية : وتعرف بالتفاعلات ذات الاتجاهين أو التفاعلات المتزنة وهي تلك التفاعلات التي تتم حيث يكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها لتكون المواد المتفاعلة مرة أخرى، أي أن التفاعل يسير في اتجاهين أمامي وخلفي.

2-3- حالة الاتزان الكيميائي : هي حالة تتميز بها التفاعلات العكسية وعندها تتساوى سرعة التفاعل الأمامي مع سرعة التفاعل الخلفي، حيث تصبح عندها تراكيز المواد المتفاعلة و المواد الناتجة ثابتة دون تغير، ويقال أن التفاعل في إتزان.

2-4- التوازن المتجانس : تكون المواد كلها (المتفاعلات و النواتج) كلها في نفس الطور سائلة أو غازية.

مثال : في الحالة السائلة :

$$CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)}$$

في الحالة الغازية :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$$

2-5- التوازن غير المتجانس : تكون المواد المتفاعلة والناتجة في أطوار مختلفة.

مثال : $CaO_{(S)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$

3- قانون فعل الكتلة : يبين هذا القانون العلاقة بين كمية المواد المتفاعلة والناتجة في نظام متوازن.

ليكن التفاعل التالي : $A + B \rightleftharpoons C + D$

حسب قانون فعل الكتلة فإن سرعة التفاعل الأمامي تتناسب طرديا مع تراكيز المواد المتفاعلة

$$V_1 = K_1 C_A C_B$$

وبالنسبة للتفاعل الخلفي : $V_2 = K_2 C_C C_D$

وعند الاتزان : $V_1 = V_2 \Longrightarrow K_1 C_A C_B = K_2 C_C C_D$

$$\frac{K_1}{K_2} = K$$

ويدعى K بثابت التوازن, وفي حال تفاعل من الشكل التالي : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

يكون لدينا: $\frac{C_C^c . C_D^d}{C_A^a . C_B^b} = \frac{K_1}{K_2} = K$

وقد وجد أن ثابت التوازن يكون ثابتا للتفاعل الواحد بشرط ثبوت درجة الحرارة للمواد المتفاعلة والناتجة والضغط أحيانا، كذلك لـ K قيمة محددة تعتمد على طبيعة المواد المتفاعلة والناتجة.

4- تغيرات الطاقة الحرة في التفاعلات الكيميائية : ليكن لدينا الاتزان الكيميائي التالي وعند درجة الحرارة و ضغط ثابتين :

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

لدينا : $dG = VdP - SdT$

$$T = cte \Longrightarrow dG = VdP$$

إذا انطلقنا من الشروط النظامية أي التكامل من P_0=1atm إلى P نجد :

$$G - G_0 = nRT \ln P$$

وبالنسبة لغاز i وسط مزيج يصبح لدينا :

$$G_T^P(i) = G_T^\circ(i) + n_i RT \ln P_i$$

P_iهو الضغط الجزئي للغاز i, و بالنسبة للتفاعل لدينا :

$$\Delta G_T^P = \sum G_T^P(\text{نواتج}) - \sum G_T^P(\text{المتفاعلات})$$

$$\Longrightarrow \Delta G_T^P = \left[\left(G_T^\circ(C) + CRT\ln P_C\right) + \left(G_T^\circ(D) + dRT\ln P_D\right)\right] - \left[\left(G_T^\circ(A) + aRT\ln P_A\right) + \left(G_T^\circ(B) + bRT\ln P_B\right)\right]$$

$$= \Delta G_T^\circ + \left[RT\ln P_C^c.P_D^d - RT\ln P_A^a.P_B^b\right]$$

$$\Longrightarrow \Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + RT\ln\frac{P_C^c.P_D^d}{P_A^a.P_B^b}$$

نسمي المقدار $\frac{P_C^c.P_D^d}{P_A^a.P_B^b}$ بثابت الإتزان للضغوط الجزيئية عند درجة حرارة T ونرمز له بـ $K_P(T)$ ومنه عند الاتزان نجد :

$$\Delta G_P^T = 0 \Longrightarrow \Delta G_T^\circ + RT\ln K_P(T) = 0$$

$$\Longrightarrow \ln K_P(T) = \frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}$$

$$\Longrightarrow K_P(T) = exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right)$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT\ln K_P(T) \ldots\ldots (*)$$

وحدة R تؤخذ على حسب وحدة G. تطبق المعادلة (*) على جميع التفاعلات التي تتضمن الغازات أما في حالة المحاليل فتستخدم العلاقة التالية، حيث تسمى K_P،K_C بثابت الاتزان الترموديناميكي .

$$\Delta G_T^\circ = -RT\ln K_C$$

تمرين : أحسب ثابت الاتزان الترموديناميكي للتفاعل التالي :

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2SO_{3(g)}$$

لدينا:

$$\Delta G_f^\circ(SO_2) = -300\ Kj/mol$$

$$\Delta G_f^\circ(SO_3) = -370Kj/mol$$

الحل :

$$\Delta G^\circ = \sum n_i\Delta G_f^\circ(\text{نواتج}) - \sum n_i\Delta G_f^\circ(\text{المتفاعلات})$$

$$\Delta G_f^{\circ}(\text{مركب نقي}) = 0$$

$$\Delta G^{\circ} = 2\Delta G_f^{\circ}(SO_3) - 2\Delta G_f^{\circ}(SO_2) = -140\ Kj$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K_P \Longrightarrow \ln K_P = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}$$

$$\Longrightarrow K_P = exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = 3.10^{24}$$

5- العلاقة بين K_P و K_C :

لدينا: $K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ للحصول على تركيز غاز i في خليط

$$\Longrightarrow \quad [i] = \frac{P_i}{RT} \Longrightarrow P_i = [i]RT\ , \begin{cases} [i] = \dfrac{n}{V} \\ PV = nRT \\ V = \dfrac{nRT}{P} \end{cases}$$

بالتعويض في علاقة K_P نجد:

$$K_P = \frac{P_C^c.P_D^d}{P_A^a.P_B^b} = \frac{[C]^c.(RT)^c.[D]^d.(RT)^d}{[A]^a.(RT)^a.[B]^b.(RT)^b}$$

$$= \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}(RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\Longrightarrow K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = \sum n(\text{النواتج الغازية}) - \sum n(\text{المتفاعلات الغازية})$$

تمرين : عين بالنسبة للتفاعل السابق قيمة k_c

الحل :

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$$

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{25C^{\circ}} 2SO_{3(g)}$$

$$\Delta n = 2 - 3 = -1 \ ، K_P = 3.10^{24}$$

$$\Longrightarrow K_C = 3.10^{24}(8{,}31\ .\ 298)^{-1}$$

6- التوازنات المتجانسة في الحالة السائلة : وهي التفاعلات التي يظهر فيها فقط الطور السائل ويمكن التعبير عن كمية المواد المتفاعلة و الناتجة بالكسر المولي لدينا :

$$P_i = x_i . P \qquad ، x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

x_i: يمثل الكسر المولي،بالتعويض في عبارة k_pنجد:

$$K_P = \frac{x_C^c . P^c . x_D^d . P^d}{x_A^a . P^a . x_B^b . P^b} = \frac{x_C^c . x_D^d}{x_A^a . x_B^b} . P^{\Delta n} = K_x . P^{\Delta n}$$

نسمي K_x بثابت الاتزان بدلالة الكسر المولي ومنه : $K_P = K_x . P^{\Delta n}$

7- حساب ثابت الاتزان K_P بدلالة معامل التفكك α :

نعرف معامل التفكك α على أنه الجزء المتفكك عند الاتزان من واحد مول من المادة المتفككة ويكون مساويا لـ :

$$\alpha = \frac{\text{عدد مولات المادة المتفككة عند الإتزان للمادة}}{\text{عدد مولاتها الإبتدائية}} = \frac{x}{n}$$

$$0 < \alpha < 1$$

$\alpha = 0$: لا يوجد تفاعل.

$\alpha = 1$: تفاعل كلي.

تمرين : أوجد عبارة ثابت الاتزان k_p بدلالة α للاتزان التالي :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

الحل:

t =0	n	0
t ⇌	n-x	2x
	n(1-α)	2nα

لدينا : $\alpha = \frac{x}{n} \Longrightarrow x = \alpha n$

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{x_{NO_2}^2 P^2}{x_{N_2O_4} P}$$

$$= \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} . P = \frac{\left(\frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)^2}{\left(\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}\right)} . P$$

$$= \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} . P = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} . P = K_P$$

8- تأثير الضغط على تطور الاتزان : لدينا الاتزان التالي:

$$aA + bB \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

$$K_P(T) = K_x(T) . P^{\Delta n}$$

	$(c+d) > (a+b)$ $\Delta n > 0$	$\Delta n < 0$
P↗	$P^{\Delta n} \nearrow \Longrightarrow K_x(T) \searrow$ الاتزان يتطور في الاتجاه $\overset{\leftarrow}{(2)}$	$P^{\Delta n} \searrow \Longrightarrow K_x(K) \nearrow$ الاتزان يتطور في الاتجاه $\overset{\rightarrow}{(1)}$
P↘	$P^{\Delta n} \searrow \Longrightarrow K_x(T) \nearrow$ $\overset{\rightarrow}{(1)}$	$P^{\Delta n} \nearrow \Longrightarrow K_x(T) \searrow$ $\overset{\leftarrow}{(2)}$

نستنتج : الزيادة في الضغط تزيح الاتزان في اتجاه تناقص عدد المولات.

9- علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة (علاقة فانت هوف):

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{-1}{R} \frac{\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)}{dT} \dots\dots\dots (1)$$

لدينا من جهة أخرى : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Longrightarrow \frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2}$

بالتعويض في (1) نجد : $\frac{d\, ln K_P}{dT} = \frac{1}{R} \frac{\Delta H^\circ}{T^2} \dots\dots\dots (2)$

نكامل لنجد : $\int_{K_P(T_1)}^{K_P(T_2)} d\, ln\, K_P = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$

$$\ln K_P(T_2) - \ln K_P(T_1) = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$T_1 = 298\,K \Longrightarrow \ln K_P(T_1) = \ln K_P^\circ$$

$$\Longrightarrow \ln K_P(T) = \ln K_P^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

مناقشة المعادلة :

- إذا كان التفاعل ماص للحرارة $(\Delta H > 0)$
  في حال $T \nearrow \Longleftarrow$ ينزاح التفاعل $\overset{(1)}{\rightharpoonup}$
  أي أن: $K_P \nearrow \Longleftarrow \ln K_P \nearrow$ أي تزداد P_i للنواتج $\Longleftarrow$ ينزاح التوازن في جهة النواتج $\overset{(1)}{\rightharpoonup}$
  في حال $T \searrow \Longleftarrow$ ينزاح التفاعل $\overset{(2)}{\leftharpoondown}$
- إذا كان التفاعل ناشر للحرارة $(\Delta H < 0)$.
  في حال $T \nearrow \Longleftarrow$ ينزاح التفاعل $\overset{(2)}{\leftharpoondown}$
  في حال $T \searrow \Longleftarrow$ ينزاح التفاعل $\overset{(1)}{\rightharpoonup}$

10- تعيين قيمة ΔH° إنطلاقا من علاقة فانت هوف:

$$\ln K_2(T_2) - \ln K_P(T_1) = \ln \frac{K_{P_2}}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\Longrightarrow \Delta H^\circ = \frac{R \ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

11- العوامل التي تؤثر على الانزياح الكيميائي :

إذا غيرنا إحدى خواص التوازن فإن التوازن ينزاح في الاتجاه الذي يلغي هذا التغير مثلا :

- عند رفع درجة الحرارة لتوازن ما يؤدي هذا بالتوازن إلى الانزياح في الاتجاه الماص للحرارة والعكس صحيح.
- عند رفع تركيز أحد المكونات في تفاعل في حالة توازن فإن التوازن ينزاح في الاتجاه الذي يستهلك المكون المضاف.

12- التوازنات الكيميائية غير المتجانسة : في حال احتواء الاتزان الكيميائي على مواد صلبة فإن فاعلية هذا الصلب في تعبير ثابت التوازن تكون ثابتة ولا تعتمد على كميته ونعتبرها مساوية إلى الواحد.

مثال: ليكن الاتزان التالي : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

$$K_P = P_{co_2}$$

1- الغاز المثالي (Gaz parfait):

مدخل : ينص المبدأ الأول للديناميكا الحرارية (مبدأ إنحفاظ الطاقة) على أن كمية الطاقة الكلية المتبادلة بين النظام ووسطه الخارجي أثناء تحول حلقي يكون معدوم أي: $\Delta U = 0$

1-1- الطاقة الداخلية : هي مجموع الطاقات التي تمتلكها الجملة ونرمز لها بـ U، غير أنه لا يمكن تحديد قيمتها وعليه اصطلح أن كمية الطاقات الكلية المتبادلة بين الجملة و الوسط الخارجي تمثل التغير في الطاقة الداخلية ΔU وهي دالة حالة.

2-1- كمية الحرارة المتبادلة خلال التحولات:

$$V = cte: \ \Delta U - Q + W = Q_V - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$V_1 = V_2 \Longrightarrow dV = 0 \Longrightarrow \Delta U = Q_V$$

$$P = cte: \ \Delta U - Q_P - \int_{V_1}^{V_2} PdV = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$\Longrightarrow Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

بوضع : $H = U + PV$ ونعرف التابع H بالأنتالبي

$$\Longrightarrow Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H = nC_P dT$$

ومنه تكون كمية الحرارة المتبادلة خلال تحول تحت ضغط ثابت = ΔH

$$\begin{cases} \Delta H < 0 : \text{حالة تفاعل ناشر للحرارة} \\ \Delta H > 0 : \text{حالة تفاعل ماص للحرارة} \end{cases} \qquad Q_P = \Delta H$$

3-1- طاقة الرابطة المشتركة : طاقة الرابطة المشتركة A – B هي الطاقة المتحررة أثناء تشكل هذه الرابطة المشتركة انطلاقا من الطرفين A و B المفترض أنهما حران في الحالة الغازية،هذه الطاقة تكون مساوية إلى التغير في الأنتالبي للرابطة ونرمز لها بـ : ΔH_{A-B} ونعبر عنها بـ : Kcal /mol

$$A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow AB_{(g)}$$

تكون $\Delta H_{A-B} < 0$: لأن تكوين الرابطة يتمثل في إنتقال الجملة إلى الحالة الأكثر إستقرارا أما طاقة تفكيك الجزيء تكون موجبة فهي الطاقة اللازم توفيرها لمول من المادة لكسر الرابطة المشتركة ونرمز لها بـ: ΔH_D بحيث: $\Delta H_D = |\Delta H_{A-B}|$، أما في حالة الجزيئات متعددة الذرات فإن التغير في أنتالبي تشكل هذه الجزيئات الغازية انطلاقا من عناصرها البسيطة الغازية يكون مساويا إلى مجموع طاقات الروابط المشتركة في الجزيء أي :

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{جزئ غازي}) = \sum \Delta H_{A-B}$$

تمرين : هات عبارة ΔH_r° بدلالة طاقات الروابط للتفاعل التالي :

$$CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_r^\circ} CH_3Cl_{(g)} + HCl_{(g)}$$

الحل : لدينا:

$$\Delta H_f^\circ\left(CH_{4(g)}\right) = 4\Delta H_{(C-H)}\text{،}\quad \Delta H_f^\circ\left(HCl_{(g)}\right) = \Delta H_{(H-Cl)}$$

$$\Delta H_f^\circ\left(Cl_{2(g)}\right) = \Delta H_{(Cl-Cl)}\text{،}\ \Delta H_f^\circ\left(CH_3Cl_{(g)}\right) = \Delta H_{(C-Cl)} + \Delta H_{(C-H)}$$

لدينا من جهة أخرى :

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{النواتج}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{المتفاعلات})$$

$$= 3\Delta H_{(C-H)} + \Delta H_{(C-Cl)} + \Delta H_{(H-Cl)} - \Delta H_{(Cl-Cl)} - 4\Delta H_{(C-H)}$$

$$= \Delta H_{(C-Cl)} + \Delta H_{(H-Cl)} - \Delta H_{(Cl-Cl)} - \Delta H_{(C-H)}$$

1-4- المبدأ الثاني و الثالث في الترموديناميك :

تم الاستعانة بالتابع الأنتروبي لتحديد العمليات الممكن حدوثها بشكل تلقائي وكذلك حالات الاتزان بحيث:

$$\Delta S > 0 \Longrightarrow \text{التحول تلقائي}$$

$$\Delta S = 0 \Longrightarrow \text{التحول عكوس}$$

تعرف الأنتروبي (S) بأنها دالة حالة ترموديناميكية تعبر عن مقياس درجة عشوائية النظام وعليه فإن:

$$S_{(s)} < S_{(l)} < S_{(g)}$$

حيث لدينا : $\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T}$

S_i: أنتروبي النظام في الحالة الإبتدائية.

S_f : أنتروبي النظام في الحالة النهائية.

1-5- عبارة ΔS في بعض الحالات البسيطة :

1-5-1- تغيير درجة حرارة الجسم بدون تحول الحالة (تسخين أو تبريد) :

$$\left.(\text{تبريد أو تسخين})P = cte\right\} \quad dS = \frac{dQ}{T} = nC_P\frac{dT}{T} \Longrightarrow \Delta S = nC_P\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = nC_P\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$V = cte\ , \Delta S = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1} \left(\text{تبريد أو تسخين}\right)$$

1-5-2- تمدد عكوس متساوي الدرجة لغاز مثالي :

$$\Delta U = Q_{rev} + W = 0 \Longrightarrow Q_{rev} = -W \text{ ،} T = cte \Longrightarrow dU = 0$$

$$\Longrightarrow Q_{rev} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nRT\ln\frac{P_1}{P_2} \Longrightarrow \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Longrightarrow \Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nR\ln\frac{P_1}{P_2}$$

1-5-3- تغير الأنتروبي خلال تغير كل من درجة الحرارة و الضغط : يمكن أن نقسم هذا التحول إلى مرحلتين بحيث يتغير متحول واحد في كل مرحلة وبما أن ΔSعبارة عن تابع حالة يكون لدينا :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC_P \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{P_1}{P_2}$$

1-5-4- تغير الأنتروبي خلال تحول الحالة الفيزيائية : نعتبر معادلة تفاعل تحول الحالة الفيزيائية من الحالة X إلى الحالة Y:

$$nA_{(x)} \rightarrow nA_{(y)} \text{ ،} \Delta S_r = \frac{\Delta H_r}{T_r}$$

حيث يمثل : ΔH_r : الأنتالبي المولي لتحول الحالة.

T_r : درجة حرارة تحول الحالة.

1-6- الأنتالبي الحر: بوضع $G = H - TS$ فإن : $dG = dH - d(TS)$

$$P = cte \text{ ،} T = cte \Longrightarrow dG = dH - TdS < 0$$

$\Longleftarrow$ تتطور جملة غير معزولة تحت درجة حرارة وضغط ثابتين بصورة تلقائية في الإتجاه الذي يكون فيه ΔG سالبة.

- تغيرات الأنتالبي الحرة لمادة نقية:

$$G = H - TS \Longrightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

$$H = U + PV \Longrightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$\Longrightarrow dG = (dU + PdV + VdP) - TdS - SdT$$

$$dU = dQ + dW = TdS - PdV$$

$$\Longrightarrow dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\Longrightarrow dG = VdP - SdT$$

$$T = cte \Longrightarrow dG = VdP \Longrightarrow \left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V$$

$$P = cte \Longrightarrow dG = -SdT \Longrightarrow \left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$$

تمرين : أحسب التغير في الأنتالبي الحر أثناء تمدد مول واحد من غاز مثالي من ضغط يساوي 10 atm إلى ضغط يساوي 1atm عند 25°C.

الحل :

$$dG = VdP \Leftarrow \begin{cases} dG = VdP - SdT \\ T = cte \end{cases}$$

بما أن الغاز مثالي :

$$n = 1mol \text{ ، } PV = nRT \Longrightarrow P = \frac{RT}{V} \text{ ، } V = \frac{RT}{P}$$

$$\Longrightarrow \int dG = \int RT\frac{dP}{P} \Longrightarrow \Delta G = RT\ln\frac{P_2}{P_1} = -RT\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$\Longrightarrow \Delta G = 2 \times 298\ln\frac{1}{10} = -1364\ cal$$

2- الغاز الحقيقي :

مدخل : تحت شروط خاصة من الضغط ودرجة الحرارة تحيد بعض الغازات عن السلوك المثالي ولا تحقق العلاقة التالية: $PV = nRT$ وتسمى في هذه الحالة بالغازات الحقيقية، و الفروق الجوهرية بين الغاز المثالي و الحقيقي تكمن في حجم الجزيئات وقوى التجاذب و تأثير التصادمات و الخضوع لقوانين الغازات.

2-1- الشرود (Fugacité) : بما أن الكمون الكيميائي لغاز مثالي يعطي بالعلاقة التالية:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT\ln\frac{P}{P_0}$$

لكن يلاحظ هناك ابتعاد عن السلوك المثالي للغازات الحقيقية دوما لذا تعطى علاقة الكمون على الشكل التالي : $\mu = \mu^{\circ} + RT\ln\frac{\mathcal{F}}{P_0}$

حيث يمثل $\mathcal{F}$: ضغط الغاز الحقيقي ويسمى بالشرود.

يقيس الشرود مقدار ابتعاد الغاز الحقيقي عن سلوك الغازات المثالية ويتناسب شرود الغاز الحقيقي $\mathcal{F}$ مع الضغط P المسلط على الغاز تناسبا طرديا.

$$\mathcal{F}\ \alpha\ P \Longrightarrow \mathcal{F} = \gamma . P \Longrightarrow \gamma = \frac{\mathcal{F}}{P}$$ حيث يمثل γ معامل الشرود ,

$\gamma = 1$: في حالة الغازات المثالية وعليه يكون التغير في الأنتروبي الحر للغاز الحقيقي وفي حالة التحول الإيزوتارم (T= cte) لواحد مول على الشكل :

$$dG = VdP - SdT \Longrightarrow \Delta G = \int_{\mathcal{F}_1}^{\mathcal{F}_2} VdP = RT \ln \frac{\mathcal{F}_2}{\mathcal{F}_1} \dots\dots (1)$$

$\mathcal{F}_1$،$\mathcal{F}_2$ هو شرود الغاز عند الضغطين P_1 ، P_2في حين يكون التغير في الأنتروبي الحر لغاز مثالي على النحو التالي : $\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V^* dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \dots\dots (2)$

$$(1) - (2) \Longrightarrow \int (V - V^*) dP = RT \ln \left[\frac{\mathcal{F}_2}{\mathcal{F}_1} . \frac{P_1}{P_2}\right] \dots\dots (3)$$

في حالة الضغوط الابتدائية المنخفضة يسلك الغاز الحقيقي سلوك الغازات المثالية أي أن :

$$P_1 \backsim 0 ، \frac{\mathcal{F}_1}{h} = 1 \Longrightarrow \mathcal{F}_1 = P_1$$

العلاقة (3) تصبح على الشكل :

$$\int (V - V^*)\, dP = RT \ln\left(\frac{\mathcal{F}_2}{P_2}\right) \Longrightarrow \frac{1}{RT} \int_0^P (V - V^*)\, dP = \ln \frac{\mathcal{F}}{P} \dots\dots (I)$$

V: يمثل حجم الغاز الحقيقي

V^*: يمثل حجم الغاز المثالي، من العلاقة العامة للغازات المثالية لدينا : $V^* = \frac{RT}{P}$

ومن سلوك الغازات الحقيقية لدينا : $Z = \frac{PV}{RT} \Longrightarrow V = \frac{ZRT}{P}$

$$(I) \Longrightarrow \ln \frac{\mathcal{F}}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P}\right] dP = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

$$\Longrightarrow \ln \frac{\mathcal{F}}{P} = ln\gamma = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

$$\Longrightarrow \gamma = \frac{\mathcal{F}}{P} = exp\left[\int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P}\right]$$

2-2- معادلة الحالة لغاز حقيقي :

هناك محاولات عديدة لتشكيل هذه المعادلة والتي تصف بدقة خواصه عندما يكون في الحالة الغازية أو السائلة، إن أبسط أسلوب لبناء مثل هذه المعادلات هو تحوير معادلة الحالة للغاز المثالي بحيث تأخذ في الاعتبار الخصائص التي تميز الغاز الحقيقي عن المثالي.

لقد تم اقتراح معادلات عديدة ولكن لا توجد هناك معادلة واحدة تتفق مع كل الحقائق الملحوظة عن الغازات الحقيقية ومن أهم هذه المعادلات:

- **معادلة فاندرفالس :** من أكثر المعادلات سهولة وشهرة للغاز الحقيقي حيث استطاع فاندرفالس أن يستنبط علاقة رياضية وهي أساسا مشتقة من المعادلة العامة للغازات المثالية بعد أن أخذ بعين الاعتبار تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات كذلك الحجم الفعال للجزيئات بالنسبة للحجم الكلي و أنه لواحد مول تكون العلاقة على الشكل التالي:

$$n = 1\ mol : \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)RT$$

$$n\ mol : \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V-nb) = nRT$$

حيث: $\frac{a}{V^2}$: حد يصف قوى التجاذب بين الجزيئات للغاز الحقيقي.

b : حد يصف حجم جزيئات الغاز الحقيقي.

a, b : ثابتان يميزان غازًا معينا، ويدعى كل غاز يحقق معادلة فاندرفالس بغاز فاندرفالس وهناك جداول تعطي قيم الثابتين a و b لكل غاز.

تمرين (1) : أحسب الضغط الذي يؤديه 1mol من بخار الماء في حجم قدره $20l$ عند 27°C باستخدام :

1. قانون الغازات المثالية.
2. معادلة فاندرفالس علما أن قيم ثوابت فاندرفالس هي:

$$a = 5{,}464\ l^2.atm.mol \quad ، \quad b = 0{,}03049\ l.mol^{-1}$$

الحل :

1. باستخدام قانون الغازات المثالية.

$$P = \frac{RT}{V} = 1{,}23\ atm$$

2. $$P = \frac{RT}{Vb} - \frac{a}{V^2} = 1{,}218\ atm$$

تمرين (2) : أحسب الضغط المتكون من 6 mol من أول أكسيد الكربون CO في وعاء حجمه $3l$عند 25°C قارن بين هذه القيمة مع تلك المتوقعة لغاز مثالي علما أن ثوابت فاندرفالس هي:

$$a = 1{,}49\ atm.l^2.mol^{-2}، b = 0{,}0399\ l.mol^{-2}$$

الحل : ضغط الغاز باعتباره مثاليا:

$$P = \frac{nRT}{V} = 48{,}93\ atm$$

باعتباره غازًا حقيقيا وبتطبيق معادلة فاندرفالس:

$$\left(P - \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Longrightarrow P = 47{,}22\ atm$$

نلاحظ أن P في حالة الغاز المثالي أعلى من الغاز الحقيقي ويعود ذلك إلى قوى التجاذب بين جزيئات الغاز المثالي مهملة وفي حالة الغاز الحقيقي معتبرة.

3- أطوار الأجسام النقية :

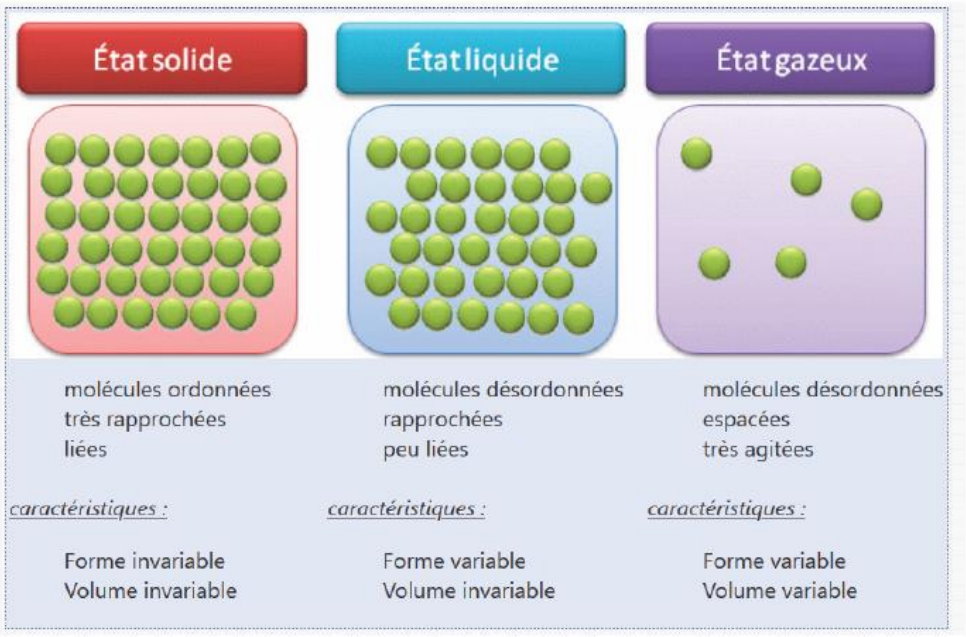
3-1- تعريف : تتكون الأجسام النقية من نوع واحد من الأنواع الكيميائية، والتي يمكن أن تكون ذرة، أو جزئ أحادي أو متعدد الذرات، أو ارتباط لنوع واحد من الكاتيون والأنيون.

مثال: الحديد (جسم ذري نقي)؛ ماء نقي(جسم جزيئي نقي)، كلوريد الصوديوم NaCl (مادة أيونية نقية).

توجد المواد النقية في ثلاث حالات مختلفة وهي:

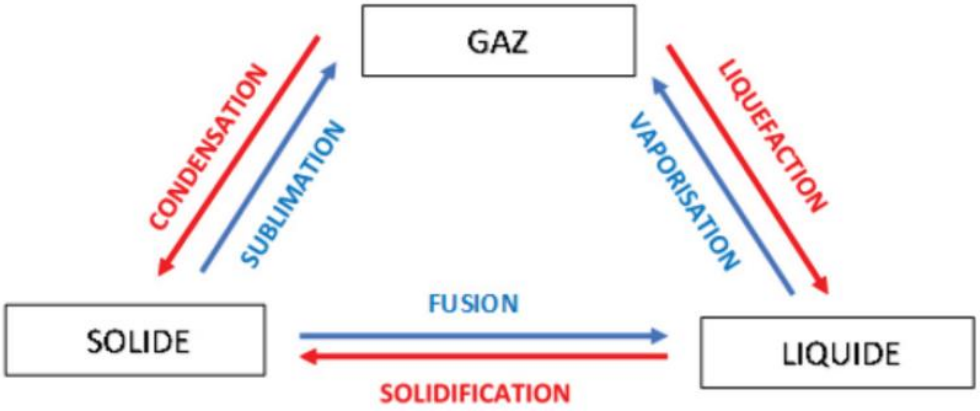
- **الحالة الغازية :** وهي حالة مشتقة ومضطربة حيث تكون الجسيمات في حالة حركة بالنسبة لبعضها البعض وتشغل كل المساحة المتاحة، الغازات إما للضغط أو قابلة للاستهلاك.
- **الحالة السائلة :** تتحرك الجسيمات بالنسبة لبعضها البعض، ويكون السائل دائما أفقيا، السوائل غير قابلة للضغط.
- **الحالة الصلبة :** الحالة المدمجة والمرتبة، الجسيمات ثابتة، والحجم المشغول خاص بالمادة الصلبة.

مثال : يتم تعبئة البروبان والبيوتان في أسطوانات تحت ضغط مرتفع حيث يوجد في الحالة السائلة وبمجرد خروجهما ينخفض الضغط (الضغط الجوي) ينتقلان إلى الحالة الغازية وبهذا تتغير الحالة.



الشكل (2): أطوار الأجسام النقية

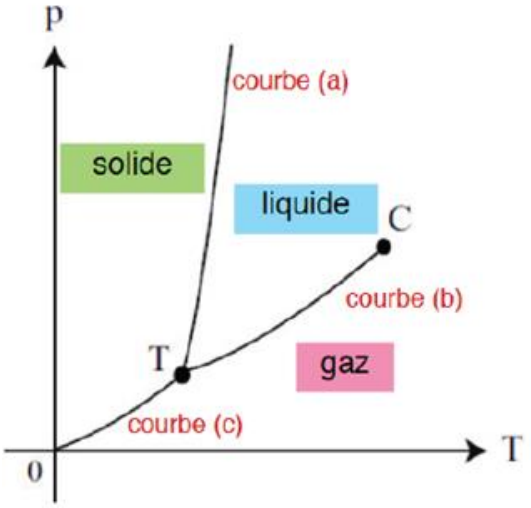
2-3- تحولات حالة المادة النقية : يحدث تغير لحالة الجسم عند ضغط ودرجة حرارة ثابتان دائما، مختلف هذه التحولات ممثلة في المخطط التالي :



الشكل (3): تحولات حالة المادة النقية

3-3- مخطط تغير الطور $P = f(t)$: مخطط تغير الطور هو تمثيل رسومي يمثل مجالات الحالة الفيزيائية (الصلبة/السائلة/الغازية) لنظام (نقي أو مركب) كدالة للكميات الفيزيائية (درجة الحرارة، الضغط، حجم الكتلة، التركيز والكميات الديناميكية الحرارية) يتعلق الرسم البياني المدروس لمادة نقية مع درجة الحرارة والضغط كمتغيرات.

مثال : مخطط الطور لجسم نقي



Courbe (a) : courbe de fusion
solide = liquide

Courbe (b) : courbe de vaporisation
liquide = gaz

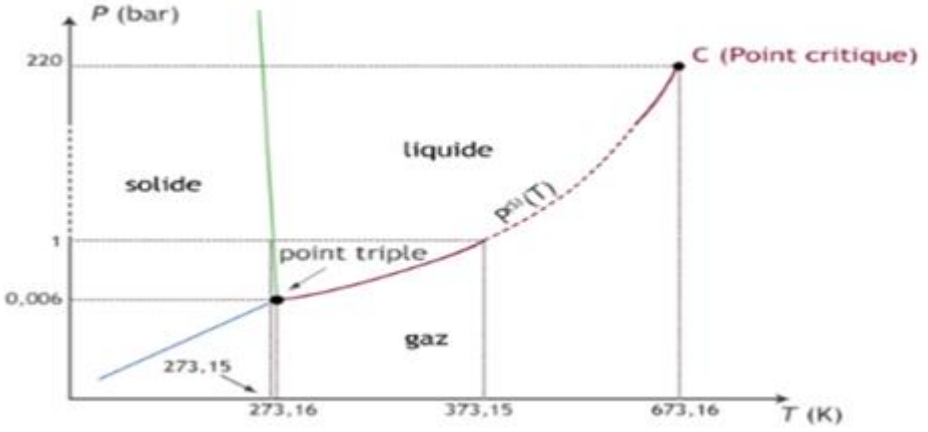
Courbe (c) : courbe de sublimation
solide = gaz

الشكل (4): مخطط الطور لجسم نقي

بالنسبة لأي ثنائية (P,T) تحدد نقطة تقع في إحدى المناطق، يكون المركب في الحالة المقابلة لهذه المنطقة، المنحنيات (A)،(B)،(C) هي المواضع الهندسية للنقاط التي يوجد فيها توازن بين حالتين، مع تبادل دائما للمادة بين المرحلتين، في كلا الاتجاهين.

المنحنى (A) المتعلق بالتوازن صلب- سائل هو منحنى الذوبان، المنحنى (B) يتوافق مع توازن الغازات السائلة، إنه المنحنى الذي يعطي ضغط بخار السائل كدالة لدرجة الحرارة، أو منحنى التبخر ويتوقف عند النقطة الحرجة. المنحنى (C) يتوافق مع توازن الغاز الصلب، أنه منحنى ضغط بخار المادة الصلبة كدالة لدرجة الحرارة، أو منحنى التسامي. إذا انحرفنا عن أحد المنحنيات، فإننا ندخل مجال وجود إحدى الحالات، وتختفي المرحلة المقابلة للأخرى تماما. النقطة الثلاثية(تقاطع المنحنيات الثلاثة) تتوافق المراحل الثلاث في حالة توازن. نعرف النقطة الحرجة بأنها تلك النقطة التي لا يمكن بعدها الفصل بين المرحلتين السائلة والغازية.

مثال (حالة الماء) : يشبه مخطط الماء مخطط جميع المواد النقية الأخرى باستثناء واحد: منحنى الذوبان يتناقص ولا يتزايد كما هو الحال بالنسبة للمركبات الأخرى، كما يصاحب تجمد الماء زيادة في الحجم، بالنسبة للمركبات الأخرى يكون مصحوبًا بتقلص الحجم.



الشكل (5) : مخطط الطور للماء

4-3- علاقة الطور في المواد النقية (معادلة كلابيرون) :

إن تغيرات الطور في المواد النقية يحدث عند درجة حرارة وضغط ثابتين ويؤدي التحول الطوري كذلك إلى تغيرات محدودة في قيم الطاقة الداخلية والمحتوى الحراري و الأنتروبي لكن باستثناء دالة جيبسγ تتغير قيمتها أثناء أي تحول (تبخر، انصهار...) إذا افترضنا نظام مطلق ولدينا طورين α،β.

دالة جيبس للطور αهي G^{α} وللطور β هي G^{β} وعليه لدينا: $G^{\alpha} = G^{\beta}$

$$\Longrightarrow dG^{\alpha} = dG^{\beta} \dots\dots (1)$$

ولدينا من ناحية أخرى (بالنسبة للغازات) $dG = -SdT + VdP \dots\dots (2)$

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP \dots\dots (2*)$$

$$dG^{\beta} = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP \dots\dots (2**)$$

بالتعويض في (1) نجد :

$$-S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP$$

$$\Longrightarrow \left(-S^{\alpha} + S^{\beta}\right)dT = \left(V^{\beta} - V^{\alpha}\right)dP \dots\dots (3)$$

$$\Longrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{-S^{\alpha} + S^{\beta}}{V^{\beta} - V^{\alpha}}$$

بما أن الضغط المستعمل هو الضغط المشبع $P = P^{sat}$ نضع:

$$S^{\beta} - S^{\alpha} = \Delta S^{\alpha\beta} = -S^{\alpha} + S^{\beta}\text{، } V^{\beta} - V^{\alpha} = \Delta V^{\alpha\beta} \Longrightarrow \frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{TV^{\alpha\beta}}$$

عند ضغط ثابت لدينا: $Q = H^{\alpha\beta}$

$$\Longrightarrow \frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{TV^{\alpha\beta}}$$

حيث نطبق هذه المعادلة على تغير طوري لمادة نقية وهي تربط بين الميل المناسب عند قيم للضغط ودرجة الحرارة بتغير في المحتوى الحراري والحجم.

1- تعاريف مهمة:

1-1- المحلول : هو مزيج متجانس من مادتين نقيتين أو أكثر ولا يمكن عزلها عن بعض والمحاليل أنواع منها: المحاليل السائلة وتنتج عن ذوبان صلب أو غاز مع سائل أو امتزاج سائلين، المحلول الغازي مثل الهواء فهو مزيج من عدة غازات، المحاليل الصلبة ويقصد بها مصهور السائل.

1-2- المحلول المثالي : خليط متجانس من المواد التي تمتلك صفات تقريبا متشابهة لصفات المواد النقية وهذه المواد تطبق قانون راؤول الذي ينص على أن الضغط البخاري للمحلول عند درجة حرارة معينة يساوي الكسر المولي للمذيب في الطور السائل مضروبا بالضغط البخاري للمذيب النقي عند نفس درجة الحرارة.

$$\boldsymbol{P_{solution} = X_{solvent} \cdot P^{\circ}_{solvent}}$$

وهذا محقق بالنسبة للعديد من المحاليل المنخفضة ولعدد محدود من المحاليل المركزة خصوصا تلك التي يكون فيها التفاعلات لبين جزيئات المذيب والمذاب مساوية لتلك التفاعلات بين جزيئات كل مادة بحد ذاتها.

1-3- الفرق بين المحلول الحقيقي والمحلول المثالي : المحلول الحقيقي يمثل معظم المحاليل الموجودة في كل مكان، ولكن هناك بعض المحاليل التي لها سلوك مماثل للمحلول المثالي ويكمن الفرق الرئيسي بينهما في التفاعلات بين الجزيئات هي نفسها في المحاليل المثالية بينها التفاعلات بين الجزيئات الذاتية وجزيئات المذيبات تختلف عن بعضها البعض في المحاليل الحقيقية.

ملاحظة : ليكن محلولين مثاليين لكل منهما الضغط البخاري الخاص به P_1°، P_2° عند مزجهما فإن الضغط الكلي: $P_T = P_1 + P_2$

حيث: P_1 ، P_2 هو الضغط الجزئي للمحلولين (1) و (2) حيث: $P_1 = x_1 P_1^{\circ}$، $P_2 = x_2 P_2^{\circ}$

بالنسبة للمحلول الحقيقي نضيف على العلاقة السابقة معامل النشاطية γ مثل معامل الشرود للغاز الحقيقي.

2- متغيرات تركيب المزيج :

- **الكسر المولي :**

$$x_i = \frac{\text{عدد مولات المكون}(i)}{\text{عدد مولات المزيج}} = \frac{n_i}{n_T}$$

$$n_T = \sum_{i=1}^{n} n_i \text{ ، } \sum_{i=1}^{n} x_i = 1$$

- **الكسر الكتلي :**

$$x'_i = \frac{\text{كتلة المكون}(i)}{\text{الكتلة الإجمالية للمزيج}} = \frac{m_i}{m_T}$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i' = 1 \quad ، x_i \neq x_i'$$

تمرين : 100g كتلة محلول مكون من (46% مادة، 54%H_2O (نسب كتلية))

- أحسب x_i', x_i بحيث $M_{\text{المادة}} = 46g/mol$

الحل :

$$x_i' = \frac{m_i}{m_T} = \frac{46}{100} = 0{,}46 \Longrightarrow x'_{H_2O} = 0{,}54$$

$$\left.\begin{matrix} n_{\text{المادة}} = \dfrac{m}{M} = \dfrac{46}{46} = 1mol \\ n_{H_2O} = \dfrac{54}{18} = 3mol \end{matrix}\right\} \Longrightarrow n_T = 1 + 3 = 4mol$$

$$\Longrightarrow x_{\text{المادة}} = \frac{1}{4} = 0{,}25$$

$$x_{H_2O} = \frac{3}{4} = 0{,}75$$

- **المولارية :** $M = \dfrac{\text{عدد مولات المكون}(i)}{\text{الحجم الكلي للمزيج}} (mol/l)$
- **المولالية :** $m = \dfrac{\text{عدد مولات المكون}(i)}{\text{كتلة المذيب بـ}(kg)} (mol/kg)$

3- المقادير المولية الجزئية :

ليكن لدينا محلولين (1) و (2) بعدد مولات n_1 و n_2 وحجم مولي V_1° و V_2° عند P=1 atm

بعد المزج، الحجم الكلي النظري هو : $V_T = n_1V_1^\circ + n_2V_2^\circ$

لكن نلاحظ زيادة في الحجم الكلي نتيجة لوجود قوى بين الجزيئات.

$$n_1 ، n_2 = cte \quad ، V_T = n_1\overline{V_1} + n_2\overline{V_2} \ldots\ldots (1)$$

ومنه يجب تحديد $\overline{V_1}$ ، $\overline{V_2}$ بعد المزجوعليه نعرف الحجم المولي الجزئي بالعلاقة التالية :

$$\overline{V_1} = \left(\frac{\partial V_T}{\partial n_1}\right)_{n_2 ، P ، T} ، \overline{V_2} = \left(\frac{\partial V_T}{\partial n_2}\right)_{n_1 ، P ، T}$$

$$\Longrightarrow \partial V_T = \left(\frac{\partial V_T}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} dP + \left(\frac{\partial V_T}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial V_T}{\partial n_1}\right)_{n_2,P,T} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial V_T}{\partial n_2}\right)_{n_1,P,T} \mathrm{d}n_2$$

$$P,T = cte:\ \partial V_T = \left(\frac{\partial V_T}{\partial n_1}\right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V_T}{\partial n_2}\right)_{n_1} dn_2$$

$$\Longrightarrow dV_T = \overline{V_1}\, dn_1 + \overline{V_2}\, dn_2 \dots\dots\dots (2)$$

$$V = cte: \Longrightarrow dV_T = \overline{V_1}\, dn_1 + \overline{V_2}\, dn_2 + n_1\, d\overline{V_1} + n_2\, d\overline{V_2} \dots\dots (3)$$

$$(2) = (3) \Longrightarrow n_1 d\overline{V_1} + n_2 d\overline{V_2} = 0$$

تسمى هذه العلاقة بعلاقة جيبس ديهام

4- الكمون الكيميائي للمحاليل : بالنسبة للمحاليل الغازية لدينا العبارة التالية: $PV = \sum n_i RT$

علاقة الكمون الكيميائي لغاز مثالي داخل محلول مثالي هي :

$$\mu_i^{id} = \mu_{i(P,T)}^{\oplus} + RT \ln X_{i(id)} \dots\dots (1)$$

حيث: $\mu_{i(P,T)}^{\oplus}$: الكمون الكيميائي للغاز (i) النقي.

X_i: الكسر المولي للغاز i داخل المحلول.

كيف نعرف بأن محلول سائل هو نقي مثالي؟

علماء الكيمياء الحرارية مثلوا محلول سائل نقي مثالي بالعلاقة التالية :

$$d\mu_i^{id} = RT \ln X_i \dots\dots (2)$$

*** مجال صحة هذه العلاقة :**

الحالة(1) : تبقى العلاقة (2) صحيحة بالنسبة لأي عنصر i لمحلول مائي يحقق $0 < x_i \leq 1$، وعليه عندما نكامل العلاقة السابقة نجد:

$$\mu_i^{id} = RT \ln x_i + C$$

تدعى الحالة المرجعية بالحالة القياسية وتكون عند درجة حرارة وضغط معينين$\left(\mu_{(P,T)}^{\oplus}\right)$

$$\Longrightarrow \mu_i^{id} = RT\ ln\ x_i + \mu_i^{\oplus} \dots\dots (3)$$

الحالة(2) : العلاقة (3) تبقى صحيحة في بعض مجالات x_i حيث :

- مجال x_i يقترب من الواحد: $\mu_i^{id} = \mu_i^{\oplus}$, هذه المعادلة تصبح معادلة مثالية بالنسبة لقانون راؤول

- x_iتقترب من الصفر، يصبح محلول ممدد.

5- دوال الخليط :

5-1- بالنسبة لمحلول مثالي ثنائي:

$$\Delta G_M^{id} = RT\sum x_i \ln x_i = \sum x_i\left(\mu_i^{id} - \mu_i^{\oplus}\right)$$

$$\Delta S_M^{id} = -\left(\frac{\partial \Delta G_M^{id}}{\partial T}\right)_P = -R\sum x_i \, lnx_i$$

$$\Delta G_M^{id} = \Delta H_M^{id} - T\Delta S_M^{id} \Longrightarrow \Delta H_M^{id} = \Delta G_M^{id} + T\Delta S_M^{id} = 0$$

$$\Delta H_M^{id} = 0\,, \Delta {C_P}_M^{id} = \left(\frac{\partial \Delta H_M^{id}}{\partial T}\right)_P = 0, V^{id} = \left(\frac{\partial \Delta G_M^{id}}{\partial P}\right)_T = 0$$

$$U_M^{id} = 0 \Longrightarrow \Delta F_M^{id} = \Delta U_M^{id} - T\Delta S_M^{id} = RT\sum x_i \ln x_i$$

نستنتج من العلاقات السابقة ما يلي :

$$\overline{G_\iota}^{id} - \overline{G_\iota}^{\oplus} = RT\ln x_i$$

$$\overline{S_\iota}^{id} - \overline{S_\iota}^{\oplus} = -R\ln x_i, \;\; \overline{H}^{id} = \overline{H}^{\oplus}$$

$$\overline{V}^{id} = \overline{V}^{\oplus}, \overline{C_P}^{id} = \overline{C_P}^{\oplus}, \overline{F}^{id} - \overline{F}^{\oplus} = RT\ln x_i$$

5-2- الوصف الحراري للمحاليل الحقيقية بمساعدة دوال الزيادة :

لدراسة محلول حقيقي نختار المرجع المثالي كبداية لدراسة الانحراف عن المثالية ويعبر عنه بمقادير الزيادة لذا لمناقشة وضعية محلول حقيقي يتعلق بمناقشة دوال الزيادة، حيث يعبر عنها بالشكل التالي:

$$\Delta y^E = \Delta y^M - \Delta y_M^{id} = \sum x_i\left(\overline{y_\iota} - \overline{y_\iota}^{id}\right)$$

Δy^M : دالة المزيج في الحالة الحقيقية، $\overline{y_\iota}$: المقادر المولي الجزئي في الحالة الحقيقية

Δy_M^{id} : دالة المزيج في الحالة المثالية، $\overline{y_\iota}^{id}$: المقادر المولي الجزئي في الحالة المثالية

$$\overline{y_\iota}^E = \overline{y_\iota} - \overline{y_\iota}^{id}$$

كما يمكن تعريف المقدار الموالي الجزئي للزيادة بالنسبة للمركب i على الشكل التالي :

$$\Delta y^E = \sum x_i \overline{y}_i^E$$

6- أطوار المركبات النقية و الاتزان الحراري:

6-1- الطور: هو جزء من المادة متجانس له خواصه الفيزيائية والميكانيكية المميزة. ويمكن أن تتكون المادة من طور واحد أو عدة أطوار، والفلزات النقية توجد في ثلاث حالات – حسب درجة الحرارة – هي الغازية، السائلة والجامدة، ويطلق على كل حالة اسم (طور).

وتتكون الفلزات في حالتها الجامدة من حيث الأطوار من:

1- فلز نقي. 2- فلز سبيك 3- مركب 4- محلول جامد

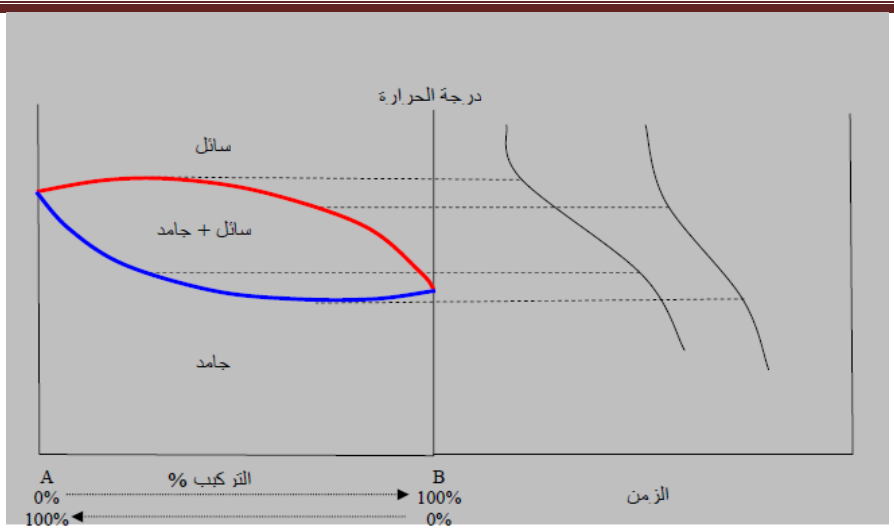
إذا كانت السبيكة متجانسة ومكونة من طور واحد، يكون الفلز في الحالة محلول جامد (Solution Solid)، إما إذا كانت غي متجانسة (خليط من عدة أطوار)، يكون الفلز في هذه الحالة احد عناصر طور أو أكثر من السبيكة.

6-2- مخططات الاتزان الحراري:

هي عبارة عن رسومات توضح أطوار مختلفة لتنظيم المواد عند اختلاف درجة الحرارة والتركيب، وبواسطة هذه الرسومات يمكن الحصول على المعلومات الآتية:

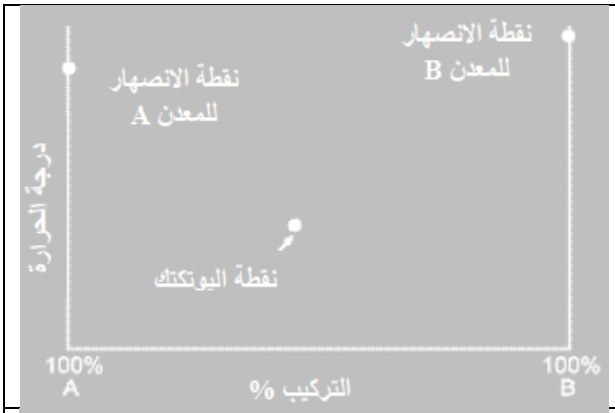
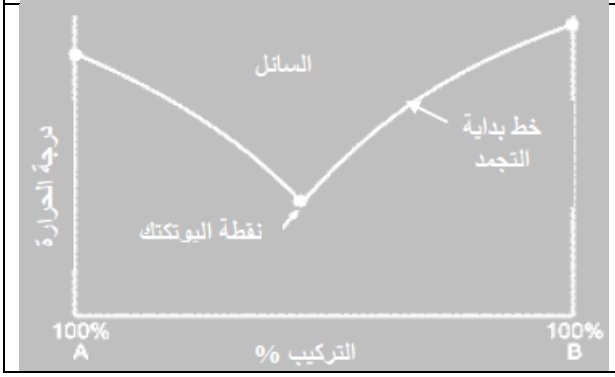
1) العلاقة بين درجة الحرارة وتركيب المادة مع بيان الأطوار المختلفة.
2) تحديد توازن المواد الذائبة في بعضها.
3) التعرف على التركيب الكيميائي والأطوار المكونة للسبيكة عند حرارة معينة.
4) تحديد إمكانية إجراء المعالجة الحرارية على سبيكة ما من عدمه.
5) تحديد درجة حرارة تحول المادة إلى حالة الانصهار والعكس.

ولرسم مخططات الاتزان لا بد من التعرف على طريقة رسم منحنيات التبريد والتي من خلالها يتم رسم مخطط الاتزان الحراري لأي سبيكة، ومنحنى التبريد ببساطة يوضح العلاقة بين درجة حرارة المادة والزمن بحيث يتم صهر المعدن أو السبيكة ومن ثم التبريد ببطء، وعند تكرار هذه العملية لتركيبات مختلفة من السبيكة يلاحظ في المنحنيات وجود تغير فجائي في معدل التبريد، ويتم تحديد هذه النقاط في رسم آخر يبين العلاقة بين تركيب السبيكة ودرجة الحرارة.
الشكل التالي يبين طريقة رسم مخططات الاتزان البسيطة مثل مخطط الاتزان الحراري لسبيكة من النحاس والنيكل.



الشكل (6): يبين طريقة رسم مخططات الاتزان البسيطة مثل مخطط الاتزان الحراري لسبيكة من النحاس والنيكل

أما خطوات رسم المنحنيات الأخرى فهي كالتالي :

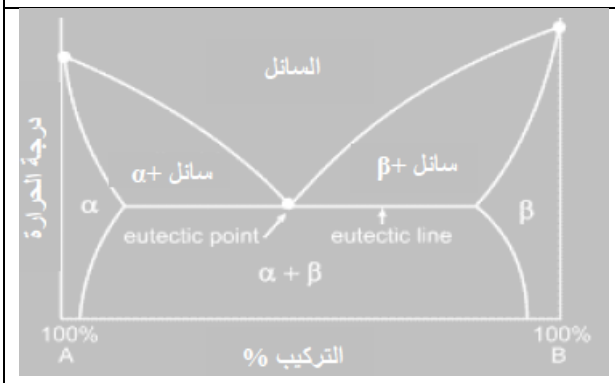
	**الخطوة الأولى:** 1. يتم تحديد نقط الانصهار لمكونات السبيكة الأساسية وذلك بالتسخين حتى الانصهار. 2. يحدد معدل التبريد للسبيكة عند تراكيب مختلفة. 3. في بعض الأحيان عند تركيب معين يكون هناك سلوك لمنحنى التبريد يشبه المعدن النقي ويكون عند نقطة تسمى اليوتكتك.
	**الخطوة الثانية:** 1. يتم تبريد السبائك من الطور السائل. 2. يتم تسجيل القراءات لمعدلات التبريد. 3. تؤخذ درجات الحرارة التي يبدأ عندها التجمد. 4. تمثل هذه القراءات على المخطط.

الخطوة الثالثة:

1. من المعروف أن هناك حدود لذوبانية المواد في بعضها وبعدها تبقى المواد في صورتها الجامدة أو ما يعرف بالمحلول الجامد.
2. تتغير هذه الحدود بتغير درجة الحرارة.
3. المحلول الجامد نتيجة ذوبان B في A يسمى alpha (α) والمحلول الجامد نتيجة ذوبان A في B يسمى beta (β).
4. من المهم جدا ذكر أن هناك بعض السبائك ليس لها محاليل جامدة مثل سبيكة الألمونيوم- سيلكون (Al-Si).

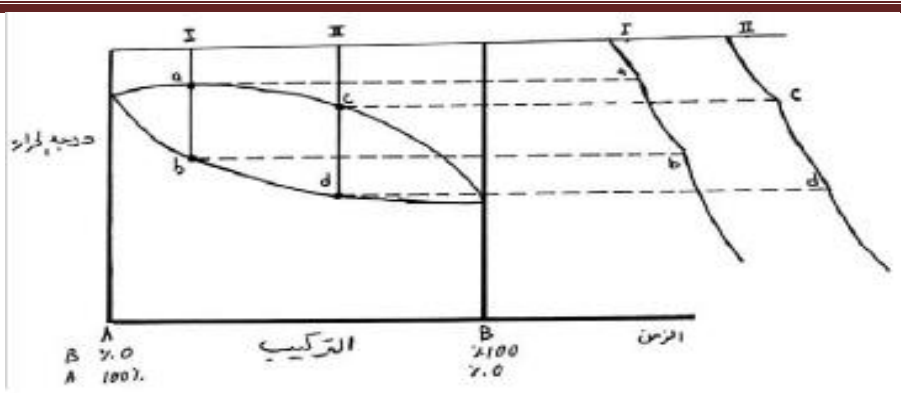
الخطوة الرابعة:

1. باستثناء أطوار المحاليل الجامدة التي تظهر في جانبي الرسم تكون السبيكة في الطور الجامد تماما تحت ما يسمى درجة حرارة اليوتكتك. الأطوار التي تقع بين خط التجمد وخط اليوتكيك) وطور المحلول الجامد هي خليط من alpha و beta بصورتها الجامدة.
2. وبالنسبة للأطوار التي فيها خليط من (α وβ) أو(سائل وα) فإنه يمكن حساب النسب التي تدخل في تركيب الخليط عند أي نقطة داخل ذلك الطور باستخدام قاعدة ليفر أو في بعض الأحيان يطلق عليها قاعدة الخط الأفقي.



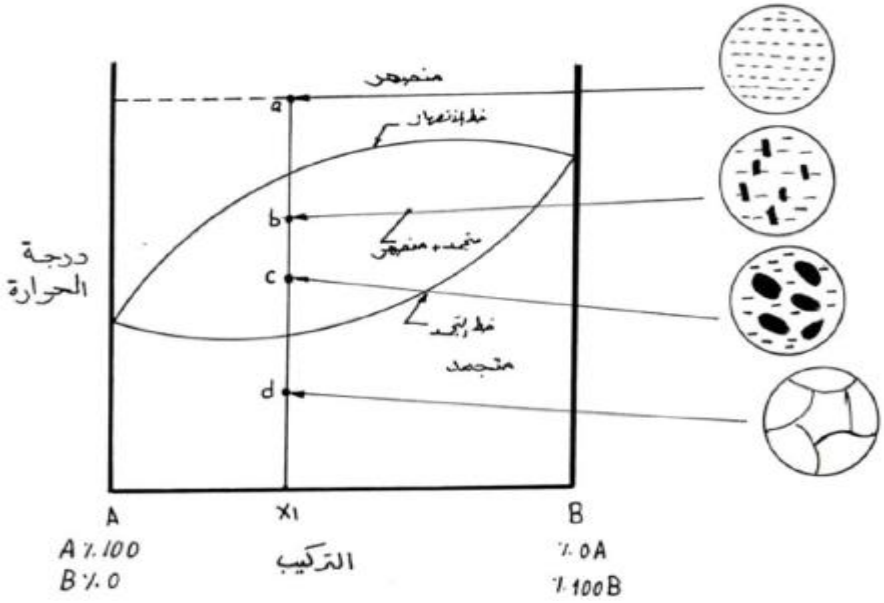
6-2-1- منحنيات التبريد ومخطط الإتزان الحراري:

لرسم مخطط الإتزان الحراري لسبيكة ما فإنه لا بد من إيجاد منحنيات التبريد للسبيكة وهي ببساطة عمليات صهر للسبيكة بتركيبات مختلفة من عناصرها ثم نتركها تبرد ببطء ونرسم منحنيات تغير الحرارة مع الزمن (منحنيات التبريد) للتركيبات المختلفة. عند وجود تغير في حالة السبيكة (أطوارها) يظهر ذلك على شكل تغير فجائي في معدل التبريد. تسجل درجات الحرارة التي حدث عندها التغيرات مع تركيب السبيكة. وتوضع هذه النقاط على محورين. المحور الأفقي هو تركيب السبيكة والمحور الرأسي هو درجة الحرارة وبإيصال هذه النقاط يمكن رسم مخطط الإتزان الحراري.الشكل التالي مثال لطريقة رسم مخطط الاتزان الحراري من منحنيات التبريد.



الشكل (7):مثال لطريقة رسم مخطط الاتزان الحراري من منحنيات التبريد

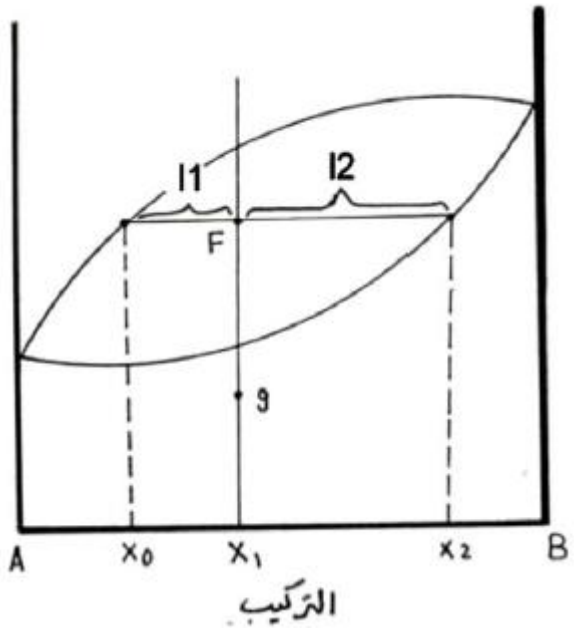
كلمة الاتزان الحراري هنا تعني أن المادة تصل إلى حالة الاتزان عند درجة حرارة معينة أي إنها تحدث كل التغيرات الواجب حدوثها وهذا يعلل عملية التبريد ببطء بالإضافة إلى شكل مخطط التوازن الحراري، فإنه يجب فحص عينات للبنية الدقيقة للأطوار المختلفة لكي تبقى دراسة السبائك متكاملة.
يمثل الشكل التالي مخطط الاتزان الحراري لمادتين تامتي الذوبان كالنيكل والنحاس مثلاً.



الشكل (8):مخطط الاتزان الحراري لمادتين تامتي الذوبان

هناك ما يسمى بخط الانصهار وهو الخط الذي أعلاه لا يوجد غير منصهر وخط التجمد وهو الخط الذي أسفله لا يوجد غير متجمد وما بينهما يكون خليط من منصهر ومتجمد. عند النقطة (a) تكون السبيكة كلها منصهرة وعند النقطة (b) يكون هناك بعض المتجمد والباقي منصهر. عند النقطة (c) تزيد نسبة المتجمد إلى المنصهر. عند النقطة (d) تكون كل السبيكة متجمد.

* **قاعدة العتلة :** في الشكل السابق هناك طور واحد عند النقطة a، b وهناك طوران عند النقاط b، c عند وجود طور واحد فإن نسبة الأطوار تكون 100% والتركيب للطور هو نفس تركيب السبيكة. عند وجود أكثر من طور فإن هناك نسبة من كل طور كما أن كل طور له تركيبه الخاص الذي يختلف عن تركيب السبيكة ولإيجاد ذلك نتبع قاعدة العتلة كما هو موضح بالشكل التالي.



الشكل (9):قاعدة العتلة (الخط الأفقي)

في هذا الشكل السبيكة مكونة من عنصرين A، B. عند الطرف الأيسر من المحور الأفقي يكون تركيب السبيكة 100%B أي 0%A وبالتالي يكتب الحرف B. ما بينهما هو خليط من الاثنين(X).

عند النقطةF (تركيب X_1) هناك طوران هما سائل ومتجمد. لإيجاد نسبة الأطوار وتركيب الأطوار، نرسم من نقطة F خطاً أفقياً ليتقاطع مع خط المنصهر وخط المتجمد ويكون تركيب السائل هو X_0 وتركيب المتجمد هو X_2 والنسبة بينهما هي:

$$\frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} = \frac{l_1}{l} = \text{نسبة المتجمد}$$

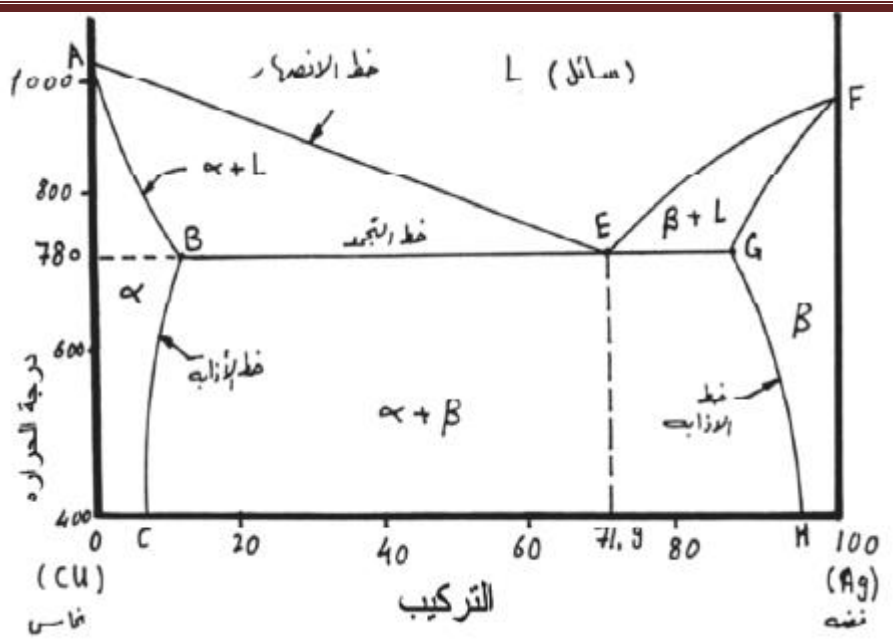
$$\frac{x_2 - x_1}{x_2 - x_0} = \frac{l_2}{l} = \text{نسبة السائل}$$

حيث أن l هي المسافة بين نقطتي تقاطع العتلة مع خط المنصهر وخط المتجمد $(l = l_1 + l_2)$.

تقسم هذه المسافة عند تركيب x_1 إلى مسافتين l_1 القريبة من المتجمد و l_2 المسافة القريبة من السائل أي أن نسبة السائل و المتجمد تحسب بالمسافات العكسية وهذه قاعدة عامة.

6-2-2- مخطط الإتزان الحراري لمادتين تامتي الذوبان في الحالة السائلة ومحدوديتي الذوبان في الحالة المتجمدة :

المثال هنا كما هو موضح بالشكل التالي وهو شكل تقريبي لمخطط الإتزان الحراري للنحاس والفضة.



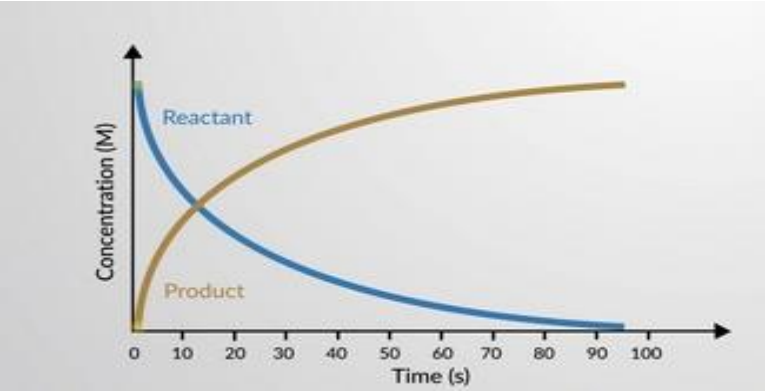
الشكل (10): شكل تقريبي لمخطط الاتزان الحراري للنحاس والفضة

ويعرف هذا المخطط بالمخطط الثنائي اليوتيكيتيكي للاتزان الحراري. أما كلمة ثنائي فلأنه يتكون من مركبين (الفضة والنحاس) وكلمة يوتيكتيكي هذه لما يحدث عند نقطة E وهي ما تسمى بنقطة اليوتيكتيك وهذا ما سنتناوله بالشرح لاحقاً. هناك عدة سمات لهذا المخطط وهي:

1. هناك ثلاثة أطوار موجودة في المخطط وهي السائل وβ و α. الطورα هو محلول متجمد غني بالنحاس وهو يحتوي على نسبة من الفضة كمذاب في هذا المحلول. الطورβ وهو غني بالفضة والنحاس مذاب فيه.
2. يمثل الخط CBA حدود إذابة الفضة في النحاس كما يمثل الخط HGF حدود إذابة النحاس في الفضة.
3. تكون نسبة الإذابة(سواء فضة في نحاس أو نحاس في فضة) أقصاها على الخط الأفقي BEG.
4. تكون أقل درجة انصهار (على نفس الخط BEG) عند نقطة E. وهذا الخط الأفقي هو جزء من خط التجمد.
5. هناك ثلاث مناطق حيث يوجد طوران فالمنطقة AEB بها α+L والمنطقة EGF بها β+L والمنطقة تحت الخط CBEGH بها α+β ويتم تعيين كمية كل طور وتكوينه بنفس قاعدة العتلة السابقة.
6. النقطة E يلتقي عندها ثلاثة أطوار L، α،β ويكون عندها أقل درجة انصهار وتسمى نقطة اليوتيكتيك وفي هذه الحالة (أي في هذا المخطط) فإن هذه النقطة تحدث عند درجة حرارة 780°C وتركيب 71.9%فضة وإذا لاحظنا فإن هناك ثلاثة أطوار تتجمع عند هذه النقطة.

الباب الثاني : الكيمياء الحركية

Cinétique Chimique



تعتبر الكيمياء الحركية فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية وتختص بدراسة سرعة التفاعل والعوامل المؤثرة عليها، والتفسيرات المختلفة لكيفية حدوث التفاعل، وتوضيح سرعة التفاعل بدلالة رتبة التفاعل، تعتبر الكيمياء الحركية مكملة للديناميكا الحرارية في إعطاء معلومات يستفاد بها في معرفة طريقة وصول النظام إلى حالة الإتزان وكذلك الآلية التي يتحول بها النظام من مواد متفاعلة إلى نواتج، وليست كل التفاعلات الكيميائية مناسبة للدراسة الحركية فهناك تفاعلات تحدث في لحظات (تفاعلات سريعة جدًا) وعكس ذلك، في حين هناك تفاعلات تحدث في أيام في غياب أي محفز (بطيئة جدًا)، وهناك تفاعلات أخرى تقع بين هذين النوعين يمكن قياس سرعتها وتتبعها.

معظم التفاعلات لا تتم عبر مرحلة واحدة بل عبر سلسلة من التفاعلات البسيطة التي تُكَوِن في مجموعها التفاعل العام وتعرف هذه الخطوات بميكانيكية أو آلية التفاعل.

الجزء الأول: التفاعلات الكيميائية المتجانسة

Réactions Chimiques Homogènes

مدخل : الكيمياء الحركية فرع من الكيمياء الفيزيائية تختص بدراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على سرعة التفاعلات الكيميائية مثل طبيعة المواد الداخلة في التفاعل وتركيزها وكذلك قدرتها على الالتقاء و التغير في درجة الحرارة و وجود المواد المحفزة و الضغط. و تعرف الكيمياء الحركية بأنها: " العلم الذي يدرس سرعة التغير في تركيز أو ضغوط المواد المتفاعلة أو الناتجة و العوامل المؤثرة عليها". وهناك سببان هامان لدراسة معدلات التفاعلات الكيميائية:

• السبب الأول: معرفة ما مدى سرعة سير التفاعل وهذا مهم جداً من الناحية العملية، ففي الصناعات الكيميائية كما في المختبرات يعتبر عاملا لوقت عامل مهم جداً من الناحية الاقتصادية.

• أما السبب الثاني: فإن دراسة معدل التفاعل تبين الكيفية التي يسير بها التفاعل و التي تسمى ميكانيكية أو آلية التفاعل

1- مفهوم التفاعلات الكيميائية المتجانسة : وهي تفاعلات طبيعية تكون الأطراف المتفاعلة فيها من نفس الطور كالتفاعل بين غازين أو سائلين أو صلبين وبهذا تسمى بالمتجانسة.

2- سرعة التفاعل :

2-1- تعريفها : يعبر عن سرعة تفاعل كيميائي بمعرفة تركيز أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة خلال الزمن وتُعرف السرعة بأنها المعدل الزمني للتغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة وتكون بذلك الجملة في حالة ديناميكية حيث سرعة التفاعل v تساوي :

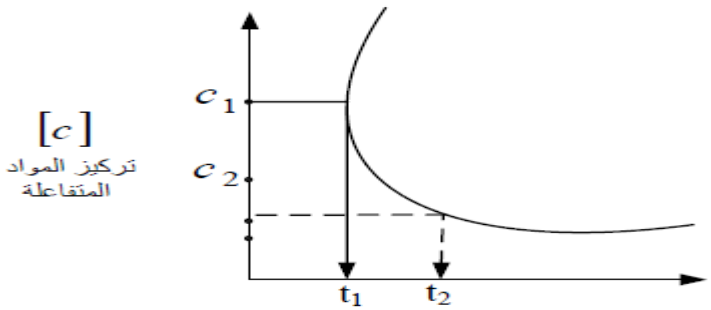
$$-\frac{dR}{dt} = \frac{dP}{dt} \boldsymbol{v} =$$

وتسمى : $\frac{d[R]}{dt}$: السرعة اللحظية لإختفاء R (المتفاعل), $\frac{d[P]}{dt}$: السرعة اللحظية لتشكل P (الناتج).

2-2- عبارة السرعة : ليكن التفاعل التالي : $2A + B \rightarrow A_2B$

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالمعدل الزمني لاختفاء A كما يلي:

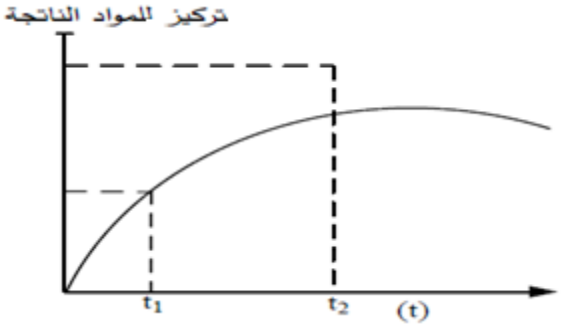
$$\boldsymbol{v} = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{.....(1)}$$ وتعني الإشارة السالبة أن تركيز A يتناقص مع الزمن .



الشكل (11): تغيرات تركيز المواد المتفاعلة بدلالة الزمن

كما يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بدلالة المعدل الزمني لاختفاء B كما يلي :

$$v = \frac{-d[B]}{dt} \text{.....(2)}$$



الشكل (12): تغيرات تركيز المواد الناتجة بدلالة الزمن

كما أيضا يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بمعرفة تركيز الناتج A_2B كما يلي:

$$v = \frac{+d[A_2B]}{dt} \text{.....(3)}$$

حيث تعني الإشارة الموجبة أن تركيز A_2B يزيد مع الزمن، يتضح في المثال السابق أن سرعات التفاعل المعبر عنها بالمعادلات (1)، (2)، (3) ليست متساوية لأن سرعة اختفاءA هي ضعف سرعة اختفاءB وكذلك ضعف سرعة تكوين الناتج A_2B ولهذا يمكن التعبير عن سرعة هذا التفاعل بواسطة أحد المشتقات المتكافئة التالية :

$$\frac{-d[A]}{2dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[A_2B]}{dt}$$

ولهذا السبب فإنه من المهم أن تُحَدَد المادة التي تُؤخذُ في الاعتبار عند التعبير عن السرعة التي قد تختلف من مادة إلى أخرى في نفس التفاعل وفي الحالة العامة يمكن كتابة المعادلة العامة الآتية :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\frac{-d[A]}{a\,dt} = \frac{-d[B]}{b\,dt} = \frac{d[C]}{c\,dt} = \frac{d[D]}{d\,dt}$$

ملاحظة : نظرًا لاعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة فإنه لابد من تثبيتها عند تعيين التفاعل.

تمرين 1 : ليكن التفاعل التالي: $2CO_{(g)} + 2NO_{(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + N_{2(g)}$

قارن بين سرعة تكوين N_2 وسرعة اختفاء NO.

الحل : يمكن التعبير عن سرعة تكوين N_2 بالعبارة التالية : $V_{N_2} = \frac{d[N_2]}{dt}$

يمكن التعبير عن سرعة اختفاء NO بالعبارة التالية: $V_{NO} = \frac{-d[NO]}{dt}$

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بدلالة سرعة اختفاء NO أو سرعة تكوين N_2 كما يلي:

$$\frac{-d[NO]}{2dt} = \frac{d[N_2]}{dt} \Longrightarrow \frac{V_{NO}}{2} = V_{N_2} \Longrightarrow V_{NO} = 2V_{N_2}$$

تمرين 2 : ليكن التفاعل التالي: $2O_{3(g)} \longrightarrow 3O_{2(g)}$

لدينا سرعة تكوين الأكسجين O_2 في اللحظة t تساوي $4{,}5.10^{-4}$ mol/l.s, أحسب سرعة اختفاء الأوزون O_3 في نفس اللحظة وحدد سرعة التفاعل.

الحل :

$$\frac{-d[O_3]}{2dt} = \frac{d[O_2]}{3dt} \Rightarrow \frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{2}{3}\frac{d[O_2]}{dt}$$

$= \frac{2}{3}(4{,}5.10^{-4}) = 3.\ 10^{-4}$ mol/l.s

$V_{\text{التفاعل}} = \frac{d[O_2]}{3dt} = 1{,}5.\ 10^{-4}$mol/l.s

2-3- العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل:

- **طبيعة المواد المتفاعلة :** تتغير السرعة من تفاعل إلى آخر تبعا للحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة (غازية، سائلة، صلبة).
- **درجة الحرارة :** تزداد سرعة التفاعل في معظم الأحيان بزيادة درجة الحرارة.
- **التركيز :** في معظم الحالات تكون سرعة التفاعل الكيميائي دالة لتركيز المواد المتفاعلة والزيادة في تركيز هذه المواد يزيد من سرعة التفاعل ويجب أن نضع في الاعتبار أن سرعة أي تفاعل لا تظل ثابتة طوال سير التفاعل ولكنها تكون أكبر ما يمكن في البداية ثم تقل تدريجيا.
- **الضغط والحجم :** عند دراسة التفاعلات الغازية نجد أنه من الممكن تثبيت حجم النظام أو ضغطه، وأبسط طريقة هي تثبيت النظام الغازي في الوعاء الحاوي له ثم ندرس الزيادة في الضغط مع الزمن وهي غالبا ما تكون دالة مباشرة للتغيير في التركيز مع الزمن.
- **العوامل المساعدة :** يتأثر عدد كبير من التفاعلات بوجود كميات صغيرة جدًا من مواد لها القدرة على إسراع أو إبطاء سرعة هذه التفاعلات تعرف هذه المواد بالمحفزات.

- **وسط التفاعل :** يكون للوسط الذي يتم فيه التفاعل في حالة التفاعلات السائلة تأثيرًا كبيرًا على السرعة، وقد وجد أن تغيير المذيب يمكن أن يغير من سرعة التفاعل السائل إلى عدة أضعاف.

2-4- تحديد سرعة التفاعل عمليا : يمكن تعيين سرعة التفاعل بدراسة التركيز كدالة للزمن ويتم هذا عند درجة حرارة ثابتة فتقاس الزيادة في تركيز المواد الناتجة أو النقص في تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن باستعمال طريقة مناسبة ومن هذه النتائج يمكن استنتاج السلوك الحركي للتفاعل وكذلك قانون السرعة، وهناك طريقتان لتعيين تركيز مادة متفاعلة أو ناتجة وهما الطريقة الكيميائية والطبيعية.

- **الطريقة الكيميائية :** وتتضمن التعيين المباشر للتركيز باستعمال التحليل الحجمي فتؤخذ عينات من وسط التفاعل ويتم إيقاف سير التفاعل في العينات بواسطة إجراء تغيير مفاجئ مثل: خفض درجة الحرارة أو إزالة العامل المساعدة أو إضافة مانع لحدوث التفاعل أو انتزاع مادة متفاعلة بعد ذلك يتم تحديد تركيز المادة في العينة، مثلا: إذا كانت المادة الراد تعيين تركيزها قاعدية يمكن معايرتها بواسطة حمض.
- **الطريقة الطبيعية :** وفي هذه الطريقة يستعمل خاصية طبيعية معينة تتغير مع الزمن ويمكن بواسطته حساب التركيز فمثلا: في التفاعلات الغازية تتم دراسة التغيير في الحجم عند ثبوت الضغط أو العكس وكلاهما له علاقة بالتركيز، وأيضا إذا كانت المواد المتفاعلة أو الناتجة مواد نشطة ضوئيا أي لها القدرة أن تدير مستوى الضوء المستقطب فإنه يمكن تحديد التغيير في التركيز مع الزمن بدراسة مدى التغير في درجة النشاط الضوئي لخليط التفاعل ومن الطرق الطبيعية الأخرى التي يمكن استعمالها: معامل الانكسار، اللزوجة، الحساسية المغناطيسية. تمتاز الطريقة الطبيعية بالدقة والسرعة عن الطريقة الكيميائية.

2-5- تحديد رتبة وجزيئية التفاعل :

- **رتبة التفاعل :** يعبر عن سرعة التفاعل بواسطة قانون فعل الكتلة وينص هذا القانون على « تتناسب سرعة التفاعل في أي لحظة مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعا إلى أس يساوي عدد جزيئات كل مادة داخلة في التفاعل ».

مثال :

$A \longrightarrow$ نواتج.....(1) $\Longrightarrow V = K[A]$

$2A \longrightarrow$ نواتج .....(2) $\Longrightarrow V = K[A]^2$

$A+B \longrightarrow$ نواتج ..... (3) $\Longrightarrow V = K[A][B]$

$A+2B \longrightarrow$ نواتج ..... (4) $\Longrightarrow V = K[A][B]^2$

يتضح مما سبق أن عبارة السرعة تختلف باختلاف نوع التفاعل وعدد الجزيئات فيه عند ثبوت درجة الحرارة، وللتمييز بين هذه التفاعلات يستعمل الاصطلاح المعروف برتبة التفاعل، وتعرف رتبة التفاعل الكيميائي أنها « مجموع الأسس التي ترفع إليها تراكيز المواد في معادلة السرعة ». وبصفة عامة إذا كانت معادلة السرعة كالآتي: $V = KC_1^{n1}.C_2^{n2}.C_3^{n3}$

حيث: K: ثابت، فإن التفاعل بالنسبة للمكونات المنفردة هي: n_1، n_2، n_3 ورتبة التفاعل الكلية هي:

$$n = n_1+n_2+n_3$$

وعلى هذا الأساس فإن التفاعل (1) يسمى تفاعلا من الرتبة الأولى.

(2) و(3) يسمى تفاعلا من الرتبة الثانية.

(4) يسمى تفاعلا من الرتبة الثالثة.

- **جزيئة التفاعل :** تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات الداخلة في الخطوة المؤدية للتفاعل ويلاحظ في الأمثلة السابقة من (1) إلى (4) أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئية التفاعل فالمثال (1): عبارة عن تفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية، أما المثال(2) و(3) فتفاعلين من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئة أما (4) فتفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثي الجزيئية، وبالرغم من هذا التشابه فإنه ليس قاعدة عامة فمثلا للتفاعلات التالية:

$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$.....(*1*)

$3KClO \rightarrow KClO_3 + 2KCl$.....(2)

نتوقع أن التفاعل (1) من الرتبة الأولى و(2) من الرتبة الثالثة ولكن الواقع وجد أن التفاعل (1) أحادي الجزيئية ومن الرتبة الصفر والتفاعل (2) ثلاثي الجزيئية ومن الرتبة الثانية.

من خلال هذا يمكن القول بأن: رتبة التفاعل يمكن أن تختلف عن جزيئية التفاعل ولهذا يجب التمييز بينهما وعلى هذا فإن: التفاعلات تسمى أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية...الخ، أما رتبة التفاعل فتطلق على العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة.

في هذا الفصل سيتم دراسة بعض التفاعلات حسب رتبها.

ليكن التفاعل التالي : aA → نواتج

1- تفاعلات من الرتبة الصفر : وهي التفاعلات التي لا تعتمد فيها السرعة على تركيز المواد المتفاعلة أو بعبارة أخرى لا يؤثر تركيز المتفاعلات على عبارة السرعة وتبقى قيمة السرعة ثابتة.

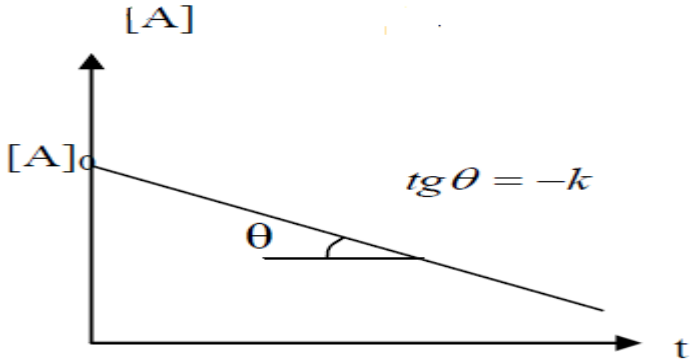
- **وحدةk :** وحدة التركيز/ وحدة الزمن.

$$V = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = K\,[A]^0 = K$$

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

$$\Rightarrow [A] - [A]_0 = -aKt \Rightarrow [A] = -aKt + [A]_0$$

تغير تركيز المتفاعل [A] مع الزمن يكون خطيا كما في الشكل التالي:



الشكل (13): منحنى يمثل تغير تركيز المتفاعل [A] مع الزمن بالنسبة لتفاعل من الرتبة الصفر

- **زمن نصف التفاعل** : $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{aK}$

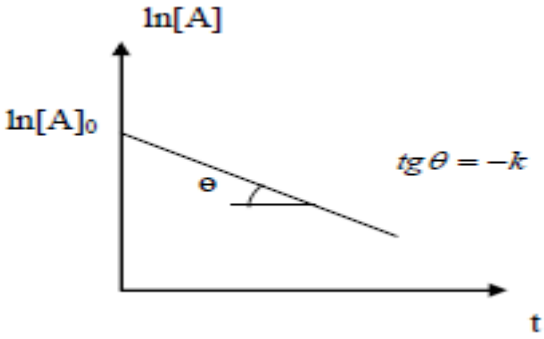
2- تفاعلات من الرتبة الأولى: وهي التفاعلات التي تعتمد فيها السرعة على تركيز مادة متفاعلة واحدة فقط .

$$V = \frac{-d[A]}{a.dt} = K[A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -aK\int_{t=0}^{t} dt \Rightarrow {}_{[A]_0}^{[A]}[ln\,[A]]$$

$$= -aK_0^t[t] \Rightarrow \ln\frac{[A]}{[A]_0} = -aKt \Rightarrow \ln[A] = -aKt + \ln[A]_0$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-aKt}$$

ويمكن تمثيل $\ln[A]$ بدلالة الزمن كما يلي :



الشكل (14) : منحنى يمثل تغير تركيز المتفاعل [A] مع الزمن بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى

- **وحدة k :** (وحدة الزمن)$^{-1}$
- **زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:** هو الزمن اللازم لتفاعل نصف الكمية الإبتدائية أي عند $t_{1/2}$ لدينا :

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

ومنه لدينا: $t = t_{1/2} : \ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = \ln \frac{1}{2} = -aKt_{1/2}$

$$\Rightarrow -\ln 2 = -aKt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{aK}$$

نلاحظ أنه في التفاعلات من الرتبة الأولى زمن نصف التفاعل لا يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة.

3- تفاعلات من الرتبة الثانية: وهي تفاعلات تعتمد فيها السرعة على تركيزين ويوجد نوعان منها:

✓ **النوع الأول:** ويمثل بالمعادلة التالية: $A + B \rightarrow$ نواتج

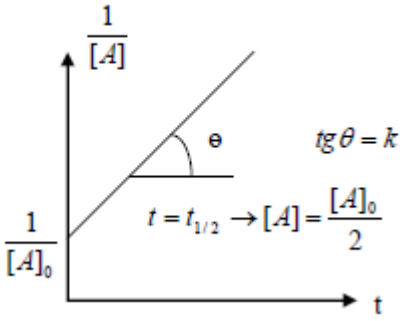
حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز كل من المواد المتفاعلة مرفوعة بأس واحد أي: $V\ \alpha [A][B]$

✓ **النوع الثاني:** ويمثل بالمعادلة العامة: $2A \rightarrow$ نواتج

حيث تتناسب السرعة مع مربع تركيز المادة A أي : $V\ \alpha\ [A]^2$

$$V = \frac{-d[A]}{a.dt} = K[A]^2 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = aK \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = aKt + \frac{1}{[A]_0}$$

ويمكن تمثيل $\frac{1}{[A]}$ بدلالة الزمن كما يلي :



الشكل (15): منحنى يمثل تغير تركيز المتفاعل [A] مع الزمن بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية

- **زمن نصف التفاعل:**

$$t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{aK[\mathrm{A}]_0}$$

- **وحدة الثابت k :** $\frac{1}{(\text{وحدة الزمن})(\text{وحدة التركيز})}$

تمرين (1) : يلزم 55 دقيقة لينتقل تركيز [A] من 0,8mol/l إلى 0,4mol/l لتفاعل من الرتبة الثانية. أحسب ثابت السرعة K.

الحل : بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية لدينا:

$$\frac{1}{[\mathrm{A}]} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} = aKt = K't \Rightarrow K' = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[\mathrm{A}]} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0}\right)$$

$$K' = \frac{1}{55}\left(\frac{1}{0,4} - \frac{1}{0,8}\right) = 0.02\ l/mol.min$$

تمرين(2) : تفكيك النيترامید NH_2NO_2 عند 15°C يخضع إلى تفاعل من الرتبة الأولى كالآتي :

$$NH_2NO_{2(\mathrm{aq})} \longrightarrow H_2O_{(l)} + N_2O_{(g)}$$

حيث : $[NH_2NO_2]_0$ = 0,2 mol/l , $K=5,62.10^{-3}\ min^{-1}$

- احسب الزمن t لكي يصبح تركيز $[NH_2NO_2]_t$ =0,15 mol/l.
- ماهو تركيز $[NH_2NO_2]$ بعد ساعة من التفاعل؟

الحل : علاقة سرعة التفاعل بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

$$\ln\frac{[NH_2NO_2]_t}{[NH_2NO_2]_0} = -Kt \Rightarrow t = -\frac{1}{K}\ln\frac{[NH_2NO_2]_t}{[NH_2NO_2]_0}$$

$$= \frac{-1}{5{,}62.10^{-3}}\ln\frac{0{,}15}{0{,}2} = 51{,}19\ min$$

$$[NH_2NO_2] = [NH_2NO_2]_0 e^{-51{,}19-60} = 0{,}14\ mol/l$$

4- تفاعلات من الرتبة الثالثة : يوجد ثلاثة احتمالات لهذا النوع من التفاعلات :

$\mathbf{A} + \boldsymbol{B} + \boldsymbol{C} \rightarrow$ نواتج, $\mathbf{2A} + \boldsymbol{B} \rightarrow$ نواتج, $\mathbf{3A} \rightarrow$ نواتج

ندرس الاحتمال الأخير.

$$\frac{-d[A]}{a.dt} = K\,[A]^3 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^3} = aK\int_0^t dt$$

$$\Rightarrow [\frac{1}{2[A]^2}]_{[A]_0}^{[A]} = aKt \Rightarrow \frac{1}{2[A]^2} = aKt + \frac{1}{2[A]_0^2}$$

- **وحدة ثابت السرعة K :** $\frac{\mathbf{1}}{(\text{وحدة الزمن})\ (\text{وحدة التركيز})^{\mathbf{2}}}$
- **زمن نصف التفاعل:**

$$t_{1/2} = \frac{3}{2aK[A]_0^2}$$

5- تفاعلات من الرتبة (n) : ليكن لدينا التفاعل التالي : نواتج $A \rightarrow B$

t=0	a	0
t	a-x	x

$$\frac{-d[A]}{dt} = K[A]^n \Rightarrow \frac{-d[A]}{[A]^n} = Kdt$$

بإجراء التكامل وعند الشروط الابتدائية نجد :

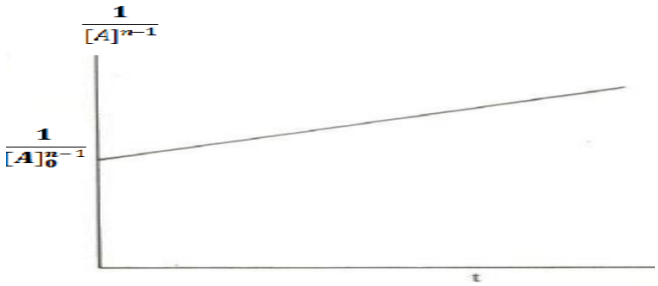
$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = K\int_0^t dt \Rightarrow -[\frac{1}{(-n+1)}[A]^{-n+1}]_{[A]_0}^{[A]} = Kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right) = Kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)Kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} = (n-1)Kt + \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\text{، } (n \neq 1)$$

تمثيل التغير في التركيز $f(t) = \frac{1}{[A]^{n-1}}$ هو تغير لدالة خط مستقيم لا يمر بالمبدأ ميل المستقيم $\tan\alpha = (n-1)K$ حيث : $n \geq 2$



الشكل (16): منحنى يمثل تغير تركيز المتفاعل [A] مع الزمن بالنسبة لتفاعل من الرتبة n

من العلاقة السابقة نجد :

$$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{(a)^{n-1}} = (n-1)Kt$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{(n-1)K}(\frac{1}{(\mathrm{a}-\mathrm{x})^{n-1}} - \frac{1}{(\mathrm{a})^{n-1}})$$

- **زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:**

$$t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(\frac{[A]_0}{2})^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)Kt_{1/2}$$

$$\Rightarrow \frac{2^{n-1}}{[A]_0^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)Kt_{1/2}$$

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

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)K(a)^{n-1}}$$

6-العوامل المؤثرة في الرتبة (Dégénérescence de l'ordre) :

6-1- ثبوت التركيز الابتدائي : ليكن التفاعل التالي :

$\boldsymbol{A} + \boldsymbol{B} \rightarrow$ نواتج $\Rightarrow \boldsymbol{V} = \boldsymbol{K}\,[\boldsymbol{A}]^{\alpha}\,[\boldsymbol{B}]^{\beta}$

تمثل n الرتبة الكلية و الحقيقية : $n = \alpha + \beta$

$$[B]_0 = [B] = cste \Rightarrow \quad V = K\,[A]^{\alpha}\,[B]_0^{\beta}$$

$$K' = K.\,[B]_0^{\beta} \Rightarrow \quad V = K'\,[A]^{\alpha}$$

و عليه نعتبر α الرتبة الكلية (الواضحة) للتفاعل وليست $\alpha + \beta$, و نقول أن الرتبة الكلية n تغيرت

6-2- في المحلول الموقي (Un milieu tampon) : مثال :

$H_2O_2 + 2\,Br^- + 2\,H^+ \rightarrow 2\,H_2O + 2\,Br_2$

$v = k\,[H_2O_2]^1\,[Br^-]^1[H^+]^1$; $\Rightarrow n = 3$

إذا ظل الرقم الهيدروجيني ثابتًا ، أي $[H^+] = cste$ يكون لدينا :

$v = k'\,[H_2O_2]^1\,[Br^-]^1 \Rightarrow n' = 2$

و منه يصبح التفاعل يتصرف كأنه من الرتبة2 ,و عليه يمكن القول أن المحاليل الموقية تأثر في رتبة التفاعل .

3-6- عند استخدام محفز : يتم تجديد أحد المواد المتفاعلة أثناء التفاعل الكيميائي ولا يتغير تركيزه: هذه هي حالة المحفز.

مثال :

$NO_2NH_2 + OH^- \rightarrow H_2O + N_2O + OH^-$

$V = k\,[NO2NH2]^1\,[OH^-]^1$

$[OH-] = cste \Rightarrow v = k'\,[NO_2NH_2]^1$

التفاعل هو في الواقع من الدرجة 2 ولكن الخواص الحركية تخضع لقوانين التفاعل من الرتبة1

4-6- عند استخدام متفاعل واحد بزيادة عن الآخر:

ليكن التفاعل التالي :

$a\,A + b\,B \rightarrow$ نواتج

$v = k\,[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta}$

$n = \alpha + \beta$; الرتبة الكلية للتفاعل

$[B]_0 \gg [A]_0$

$[A] = [A]_0 - a\,x\ ;\ [A]_0 > a\,x$

$[B] = [B]_0 - b\,x\ ;\ [B]_0 > b\,x$

$ax \simeq bx$ في المقابل :

$[B]_0 \gg [A]_0 > ax \simeq bx \rightarrow [B]_0 \gg bx \rightarrow [B] \simeq [B]_0$

$v = k\,[A]\,\alpha\ [B]\ \beta \rightarrow v = k'\,[A]\,\alpha$

لذلك فإن التفاعل يخضع لتفاعل منخفض الكمية يقال أنه المتفاعل المحدد.

التعريف : يعتبر المتفاعل أكثر من الآخر إذا كان تركيزه أكبر بخمس مرات على الأقل من الآخر.

7 - طرق تعيين رتبة التفاعل :

عندما يتضمن التفاعل الكيميائي عدة متفاعلات ، فإن المعادلة الحركية تتضمن عدة عوامل ثابتة غير معروفة: الترتبة الجزئية وثابت السرعة.

1-7- طريقة التكامل : إذا كانت تعتمد سرعة التفاعل على تركيزات المواد المتفاعلة كما في المعادلة التالية :

$$V = KC_A^x . C_B^y . C_C^z$$

فإنه من الممكن إجراء التكامل لهذه المعادلة والحصول على إحدى المعادلات الحركية المذكورة سابقا وذلك حسب نوع التفاعل وتقارن هذه المعادلات التكاملية مع النتائج لتحديد أي من هذه المعادلات تنطبق انطباقا كاملا مع النتائج المستخلصة عمليا ويتم ذلك بإحدى الطريقتين الآتيتين:

- **عدديا:** تعوض النتائج العملية للتركيز مع الزمن في المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتبة المختلفة وذلك لحساب k والمعادلة التي تعطي قيما ثابتة لـ k على مدى فترة زمنية معينه تكون معادلة الحركة لهذا التفاعل وتمثل رتبته الحقيقية.
- **بيانيا:** تتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين التركيز والزمن بيانيا.

2-7- طريقة زمن نصف التفاعل : إذا كان زمن نصف التفاعل لا يتعلق بالتركيز الابتدائي حيث عند إعادة التجربة عدة مرات بتراكيز ابتدائية مختلفة نجد أنه عند نفس الزمن يصبح التركيز نصف التركيز الابتدائي⇐ التفاعل من الرتبة الأولى.

أما إذا كانت الرتبة ≠1 فإن:

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

$$\Rightarrow \ln t_{1/2} = \ln K' + (1-n) ln[A]_0$$

وعليه نرسم البيان: $\ln t_{1/2} = f(\ln[A]_0)$ ومن الميل نستنتج n (رتبة التفاعل)

3-7- طريقة التثبيت: إذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك باستعمال زيادة من تركيزه وفي هذه الخالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طوال التفاعل وعلى هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل.

مثال: في التفاعل التالي : $n_1A + n_2B + n_3C \rightarrow$ نواتج

تكون معادلة السرعة كالآتي: $V = K\, C_A^{n_1}.\, C_B^{n_2}.\, C_C^{n_3}$

إذا ثبتنا تركيز مادتين مثلا B و C باستعمال زيادة كبيرة منهما فإن كلا من $C_C^{n_1}$ ، $C_B^{n_2}$ تظل تقريبا ثابتة طوال التفاعل و بالتالي تُدمج مع الثابت K لتعطي $V = K' C_A^{n_1}$ ⇐K' وبالتالي يمكن تحديد n_2 و n_3 وتكون الرتبة الكلية للتفاعل كالآتي: $n = n_1 + n_2 + n_3$

4-7- طريقة السرعة الابتدائية : هذه الطريقة سهلة التطبيق , حيث يتم قياس [A] في لحظة t قريبة جدًا من $[A]_0$ (من 2 إلى 10 دقائق) يجعل من الممكن الحصول على السرعة الأولية V_i

$$V = -\frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{[A]_0 - [A]}{t} = K\, C^n$$

C : .متوسط قيمة التركيز خلال الوقت t .
من خلال إعادة بدء التجربة بنفس درجة الحرارة بتركيز أولي $[A]_0'$ وقياس [A] في لحظة t ' يمكن أن تكون 't مساوية لـ t ، يكون لدينا V_i' :

$$V_i' = \frac{[A]_0' - [A]'}{t'} = K\,C'^{n} \Rightarrow \frac{v_i}{v_i'} = \left(\frac{C}{C'}\right)^{n}$$

$$n = \frac{\ln\left(\frac{V_i}{V_i'}\right)}{\ln\left(\frac{C}{C'}\right)}$$

5-7- طريقة نسبة التفاعل :

وتتمثل في مقارنة الأوقات التي تم بعدها استهلاك نسب مختلفة من متفاعلات التفاعل, وهذا عند أزمنة تسمى 1/2 ، 1/3 ، 1/10 التفاعل ... إلخ و يُشار إليها بـ $t_{1/2}$، $t_{1/3}$، $t_{1/10}$.

قيم النسب $\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{3}}}$, $\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{10}}}$ تعتمد على رتبة التفاعل. يمكن حساب هذه النسب نظريًا من المعادلات الحركية للرتب 1 و 2 و 3 وما إلى ذلك ومقارنتها مع هذه القيم النظرية مع تلك التي تم قياسها تجريبياً للتفاعل المدروس , يوضح الجدول التالي بعض النسب المئوية للرتب n = 0,1,2,3

n	[A]=f(t)	$t_{1/4}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$
0	$[A] = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{4k}$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{3[A]_0}{4k}$	2	2
1	$\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt$	$\frac{\ln 4/3}{k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{\ln 4}{k}$	2,4	2
2	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$\frac{1}{3k[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$	$\frac{3}{k[A]_0}$	3	3
3	$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2}\right) = kt$	$\frac{7}{18k[A]_0^2}$	$\frac{3}{2k[A]_0^2}$	$\frac{15}{2k[A]_0^2}$	3,86	5

مدخل : لوحظ أن معظم التفاعلات التي تحدث في الطبيعة لا تتم ببساطة في مرحلة واحدة ولكن لها ميكانيكية تتضمن عدة تفاعلات أولية تسمى خطوات التفاعل ويطلق على هذه التفاعلات أنها مركبة وهي تتميز بحدوث عدة تفاعلات في نفس الزمن وتأخذ هذه التفاعلات عدة صور مختلفة سنتطرق للتعرف على بعضها.

1- التفاعلات المتوازية(التوأمية) : يمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية:

$$A \overset{K_1}{\rightarrow} B \ , A \overset{K_2}{\rightarrow} C$$

في هذه التفاعلات نجد أن المواد المتفاعلة بدلا من أن تمر في طريق واحد معطية نواتج معينة فإنها تتبع طريقا آخر أو أكثر لتعطي نواتج أخرى مختلفة.

مثال : عند تفاعل حمض النتريك مع الفينول يتكون كل من الأورثونيتروفينول والبارانيتروفينول في نفس الوقت كما في التفاعل المتوازي الآتي:

$$C_6H_5 - OH + HNO_3 \overset{K_1}{\rightarrow} C_6H_4(OH)NO_2 + H_2O$$

الأورثو

$$C_6H_5 - OH + HNO_3 \overset{K_2}{\rightarrow} C_6H_4(OH)NO_2 + H_2O$$

البارا

فإذا كانت التراكيز الإبتدائية للفينول وحمض النتريك هي: a،b على التوالي و x هي الكمية المتفاعلة عند الزمن t فإن سرعة تكوين الناتج الأورثو هي V_1 وسرعة تكوين بارا هي V_2 كما يلي :

$$V_1 = K_1(a-x)(b-x) \dots \dots \dots (1)$$

$$V_2 = K_2(a-x)(b-x) \dots \dots \dots (2)$$

ومن فإن سرعة اختفاء المواد المتفاعلة هي مجموع المعادلتين (1) و (2)

$$\text{سرعة إختفاء المواد المتفاعلة} = (K_1 + K_2)(a-x)(b-x) \dots \dots \dots (3)$$

وبقسمة (1) على (2) نجد :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{K_1(a-x)(b-x)}{K_2(a-x)(b-x)} = \frac{K_1}{K_2} \dots\dots\dots (4)$$

من خلال المعادلتين (3) و (4) يمكن تحديد K_1 ، K_2.

2- التفاعلات المتتابعة : وتمثل بالمعادلة العامة التالية : $A \overset{K_1}{\rightarrow} B \overset{K_2}{\rightarrow} C \dots\dots\dots (*)$

في هذا النوع من التفاعلات عند انتقال التفاعل بالمواد المتفاعلة إلى نواتج يمر بمرحلة وسطية أو أكثر وكل مرحلة لها سرعة معينة وثابت سرعة ومن المعروف أن المرحلة الأبطأ هي التي تتحطم في سرعة التفاعل الكلي، والتحليل الرياضي للتفاعلات المتتابعة معقد جدًا إلا في أبسط الحالات مثل تلك في المعادلة (*) حيث يتكون التفاعل من مرحلتين من الرتبة الأولى ولهما ثوابت k_1، k_2.

ليكن a: التركيز الابتدائي لـ A.

x: الكمية المتفاعلة خلال الزمن t.

y: تركيز الناتج C عند الزمن t.

ومنه فإن : $C_A = a - x$ ،$C_C = y$ ،$C_B = x - y$

ومنه سرعة اختفاء المادة A هي : $\frac{-dC_A}{dt} = K_1 C_A = K_1(a-x)$

بينما سرعة تفكك المادة B = سرعة تكوين المادة C

$$\frac{-dC_B}{dt} = \frac{dC_c}{dt} = K_2 C_B = K_2(x-y)$$

ولإيجاد التغير في تركيز A مع الزمن نجري التكامل للمعادلة نجد:

$$\Rightarrow \ln(a-x) - \ln a = K_1 t \Rightarrow \ln(a-x) = K_1 t + lna$$

$$\Rightarrow C_A = a e^{K_1 t}$$

3- التفاعلات العكسية (العكوسة) : في هذه التفاعلات تدخل النواتج في تفاعل مضاد للتفاعل المباشر الذي تزداد سرعته بتراكم النواتج حتى تصبح مساوية لسرعة التفاعل العكسي وفي هذه اللحظة تصبح

السرعة الكلية مساوية للصفر ويكون النظام في حالة إتزان، و أبسط حالات التفاعلات العكسية عندما يكون كل من التفاعلين من الرتبة الأولى كما يلي : $A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$

إذا كان a: التركيز الابتدائي لـ A، فإن تركيز A عند لحظةt يساوي (a-x)، تمثل x : الكمية المتفككة من A والمتكونة من B وتصبح معادلة السرعة كما يلي : $V = K_1(a-x) - K_2x$

وعند الاتزان تتساوى هاتين السرعتين: $K_1(a-x_e) = K_2x_e \Rightarrow K_2 = K_1\frac{a-x_e}{x_e}$

x_e : هي كمية A المتفككة أو B المتكونة عند الاتزان.

4- التفاعلات التسلسلية المفتوحة (عبر مراحل) : يحدث الانتقال من المواد المتفاعلة إلى نواتج بفضل سلسلة من العمليات الأولية، سواء كانت قابلة للانعكاس أم لا، والتي تحدث دائما بنفس الترتيب.

مثال : التحلل الحراري لثنائي ثلاثي بوتيل بيروكسيد في الطور الغازي.

من الناحية التجريبية، تم إثبات أن الرتبة الكلية للتفاعل تساوي 1، والجذور الحرة هي أنواع شديدة التفاعل، لذا يمكننا تطبيق A.E.Q.S (مبدأ استقرار الحالة) :

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = 0 = V_2 - 2V_3 = K_2[Me_3CO] - 2K_3[CH_3]^2$$

$$\frac{d[Me_3CO]}{dt} \Rightarrow 2V_1 - V_2 = 2K_1[Me_3COOMe_3] - K_2[Me_3CO]$$

غالبا ما يكون من المهم(خاصة عندما يصبح الأمر معقدًا) أن تبدأ بكتابة AEQS مع V_i ثم استخدام تركيبات خطية لتبسيط المعدلات.

$$[CH_3] = \sqrt{\frac{K_1}{K_3}[Me_3COOCMe_3]}$$

$$[Me_3CO] = \frac{2K_1}{K_2}[Me_3COOCMe_3]$$

وبالتالي، فإن سرعة التفاعل يكون من خلال أخذ التعاريف المختلفة الممكنة على التوالي :

$$V = -\frac{d[Me_3COOMe_3]}{dt} = K_1[Me_3COOMe_3]$$

$$V = \frac{d[C_2H_6]}{dt} = K_3[CH_3]^2 = K_1[Me_3COOCMe_3]$$

$$V = \frac{1}{2}\frac{d[CH_3OCH_3]}{dt} = \frac{1}{2}K_2[Me_3CO] = K_1[Me_3COOCMe_3]$$

5- التفاعلات التسلسلية المغلقة (تفاعل تسلسلي) : في آلية التفاعل (السلسلة) يحدث الانتقال من المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل بفضل سلسلة من العمليات الأولية، سواء كانت قابلة للانعكاس أم لا، ويمكن تكرار بعضها بشكل مستقل عن العملية أو العمليات الأولى والعملية أو العمليات الأخيرة.

مثال: الاصطناع الحراري لحمض HBr ويتم وفق المعادلة التالية : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

آلية التفاعل : $Br_2 + M^* \rightarrow 2Br + M \quad K_1$

$Br + H_2 \rightarrow HBr + H \quad K_2$

$HBr + H \rightarrow Br + H_2 K_{-2}$

$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br \quad K_3$

$2Br + M \rightarrow Br_2 + M^* K_{-1}$

نحدد بشكل عام عبارة السرعة باستخدام الأنواع الكيميائية التي تظهر أقل عدد من المرات ما لم يكن لدينا سبب معين للقيام بخلاف ذلك. هناك على سبيل المثال، يتم تحديد السرعة بالنسبة إلى سرعة ظهور ثنائي الهيدروجين.

$$V = -\frac{d[H_2]}{dt} = V_2 - V_{-2}$$

$$V = K_2[H_2][Br] - K_{-2}[H][HBr]$$

نطبق نظرية A.E.Q.S على الجذرين H و Br لأنهما غير مستقرين.

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = V_2 - V_{-2} - V_3 \dots\dots (1)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 = 2V_1 - V_2 + V_{-2} + V_3 - 2V_{-1} \dots\dots (2)$$

فنحصل على العلاقة التالية من هاتين المعادلتين:

$(1) + (2) \qquad 2V_1 = 2V_{-1}[Br] = \left(\frac{K_1}{K_{-1}}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} \dots\dots (3)$

$$(1)و(3)[H] = \frac{K_2[H_2][Br]}{K_2[HBr] + K_3[Br_2]} = \frac{K_2[H_2]}{K_{-2}[HBr] + K_3[Br_2]}\left(\frac{K_1}{K_{-12}}\right)^{1/2} (Br_2)^{1/2}$$

ومنه :

$$V = K_3[Br_2][H] = K_2K_3\left(\frac{K_1}{K_{-1}}\right)^{1/2}\frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{K_3 + K_2\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

6 -الطرق التقريبية لدراسة حركة التفاعلات المعقدة :

عندما تكون آلية التفاعل المعقد مكون من عدة تفاعلات أولية معروفة فإنه عادة يمكن بسهولة كتابة مجموعة من معادلات السرعة لتمثيل حركة التفاعل على شكل معادلات تفاضلية, إلا أنه أحيانا يصعب أو يتعذر الوصول إلى حل مجموعة المعادلات التفاضلية بالطرق التحليلية البسيطة فيتم البحث عن الحلول بطريقتين :الأولى تعتمد على الطرق العددية ويسهل انجازها بالإعلام الآلي، أما الطريقة الثانية فهي تعتمد على الطرق التقريبية المقترحة في هذا الفرع من الفصل حيث تطبق خاصة في حالة التفاعلات المعقدة التي تكون نواتجها الوسطية ذات نشاط عال وبذلك تكون قيم تراكيزها منخفضة مقارنة بالنواتج والمتفاعلات ومن أمثلة هذه التفاعلات المعقدة جميع التفاعلات المحفزة و جميع التفاعلات التي تكون نواتجها الوسطية جذورا وأحيانا التفاعلات ذات الشوارد أو الجزيئات كنواتج وسطية، تتميز هذه التفاعلات ببلوغها في فترة زمنية قصيرة حالة تصبح فيها سرعة تكون النواتج الوسطية مساوية تقريبا لسرعة اختفائها .نسمى هذه الحالة حالة شبه استقرار.

مدخل:من المعروف أن العنصرين الكيميائيين A و B قادرين على التفاعل لإعطاء الناتج C بشرط أن يمتلكا إمكانية التفاعل، في هذا الفصل سنتعرف على النظريات الرئيسية المقترحة لتفسير كيفية حدوث هذه العملية.

1- نظرية التصادم الجزئي (Théorie des collision) : تستند هذه النظرية على عدد من الافتراضات، وهي أن التحول الكيمائي لا يمكن أن يحدث إلا من خلال الالتقاء (الاصطدام أو الصدمة) بالمواد المتفاعلة ثم حساب عدد التصادمات لكل وحدة زمنية ولكل وحدة حجم بين متفاعلين ثم مقارنة هذا الرقم بعدد الجزيئات التي تم تحويلها فعليا لكل وحدة زمنية ولكل وحدة حجم (أي يتم التعبير عن معدل التفاعل بنفس الوحدات)، لإجراء هذا الحساب النظري نأخذ في الاعتبار الفرضيات التالية:

- تشابه الأنواع الكيميائية بالمجالات غير القابلة للتشوه.
- هم مستقلون عن بعضهم البعض (لديهم سلوك غازي).

إذن، يتم إعطاء عدد التصادمات لكل وحدة زمنية ولكل وحدة حجم بالعلاقة التالية:

$$Z_{AB} = n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi K_B T}{\mu}\right)^{1/2}$$

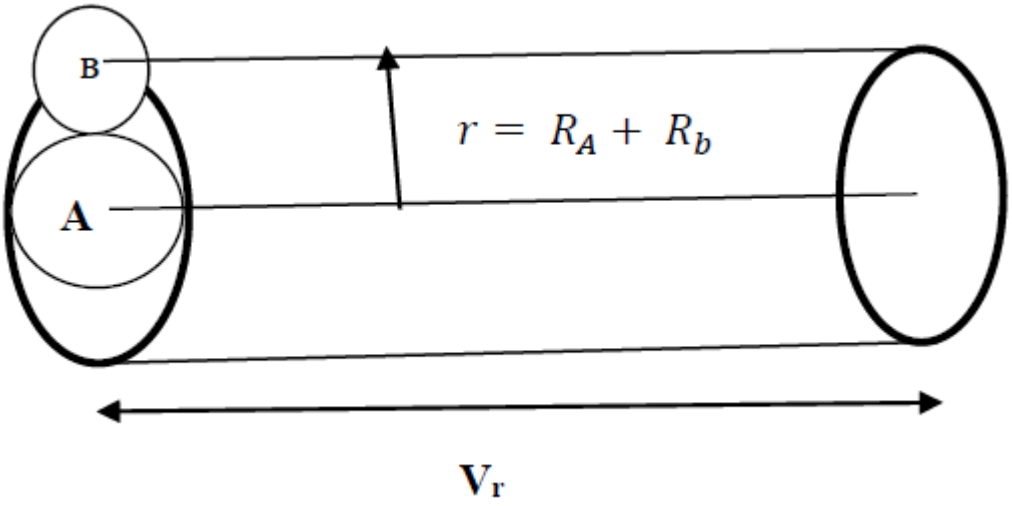
حيث يمثل:n_A، n_B: عدد جزيئات A ، B في 1 مل.

r_A ، r_B: نصف قطر لجزيء A، B.

K_B: ثابت بولتزمن ($K_B=R/N=1{,}38.10^{-16}erg/K$)

T: درجة الحرارة بالكلفن, R: ثابت الغازات المثالية, μ: كتلة مخفضة.

M_B، M_A: الكتلة المولية لـ A ، B. N : عدد أفوقادرو .



مناقشة : عندما نقارن Z_{AB} بسرعة التفاعل، أي نقارن عدد التصادمات بعدد الجزيئات التي تم تحويلها بالفعل، نجد أن Z_{AB} دائما ما يكون كبيرًا جدًا مقارنة بسرعة التفاعل (10^8مرة، $\simeq 10^7$) ($V \gg Z_{AB}$)

لذا فإننا نعتبر أنه من بين جميع التصادمات النظرية المحتملة، هناك جزء فقط منها يؤدي إلى تحول كيميائي، وتسمى هذه التصادمات الفعالة.

$$(Z_{AB})_{eff} = Z_{AB} \cdot e^{-E/RT}$$

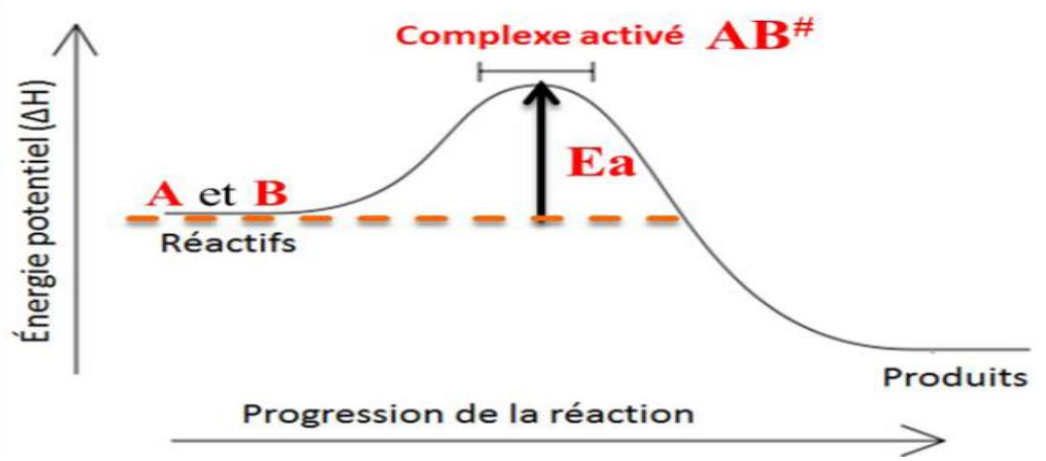
حيث: E تمثل الطاقة الدنيا التي تحدث التصادم الذي يؤدي إلى التفاعل الكيميائي، يمكن تقييم E من طاقة التنشيط المحددة تجريبيا. مع ذلك فإن النتائج التجريبية غالبا هي أقل من النتائج النظرية، هذا الاختلاف يمكن تفسيره بأهمية نقطة تأثير الصدمة.

2- نظرية المعقد النشط (Théorie du complexe activé) :

تنص هذه النظرية على: لكي يحدث التحول يجب أن تتلامس الجزيئات، لكن في هذه الحالة تتخلى عن المفهوم الميكانيكي للتصادم لنتحدث عن التفاعل. في الواقع، تصل الجزيئات التي تتفاعل إلى مستوى الطاقة الذي يعطي تراكمًا (تجميعا للجسيمات) يمكن أن يتطور من خلال إعطاء نواتج التفاعل.

$$A + B \longrightarrow A \ldots\ldots B \quad \text{نواتج}$$

يمثل A.....B: مركب مرحلي ويسمى معقد نشط $(AB)^*$



مثال : $CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr$

يمكن تحديد طاقة التنشيط تجريبيا التي يجب أن يكتسبها المعقد من خلال علاقة ARRHENIUS

$$A + B \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} (AB)^*$$

$$(AB)^* \underset{K_3}{\rightarrow} C + D$$

$$K^* = \frac{[AB]^*}{[A][B]}$$

حيث: K^* يمثل ثابت الاتزان

$$K^* = e^{-\Delta G^*/RT} \Longrightarrow \ln K^* = -\Delta G^* \ /RT$$ (نظرية فانت هوف)

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \Longrightarrow \ln K^* = -\Delta H^* \ /RT + \Delta S^* R$$

سرعة التفاعل تساوي سرعة تحلل $(AB)^*$ عند درجة حرارة T، حسب الديناميكا الحرارية فإن:

$$V = \frac{K_B T}{h}[AB]^*$$

K_B: ثابت بولتزمن، h: ثابت بلانك

ومنه يمكن كتابة عبارة سرعة التفاعل كما يلي:

$$V = \frac{K_B T}{h} K^*[A][B] \dots\dots\dots (V_{th})$$ سرعة نظرية

لتحديد K* يكفي حساب ΔH^* وΔS^*، كيف يتم حساب ΔH^* وΔS^* ؟

$$A + B \rightarrow C + D$$

$$V = K[A][B] \dots\dots\dots \dots (V_{exp})$$ السرعة العملية

لدينا: $K = \frac{K_B T}{h} K^*$

$$\Longrightarrow \ln K = \ln \frac{K_B}{h} + \ln T + \ln K^*$$

$$\Longrightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^*}{dT} \Longrightarrow \frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{E^*}{RT^2}$$

E^*: يمثل إجمالي الطاقة المتحولة من (A+B) إلى $(AB)^*$، إنها طاقة التنشيط المولية وتختلف عن طاقة تنشيط Arrhenius.

$$\frac{E_a - E^*}{RT^2} = \frac{1}{T} \Longrightarrow E^* = E_a - RT$$

$$E^* = \Delta U = \Delta H^* - P\Delta V$$

$$= \Delta H^* - \Delta n - RT = E_a . RT$$

$$\Longrightarrow E_a = \Delta H^* + (1 - \Delta n)RT$$

في الطور الغازي : $A + B + C + D \dots \rightarrow (ABCD \dots)^*$

$$n \rightarrow 1$$

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - n$$

n: يمثل عدد الجزيئات التي يتكون منها المركب النشط.

$$E_a = \Delta H^* + (1 - 1 + n)RT \Longrightarrow E_a = \Delta H^* + nRT \Longrightarrow \Delta H^* = E_a - nRT$$

$\Delta S^* = ?$

$$K = \frac{K_B T}{h} K^* = \frac{K_B T}{h} e^{\frac{-\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R}}$$

$$K = \frac{K_B T}{h} K^* = \frac{K_B T}{h} e^{\frac{-E_a^*}{RT} + \frac{nRT}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R}}$$

$$\begin{cases} K = \frac{K_B T}{h} e^{\frac{-E_a^*}{RT}} . e^n . e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \\ K = A\, e^{-\frac{E_a}{RT}} \end{cases}$$

$$\Longrightarrow A = \frac{K_B T}{h}\, e^n . e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \Longrightarrow \frac{Ah}{K_B T} = e^{n + \frac{\Delta S^*}{R}}$$

$$\ln \frac{A.h}{K_B T} = n + \frac{\Delta S^*}{R} \Longrightarrow \Delta S^* = R\left(\ln \frac{A.h}{K_B T} - n\right)$$

ومنه يمكن حساب السرعة النظرية : $V_{th} = \frac{K_B T}{h} K^*[A][B]$

3- نظرية التفاعلات الجزيئية الزائفة :

(Théorie de réactions pseudo-mono moléculaires)

التفاعلات من الرتبة الأولى والتي تتضمن متفاعلا واحدًا، تظل غير مفسرة من خلال نظرية التصادمات الجزيئية.

مثال : $C_2H_5HBr \rightarrow C_2H_4 + HBr$

هذه هي في الأساس تفاعلات تحلل، لذلك يجب تنشيط الجزيء A ليتمكن من التحول إن لم يبدأ التفاعل عن طريق الإشعاع الكهرومغناطيسي أو الإشعاع الجسيمي فإنه يمكن للجزيءA تلقي الطاقة اللازمة بالتأثير مع جزئ آخر A.

1) تنشيط.
2) إزالة التنشيط.
3) تحول كيميائي.

$$\begin{cases} A + A \underset{(1)}{\rightleftharpoons} A^* + A \\ A^* \underset{(3)}{\rightarrow} C + D \end{cases}$$

$$V = K_3[A^*]$$

$$K = \frac{[A][A^*]}{[A][A]} = \frac{[A^*]}{[A]}$$

K: ثابت الإتزان الترموديناميكي.عند الإتزان : $V_1 = V_2 \Longrightarrow K_1[A][A] = K_1'[A^*][A]$

$$\mathrm{V} = \mathrm{K}_3 \frac{\mathrm{K}_1}{\mathrm{K}_1'}[\mathrm{A}]$$

يظل هذا التفسير أو هذه الآلية غير كاف لأنه إذا كان هناك اختلاف في الظروف التجريبية فإن ترتيب التفاعل يتغير.

حالات خاصة :

- A نشط جدًا $\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \Longleftarrow (K_1 \gg K_1')$

$$\Longrightarrow K_1[A]^2 - K_1'[A^*][A] - K_3[A^*] = 0 \Longrightarrow [A^*] = \frac{K_1[A]^2}{K_1'[A] + K_3}$$

بالتعويض في معادلة السرعة نجد :

$$V = K_3[A^*] = K_3 \frac{K_1[A]^2}{K_1'[A] + K_3} \Longrightarrow V = \frac{K_1[A]^2}{\frac{K_1'}{K_3}[A] + 1}$$

في حال:

- $V = K_1[A]^2 \Longleftarrow 1 \gg [A]\frac{K_1'}{K_3}$ يمكن أن يحدث هذا في حال الضغط الجزئي لـ $[A]$ منخفض

$K_3 \gg K_1' \Longleftarrow$ التحول الكيميائي سريع عن تفاعل إزالة التنشيط

- إذا كان : $\frac{K_1'}{K_3}[A] \gg 1$

$$\Longrightarrow V = \frac{K_1 K_3 [A]}{K_1'}$$

يمكن أن تنشأ هذه الحالة عندما يكون الضغط الجزئي لـ A مرتفع.

$K_3 \ll K_1'$: وهذا يعني أن إزالة التنشيط (التعطيل) مفضل على التحول الكيميائي.

في الواقع ومن الناحية التجريبية بالنسبة للتفاعلات أحادية الجزيء تم الحصول على الرتبة 2 عند الضغوط المنخفضة للمتفاعل والرتبة 1 عند الضغوط العالية، وعليه يمكن تعويض النقص في الضغط الجزئي للمتفاعل عن طريق إستخدام غاز خامل يعيد إلى حد كبير فرص التعطيل، لذلك يبقى التفاعل تحت ظروف الدرجة الأولى حتى مع التخفيف العالي للمتفاعل.

4- النظرية التقريبية للحالة شبه المستقرة :

نطبق تقريب شبه الحالة المستقرة (AEQS) على الأنواع الوسيطة عالية التفاعل التي تواجه صعوبة في قياس أو تتبع التركيز كدالة للزمن : $\frac{d[I]}{dt}$

مثال (1) : $A \overset{(1)}{\rightarrow} B \overset{(2)}{\rightarrow} C \overset{(3)}{\rightarrow} D$

B = C = I , إذا كان B و C أكثر نشاط فان : $\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = 0$

مثال (2) : تفاعلات متتابعة ; $A \overset{(1)}{\rightarrow} B \overset{(2)}{\rightarrow} C$

$$t_{max} = \frac{1}{K_2 - K_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

إذا كان B أكثر نشاط فان (A. E. Q. S) : $\frac{d[B]}{dt} = 0$ $\leftarrow$ $K_2 \gg K_1$ $\leftarrow$ $t_{max} = \frac{1}{K_2} \ln K_2$

من أجل t قصيرة جدا يكون تركيز B تقريبا ثابت .

5- نظرية التفاعلات السريعة : هناك العديد من التحولات التي يكون سرعتها كبيرة بحيث لا يمكن للتقنيات التقليدية أن تتبعها لتحديد ثوابت السرعة لبهذا نقصر على طريقة مستخدمة على نطاق واسع وهي الاسترخاء الحركي و تتمثل في إثارة اضطراب مفاجئ في خليط التفاعل و هو في حالة توازن.

6- طاقة التنشيط : وجد عمليا أن الزيادة في درجة الحرارة غالبا تزيد من سرعة التفاعل دون تغيير في رتبة التفاعل، حيث لاحظ العالم أرهينوس أن التمثيل البياني لعلاقة ln K مع $\frac{1}{T}$ علاقة خطية و أن للمستقيم الناتج ميل سالب ويمكن تمثيلة بالعلاقة التالية:

$$\ln K = A - \frac{B}{T} \Longrightarrow K = e^{A-\frac{Ea}{RT}} \text{.....(*)}$$

حيث يمثل: A: معامل أرهينوس.

R: ثابت الغازات المثالية، Ea: طاقة تنشيط أرهينوس، $B = \frac{Ea}{R}$.

يتضح من المعادلة (*) أنه عند درجة حرارة معينة كلما زادت قيمة طاقة التنشيط E_a،كلما قلت قيمة k وبالتالي تقل سرعة التفاعل، أي أن التفاعلات السريعة لها قيمة منخفضة لطاقة التنشيط والتفاعلات البطيئة لها قيمة عالية من هذه الطاقة.

وقد أدت هذه النتيجة إلى أن يفترض العالم أرهينوس أن التفاعلات التي تتضمن جزأين أو أكثر لا يتم التفاعل بينهما إلا بعد أن تنشط الجزيئات باكتسابها طاقة من بعدها يحدث اصطدام بينها ليتم التفاعل، وعلى هذا الأساس فإن المواد المتفاعلة لا تعطي نواتج مباشرة بل تكتسب طاقة أولا ويمكن حساب E_a بالطريقة التالية:

(T_1) : $\ln K_1 = A - Ea/R.T_1$.....(1)

(T_2) : $\ln K_2 = A - Ea/R.T_2$.....(2)

$(2)-(1) \Rightarrow \ln\frac{K2}{K1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right)$

الجزء الثاني: التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة

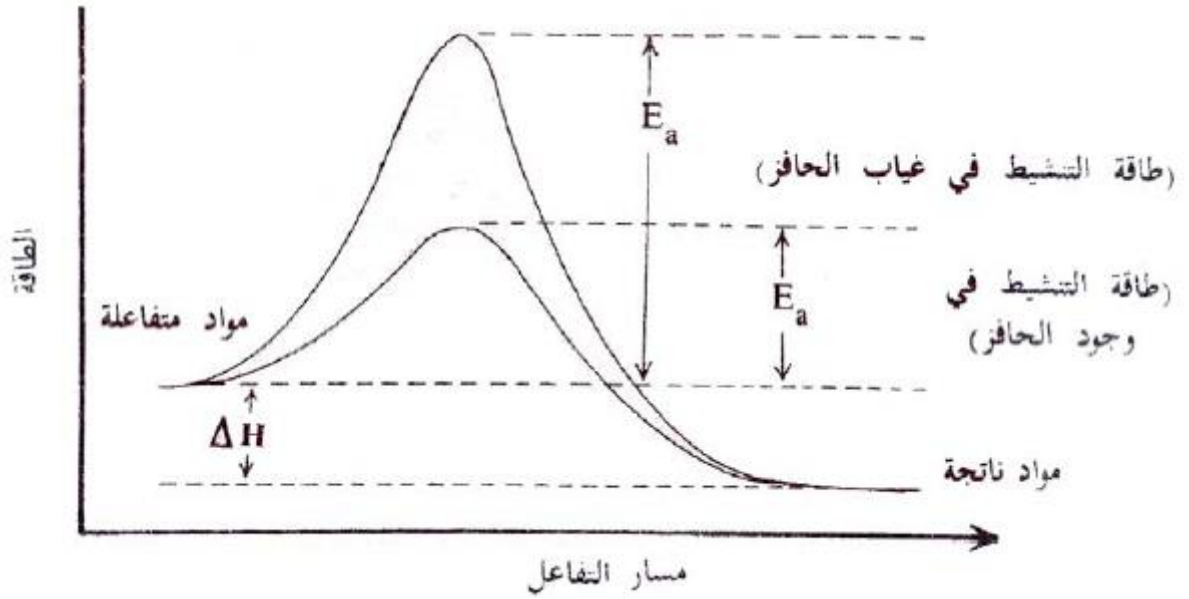
Réactions Chimiques Hétérogènes

مدخل: هناك بعض التفاعلات تتم في الواقع بسرعات بطيئة ولتسريعها نلجأ لعدة حلول منها إضافة محفز لوسط التفاعل.

1- **تعريف المحفز:** هو مادة تضاف إلى وسط التفاعل فتساعد في تقدمه بتأثيرها على سرعة التفاعل عن طريق التنقيص في طاقة التنشيط وقد تم إعطاء عدة فرضيات لتفسير هذه الظاهرة وأهمها أن المحفز يشكل مركب وسيط مع المتفاعل.

2- **خصائص المحفزات:** للمحفزات الكثير من الميزات منها:

1. رفع سرعة التفاعل عن طريق مجريات أخرى للتفاعل تتصف بأن لها طاقات تنشيط منخفضة مقارنة مع التفاعلات غير المحفزة.



الشكل (17): تغيرات طاقة التنشيط في غياب ووجود المحفز

2. تتجدد المراكز الفاعلة خلال دورة التفاعل مع أحد مواد التفاعل على الأقل لتحرر بعد ذلك مولدة المادة الناتجة، ومن ثم تستخدم المراكز المحررة مرة ثانية بالإتحاد مع مواد التفاعل لتستمر الدورة وهكذا.
3. غالبا ما يتطلب وجود كميات قليلة نسبيا من المراكز المحفزة لإنتاج كميات كبيرة من نواتج التفاعل.
4. لا يتأثر تحول الإتزان بوجود المادة المحفزة، فالمادة المحفزة التي ترفع من سرعة التفاعل الأمامي.
5. قد تؤثر المادة المحفزة بشكل جذري على الانتقائية للنواتج.

6. قد يكون هناك حفز سلبي، فيمكن للمادة المحفزة أن تخفض سرعة التفاعل بدلا من رفعها، وهذا ربما يحدث في التفاعلات المتسلسلة حيث يقوم المحفز بتكسير سلسلة التفاعل أو إيقاف تتابع خطواته.
7. هناك بعض التفاعلات التي يطلق عليها التفاعلات المحفزة ذاتيا تزداد سرعة التفاعل لها بزيادة تركيز ناتج التفاعل.

وهناك بعض الخصائص المهمة مثل الفاعلية والانتقائية والتسمم.

- الفاعلية: وتعرف بأنها قدرة المحفز على تحويل المواد المتفاعلة إلى نواتج.
- الانتقائية: وتعرف بأنها قدرة المحفز على إنتاج المنتج المطلوب.
- التسمم : ويحدث نتيجة لوجود شوائب في المواد المتفاعلة أو في المحفز أثناء تحضيره أو الاثنين معا.

3- تكوين المحفز: يتكون المحفز عادة من :

- مادة فعالة وهي المسؤولة عن عملية الحفز.
- مادة داعمة لوضع المادة الفعالة عليها، وذلك من أجل الحصول على مساحة سطحية عالية وخواص كيميائية وميكانيكية معينة.
- مثبطات وتستخدم لتحسين انتقائية المحفزات، حيث يمكن تثبيط التفاعلات غير المرغوب بها بإضافة بعض المثبطات. فعلى سبيل المثال يضاف ثنائي كلوروإيثان في عملية أكسدة الإثيلين لإنتاج أكسيد الإثيلين على محفز من الفضة لتثبيط تفاعل احتراق الإثيلين إلى غاز ثاني أكسيد الكربون. كما أن إضافة فلز فعال أو غير فعال إلى آخر تؤدي إلى تثبيط التفاعل غير المرغوب به أو تسريع التفاعل المرغوب به.
- مواد منشطة وتضاف بكميات قليلة للحصول على فاعلية أو انتقائية مرغوب فيها.

4- أنواع التحفيز: نميز أنواع مختلفة من الحفز على أساس طبيعة الأنواع المسؤولة عن النشاط التحفيزي أي طبيعة الوسط الذي يتم فيه التفاعل والحالة الفيزيائية التي تتواجد عليها المواد المتفاعلة والمادة الحافزة.

4-1-الحفز الجزيئي (*Molecular catalysis*): يستخدم مصطلح التحفيز الجزيئي للأنظمة التحفيزية حيث تكون الأنواع الجزيئية المتطابقة هي الكيان التحفيزي، مثل مركب الموليبدينوم، وكذلك "الجزيئات" الكبيرة مثل الإنزيمات، يتم استخدام العديد من المحفزات الجزيئية كمحفزات متجانسة، ولكن يمكن استخدامها أيضًا في أنظمة متعددة الأطوار (غير متجانسة)، مثل تلك التي تتضمن ربط الكيانات الجزيئية بالبوليمرات.

4-2-الحفز السطحي(*Surface catalysis*): كما يوحي الاسم، يحدث التحفيز السطحي على الذرات السطحية للمادة الصلبة الممتدة، غالبًا ما يتضمن هذا خصائص مختلفة لذرات السطح و بالتالي أنواعًا مختلفة من المواقع (على عكس التحفيز الجزيئي، حيث تكون جميع المواقع متكافئة). نظرًا لأن المحفز مادة صلبة، فإن الحفز السطحي بطبيعته غير متجانس، تتيح الطبيعة الممتدة للسطح آليات تفاعل مختلفة عن تلك التي تحتوي على محفزات جزيئية.

4-3- التحفيز الإنزيمي (*Enzyme catalysis*): الإنزيمات عبارة عن بروتينات، بوليمرات الأحماض الأمينية، التي تحفز التفاعلات في الكائنات الحية (التفاعلات الكيميائية الحيوية و البيولوجية)، قد تكون الأنظمة المعنية غروانية أي بين متجانسة و غير متجانسة. بعض الإنزيمات محددة جدًا في تحفيز تفاعل معين (على سبيل المثال، يحفز إنزيم السكروز انقلاب السكروز). عادة ما يكون التحفيز الإنزيمي عبارة عن تحفيز جزيئي. نظرًا لأن تحفيز الإنزيم يدخل في العديد من التفاعلات الكيميائية الحيوية.

4-4-التحفيز الذاتي (*.Autocatalysis*): في بعض التفاعلات، يعمل أحد المنتجات كمحفز، و يلاحظ تجريبيا أن معدل التفاعل يزداد ويمر خلال الحد الأقصى عند استخدام المادة المتفاعلة (هذا هو التحفيز الذاتي) بعض التفاعلات الكيميائية الحيوية تكون ذاتية التحفيز، إن النشاط التحفيزي للمنتج المعني هو نتيجة لتشكيل هو ليس العكس. يعتمد تصنيف آخر على عدد المراحل في النظام: تحفيز متجانس (طور واحد) وغير متجانس (أكثر من مرحلة واحدة).

4-5- الحفز المتجانس(*Homogeneous catalysis*): المواد المتفاعلة و المحفز في نفس الحالة الفيزيائية من أمثلة ذلك تحلل الطور الغازي للعديد من المواد، بما في ذلك ثنائي إيثيل الأثير و الأسيتالديهيد، المحفز باليود، و تفاعلات الأسترة في الطور السائل، المحفزة بالأحماض المعدنية (مثال على الظاهرة العامة لتحفيز القاعدة الحمضية).

كما يمكن تعريفه:الحفز الذي يتم في المحاليل وأشباهها مثل الغرويات، وتكون المادة الحافزة والمواد المتفاعلة ذائبة في مذيب مناسب، وعادة تزيد سرعة التفاعل المحفوز طرديا مع زيادة تركيز المادة الحافزة. ومن هذه الحوافز الهامة الأحماض والقلويات، والمواد المؤكسدة والمختزلة والمتراكبات وغيرها، وحوافز البلمرة، وأخيرًا الإنزيمات.

4-6-الحفز الغير متجانس(*Homogeneous catalysis*): المحفز والمتفاعلات في أطوار مختلفة، تتضمن الأمثلة العديد من تفاعلات الطور الغازي المحفزة بالمواد الصلبة و تشتمل الأنواع الأخرى على مرحلتين سائلتين. يتم تصنيع المحفزات الجزيئية غير المتجانسة عن طريق ربط المراكز التحفيزية الجزيئية مثل أنواع الموليبدين و من المواد الصلبة أو البوليمرات، ولكن المحفزات غير المتجانسة قد تكون محفزات سطحية.

كما يمكن تعريفه: في هذا النوع من الحفز تكون المادة الحافزة صلبة عادة، ويتم التفاعل على سطحها عبر إشراك سطح المادة الحافزة مع المواد المتفاعلة في تكوين وسيط نشط يتحول بعد ذلك إلى نواتج، ثم يستعاد سطح المادة الحافزة مرة أخرى ليدخل مرة ثانية في عملية الحفز. ومن الواضح هنا أن سرعة التفاعل المحفوز تعتمد على مساحة السطح المتاحة، ولهذا يجب أن تكون المادة الحافزة على صورة مسحوق دقيق قدر الإمكان لتعظيم الاستفادة منها. ولما كان سطح المادة الحافزة يدخل في تكوين روابط قوية مع المواد المتفاعلة، ثم يحدث تكسير للروابط بعد ذلك، فإنه يجب أن نتوقع نوع من التخصص للمواد الحافزة، وهو ما تحتاج إليه التفاعلات الكيميائية. وعلى ذلك فهناك مواد حافزة معينة لنوعيات معينة من التفاعلات. وتختلف كفاءة حفز المادة تجاه نفس التفاعل أحيانا مع الشكل البلوري المتواجدة عليه المادة الحافزة. ولفهم ميكانيكية عمل المواد الحافزة الصلبة يجب دراسة ظاهرة الإمتزاز Adsorption.

5- آلية الحفز غير المتجانس:

وتتم عملية الحفز غير المتجانس للتفاعل $(A \rightarrow B)$ بالخطوات التالية:

1. انتشار خارجي لجزيئات المادة المتفاعلة A على سطح المحفز.
2. انتشار داخلي لجزيئات المادة المتفاعلة A على سطح المحفز.
3. إمتزاز المواد المتفاعلة على سطح المحفز على شكل إمتزاز فيزيائي ويكون ضعيفا، إمتزاز كيميائي ويكون قويا.
4. تفاعل جزيئات المواد المتفاعلة على سطح المحفز.
5. انفصال المواد الناتجة من على سطح المحفز.
6. انتشار داخلي للمادة الناتجة B بعيدًا عن سطح المحفز
7. انتشار خارجي للمادة الناتجة Bبعيدًا عن سطح المحفز

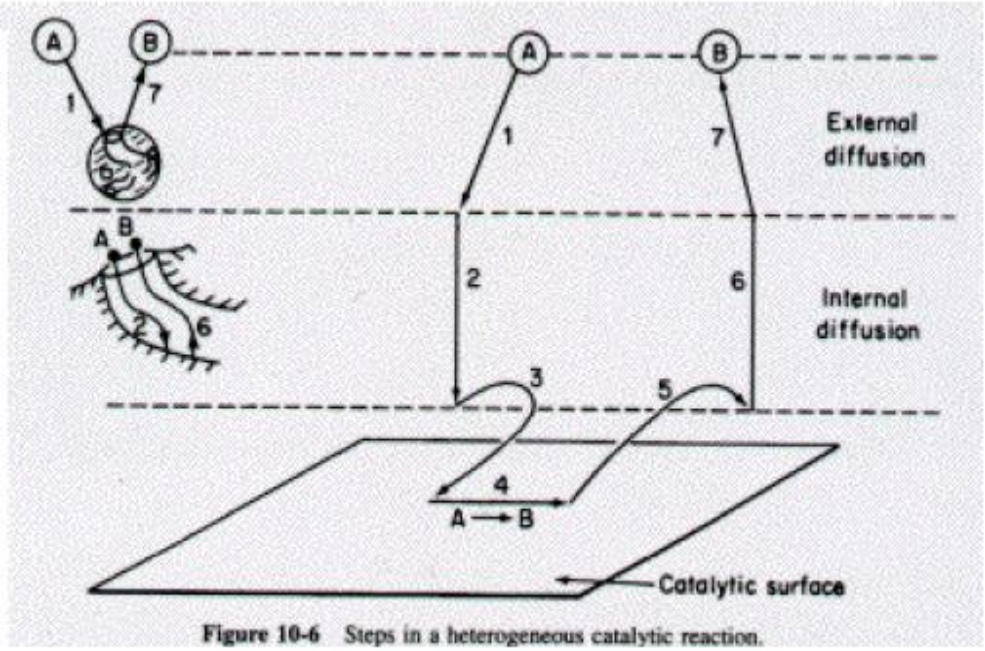


Figure 10-6 Steps in a heterogeneous catalytic reaction.

الشكل (18): مخطط يوضح آلية الحفز غير المتجانس

وعلى المستوى الصناعي يعد هذا النوع من الحفز هام للغاية في كثير من الصناعات، مثل صناعة الأسمدة والتي تحتاج إلى تكوين الأمونيا في تفاعل حفزي يلعب فيه الحديد دور المادة الحافزة. ويعتبر تكسير زيت البترول من الصناعات التي تحتاج إلى مواد حافزة، مثل الزيوليتZéolite. وتتطلب عمليات تكوين كثير من الكيماويات الوسيطة والخاصة عمليات حفز، مثل نزع ماء الكحول Alcoholdehydration، ونزع الهيدروجين Déshydrogénation، والهدرجة Hydrogénation، وتكوين الحلقات Cyclisation. ومن أهم المواد الحافزة المعادن والأكاسيد المعدنية.

ومن الاقتراحات التي أعطيت لتفسير آلية الحفز اللامتجانس هو اقتراح العالم لانقمير حيث إقترح أن الفعل الحفزي لسطح ما يعتمد على إمتزاز المواد المتفاعلة أو بعضها على هذا السطح ويتم ذلك عند مراكز معينة من سطح المحفز تعرف بالمراكز النشطة، قد تكون زوايا أو شروخ أو تجاويف على السطح وقد أيد هذا الاقتراح عندما وجد أن سرعة التفاعل تزداد زيادة كبيرة في وجود عامل محفز خشن السطح أو غير متواصل السطح أو مجزأ تجزيئًا دقيقًا مثل المواد الغروية.

6- **تصنيف المواد المحفزة** : تصنف إلى :

1. **الفلزات** : 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 الفلزات 8B في الجدول الدوري.

2. **الخلائط :** وهي عبارة عن مزيج من فلز فعّال أو 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 الإيتيلين.
3. **المواد الداعمة :** وهي تحتوي على مكوّن واحد أو أكثر بالإضافة للمعدن وتتوضع 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 $MgAl_2O_4$

4. **المثبطات:** يمكن استخدامها لتحسين انتقائية المحفزات الفلزية من خلال تثبيط التفاعلات غير المرغوب فيها، فعلى سبيل المثال يضاف ثنائي كلورالإيثان كمثبط لمحفز الفضة المستخدم كمحفز في أكسدة الإيتيلين لتجنب احتراقه.
5. **المواد المنشطة:** تستخدم عادة بكميات قليلة للحصول على فعالية او انتقائية أو ثباتية مرغوب فيها.
6. **المركبات الفلزية:** 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.
7. **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:** هي مواد محفزة فعالة بشكل خاص لتفاعلات الأكسدة والإرجاع.

8. **الأملاح** : وتشمل على:
   - ✓ **الهاليدات:** مثل AlCl3 المستخدم في عمليات الألكلة و التماكب 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.
9. **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.
10. **الأحماض:** تشتمل على المحفزات الحامضية مثل حمض الكبريت وحمض الفوسفور المدعم كما تتضمن أكاسيد عناصر الدور الثالث كأكاسيد الصوديوم والألمنيوم حيث تبدي هذه المحفزات انتقالاً من الصفة القاعدية إلى الصفة الحمضية.
11. **القواعد:** تشتمل على محفزات القواعد الصلبة مثل أكاسيد و هيدروكسيدات وكربونات المعادن قلوية أو معادن قلوية ترابية وكذلك هيدريداتها، تطبيقاتها قليلة مثل تكاثف الأسيتون بوجود هيدروكسيد الباريوم، بلمرة البوتاديين بوجود فلز الصوديوم.
12. **محفزات ثنائية الوظيفة:** وهي محفزات متعددة الوظائف تتركب من محفزين أو أكثر ومثل هذه الأنواع تستخدم في عمليات إعادة التشكيل الحفزي والتكسير بوجود الهيدروجين.
13. **معقدات تساندية فلزية:** تستخدم فيها الفلزات الانتقالية لتحفيز عدد كبير من التفاعلات حيث تبدي انتقائية عالية وتعد من المحفزات المتجانسة وتستخدم في عمليات الهدرجة والبلمرة والأكسدة وغيرها.

1- حركية التفاعل : إن دراسة حركية التفاعل تجعل من الممكن تخيل آليات التفاعل و تقسيم التفاعل إلى سلسلة من الخطوات الأولية، ليست مواد متفاعلة ولا نواتج، بل تصنف كمراكز نشطة و هي قصيرة العمر لها دور كبير في سيرورة التفاعل يمكن أن تكون: ذرات أو جذور يتم الحصول عليها عن طريق التكسير المتماثل للرابطة، بفعل الحرارة كالتحلل الحراري أو عن طريق امتصاص الفوتون كالتحلل الضوئي.

$$Cl \not- Cl\,g \rightarrow 2\,Cl\cdot g$$

$$\cdot CH_3,\ \cdot CH_2\cdot,\ \cdot C_6H_5,\ \cdot SH,\ \cdot OH,$$

يمكن أن تكون أيضا أيونات تشكلت بالتفاعل مع الأشعة فوق البنفسجية .

مثل :

$$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e^- \qquad N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^- \qquad O + h\nu \rightarrow O^+ + e^-$$

2- الأنظمة المستخدمة في الدراسات الحركية: يوجد نوعان منها:

2-1-النظام المغلق : و يسمى أحياناً بالنظام الساكن، و في هذا النوع لا يكتسب ولا يفقد من المادة شيء ومن أمثلته :

- التفاعلات التي تجري في طور سائل داخل دورق أو مسعر مغلق.
- و كذلك في حالة التفاعلات التي تجري في طور غازي في حاو للتفاعل ثابت الحجم.

2-2-النظام المفتوح : و يسمى أحيانا بالنظام التدفقي و في هذا النوع يحدث اكتساب أو فقد للمادة و من أمثلته:

- جريان غاز داخل أنبوبة مسخنة أو على سطح محفز صلب
- وفي حالة الأنظمة البيولوجية حيث يتم تبادل نواتج الأغذية والتفاعلات الحيوية مع المحيط.

و تجدر الإشارة هنا إلى أن استخدام النظام الساكن (المغلق) بشكل عام أفضل من استخدام النظام التدفقي (المفتوح) في الدراسات الحركية للحصول على قياسات دقيقة لسرعة التفاعل و كذلك من أجل إجراء التفسير النظري.

3- التفاعلات غير المتجانسة:

3-1- في الأنظمة الساكنة: تعتبر التفاعلات غير المتجانسة في الأنظمة الساكنة ذات أهمية خاصة في ما يتعلق بالحفز السطحي ,و لكن نظرا لأن الأنظمة الساكنة تحظى بأهمية أساسية كبيرة

فيما يخص النظرية الحركية الكيميائية وتجدر الإشارة إلى أن هذه الأنظمة ذات أهمية كبيرة لأن فيها درجة الحرارة متغيرا مستقلا.

2-3- **المواد المحفزة :** هناك العديد من التفاعلات المحفزة التي تحدث على الحدود الفاصلة بين طورين مختلفين مثل السطح الفاصل بين صلب وغاز أو بين صلب وسائل.وعلى العموم تعمل المادة الصلبة في هذا النوع من التفاعلات عمل المحفز،وحيث أن السرعة تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة الملامسة لسطح المادة الصلبة، فإنه من الضروري في هذه الحالة أن تكون المادة الصلبة ذات مساحة سطحية كبيرة لكي تساعد أكبر كمية من المادة المتفاعلة على ملامستها في آن واحد.

وهناك العديد من التفاعلات الصناعية التي تجرى في الطور الغازي ويتم تحفيزها بواسطة المحفزات الصلبة منها:

تحضير الإثيلين من الإيثانول : $C_2H_5OH \xrightarrow{Al2O3\ ,300C^0} C_2H_4 + H_2O$

كما تعتمد ميكانيكية هذه التفاعلات على النظرية التي وضعها لونقمير و التي اقترح من خلالها أن يتم التفاعل وفق الخطوات الآتية :

1. انتقال جزيئات الغاز المتفاعل إلى سطح المحفز بطريقة الحمل أو الانتشار
2. إمتزاز جزيئات الغاز المتفاعل على السطح، وتتم هذه العملية إما بارتباط كيميائي قوي بين الغاز و سطح المحفز و يسمى بالإمتزاز الكيميائي، و يكون من الصعب على المادة المتفاعلة في هذه الحالة مغادرة سطح المحفز, أو يتم الإمتزاز عن طريق جذب جزيئات الغاز على سطح المحفز بواسطة قوى فاندرفالس الضعيفة, و يسمى في هذه الحالة بالامتزاز الفيزيائي, و يكون من السهل على جزيئات الغاز مغادرة السطح في هذه الحالة.
3. يتم بعد ذلك حصول التفاعل إما بين الجزيئات الممتزة مع بعضها أو بين الجزيئات الممتزة من جهة أخرى والجزيئات غير الممتزة، الموجودة في الطور الغازي، من جهة أخرى.
4. مغادرة جزيئات الناتج لسطح المحفز.
5. انتقال جزيئات الغاز الناتج بعيدا عن منطقة السطح بواسطة طريقة الحمل أو الانتشار.

4 – **إيزوتارم الإمتزاز:** الإيزوتارم هو علاقة بين متغيرين في التفاعل عند ثبوت درجة الحرارة، مثل تغير ضغط مع حجمه عند درجة حرارة ثابتة أو تغير كمية الغاز الممتز مع ضغط الغاز عند درجة حرارة معينة.

وتسمى العلاقة الرياضية وكذلك التمثيل البياني لها إيزوتارم وفي عملية الإمتزاز يكون عادة الإيزوتارم عبارة عن علاقة أو رسم بياني بين كمية الغاز الممتز وضغطه وعادة يؤخذ حجم الغاز الممتز عند الشروط التالية (1atm،0°C) كمعبر عن كمية الغاز الممتز.

ويمكن تمثيل عملية الإمتزاز بالمعادلة التالية:

حرارة + غاز ممتز → غاز + سطح مادة صلبة

وكقاعدة عامة: تقل كمية الغاز الممتز مع رفع درجة الحرارة، بينما تزيد مع ارتفاع الضغط

4-1-إيزوتارم لونقمير: قد تم اقتراح عدة فرضيات لتفسير الإمتزاز الكيميائي من أبسطها إيزوتارم لونقمير التي تنص على:

1. سمك الطبقة الممتزة على سطح الصلب لا تزيد عن طبقة واحدة.
2. عملية الإمتزاز هي عملية اتزان ديناميكي يتساوى فيها معدل الإمتزاز على الجزء المغطى من السطح.
3. حرارة الإمتزاز لا تعتمد على كمية الغاز الممتز.

من الافتراض الثاني نحصل على :

معدل الإمتزاز (V_f) = معدل التحرر (V_b)

حيث : $$V_f = K_f P(1-\theta) \dots (1)$$

$$V_b = K_b \theta e^{-Q/RT} \dots (2)$$

حيث: K_b، K_F: ثوابت، P: ضغط الغاز، θ: كسر السطح المغطى، $(\theta - 1)$: كسر السطح العاري

Q: حرارة الإمتزاز، R: ثابت الغازات المثالية، T: درجة الحرارة المطلقة

من تساوي المعادلتين (1) و (2) نستطيع الحصول على المعادلة المبسطة:

$$\theta/(1-\theta) = KP \dots (3)$$

حيث: $K = (K_f/K_b).e^{Q/RT}$ ويدعى بثابت الإمتزاز ويعتمد على نوع الغاز والمادة الصلبة.

تدعى المعادلة (3) إيزوتارم لونقمير ويمكن إعادة كتابتها بشكل آخر:

$$\theta = K.P/(1+K.P) \dots (4)$$

وعمليا يقدر كسر السطح المغطى بالمقدار θ : $\theta = V/V_m .. (5)$

حيث: V هو حجم الغاز الممتز.

V_m هو سعة الطبقة الواحدة (أقصى حجم من الغاز الممتز لتكوين طبقة واحدة كاملة)

بتعويض (5) في (4) نجد : $\frac{V}{V_m} = K.P/(1 + K.P) \dots \dots (6)$

وللحصول على ثابت الإمتزازKوسعة الطبقة الواحدة V_m نرسم البيان $\frac{P}{V} = f\left(\frac{1}{V_m}\right)$ وذلك بإعادة ترتيب المعادلة (6) لنحصل على المعادلة (7) :

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{1}{V_m} \dots \dots (7)$$

حيث يمثل الميل مقلوب سعة الطبقة الواحدة، والمنحنى يبدأ من قيمة ابتدائية : $\frac{1}{KV_m}$

4-2- حرارة الإمتزاز: في جميع عمليات الإمتزاز تنطلق حرارة تسمى حرارة الإمتزاز فهو تفاعل ناشر للحرارة وتلقائي وعليه فإن: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔG: التغير في الطاقة الحرة ويكون مقدار سالب.

ΔS: التغير في الأنتروبي ويكون مقدار بسبب إنخفاض عشوائية المواد المتفاعلة لانتظامها بإمتزازها على سطح المادة المازة.

ΔH: يجب أن تكون سالبة.

في الإمتزاز الكيميائي تتكون روابط كيميائية بين ذرات المواد المتفاعلة وسطح الماز وفق تركيبها الإلكتروني وبهذا يمكن القول أنه إمتزاز متخصص، يعتمد على نوع الممتز والمادة المازة.

مثال : يختلف ناتج تكسير الكحول الإيثيلي حسب المادة الحافزة نحاس (1) أم ألومينا(2).

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O \dots (1)$$
$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2 \dots (2)$$

.

3-4- تعيين حرارة الإمتزاز(Q): يمكن حساب حرارة الإمتزاز من معرفة الضغط اللازم للوصول إلى كمية ممتزة معينة من الغاز عند درجات حرارة مختلفة.

عندT_1، T_2 نحصل على الضغطين P_1، P_2 اللازمين للوصول إلى نفس كسر السطح المغطى، وهكذا:

$$\ln(P_2/P_1) = \frac{Q}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

عندما يكون الإمتزاز الكيميائي وفق إيزوتارم لونقمير يمكن الاستفادة من ثابت الإتزان عوضا عن الضغط حيث أنه لنفس كسر السطح المغطى يكون $K\alpha \frac{1}{P}$ وعلى ذلك:

$$\ln\frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{R}\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

تمرين : أحسب حرارة إمتزاز النتروجين على الفحم عند إمتزاز حجم قدره $0.9cm^3$ لكل غرام، علما بأن الضغط عند 190k كان 4,8 atm وعند 250K كان 32 atm.

الحل :

$$\ln(P_2/P_1) = (Q/R)\{(T_2 - T_1)/T_1 T_2\}$$

$$\ln(32/4{,}8) = (Q/2)\{(250 - 190)/190 \times 200\} = 3003{,}7 cal.mol^{-1}$$

5- دراسة حركية التفاعل باستخدام طريقة قياس الاستقطاب:

مثال على ذلك: دراسة التفاعل الحفزي لتحول السكروز بواسطة شوارد الهيدروجين، باستخدام طريقة قياس زاوية دوران الضوء المستقطب، يتم تفاعل تحول السكروز في وسط حمضي وفقا للمعادلة الآتية:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + H^+ \rightarrow 2C_6H_{12}O_6 + H^+$$

تعتبر السكريات من المواد الفعالة ضوئيا، يتم استخدام هذه الخاصية لدراسة محاليل هذه المركبات، وذلك من خلال تحديد زاوية دوران الضوء المستقطب α حيث ترتبط زاوية الدوران مع تركيز المحلول C و طول المسار الضوئيd (طول الأنبوب الذي يحتوي المحلول) بالعلاقة الآتية:

$$\alpha = adC$$

حيث a معامل التناسب (ثابت الاستقطاب أو الدوران النوعي)، ويتعلق بكل من طبيعة المادة المستخدمة و طول الموجة ودرجة الحرارة وطبيعة المذيب.

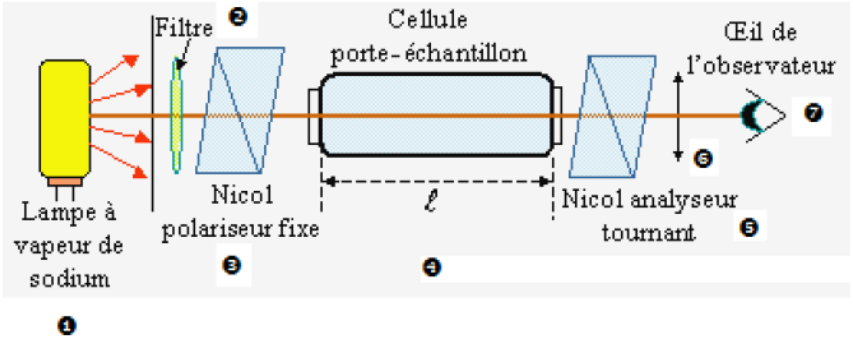
تتناسب قدرة دوران الضوء المستقطب عكسا مع مربع طول الموجة للضوء المستخدم، ويكون تغير هذه الزاوية بتابعية درجة الحرارة مهملا تقريبا. يساوي الدوران النوعي قيمة زاوية الدوران (مقدرة بالدرجات) في طبقة من المحلول سماكها10cm تحتوي 1g من المادة المنحلة في كل1 ml و ذلك عند الدرجة20°C و ذلك عند طول موجة محدد (على سبيل المثال عند طول موجة الضوء الأصفر لبخار الصوديوم 589.5nm).عند معرفة زاوية الدوران وقيمة الثابت (من الجداول) وسماكة المحلول، يمكن عندئذ حساب تركيز المحلول.

يعمل محلول السكروز على تدوير مستوى الاستقطاب إلى اليمين^{0}65 = α بينما تقوم النواتج على تدويره إلى اليسار اليمين^{0}19 لذلك و عند حدوث التفاعل فإن زاوية دوران مستوى الاستقطاب تتناقص حتى القيمة صفر، ثم تتنقل إلى القيم السالبة. يعتبر التفاعل منتهيا عند ثبات القيمة السالبة لزاوية الدوران أي α_∞ .

تحدد زاوية الدوران في بداية التفاعل α_0 و خلال التفاعل α_t و في نهاية التفاعل α_∞ .

يكون التفاعل بطيئا جدا بوجود الماء لكنه يتسرع بوجود شوارد الهيدروجين التي تلعب دور الحافز.

يستخدم عادة من أجل هذه الدراسة جهاز استقطاب, و يبين الشكل التالي مخططا لهذا الجهاز. يتألف الجهاز من موشورين يصنعان مع بعضهما زاوية محددة يحجبان نصف حقل الرؤيا، لذلك فإن حقل الرؤيا في المنظار يكون مقسوما إلى قسمين يختلفان عن بعضهما بشدة الضوء. يدور محلل الضوء حول محور الجهاز، عند تدوير المحلل حول محور الجهاز نصل إلى وضعية يكزن فيها مرور الضوء عبر المحلل معدوما (لون أسود). إذا وضع محلول بين المقطب والمحلل فإن الموشور في هذه الحالة لا يستطيع إخفاء الضوء المار،وللحصول على الظلام (اللون الأسود) لابد من تدوير إضافي للمحلل بزاوية ما.



❶ مصدر ضوئي ❺ موشور نيكول (مقطب) متحرك

❷ المرشح ❻ مدرج القياس ❼ عين الشاهد (المجرب)

❸ موشور نيكول (مقطب) ثابت ❹ أنبوب يحوى العينة: محلول التفاعل

الشكل (19) : مخطط يوضح مكونات جهاز الاستقطاب

يحدد وضع مستوى الاستقطاب للشعاع الضوئي ليس عند ظهور الظلام في المنظار،وإنما بحلول الإضاءة الخفيفة(بين المظلم والمضيء). أما في الأوضاع الأخرى للتحلل الضوئي فيكون حقل الرؤيا في المنظار مفصولا بشكل واضح من حيث الإضاءة،وهذا يؤمن دقة قياس عالية.

المراجع

[1] Scacchi G, Bouchy M, Foucaut J-M, Zahraa O, Fournet R, (2011), Cinetique et catalyse,2 eme ed, Lavoisier.

[2] Abba Malika,(2016) , Polycopié -Chimie cinétique Cours et Exercices-, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER – BISKRA-.

[3] J. N. F. E. Julien,(2005) "Thermodynamique Bases et Applications" ISBN: 210 007251X, Dunod, Paris

[4] Paul-Louis Fabre “ Thermodynamique et cinétique chimique – Résume de cours et Exercice corrigés” ISBN: 2-7298-6764-3, 15 e Edition marketing S.A, 1998, Paris.

[5]M. Boudart, G. Djega, M. Dasson, Cinétique des réactions en catalyse hétérogène,
Masson. 1982.

[6]R. Ouahes, B. Devallez "Chimie Générale" ISBN: 978.9961.0.0648.1, Edition: 1. 03. 3043, Office des Publications Universitaires, 2013, Alger

[7]كمرشو عباس " محاضرات في الديناميك الحراري "مطبوعة جامعية 2018 ، ورقلة.

[8] علاوي مسعودة " دروس في الترموديناميك " مطبوعة جامعية 2014 ، ورقلة.

الملخص :

تحتوي هذه المطبوعة على خبرة عدة سنوات من تدريس مقياس الديناميكا الحرارية والكيمياء الحركية بجامعة حمه لخضر بالوادي وفقًا لبرامج LMD المحددة بموجب قرار وزاري من وزارة التعليم العالي والبحث العلمي .هذه المطبوعة مخصصة لطلبة السنة الثانية كيمياء بحيث تقدم جميع المفاهيم و المبادئ الأساسية بطريقة تعليمية، بالإضافة لأمثلة مصححة مما يسمح للطالب باختبار معرفته. يعتبر مقياس الديناميكا الحرارية والكيمياء الحركية من المقاييس الأساسية و يملك برنامج ضخم ولذا ارتأينا و من أجل تحصيل علمي أفضل لطلبتنا كتابة هذه المطبوعة المقسمة إلى جزئين، جزء مخصص للديناميكا الحرارية مكون من أربعة فصول (ترموديناميك الأنظمة المفتوحة,الاتزان الكيميائي,المركبات النقية, المحاليل)و أخر للكيمياء الحركية مكون من ستة فصول(سرعة التفاعل,التفاعلات ذات الرتب البسيطة,التفاعلات المركبة,نظريات الحركيّة الكيميائية,التحفيز غير المتجانس, التفاعلات غير المتجانسة).
أرجو أن أكون وفقت في كتابة هذه المطبوعة ويستفيد منها الطلبة.

الكلمات المفتاحية : الديناميكا الحرارية ,الكيمياء الحركية, سرعة التفاعل, النظام , التحفيز, المحاليل

Résumé :

Cette publication contient de nombreuses années d'expérience dans l'enseignement de la thermodynamique et de la chimie
Cinétique à l'Université Hama Lakhdar d'El Oued selon les programmes LMD précisés par arrêté ministériel du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique. Cette publication est destinée aux étudiants de deuxième année de chimie, car elle présente de manière pédagogique tous les concepts et principes de base, en plus d'exemples corrigés, permettant à l'étudiant de tester ses connaissances.L'échelle de thermodynamique et de chimie cinétique est considérée comme l'une des normes de base et dispose d'un vaste programme. Par conséquent, dans un souci de meilleure réussite scolaire de nos étudiants, nous avons décidé d'écrire cette publication divisée en deux parties, une partie dédiée à la thermodynamique composée de quatre chapitres (thermodynamique des systèmes ouverts, équilibre chimique, composés purs, solutions) et un autre pour la chimie cinétique composé de six chapitres (vitesse de réaction, réactions d'ordre simple, réactions complexes, théories chimiques cinétiques, catalyse hétérogène, réactions hétérogènes).
J'espère que j'ai réussi à rédiger cette publication et que les étudiants en bénéficieront.

Mots clés : thermodynamique, chimie cinétique, vitesse de réaction,

système, catalyse, solutions