# الفصل الثاني

# قانون سرعة التفاعل

# (Reaction Rate Law)

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# الفصل الثاني

# قانون سرعة التفاعل

# (Reaction Rate Law)

## تغير تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن

توضح معادلة سرعة التفاعل كيف تتغير سرعة التفاعل بتغير تركيز المادة أو المواد المتفاعلة. وإن اشتقاق معادلة رياضية تبين تغيرات تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن أجدى وأنفع من الناحية العملية حيث أن معادلة كهذه يكون تطبيقها مباشرة على المعلومات التجريبية والتي عادةً ما تكون عبارة عن تراكيز عند أزمنة مختلفة. إضافة الى ذلك فإنه يمكن التنبؤ بالتركيز عند أي زمن معين وباستخدامها يمكن الإجابة على تساؤلات مختلفة مثل : ما الزمن اللازم لتفاعل **(50 %)** أو **(90 %)** من المواد المتفاعلة؟ ويمكن اشتقاق هذه المعادلة باستخدام قانون سرعة التفاعل وشكل المعادلة يمكن أن يكون بسيطاً أو معقداً **حسب رتبة التفاعل وعدد المواد المشتركة في التفاعل.**

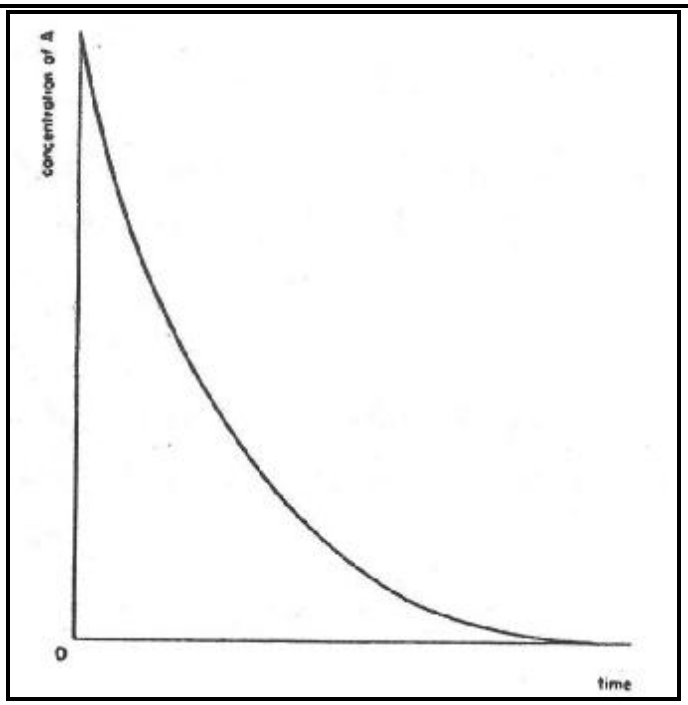
PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## معادلة السرعة

نعتبر تفاعلاً كيميائياً ينحل فيه المتفاعل **(A)** معطياً ناتجين هما : **(B، C)** على النحو التالي :

$$A \longrightarrow B + C$$

وفي أثناء سير التفاعل يقل تركيز المتفاعل **(A)** في حين يزداد تركيز كل من **(B)**، **(C)**. ويمكن تمثيل ذلك بيانياً باستخدام العلاقة بين التركيز والزمن للمتفاعل **(A)** على الصورة بالشكل (٢-١).




**شكل (٢-١) :** العلاقة بين التركيز والزمن

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وتعين السرعة بالتغير في كمية مقاسة مع التغير في الزمن. وتقاس سرعة التفاعل الكيميائي بالتغير في تركيز المتفاعل مع التغير في الزمن. وتعطى سرعة التفاعل عند أي زمن **"t"** بميل المنحنى عند هذه اللحظة، بمعنى أنه يساوي النقص في تركيز **(A)** عند هذه اللحظة. ويمكن أن يعبر عن السرعة بالزيادة في تركيز **(B)** أو **(C)** مع الزمن :

$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

**فيعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي بمعدل اختفاء المتفاعل أو معدل تكوين أو ظهور النواتج**. فالشكل (٢-١) يوضح أن سرعة التفاعل تتغير أثناء سير التفاعل. فالسرعة التي تكون في أعلى قيمة لها في البداية تقل أثناء سير التفاعل.

## سرعة التفاعل واعتمادها على تركيز المتفاعلات

وجد أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المتفاعلات طبقاً للعلاقة :

$$A \longrightarrow B + C$$

$$\text{rate} \; \alpha \; [A]^n$$

حيث **(n)** ثابت يسمى رتبة المتفاعل. **والعلاقة بين سرعة التفاعل والتركيز تسمى معادلة السرعة** وتأخذ الصورة التالية :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

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

حيث **(k)** ثابت للتفاعل الواحد عند **درجة حرارة ثابتة** ويسمى ثابت السرعة النوعي للتفاعل. وتوضح معادلة السرعة أو قانون السرعة أن سرعة التفاعل تتغير بتغير تركيزات المتفاعلات، **ولا يتضمن تركيز النواتج.**

## ثابت السرعة

يكون ثابت السرعة بمثابة مقياس سرعة التفاعل الكيميائي عند درجة حرارة معينة.

## وحدات ثابت السرعة (k)

**وتعتمد وحدات الثابت لسرعة التفاعل على رتبة التفاعل**

- فعلى سبيل المثال يكون قانون سرعة التفاعل الأحادي الرتبة :

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

وبذا تكون :

$$\frac{\text{concentration}}{\text{time}} = k\,(\text{concentration})$$

**لذا فإنه لجميع العمليات أحادية الرتبة** تكون وحدات الثابت **"k'** هي **($time^{-1}$).**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

- **أما بالنسبة للتفاعلات ثنائية الرتبة**، تأخذ معادلة السرعة الصورة التالية :

$$\text{rate} = k\ (\text{concentration})^2$$

ولذلك فإن ثابت السرعة للتفاعلات ثنائية الرتبة يأخذ الوحدات ($\text{concentration}^{-1}\ \text{time}^{-1}$) ويعبر عنها رمزياً : ($\text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ أو $\text{L}\ \ \text{mol}^{-1}\ \ \text{s}^{-1}$) **وذلك حسب وحدات الحجم والزمن المستخدمة التي قد تتغير.**

## وحدة ثابت السرعة بشكل عام

ثابت السرعة لتفاعل ذي رتبة **(n)** يأخذ الوحدات :

$$(\text{concentration})^{1-n}\ \text{time}^{-1}$$

ويمكن تطبيق هذه القاعدة على الرتب كما في الجدول (٢-١) أدناه.

**جدول (٢-١) : وحدات ثابت سرعة التفاعل وفقاً لرتبته.**

| الرتبة | القاعدة $(\text{concentration})^{1-n}\ \text{time}^{-1}$ | وحدة ثابت السرعة |
|---|---|---|
| 0 | $(\text{mol dm}^3)^{1-0}\ (\text{s})^{-1}$ | $\text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$ |
| 1 | $(\text{mol dm}^3)^{1-1}\ (\text{s})^{-1}$ | $\text{s}^{-1}$ |
| 2 | $(\text{mol dm}^3)^{1-2}\ (\text{s})^{-1}$ | $\text{mol}^{-1}\ \text{dm}^3\ \text{s}^{-1}$ |
| 3 | $(\text{mol dm}^3)^{1-3}\ (\text{s})^{-1}$ | $\text{mol}^{-2}\ \text{dm}^6\ \text{s}^{-1}$ |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# تعيين رتبة التفاعل وثابت السرعة

من قانون سرعة التفاعل العام :

$$\left(\text{rate} = k\,[A]^n[B]^m\right)$$

**نرى أن القانون مكون من :**

- سرعة التفاعل **(rate)**
- تركيز المواد المتفاعلة **[A][B]**
- رتبة التفاعل بالنسبة لكل مادة متفاعلة **(n, m)**
- ثابت السرعة **(k)**.

ولقد خلصنا في الجزء السابق الى أن قانون سرعة التفاعل يساوي ثابت السرعة مضروباً بدالة المتفاعلات ومرفوع كل منها الى رتبة التفاعل :

$$\frac{dx}{dt} = k\,f\,(\text{تركيز المتفاعلات})$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## طرق إيجاد ثابت التفاعل ورتبة التفاعل للتفاعلات البسيطة

حينما يكون هناك تفاعل بسيط، تتفاعل فيه المتفاعلات لتعطي نواتج بخطوة واحدة بدون تكوين نواتج جانبية، يمكن إيجاد رتبة التفاعل وثابت السرعة **بالطرق التالية :**

### ١) طريقة التفاضل (Differential Method)

قوانين السرعة المستخدمة هي عبارة عن معادلات تفاضلية. ولقد اقترح هذه الطريقة العالم فانت هوف **(Van't Hoff)** عام **(1884** م)، وذلك بمعالجة المعادلة التفاضلية :

$$\frac{dx}{dt} = k\, f\ (\text{تركيز المتفاعلات})$$

وباعتبار **(c)** مساوياً لتركيز المواد المتفاعلة و **(n)** مساوياً لرتبة التفاعل لتصبح :

$$\frac{dx}{dt} = k\, c^n$$

وإذا رسمنا العلاقة بين (التركيز – الزمن) فإن سرعة التفاعل تعين مباشرة من ميل المنحنى. ويمكن رسم مماس للمنحنى عند مختلف

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

النقاط ونحصل على القيمة **(- dc/dt)**. **<u>ويعطي الميل الإبتدائي لمنحنى السرعة الإبتدائية</u>**.

وبأخذ اللوغاريتم العشري **(log)** للطرفين في العلاقة $\left(\frac{dx}{dt} = k\, c^n\right)$ سينتج :

$$\log\left(\frac{dx}{dt}\right) = \log\left(k\, c^n\right)$$

$$\log \text{ rate} = \log k + n \log c$$

$$\log \text{ rate} = n \log c + \log k$$

والعلاقة الناتجة $(\log \text{ rate} = n \log c + \log k)$ تمثل معادلة خط مستقيم، ميله **(n)** (رتبة التفاعل) والجزء المقطوع من محور الصادات هو **(log k)**.

ويمكن رسم هذه العلاقة والحصول على الخط المستقيم بتمثيل **(log rate)** على محور الصادات و **(log c)** على محور السينات.

## إيجاد سرعة التفاعل (rate)

لكي نوجد **(rate)** للتفاعل يقاس تغير التراكيز (النواتج عادة) مع الزمن، وبرسم علاقة التركيز **(c)** مع الزمن **(t)** نحصل على منحنى ميل مماسه هو سرعة التفاعل **(rate)**.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# طرق حساب سرعة التفاعل

## هناك طريقتان لحساب سرعة التفاعل :

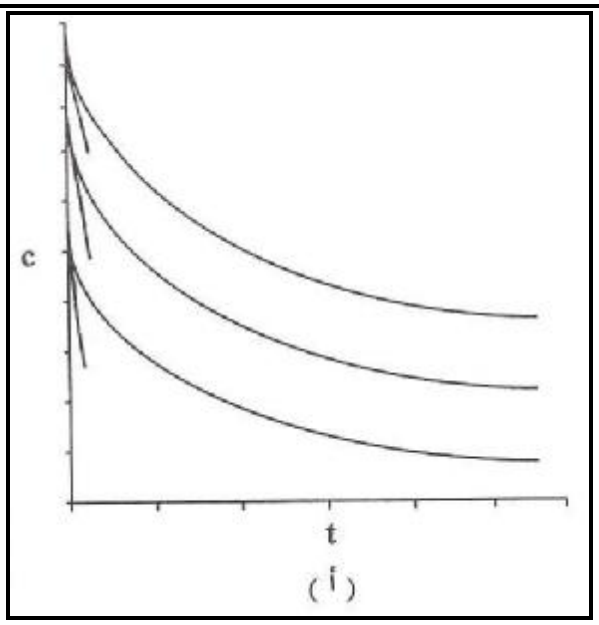
### أ) طريقة سرعة التفاعل الابتدائية

**(Initial Rate Method)**

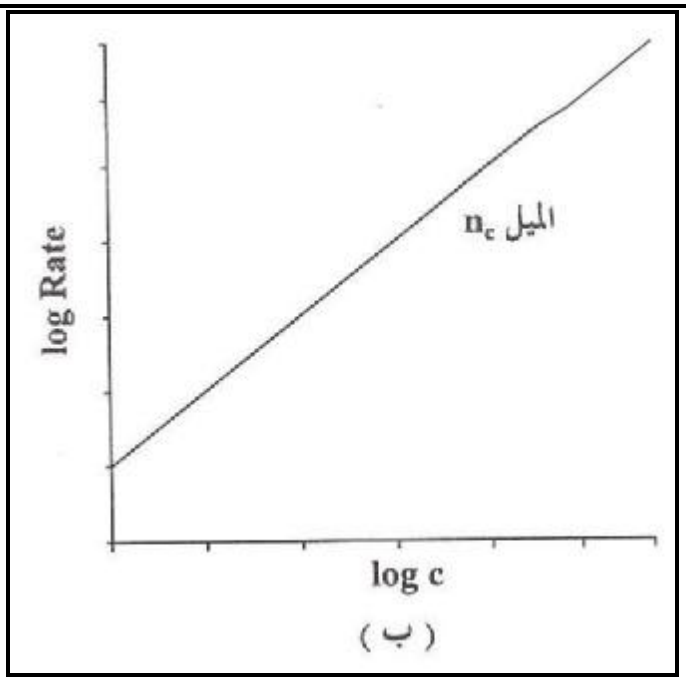
كما في الشكل (٢-٢) حيث تقاس سرعة التفاعل لمنحنيات عند تراكيز ابتدائية مختلفة للمتفاعلات وذلك بأخذ المماس عند بداية التفاعل **(t = 0)**. وعند رسم العلاقة البيانية مع لوغاريتمات التركيز **(log c)** نحصل على خط مستقيم ميله رتبة التفاعل **($n_c$)** كما في الشكل (٢-٣).

وتمتاز هذه الطريقة بتحاشي التداخلات التي تسببها زيادة تراكيز النواتج أثناء التفاعل. **ويطلق على رتبة التفاعل ($n_c$)** الناتجة عن هذه الطريقة، الرتبة الحقيقية **(true order)** أو الرتبة بدلالة التركيز.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com




**شكل (٢-٢) :** رسم لعلاقة التركيز **(c)** مع الزمن **(t)** عند تراكيز ابتدائية مختلفة ويقاس ميل المماس عند **(t = 0)**.




**شكل (٢-٣) :** العلاقة بين **(log rate)** مقابل **(log c)** وميل هذا الخط يمثل رتبة التفاعل

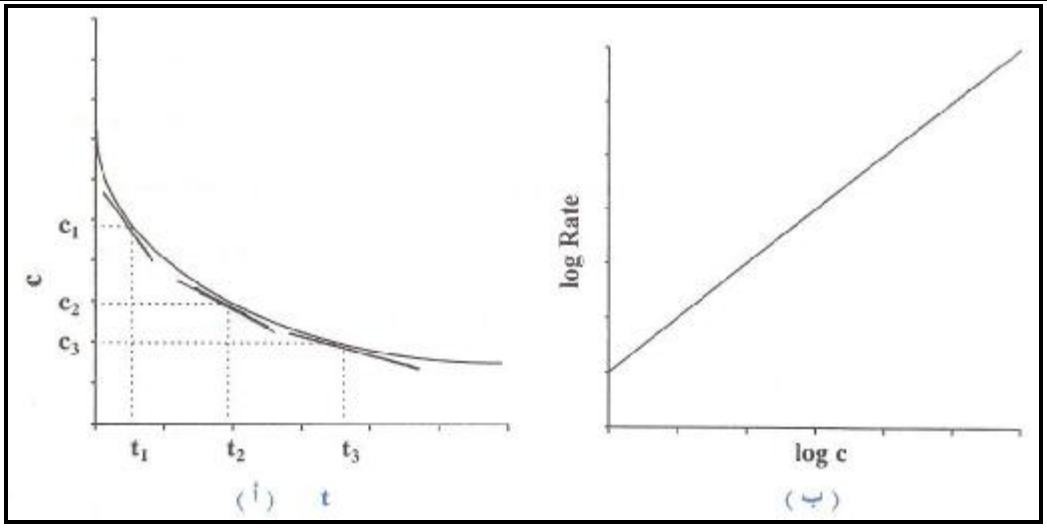
PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ب) طريقة سرعة التفاعل اللحظية

## (Instantaneous Rate Method)

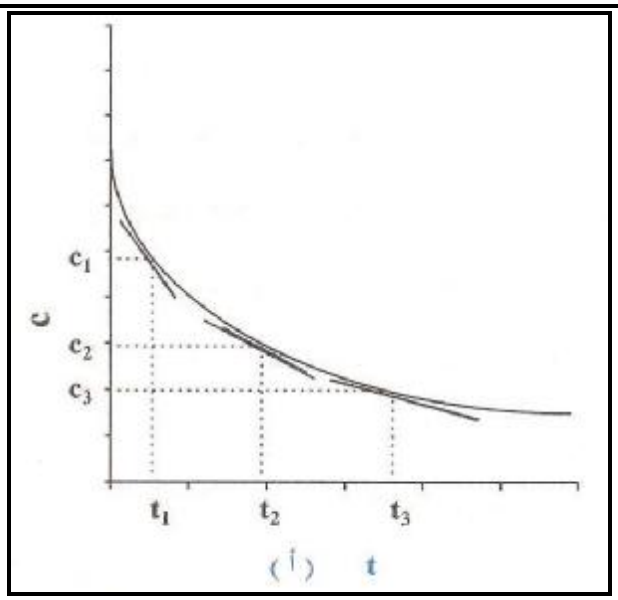
في هذه الطريقة يقاس تغير التراكيز مع الزمن باستخدام تركيز ابتدائي معين ومن المنحنى الناتج تقاس سرعة التفاعل عند أزمنة مختلفة وذلك بحساب ميل مماس المنحنى عند الزمن المطلوب كما في الشكل (٢-٤ أ)، (٢-٥).

**وبرسم لوغاريتمات السرعات اللحظية** (log rate) مع لوغاريتمات التركيز المقابلة **(log c)** لها في الشكل (٢-٤ ب) والشكل (٢-٦) ينتج عن ذلك خط مستقيم ميله رتبة التفاعل والتي رمزنا لها بالرمز **($n_t$)** وتسمى الرتبة بدلالة الزمن.

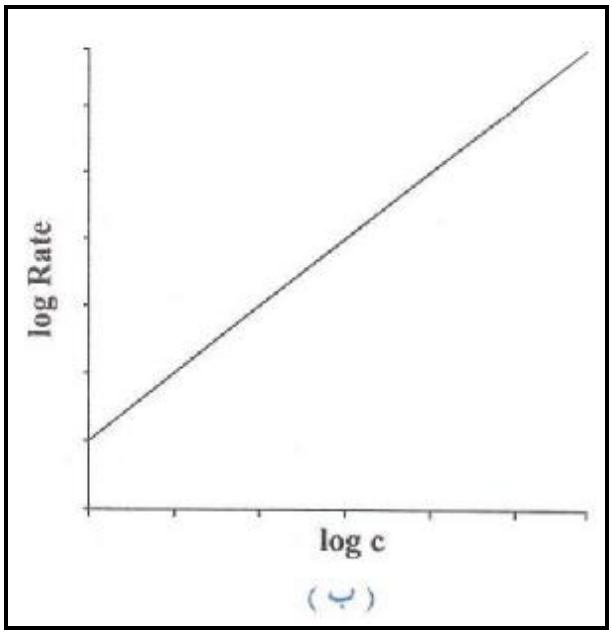



**شكل (٢-٤)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com




**شكل (٢-٥) :** منحنى تغير التركيز **(c)** مع الزمن **(t)** عند تركيز ابتدائي معين، ميل المنحنى عند **($t_1$, $t_2$, $t_3$)** لإيجاد سرعة التفاعل عند تراكيز مختلفة **($C_1$, $C_2$, $C_3$)**.




**شكل (٢-٦) :** لوغاريتم سرعة التفاعل ضد لوغاريتم التراكيز **($C_1$, $C_2$, $C_3$,...)** وميل الخط المستقيم يمثل رتبة التفاعل.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويعتبر التفاعل بسيطاً إذا تساوت قيم **($n_c$)** و**($n_t$)** ولكن قد لا تكون القيم متساوية دائماً وهناك احتمالين :

**الاحتمال الأول** : $(n_c < n_t)$

ويكون هذا الاحتمال وارداً حينما تتناقص سرعة التفاعل مع الزمن بشكل أكبر مما لو كانت الرتبة الحقيقية للتفاعل سائدة وهذا راجع الى تكوين مركب وسطي **(intermediate)** يعمل كمثبط للتفاعل **(inhibitor)**.

**الاحتمال الثاني ($n_c > n_t$)**

ويكون هذا الاحتمال وارداً حينما يكون تناقص سرعة التفاعل مع الزمن أقل مما هو في الحالة الأولى إذا كانت الرتبة الحقيقية سائدة وهذا راجع الى أن بعض النواتج قد تنشط سرعة التفاعل في عملية تسمى الحفز الذاتي **(auto-catalysis)**.

**س) قارن بين طريقتي سرعة التفاعل اللحظية وسرعة التفاعل الابتدائي.**

وبما أن قياس السرعات الإبتدائية ليست من السهولة بمكان، فإنه من **الأفضل تكامل معادلة السرعة**. فمعادلة السرعة التكاملية تعطي

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

العلاقة بين ثابت السرعة وسرعة التغير الكيميائي لأي تفاعل، وتعتمد صورة المعادلة التكاملية على رتبة التفاعل.

## ٢- طريقة التكامل (Integration Method)

تقتضي هذه الطريقة على التعبير عن قوانين السرعة بصيغتها التكاملية على أساس الصيغة التفاضلية.

## ملخص الطريقة التكاملية

تتلخص هذه الطريقة باختيار قانون السرعة الذي نعتقد أنه مناسب للتفاعل **ثم تحول الصيغة التفاضلية الى الصيغة التكاملية المناسبة** التي تعطي خطاً مستقيماً ميله دائماً يساوي ثابت السرعة **(k)** لذا قد نجرب عدة قوانين قبل أن نحصل على القانون المناسب.

وسوف نتطرق الى إجراء التكامل لبعض قوانين سرعة التفاعلات البسيطة والتي تكون فيها رتبة التفاعل تساوي صفراً – واحداً – اثنين – ثلاثة مع توضيح الغاية من ذلك، وسوف نناقش ذلك على أساس ما يلي ما لم ينص على غير ذلك :

- أن التفاعل يحدث عند درجة حرارة ثابتة، وبثبات درجة الحرارة يكون ثابت سرعة التفاعل **(k)** ثابتاً.
- يجرى التفاعل عند حجم ثابت أي في نظام ساكن.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

- أن التفاعل غير عكسي بمعنى أن التفاعل لا يحدث في الإتجاه المعاكس، وهذا يتحقق فقط إذا كان ثابت التوازن كبيراً جداً، أو أن يدرس التفاعل بالإعتماد فقط على سرعة التفاعل الإبتدائية فقط.
- رتبة التفاعل تساوي الجزيئية.
- جميع التفاعلات متجانسة، وتجرى عند درجة حرارة ثابتة.

## ١) تفاعلات الرتبة صفر (Zero Order Reactions)

## المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات ذات الرتبة صفر (Zero Order)

## تعريف تفاعلات الرتبة صفر

**تفاعلات الرتبة صفر هي التفاعلات التي لا تتأثر فيها سرعة التفاعل بالتغير في تركيز أي من المواد الداخلة في التفاعل** (المشتركة في التفاعل) لأن المعدل (سرعة التفاعل) يتحدد ببعض العوامل الأخرى غير التركيز مثل :

- كمية الضوء الممتص في حالة التفاعلات الكيمياء الضوئية **(photochemical reactions)**.
- أو كمية الحافز في التفاعلات المحفزة **(catalytic reactions)**.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

- أو مساحة سطح وعدد النقاط النشطة في التفاعلات غير المتجانسة.

## مواصفات سرعة التفاعلات ذات الرتبة صفر

**يفهم مما سبق بأن سرعة التفاعل في هذا النوع من التفاعلات :**

- عبارة عن كمية ثابتة لا تتغير مع الزمن.
- لا تعتمد على تركيز المادة أو المواد المتفاعلة مهما كان التركيز.
- رتبة التفاعل لا تساوي الجزيئية.

وهذا النوع من التفاعلات غير شائع ويحدث عادة في التفاعلات الغير متجانسة.

## أمثلة للتفاعلات ذات الرتبة صفر في التفاعلات الغير متجانسة

- تفكك الأمونيا عند درجات حرارة مرتفعة بوجود معدن المولبدنيوم **(Mo)** كعامل حافز :

$$2NH_3 \xrightarrow{Mo} N_2 + 3H_2$$

- تحلل يوديد الهيدروجين **(HI)** على سطح كل من الذهب والموليبدنيوم :

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح العامل الحافز والذي يحدث عليه التفاعل يتغطى تماماً بالجزيئات المتفاعلة، وعلى هذا فإن الزيادة في ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أي تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح، أي أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر.

## أمثلة للتفاعلات ذات الرتبة صفر في التفاعلات متجانسة

وقد تحدث هذه الرتبة في التفاعلات المتجانسة أيضاً مثل تفاعل أيدنة الأسيتون في وسط حمضي عند تركيز عال :

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# قانون سرعة التفاعل للرتبة صفر

إذا كان لدينا تفاعل من الرتبة صفر :

$$A \longrightarrow products$$

وكان تركيز المادة المتفاعلة الإبتدائي يساوي **$([A]_0 = a)$** قبل بدء التفاعل، وتركيز المواد الناتجة يساوي صفراً، ولو افترضنا أن تركيز المادة المتفاعلة يساوي بعد زمن معين **$([A] = c)$** وتركيز المادة الناتجة يساوي **(x)** وهو يساوي التركيز المستهلك من المادة **(A)**، وبالتالي فإن ما تبقى من تركيز المادة المتفاعلة يكون **$(c = a - x)$**.

وبالإعتماد على ما سبق يكون قانون سرعة التفاعل بدلالة تركيز المادة المتفاعلة كما يلي :

$$-\frac{dc}{dt} = k\, c^0 = k$$

وبدلالة تركيز المادة الناتجة كما يلي :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^0 = k$$

**<u>ويمكن مكاملة المعادلة</u>** $\left(-\frac{dc}{dt} = k\, c^0 = k\right)$ **بين $(c = a)$ عندما $(t = 0)$ و $(c = c)$ عندما $(t = t)$ كما يلي :**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$-\frac{dc}{dt} = k\, c^0 = k$$

$$-\int_a^c dc = \int_0^t k\, dt$$

$$-(c - a) = kt$$

$$\Rightarrow (a - c) = kt$$

ومنها فإن :

$$k = \frac{(a - c)}{t}$$

ويمكن كتابة المعادلة $[(a - c) = kt]$ كما يلي :

$$(a - c) = kt$$

$$c = - kt + a$$

وتبين المعادلة :

$$c = - kt + a$$

أن تركيز المادة المتبقي في التفاعلات من الرتبة صفر يتغير مع الزمن حسب علاقة خطية، فعند رسم العلاقة بين (c) مقابل (t) نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (- k) ويقطع محور الصادات بمقدار (a).

ويمكن إيجاد علاقة أخرى توضح العلاقة بين تركيز المادة الناتجة مع الزمن وذلك إما مباشرة بالتعويض عن قيمة $(c = a - x)$ في المعادلة $(c = - kt + a)$، أو بمكاملة المعادلة $\left(\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^0 = k\right)$ عند

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$(x = 0)$ عند الزمن $(t = 0)$، وتركيز المادة $(x = x)$ عند الزمن $(t = t)$ كما يلي :

$$\text{rate} = \text{constant}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^0$$

باعتبار أن **(x)** تساوي تركيز النواتج عند التفاعل، فإذا كاملنا العلاقة $\left(t = 0 \longrightarrow t_x\right)$ :

$$\int_0^x dx = \int_0^t k dt$$

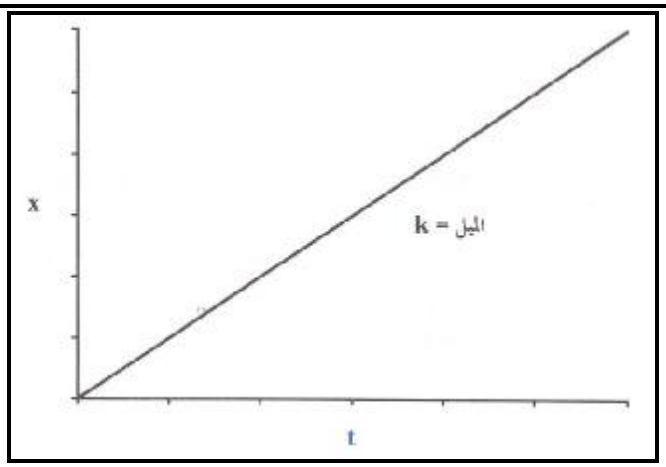
$$\int_0^x dx = k\int_0^t dt$$

وعند **(t = 0)** فإن **(x = 0)** أيضاً، وعليه فإن العلاقة $\left(\int_0^x dx = k\int_0^t dt\right)$ تصبح

$$x = k\,t$$

والمعادلة $(x = k\,t)$ تبين أن **(x)** تتناسب طردياً مع الزمن **(t)**، وعند رسم العلاقة بين تركيز المادة الناتجة **(x)** مع الزمن **(t)** يعطي خطاً مستقيماً يمر بنقطة الأصل ميله يساوي **(k)**، كما في الشكل (٢-٧).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com




**شكل (٢-٧) :** العلاقة البيانية بين التركيز والزمن في تفاعل من الرتبة صفر

وتجدر الإشارة هنا الى أن قيمة ثابت سرعة التفاعل **(k)** المحسوب عن طريق المعادلة $(c = - kt + a)$ أو المعادلة $(x = k\,t)$ يمكن أن تكون تلك القيمة تابعة لشدة الضوء **(intensity of light)** أو تركيز الحافز.

ومن المعادلة $(x = k\,t)$ فإن :

$$k = \frac{x}{t}$$

ونلاحظ من العلاقة $\left(k = \frac{x}{t}\right)$ أن وحدات **k** تساوي :

$(L^{-1}\ mol\ s^{-1})$ أو **$(dm^{-3}\ mol\ s^{-1})$**.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**ملحوظة** :

بعض المراجع العلمية تعبر عن التركيز الإبتدائي $[A]_o$ والتركيز عند زمن **(t)** بـ **[A]**.

وبالتالي فإن :

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

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة فإن :

$$-d[A] = kdt$$

وبتكاملها بين النهايتين $t_0$ و t :

$$-\int_{A_0}^{A} d[A] = k\int_{t=0}^{t} dt$$

$$-[A]_{A_0}^{A} = [t]_{t=0}^{t}$$

$$[A]_0 - [A] = kt$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 - kt$$

والعلاقة $([A]=[A]_0 - kt)$ هي علاقة خط مستقيم وبترتيبها لتصبح على الصورة $(y = ax + b)$ فإن :

$$[A] = [A]_0 - kt$$

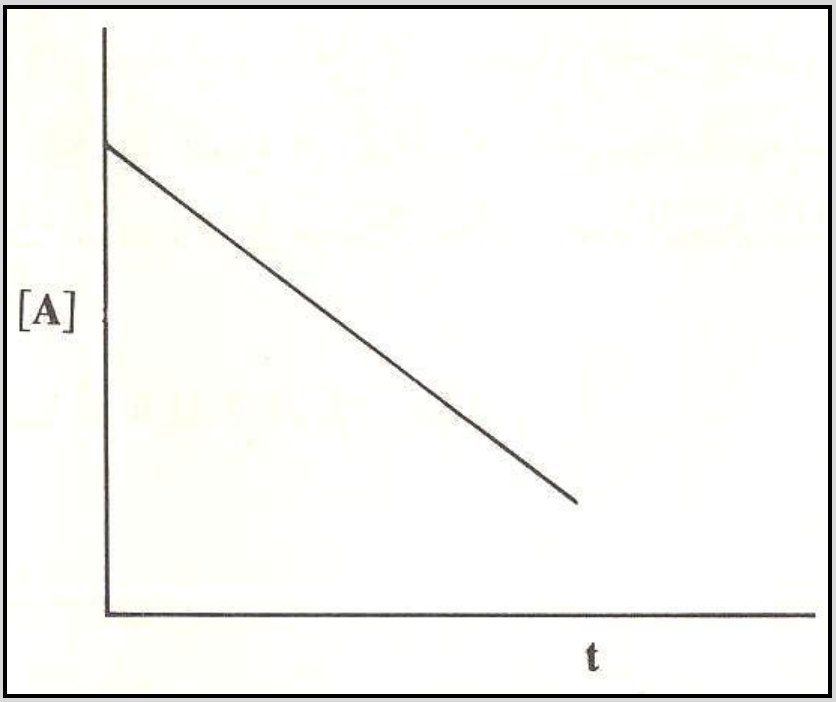
$$\Rightarrow [A] = -kt + [A]_0$$

وعند رسم هذه العلاقة بتمثيل [A] على محور الصادات مقابل الزمن (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم شكل

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

(٢-٨) والذي ميله يساوي (k -)، والجزء المقطوع من محور الصادات يمثل التركيز ($[A]_0$).

وفي هذه الحالة يمكن أن يدخل في قيمة الثابت k ثوابت أخرى مقابلة لشدة الضوء أو كمية الحافز.




**شكل (٢-٨) :** تغير تركيز (A) بدلالة الزمن

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# فترة نصف العمر $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$ لتفاعل الرتبة صفر :

# Half life period of a zero order reaction

## تعريف فترة نصف العمر

يمكن تعريف فترة نصف العمر (وهو شائع في الكيمياء الإشعاعية) بأنه الزمن اللازم لتفاعل (أو تفكك) نصف كمية المادة الداخلة في التفاعل (نصف تركيز المادة المتفاعلة) ويأخذ الرمز $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$.

## حساب قيمة فترة نصف العمر

ويمكن حساب قيمته بسهولة إذا ما عوضنا عن **[A]** وهو التركيز **( a – x)** عند زمن **(t)** بالقيمة $\left(\frac{[A]_o}{2}\right)$ (والتي يمكن كتابتها على الصورة $\left(\frac{a}{2}\right)$) في المعادلة التكاملية للرتبة صفر $([A]_0 - [A] = kt)$، أي أن :

$$[A]_0 - [A] = kt$$

$$[A]_0 - \frac{[A]_0}{2} = k\, t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2[A]_0 - [A]_0}{2} = k\, t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{[A]_0}{2} = k\, t_{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2\,k}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويمكن كتابة نفس المعادلات عند كتابة المعادلة التكاملية للرتبة صفر على الصورة $(x = k\,t)$ حيث $(x = [A]_0 - [A] = a - c)$ :

$$x = kt$$

$$a - c = kt$$

$$a - \frac{a}{2} = k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2\,a - a}{2} = k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{a}{2} = k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2\,k}$$

**العلاقة بين فترة نصف العمر وتركيز المادة المتفاعلة لتفاعلات الرتبة صفر**

يمكن حساب فترة نصف العمر (عمر نصف التفاعل) إذا كان التركيز الإبتدائي للمادة المتفاعلة وثابت سرعة التفاعل معروفين.

وتوضح المعادلة $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2\,k}\right)$ **أن فترة نصف العمر للتفاعل من الرتبة صفر يتناسب طرداً مع التركيز الإبتدائي للمادة المتفاعلة.**

## مثال للتفاعل الرتبة صفر

من أمثلة التفاعلات التي تتبع هذا النوع من الرتب (الرتبة صفر) :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

تفاعل اليود **($I_2$)** مع الأسيتون **($CH_3COCH_3$)** بوجود وسط حامضي على أن يكون تركيز الحامض أعلى بكثير من تركيز اليود.

- تفكك مركب الفوسفين **($PH_3$)** على سطح معدن التنغستن **(w)** عند الضغوط العالية.

## مثال (٢-١)

من البيانات التالية، بين أن التفاعل من الرتبة صفر، ثم احسب المعدل وثابت معدل التفاعل :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Time (min.) | 0.000 | 10.0 | 20.0 |
| Concentration (mol $dm^{-3}$) | 0.035 | 0.027 | 0.019 |

## الحل

في تفاعلات الرتبة صفر يتغير تركيز المواد المتفاعلة بصورة خطية، أي أن معدل التفاعل لا يتناقص مع الزمن.

$$[A]_0 - [A] = kt$$

وفعلاً نلاحظ من البيانات السابقة أن الفرق في التركيز بين لحظة الزمن **(0.000)** و **(10.0 min.)** هو **(0.008)** مولار، وبين الزمن **(10.0)** و **(20.0)** دقيقة هو كذلك **(0.008)** مولار أي أن التفاعل من الرتبة صفر.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويمكن التأكد من أن التفاعل من الرتبة صفر بحساب قيمة ثابت معدل التفاعل **(k)** عند أزمنة مختلفة بالتعويض في العلاقة :

$$[A]_0 - [A] = kt$$

$$\Rightarrow k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$$

| $[A]_0 = 0.035$ mol dm$^{-3}$ | | |
|---|---|---|
| Time (min.) | 10.0 | 20.0 |
| [A] (mol dm$^{-3}$) | 0.027 | 0.019 |
| $k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$ | $k = \frac{0.035 - 0.027}{10} = 0.0008$ | $k = \frac{0.035 - 0.019}{20} = 0.0008$ |

ونلاحظ من الجدول أننا حصلنا على قيمة ثابتة :

لـ ($k = 0.0008$ mol dm$^{-3}$ min$^{-1}$) عند عوضنا في قانون الرتبة صفر $\left(k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}\right)$ مما يدل على أن التفاعل صقري الرتبة.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## تفاعلات الرتبة الأولى (First Order Reactions)

## ٢) المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات أحادية الرتبة (First Order)

يعتبر هذا النوع من التفاعلات شائعاً ، كما يعتبر قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى من القوانين الشائعة في الحركية الكيميائية، ويحدث غالباً حينما يكون المذيب المستخدم أحد المتفاعلات.

## شيوع الرتبة الأولى

تكثر هذه الرتبة في التفاعلات الغازية وتفاعلات تفكك المواد المشعة ويمكن حدوثها في المحاليل السائلة.

## أمثلة تفاعلات الرتبة الأولى :

- **تفكك غاز أكسيد النيتروجين الخماسي:**

$$2N_2O_5 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$$

- **التحلل الحراري للآزوميثان :**

$$CH_3N{=}NCH_3 \longrightarrow N_2 + C_2H_6$$

- **التحلل الحراري للآزوأيزوبروبان :**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$(CH_3)_2CHN{=}NCH(CH_3)_2 \longrightarrow N_2 + C_6H_{14}$$

- **التكسير (التحطم) الحراري لكلوريد الكبروتيل (كلوريد السلفونيل) :**

$$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$$

- **التكسير الحراري لرباعي فوق أكسيد البيوتيل :**

$$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow 2CH_3COCH_3 + C_2H_6$$

- **تفكك البروم :**

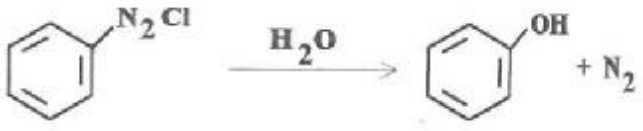
$$Br_2 \longrightarrow 2Br$$

$$Ra \longrightarrow Rn + \alpha$$

- **تحلل الأحماض العضوية على سطح من عامل حافز كالبلاتين، مثل تحلل حمض الفورميك (حمض النمل) :**

$$HCOOH \xrightarrow{Pt} CO + H_2O$$

- **تفكك بعض أملاح الديازونيوم في الماء مثل تحلل كلوريد بنزين الديازونيوم :**




$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl + N_2$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

- **تحلل خلات الميثيل (الإستر) في محلول مائي والذي يكون بطيئاً جداً :**

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3OH$$

ويمكن زيادة السرعة باستعمال عامل مساعد وهو الحامض حيث يبقى تركيزه ثابتاً في التفاعل. ووجود الماء في هذا التفاعل يكون في حالة زيادة عن الكمية اللازمة وإن تركيزه يبقى ثابتاً تقريباً أثناء التفاعل، وبالتالي فإن سرعة التفاعل تحسب من تركيز الخلات فقط وبالتالي فإن التفاعل يعتبر من الرتبة الأولى. وهذا التفاعل يدعى بالتفاعل الكاذب (pseudo reaction) وسيتم التنويه عنه لا حقاً.

- **تحلل سكر القصب :**

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

- **التكسير الحراري لثلاثي نيتروحمض البنزويك :**

$$C_6H_2(NO_2)_3COOH \longrightarrow 3C_6H_3(NO_2)_3 + CO_2$$

- **تكسير فوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيون اليود :**

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

- **تكسير ثنائي أسيتون الكحول في وجود حفاز قاعدي :**

$$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 \longrightarrow 2CH_3COCH_3$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# قانون سرعة التفاعلات ذات الرتبة الأولى

تكون تفاعلات الرتبة الأولى على الشكل التالي :

$$A \longrightarrow \text{products}\ (\text{نـــواتج})$$

فإذا اعتبرنا أن التركيز الابتدائي لـ **(A)** هو **(a)** أي **([A] = a)** و **(x)** هو تركيز النواتج **([products] = x)** وهي تعبر عن النقص في تركيز **(A)** عند زمن قدره **(t)** ويكون مقدار ما يتبقى من تركيز المادة **(A)** يساوي **([A] = c = a – x)**. وعليه يكون تركيز **(A)** عند زمن قدره **(t)** هو **(a - x)**.

**<u>بناءً على ذلك تكون سرعة التفاعل بدلالة تركيز المادة المتفاعلة كما يلي:</u>**

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dc}{dt} = k\,c$$

**<u>ويمكن الحصول على سرعة التفاعل بدلالة تركيز المادة الناتجة</u>**

بالتعويض عن المقدار **([A] = c = (a – x)** في المعادلة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dc}{dt} = k\,c\right)$، ويصبح قانون السرعة بصيغته التفاضلية :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k\,(a-x)$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k\,(a-x)$$

$$\Rightarrow -\frac{da}{dt} + \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

وحيث أن **(a)** مقدار ثابت فإن : $\left(\frac{da}{dt} = 0\right)$ وبالتعويض عن ذلك في المعادلة $\left(-\frac{da}{dt} + \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\right)$ نحصل على :

$$-\frac{da}{dt} + \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

$$0 + \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

وتكتب المعادلة التفاضلية للسرعة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = k[A]\right)$ أو $\left(-\frac{d(a-x)}{dt} = k\,(a-x)\right)$ في الصورة التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

وهذه المعادلة هي معادلة سرعة التفاعل من الرتبة الأولى بدلالة التركيز **(a)** للمادة المتفاعلة، والتركيز **(x)** المستهلك من المادة

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

المتفاعلة، وهو يساوي تركيز المادة الناتجة، وأن **(a – x)** هو تركيز المادة المتفاعلة عند الزمن **(t)**.

وبترتيب العلاقة بدليل **(x)** نحصل على :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)$$

$$\frac{dx}{(a - x)} = kdt$$

فإذا كاملنا العلاقة $\left(\frac{dx}{(a - x)} = kdt\right)$ بين $(t = 0 \longrightarrow t_x)$ :

$$\int_{x_o}^{x_t} \frac{dx}{(a - x)} = k\int_{0}^{t_x} dt$$

تنتج العلاقة التالية :

$$-\ln(a - x) = kt + I$$

حيث **I** = ثابت التكامل **(constant)**.

وعند زمن قدره **(t = 0)** تكون **(x = 0)** وبالتالي فإن قيمة الثابت **(I)** تصبح :

$$-\ln(a - x) = kt + I$$

$$-\ln(a - 0) = k\,(0) + I$$

$$-\ln a = I$$

$$\Rightarrow\ I = -\ln a$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبالتعويض عن قيمة **(I)** بـ $(I = - \ln a)$ في العلاقة $(-\ln(a - x) = kt + I)$ نحصل على :

$$- \ln (a - x) = kt + (- \ln a)$$
$$\Rightarrow - \ln (a - x) = kt \ - \ln a$$

أو

$$\ln (a - x) = - kt + \ln a$$

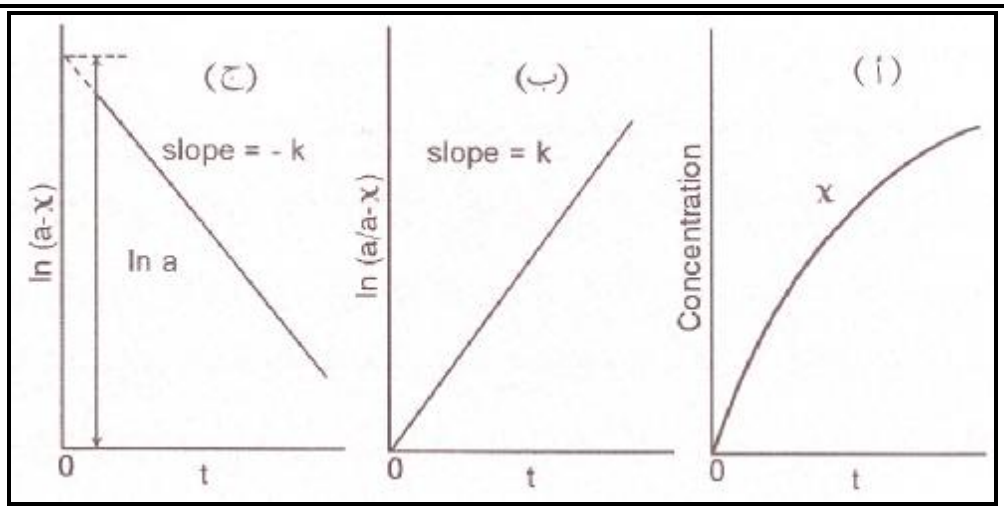
وبترتيب العلاقة $(- \ln (a - x) = kt - \ln a)$ نحصل على :

$$- \ln (a - x) = kt - \ln a$$
$$- \ln (a - x) + \ln a = kt$$
$$\ln a \ - \ln (a - x) = kt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

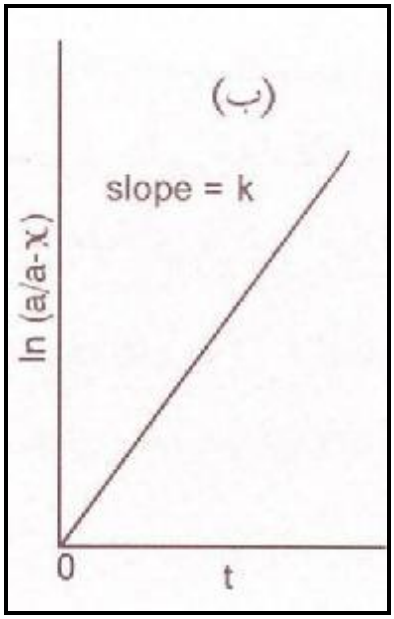
وعند رسم العلاقة بين **ln(a/a-x)** والزمن **(t)** حسب المعادلة $\left( \ln \frac{a}{(a - x)} = kt \right)$ نحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل ميله يساوي **(k)**، كما في الشكل (٢-٩ ب) والشكل (٢-١٠).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com




شكل (٢ - ٩) :

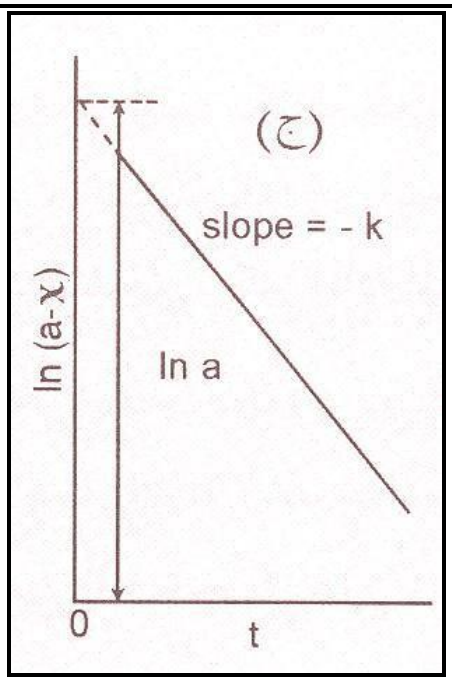
أ) تغير تركيز المادة الناتجة مع الزمن. (ب) و (ج) : العلاقات الخطية للتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة الناتجة.




**شكل (٢-١٠) :** العلاقة الخطية للمعادلة $\left( \ln \frac{a}{(a-x)} = kt \right)$ لتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة الناتجة.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وعند رسم العلاقة $(\ln (a - x) = - kt + \ln a)$ بين **(ln (a – x)** والزمن **(t)** نحصل على خط مستقيم ميله يساوي **(- k)** ويقطع محور الصادات بالمقدار **(lna)** كما في الشكل (٢-٩ ج) والشكل (٢-١١).




**شكل (٢-١١) :** العلاقة الخطية للمعادلة $(\ln (a - x) = - kt + \ln a)$ لتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة الناتجة.

ويمكن الحصول على نفس العلاقة إذا استخدمنا $(\ln (a - x) = - kt + \ln a)$ حيث :

$$\ln (a - x) = - kt + \ln a$$

$$\ln (a - x) - \ln a = - kt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{(a - x)}{\ln a} = - kt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

لكننا في الغالب نستخدم الصورة الرياضية $\left( \ln \frac{a}{(a - x)} = kt \right)$ بدلاً من $\left( \ln \frac{(a - x)}{\ln a} = - kt \right)$ وهما يمثلان العلاقة نفسها.

ومنها يمكن حساب ثابت السرعة **(k)** :

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{a}{a - x} \right)$$

## وحدات ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الأولى

من العلاقة $\left( k = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{a}{a - x} \right) \right)$ نلاحظ أن وحدات ثابت السرعة **(k)** يساوي مقلوب الزمن **($s^{-1}$)** ويمكن إيجاد قيمته بيانياً عن طريق تمثيل أحد العلاقتين : $\left( \ln (a - x) = - kt + \ln a \right)$ أو $\left( \ln \frac{a}{(a - x)} = kt \right)$.

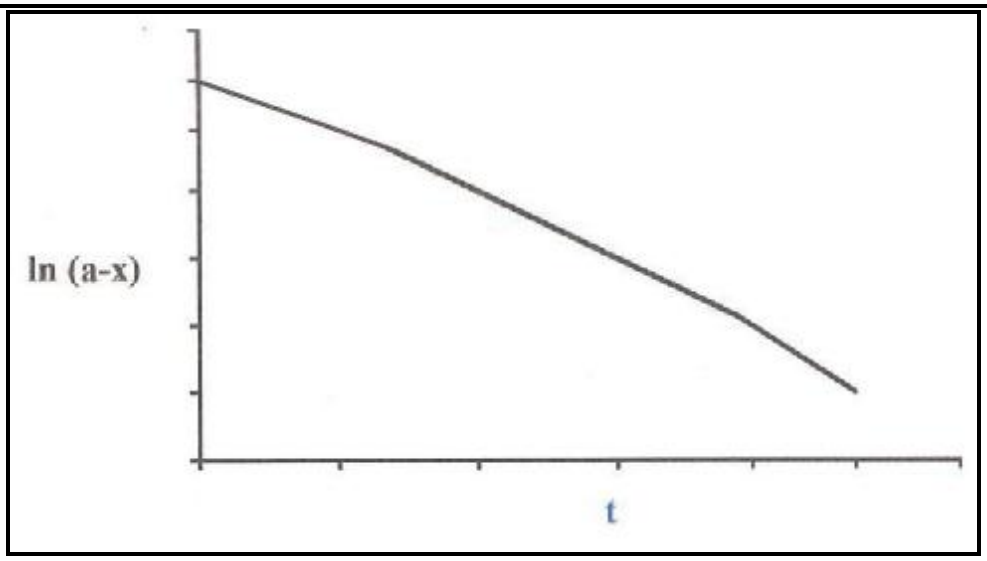
PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# إيجاد الثابت (k) لتفاعلات الرتبة الأولى بيانياً

## أولاً : إيجاد الثابت (k) عن طريق رسم العلاقة

$$\left(\ln (a - x) = - kt + \ln a\right)$$ :

يمكن تمثيل قيمة **ln(a – x)** مع الزمن **(t)** حيث نحصل على خط مستقيم ميله يساوي **(- k)** وتقاطع الخط المستقيم مع محور الصادات يساوي **(ln a)** حسب الشكل (٢-١٢).

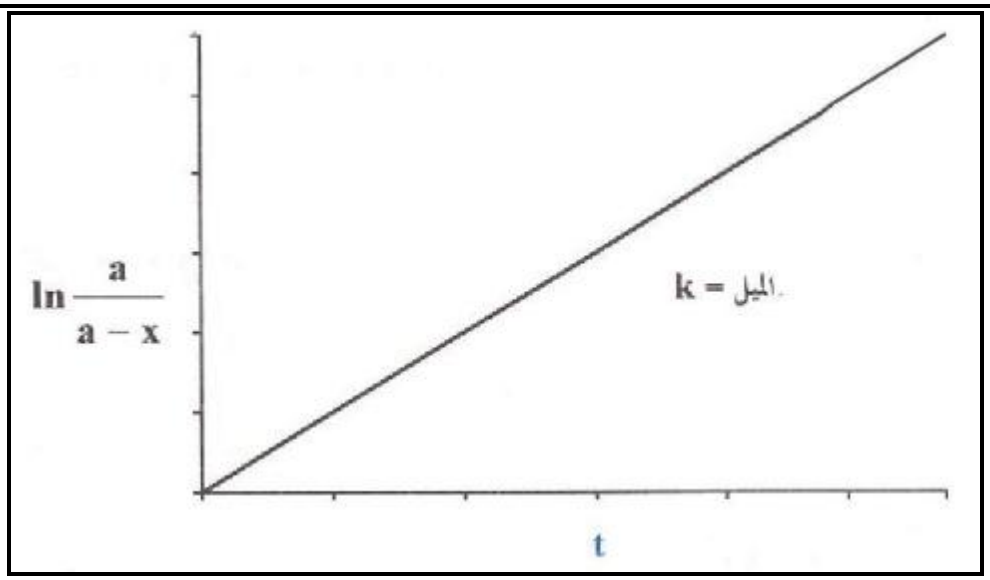



**شكل (٢-١٢) :** العلاقة بين **ln(a – x)** مع الزمن **(t)** لتفاعل من الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ثانياً : إيجاد الثابت (k)عن طريق رسم العلاقة $\left(\ln \frac{a}{(a-x)} = kt\right)$

فيمكن رسم تغير $\left(\ln \frac{a}{(a-x)}\right)$ مع الزمن **(t)** حيث نحصل على خط مستقيم ميله **(k)** ويمر بنقطة الأصل، كما في الشكل (٢-١٣).




**شكل (٢-١٣) :** العلاقة بين $\left(\ln \frac{a}{a-x}\right)$ مع الزمن لتفاعل من الرتبة الأولى.

## أهمية الرسم البياني في إثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى

إن الرسم البياني السابق للعلاقة $(\ln (a-x) = -kt + \ln a)$ أو للعلاقة $\left(\ln \frac{a}{(a-x)} = kt\right)$ ، واستقامة الخط الناتج فيها هي الفيصل لإثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الطريقة الحسابية لإثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى

هناك طريقة حسابية لإثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى وذلك عن طريق حساب **(k)** عند أزمنة مختلفة بتطبيق العلاقة :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

وباستخدام اللوغاريتم العشري (اللوغاريتم للأساس **10**) (اللوغاريتم الطبيعي) نحصل على :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left( \frac{a}{a - x} \right)$$

وبحساب قيمة الثابت **(k)** لعدة قيم من الزمن **(t)** ، **فإذا كان الناتج دائماً متساو** (مع الأخذ بالاعتبار نسبة الخطأ في التجربة) **فهذا يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى، أما إذا حصل العكس فهذا يعني أن نجرب الحساب عن طريق رتبة أخرى.**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مزيد من القراءة لقوانين تفاعلات الرتبة الأولى

١) يمكن الحصول على قانون الرتبة الأولى بمكاملة المعادلة $\left(-\frac{dc}{dt} = k\,c\right)$ :

$$-\frac{dc}{dt} = k\,c$$

$$-\frac{dc}{c} = kdt$$

وبمكاملة المعادلة $\left(-\frac{dc}{c} = kdt\right)$ بين **(c = a)** عند **(t = 0)** و **(c = c)** عند **(t = t)** كما يلي :

$$-\frac{dc}{c} = kdt$$

$$-\int_a^c \frac{dc}{c} = \int_0^t kdt$$

$$-\int_a^c \frac{dc}{c} = k\int_0^t dt$$

وحيث إن تكامل $(dc/c = \ln c)$ فإن :

$$-\int_a^c \frac{dc}{c} = k\int_0^t dt$$

$$\ln\frac{c}{a} = -\,kt$$

وبتطبيق قواعد اللوغاريتمات على المعادلة السابقة نحصل على :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\ln \frac{c}{a} = - kt$$

$$\ln c - \ln a = - kt$$

$$\ln c = \ln a - kt$$

$$\Rightarrow c = a\, e^{- kt}$$

والمعادلة $\left( \ln \frac{c}{a} = - kt \right)$ يمكن كتابتها بأحد الصورتين التاليتين :

$$\ln \frac{c}{a} = - kt$$

$$\ln \frac{a}{c} = k\, t$$

والمعادلة $\left( \ln \frac{a}{c} = k\, t \right)$ يمكن أن تكتب على صورة معادلة خط مستقيم :

$$\ln \frac{a}{c} = k\, t$$

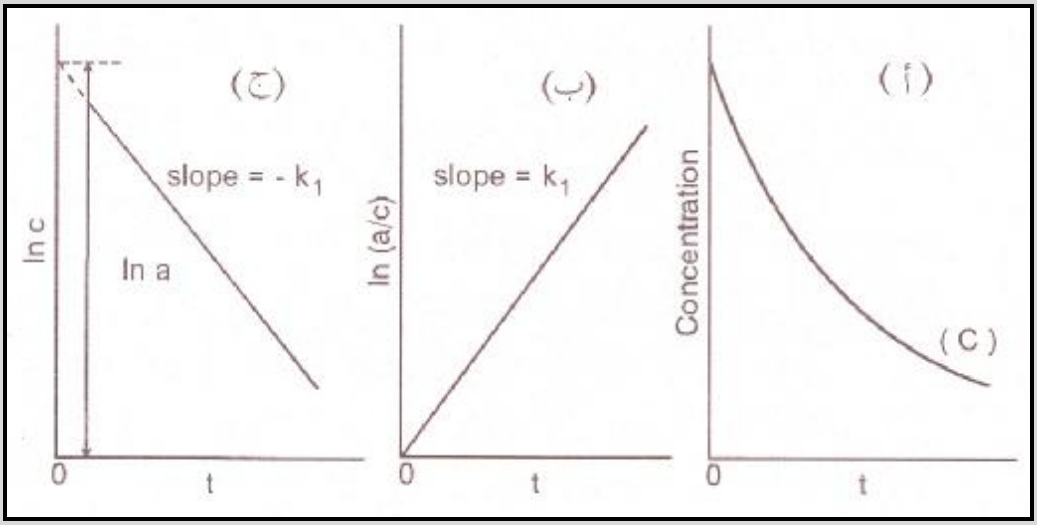
$$\ln a - \ln c = kt$$

$$\Rightarrow \ln c = - kt + \ln a$$

**<u>وعند رسم العلاقة حسب المعادلة</u>** $\left( \ln \frac{a}{c} = k\, t \right)$ **بين ln(a/c)** والزمن **(t)** نحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل وميله يساوي **(k)** كما في الشكل (٢-١٤ ب).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**أما رسم العلاقة حسب المعادلة** $(\ln c = - kt + \ln a)$ بين **(ln c)** والزمن **(t)** فإننا نحصل على خط مستقيم ميله يساوي **(- k)** ويقطع محور الصادات بمقدار **(ln a)** كما في الشكل (٢- ١٤ ج).




**شكل (٢-١٤) :**

**أ)** تغير تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن.

**ب)** العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\ln \frac{a}{c} = k\,t\right)$ لتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة المتفاعلة.

**ج)** العلاقة الخطية للمعادلة $(\ln c = - kt + \ln a)$ لتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة المتفاعلة

وتجدر الإشارة هنا الى أن أي تفاعل يحقق المعادلة $\left(\ln \frac{a}{c} = k\,t\right)$ أو المعادلة $(\ln c = - kt + \ln a)$ يعتبر من الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**٢) يمكن إجراء التكامل باستخدام التراكيز [A] ,$[A]_0$ كما يلي :**

إذا فرضنا التفاعل الرمزي التالي من الرتبة الأولى :

$$A \longrightarrow B$$

فإن معدل سرعة التفاعل :

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

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

وبتكامل المعادلة السابقة $\left(-\frac{d[A]}{[A]} = kdt\right)$ بين **$(t_1)$** و **$(t_2)$** :

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

$$-\int_{A_1}^{A_2}\frac{d[A]}{[A]} = k\int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$-\left(\ln[A]\right)_{A_1}^{A_2} = k\left(t\right)_{t_1}^{t_2}$$

$$-\left(\ln[A]_2 - \ln[A]_1\right) = k\left(t_2 - t_1\right)$$

$$\ln[A]_1 - \ln[A]_2 = k\left(t_2 - t_1\right)$$

$$\ln\frac{[A]_1}{[A]_2} = k\left(t_2 - t_1\right)$$

وحيث أن **$(t_1 = 0)$** في بداية التفاعل فإن **$([A]_0 = [A]_1)$** وبذلك تصبح المعادلة $\left(\ln\frac{[A]_1}{[A]_2} = k\left(t_2 - t_1\right)\right)$ كالآتي :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\ln\frac{[A]_1}{[A]_2} = k(t_2 - t_1)$$

$$\ln\frac{[A]_0}{[A]} = k(t - 0)$$

$$\Rightarrow \ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

**كما يمكن كتابة المعادلة $\left(\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt\right)$ في الصورة الآتية :**

$$\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\ln[A]_0 - \ln[A] = kt$$

$$\Rightarrow \ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

**والتي يمكن كتابتها على الصورة :**

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

ويمكن كتابتها باستخدام اللوغاريتم العشري :

$$\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$2.303 \log\frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\frac{2.303}{2.303}\log\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2.303}$$

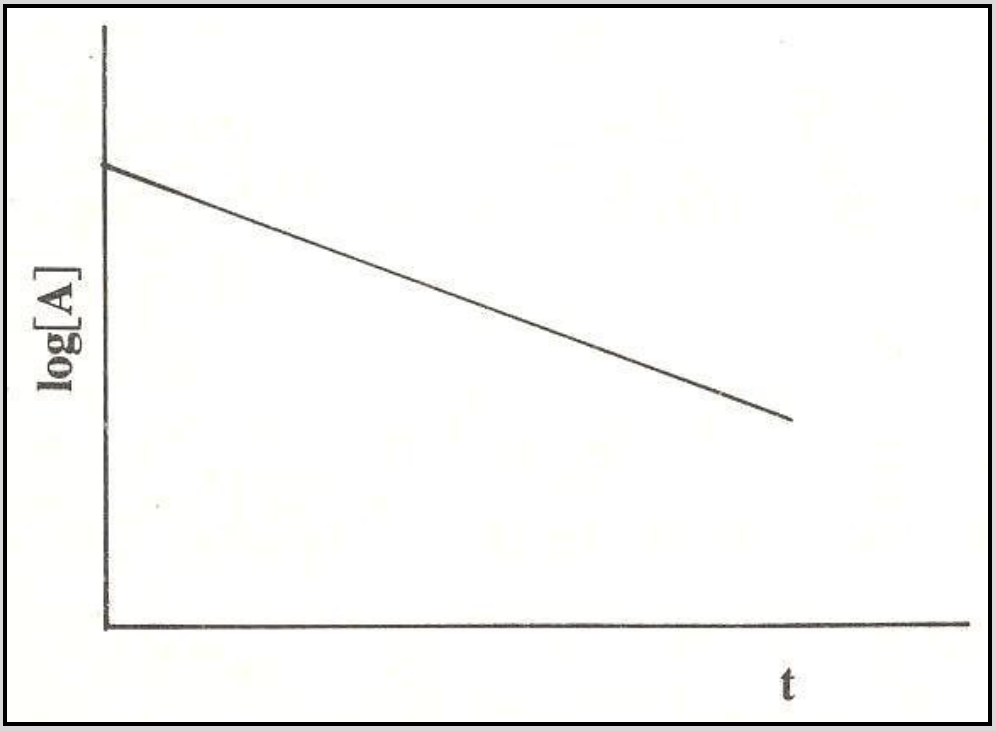
$$\log\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2.303}$$

$$\log[A]_0 - \log[A] = \frac{kt}{2.303}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\Rightarrow \log[A] = \frac{-kt}{2.303} + \log [A]_0$$

والعلاقة $\left( \log[A] = \frac{-kt}{2.303} + \log [A]_0 \right)$ هي علاقة خط مستقيم، فإذا رسم لوغاريتم التركيز $(\log[A])$ مقابل الزمن **(t)** فإنه ينتج عنها خط مستقيم ميله **(k/2.303 - )** وتقاطعه مع محور الصادات يساوي $(\log [A]_0)$ والشكل (٢-١٥) يوضح ذلك.




**شكل (٢-١٥) :** تغير لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات تحلل خامس أكسيد النيتروجين الى أكسجين ورابع أكسيد النيتروجين الذي يتحلل بدوره ليعطي ثاني أكسيد النيتروجين :

$$N_2O_5 \longrightarrow \underbrace{N_2O_4}_{\downarrow} + O_2$$
$$2NO_2$$

هذا عندما يكون الضغط مرتفعاً أما في حالة الضغط المنخفض فإن هذا التفاعل لا يتبع قانون الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# تفاعلات الرتبة الأولى في الطور الغازي

التفاعلات في الطور الغازي يمكن استبدال التراكيز فيها بضغط المادة الغازية المتفاعلة، فإذا كان لدينا تفاعل ما مثل :

$$A(g) \longrightarrow products$$

فإنه باستخدام معادلة الغاز المثالي :

$$P_A V = n_A RT$$

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$$

وبالتعويض عن **[A]** بالمقدار **$(P_A/RT)$** في المعادلة $\left( \ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \right)$ نحصل على :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\ln \frac{(P_A)_0}{(P_A)_t} = kt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ملحوظة

عنـدما نرمـز لتركيـز المـادة المتفاعلـة **($C_A$)** فـي التفاعـل :

$$\left(A \longrightarrow products\right)$$

يمكن إجراء التكامل للمعادلة $\left(-\frac{dC_A}{dt} = k\,C_A\right)$ لقيمتي تركيز **($x_1$)** و **($x_2$)** ولزمني **($t_1$)** و **($t_2$)** على التوالي لتتحول المعادلة الى الشكل التالي :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

$$-\frac{dC_A}{C_A} = kdt$$

$$k\int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \left(-\frac{dC_A}{C_A}\right)$$

$$k(t_2 - t_1) = -\ln\frac{C_{A2}}{C_{A1}}$$

$$k(t_2 - t_1) = \ln\frac{C_{A1}}{C_{A2}}$$

$$k(t_2 - t_1) = 2.303\log\frac{C_{A1}}{C_{A2}}$$

$$\Rightarrow k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)}\log\frac{C_{A1}}{C_{A2}}$$

ويمكن كتابة المعادلة $\left(k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)}\log\frac{C_{A1}}{C_{A2}}\right)$ على الصورة :

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)}\log\frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# طرق تعيين ثابت السرعة (k) في التفاعلات أحادية الرتبة

## ١) طريقة التعويض

يتم تعيين قيم **(a – x)** تجريبياً بإحدى الطرق المستخدمة وذلك عند مختلف الأزمنة **"t"** من خلال تجارب على الكيناتيكية. وهذه القيم يعوض بها في العلاقة $\left( k = \frac{2.303}{t} \log \left( \frac{a}{a - x} \right) \right)$ ومنها يمكن تعيين القيمة المتوسطة لثابت السرعة.

## ٢) الطريقة البيانية

من المعادلة $\left( k = \frac{2.303}{t} \log \left( \frac{a}{a - x} \right) \right)$ والتي يمكن ترتيبها على الصورة :

$$\log \left( \frac{a}{a - x} \right) = \frac{k}{2.303} t$$

وبتمثيل $\log \left( \frac{a}{a - x} \right)$ على محور الصادات والزمن **"t"** على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\left( \frac{k}{2.303} \right)$ إذا كان التفاعل المدروس أحادي الرتبة.

ويمكن كتابة العلاقة $\left( \log \left( \frac{a}{a - x} \right) = \frac{k}{2.303} t \right)$ على الصورة :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\log \left( \frac{a}{a - x} \right) = \frac{k}{2.303} t$$

$$\log a - \log (a - x) = \frac{k}{2.303} t$$

$$- \log (a - x) = \frac{k}{2.303} t - \log a$$

$$\Rightarrow \log (a - x) = - \frac{k}{2.303} t + \log a$$

وهذه المعادلة تمثل معادلة خط مستقيم . ويتضح من هذه المعادلة أنه برسم العلاقة بين ( $\log (a - x)$ ) والزمن **(t)** نحصل على خط مستقيم ميله يكون $\left( - \frac{k}{2.303} \right)$.

وإذا أعطت القيم الناتجة من التجربة خطاً مستقيماً كان التفاعل أحادي الرتبة، **ويمكن بالتالي تعيين ثابت السرعة من ميل الخط المستقيم. والطريقة البيانية لتحديد ثابت السرعة تكون أكثر دقة من طريقة التعويض.**

## ٣) طريقة الكسر من عمر التفاعل (فترة نصف العمر) Half – life period

في التفاعلات أحادية الرتبة يكون الزمن اللازم لإنقاص تركيز المتفاعل بكسر من التركيز الإبتدائي لا يعتمد على التركيز الإبتدائي لذلك المتفاعل.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

نفرض أن الزمن **($t_{1/2}$)** هو الزمن اللازم لوصول تركيز المتفاعل الإبتدائي الى النصف أي **(0.5 a)** ويعرف ذلك الزمن بأنه فترة نصف العمر للمتفاعل. فبالتعويض في العلاقة $\left( k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a - x)} \right)$ نحصل على :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{a}{\left( a - \frac{a}{2} \right)}$$

$$k = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{a}{\left( \frac{2a - a}{2} \right)}$$

$$k = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{\cancel{a}}{\left( \frac{\cancel{a}}{2} \right)} \Rightarrow k = \frac{1}{t_{0.5}} \ln 2$$

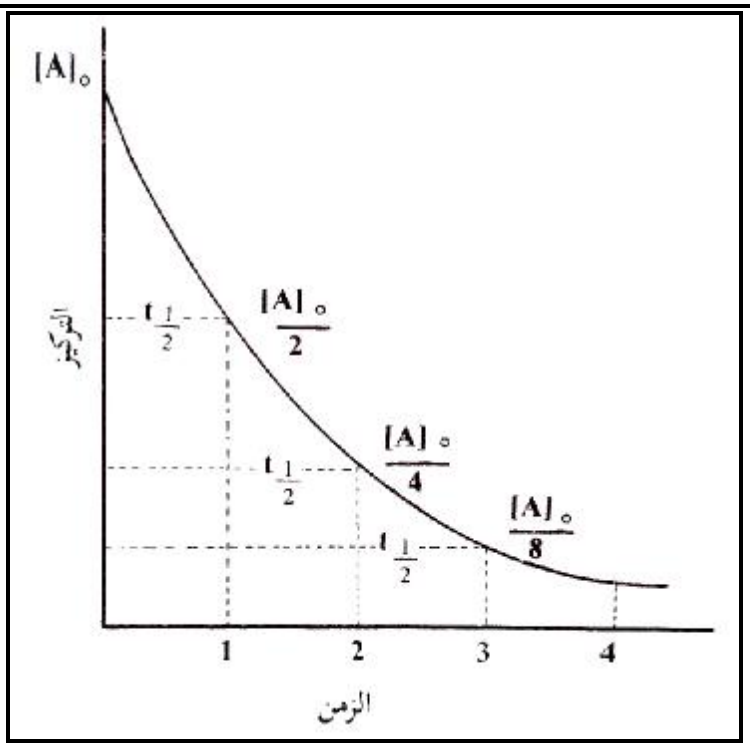
$$k = \frac{0.693}{t_{0.5}}$$

$$\Rightarrow t_{0.5} = \frac{0.693}{k}$$

ومن العلاقة الأخيرة $\left( t_{0.5} = \frac{0.693}{k} \right)$ نلاحظ أن زمن نصف العمر لأي تفاعل من الرتبة الأولى لا يعتمد على التركيز الإبتدائي للمتفاعل (مستقلة تماماً عن التركيز الإبتدائي للمادة المتفاعلة) و هذا يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى يستغرق الفترة الزمنية نفسها ليتم

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

نصف التفاعل سواءً أكان التركيز الإبتدائي عالياً أو منخفضاً. أي أنها تستغرق نفس الوقت سواء انخفض تركيز المادة المتفاعلة من **(1 M)** الى **(0.5 M)** أو من **(0.1 M)** الى **(0.05 M)** كما في الشكل (٢-١٦).




**شكل (٢-١٦) :** التغير في تركيز مادة متفاعلة مع عدد فترات نصف العمر لتفاعل من الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## تعيين فترة نصف العمر عملياً لتفاعل الرتبة الأولى

تعين فترة نصف العمر عملياً باستخدام عدة تركيزات ابتدائية فلو تبين أن **($t_{0.5}$)** تختلف من حالة الى أخرى فإن هذا التفاعل لا يعتبر تفاعل من الدرجة الأولى والعكس صحيح.

وعموماً يكون الزمن ($t_{1/f}$) اللازم لإنقاص التركيز الإبتدائي بالكسر (1/f) يعطى بالقيمة :

$$t_{1/f} = \frac{\ln f}{k}$$

س) وضح كيف يمكن استنباط المعادلة التفاضلية لثابت السرعة للتفاعلات أحادية الرتبة.

س) وضح بإيجاز الطرق المستخدمة لتعيين ثابت السرعة في التفاعلات أحادية الرتبة.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ٤) طريقة جوجينهايم (Guggenheim) لحساب ثابت معدل التفاعل لتفاعلات الرتبة الأولى :

اقترح العالم جوجينهايم عام **(1926** م) طريقة لحساب ثابت معدل التفاعل لتفاعلات الرتبة الأولى في حالة عدم معرفة التركيز الابتدائي أو التركيز النهائي للمواد الداخلة في التفاعل وهذه المشكلة تبرز عندما تطبق طريقة طبيعية لتتبع التفاعل.

وتتلخص الطريقة في أن تؤخذ سلسلة من القراءات لتركيز الناتج **[x]** في أوقات **(t)** موزعة على فترات تكون مساوية مرتين أو ثلاثة لفترات نصف العمر.

تؤخذ سلسلة أخرى من القراءات **[x]** في أوقات **(t + t')** حيث **(t')** هي فترة حقيقية ثابتة بعد وقت القراءة المقابلة **[x]** ولا بد أن تكون لفترة **(t')** مثل فترة نصف العمر مرتين أو ثلاثة على الأقل.

وإذا كانت قيمة $[A]^0$ هي القيمة الغير معروفة لـ **(x)** عند اللانهاية فإنه يتبع من معادلة الرتبة الأولى لقراءة معينة عند زمن $(t_1)$ :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt_1$$

$$\ln[A]_0 - \ln[A] = kt_1$$

$$\ln[A]_0 - \ln([A]_0 - x_1) = kt_1$$

$$-\ln([A]_0 - x_1) = -\ln[A]_0 + kt_1$$

$$\ln([A]_0 - x_1) = \ln[A]_0 - kt_1$$

$$\Rightarrow ([A]_0 - x_1) = [A]_0 e^{-kt_1}$$

ووفقاً للعلاقة الأخيرة $\left(([A]_0 - x_1) = [A]_0 e^{-kt_1}\right)$ فإن القراءة بعد الفترة **(t')** هي :

$$([A]_0 - x_1') = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')}$$

وكذلك الحال لقيم حقيقية في أوقات عند **$(t_2)$** و **$(t_2 + t')$**

وبطرح المعادلتين (المعادلة $\left(([A]_0 - x_1) = [A]_0 e^{-kt_1}\right)$ من $\left(([A]_0 - x_1') = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')}\right)$ نحصل على :

$$([A]_0 - x_1') - ([A]_0 - x_1) = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')} - [A]_0 e^{-kt_1}$$

$$[A]_0 - x_1' - [A]_0 + x_1 = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')} - [A]_0 e^{-kt_1}$$

$$-x_1' + x_1 = [A]_0 e^{-k(t_1 + t')} - [A]_0 e^{-kt_1}$$

$$x_1' - x_1 = [A]_0 e^{-kt_1} - [A]_0 e^{-k(t_1 + t')}$$

$$x_1' - x_1 = [A]_0 e^{-kt_1}(1 - e^{-kt'})$$

$$\ln(x_1' - x_1) = \ln([A]_0(1 - e^{-kt'})) - kt_1$$

$$\Rightarrow kt_1 + \ln(x_1' - x_1) = \ln([A]_0(1 - e^{-kt'}))$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

الطرف الأيمن من هذه المعادلة ثابت حيث **(t')** اختيرت لكي تكون ثابتة يتبع من هذا إذاً أن لكل قراءة مقابلة أي $\left(x_1^{'} \text{ and } x_1,\ x_2^{'} \text{ and } x_2 \text{...etc.}\right)$.

$$kt + \ln(x^{'} - x) = \text{constant}$$

ورسم $\left(\ln(x^{'} - x)\right)$ مقابل **(t)** يعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي **(- k)**.

## مثال (٢-٢)

ينتمي التحطم الحراري للأسيتون **$(CH_3)_2C=O$)** الى تفاعلات الرتبة الأولى (درجة الحرارة **600 ºC**)، ويبلغ نصف زمن التفاعل = **($t_{1/2}$ 80 s)**

أ) احسب ثابت السرعة لهذا التفاعل

ب) ما الزمن اللازم لتحطم **(25 %)** من المادة؟ ثم لتحطم **(85 %)** من نفس المادة؟.

## الحل

### أ) حساب ثابت السرعة للتفاعل :

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

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

$$k = \frac{0.693}{80} = 8.66 \times 10^{-3}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**ب) حساب الزمن اللازم لتحطم** (25 %) **:**

لحل هذه المسألة نفترض أن التركيز الإبتدائي للأسيتون :

$$[A]_0 = a = 1$$

وبالتالي فإن :

$$(x = 0.25)$$

**والتركيز المتبقي من الأسيتون :**

$$[A] = (a - x) = 1 - 0.25 = 0.75$$

وبتطبيق العلاقة :

$$kt = 2.303 \log \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{2.303}{k} \log \left( \frac{a}{a - x} \right)$$

$$t = \frac{2.303}{8.66 \times 10^{-3}} \log \frac{1}{0.75}$$

$$t = 33.22 \text{ s}$$

وبتطبيق نفس الطريقة لحساب الزمن اللازم لتحطم **(85 %)** من مادة الأسيتون :

$$kt = 2.303 \log \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{2.303}{k} \log \left( \frac{a}{a - x} \right)$$

$$t = \frac{2.303}{8.66 \times 10^{-3}} \log \frac{1}{0.15}$$

$$t = 219.11 \text{ s}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٣)

إذا كان لديك تفاعل من الرتبة الأولى يحدث عند درجة حرارة **(70 $^{o}$C)** تم منه **(20 %)** في زمن قدره **(22 min.)** فاحسب :

أ) ثابت سرعة التفاعل

ب) نصف عمر التفاعل.

ج) نسبة ما يتبقى من المادة المتفاعلة بعد خمس ساعات.

## الحل

أ) بما أن التفاعل من الرتبة الأولى فإننا نطبق العلاقة :

$$2.303 \log \frac{a}{a - x} = kt$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log\left(\frac{a}{a - x}\right)$$

$$k = \frac{2.303}{22} \log\left(\frac{a}{a - x}\right)$$

في المسألة لم يذكر التركيز الابتدائي **(a)**، لذلك سنفرض أنه يساوي **(100)** :

$$a = 100$$

$$x = \frac{20}{100} \times 100 = 20$$

$$(a - x) = 100 - 20 = 80$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة $\left(k = \frac{2.303}{22}\log\left(\frac{a}{a-x}\right)\right)$ نحصل على :

$$k = \frac{2.303}{22}\log\left(\frac{100}{80}\right)$$

$$k = \frac{2.303}{22}\log\left(\frac{100}{80}\right)$$

$$k = 1.014 \times 10^{-2}\ min^{-1}$$

ب) حساب نصف عمر التفاعل :

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

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{1.014 \times 10^{-2}}$$

$$t_{1/2} = 68.34\ min$$

ج) نسبة ما يتبقى من المادة المتفاعلة**(x – a = c =[A])** بعد خمس ساعات :

$$2.303 \log\left(\frac{a}{c}\right) = k\ t$$

$$2.303 \log\left(\frac{100}{c}\right) = 1.014 \times 10^{-2} \times (5 \times 60)$$

$$\log\left(\frac{100}{c}\right) = \frac{1.014 \times 10^{-2} \times (5 \times 60)}{2.303}$$

$$\log\left(\frac{100}{c}\right) = 1.321$$

$$\left(\frac{100}{c}\right) = 20.94$$

$$c = \frac{100}{20.94} = 4.77$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويمكن الحصول على نفس النتائج إذا افترضنا أن التركيز الابتدائي ($[A]_0 = a = 1$) بدلاً من الافتراض أنه يساوي (100).

## مثال (٢-٤)

إذا كان تحول البروبان الحلقي **(cyclopropane)** الى بروبان **(propane)** في الطور الغازي:

$$C_3H_6 \longrightarrow CH_3\text{-}CH = CH_2$$

عند درجة حرارة **(250 °C)** تفاعلاً من الرتبة الأولى وثابت سرعة التفاعل عند هذه الدرجة يساوي **($6.71 \times 10^{-4}\ s^{-1}$)**، وكان التركيز الإبتدائي للبروبان الحلقي **(0.25 M)** فاحسب :

أ) تركيزه بعد **(4.5 min)**.

ب) الفترة الزمنية اللازمة لخفض البروبان الحلقي من **(0.25 M)** الى **(0.15 M)**.

ج) الزمن اللازم من أجل أن يتحول **(72 %)** من التركيز الإبتدائي.

د) فترة عمر النصف

## الحل

أ) تركيزه بعد **(4.5 min)** :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{kt}$$

$$\frac{0.25}{[A]} = e^{\left(6.71\times10^{-4}\times4.5\times60\right)}$$

$$\frac{0.25}{[A]} = 1.20$$

$$[A] = \frac{0.25}{1.2} = 0.21\ M$$

**ب) الفترة الزمنية اللازمة لخفض البروبان الحلقي من** (0.25 M) **الى** (0.15M)**.**

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt$$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]}$$

$$t = \frac{1}{6.71\times10^{-4}s^{-1}}\ln\left(\frac{0.25}{0.15}\right)$$

$$t = 761.3\ s$$

$$t = 12.70\ \ min$$

**ج) الزمن اللازم من أجل أن يتحول** (72 %) **من التركيز الابتدائي :**

في مسائل من هذا النوع لا نحتاج الى معرفة التركيز الحقيقي حيث يمكن افتراض أنه يساوي **(1 M)**، وبالتالي فإن تركيز البروبان الحلقي بعد زمن قدره **(t)** يساوي :

$$[A] = 1 - 0.72 = 0.28\ M$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبالتالي لحساب الزمن اللازم لتحول **(72 %)** من البروبان الحلقي الى نواتج نطبق في معادلة الرتبة الأولى :

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt$$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]}$$

$$t = \frac{1}{6.71 \times 10^{-4} s^{-1}}\ln\left(\frac{1}{0.28}\right)$$

$$t = 1897.1 \text{ s}$$

$$t = 31.62 \text{ min}$$

ويمكن الحصول على نفس النتيجة إذا افترضنا أن التركيز الإبتدائي يساوي (100) وأن التركيز بعد تحول (72 %) الى نواتج يساوي :

$$[A] = 100 - 72 = 28 \text{ M}$$

**د) حساب نصف زمن العمر :**

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

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{6.71 \times 10^{-4}}$$

$$t_{1/2} = 1032.8 \text{ s}$$

$$t_{1/2} = 17.21 \text{ min}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٥)

إذا علمت أنه قد تمت دراسة سرعة تفكك مركب الآزوميثان **(azomethane)** حرارياً عند درجة حرارة **(300 °C)** في الطور الغازي، وذلك بتتبع التغير الحاصل في ضغطه الجزئي **(partial pressure)** مع الزمن :

$$CH_3\text{-}N{=}N\text{-}CH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$$

وكانت نتيجة الدراسة كما في الجدول التالي :

| Time (s) | 0 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_t$ (mmHg) | 284 | 220 | 193 | 170 | 150 | 132 |

أ) أثبت حسابياً أن هذه المعلومات موافقة لتفاعلات الرتبة الأولى

ب) أثبت بالرسم البياني أن هذه المعلومات موافقة لتفاعلات الرتبة الأولى

ج) أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل عن طريق الرسم البياني.

د) احسب فترة نصف العمر

## الحل

**أ)** لكي نثبت **حسابياً أن هذه المعلومات موافقة لتفاعلات الرتبة الأولى** فإننا نعوض في قانون الرتبة الأولى الذي يحسب قيمة **(k)** :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\ln\left(\frac{P_0}{P_t}\right) = k\,t$$

$$k = \frac{1}{t}\ln\left(\frac{P_0}{P_t}\right)$$

وبحساب قيمة **(k)** من قانون الرتبة الأولى فإننا نحصل على قيم ثابتة إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى :

| $P_0$ = 284 mmHg | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Time (s) | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| $P_t$ (mmHg) | 220 | 193 | 170 | 150 | 132 |
| $k = \frac{1}{t}\ln\left(\frac{P_0}{P_t}\right)$ | $2.55 \times 10^{-3}$ | $2.57 \times 10^{-3}$ | $2.57 \times 10^{-3}$ | $2.55 \times 10^{-3}$ | $2.55 \times 10^{-3}$ |
| k | $2.56 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ | | | | |

وتقارب قيم قيمة **(k)** يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى. ويصبح ثابت سرعة التفاعل هو معدل هذه القيم المتقاربة ويساوي **($k = 2.56 \times 10^{-3}\ s^{-1}$)**

**ب)** لكي نثبت **بالرسم البياني أن هذه المعلومات موافقة لتفاعلات الرتبة الأولى** فإننا نمثل العلاقة التالية بيانياً :

$$\ln\left(\frac{P_0}{P_t}\right) = k\,t$$

$$\ln P_0 - \ln P_t = kt$$

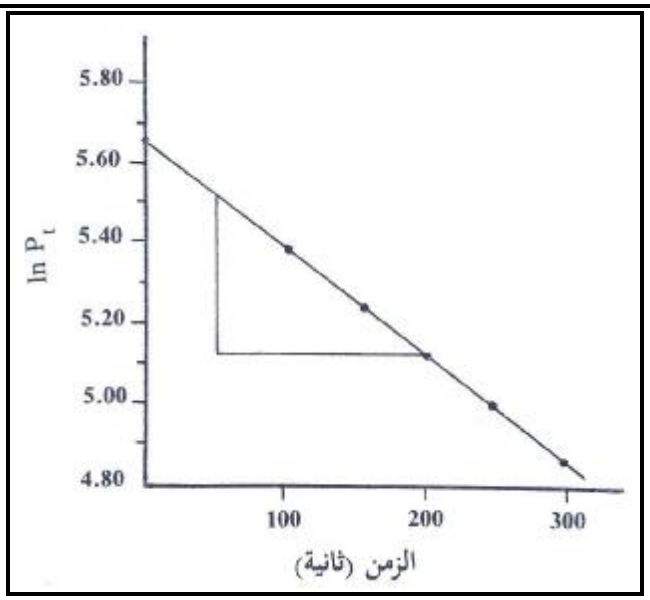
$$\Rightarrow \ln P_t = -kt + \ln P_0$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبتمثيل العلاقة الأخيرة ($\ln P_t = - kt + \ln P_0$) بيانياً حيث يمثل **($\ln P_t$)** على محور الصادات و **(t)** على محور السينات. فإذا حصلنا على خط مستقيم فإن هذا يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى ويكون ميله هو **(- k)** والجزء المقطوع من محور الصادات هو **($\ln P_0$)**.

| $P_0$ = 284 mmHg, $\ln P_0$ = 5.649 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Time (s) | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| $P_t$ (mmHg) | 220 | 193 | 170 | 150 | 132 |
| $\ln P_t$ | 5.394 | 5.263 | 5.136 | 5.011 | 4.883 |

وبتمثيل **($\ln P_t$)** مقابل **(t)** نحصل على الشكل (٢-١٧) ومنه يتضح أن العلاقة بين **($\ln P_t$)** و **(t)** خطية لذلك فإن التفاعل السابق من الرتبة الأولى.




**شكل (٢-١٧)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**ج) قيمة ثابت سرعة التفاعل عن طريق الرسم البياني.**

يمكن استنتاج قيمة **(k)** من الرسم البياني السابق من خلال ايجاد الميل **(slope)** حيث :

$$slope = - k$$

$$k = - slope$$

$$k = -\left( \frac{5.136 - 5.520}{200 - 50} \right)$$

$$k = - \left( - 2.56 \times 10^{-3} \right)$$

$$k = 2.56 \times 10^{-3} s^{-1}$$

**د) حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل** (k) **:**

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

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{2.56 \times 10^{-3}}$$

$$t_{1/2} = 270.70 \text{ s}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# معادلة الرتبة الأولى بدلالة الحجم والضغط

## من الأمثلة على تفاعلات الرتبة الأولى :

- تميؤ خلات الميثيل في محلول مائي :

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$$

- تفكك مركب الآزوأيزوبروبان **(Azoisopropan)** حرارياً في الطور الغازي :

$$(CH_3)_2CHN{=}NCH(CH_3)_2 \longrightarrow N_2 + C_6H_{14}$$

وتجدر الإشارة هنا الى أنه يمكن تحويل معادلة الرتبة الأولى في كل من التفاعلين السابقين بدلالة الحجم والضغط على التوالي كما يتضح من مناقشة كل منهما كما يلي :

## ١) قانون الرتبة الأولى بدلالة الحجوم

## أ) تميؤ خلات الميثيل في محلول مائي (التحلل المائي) :

حيث أن هذا التفاعل بطيء جداً فإنه يضاف إليه كمية قليلة من حمض معدني يعمل كمحفز للتفاعل ويمثل هذا التفاعل بالمعادلة الكيميائية التالية :

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

قانون سرعة هذا التفاعل هو :

$$\frac{dx}{dt} = k[CH_3COOCH_3][H_2O]$$

وحيث أن الماء موجود بكمية كبيرة في حيز التفاعل فإن تركيزه يكون خلال التفاعل ثابت تقريباً، بناء على ذلك تصبح المعادلة السابقة كما يلي :

$$\frac{dx}{dt} = k'[CH_3COOCH_3][H_2O] = k'(a - x)$$

**وهذا يعني أن سرعة هذا التفاعل تتأثر فقط بتركيز الخلات لذا فإنه من الرتبة الأولى**، ونتائجه العملية تحقق معادلات الرتبة الأولى، ويعرف هذا النوع من التفاعلات بتفاعلات الرتبة الأولى الظاهرية (Pseudo-first order reactions).

## اشرح كيف يمكن دراسة هذا التفاعل؟

- تؤخذ كمية معينة من مزيج التفاعل الذي يحتوي على خلات الميثيل الذائبة في الماء التي تحتوي على كمية قليلة من حمض الهيدروكلوريك **(HCl)** وتوضع في دورق مخروطي لمعايرته بواسطة محلول قياسي من مادة قاعدية **(Alkali)**
- بعد انتهاء المعايرة يكون حجم القاعدة المستخدم مكافئاً لجميع حمض الهيدروكلوريك المضاف، وحمض الخل

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**(acetic acid)** الناتج من التفاعل. وتكون كمية حمض الهيدروكلوريك المضافة مكافئة لحجم القاعدة الناتج من أول معايرة عند بداية التفاعل، فإذا كان حجم القاعدة **($V_0$)** المستخدم لمعايرة حمض الهيدروكلوريك في بداية التفاعل، و **($V_1$)** حجم القاعدة بعد زمن قدره **(t)** فإن **($V_t - V_0$)** هو حجم القاعدة اللازم لمعايرة حمض الخل فقط عند الزمن **(t)**، وهذا يكافيء الإنخفاض في تركيز المادة المتفاعلة الواردة في قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt\right)$. وإذا كان حجم القاعدة المستخدم بعد اكتمال التفاعل يساوي $(V_\infty)$ وهذا يكافئ – حجم حمض الهيدروكلوريك وحمض الخل المتكون نتيجة لتحلل جميع خلات الميثيل – فإن التركيز الإبتدائي لخلات الميثيل يكافيء $(V_\infty - V_0)$ وتركيزها **(a – x)** عند أي زمن مقداره **(t)** يكون مكافئاً لما يلي :

$$(V_\infty - V_0) - (V_t - V_0) = V_\infty - V_t$$

بناء على ذلك فإن المعادلة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt\right)$ يمكن كتابتها كما يلي :

$$\ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)} = k\,t$$

أو أن :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٦)

يحتوي الجدول التالي على بعض المعلومات الحركية عن تميؤ خلات الميثيل عند درجة حرارة **(25 °C)** في وجود **(0.35 M)** من حمض الهيدروكلوريك كحفاز.

| Time/min | 0 | 20 | 75 | 119 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| Volume of alkali used/$cm^3$ | 24.36 | 25.85 | 29.43 | 31.85 | 47.15 |

بالاعتماد على المعلومات السابقة برهن بأن تميؤ خلات الميثيل تفاعل من الرتبة الأولى.

## الحل

لإثبات أن التفاعل يتبع الرتبة الأولى فإننا نوجد قيمة **(k)** عند أزمنة مختلفة باستخدام معادلة الرتبة الأولى التي قررنا أنها تأخذ الصورة التالية بدلالة الحجوم :

$$\ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)} = k\,t$$

ولإيجاد **(k)** تؤول هذه العلاقة الى :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)}$$

حيث :

$\mathbf{V_0}$ : حجم القاعدة المستخدم عند بداية التفاعل

$\mathbf{V_t}$ : حجم القاعدة المستخدم عند زمن **t** من التفاعل

$\mathbf{V_\infty}$ : حجم القاعدة المستخدم عند اكتمال التفاعل.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبعمل الجدول اللازم :

| $(V_0 = 24.36), (V_\infty = 47.15 cm^3)$ | | | |
|---|---|---|---|
| $(V_\infty - V_0 = 47.15 - 24.36 = 22.79\ cm^3)$ | | | |
| Time/min | 20 | 75 | 119 |
| Volume of alkali used/$cm^3$ | 25.85 | 29.43 | 31.85 |
| $(V_\infty - V_t)$ | 21.3 | 17.72 | 15.3 |
| $k = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)}$ $(min^{-1})$ | $3.38 \times 10^{-3}$ | $3.36 \times 10^{-3}$ | $3.35 \times 10^{-3}$ |

ومن الجدول فإن قيمة **(k)** ثابتة تقريباً، وبالتالي فإن تميؤ خلات الميثيل تفاعل من الرتبة الأولى.

**ب) تفكك المركب ديازونيوم كلوريد بنزين ($C_6H_5N{=}NCl$) في الماء**

تجدر الإشارة الى أن شكل المعادلة $\left( \ln \frac{a}{a - x} = kt \right)$ بدلالة الحجوم يتغير حسب نوع التفاعل المدروس، فعلى سبيل المثال في حالة تفكك المركب **($C_6H_5N{=}NCl$)** في الماء حسب المعادلة التالية :

$$C_6H_5N{=}NCl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl + N_2$$

حيث درس التفاعل عن طريق قياس حجم غاز النيتروجين المتكون نتيجة لتفكك **($C_6H_5N{=}NCl$)** عند فترات زمنية مختلفة. وفي هذا التفاعل يكون حجم غاز النيتروجين المتصاعد مكافئاً للانخفاض الحاصل في تركيز المركب **($C_6H_5N{=}NCl$)**، فإذا كان حجم غاز النيتروجين المتصاعد في نهاية التفاعل يساوي **($V_\infty$)**، وحجمه عند

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

أي زمن **(t)** يساوي **($V_t$)** فإن : $(V_\infty - V_t)$ يكافيء **(a – x)** و $(V_\infty)$ يكافيء **(a)**.

وبتعويض ذلك في المعادلة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt\right)$ نحصل على :

$$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = kt$$

أو أن :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

لاحظ أن المعادلة $\left(\ln \frac{a}{a-x} = kt\right)$ أخذت شكلين مختلفين عند تحويلها بدلالة الحجوم، وذلك حسب نوع التفاعل المدروس، ففي تميؤ خلات الميثيل تأخذ الصورة $\left(\ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)} = k\,t\right)$ وفي تفكك المركب **($C_6H_5N{=}NCl$)** أخذت الصورة $\left(\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = kt\right)$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٧)

إذا علمت أنه تمت دراسة حدوث التفاعل التالي :

$$C_6H_5N{=}NCl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl + N_2$$

عند درجة حرارة معينة وذلك بقياس حجم غاز النيتروجين المتصاعد عند أزمنة مختلفة وتم الحصول على النتائج التالية :

| Time/s | 0 | 1200 | 3000 | 4200 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| Volume of $N_2$ $cm^3$ | 0 | 10 | 25 | 33 | 162 |

برهن بأن هذا التفاعل من الرتبة الأولى.

## الحل

عند مناقشة تفكك المركب **($C_6H_5N{=}NCl$)** توصلنا الى أن قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى بدلالة الحجوم وهو كالتالي:

$$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = kt$$

ويكون قانون حساب **(k)** كالتالي :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

حيث :

$(V_\infty)$ : حجم النيتروجين عند نهاية التفاعل

**($V_t$)** : حجم النيتروجين عند أي زمن **(t)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ولكي نبرهن أن التفاعل من الرتبة الأولى لا بد من حساب قيمة **(k)** عند أزمنة مختلفة باستخدام المعادلة $\left( k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} \right)$، وبعمل الجدول اللازم :

| $(V_\infty = 162\ cm^3)$ | | | |
|---|---|---|---|
| Time/s | 1200 | 3000 | 4200 |
| Volume of $N_2$ $cm^3$ | 10 | 25 | 33 |
| $(V_\infty - V_t)$ | 152 | 137 | 129 |
| $k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$ $(s^{-1})$ | $5.31 \times 10^{-5}$ | $5.59 \times 10^{-5}$ | $5.42 \times 10^{-5}$ |

ومن الجدول فإن قيمة **(k)** تقريباً ثابتة وهذا يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٨)

يتفكك ديازونيوم كلوريد بنزين طبقاً للدرجة الأولى :

| Time (min.) | 5 | 10 | 15 | 20 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| Volume of $N_2$ (ml) | 17.5 | 29.7 | 38.2 | 44.3 | 58.3 |

أثبت أن التفاعل يتبع الرتبة الأولى؟

## الحل

بالتعويض بالمعادلة :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

$$k = \frac{2.303}{5} \log \frac{58.3}{58.3 - 17.5} = 0.0713 \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{10} \log \frac{58.3}{58.3 - 29.7} = 0.0712 \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{20} \log \frac{58.3}{58.3 - 44.3} = 0.0713 \text{ min}^{-1}$$

نلاحظ أن قيم **(k)** ثابتة تقريباً مع مرور الزمن مما يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ج) التفكك الحراري لخامس أكسيد النيتروجين ($N_2O_5$)

يتفكك خامس أكسيد النيتروجين في وجود رابع كلوريد الكربون عند **(30 °C)** كما هو مبين بالمعادلة :

$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + O_2$$

وحيث أن كلاً من **($N_2O_5$)** و **($NO_2$)** يذوب في رابع كلوريد الكربون بينما **($O_2$)** يتحرر ويخرج من المذيب، ويمكن قياس الأكسجين بمقياس مدرج متصل بدورق التفاعل كما في الشكل (٢-١).

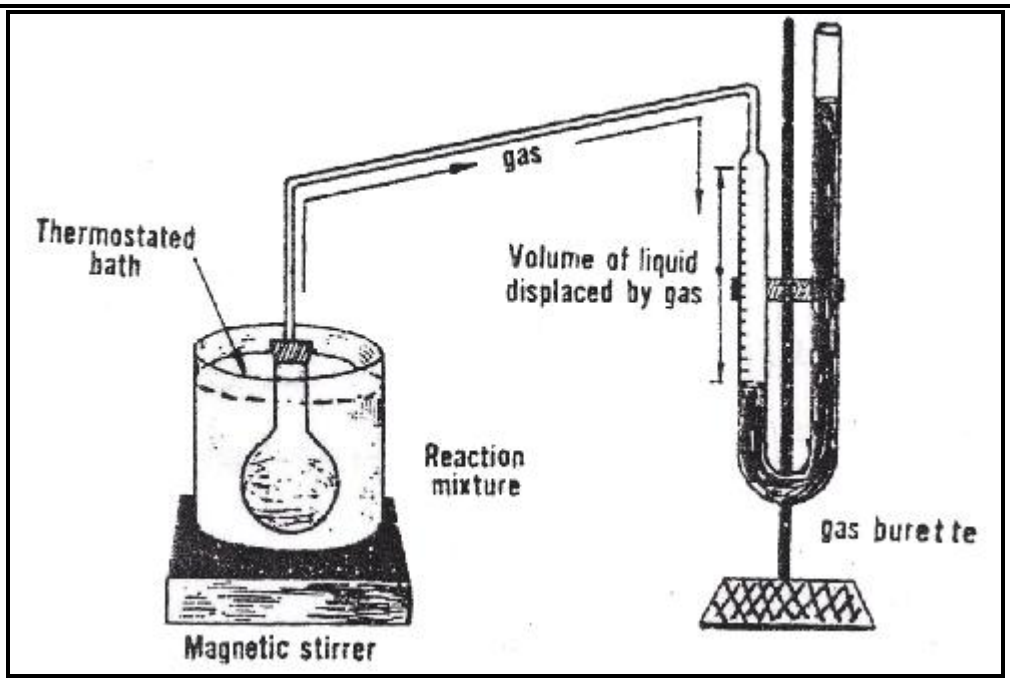



**Fig. (2-18) :** Gas burette for measuring the rate of evolution of a gas during a chemical reaction

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبمرور الزمن يقاس الأكسجين، حتى إتمام خروج الأكسجين. فلو فرضنا أن الحجم الكلي ($V_\infty$) للأكسجين، و **($V_t$)** حجم الأكسجين عند أزمنة مختلفة.

التركيز الإبتدائي **(a)** هو ($V_\infty$)

التركيز الزمني (x) هو $V_t$

وبالتعويض في معادلة الرتبة الأولى $\left( k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)} \right)$ نحصل على

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ٢) قانون الرتبة الأولى بدلالة الضغط

## تفكك الآزوأيزوبروبان (Azoisopropane)

يتفكك مركب الآزوأيزوبروبان حرارياً في الطور الغازي الى هكسان ونيتروجين حسب المعادلة التالية :

$$(CH_3)_2\,CHN{=}NCH(CH_3)_2 \longrightarrow N_2 + C_6H_{14}$$

ولقد تمت دراسة تفكك هذا المركب حرارياً في الطور الغازي، وذلك بمتابعة تغير الضغط مع الزمن. ومن الواضح أن المعلومات التي يمكن قياسها هي الضغط الإبتدائي للمادة المتفاعلة، والضغط الكلي في النظام عند مراحل مختلفة في التفاعل، **وسوف نوضح كيف يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل بالإعتماد على هذا الضغط كما يلي :**

نفترض أن الضغط الابتدائي للمركب **(Azoisopropane)** يساوي $(P_o)$ وهو يكافيء التركيز الابتدائي (a)، وأن $(P_A)$ ضغط ما تبقى من المركب (Azoisopropane) وهو يكافيء الحد $(a - x)$ الذي يمثل تركيز ما تبقى من المادة المتفاعلة. ومن ذلك نستنتج أن الإنخفاض في التركيز **(x)** يكافيء ضغط المادة المتفككة $(P_o - P_A)$.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

بالإعتماد على ما سبق يمكن كتابة المعادلة $\left( \ln \frac{a}{a-x} = kt \right)$ كما يلي :

$$\ln \frac{P_o}{P_A} = kt$$

أو أن :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{P_A}$$

وتجدر الإشارة هنا الى أنه لا يمكن قياس ضغط ما تبقى من المادة المتفاعلة **($P_A$)** بمفرده، الأمر الذي لا يمكن من استخدام المعادلة $\left( \ln \frac{P_o}{P_A} = kt \right)$، لذا فإنه يجب إجراء تعديل على هذه المعادلة، وذلك بإدخال المتغير الذي يمكن قياسه في مثل هذا النظام، وهو الضغط الكلي **($P_t$)** عند أي زمن قدره **(t)** وهو يساوي مجموع الضغوط الجزيئية كما يلي :

$$P_t = P_A + P_{N_2} + P_{C_6H_{14}}$$

$$P_t = P_A + 2\,(P_o - P_A)$$

ولقد تم ضرب الحد **($P_o - P_A$)** بالعدد اثنين لأنه كلما تفكك جزيء واحد من المادة المتفاعلة نتج عنه جزيئان من المواد الناتجة ضغط كل منهما يساوي **($P_o - P_A$)**.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

من المعادلة السابقة يمكن استنتاج أن ضغط ما تبقى من المادة المتفاعلة بدلالة الضغط الكلي **($P_t$)** والضغط الإبتدائي **($P_o$)** يكون كما يلي :

$$P_t = P_A + 2\,(P_o - P_A)$$
$$P_t = P_A + 2P_o - 2P_A$$
$$P_t = -P_A + 2P_o$$
$$\Rightarrow P_A = 2P_o - P_t$$

وبالتعويض بـ $(P_A = 2P_o - P)_t$ في المعادلة $\left(\ln \frac{P_o}{P_A} = kt\right)$ نحصل على :

$$\ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} = kt$$

والمعادلة $\left(\ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} = kt\right)$ قابلة للتطبيق حيث أنه يمكن قياس كل من الضغط الإبتدائي **($P_o$)** للمادة المتفاعلة، والضغط الكلي **($P_t$)** في النظام، وذلك لحساب قيمة الثابت **(k)** عن طريق رسم العلاقات البيانية المناسبة بين الضغط والزمن.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩)

يحتوي الجدول التالي على بعض المعلومات الحركية عند تفكك مركب الآزوأيزوبروبان في الطور الغازي عند درجة حرارة **(270 °C)** وذلك بمتابعة تغير الضغط مع الزمن.

| Time/min. | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pressure/ mmHg | 35.15 | 46.30 | 53.90 | 58.85 | 62.20 | 65.85 |

برهن بالإعتماد على هذه المعلومات على أن التفاعل يتبع قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى.

## الحل

عند مناقشة تفكك الآزوأيزوبروبان توصلنا الى أن قانون ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى يصبح بدلالة الضغط كما يلي :

$$\ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} = kt$$

وقيمة **(k)** تحسب منه كما يلي :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{2P_o - P_t}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

حيث :

$\mathbf{P_o}$ : الضغط في بداية التفاعل

$\mathbf{P_t}$ : الضغط الكلي عند أي زمن **(t)**.

ولكي نبرهن أن التفاعل من الرتبة الأولى نحسب قيمة **(k)** عند أزمنة مختلفة بالتعويض في قانون الرتبة الأولى الذي يأخذ الصورة $\left( k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} \right)$، وبعمل الجدول اللازم :

| $(P_o = 35.15\ mmHg)$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $(2P_o = 2 \times 35.15 = 70.3\ mmHg)$ | | | | | |
| Time/ min. | 3 | 6 | 9 | 12 | 17 |
| $P_t$/mmHg | 46.30 | 53.90 | 58.85 | 62.20 | 65.85 |
| $2P_o - P_t$ | 24 | 16.4 | 11.45 | 8.1 | 4.45 |
| $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} (min^{-1})$ | 0.1272 | 0.1271 | 0.1246 | 0.1223 | 0.1216 |

وحيث أن قيمة **(k)** تقريباً ثابتة فإن هذا يبرهن أن تفكك مركب الآزوأيزوبروبان حرارياً يتبع قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٠)

يتفكك إيثيل الأمين عند ضغط ابتدائي قدره **(55 mmHg)** ودرجة حرارة **(500 °C)** في تفاعل غير عكسي لينتج الأمونيا والإيثلين حسب المعادلة التالية :

$$C_2H_5NH_2(g) \xrightarrow{\Delta} C_2H_4(g) + NH_3(g)$$

فإذا قيس تغير الضغط مع الزمن حسب الجدول التالي :

| t (min) | 1 | 2 | 4 | 8 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P | 60 | 64 | 72 | 84 | 89 | 102 | 107 | 108.5 |

أوجد رتبة التفاعل وقيمة **(k)** بالطريقة الحسابية ثم بالطريقة البيانية؟

## الحل

بتطبيق العلاقة $\left(\ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} = kt\right)$ والتي ينتج منها العلاقة $\left(k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{2P_o - P_t}\right)$ نحسب قيمة **(k)** كما في الجدول التالي :

| $(P_o = 55\ mmHg)$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(2P_o = 2 \times 55 = 110\ mmHg)$ | | | | | | | | |
| Time/ min. | 1 | 2 | 4 | 8 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| $P_t$/mmHg | 60 | 64 | 72 | 84 | 89 | 102 | 107 | 108.5 |
| $2P_o - P_t$ | | | | | | | | |
| $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{2P_o - P_t} (min^{-1})$ | | | | | | | | |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبعد إكمال الجدول السابق ستجد أن قيمة **(k)** حينما عوضنا بها في قانون الرتبة الأولى وتساوي تقريباً **($k = 9.53 \times 10^{-2}\ min^{-1}$)**.

# تطبيقات حسابية على تفاعلات الرتبة الأولى

## مثال (٢-١١)

التفاعل الكيميائي التالي من المرتبة الأحادية وله ثابت سرعة مقداره **($k = 2.2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$)** عند درجة حرارة **($T = 593\ K$)**.

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$$

فما نسبة تحلل **($SO_2Cl_2$)** بعد تسخينه الى نفس الدرجة الحرارية ولمدة ساعتين.

## الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt$$

$$\frac{a}{a - x} = e^{kt}$$

$$\frac{a}{(a - x)} = e^{2.2 \times 10^{-5} \times 2 \times 3600}$$

$$\frac{a}{(a - x)} = 1.1716$$

$$\frac{(a - x)}{a} = \frac{1}{1.1716}$$

$$\frac{(a - x)}{a} = 0.8535$$

ويمثل هذا نسبة التحلل بعد مرور ساعتين.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٢)

في تفاعل معين من الرتبة الأولى تبين أن تركيز المادة المتفاعلة ينخفض الى نصف قيمته الإبتدائية بعد **(5000 s)** في درجة حرارة **(25 °C)**. أما في درجة حرارة **(37 °C)** فإن التركيز ينخفض الى النصف بعد مرور **(1000 s)**.

**احسب :**

أ) ثابت معدل سرعة **(k)** التفاعل تحت درجة **(25 °C)** و **(37 °C)**.

ب) الزمن اللازم لانخفاض التركيز الى ربع القيمة الإبتدائية في درجة **(37 °C)**.

ج) طاقة التنشيط للتفاعل.

## الحل

**أ)** بما أن التفاعل من الرتبة الأولى فإن :

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

وباستخدام زمن نصف العمر فإن ثابت سرعة التفاعل عند درجتي الحرارة

$$\text{at } 25\ ^{o}C \quad k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5000} = 1.39 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

$$\text{at } 37\ ^{o}C \quad k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1000} = 6.93 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**ب)** لحساب الزمن اللازم لانخفاض التركيز الى ربع قيمته الإبتدائية عند درجة حرارة **(37 ºC)** فإننا نعوض بقيمة **(k)** عند هذه الدرجة في العلاقة $\left( kt = 2.303 \log \frac{a}{a - x} \right)$ كما يلي :

$$kt = 2.303 \log \frac{a}{a - x}$$

$$6.93 \times 10^{-4}\ t_{1/4} = 2.303 \log \frac{a}{0.25\ a}$$

$$t_{1/4} = \frac{2.303 \log \frac{\cancel{a}}{0.25\ \cancel{a}}}{6.93 \times 10^{-4}}$$

$$t_{1/4} = \frac{2.303 \log \frac{1}{0.25}}{6.93 \times 10^{-4}}$$

$$t_{1/4} = 2000.78\ s$$

**ج)** لحساب طاقة التنشيط نطبق معادلة أرهينيوس عند درجتي حرارة (25 ºC, 37 ºC) :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{-\Delta H}{2.303R}\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{2.303R}\left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\log \frac{6.93 \times 10^{-4}}{1.39 \times 10^{-4}} = \frac{\Delta E}{2.303 \times 8.314}\left( \frac{310 - 300}{300 \times 310} \right)$$

$$0.698 = \frac{\Delta E}{19.15}\left( 1.075 \times 10^{-4} \right)$$

$$\Delta E = \frac{0.698 \times 19.15}{\left( 1.075 \times 10^{-4} \right)}$$

$$\Delta E = 124.341 \times 10^{3}\ J/mol$$

$$\Delta E = 124.341\ kJ/mol$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٣)

يتحلل بيروكسيد الهيدروجين (فوق أكسيد الهيدروجين) **($H_2O_2$)** وفقاً للمعادلة التالية :

$$H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(L) + O_2(g)$$

وتم دراسة هذا التفاعل في درجة حرارة ثابتة ، فوجد أن انخفاض تركيز فوق أكسيد الهيدروجين مع الزمن يتم وفق النتائج التالية :

| Time, sec | 0 | 300 | 600 | 900 | 1200 |
|---|---|---|---|---|---|
| $[H_2O_2]$ mol/L | 0.100 | 0.0776 | 0.0603 | 0.0468 | 0.0363 |

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى من خلال المعادلات واحسب ثابت السرعة.

## الحل

| a = 0.100 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Time, sec | 300 | 600 | 900 | 1200 |
| $[H_2O_2] = (a - x)$ mol/L | 0.0776 | 0.0603 | 0.0468 | 0.0363 |
| $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}\right)s^{-1}$ | $8.45 \times 10^{-4}$ | $8.43 \times 10^{-4}$ | $8.44 \times 10^{-4}$ | $8.45 \times 10^{-4}$ |
| $k = 8.443 \times 10^{-4}$ | | | | |

وبما أن القيم ثابتة تقريباً فإن التفاعل من الرتبة الأولى. وقيمة ثابت سرعة التفاعل بعد أخذ معدل تلك القيم المتقاربة هي : $(k = 8.443 \times 10^{-4})$.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٤)

وجد أن (30 %) من مركب يتحلل في مدة (10 h) وتحت درجة حرارة معينة. فكم يلزم من الوقت لتحلل (99 %) من نفس المركب في حال كون التفاعل من الدرجة الأولى.

## الحل

$$A \longrightarrow B$$

| | | |
|---|---|---|
| $t = 0$ | $a$ | $x = 0$ |
| $t = 10$ | $a - x = (a - 0.3a)$ | $x = 0.3a$ |
| $t = h?$ | $a - x = (a - 0.99a)$ | $x = 0.99a$ |

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$k = \frac{2.303}{(10 \times 3600 - 0)} \log \frac{a}{(a - 0.3a)}$$

$$k = \frac{2.303}{(36000 - 0)} \log \frac{\cancel{a}}{0.7\cancel{a}}$$

$$k = 9.91 \times 10^{-6}\ s^{-1}$$

إن قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) ثابت للتفاعل الواحد عند درجة حرارة ثابتة، لذلك بإعادة تطبيق المعادلة بالنسبة للحالة الثانية نستطيع حساب الزمن المطلوب كما يلي :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$9.91 \times 10^{-6} = \frac{2.303}{(t - 0)} \log \frac{a}{(a - 0.99\ a)}$$

$$9.91 \times 10^{-6} = \frac{2.303}{t} \log \frac{\cancel{a}}{0.01\ \cancel{a}}$$

$$9.91 \times 10^{-6} = \frac{2.303}{t} \times 2$$

$$t = 4.648 \times 10^{5}\ s$$

$$t = 129.1\ h$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٥)

عند تحلل إيثيل بروبانوين بوجود عامل مساعد حامضي فإن (14.1 %) من الإستر يتحلل بعد (30 min)، و(70.3 %) يتحلل بعد (240 min). بين أن التفاعل من الرتبة الأولى. ثم احسب قيمة ثابت السرعة وزمن نصف العمر.

## الحل

الجواب : $k = 8.40 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ ، وزمن نصف العمر يساوي $t_{1/2} = 8240\ s$.

## تفصيل الحل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٦)

من النتائج التالية لتحلل بيروكسيد الهيدروجين ($H_2O_2$) في محلول مائي، بين أن التفاعل من الدرجة الأولى، واحسب ثابت السرعة (k).

| Time, s | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|
| V $KMnO_4$, $cm^3$ | 25 | 20 | 15.7 | 12.5 | 9.6 |

V : هي حجم برمنجنات البوتاسيوم اللازمة لتحلل حجم معين من بيروكسيد الهيدروجين (فوق أكسيد الهيدروجين).

## الحل

كمية حجم ($KMnO_4$) المستخدمة تعتمد على كمية فوق أكسيد الهيدروجين غير المتحللة أي أن ($V = (a - x)$) لذلك فإن حجم ($KMnO_4$) المستخدم في زمن صفر يمثل التركيز الابتدائي (a)، والحجم المستخدم بعد زمن (t) يمثل (a – x).

| $V_{t=0} = a = 25$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| time, s | 10 | 20 | 30 | 40 |
| V $KMnO_4$, $cm^3 = (a - x)$ | 20 | 15.7 | 12.5 | 9.6 |
| $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}\right)$ $min^{-1}$ | 0.0223 | 0.0233 | 0.0231 | 0.0239 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبما أن قيمة الثابت ثابتة تقريباً فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وأن متوسط ثابت السرعة لتحلل ($H_2O_2$) في وسط مائي هو :

$$k = \frac{(0.0223 + 0.0233 + 0.0231 + 0.0239)}{4}$$

$$k = 0.02315 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 3.86 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

## مثال (٢-١٧)

إن تحلل نتريت الأمونيوم ($NH_4NO_2$) في وسط مائي يتبع المعادلة التالية

$$NH_4NO_2 \longrightarrow 2H_2O + N_2$$

بين أن التفاعل من تفاعلات الرتبة الأولى مستفيداً من نتائج الجدول التالي :

| Time, min | 10 | 15 | 20 | 25 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| V ($N_2$) $cm^3$ | 6.25 | 9.0 | 11.40 | 13.65 | 35.05 |

## الحل

إن حجم النيتروجين المتجمع من التفاعل في زمن (t) هو مقياس لكمية نتريت الأمونيوم المتحللة أي (x). وإن حجم النيتروجين الكلي المتجمع في نهاية التفاعل (أي بعد زمن ∞) يمثل التركيز الكلي لنتريت الأمونيوم الإبتدائي أي (a).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبالتالي فإن :

$$a = V_\infty$$
$$x = V_t$$
$$(a - x) = V_\infty - V_t$$

| $a = V_\infty = 35.05$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Time, min | 10 | 15 | 20 | 25 |
| $x = V_t\ (N_2)\ cm^3$ | 6.25 | 9.0 | 11.40 | 13.65 |
| $(a - x) = V_\infty - V_t$ | 28.8 | 26.05 | 23.65 | 21.4 |
| $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}\right)\ min^{-1}$ | 0.01964 | 0.01979 | 0.01967 | 0.01974 |

$$k = \frac{(0.01964 + 0.01979 + 0.01967 + 0.01974)}{4}$$
$$k = 19.71 \times 10^{-2}\ min^{-1}$$
$$k = 32.85 \times 10^{-5}\ s^{-1}$$

## مثال (٢-١٨)

أضيف ($5\ cm^3$) من خلات الإيثيل إلى إناء يحتوي على (100 $cm^3$) من (0.1 N) حامض الهيدروكلوريك (HCl) موضوع في حمام مائي ثابت درجة حرارته عند (30 °C). وأنه يتم سحب (5 $cm^3$) من خليط التفاعل في أزمنة مختلفة وبعد تبريده يتم تسحيحه مع قاعدة قياسية، فتم الحصول على النتائج التالية :

| time, min | 0 | 75 | 119 | 183 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| V (NaOH), ml | 9.62 | 12.10 | 13.10 | 14.75 | 21.05 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

بين من خلال هذه النتائج أن التحلل المائي لخلات الإيثيل هو من تفاعلات الرتبة الأولى علماً بأن معادلة التفاعل هي :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{HCl} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

## الحل

إن كمية القاعدة المستخدمة تكافيء الكمية الكلية لحامض الهيدروكلوريك (الذي يستخدم كمادة حافزة للتفاعل) وكمية حامض الخليك المتكونة من التفاعل. ويمكن حساب كمية القاعدة المستخدمة لمكافئة حامض الهيدروكلوريك الكلي المستخدم في التفاعل ومنه أيضاً يمكن معرفة كمية حامض الخليك المتكون (x) من زمن (t).

إن كمية حامض الخليك المتكونة في نهاية التفاعل تكافئ ($V_\infty$) التركيز الابتدائي (a) لخلات الإيثيل. وإن كمية (NaOH) المعادلة لـ (HCl) هي ($V_0$). لذا فإن :

$$x = V_t - V_0$$

$$a = V_\infty - V_0 = 21.05 - 9.62 = 11.43$$

$$a - x = (V_\infty - V_0) - (V_t - V_0) = V_\infty - \cancel{V_0} - V_t + \cancel{V_0} = V_\infty - V_t$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وباستخدام قانون الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}\right)$ الذي يؤول في هذه المسألة الى الصورة $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right)$ يمكن تعبئة الجدول التالي :

$V_0 = 9.62$
$V_\infty = 21.05$
$a = V_\infty - V_0 = 21.05 - 9.62 = 11.43$

| time, min. | 75 | 119 | 183 | ∞ |
|---|---|---|---|---|
| $V_t$ (NaOH), ml = V(HCl) + V($CH_3COOH$) | 12.10 | 13.10 | 14.75 | 21.05 |
| $[CH_3COOH]_t = x = (V_t - V_0)$ | 2.48 | 3.48 | 5.13 | 11.43 |
| $[CH_3COOC_2H_5]_t = (a-x) = (V_\infty - V_t)$ | 8.95 | 7.95 | 6.3 | 0 |
| $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right)$ | $3.26 \times 10^{-3}$ | $3.05 \times 10^{-3}$ | $3.26 \times 10^{-3}$ | |

وبما أن قيم الثابت متقاربة جداً فإن التفاعل من تفاعلات الرتبة الأولى.

## مثال (٢-١٩)

تم تحلل خلات الميثيل في محلول مائي وبوجود (0.05 mol/L) من حامض الهيدروكلوريك في درجة حرارة (25 ºC).

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3OH$$

فعند إزالة ($25\ cm^3$) من خليط التفاعل في أزمان مختلفة وتسحيحه مع محلول الصودا الكاوية (NaOH) فإن حجم القاعة اللازمة لتعادله في زمن (t) كما يلي :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

| Time, min | 0 | 21 | 75 | 119 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| V (NaOH) $cm^3$ | 24.4 | 25.8 | 29.3 | 31.7 | 47.2 |

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى، ثم احسب فترة نصف العمر للتفاعل.

## الحل

من خلال معادلة التفاعل :

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{HCl} CH_3COOH + CH_3OH$$

يبدو أن التفاعل من الرتبة الثانية :

$$rate = k\,[CH_3COOCH_3][HCl]$$

وقد وجد أن تركيز الحامض يكون كبيراً بحيث أن التغير في تركيزه قليل جداً لذا فإنه يمكن تحويل معدل سرعة التفاعل للشكل التالي :

$$rate = k'[CH_3COOCH_3]$$

حيث ($k'$) ثابت سرعة التفاعل الكاذب والذي يمثل :

$$k' = k\,[HCl]$$

إن كمية حامض الخليك المتكونة في نهاية التفاعل تكافيء ($V_\infty$) التركيز الابتدائي (a) لخلات الميثيل. وإن كمية (NaOH) المعادلة لكمية (HCl) الكلية هي ($V_0$). لذا فإن :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$x = V_t - V_0$$

$$a = V_\infty - V_0 = 47.2 - 24.4 = 22.8$$

$$a - x = (V_\infty - V_0) - (V_t - V_0) = V_\infty - \cancel{V_0} - V_t + \cancel{V_0} = V_\infty - V_t$$

وباستخدام قانون الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}\right)$ الذي يؤول في هذه المسألة الى الصورة $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right)$ والتي نجعلها على صورة خط مستقيم كالتالي :

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

$$\left(\frac{k}{2.303}\right)t = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

$$\frac{k}{2.303}t = \log(V_\infty - V_0) - \log(V_\infty - V_t)$$

$$\Rightarrow \log(V_\infty - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303}\right)t + \log(V_\infty - V_0)$$

وبرسم العلاقة $\left(\log(V_\infty - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303}\right)t + \log(V_\infty - V_0)\right)$ بتمثيل $(\log(V_\infty - V_t))$ على محور الصادات، والزمن (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (-k/2.303). وبعمل الجدول اللازم :

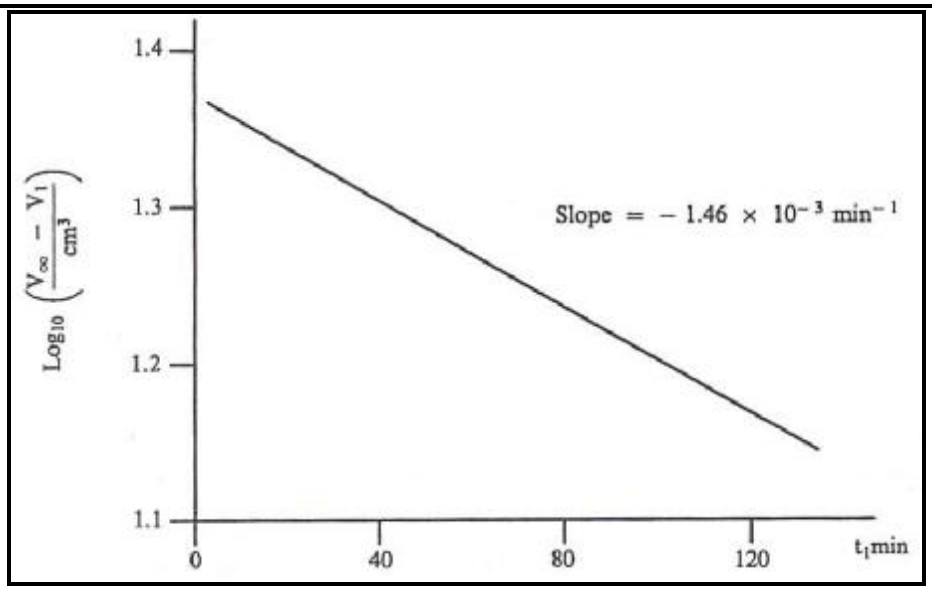
PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$V_0 = 24.4$
$V_\infty = 47.2$
$a = V_\infty - V_0 = 47.2 - 24.4 = 22.8$

| time, min. | 0 | 21 | 75 | 119 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| $V_t$ (NaOH), ml = V(HCl) + V($CH_3COOH$) | 24.4 | 25.8 | 29.3 | 31.7 | 47.2 |
| $[CH_3COOH]_t = x = (V_t - V_0)$ | 0 | 1.4 | 4.9 | 7.3 | 22.8 |
| $[CH_3COOCH_3]_t = (a - x) = (V_\infty - V_t)$ | 22.8 | 21.4 | 17.9 | 15.5 | 0 |
| $\log(V_\infty - V_t)$ | 1.358 | 1.330 | 1.253 | 1.190 | |
| $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right)$ | | $3.02 \times 10^{-3}$ | $3.23 \times 10^{-3}$ | $3.24 \times 10^{-3}$ | |

من قيم (k) الثابتة تقريباً من الجدول السابق يظهر جلياً أن التفاعل من الرتبة الأولى.

وعند تمثيل $\log(V_\infty - V_t)$ مقابل الزمن (t) نحصل على الشكل (٢-١٩).




**شكل (٢-١٩)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبما أن العلاقة هي علاقة خطية فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وأن الميل يساوي : ($-1.46 \times 10^{-3}$)، ومنه يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{slope} = \left( \frac{-k}{2.303} \right)$$

$$k = \text{slope} \times (-2.303)$$

$$k = \left(-1.46 \times 10^{-3}\right) \times (-2.303)$$

$$k = 3.36 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

$$k = 5.60 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$$

أما فترة نصف العمر فإن التفاعل ينتج نصف الكمية أي $0.5(V_\infty - V_0)$ وتصبح المعادلة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

$$5.60 \times 10^{-5} = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{(V_\infty - V_0)}{\frac{1}{2}(V_\infty - V_0)}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{5.60 \times 10^{-5}} \log 2$$

$$t_{1/2} = 112.38 \times 10^{3}\ \text{s}$$

$$t_{1/2} = 206.33\ \text{min}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٢٠)

تتميأ خلات الميثيل في حامض الهيدروكلوريك عياري (1 N) عند درجة حرارة (25 ºC). وتم أخذ أجزاء مختلفة من المحلول مقدارها ($5\ cm^3$) في فترات زمنية مختلفة وسححت مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تركيزه (0.1852 N). احسب ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الأولى من البيانات التالية :

| time, s | 339 | 1242 | 2745 | 4546 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| Volume, ml | 26.34 | 27.80 | 29.70 | 31.81 | 39.81 |

**الجواب** : $k = 1.26 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

## التفصيل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## **مثال** (٢-٢١)

يحتوي الجدول التالي على نتائج تحطم تراي أوكسان (غاز) عند درجة حرارة **(260 °C)** لإعطاء فورمالدهيد :

$$C_3H_6O_3(g) \longrightarrow 3H_2CO(g)$$

| الزمن /ساعة | 0.00 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ضغط الغاز **mmHg** | 100.0 | 173.0 | 218.0 | 248.0 | 266.0 | 300.0 |

أ) ما رتبة التفاعل؟

ب) ما ثابت سرعة هذا التفاعل **(k)**؟

ج) ما نصف زمن التفاعل **($t_{1/2}$)**؟

د) ما ضغط تراي أوكسان عندما يتحطم نصفه؟

**الجواب** :

أ) رتبة أولى ب) $k = 0.448\ h^{-1}$ ج) $t_{1/2} = 1.55\ h$ د) $P = 200\ mmHg$

## التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٢٢)

يتحطم الأسيتون **($CH_3COCH_3$)** بفعل الحرارة ليعطي الميثان **($CH_4$)** و كيتين **($C_2H_2O$)** :

$$C_3H_6O(g) \longrightarrow CH_4(g) + C_2H_2O(g)$$

$$\left(CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_4(g) + H_2C = C = O\right)$$

وهو تفاعل من الرتبة الأولى. فإذا بلغ ضغط الأسيتون في بداية التفاعل **(0.100 atm)** (عند درجة حرارة معينة) وبعد مرور **(60 s)** ارتفع الضغط داخل الإناء الى **(0.160)** بينما ظل الحجم ثابتاً.

أ) احسب ثابت سرعة التفاعل **(k)**

ب) ما عدد الثواني اللازمة لكي يرتفع الضغط الى **(0.181 atm)** ثم الى **(0.190 atm)**؟

**الجواب** أ) $k = 1.5 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ ب) **150 s, 110 s**

## التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٢٣)

يبلغ نصف زمن التفاعل **(123 min)** عند درجة **(15 °C)** وذلك عندما يتحطم نتراميد **($NH_2NO_2$)** الى أكسيد نيتروز **($N_2O$)** وماء **($H_2O$)** :

$$NH_2NO_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

فإذا علمنا أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى.

أ) احسب قيمة ثابت السرعة **(k)** لهذا التفاعل.

ب) ما المدة اللازمة لكمية تبلغ من **($NH_2NO_2$)** حتى تتحطم ويبقى منها فقط **(0.20 g)**، وكم من الزمن يمر لكي يتبقى **(0.020 g)** من تلك المادة؟

**الجواب** : أ) $5.63 \times 10^{-3}\ min^{-1}$ ب) **818 min, 409 min.**

## التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٢٤)

تتحطم مادة **($SO_2Cl_2$)** بتفاعل من الرتبة الأولى لتعطي **($SO_2$)** و **($Cl_2$)** فإذا علمنا أن زمن نصف التفاعل يبلغ **(8.75 h)** عند درجة **(320 °C)**.

أ) احسب ثابت السرعة لهذا التفاعل.

ب) إذا بدأ التفاعل بكمية تبلغ **(2.5 g)** من **($SO_2Cl_2$)** فكم يتبقى منها بعد مرور **(3.00 h)**.

**الجواب :** أ) $k = 7.92 \times 10^{-2}\ h^{-1}$ ب) **1.97 g**

## التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٢٥)

يتحطم فوق أكسيد الهيدروجين **($H_2O_2$)** في وجود حافز ليعطي ماء وأكسجين في تفاعل من الرتبة الأولى، وقد عين ثابت السرعة عند أحد درجات الحرارة فكانت قيمته **($2.40 \times 10^{-4}\ s^{-1}$)**

أ) احسب نصف زمن التفاعل **($t_{1/2}$)** بوحدات (ثانية).

ب) ما الزمن اللازم لتحطم **(75.0 %)** (ثلاث أرباع المادة)؟

ج) ما الزمن اللازم لتحطم **(87.5 %)** من المادة (سبع أثمان).

د) أذكر العلاقة بين **($t_{1/2}$, $t_{3/4}$, $t_{7/8}$)**.

**الجواب** :

**أ)** $2.89 \times 10^3$ s **ب)** $5.78 \times 10^3$ s

**ج)** $8.67 \times 10^3$ s **د)** $t_{1/2} = 1/2\ (t_{3/4}) = 1/3\ (t_{7/8})$

## التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## **مثال** (٢-٢٦)

إذا بدأ تفاعل الرتبة الأولى $(A \longrightarrow B + C)$ بعشرة جرامات من **(A)** فكم يبقى من تلك المادة بعد مرور ثلاثة أنصاف **($3t_{1/2}$)** وستة أنصاف **($6t_{1/2}$)** أزمنة. وأخيراً كم يبقى من المادة بعد مرور عشرة أنصاف **($10t_{1/2}$)** من زمن التفاعل.

**الجواب** : 1.25 g , 0.156 g , (0.0098 g

## التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٢٧)

تتحطم مادة كلوريد الإيثيل ($C_2H_5Cl$) لإعطاء إيثيلين ($C_2H_4$) وكلوريد الهيدروجين (HCl) في تفاعل من الرتبة الأولى.

$$C_2H_5Cl(g) \longrightarrow H_2C{=}CH_2(g) + HCl(g)$$

فإذا علمنا أن نصف زمن التفاعل يبلغ (90 min) عند درجة حرارة (200 ºC).

**أ)** إحسب ثابت سرعة التفاعل (k)

**ب)** ما الزمن اللازم لتحطم (75 %) من كلوريد الإيثيل؟

**الجواب** : أ) $k = 7.70 \times 10^{-3}\ min^{-1}$ ب) 180 min

## التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٢٨)

يتحطم غاز كلوريد الإيثيل **($C_2H_5Cl$)** ليعطي إيثلين **($C_2H_4$)** وكلوريد الهيدروجين **(HCl)** في تفاعل من الرتبة الأولى وعند درجة حرارة **(200 °C)**.

$$C_2H_5Cl(g) \longrightarrow H_2C = CH_2(g) + HCl(g)$$

سنفترض أنك عينت بتجربة السرعة **(k)** ونصف زمن التفاعل **($t_{1/2}$)** وسرعة التفاعل (تلقائيا) عند تحطم **(25 %)** وعند درجة **(200 °C)** وتحت ضغط ثابت يبلغ **(1.0 atm)**. ماذا سيكون تأثير ازدياد الضغط الى الضعف **(2 atm)** على ما يلي :

أ) ثابت السرعة **k**

ب) نصف زمن التفاعل **($t_{1/2}$)**.

ج) سرعة التفاعل عندما يتحطم **(25 %)** من المادة وعند درجة حرارة **(200 °C)**.

**الجواب** : أ) لا تأثير ب) لا تأثير ج) تأثيره مضاعف.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# التفصيل للحل النهائي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٢٩)

أكتب معادلة السرعة لتفاعلات الرتبة الأولى، وبين كيف تستنتج منها العلاقة $\left( k = \frac{0.693}{t_{1/2}} \right)$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٣٠)

في تفاعل تحلل كلوريد السلفونيل :

$$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$$

كان التفاعل أحادي الرتبة وكان ثابت السرعة للتفاعل عند **(320 ºC)** هو **($2.0 \times 10^{-5}\ s^{-1}$)** ما النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل بتسخينه عند **(320 ºC)** لمدة **(90)** دقيقة.

## الحل

في هذه المسألة لم نعط التركيز الابتدائي للسلفونيل، لذلك سنفرضه بأنه يساوي **(1)**، وسنفرض أن الجزء المنحل منه (الناتج) يساوي **(x)**.

وبما أن التفاعل أحادي الرتبة كما أشار السؤال فإننا نطبق العلاقة الخاصة بمعادلة السرعة التكاملية لتفاعلات الرتبة الأولى :

$$2.303 \log\left(\frac{a}{a - x}\right) = k\,t$$

$$2.303 \log\left(\frac{1}{1 - \times}\right) = 2.0 \times 10^{-5} \times (90 \times 60)$$

$$\log\left(\frac{1}{1 - \times}\right) = \frac{2.0 \times 10^{-5} \times (90 \times 60)}{2.303}$$

$$\log\left(\frac{1}{1 - \times}\right) = 0.047$$

$$\left(\frac{1}{1 - \times}\right) = 1.114$$

$$1 = 1.114\ (1 - x)$$

$$1 = 1.114 - 1.114\ x$$

$$1.114\ x = 1.114 - 1$$

$$1.114\ x = 0.114$$

$$x = \frac{0.114}{1.114} = 0.102$$

وبالتالي فإن النسبة المئوية لتحلل $SO_2Cl_2$ هي **(10.2 %)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٣١)

النتائج التالية حصلنا عليها لانحلال سكر الجلوكوز في المحلول المائي :

| Glucose concentration mmol. $dm^{-3}$ | 56.0 | 55.3 | 54.2 | 52.5 | 49.0 |
|---|---|---|---|---|---|
| Time/min. | 0 | 45 | 120 | 240 | 480 |

أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة، ثم احسب ثابت السرعة للتفاعل وكذا فترة نصف العمر لتحلل الجلوكوز عند هذه الظروف.

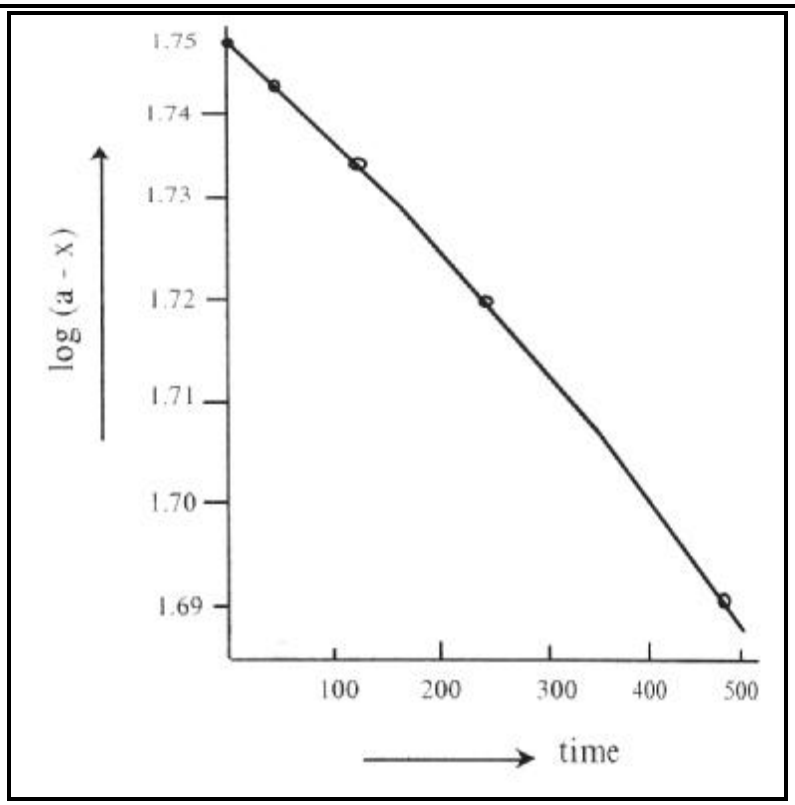
## الحل

من القراءات السابقة فإن التركيز الابتدائي للجلوكوز هو **($a = 56.0\ mmol.\ dm^{-3}$)** وما يلي هذا التركيز من التركيزات الأخرى يعبر عن تركيز الجلوكوز بعد استهلاك كمية منه مقدارها **(x)** لذلك هو يعبر عن القيمة **(a – x)** :

| ($a = 56.0\ mmol.\ dm^{-3}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Time/min. | 45 | 120 | 240 | 480 |
| (a – x) | 55.3 | 54.2 | 52.5 | 49.0 |
| log (a – x) | 1.743 | 1.734 | 1.720 | 1.690 |

وبتمثيل العلاقة $\left( \log (a - x) = - \frac{k}{2.303} t + \log a \right)$ بأن نرسم $\log\ (a - x)$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات نحصل على الشكل (٢-٢٠).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com




**شكل (٢-٢٠) :** العلاقة بين التركيز والزمن لتحلل سكر الجلوكوز

وحيث إننا حصلنا من هذه العلاقة على خط مستقيم دل ذلك على أن التفاعل أحادي الرتبة، ويكون ميل الخط المستقيم هو :

$$\text{slope} = \frac{-k}{2.303} = -1.18 \times 10^{-4}$$

$$-k = -1.18 \times 10^{-4} \times 2.303$$

$$k = 2.72 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}$$

ولحساب زمن نصف العمر نتبع العلاقة :

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

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{2.72 \times 10^{-4}}$$

$$t_{0.5} = 2547.8\ \text{min.}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ملحوظة :

يمكن حل المسالة الحسابية باستخدام قانون الرتبة الأولى على الصورة التالية :

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$2.303 \log \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\Rightarrow \log \frac{a}{(a - x)} = \frac{k}{3.303} t$$

| ($a = 56.0$ mmol. $dm^{-3}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Time/min. | 45 | 120 | 240 | 480 |
| $(a - x)$ | 55.3 | 54.2 | 52.5 | 49.0 |
| $\log \frac{a}{(a - x)}$ | $5.5 \times 10^{-3}$ | $14.2 \times 10^{-3}$ | $28 \times 10^{-3}$ | $58 \times 10^{-3}$ |

وعند تمثيل $\left( \log \frac{a}{(a - x)} \right)$ على محور الصادات و (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله هو الثابت "k/2.303" .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٣٢)

تم الحصول على النتائج التالية للتحلل المائي للسكروز عند (27 ºC) :

| Time, min | 0 | 60 | 130 | 180 |
|---|---|---|---|---|
| Sugar conc. (mol/L) | 1 | 0.807 | 0.630 | 0.531 |

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى ثم احسب ثابت السرعة.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٣٣)

يعتبر تحلل كلوريد السلفونيل الى ثاني أكسيد الكبريت وغاز الكلور حسب المعادلة :

$$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$$

من الرتبة الأولى، وثابت سرعته (k) في درجة حرارة (320 ºC) هو ($k = 2.2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$). احسب نسبة تحلله في درجة الحرارة المذكورة بعد مضي (90 min.)

## الحل

بتطبيق قانون الرتبة الأولى :

$$\log \frac{a}{(a - x)} = \frac{kt}{3.303}$$

$$\log \frac{a}{(a - x)} = \frac{2.2 \times 10^{-5} \times 90 \times 60}{3.303}$$

$$\log \frac{a}{(a - x)} = 0.0516$$

$$\frac{a}{(a - x)} = 1.126$$

$$a = 1.126\ (a - x)$$

$$a = 1.126a - 1.126\ x$$

$$a - 1.126a + 1.126\ x = 0$$

$$- 0.126a + 1.126\ x = 0$$

$$0.126a = 1.126\ x$$

$$x = \frac{0.126}{1.126} = 0.112$$

$$\% x = 0.119 \times 100 = 11.2$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويمكن الحل باستخدام ln بدلاً من log والرموز $[A]_0$، $[A]$ بدلاً من a و $(a - x)$ حيث :

$$[A]_0 = a,\ [A] = ([A]_0 - x)$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = 2.2 \times 10^{-5} \times (90 \times 60)$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = 0.1188$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{0.1188}$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = 1.126$$

$$\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = 1.126$$

$$[A]_0 = 1.126[A]_0 - 1.126x$$

$$[A]_0 - 1.126[A]_0 + 1.126x = 0$$

$$0.126[A]_0 = 1.126x$$

$$x = \frac{0.126}{1.126} = 0.112$$

$$\% x = 0.112 \times 100 = 11.2\ \%$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٣٤)

تفاعل من الرتبة الأولى تم من (30 %) في زمن قدره (35 min.)

فاحسب ما يلي :

أ) ثابت سرعة التفاعل

ب) فترة نصف العمر

ج) الزمن اللازم لإتمام (80 %) من التفاعل.

**الجواب** :

أ) $k = 1.70 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

ب) زمن نصف العمر $t_{1/2} = 68.0$ min.

ج) الزمن اللازم لإتمام (80 %) من التفاعل $t = 157.8$ min

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٣٥)

إذا كانت قيمة ثابت سرعة تفاعل من الدرجة الأولى ($k = 6.71 \times 10^{-4}\ s^{-1}$) فاحسب نصف العمر لهذا التفاعل.

## الحل

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{6.71 \times 10^{-4}\ s^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 1032.79\ s$$

## مثال (٢-٣٦)

يعتبر تفكك البيوتان تفاعلاً من الدرجة الأولى، فإذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل تساوي ($9.2 \times 10^{-3}\ min^{-1}$) وأن التركيز الابتدائي للبيوتان هو (0.5 M) . احسب الزمن اللازم لاستهلاك (80 %) من هذا التركيز.

## الحل

التركيز الأولي $= [A]_0 = a = 0.5\ M$

التركيز المستهلك (الناتج) $= x = \frac{80}{100} \times 0.5 = 0.4\ M$

التركيز المتلقي $= [A] = (a - x) = 0.5 - 0.4 = 0.1\ M$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{9.2 \times 10^{-3}\ min^{-1}} \ln \frac{0.5}{0.1}$$

$$t = 175.0\ s$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٣٧)

إذا كان ثابت سرعة تفكك ($N_2O_5$) هو ($8.1 \times 10^{-3}\ min^{-1}$) فاحسب الزمن اللازم لخفض تركيزه من (0.03 M) إلى (0.02 M) بوحدة (min).

## الحل

التركيز الإبتدائي $= [A]_0 = a = 0.03\ M$

التركيز عند زمن t $[A] = (a - x) = 0.02\ M$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{8.1 \times 10^{-3}} \ln \frac{0.03}{0.02}$$

$$t = 50.1\ min$$

## مثال (٢-٣٨)

تتفكك مادة ما تفككاً من الرتبة الأولى، فإذا استغرق تغير تركيزها من (0.705 M) الى (0.173 M) أربع دقائق، فاحسب ثابت سرعة التفاعل بوحدة ($s^{-1}$).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الحل

التركيز الإبتدائي $= [A]_0 = a = 0.705\ M$

التركيز عند زمن t $[A] = (a - x) = 0.173\ M$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{1}{(4 \times 60)s} \ln \frac{0.705}{0.173}$$

$$k = 5.85 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

## مثال (٢-٣٩)

إذا كان ثابت سرعة تفاعل ما يساوي ($5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$) فاحسب الزمن اللازم لتحول (60 %) من هذا التركيز الإبتدائي للمادة المتفاعلة الى نواتج بوحدة الثانية.

## الحل

في هذه المسألة لم يذكر قيمة التركيز الإبتدائي، لذلك سنفرض أنه يساوي ($a = 1$).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

التركيز الأولي = $[A]_0 = a = 1\ M$

التركيز المستهلك (الناتج) = $x = \frac{60}{100} \times 1 = 0.6\ M$

التركيز المتلقي = $[A] = (a - x) = 1 - 0.6 = 0.4\ M$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{5 \times 10^{-4}\ s^{-1}} \ln \frac{1}{0.4}$$

$$t = 1832.58\ s$$

## مثال (٢-٤٠)

اكتمل (35.5 %) من تفاعل ما من الرتبة الأولى في زمن قدره (4.9 min) وذلك عند (25 °C) فما هو ثابت معدل سرعته بوحدة ($s^{-1}$)؟

## الحل

لم يحدد التركيز الابتدائي في المسألة لذلك سنفرض أنه يساوي (a = 1 ).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

التركيز الأولي $= [A]_0 = a = 1\ M$

التركيز المستهلك (الناتج) $= x = \frac{35.5}{100} \times 1 = 0.355\ M$

التركيز المتلقي $= [A] = (a - x) = 1 - 0.355 = 0.645\ M$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{1}{(4.9 \times 60)} \ln \frac{1}{0.645}$$

$$k = 1.49 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

## مثال (٢-٤١)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل هو ($k = 3 \times 10^{-3}\ s^{-1}$) فما الزمن الذي يستغرقه تغير تركيز المادة المتفاعلة من (2 M) الى (0.92 M) بوحدة (s).

## الحل

التركيز الأولي $= [A]_0 = a = 2\ M$

التركيز المتلقي $= [A] = (a - x) = 0.92\ M$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{3 \times 10^{-3}\ s^{-1}} \ln \frac{2}{0.92}$$

$$t = 258.84\ s$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٤٢)

يعتبر تفكك ($CH_2N_2$) حسب المعادلة التالية :

$$CH_2N_2 \longrightarrow CH_2 + N_2$$

تفاعلاً من الدرجة الأولى، وفترة نصف العمر له تساوي (17.3 min) عند درجة حرارة ثابتة، وكان تركيز ($CH_2N_2$) بعد مضي خمس دقائق يساوي (0.076 M).

١) احسب التركيز الابتدائي لـ ($CH_2N_2$)

٢) احسب الزمن اللازم لتفاعل (40 %) من تركيزه الإبتدائي.

٣) ما تأثير زيادة تركيز ($CH_2N_2$) على فترة نصف العمر.

## الحل

نحسب أولاً ثابت سرعة التفاعل من قيمة زمن نصف العمر كما يلي :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{17.3\ \text{min}} = 0.04\ \text{min}^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ١) حساب التركيز الابتدائي لـ $CH_2N_2$ :

$[A]_0 = a = ?$

$[A] = (a - x) = 0.076\ M$

$t = 5\ min.$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$kt = \ln a - \ln(a - x)$

$\ln a = kt + \ln(a - x)$

$\ln a = \left(0.04\ min^{-1} \times 5min\right) + \ln 0.076$

$\ln a = - 2.377$

$a = 0.093\ M$

## ويمكن حلها بشكل أبسط حسابياً :

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt$$

$$\frac{a}{a - x} = e^{kt}$$

$$\frac{a}{0.076} = e^{0.04 \times 5}$$

$$a = 0.076 \times e^{0.04 \times 5}$$

$a = 0.093\ M$

## حيث تحسب $(e^{kt})$ كما يلي :

$(e^{kt} = (k \times t)$ then shift ln)

وتعني أن تضرب بالآلة الحاسبة قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) بالزمن (t) ثم تضغط كلمة shift تليها ln

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**٢) حساب الزمن اللازم لتفاعل (40 %) من تركيزه :**

$$[A]_0 = a = 0.093\ M$$

$$x = \frac{40}{100} \times 0.093 = 0.0372$$

$$[A] = a - x = 0.093 - 0.0372 = 0.0558$$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{0.04} \ln \frac{0.093}{0.0558}$$

$$t = 12.77\ min$$

**٣) زيادة تركيز ($CH_2N_2$) لا يؤثر على فترة نصف العمر.**

## مثال (٢-٤٣)

إذا علمت أن التفاعل التالي من الرتبة الأولى :

$$A + B \longrightarrow C$$

وأن ($t_{1/2} = 200\ s$) فاحسب الزمن بالثواني اللازم لا ستهلاك خمس الكمية الأصلية من المادة المتفاعلة.

## الحل

**أولا نحسب ثابت سرعة التفاعل من زمن نصف العمر بوحدة ($s^{-1}$) كما يلي :**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{200\ s} = 3.465 \times 10^{-3} s^{-1}$$

ونفرض أن تركيز المادة المتفاعلة يساوي (a = 1 M) ولحساب الزمن اللازم لاستهلاك خمس الكمية الأصلية من المادة المتفاعلة :

$$[A]_0 = a = 1\ M$$

$$x = \frac{1}{5} \times 1 = 0.2$$

$$[A] = a - x = 1 - 0.2 = 0.8$$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{3.465 \times 10^{-3}\ s^{-1}} \ln \frac{1}{0.8}$$

$$t = 64.4\ s$$

## مثال (٢-٤٤)

التفاعل التالي من تفاعلات الرتبة الأولى :

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

فإذا كانت ($t_{1/2} = 35\ s$) عند ($680\ ^oC$)

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

احسب :

١) ثابت معدل سرعة التفاعل.

٢) الزمن اللازم لتفكك (5 %) من ($PH_3$)

## الحل

### ١) حساب ثابت سرعة التفاعل :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{35\ s} = 1.98 \times 10^{-2}\ s^{-1}$$

### ٢) الزمن اللازم لتفكك (5 %) من ($PH_3$)

نفرض أن التركيز الإبتدائي يساوي (1 M) :

$$[A]_0 = a = 1\ M$$

$$x = \frac{5}{100} \times 1 = 0.05$$

$$[A] = a - x = 1 - 0.05 = 0.95$$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{1.98 \times 10^{-2} s^{-1}} \ln \frac{1}{0.95}$$

$$t = 2.59\ s$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٤٥)

يعد تحلل ($N_2O_5$) تفاعلاً من الدرجة الأولى، فإذا كانت فترة نصف العمر لهذا التفاعل تساوي (1114 s) فاحسب الزمن اللازم لخفض التركيز من (0.1 M) الى (0.01 M).

## الحل

من فترة نصف العمر نحسب ثابت سرعة التفاعل :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{1114\ s} = 6.221 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

وبالتالي فإن الزمن اللازم لخفض التركيز من (0.1 M) إلى (0.01 M) :

$$[A]_0 = a = 0.1\ M$$

$$[A] = a - x = 0.01$$

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{6.221 \times 10^{-4}\ s^{-1}} \ln \frac{0.1}{0.01}$$

$$t = 3701.3\ s$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٤٦)

يتفكك كلوريد الإيثيل عند درجة حرارة معينة حسب التفاعل التالي :

$$C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$$

فإذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل يساوي ($1.6 \times 10^{-6}\ s^{-1}$) والتركيز الإبتدائي لكلوريد الإيثيل يساوي ($0.165\ mol\ L^{-1}$).

١) ما رتبة التفاعل.

٢) ما تركيز ($C_2H_5Cl$) بعد مضي ($125\ h$)؟

٣) ما نصف العمر للتفاعل؟

## الحل

١) رتبة التفاعل هي الأولى بسبب أن وحدة ثابت سرعة التفاعل هي ($s^{-1}$).

٢) حساب تركيز ($C_2H_5Cl$) بعد مضي ($125\ h$) :

$$[A]_0 = a = 0.165\ mol\ L^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\frac{a}{(a - x)} = e^{kt}$$

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}}$$

$$(a - x) = \frac{0.165}{e^{125 \times 3600 \times 1.6 \times 10^{-6}}}$$

$$(a - x) = \frac{0.165}{2.054} = 0.080\ mol\ L^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

### ٣) حساب فترة نصف العمر :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{1.6 \times 10^{-6}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 433125 \text{ s}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 120.3 \text{ h}$$

## مثال (٢-٤٧)

ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى :

$$A \longrightarrow B$$

يساوي ($k = 1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)، فإذا كان التركيز الأصلي للمادة يساوي (2 M) فما المتبقي منها بعد مرور (200 s)؟

## الحل

$$[A]_0 = a = 0.165 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\frac{a}{(a - x)} = e^{kt}$$

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}}$$

$$(a - x) = \frac{2}{e^{1.2 \times 10^{-2} \times 200}}$$

$$(a - x) = \frac{2}{11.02} = 0.181 \text{ mol L}^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٤٨)

إذا كان تفكك ($N_2O_5$ (g) المذاب في رابع كلوريد الكربون هو تفاعل من الرتبة الأولى حسب المعادلة التالية :

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

فإذا بدأ التفاعل عند درجة حرارة (45 °C) بتركيز ($N_2O_5$) قدره ($9.00\ mol\ L^{-1}$) وانخفض تركيزه بعد (3 h) إلى ($1.21 \times 10^{-3}$)، فما فترة نصف العمر لـ ($N_2O$) معبراً عنها بالدقائق.

## الحل

نحسب أولا ثابت سرعة التفاعل كما يلي :

$$[A]_0 = a = 9.00\ mol\ L^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = 1.21 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}$$

$$kt = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{1}{3 \times 60} \ln \frac{9}{1.21 \times 10^{-3}}$$

$$k = 0.0495\,min^{-1}$$

وبالتالي فإنه لحساب نصف العمر نتبع العلاقة :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{0.0495\,min^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 14\ min$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٤٩)

ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى عند (45 °C) :

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

هو ($k = 4.8 \times 10^{-4}\ s^{-1}$) وكان التركيز الابتدائي للمادة ($N_2O_5$) هو ($1.6 \times 10^{-2}\ mol/L$) احسب :

١) تركيز ($N_2O_5$) بعد مرور (10 min)

٢) فترة نصف العمر

٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (70 %) من التركيز الابتدائي لـ ($N_2O_5$).

## الحل

### ١) تركيز ($N_2O_5$) بعد مرور (10 min)

$$[A]_0 = a = 1.6 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\frac{a}{(a - x)} = e^{kt}$$

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}}$$

$$(a - x) = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{e^{4.8 \times 10^{-4} \times 10 \times 60}}$$

$$(a - x) = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{1.33} = 0.012\ mol\ L^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ٢) فترة نصف العمر

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{4.8 \times 10^{-4}\ s^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 1443.75\ s$$

٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (70 %) من التركيز الابتدائي لـ ($N_2O_5$)

$$[A]_0 = a = 1.6 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$$

$$x = \frac{70}{100} \times 1.6 \times 10^{-2} = 0.0112$$

$$[A] = (a - x) = \left(1.6 \times 10^{-2} - 1.12 \times 10^{-2}\right) = 4.8 \times 10^{-3}$$

$$kt = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{4.8 \times 10^{-4}} \ln \frac{1.6 \times 10^{-2}}{4.8 \times 10^{-3}}$$

$$t = 2508.28\ s$$

$$t = 41.80\ min$$

## مثال (٢-٥٠)

إذا كان تحول البروبان الحلقي الى بروبين في الحالة الغازية يتم عند (250 $^oC$) فإذا كان التفاعل من الرتبة الأولى وكان ثابت سرعة التفاعل هو ($k = 6.71 \times 10^{-4}\ s^{-1}$)، احسب :

١) تركيز البروبان الحلقي بعد مرور (4.5 min) إذا كان التركيز الإبتدائي للبروبان الحلقي (0.25 mol /L).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

٢) فترة نصف العمر

٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (72 %) من التركيز المبدئي للبروبان.

## الحل

١) تركيز البروبان الحلقي بعد مرور (4.5 min) إذا كان التركيز الإبتدائي للبروبان الحلقي (0.25 mol /L).

$$[A]_0 = a = 0.25 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

$$\frac{a}{(a - x)} = e^{kt}$$

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}}$$

$$(a - x) = \frac{0.25}{e^{6.71 \times 10^{-4} \times 4.5 \times 60}}$$

$$(a - x) = \frac{0.25}{1.2} = 0.21 \text{ mol } L^{-1}$$

٢) فترة نصف العمر

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 1032.8 \text{ s}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (72 %) من التركيز المبدئي للبروبان.

$$[A]_0 = a = 0.25 \text{ mol } L^{-1}$$

$$x = \frac{72}{100} \times 0.25 = 0.18$$

$$[A] = (a - x) = (0.25 - 0.18) = 0.07$$

$$kt = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{6.71 \times 10^{-4}} \ln \frac{0.25}{0.07}$$

$$t = 1897.12 \text{ s}$$

$$t = 31.62 \text{ min}$$

## مثال (٢-٥١)

يمكن تحويل الآزوميثان الى إيثان ونيتروجين عند (300 °C) حسب التفاعل التالي الذي هو من الرتبة الأولى :

$$CH_3\text{-}N{=}N\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3 + N_2$$

ووجد أن ثابت سرعة التفاعل عند هذه الدرجة ($k = 2.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) وكان الضغط الجزئي للآيزوميثان (284 mmHg) فاحسب :

١) الضغط الجزئي للآيزوميثان بعد (3 min).

٢) الفترة الزمنية لخفض الضغط الجزئي للآيزوميثان من (248 mmHg) الى (100 mmHg).

٣) فترة نصف العمر.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الحل

الضغط الابتدائي ($P_0$) يقابل التركيز الابتدائي $[A]_0$، والضغط ($P_t$)عند زمن (t) يقابل التركيز الابتدائي [A] عند زمن (t).

وقانون الرتبة الأولى يمكن أن يصاغ في حالة الضغوط كما يلي :

$$kt = \ln \frac{P_0}{P_t}$$

**١) الضغط الجزئي للآيزوميثان بعد (3 min).**

$$\ln \frac{P_0}{P_t} = kt$$

$$\frac{P_0}{P_t} = e^{kt}$$

$$P_t = \frac{P_0}{e^{kt}}$$

$$P_t = \frac{284\ mmHg}{e^{2.56 \times 10^{-3} \times 3 \times 60}}$$

$$P_t = \frac{284\ mmHg}{1.585}$$

$$P_t = 179.2\ mm\ Hg$$

٢) الفترة الزمنية لخفض الضغط الجزئي للآيزوميثان من (248 mmHg) الى (100 mmHg).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$P_0 = 284$ mmHg

$P = 100$ mmHg

$$kt = \ln \frac{P_0}{P_t}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{P_0}{P_t}$$

$$t = \frac{1}{2.56 \times 10^{-3}} \ln \frac{284}{100}$$

$t = 407.74$ s

**٣) فترة نصف العمر.**

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{2.56 \times 10^{-3}\ s^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 271.7\ s$$

## مثال (٢-٥٢)

إذا علمت أن ثابت سرعة تفكك المادة (AB) يساوي ($3.2 \times 10^{-2}$) فاحسب الزمن اللازم لخفض تركيزه الى النصف بوحدة (s).

**الجواب** : 21.65 s

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٥٣)

إذا علمت أن ($t_{1/2}$ = 80 min) وذلك لتفاعل من الرتبة الأولى فاحسب ثابت سرعة التفاعل بوحدة ($min^{-1}$).

**الجواب** : $k = 8.66 \times 10^{-3}\ min^{-1}$

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٥٤)

يعتبر تفكك الفوسفين تفاعلاً من الدرجة الأولى :

$$4\ PH_3 \longrightarrow P_4 + 6\ H_2$$

فإذا استغرقت عملية تفكك نصف كمية معينة منه زمناً قدره (35 s) فاحسب :

١) ثابت سرعة التفاعل

٢) الزمن اللازم لتفكك ربع الكمية عند نفس الظروف.

**الجواب** :

١) ثابت سرعة التفاعل : $k = 0.02\ s^{-1}$

٢) الزمن اللازم لتفكك ربع الكمية : $t = 14.4\ s$

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٥٥)

إذا كان ثابت سرعة تفكك غاز ($N_2O_5$) هو ($k = 8.1 \times 10^{-3}\ min^{-1}$) فاحسب الزمن اللازم لخفض تركيزه من (0.03 M) إلى (0.003 M) بوحدة (min).

**الجواب** : $t = 284.27\ min$

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٥٦)

تتفكك مادة معينة تفككاً من الرتبة الأولى، فإذا استغرق تغير تركيزها من (0.705 mol/L) الى (0.173 mol/L) أربع دقائق، فاحسب ثابت سرعة التفاعل بوحدة ($s^{-1}$).

**الجواب :** $k = 5.85 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٥٧)

إذا علمت أن تفكك ($C_2H_5Cl$) تفاعلاً من الرتبة الأولى وكان تركيز ($C_2H_5Cl$) بعد مرور دقيقة واحدة هو (0.01 mol/L). فما التركيز الإبتدائي لهذه المادة؟ علماً بأن ($t_{1/2}$ = 22 s).

**الجواب** : التركيز الابتدائي : [A] = a = 0.066 mol/L

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٥٨)

يتفكك كلوريد الإيثيل عند درجة حرارة معينة حسب التفاعل :

$$C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$$

فإذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل يساوي ($k = 1.6 \times 10^{-6}\ s^{-1}$) والتركيز الابتدائي لكلوريد الإيثيل يساوي (0.165 mol/L).

١) ما رتبة التفاعل؟

٢) ما تركيز $C_2H_5Cl$ بعد مضي (125 h)

٣) ما نصف العمر للتفاعل.

**الجواب** :

١) رتبة التفاعل هي الأولى

٢) التركيز بعد مضي (125 h) يساوي (0.08 mol/L)

٣) نصف العمر للتفاعل : $t_{1/2} = 120.3\ h$

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٥٩)

التفكك الحفزي لفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي أمكن تتبعه وذلك بمعايرة عينات منه مع $KMnO_4$ عند مختلف الأزمنة وذلك لتعيين تركيز فوق أكسيد الهيدروجين الغير متفاعل، تبعاً للنتائج التالية :

| time/min | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| Volume of $KMnO_4/cm^3$ | 37.1 | 29.8 | 19.6 | 12.3 | 5.0 |

وضح بالرسم البياني أن التفاعل أحادي الرتبة، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٦٠)

النتائج التالية لتميؤ السكر في محلول مائي عند **(23 °C)** :

| time/min | 0 | 60 | 130 | 180 |
|---|---|---|---|---|
| Sugar concentration mol $dm^{-3}$ | 1.000 | 0.807 | 0.630 | 0.531 |

بين أن التفاعل أحادي الرتبة واحسب ثابت سرعة التميؤ.

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٦١)

يتفكك **(40 %)** من المتفاعلات لتفاعل من الدرجة الأولى في مدة قدرها **(70 s)**، ما الزمن اللازم لتفكك **(90%)** ؟

**الجواب : t = 315.42 s**

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٦٢)

يتبع تميؤ ميثيل البروميد الرتبة الأولى، ويمكن تتبعه بمعايرة عينات من خليط التفاعل مع نترات الفضة. وقد وجد في تجربة تقليدية أن الحجم المطلوب من نترات الفضة لعينات تتكون من **(10)** ملليترات) في درجة حرارة **(330 K)** هو كما يلي :

| Time (min.) | 0 | 88 | 300 | 412 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| $V(AgNO_3)$ (ml) | 0 | 5.4 | 17.3 | 22.1 | 49.5 |

احسب ثابت سرعة التفاعل.

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٦٣)

النتائج التالية تم الحصول عليها من تحلل **(17 %)** من السكروز في **(0.099 N)** من محلول حمض الهيدروكلوريك **(HCl)** في درجة حرارة **(T = 308 K)**.

| Time, min. | 0.00 | 9.82 | 59.60 | 93.18 | 142.9 | 249.8 | 589.4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [Sucrose] × $10^2$, mol/L | 99.00 | 96.5 | 80.3 | 71.3 | 59.8 | 32.8 | 11.1 |

فما درجة التفاعل بالنسبة للسكروز، وما قيمة ثابت السرعة.

## الحل

نفترض أن التفاعل من الرتبة الأولى. ونتأكد بحساب قيمة ثابت سرعة التفاعل عند أزمنة مختلفة فإذا حصلنا على قيمة ثابتة لـ **(k)** فإن التفاعل يكون بالفعل من الرتبة الأولى. أما إذا حصلنا على قيم غير ثابتة (أو غير متقاربة) فإن التفاعل يكون من رتبة غير الأولى وبالتالي نحاول مع قوانين رتب أخرى.

ويمكن حساب قيمة **(k)** بطريقتين :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)}$$

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

| $a \times 10^3 = 99.00$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Time, min. | 9.82 | 59.60 | 93.18 | 142.9 | 249.8 | 589.4 |
| [Sucrose] $\times 10^3$ N $= (a - x) \times 10^3$ | 96.5 | 80.3 | 71.3 | 59.8 | 32.8 | 11.1 |
| $\left(\frac{a}{a-x}\right)$ | 1.026 | 1.233 | 1.388 | 1.655 | 3.018 | 8.919 |
| $\log\left(\frac{a}{a-x}\right)$ | 0.0111 | 0.0910 | 0.1424 | 0.2188 | 0.4797 | 0.950 |
| $k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{(a-x)}$ | $2.614 \times 10^{-3}$ | $3.515 \times 10^{-3}$ | $3.519 \times 10^{-3}$ | $3.526 \times 10^{-3}$ | $4.423 \times 10^{-3}$ | $3.713 \times 10^{-3}$ |
| $k = 3.552 \times 10^{-3}$ | | | | | | |

ونلاحظ أن القيم متقاربة جداً وأن متوسط قيمة ثابت سرعة التفاعل :

**($k = 3.552 \times 10^{-3}\ min^{-1}$)** مما يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى.

**<u>ويمكن حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل بالعلاقة الأخرى</u>**

: $k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)}\log\frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$

| $a \times 10^3 = 99.00$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Time, min. | 9.82 | 59.60 | 93.18 | 142.9 | 249.8 | 589.4 |
| $(a - x) \times 10^3$ | 96.5 | 80.3 | 71.3 | 59.8 | 32.8 | 11.1 |

فمثلاً نأخذ الزمن **($t_1 = 9.82\ min$)** والذي يقابله التركيز

**($a - x_1 = 96.5 \times 10^{-3}$)**

والزمن **($t_2 = 59.60\ min$)** والذي يقابله التركيز

**($a - x_2 = 80.3 \times 10^{-3}$)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبتطبيق العلاقة :

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$k = \frac{2.303}{(59.60 - 9.82)} \log \frac{(96.5 \times 10^{-3})}{(80.3 \times 10^{-3})}$$

$$k = 3.692 \times 10^{-3}$$

ولنأخذ النقطة الأولى والأخيرة ونطبق عليها نفس القانون :

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$k = \frac{2.303}{(589.4 - 9.82)} \log \frac{(96.5 \times 10^{-3})}{(11.1 \times 10^{-3})}$$

$$k = 3.732 \times 10^{-3}$$

والقيمتان لثابت سرعة التفاعل متقاربة، مما يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى.

## **مثال** (٢-٦٤)

يتميؤ **(57%)** من محلول السكروز الحمضي بعد **(66 min.)** فبفرض أن التفاعل أحادي الجزيئية فاحسب :

أ) الزمن اللازم لتميؤ **(75 %)**.

ب) درجة التميؤ بعد ساعتين.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## **مثال** (٢-٦٥)

وجد أن محلول له التركيزات التالية بعد عمله :

| Time (mol $cm^{-3}$) | 0 | 10 | 50 | 100 | 150 |
|---|---|---|---|---|---|
| Conc. (mol $cm^{-3}$) | 1.0000 | 0.9616 | 0.8235 | 0.6776 | 0.5572 |

**أوجد :**

**أ) رتبة** هذا التفاعل.

**ب) الزمن** اللازم لتحلل **(50 %)** من المحلول.

## **الحل التفصيلي**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٦٦)

الجـــدول التـــالي يعطـــي معلومـــات علـــى التفاعـــل الرمـــزي $(A \longrightarrow products)$ عند درجة حرارة (25 ºC) كالتالي :

| Time (Sec.) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| [A] $mol/dm^3$ | 0.461 | 0.371 | 0.298 | 0.196 | 0.123 |

بين عن طريق التعويض في القانون وكذلك عن طريق الرسم البياني أن التفاعل من الرتبة الأولى، واحسب فترة نصف العمر.

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## **مثال** (٢-٦٧) : **اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي** :

١) تؤدي زيادة درجة الحرارة لتفاعل من الرتبة الأولى الى :

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ) نقص $t_{1/2}$ | ب) زيادة $t_{1/2}$ | ج) نقص $E_a$ | د) زيادة $E_a$ |

٢) فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الأولى :

| | |
|---|---|
| أ) تتناسب طردياً مع التركيز الإبتدائي | ب) تتناسب عكسياً مع ثابت سرعة التفاعل |
| ج) تتناسب طردياً مع ثابت سرعة التفاعل | د) تتناسب عكسياً مع التركيز الإبتدائي |

٣) في تفاعل $(A \longrightarrow B)$ من الرتبة الأولى فإن مضاعفة تركيز **(A)**

| | |
|---|---|
| أ) تزيد قيمة $t_{1/2}$ الى الضعف | ب) تنقص قيمة $t_{1/2}$ الى النصف |
| ج) تزيد قيمة $t_{1/2}$ بمقدار **0.693** من القيمة الأصلية | د) لا توجد إجابة صحيحة |

٤) تتأثر قيمة $(t_{1/2})$ لتفاعل من الدرجة الأولى بـ :

| | |
|---|---|
| أ) قيمة ثابت سرعة التفاعل **(k)** | ب) الضغط |
| ج) نقص التركيز الإبتدائي | د) زيادة التركيز الإبتدائي. |

٥) يتناسب عمر النصف مع التركيز لتفاعل من الرتبة الأولى تناسباً :

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ) طردياً | ب) عكسياً | ج) عكسياً مع مربع التركيز | د) لا توجد إجابة صحيحة |

٦) قيمة ثابت سرعة تفاعل من الدرجة الأولى $(k = 6.71 \times 10^{-4}\ s^{-1})$

فعمر النصف للتفاعل هو :

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ) طردياً | ب) عكسياً | ج) عكسياً مع مربع التركيز | د) لا توجد إجابة صحيحة |

٧) يعتبر تفكك $(CH_2N_2)$ حسب المعادلة التالية :

$$CH_2N_2 \longrightarrow CH_2 + N_2$$

تفاعلاً من الدرجة الأولى وفترة عمر النصف تساوي (17.3 min) عند درجة حرارة ثابتة وكان تركيز $(CH_2N_2)$ بعد مضي خمس دقائق يساوي (0.076 M) فإن التركيز الابتدائي يساوي :

| | | | |
|---|---|---|---|
| **أ)** 0.039 M | **ب)** 10.77 M | **ج)** 0.093 M | **د) لا توجد إجابة صحيحة.** |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

٨) إذا كانت فترة عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى تساوي **(38.5 min)** فإن ثابت سرعة هذا التفاعل بوحدة **($s^{-1}$)** تساوي :

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ) $2 \times 10^{-3}$ | ب) $5 \times 10^{4}$ | ج) $3 \times 10^{-4}$ | د) $7 \times 10^{-5}$ |

٩) إذا كان عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى يساوي **(2.5 h)** فإن قيمة ثابت سرعة التفاعل تساوي :

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ) $7.7 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ | ب) $0.77\ s^{-1}$ | ج) $4.6 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ | د) $4.6 \times 10^{-5}\ min^{-1}$ |

١٠) إذا كان ثابت سرعة تفكك **($N_2O_5$)** هو **($k = 8.1 \times 10^{-3}$ $min^{-1}$)** فإن الزمن اللازم لخفض تركيزه من **(0.03 M)** الى **(0.02 M)** بوحدة **(min)** يساوي :

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ) 50 | ب) 45 | ج) 55 | د) 60 |

١١) إذا كان ثابت سرعة تفاعل ما يساوي **($k = 5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$)** فإن الزمن اللازم لتحول **(60 %)** من هذا التركيز الإبتدائي للمادة المتفاعلة الى نواتج بوحدة **(s)** يساوي :

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ) 1832.6 | ب) 1021.6 | ج) 5000 | د) $10^2$ |

١٢) إذا علمت أن ثابت سرعة تفكك **($C_2H_5Cl$)** هو **($k = 3.2 \times 10^{-2}\ s^{-1}$)** فإن الزمن اللازم لخفض تركيزه الى النصف يساوي بوحدة **(s)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ) 21.66 | ب) 0.693 | ج) 3.2 | د) 3050 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

١٣) ثابت سرعة التفاعل $(A \longrightarrow B)$ من الرتبة الأولى يساوي $(k = 1.2 \times 10^{-2}\ s^{-1})$ فإذا كان التركيز الأصلي للمادة يساوي (2 M) فإن المتبقي منها بعد مرور (200 s) يساوي :

| | | | |
|---|---|---|---|
| أ) 0.55 M | ب) 1.0 M | ج) 0.18 M | د) 1.7 M |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# تفاعلات الرتبة الثانية

# (Second Order Reactions)

## معادلات السرعة التكاملية للتفاعلات ثنائية الرتبة

تعتبر هذه الرتبة الأكثر شيوعاً حيث تكثر في تفاعلات الحالة الغازية والمحاليل السائلة وخصوصاً في التفاعلات العضوية.

## أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة الغازية

- تفاعل تكوين أو تفكك حمض اليود (يوديد الهيدروجين) :

$$2HI \xrightarrow{\text{تفكك}} H_2 + I_2$$

$$H_2 + I_2 \xrightarrow{\text{تكوين}} 2HI$$

- التكسير الحراري للأوزون :

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

## أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة السائلة

**أما تفاعلات الحالة السائلة فالأمثلة كثيرة منها :**

- **تصبن خلات الإيثيل (تحلل الإستر) في وسط قاعدي :**

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

- تفاعل بروميد الإيثيلين **($C_2H_4Br$)** ويوديد البوتاسيوم **(KI)** بوجود محلول تركيزه **(99 %)** من الكحول الميثيلي.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$C_2H_4Br_2 + 3KI \longrightarrow C_2H_4 + 2KBr + KI_3$$

وفي هذا النوع من التفاعلات تعتمد سرعة التفاعل على حدين متغيرين للتركيز **(a, b)**، هذان الحدان يمكن أن يكونا متساويين **(a = b)** (حالة متجانسة) أو مختلفين **(a ≠ b)** (حالة غير متجانسة)، ويمكن أن يكون حد التركيز تابعاً لمادة **(A + A)** أو مادتين مختلفتين **(A + B)**.

## أولاً : الحالة المتجانسة : تركيز المواد المتفاعلة متساوي

يعنى بالحالة المتجانسة هنا أن الجزيئات تكون من نفس المادة وفي هذه الحالة يتناسب معدل سرعة التفاعل مع مربع تركيز المادة المتفاعلة كما هو الحال في تخثر الغرويات. وتنطبق نفس الصيغ التكاملية في الحالتين التاليتين :

**١) (تفاعلات تشتمل على جزيئين من متفاعل واحد (مثلاً A) أي أن المادة المتفاعلة واحدة**

ويكون لهذا النوع من التفاعلات المعادلة التالية :

$$A + A \longrightarrow products$$

أو تكتب اختصاراً :

$$2A \longrightarrow products$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

بحيث أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز هذه المادة مرفوعاً لأس اثنين.

**ب) أو متفاعلين** (A, B) **لهما نفس التركيز الابتدائي :**

**حيث** $[A] = a,\ [B] = b$ **لكن** $(a = b)$

ويكون لهذا النوع من التفاعلات المعادلة التالية :

$$A + B \longrightarrow products$$

ولهذا النوع من التفاعلات العلاقة التفاضلية التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^2$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a - x)^2} = k\,dt$$

وبمكاملة العلاقة التفاضلية $\left(\frac{dx}{(a - x)^2} = k\,dt\right)$ عند زمن

$\left(t = 0 \longrightarrow t_x\right)$

(حيث $x = 0$ عندما $t = 0$ و $x = x$ عندما $t = t$) :

فتصبح العلاقة :

$$\int_0^{x_t} \frac{dx}{(a - x)^2} = k\int_0^t dt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

أو بمعنى آخر :

$$\frac{1}{(a - x)} = kt + I$$

حيث **I** = ثابت التكامل **(constant)** .

وعند زمن **( t = 0 )** فإن **(x = 0)** وبالتالي فإن قيمة **(I)** تساوي :

$$\frac{1}{(a - x)} = kt + I$$

$$\frac{1}{(a - 0)} = k(0) + I$$

$$\Rightarrow I = \frac{1}{a}$$

وبالتعويض عن $\left( I = \frac{1}{a} \right)$ في العلاقة $\left( \frac{1}{(a - x)} = kt + I \right)$ ينتج :

$$\frac{1}{(a - x)} = kt + \frac{1}{a}$$

**وبترتيب العلاقة بدلالة التركيز :**

$$\frac{1}{(a - x)} = kt + \frac{1}{a}$$

$$kt = \frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{a}$$

$$kt = \frac{a - (a - x)}{a\,(a - x)}$$

$$kt = \frac{a - a + x}{a\,(a - x)}$$

$$\Rightarrow kt = \frac{x}{a\,(a - x)}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويمكن إيجاد قيمة الثابت حسابياً بترتيب العلاقة $\left( kt = \frac{x}{a\,(a - x)} \right)$ بحيث تصبح

$$k = \frac{1}{t}\left( \frac{x}{a(a - x)} \right)$$

والتي يمكن كتابتها على الصورة :

$$k = \frac{1}{t}\left( \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \right)$$

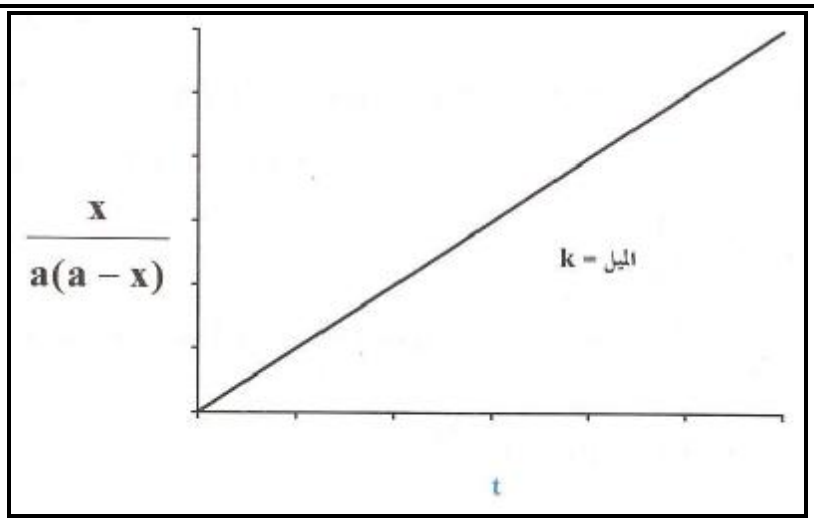
or

$$k = \frac{1}{t}\left( \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

ومن ثم توجد القيمة الحسابية للثابت **(k)** عند أزمنة **(t)** مختلفة، فإذا كان الناتج متساوياً (مع الأخذ بعين الاعتبار نسبة الخطأ في التجربة) فإن التفاعل من الرتبة الثانية أما إذا حدث العكس فيجب تطبيق رتبة أخرى.

**والعلاقة** $\left( \frac{x}{a\,(a - x)} = kt \right)$ هي علاقة خط مستقيم ميله يساوي ثابت السرعة k، ويمكن الحصول عليه من تمثيل $\left( \frac{x}{a\,(a - x)} \right)$ **على محور الصادات و (t) على محور السينات كما في الشكل (٢-٢١).**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com




**شكل (٢-٢١) :** العلاقة بين $\left(\frac{x}{a\,(a-x)}\right)$ مع الزمن لتفاعل من الرتبة الثانية.

## وحدات ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة

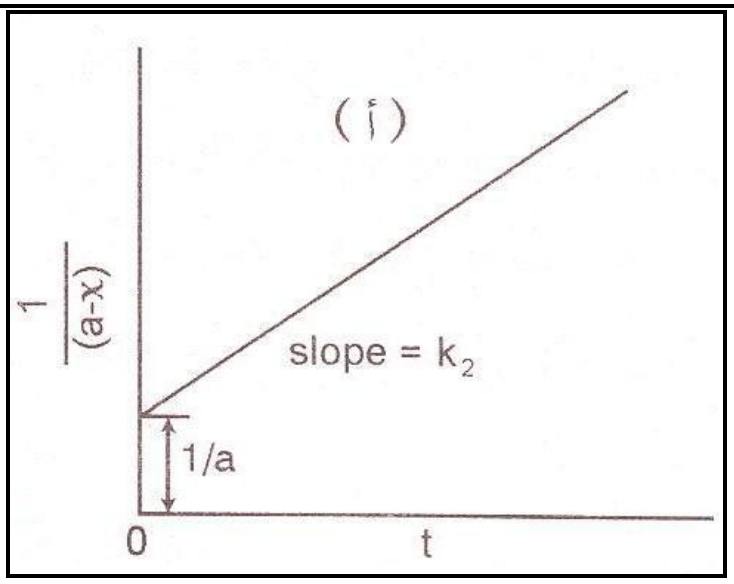
**من العلاقة** $\left(k=\frac{1}{at}\left(\frac{x}{a-x}\right)\right)$ نلاحظ أن وحدات ثابت السرعة (k) يساوي مقلوب التركيز مضروباً في مقلوب الزمن فإذا قيس التركيز بالوحدات ($mol\ dm^{-3}$) والزمن بالثواني فإن وحدات ثابت السرعة تكون ($dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$). **وإذا قيس التركيز بوحدة** ($mol\ L^{-1}$) **والزمن بالدقائق مثلاً فإن وحدات ثابت السرعة تكون** ($L.\ mol^{-1}\ min^{-1}$). **علماً بأن** ($1\ L = 1\ dm^3$)

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**وتمثـل العلاقتـان** $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ **و** $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ **المعـادلات التكامليـة للتفـاعلات مـن الرتبـة الثانيـة فـي حالـة تسـتوي تراكيـز المواد المتفاعل.**

## رسم العلاقة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بيانياً

**عند رسم العلاقة** $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ **بين** $1/(a-x)$ **والزمن** $(t)$ **نحصل على خط مستقيم ميله يساوي**$(k)$ **ويقطع محور الصادات بمقدار** $(1/a)$ **كما في الشكل (٢-٢٢).**

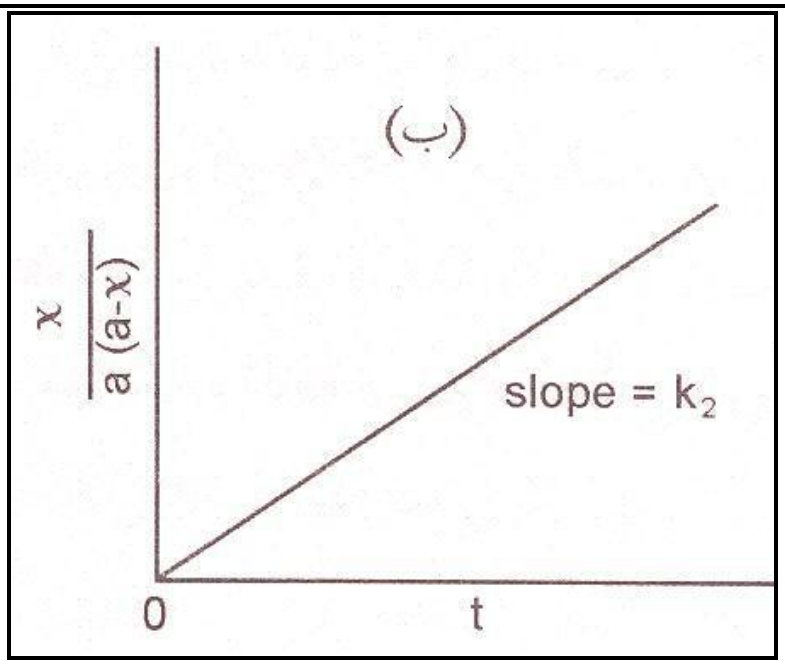



**شكل (٢-٢٢) :** العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## رسم العلاقة $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بيانياً

**كما أن رسم العلاقة $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بين $(x/a(a-x))$ والزمن $(t)$ يعطي خطاً مستقيماً يمر من نقطة الأصل، وميله يساوي $(k)$ كما في الشكل (٢-٢٣).**




**شكل (٢-٢٣) :** العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ملحوظة

يمكن إجراء التكامل لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة المتجانسة بدلالة تركيز المتفاعلات حيث **$[A]_0$** تركيز المتفاعل عند زمن **(t = 0)** بمعنى التركيز الابتدائي، و **[A]** تركيز المتفاعل عند زمن **(t)** :

$$A + A \longrightarrow products$$

معدل سرعة التفاعل :

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

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

**وبإجراء التكامل :**

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k\int_{t=0}^{t} dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-2}\, d[A] = k\int_{t=0}^{t} dt$$

$$-\left[\frac{1}{-[A]}\right]_{[A]_0}^{[A]} = k(t)_{t=0}^{t}$$

$$-\left[\frac{1}{-[A]} - \frac{1}{-[A]_0}\right] = k(t - 0)$$

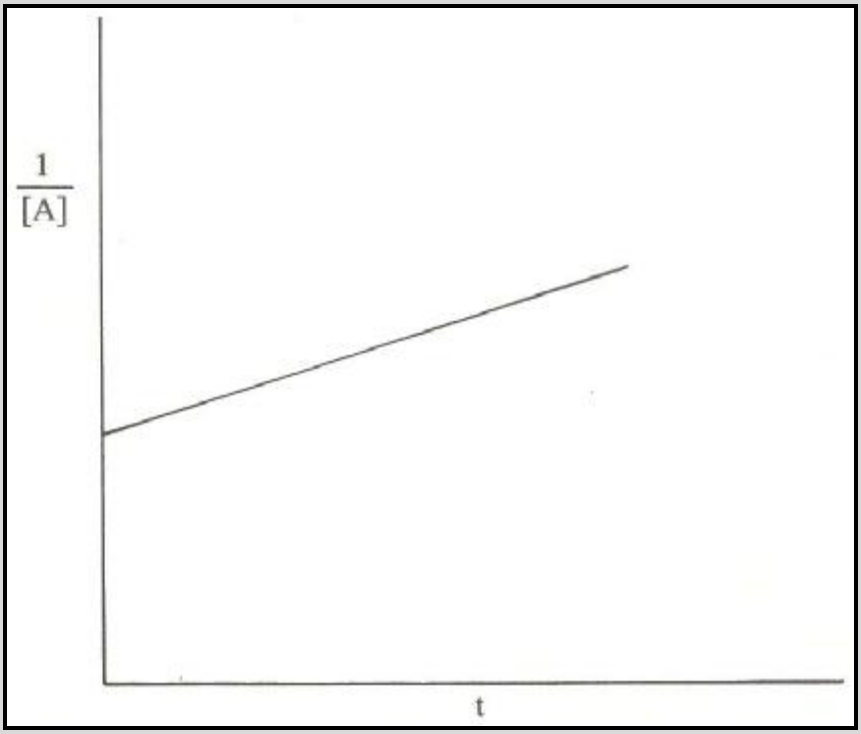
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

or

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_o} + kt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**وبتمثيل العلاقة** $\left(\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_o}\right)$ **برسم** $\left(\frac{1}{[A]}\right)$ **بدلالة (t) كما في الشكل (٢-٢٤) نحصل على خط مستقيم ميله (k) وتقاطعه** $\left(\frac{1}{[A]_o}\right)$.




**شكل (٢-٢٤) :** تغير **(1/A)** بدلالة الزمن.

ويمثل التحلل (التفكك، التحطم) الحراري للأسيتالدهيد الى ميثان وأول أكسيد الكربون هذا النوع من التفاعلات.

$$2CH_3CHO \longrightarrow 2CH_4 + 2CO$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال توضيحي لتفاعل من الرتبة الثانية من النوع (a = b)

التحلل بالماء لإستر خلات الإيثيل في وجود قاعدة حيث **(a = b)**.

والجدول التالي يبين نتائج تجربة عن هذا التفاعل :

| ثابت السرعة (الرتبة الأولى) **(k) $s^{-1}$** $k = \frac{2.303}{t}\log\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)$ | ثابت السرعة (الرتبة الثانية) **(k) L $mol^{-1}$ $s^{-1}$** $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right)$ | $[OH^-] = [CH_3COOC_2H_5] = [A]_t$ | الزمن **(s)** |
|---|---|---|---|
| - | - | 0.0500 | 0 |
| 5.23 | 1.12 | 0.0441 | 240 |
| 4.79 | 1.09 | 0.0386 | 540 |
| 4.38 | 1.07 | 0.0337 | 900 |
| 4.05 | 1.10 | 0.0279 | 1440 |
| 3.54 | 1.07 | 0.0228 | 2220 |
| 3.13 | 1.07 | 0.0185 | 3180 |
| 2.61 | 1.07 | 0.0136 | 4980 |
| 2.00 | 1.07 | 0.00895 | 8580 |

يلاحظ ثبات قيم **(k)** المحتوية في الجدول (العمود الرأسي الثالث) مؤكدة بذلك انتماء التفاعل الى الرتبة الثانية. كما يلاحظ أيضاً عدم ثبات قيم **(k)** (العمود الرأسي الرابع) عندما طبقت معادلة السرعة لتفاعلات الرتبة الأولى وهو دليل ثان على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وتبين المعادلة $\left[ k = \frac{1}{t}\left( \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o} \right) \right]$ أن مقلوب تركيز المادة المتفاعلة وهو $\left( \frac{1}{[A]_t} \right)$ يتغير على خط مستقيم مع الزمن. ويستفاد من الرسم البياني للعلاقة $\left( \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_o} + kt \right)$ لحساب ثابت السرعة **(k)**، حيث ميل الخط البياني يمثل ثابت سرعة التفاعل.

ويحسب ميل الخط المستقيم لتفاعلات خلات الإيثيل مع هيدروكسيد الصوديوم من تركيز المادة عند فترات زمنية حددت في هذا المثال عند **(t = 0)** و **(t = 6000 s)** :

$$k = \frac{(84.0 - 20.0)\,L \cdot mol^{-1}}{(6000 - 0)\,(s)} = 1.07 \times 10^{-2}\ L\ mol^{-1}s^{-1}$$

## حساب فترة نصف العمر لتفاعل الرتبة الثانية للمواد المتفاعلة المتساوية التركيز

ولحساب فترة نصف العمر لهذا التفاعل نطبق العلاقة :

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.07 \times 10^{-2} \times 0.0500}$$

$$t_{1/2} = 1869.16\ s$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويلاحظ احتواء معادلة نصف زمن التفاعل $\left( t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \right)$ على تركيز المادة المتفاعلة على عكس الرتبة الأولى، إذ تتناسب عكسياً مع تركيز المادة فيكون التفاعل أكثر سرعة عند زيادة التركيز. وقد وجد في التفاعل السابق أن **($t_{1/2}$ = 1869.16 s)** عندما يكون التركيز الابتدائي **($[A]_0$ = 0.0500 M)**، لكنه عند تركيز ابتدائي **($[A]_0$ = 0.0250 M)** يصبح :

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.07 \times 10^{-2} \times 0.0250}$$

$$t_{1/2} = 3738.32 \text{ s}$$

## مثال (٢-٦٨)

احسب ثابت السرعة **(k)** لتحلل خلات الإيثيل في الماء في وجود قاعدة، مستعيناً بتراكيز المادة بالجدول السابق في الأوقات التالية :

**(t = 2220 s, t = 0)**

## الحل

بتطبيق العلاقة :

$$k = \frac{1}{t}\left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \right)$$

$$k = \frac{1}{2220}\left( \frac{1}{0.0228} - \frac{1}{0.0500} \right)$$

$$k = 0.0107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# مثال توضيحي

يتفكك الأسيتالدهيد حرارياً وفقاً للتفاعل التالي :

$$2CH_3CHO(g) \longrightarrow 2CH_4(g) + 2CO(g)$$

وفي هذا التفاعل نلاحظ ازدياد الضغط عند حجم ثابت أثناء عملية التحلل هذه، ومن تغير الضغط هذا يمكننا حساب ثابت السرعة **(k)** بالطريقة التالية :

نفرض أن **($P_0$)** يمثل الضغط الابتدائي للأسيتالدهيد

و **(x)** يمثل الانخفاض في الضغط بعد مضي زمن **(t)**.

وأن ضغط المتفاعلات بزمن **(t)** هو **($P_0 - x$)**.

وفي حالة انخفاض ضغط الأسيتالدهيد بمقدار **(x)** فإن ضغط الميثان وأول أكسيد الكربون يزداد بمقدار **(x)** وبالتالي فإن الضغط الكلي للنظام هو :

$$P = P_{CH_3CHO} + P_{CH_4} + P_{CO}$$

$$P = (P_0 - x) + x + x$$

$$P = P_0 - \cancel{x} + \cancel{x} + x$$

$$P = P_0 + x$$

$$\Rightarrow x = P - P_0$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وحيث أن :

$$(P_0 - x) \alpha (a - x)$$

وبالتالي فإن :

$$P_0 \ a \ a$$

وبالتعويض في معادلة الدرجة الثانية :

$$k = \frac{1}{at}\left(\frac{x}{a - x}\right)$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{x}{P_0 - x}\right)$$

وبالتعويض بقيمة $(x = P - P_0)$

$$k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{x}{P_0 - x}\right)$$

$$k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{P - P_0}{P_0 - (P - P_0)}\right)$$

$$k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{P - P_0}{P_0 - P + P_0}\right)$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{P - P_0}{2P_0 - P}\right)$$

والجدول التالي يبين نتائج تجربة تفكك الأسيتالدهيد عند درجة حرارة **(791 K)** وضغط ابتدائي مقداره

**$(P_0 = 0.47 \times 106\ N/m^2 = 0.47 \times 10^o\ Pa)$**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

| $k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{x}{P_0 - x}\right)$ | $(x = P - P_0)\ N/m^2$ | الزمن (ثانية) |
|---|---|---|
| $8.934 \times 10^{-4}$ | $4.47 \times 10^{3}$ | 42 |
| $8.67 \times 10^{-4}$ | $7.11 \times 10^{3}$ | 73 |
| $8.82 \times 10^{-4}$ | $9.74 \times 10^{3}$ | 105 |
| $8.74 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{3}$ | 190 |
| $8.76 \times 10^{-4}$ | $1.76 \times 10^{3}$ | 242 |
| $8.62 \times 10^{-4}$ | $2.03 \times 10^{3}$ | 310 |
| $8.70 \times 10^{-4}$ | $2.29 \times 10^{3}$ | 384 |
| $8.67 \times 10^{-4}$ | $2.55 \times 10^{3}$ | 480 |
| $8.79 \times 10^{-4}$ | $2.95 \times 10^{3}$ | 665 |
| $8.84 \times 10^{-4}$ | $3.21 \times 10^{3}$ | 840 |
| $9.03 \times 10^{-4}$ | $3.47 \times 10^{3}$ | 1070 |
| $9.05 \times 10^{-4}$ | $3.74 \times 10^{3}$ | 1440 |
| $k = 8.802 \times 10^{-4}\ m^2\ N^{-1}\ s^{-1}$ | | |

كما وأن رسم العلاقة بين معكوس التركيز والزمن تكون خطية لهذا النوع من تفاعلات المرتبة الثنائية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ثانياً : الحالة الغير متجانسة لتفاعلات الرتبة الثانية $(a \neq b)$

ويعنى بالحالة غير المتجانسة هنا هو أن الجزيئات تكون لمادتين مختلفتين **(A, B)** مختلفتي التركيز **$([A] = a, [B] = b , a \neq b)$**

**تفاعل مادتين (A, B) مختلفتي التركيز $([A] \neq [B])$ :**
**حيث $([A] = a, [B] = b)$**

نفرض أن لدينا تفاعلاً ممثلاً بالمعادلة التالية :

$$A + B \longrightarrow products$$

وحيث أن التركيزات الإبتدائية للمتفاعلين **(A, B)** هما **(a, b)** على التوالي. و**(x)** سنستخدمها للتعبير عن النقص في تركيز كل من **(B, A)** عند زمن قدره **"t"**.

ويكون قانون سرعة التفاعل بدلالة تركيزي المادتين المتفاعلتين يكون كما يلي :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k\,[A][B]$$

ولمكاملة المعادلة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k\,[A][B]\right)$ سوف يعبر عن **[A]** و **[B]** بدلالة متغير واحد وهو عبارة عن النقصان في تركيز كل من المادتين الذي اعتدنا أن نرمز له بالحرف **(x)**. فإذا افترضنا أن

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**(a)** و**(b)** هما التركيزان الإبتدائيان عندما **(t = 0)** للمادتين **(A)** و **(B)** على التوالي، وبعد مرور فترة زمنية مقدارها **(t)** يتفاعل تركيز مقداره **(x)** من المادة **(A)** مع تركيز مقداره **(x)** من المادة **(B)** لتتحول الى نواتج فإن تركيز كل من المادتين المتفاعلتين عند الزمن **(t)** يصبح كما يلي :

$$[A] = a - x$$

$$[B] = b - x$$

وبالإعتماد على ما سبق يمكن كتابة المعادلة $\left( -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k\,[A][B] \right)$ بالعلاقة التفاضلية التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(b - x)$$

وبتنظيم هذه المعادلة :

$$\frac{dx}{(a - x)\,(b - x)} = k\,dt$$

وباستخدام طريقة **تجزأة** الكسور (partial fractions) فإن المعادلة التفاضلية تصبح :

$$\frac{1}{(a - b)}\left[\frac{1}{(b - x)} - \frac{1}{(a - x)}\right]dx = k\,dt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبترتيب العلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)}\left[\frac{1}{(b-x)}-\frac{1}{(a-x)}\right]dx = k\,dt\right)$ ومكاملتها :

$$\frac{1}{(a-b)}\left[\frac{1}{(b-x)}-\frac{1}{(a-x)}\right]\int_{x_0}^{x_t} dx = k\,dt$$

$$\Rightarrow \frac{\ln(a-x)-\ln(b-x)}{(a-b)} + I = kt$$

وتكون قيمة **(I)** عند **(t = 0)** و **(x = 0)** :

$$\frac{\ln(a-x)-\ln(b-x)}{(a-b)} + I = kt$$

$$I = kt - \left(\frac{\ln(a-x)-\ln(b-x)}{(a-b)}\right)$$

$$I = k(0) - \left(\frac{\ln(a-0)-\ln(b-0)}{(a-b)}\right)$$

$$I = -\left(\frac{\ln a - \ln b}{(a-b)}\right)$$

$$I = \frac{-\ln a + \ln b}{(a-b)}$$

$$I = \frac{\ln b - \ln a}{(a-b)}$$

$$\Rightarrow I = \frac{\ln(b/a)}{a-b}$$

وبالتعويض عن قيمة **(I)** في العلاقة $\left(\frac{\ln(a-x)-\ln(b-x)}{(a-b)} + I = kt\right)$ وترتيبها :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\frac{\ln (a - x) - \ln (b - x)}{(a - b)} + I = kt$$

$$\frac{\ln (a - x) - \ln (b - x)}{(a - b)} + \frac{\ln (b/a)}{(a - b)} = kt$$

$$\frac{\ln (a - x) - \ln (b - x) + \ln (b/a)}{(a - b)} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a - b)} \ln \left[ \frac{b (a - x)}{a (b - x)} \right] = kt$$

وعند التعبير باللوغاريتم العشري (الطبيعي) تؤوول هذه العلاقة الى :

$$\frac{2.303}{(a - b)} \log \left[ \frac{b (a - x)}{a (b - x)} \right] = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a - b)} \log \left[ \frac{b (a - x)}{a (b - x)} \right] = \frac{k}{2.303} t$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مزيد من القراءة

**يمكن الحصول على العلاقة** $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right] = kt\right)$ **من مكاملة العلاقة التفاضلية** $\left(\frac{dx}{(a-x)\,(b-x)} = k\,dt\right)$ **بوضع حدود التكامل** $(x = 0)$ **عندما** $(t = 0)$ **و** $(x = x)$ **عندما** $(t = t)$ **:**

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)\,(b-x)} = \int_0^t k\,dt$$

**ويمكن مكاملة المعادلة :** $\left(\int_0^x \frac{dx}{(a-x)\,(b-x)} = \int_0^t k\,dt\right)$ **باستخدام طريقة تجزئة الكسور كما يلي :**

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)\,(b-x)} = \int_0^x \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{J}{(b-x)}\right]dx = \int_0^t k\,dt$$

**بحل المعادلة السابقة بالنسبة للثابتين (I, J) نحصل على :**

$$I = \frac{1}{b-a}$$

$$J = \frac{1}{a-b}$$

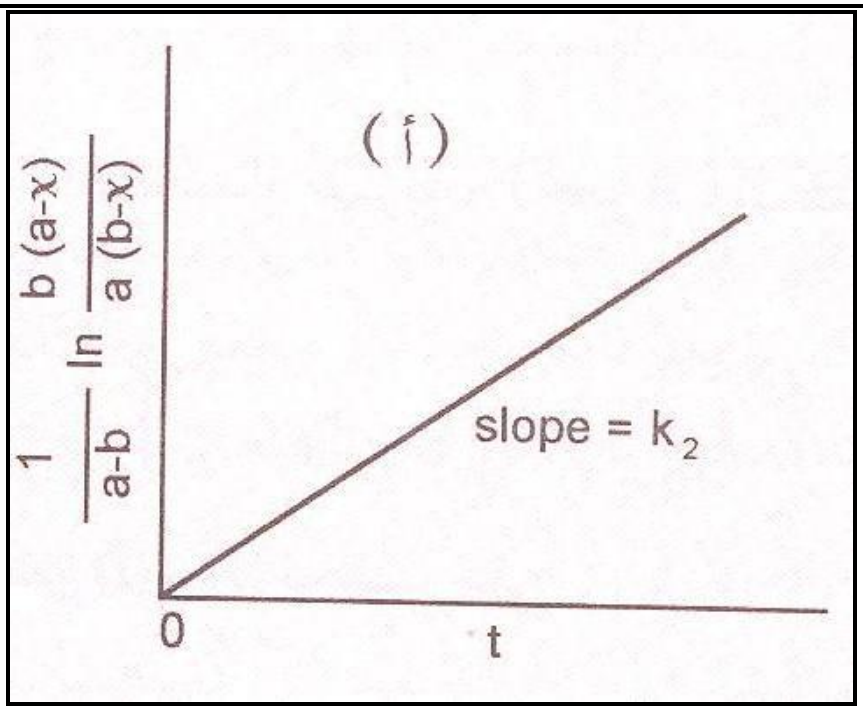
وبالتعويض عن **(I, J)** في المعادلة :

$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)\,(b-x)} = \int_0^x \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{J}{(b-x)}\right]dx = \int_0^t k\,dt$ وإجراء التكامل لها نحصل على : $\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right] = kt$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

والعلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right]=kt\right)$ هي علاقة خط مستقيم ميله **(k)**.

ويمكن الحصول على **(k)** بتمثيل $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right)$ على محور الصادات والزمن **(t)** على محور السينات كما في الشكل (٢-٢٥).




**شكل (٢-٢٥) :** العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right]=kt\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة عدم تساوي التراكيز

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويمكن تمثيل العلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)}\log\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right] = \frac{k}{2.303}t\right)$ كذلك بنفس الطريقة : $\left(\frac{1}{(a-b)}\log\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right]\right)$ على محور الصادات ، و **(t)** على محور السينات فنحصل على خط مستقيم ميله **(k/2.303)**.

والعلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right] = kt\right)$ يمكن كتابتها على الصورة :

$$\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right] = kt$$

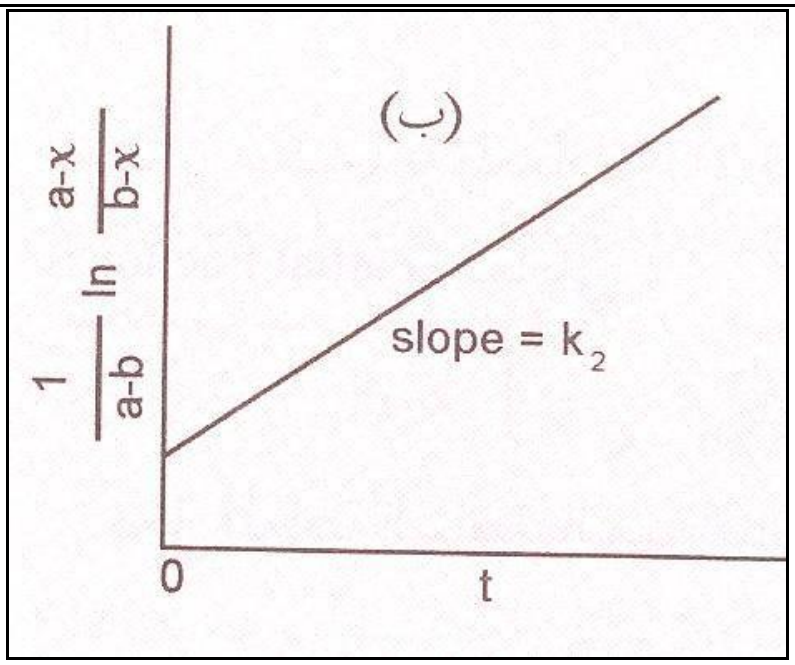
$$\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{b}{a} + \frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)} = kt$$

$$\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)} = kt - \frac{1}{(a-b)}\ln\frac{b}{a}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)} = kt + \frac{1}{(a-b)}\ln\frac{a}{b}$$

وعند رسم العلاقة وفقاً للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)} = kt + \frac{1}{(a-b)}\ln\frac{a}{b}\right)$ بين الحد $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)}\right)$ والزمن **(t)** نحصل على خط مستقيم ميله يساوي **(k)** ويقطع محور الصادات بالمقدار $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{a}{b}\right)$ كما في الشكل (٢-٢٦).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com




**شكل (٢-٢٦) :** العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)} = kt + \frac{1}{(a-b)}\ln\frac{a}{b}\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة عدم تساوي التراكيز.

ويمكن إيجاد "**k**" من العلاقة : $\left(\frac{2.303}{(a-b)}\log\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right] = kt\right)$ كالتالي :

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)}\log\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}$$

ويمكن أن نلاحظ من العلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t(a-b)}\log\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right)$ أن وحدات ثابت السرعة **(k)** هي مقلوب الزمن مضروباً في مقلوب التركيز وهذا يتوافق مع الحالة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية

ويمكن إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية بإيجاد قيمة **(k)** عند أزمنة مختلفة من العلاقة :

$$k = \frac{2.303}{t(a - b)} \log \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - x)}$$

أو العلاقة :

$$k = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - x)}$$

وتعتبر المعادلة الكيميائية $\left(\frac{1}{(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}\right) = kt$ أو $\left(\frac{2.303}{(a - b)} \log \frac{b(a - x)}{a(b - x)}\right) = kt$ الحالة المثالية لتفاعل مادتين من الرتبة الثانية حيث أن نسب الإتحاد العنصري من المتفاعلات متساو.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال لتفاعلات الرتبة الثانية

ومن الأمثلة المعروفة على هذه التفاعلات تميؤ أو تصبن **(saponification)** خلات الإيثيل **(Ethyl Acetate)** مع قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم في حالة عدم تساوي تركيز الخلات مع هيدروكسيد الصوديوم.

$$CH_2COOC_2H_5 + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

وفي حالة اختلاف تركيزي الإستر والقاعدة **(a, b)** فإن تراكيز المواد المتفاعلة تختلف مع الزمن وبذلك تؤثر على سرعة التفاعل ويمكن تتبع سرعة التفاعل بطرق عديدة منها إزالة الهيدروكسيد وإبدالها بأيونات الإستر والمصحوبة بانخفاض في التوصيلية الكهربية للمواد المتفاعلة. ومن هذا الإنخفاض يمكن بيان سرعة التفاعل، أو أن يتم سحب كميات محددة من المواد المتفاعلة ومن وقت لآخر وإن كمية القاعدة المتبقية **(b – x)** تحسب من عملية التسحيح الإعتيادية. وفي حالة معرفة التراكيز الإبتدائية لإيستر **(a)** و الهيدروكسيد **(b)** فإن قيم **(a – x)** يمكن حسابها ومنه نحسب ثابت السرعة النوعية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

والجدول التالي يبين بعض القيم المخبرية لتفاعل خلات الإيثيل **(A)** مع هيدروكسيد الصوديوم **(NaOH)** والممثلة بالرمز **(B)** وعند الدرجة **(288.8 K)**.

**جدول (٢-٢) : تحلل خلات الإيثيل بوجود قاعدة وعند درجة** (288.8 K)

(a = 0.01211 mol/L, b = 0.02578 mol/L)

| $k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ L. mol$^{-1}$ s$^{-1}$ | (b – x) | (a – x) | الزمن (ثانية) |
|---|---|---|---|
| $5.74 \times 10^{-2}$ | 0.02256 | 0.00889 | 224 |
| $5.74 \times 10^{-2}$ | 0.02101 | 0.00734 | 337 |
| $5.68 \times 10^{-2}$ | 0.01921 | 0.00554 | 629 |
| $5.68 \times 10^{-2}$ | 0.01821 | 0.00454 | 816 |

وتجدر الملاحظة أن تفاعلات الرتبة الثانية السابقة تنطبق فقط عندما يتفاعل جزيء من المادة **(A)** مع جزيء من المادة **(B)**.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# قوانين الرتبة الثانية في حالة اختلفت نسب الإتحاد العنصري حسب المعادلة التالية :

$$A + qB \longrightarrow products$$

فستكون العلاقة التفاضلية للسرعة كما يلي :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)(b - qx)$$

وستكون العلاقة التكاملية النهائية لها مساوية :

$$\frac{1}{(qa - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - qx)} = kt$$

وبنفس الطريقة إذا كانت المعادلة من النوع الثاني :

$$qA + B \longrightarrow products$$

فستكون العلاقة التفاضلية للسرعة كما يلي :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - qx)(b - x)$$

وستكون العلاقة التكاملية النهائية لها مساوية :

$$\frac{1}{(a - qb)} \ln \frac{b\,(a - qx)}{a(b - x)} = kt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# مثال توضيحي

عندما يتفاعل جزيء من المادة **(A)** مع ثلاث جزيئات من المادة **(B)** مثل :

$$A + 3B \longrightarrow products$$

فإن قانون سرعة التفاعل يكون :

$$- \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

وحيث أنه إذا اختفى **(x)** من **(A)** يختفي **(3 x)** من **(B)** فإن :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - 3x)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة $\left( \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - 3x) \right)$ نحصل على :

$$\frac{1}{(3a - b)} \ln \left[ \frac{b (a - x)}{a (b - 3x)} \right] = kt$$

ومن الأمثلة المعروفة التي تتبع المعادلة $\frac{1}{(3a - b)} \ln \left[ \frac{b (a - x)}{a (b - 3x)} \right] = kt$

تفاعل بروميد الإيثيلين مع يوديد البوتاسيوم في وجود الكحول الميثيلي النقي :

$$C_2H_4Br_2 + 3KI \longrightarrow C_2H_4 + 2KBr + KI_3$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

يتضح مما سبق أن المعادلات التكاملية لتفاعلات الرتبة الثانية تختلف حسب المعادلة الكيميائية للتفاعل.

## مثال توضيحي

تفاعل بروميد الإيثيلين ويوديد البوتاسيوم بوجود محلول تركيزه **(99 %)** من الكحول الميثيلي يمثل تفاعلاً من الدرجة الثانية.

$$C_2H_4Br_2 + 3KI \longrightarrow C_2H_4 + 2KBr + KI_3$$

**وتكون معادلة الرتبة الثانية لهذا التفاعل على الصورة :**

$$kt = \frac{1}{(3a - b)} \ln \left[ \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - 3x)} \right]$$

**س)** استنتج معادلة السرعة للتفاعلات ثنائية الرتبة في الحالات التالية :

أ- إذا كان المتفاعلين مختلفي التركيز الإبتدائي

ب- إذا كان للمتفاعلين نفس التركيز الإبتدائي.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مزيد من القراءة

يمكن الحصول على الصورة التكاملية لتفاعلات الدرجة الثانية في الحالة الغير متجانسة بطريقة أخرى :

$$A + B \longrightarrow product$$

$$\nu = - \frac{d[A]}{dt} = k\,[A][B]$$

لو أخذنا **B** كدالة لـ **[A]** فإن :

$$[A]_o - [A] = [B]_o - [B]$$

وتصبح :

$$[B] = [B]_0 - [A]_0 + [A]$$

أي أن المعدل :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k\,[A][B]$$

$$\because [B] = [B]_0 - [A]_0 + [A]$$

$$\Rightarrow - \frac{d[A]}{dt} = k\,[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)$$

وبالترتيب نحصل على :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k\,[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)$$

$$- \frac{d[A]}{[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)} = k\,dt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وباستعمال طريقة الكسر الجزئي **(Partial Fraction)** لتسهيل عملية التكامل بتحويل المعادلة $\left( -\frac{d[A]}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = k\,dt \right)$ الصعبة الى معادلتين سهلتين كما يلي :

$$\frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{([B]_0 - [A]_0 + [A])}$$

حيث **P** و **q** هما ثوابت.

وبضرب طرفي المعادلة $\left( \frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{([B]_0 - [A]_0 + [A])} \right)$ في $([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))$ نحصل على :

$$\frac{1([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))}{[A]} + \frac{q([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))}{([B]_0 - [A]_0 + [A])}$$

$$\Rightarrow 1 = P(([B]_0 - [A]_0 + [A])) + q[A]$$

وبأخذ :

$$[A] = [A]_0 - [B]_0$$

تصبح :

$$\Rightarrow 1 = P(([B]_0 - [A]_0 + [A])) + q[A]$$

$$\because [A] = [A]_0 - [B]_0$$

$$1 = P(([B]_0 - [A]_0 + [A]_0 - [B]_0)) + q([A]_0 - [B]_0)$$

$$1 = P(0) + q([A]_0 - [B]_0)$$

$$\Rightarrow 1 = q([A]_0 - [B]_0)$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

أي :

$$1= q\left([A]_0 - [B]_0\right)$$

$$\Rightarrow q = \frac{1}{\left([A]_0 - [B]_0\right)}$$

وبأخذ

$$[A] = 0$$

فإن :

$$P = \frac{1}{\left([B]_0 - [A]_0\right)}$$

وبالتعويض عن **q** و **p** في المعادلة $\left(\frac{1}{[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)}\right)$ نحصل على :

$$\frac{1}{[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)}$$

$$\because q = \frac{1}{\left([A]_0 - [B]_0\right)} \text{ and } P = \frac{1}{\left([B]_0 - [A]_0\right)}$$

$$\frac{1}{[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)} = \frac{\frac{1}{\left([A]_0 - [B]_0\right)}}{[A]} + \frac{\frac{1}{\left([B]_0 - [A]_0\right)}}{\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)} = \frac{1}{[A]\left([A]_0 - [B]_0\right)} + \frac{1}{\left([B]_0 - [A]_0\right)\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)}$$

$$\left(\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\right)\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} - \left(\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\right)\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{\left([A]+[B]_0-[A]_0\right)} = k\int_{t=0}^{t} dt$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A]}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A]+[B]_0-[A]_0}{[B]_0} = kt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

أي :

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A]}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A]+[B]_0-[A]_0}{[B]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A][B]_0}{[A]_0([A]+[B]_0-[A]_0)} = kt$$

$$[A]+[B]-[A]_0 = [B]_0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

هذا ويمكن كتابة المعادلة بصورة عامة كما يلي :

$$aA + bB \longrightarrow product$$

أي أن :

$$n = k\,[A]^a\,[B]^b$$

وتكاملها يعطي :

$$\frac{a}{(b[A]_0 - a[B]_0)}.\ln\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

وفي هذه الحالة لا نرسم العلاقة وإنما نعوض بالأرقام لنحصل على قيمة ثابتة لثابت سرعة التفاعل إذا ما كنا نريد معرفة رتبة التفاعل.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٦٩)

قانون معدل التفاعل :

$$A + B \longrightarrow product$$

هو : $n = k\,[A]\,[B]$

وثابت معدله يساوي ($0.521\ dm^{-3}\ mol^{-1}\ min^{-1}$) فإذا ما كان تركيز (A) الابتدائي هو ($0.1\ mol\ dm^{-3}$) وتركيز(B) الابتدائي ضعف تركيز (A) فبعد كم من الوقت يكون قد تبقى (70 %) من (A) دون أن يتفاعل.

## الحل

حيث أن التركيز الابتدائي للمتفاعلين كان مختلفاً من البداية فيجب أن نستعمل المعادلة :

$$\frac{a}{\left(b[A]_0 - a[B]_0\right)}.\ln\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

وحيث أن معامل **A** = معامل **B** = **1** إذا من الممكن كتابة المعادلة كالآتي

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

من السؤال :

$$[A]_0 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[B]_0 = 2[A]_0 = 2 \times 0.1 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[A] = \frac{70}{100} \times 0.1 = 0.07 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[B] = 0.2 - 0.03 = 0.170 \text{ mol dm}^{-3}$$

كمية **(A)** المتبقية هي ($0.07 \text{ mol dm}^{-3}$) وهذا يعني أنه قد تفاعل منها :

$$(0.1 - 0.07 = 0.03 \text{ mol dm}^{-3}\ \textbf{)}$$

وبسبب أنه يتفاعل واحد مول من **(A)** مع واحد مول من **(B)** ، لذلك فإنه يتفاعل **(0.03 mol)** من **(A)** مع **(0.03 mol)** من **(B)**، وهذا يعني أن **$[B] = 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$**

وبالتعويض في المعادلة :

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

$$\frac{1}{0.1 - 0.2} \ln \frac{0.07 \times 0.2}{0.1 \times 0.170} = (0.521)\, t$$

$$1.942 = 0.521\, t$$

$$t = 3.73 \text{ min.}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٧٠)

وجد أن تصبن خلات الإيثيل في محلول قلوي من الرتبة الثانية يتم عند درجة حرارة (30 ºC) حسب المعادلة التالية :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

فإذا علمت أن تركيز عينة من الخلات والمحلول القلوي يساوي (0.05 M) وكان تركيز خلات الصوديوم يزداد مع الزمن كما في الجدول التالي :

| Time/min. | 4 | 9 | 15 | 24 | 37 | 53 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[CH_3COONA] \times 10^3$ (M) | 5.91 | 11.42 | 16.3 | 22.07 | 27.17 | 31.47 |

فاحسب :

**أ)** ثابت سرعة التفاعل **ب)** عمر نصف التفاعل

## الحل

بما أن التفاعل من الرتبة الثانية وتركيز المادتين المتفاعلتين متساوياً فإنه يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل من رسم العلاقة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بتمثيل $1/(a-x)$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات، فنحصل على خط مستقيم يقطع محور الصادات بمقدار $(1/a)$ وميله يساوي ثابت السرعة (k).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

كما يمكن إيجاد ثابت السرعة من الرسم البياني للعلاقة $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بتمثيل $x/a(a-x)$ على محور الصادات والزمن $(t)$ على محور السينات فنحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله ثابت السرعة $(k)$. ونحصل على قيمة $(x)$ من العلاقة :

$$\left(x = [A]_o - [A]_t\right)$$

إلا أنه في مثل هذا السؤال لا نحتاج لمثل هذه المعادلة $\left(x = [A]_o - [A]_t\right)$ لأن قيمة $(x)$ معطاة في الجدول حيث $([CH_3COON_A] = x)$

وبعمل الجدول اللازم لتمثيل $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ و $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ :

| $[A]_o = a = 0.05$ M | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{a} = \frac{1}{0.05} = 20$ | | | | | | |
| Time/min. | 4 | 9 | 15 | 24 | 37 | 53 |
| $[CH_3COONA] \times 10^3$ (M) = x | 5.91 | 11.42 | 16.3 | 22.07 | 27.17 | 31.47 |
| **(a – x )** | 0.0441 | 0.03858 | 0.0337 | 0.02793 | 0.02283 | 0.01853 |
| $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ | 22.68 | 25.92 | 29.67 | 35.80 | 43.80 | 53.97 |
| a (a - x) | $2.205 \times 10^{-3}$ | $1.929 \times 10^{-3}$ | $1.685 \times 10^{-3}$ | $1.3965 \times 10^{-3}$ | $1.1415 \times 10^{-3}$ | $9.265 \times 10^{-4}$ |
| $\left(\frac{x}{a\,(a-x)}\right)$ | 2.68 | 5.92 | 9.67 | 15.80 | 23.80 | 33.97 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ومن الجدول يمكن أن نمثل كلا المعادلتين $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ و $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ :

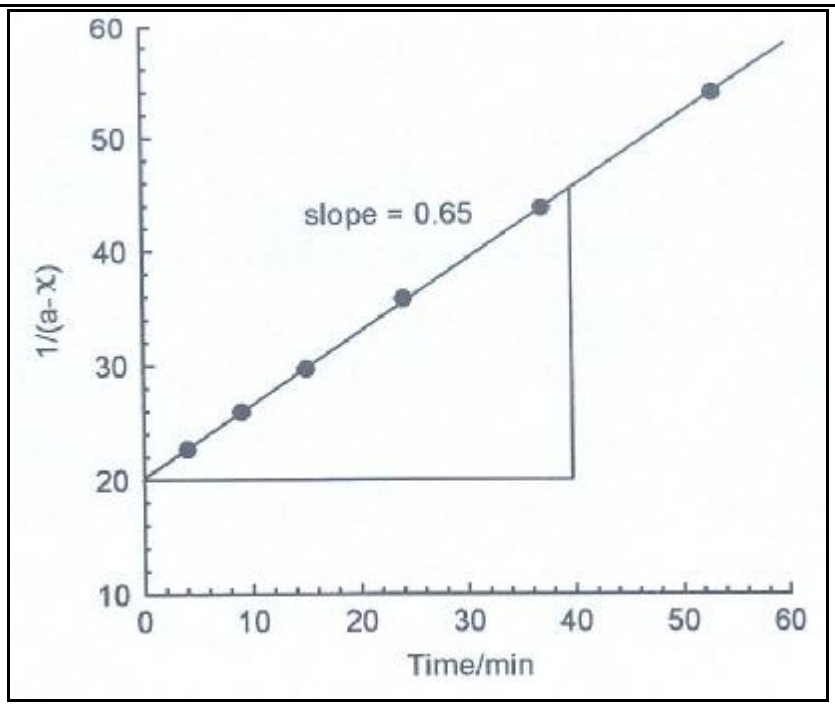
ولنأخذ المعادلة الأولى $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بتمثيل قيم $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ التالية على محور الصادات :

| $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ | 22.68 | 25.92 | 29.67 | 35.80 | 43.80 | 53.97 |
|---|---|---|---|---|---|---|

وتمثيل قيم الزمن على محور السينات :

| Time/min. | 4 | 9 | 15 | 24 | 37 | 53 |
|---|---|---|---|---|---|---|

فنحصل على الشكل (٢-٢٧).




**شكل (٢-٢٧)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ومنه فإن الميل :

$$\text{slope} = \frac{46 - 20}{40 - 0} = 0.65$$

$$\Rightarrow k = 0.65\ M^{-1}\ min^{-1}$$

ب) حساب فترة نصف العمر من العلاقة :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{a\ k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0.05 \times 0.65}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 30.77\ min.$$

ومن الأمثلة المشهورة على تفاعلات الرتبة الثانية تفاعل خلات الإيثيل مع قاعدة قوية (وأخذنا لها مثالاً أعلاه) وكذلك تفكك مركب الأسيتالدهيد (acetaldehyde) حرارياً في الطور الغازي وسوف نناقش هذين التفاعلين بشيء من التفصيل، وذلك بالإعتماد على الحجم والضغط على التوالي كما فعلنا في تفاعلات الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## أ) قانون الرتبة الثانية $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بدلالة الحجم

## تفاعل خلات الميثيل مع قاعدة قوية

سوف نناقش هذا التفاعل عندما يحدث التفاعل نتيجة لمزج تراكيز متساوية من الخلات والقاعدة.

**كيف يمكن متابعة هذا التفاعل؟**

يمكن متابعة هذا التفاعل بأخذ عينة محددة من مزيج التفاعل عند فترات زمنية مختلفة ومعايرتها بواسطة حمض قياسي، في هذه الحالة يكون حجم الحامض ($V_t$) المستخدم في المعايرة مكافئاً لما تبقى من تركيز القاعدة في العينة، فإذا كان تركيز القاعدة الإبتدائي يساوي (a) و (x) مقدار الإنخفاض في التركيز فإن ما يتبقى من تركيز القاعدة ($a - x$) يكون مكافئاً لحجم الحمض المستخدم ($V_t$)، أما حجم الحمض المستخدم في بداية التفاعل ($V_o$) عندما ($t = 0$) تقريباً فإنه يكافيء التركيز الإبتدائي (a) للقاعدة.

من ذلك نستنتج أن الإنخفاض في التركيز (x) يكافيء ($V_o - V_t$)، وإذا عوضنا ذلك في المعادلة التكاملية $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ تتحول بدلالة الحجوم الى ما يلي :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\left( \frac{x}{a\,(a - x)} = kt \right)$$

$$\Rightarrow \frac{V_o - V_t}{V_o\,(V_t)} = k\,t$$

ومنها يمكن حساب ثابت السرعة كما يلي :

$$k = \frac{1}{t} \frac{V_o - V_t}{V_o\,(V_t)}$$

وتمثل المعادلة $\left( \frac{V_o - V_t}{V_o\,(V_t)} = k\,t \right)$ المعادلة التكاملية من الرتبة الثانية لهذا التفاعل بدلالة حجوم المواد المتفاعلة. كما نؤكد أن شكل المعادلة التكاملية بدلالة الحجوم **يمكن أن يختلف باختلاف التفاعل المدروس** كما هو الحال في تفاعلات الرتبة الأولى.

## **مثال** (٢-٧١)

يحتوي الجدول التالي على بعض المعلومات الحركية عن تميؤ خلات الإيثيل عند درجة حرارة (25 $^oC$) في وجود تراكيز متساوية من الإستر والهيدروكسيد :

| Time/min. | 0 | 5 | 15 | 25 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|
| Volume of acid used $cm^3$ | 16.0 | 10.24 | 6.13 | 4.32 | 3.41 |

برهن مستعيناً بالمعلومات السابقة على أن تميؤ خلات الإيثيل تفاعل من الرتبة الثانية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الحل

توصلنا عند مناقشة تميؤ خلات الإيثيل الى أن قانون سرعة التفاعل $\left(\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)} = k\ t\right)$ وأنه يمكن حساب ثابت السرعة منه $\left(k = \frac{1}{t}\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)}\right)$، وبحساب (k) عند أزمنة مختلفة فإنه يمكن إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية إذا حصلنا على قيمة ثابتة (تقريباً) لقيم (k)، بعمل الجدول اللازم :

| $Vo = 16.0\ cm^3$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Time/min. | 5 | 15 | 25 | 35 |
| Volume of acid used $cm^3$ $(V_t)$ | 10.24 | 6.13 | 4.32 | 3.41 |
| $V_o - V_t$ | 5.76 | 9.87 | 11.68 | 12.59 |
| $V_oV_t$ | 163.84 | 98.08 | 69.12 | 54.56 |
| $\left(\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)}\right)$ | 0.0352 | 0.1006 | 0.1690 | 0.2310 |
| $\left(\frac{1}{t}\right)$ | 0.2 | 0.067 | 0.04 | 0.029 |
| $k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)}\right)$ | $7.04 \times 10^{-3}$ | $6.74 \times 10^{-3}$ | $6.76 \times 10^{-3}$ | $6.70 \times 10^{-3}$ |

وحيث أن قيمة (k) تقريباً ثابتة، فإن هذا يدل على أن تفاعل تميؤ خلات الإيثيل من الرتبة الثانية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ب) قانون الرتبة الثانية $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بدلالة الضغط

## مثاله : تفكك الأسيتالدهيد حرارياً

يتفكك مركب الأسيتالدهيد حرارياً في الطور الغازي حسب المعادلة :

$$2CH_3CHO \longrightarrow 2CH_4 + 2CO$$

لقد أجري هذا التفاعل في حجم ثابت، وتمت متابعة تغير الضغط الكلي ($P_t$) مع الزمن، ولتحويل المعادلة التكاملية $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بدلالة الضغوط نفترض أن :

$P_o$ : الضغط الإبتدائي للأسيتالدهيد وهو يكافيء التركيز الإبتدائي (a).

$P_A$ : ضغط ما تبقى من الأسيتالدهيد وهو يكافيء ما تبقى من تركيز الأسيتالدهيد $(a - x)$

$P_t$ : الضغط الكلي للنظام عند أي زمن (t)

$(P_o - P_A)$ : مقدار الإنخفاض في التركيز ويكافيء (x)

بناء على ما سبق تصبح المعادلة $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ كما يلي :

$$\frac{x}{a\,(a-x)} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{P_o - P_A}{P_o\,(P_A)} = kt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وحيث أنه لا يمكن قياس ضغط ما تبقى من الأسيتالدهيد بمفرده ($P_A$) فإنه لا بد من استخدام الضغط الكلي حيث يمكن قياسه بسهولة لمتابعة هذا التفاعل، في هذه الحالة يكون :

$$2CH_3CHO \longrightarrow 2CH_4 + 2CO$$

$$P_A \qquad\qquad P_{CH_4} \quad P_{CO}$$

$$P_t = P_A + \underbrace{\underbrace{P_{CH_4}}_{x} + \underbrace{P_{CO}}_{x}}_{2x}$$

$$P_t = P_A + 2x$$

وحيث أن ($x = P_o - P_A$) فإن المعادلة ($P_t = P_A + 2x$) تؤول الى :

$$P_t = P_A + 2x$$
$$P_t = P_A + 2 (P_o - P_A)$$
$$P_t = P_A + 2P_o - 2P_A$$
$$P_t = - P_A + 2P_o$$
$$\Rightarrow P_A = 2P_o - P_t$$

وبالتالي أوجدنا علاقة لحساب $P_A$ التي يصعب حسابها مباشرة. وبالتعويض بها في القيمة ($P_o - P_A$) الموجودة في العلاقة ($\frac{P_o - P_A}{P_o (P_A)} = kt$) نحصل على :

$$P_o - P_A = P_o - (2P_o - P_t)$$
$$P_o - P_A = P_o - 2P_o + P_t$$
$$P_o - P_A = - P_o + P_t$$
$$\Rightarrow P_o - P_A = P_t - P_o$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبـــالتعويض بهـــذه القـــيم : $P_A = 2P_o - P_t$ و $P_o - P_A = P_t - P_o$ فـــي المعادلة $\left(\frac{P_o - P_A}{P_o\ (P_A)} = kt\right)$ نحصل على :

$$P_A = 2P_o - P_t$$

$$P_o - P_A = P_t - P_o$$

$$\frac{P_o - P_A}{P_o\ (P_A)} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)} = kt$$

والمعادلة $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)} = kt\right)$ معادلة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله (k) ويمكن رسمه بتمثيل قيم $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$ على محور الصادات مقابل الزمن (t) على محور السينات.

ولحساب قيمة ثابت السرعة من المعادلة $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)} = kt\right)$ فإن :

$$k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$$

وهذه هي المعادلة التكاملية للتفاعل $\left(2CH_3CHO \longrightarrow 2CH_4 + 2CO\right)$ بدلالة الضغط حيث يمكن حساب قيمة (k) عن طريق قياس الضغط الكلي$(P_t)$، ومعرفة الضغط الإبتدائي $(P_o)$ لمركب الأسيتالدهيد،

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وذلك برسم العلاقات البيانية المناسبة بين الضغط والزمن أو بالحساب.

## مثال (٢-٧٢)

بالاعتماد على المعلومات الواردة في الجدول التالي برهن أن تفكك مركب الأسيتالدهيد حرارياً في الطور الغازي عند درجة حرارة (518 ºC) تفاعل من الرتبة الثانية.

| Time/ min. | 0 | 42 | 73 | 105 | 190 |
|---|---|---|---|---|---|
| Pressure mmHg | 363 | 397 | 417 | 437 | 477 |

## الحل

عند مناقشة تفكك مركب الأسيتالدهيد حرارياً توصلنا الى قانون حساب ثابت سرعة التفاعل (k) من الرتبة الثانية بدلالة الضغط كما يلي :

$$k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$$

حيث :

$P_o$ : الضغط في بداية التفاعل أي عند (t = 0)

$P_t$ : الضغط الكلي (للمتفاعلات والنواتج) عند زمن (t).

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ولكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية نحسب قيمة (k) عند أزمنة مختلفة باستخدام المعادلة $k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$. وبعمل الجدول اللازم للحسابات سنلاحظ أن إن قيمة (k) الثابتة تقريباً تدل على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

| $(P_o = 363\ mmHg)$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $(2P_o = 2 \times 363 = 726\ mmHg)$ | | | | |
| Time/ min. | 42 | 73 | 105 | 190 |
| Pressure mmHg ($P_t$) | 397 | 417 | 437 | 477 |
| $(P_t - P_o)$ | 34 | 54 | 74 | 114 |
| $(2P_o - P_t)$ | 329 | 309 | 289 | 249 |
| $P_o\ (2P_o - P_t)$ | 119427 | 112167 | 104907 | 90387 |
| $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$ | $2.85 \times 10^{-4}$ | $4.81 \times 10^{-4}$ | $7.05 \times 10^{-4}$ | $12.6 \times 10^{-4}$ |
| $\left(\frac{1}{t}\right)$ | 0.0238 | 0.0137 | 0.0095 | 0.0053 |
| $k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$ | $6.78 \times 10^{-6}$ | $6.59 \times 10^{-6}$ | $6.70 \times 10^{-6}$ | $6.68 \times 10^{-6}$ |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# طرق تعيين ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة

## ١) طريقة التعويض :

يمكن تعيين ثابت السرعة للتفاعل بالتعويض عن القيم التي حصلنا عليها بالتجربة عن كل من **(a – x)** ، **(b – x)** عند مختلف الأزمنة وذلك في المعادلة $\left( k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} \right)$ أو المعادلة $\left( k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} \right)$. وإذا كانت قيم **(k)** المحسوبة ثابتة في مدى من الخطأ التجريبي المسموح به لمجموعة التجارب يكون التفاعل ثنائي الرتبة وتكون متوسط القيمة للثابت **(k)** هي ثابت السرعة للتفاعل.

## ٢) الطريقة البيانية :

في التفاعلات ثنائية الرتبة **(a ≠ b)** يمكن كتابة المعادلة $\left( k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} \right)$ في صورة خط مستقيم كالتالي :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$k = \frac{2.303}{t(a - b)} \log \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - x)}$$

$$k\,t = \frac{2.303}{(a - b)} \log \frac{b}{a} \times \frac{(a - x)}{(b - x)}$$

$$k\,t = \frac{2.303}{(a - b)} \log \frac{b}{a} + \log \frac{(a - x)}{(b - x)}$$

$$\Rightarrow \log \frac{(a - x)}{(b - x)} = \frac{k\,(a - b)}{2.303} t - \log \left( \frac{b}{a} \right)$$

ومن العلاقة $\left( \log \frac{(a - x)}{(b - x)} = \frac{k(a - b)}{2.303} t - \log \left( \frac{b}{a} \right) \right)$ نرسم $\left( \log \frac{(a - x)}{(b - x)} \right)$ على محور الصادات والزمن **(t)** على محور السينات، نحصل على خط مستقيم يكون ميله هو : $\left( \frac{k\,(a - b)}{2.303} \right)$، ومنها يمكن تعيين قيمة (k).

## ٣) طريقة الكسر من عمر التفاعل :

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية لا يمكن استخدامها في حالة عدم تساوي تركيزي المادتين **(A)** و **(B)** لأن كلاً منهما يحتاج وقتاً يختلف عن الآخر لكي يكتمل تفكك نصف تركيز كل منهما، ولكن يمكن استخدام فترة نصف العمر إذا كانت التراكيز متساوية **(a = b)** للمادتين المختلفتين أو في حالة وجود مادة متفاعلة واحدة **(A)** مثلاً.

إن **فترة نصف العمر هي الفترة الزمنية اللازمة لإنقاص تركيز المتفاعل الى نصف قيمته الإبتدائية** فيكون حينئذ **($t = t_{1/2}$)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

و **(x = a/2)** وبالتعويض في المعادلة $\left( k = \frac{1}{at}\left( \frac{x}{a - x} \right) \right)$ نحصل على :

$$k = \frac{1}{at}\left( \frac{x}{a - x} \right)$$

$$t = \frac{1}{k\,a}\left( \frac{x}{a - x} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}\left( \frac{a/2}{a - a/2} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}\left( \frac{a/2}{a - a/2} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}\left( \frac{\cancel{a/2}}{\cancel{a/2}} \right)$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}$$

وبالتالي ففي هذا النوع من التفاعلات تتناسب فترة نصف العمر عكسياً مع التركيز الإبتدائي للمتفاعل. ويمكن تعيين ثابت السرعة مباشرة من قياس فترة نصف العمر وبمعلومية التركيز الإبتدائي للمتفاعل.

**<u>وإذا أمكن تعيين فترة نصف العمر في تجربتين</u>** مختلفتين حيث تكون التركيزات الإبتدائية مختلفة أي عند **($a_1$، $a_2$)** نحصل على العلاقة التالية :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left( \frac{\frac{1}{k\, a_1}}{\frac{1}{k\, a_2}} \right)$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{1}{\cancel{k}\, a_1} \times \frac{\cancel{k}\, a_2}{1}$$

$$\Rightarrow \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{a_2}{a_1}$$

## طريقة أخرى لحساب فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية ذات الحالة المتجانسة

بما أن فترة نصف العمر هي الزمن الذي تصبح فيه قيمة :

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

وبالتعويض في معادلة الرتبة الثانية :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_o}{2}} - \frac{1}{[A]_o} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_o}{2}} - \frac{1}{[A]_o} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2}{[A]_o} - \frac{1}{[A]_o} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{[A]_o} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_o\, k}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٧٣)

إذا كان تركيز **(A)** و **(B)** في التفاعل $(A + B \longrightarrow C)$ واحداً ويساوي **(0.5 M)** وبعد **(25 Min.)** من خلط المادتين كان التفاعل **(25 %)** تاماً، احسب ثابت سرعة التفاعل وفترة نصف العمر؟ وإذا ما كان التفاعل السابق من الرتبة الأولى في كل من **(A)** و **(B)** فكم من الزمن يمضي حتى يتبقى **(25 %)** من المتفاعلات.

## الحل

حيث أن التركيز الابتدائي متساو فيجب إذا استعمال القانون :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

وبما أن التفاعل **(25 %)** تام إذاً **([A] = 75 %)** من التركيز الأصلي الذي هو **(0.5 M)** ويساوي :

$$[A] = \frac{75}{100} \times 0.5 = 0.375\ M$$

وبالتعويض عن **[A] = 0.375** في المعادلة $\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt\right)$ :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

$$\frac{1}{0.375} - \frac{1}{0.500} = k \times (25 \times 60)$$

$$\frac{0.500 - 0.375}{0.375 \times 0.500} = 1500\ k$$

$$\frac{0.125}{0.1875} = 1500\ k$$

$$k = \frac{0.125}{0.1875 \times 1500}$$

$$k = 4.44 \times 10^{-4} dm^{-3} mol^{-1} s^{-1}$$

## حساب فترة نصف العمر :

وحيث أن معادلة نصف العمر هي :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_o\ k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0.500 \times 4.44 \times 10^{-4}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 4.504 \times 10^{3} s$$

## حساب الزمن الذي يمضي حتى يتبقى (25 %) من المتفاعلات :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

$$\frac{1}{0.125} - \frac{1}{0.500} = 4.44 \times 10^{-4}\ t$$

$$\frac{0.500 - 0.125}{0.125 \times 0.500} = 4.44 \times 10^{-4}\ t$$

$$\frac{0.375}{0.0625} = 4.44 \times 10^{-4} t$$

$$t = \frac{0.375}{0.0625 \times 4.44 \times 10^{-4}}$$

$$t = 1.35 \times 10^{4}\ s$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويمكن تطبيق الكسر العمري للتفاعل من أي رتبة **بشرط أن تكون المتفاعلات لها نفس التركيزات الإبتدائية** . وعموماً ترتبط فترة نصف العمر (لتفاعل رتبته **n**) مع التركيز الإبتدائي بالعلاقة التالية :

$$t_{1/2} \ \alpha \ \frac{1}{a^{n-1}}$$

$$t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}}$$

وبأخذ لوغاريتمات العلاقة $\left( t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}} \right)$ نحصل على :

$$t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}}$$

$$\log t_{1/2} = \log \frac{k}{a^{n-1}}$$

$$\log t_{1/2} = \log k + \log a^{n-1}$$

$$\log t_{1/2} = \log k + (n-1)\log a$$

$$\Rightarrow \log t_{1/2} = (n-1)\log a + \log k$$

والعلاقة $(\log t_{1/2} = (n-1)\log a + \log k)$ هي علاقة خط مستقيم. وبرسمها بيانياً بتمثيل $(\log t_{1/2})$ على محور الصادات، و **(log a)** على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي **(n – 1)** والجزء المقطوع من المحور الصادي هو ثابت السرعة للتفاعل **(k)**.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبالنسبة للعلاقة $\left( t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}} \right)$، فإذا افترضنا أنه لدينا $(t_{1/2})_1$ عندما كان التركيز الابتدائي **$(a_1)$**، وأن $(t_{1/2})_2$ هي فترة نصف العمر عندما يكون التركيز الابتدائي **$(a_2)$**، وبالتالي فإن :

$$(t_{1/2})_1 = \frac{k}{(a^{n-1})_1}$$

$$(t_{1/2})_2 = \frac{k}{(a^{n-1})_2}$$

وبقسمة $(a_1)$ على $(a_2)$ نحصل على :

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{\frac{k}{(a^{n-1})_1}}{\frac{k}{(a^{n-1})_2}}$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{\cancel{k}}{(a^{n-1})_1} \times \frac{(a^{n-1})_2}{\cancel{k}}$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{(a^{n-1})_2}{(a^{n-1})_1}$$

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

وبأخذ اللوغاريتمات للعلاقة $\left( \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left( \frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1} \right)$ نحصل على :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

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

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

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

ومنها يمكن حساب قيمة الرتبة **(n)**.

س) عرف فترة نصف العمر $(t_{0.5})$ للتفاعل.

س) تكلم بإيجاز عن طريقة الكسر من عمر التفاعل والمستخدمة لتعيين ثابت السرعة للتفاعلات من الرتبة الثانية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٧٤)

عندما تغير التركيز الابتدائي للمتفاعل **(A)** في التفاعل $A \longrightarrow B$ ، من ($0.51\ mol\ L^{-1}$) الى ($1.03\ mol\ L^{-1}$)، فإن فترة نصف العمر للتفاعل تغيرت من **(150 s)** الى **(75 s)** عند **(25 °C)**. احسب رتبة التفاعل وكذلك قيمة ثابت السرعة عند **(25 °C)**.

## الحل

المعطيات :

$$\left(a_1 = 0.51\ mol/L,\ a_2 = 1.03\ mol/L,\ (t_{0.5})_1 = 150\ s,\ (t_{0.5})_2 = 75\ s\right)$$

بالتعويض في المعادلة : $\left(\log\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (n-1)\log\left(\frac{a_2}{a_1}\right)\right)$ نحصل على :

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

$$\log\frac{150}{75} = (n-1)\log\left(\frac{1.03}{0.5}\right)$$

$$\log 2 = (n-1)\log 2.06$$

$$\frac{\log 2}{\log 2.06} = n - 1$$

$$0.959 + 1 = n$$

$$n = 1.959 \simeq 2$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ومن هنا فإن التفاعل ثنائي الرتبة ، وبالتالي يمكن حساب (k) من العلاقة $\left( t_{1/2} = \frac{1}{k\,a} \right)$ :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}$$

$$k = \frac{1}{t_{1/2}\ a}$$

$$k = \frac{1}{150 \times 0.51}$$

$$k = 0.0131\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

ويمكن حل المسألة كذلك عند التعويض بقيمة التركيز (1.03 mol/L) الذي له نصف عمر (75 s) :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}$$

$$k = \frac{1}{t_{1/2}\ a}$$

$$k = \frac{1}{75 \times 1.03}$$

$$k = 0.013\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٧٥)

حصلنا على النتائج التالية لتفكك الأمونيا على سطح التنجستن الساخن.

| Initial pressure /torr | 65 | 105 | 150 | 185 |
|---|---|---|---|---|
| Half life/s | 290 | 460 | 670 | 820 |

احسب رتبة التفاعل.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ٤) طريقة العزل

هذه الطريقة تستخدم لإيجاد رتبة المتفاعل، وذلك بالتحكم في ظروف التفاعل بحيث أن واحداً فقط من المتفاعلات هو الذي يتغير تركيزه مع الزمن لمجموعة واحدة من التجارب. ويمكن أخذ المثال التالي في الإعتبار، ويتضمن أكسدة اليوديد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محلول حامض كما في المعادلة التالية :

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4H_2O$$

وتعطى سرعة التفاعل بالمعادلة :

$$V = \frac{d[I_2]}{dt} = k[H_2O_2]^a\ [I^-]^b\ [H_3O^+]^c$$

حيث **(c, b, a)** هي الرتب بالنسبة للمتفاعلات، **(k)** هي ثابت السرعة للتفاعل ككل. وفي وجود زيادة من الحمض يكون تركيز الحمض **$[H_3O^+]$** ثابتاً، وإذا أضيفت ثيوكبريتات الصوديوم لتحويل اليود المتكون الى اليوديد فإن **$[I^-]$** تكون أيضاً قيمتها ثابتة. وتحت هذه الظروف تصير المعادلة السابقة كالتالي :

$$n = k\ [H_2O_2]^a$$

فإذا كانت **(a = 2)** كان المتفاعل ثنائي الرتبة، وإذا كانت **(a = 1)** كان المتفاعل أحادي الرتبة. وإذا كررنا التجربة وكانت الظروف

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

مهيأة بحيث كان تركيز $(H_2O_2)$ عالياً فإنه يمكن حساب قيمة **(b)**.

وبطريقة مشابهة يمكن حساب قيمة **(c)**.

**س)** تكلم بإيجاز عن طريقة العزل المستخدمة لتعيين ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الثانية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# تطبيقات إضافية على حسابات تفاعلات الرتبة الثانية

## مثال (٢-٧٦)

في تفاعل النيتروإيثان مع القاعدة كما في التفاعل الكيميائي التالي :

$$CH_3CH_2NO_2 + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2NO_2^- + H_2O$$

فقد وجد أنه من الرتبة الثنائية وفيه ثابت السرعة عند الصفر المئوي هو **($39.1 \ L \ mol^{-1} \ min^{-1}$)** في محلول مكون من **($0.004 \ mol \ L^{-1}$)** من النيترو إيثان، و **($0.005 \ mol \ L^{-1}$)** من هيدروكسيد الصوديوم فكم الزمن اللازم لتفاعل **(90 %)** من النيتروإيثان.

## الحل

تركيز النيتروإيثان المتفاعل هو :

$$0.004 \times \frac{90}{100} = 0.0036 \ mol/L$$

وبالتالي فإن الكمية غير المتفاعلة من النيتروإيثان :

$$0.004 - 0.0036 = 0.0004 \ mol/L$$

وتصبح كمية القاعدة غير المتفاعلة هي :

$$0.005 - 0.0036 = 0.0014 \ mol/L$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويمكن توضيح ذلك كما يلي :

| | $CH_3CH_2NO_2$ + | $OH^- \longrightarrow$ products |
|---|---|---|
| t = 0 | b = 0.004 | a = 0.005 |
| t = t | (b - x) = 0.0004 | (a - x) = 0.0014 |

وبتطبيق المعادلة :

$$kt = \frac{2.303}{(a - b)} \log \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - x)}$$

$$t = \frac{2.303}{k(a - b)} \log \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - x)}$$

$$t = \frac{2.303}{39.1(0.005 - 0.004)} \log \frac{0.004(0.0014)}{0.005(0.0004)}$$

$$t = 26.34 \text{ min.}$$

## **مثال** (٢-٧٧)

تم خلط محلول من **(A)** مع حجم مساو له من **(B)** ويحتوي على نفس عدد مولاته. وقد وجد أنه بعد مرور ساعة فإن **(75 %)** من **(A)** قد تفاعل. فكم يبقى من **(A)** غير متفاعل في نهاية الساعة الثانية في حال كون التفاعل :

أ) مرتبة أحادية بالنسبة لـ **(A)** ومرتبة صفرية بالنسبة لـ **(B)**

ب) مرتبة أحادية بالنسبة لكليهما

ج) مرتبة صفرية بالنسبة لكليهما.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الحل

أ) التفاعل هو :

| | A | + | B | ⟶ | products |
|---|---|---|---|---|---|
| t = 0 | a | | | | 0 |
| t = 1 h | $(a - x_1) = (a - 0.75\ a)$ | | | | $x_1 = 0.75a$ |
| t = 2 h | $(a - x_2)$ | | | | $x_2$ |

وبما أن التفاعل من الرتبة الأحادية بالنسبة لـ **(A)** ومرتبة صفرية بالنسبة لـ **(B)** فإن التفاعل من الرتبة الأولى. وبتطبيق معادلة الرتبة الأولى في زمن **(t = 1)** :

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$k = \frac{2.303}{(1 - 0)} \log \frac{a}{0.25a}$$

$$k = \frac{2.303}{1} \log \frac{1}{0.25}$$

$$k = 1.3865 h^{-1}$$

وبتطبيق المعادلة مرة ثانية لحساب كمية المادة غير المتفاعلة من **(A)** في نهاية الساعة الثانية :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)}$$

$$1.3865 = \frac{2.303}{2} \log \frac{a}{(a - x)}$$

$$\log \frac{a}{(a - x)} = 1.2041$$

$$\frac{a}{(a - x)} = 16.0$$

وبفرض أن تركيز **(a = 1 mol/L)** فإن كمية المادة غير المتفاعلة **(a – x)** :

$$\frac{a}{(a - x)} = 16.0$$

$$(a - x) = \frac{1}{16} = 0.0625 \text{ mol/L}$$

ب) بما أن التفاعل مرتبة أحادية لكليهما فإن التفاعل رتبته الكلية هي الثنائية، وبتطبيق قانون الرتبة الثنائية مع افتراض أن **( a = 1 mol/L)** :

$$k = \frac{1}{t}\left( \frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{(a)} \right)$$

$$k = \frac{1}{1}\left( \frac{1}{(0.25)} - \frac{1}{1} \right)$$

$$k = 3 \text{ L mol}^{-1}\text{h}^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ولحساب قيمة المتبقي من (A) (غير المتفاعل) وهو (a – x) بعد زمن (2 h) :

$$kt = \left( \frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{(a)} \right)$$

$$3 \times 2 = \frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{1}$$

$$6 = \frac{1}{(a - x)} - 1$$

$$\frac{1}{(a - x)} = 7$$

$$(a - x) = \frac{1}{7} = 0.1428$$

ج) وفي حالة الرتبة الصفرية لكلا المتفاعلين فإن التفاعل العام من الرتبة الصفرية وقانونها هو :

$$k\,t = a - (a - x)$$

$$k\,t = a - (a - 0.74a)$$

$$k \times 1 = 1 - (1 - 0.75)$$

$$k = 1 - 0.25$$

$$k = 0.75 \text{ mol /L}$$

**وبإعادة تطبيق المعادلة** $(k\,t = a - (a - x))$ لإيجاد تركيز **(A)** غير المتفاعل **(a – x)** في نهاية الساعة الثانية :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$k\,t = a - (a - x)$$
$$0.75 \times 2 = 1 - (a - x)$$
$$(a - x) = -(0.75 \times 2) + 1$$
$$(a - x) = -\,0.5\ mol/L$$

وبالطبع لا يوجد تركيز بالسالب، وبالتالي فإن هذا يعني أن جميع المركب (A) يتفاعل قبل الوصول الى نهاية الساعة الثانية.

ولمعرفة الزمن اللازم لانتهاء المادة (A) أي عند $(a - x = 0)$ فإن :

$$k\,t = a - (a - x)$$
$$0.75 \times t = 1 - 0$$
$$t = \frac{1}{0.75}$$
$$t = 1.33\ h$$

وهو الزمن اللازم لتفاعل المادة **(A)**.

## مثال (٢-٧٨)

وجد أنه عند تحلل **(HI)** الى **($H_2$)** و **($I_2$)** عند درجة حرارة **(781 K)**، بأن فترة نصف العمر هي **(135 min.)** عندما يكون الضغط الإبتدائي لـ **(HI)** هو **($1 \times 10^4\ N/m^2$)**، وفترة نصف العمر هي **(1.3.5 min)** عندما يكون الضغط الإبتدائي لـ **(HI)** مساوياً للضغط الجوي الإعتيادي.

أ) بين أن التفاعل من الرتبة الثانية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ب) احسب ثابت السرعة **(k)** بوحدة **($m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$)**

## الحل

أ) لكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية فإننا نحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل للرتبة الثانية بدلالة زمن نصف العمر في كلا الضغطين، فإذا كان الناتج واحداً فإن هذا يدل على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

عندما يكون الضغط (التركيز) مساوياً **($P_{HI} = 1 \times 10^4\ N/m^2$)** وزمن نصف العمر **(134 min)** فإن ثابت سرعة التفاعل يحسب كما يلي :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}$$

$$k = \frac{1}{t_{1/2} a}$$

$$k = \frac{1}{(135 \times 60\ s) \times (1 \times 10^4\ N/m^2)}$$

$$k = 1.234 \times 10^{-8}\ m^2\ N^{-1}\ s^{-1}$$

عندما يكون الضغط (التركيز) مساوياً **($P_{HI} = 1.01325 \times 10^5\ N/m^2$)** وزمن نصف العمر **(13.5 min)** فإن ثابت سرعة التفاعل يحسب كما يلي

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}$$

$$k = \frac{1}{t_{1/2}a}$$

$$k = \frac{1}{(13.5 \times 60\ s) \times (1.01325 \times 10^{5}\ N/m^{2})}$$

$$k = 1.218 \times 10^{-8}\ m^{2}\ N^{-1}\ s^{-1}$$

**ب)** حساب ثابت سرعة التفاعل بوحدة **($m^3\ N^{-1}\ s^{-1}$)** :

بفرض أن الغاز مثالي السلوك، وباستخدام قانون الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V}RT$$

$$P = CRT$$

$$C = \frac{P}{RT}$$

$$C = \frac{1.01325 \times 10^{5}\ N\ m^{-2}}{8.314\ J\ K^{-1}mol^{-1} \times 781\ K}$$

$$C = \frac{1.01325 \times 10^{5}\ \cancel{N}\ m^{-2}}{8.314\ \cancel{N}.\ m\ \cancel{K}^{-1}mol^{-1} \times 781\ \cancel{K}}$$

$$C = 15.605\ mol/m^{3}$$

وبتطبيق معادلة الرتبة الثانية لحساب ثابت السرعة للتفاعل :

$$k = \frac{1}{t_{1/2}a}$$

$$k = \frac{1}{135 \times 60 \times 15.605}$$

$$k = 7.9 \times 10^{-6} m^{3} mol^{-1} s^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٧٩)

إن التفاعل بين ثلاثي ميثيل أمين وبروموبروبان في محلول حامض الخليك تمثله المعادلة التالية :

$$(CH_3)_3N_{(acid)} + C_3H_7Br_{(acid)} \longrightarrow (CH_3)_3N^+C_3H_{7(acid)} + Br^-_{(acid)}$$

حيث تمت متابعة التفاعل في درجة حرارة ثابتة، وكانت المواد المتفاعلة موجودة في نفس التركيز وكان استهلاكها كما يلي :

| Time , sec. | 0 | 780 | 2040 | 3540 | 7200 |
|---|---|---|---|---|---|
| $C = [A]_t = (a - x)$ mol/L | 0.100 | 0.0888 | 0.0743 | 0.0633 | 0.0448 |

أثبت من خلال المعادلات أن التفاعل من الرتبة الثانية، واحسب ثابت سرعة التفاعل.

## الحل

بتطبيق قانون الرتبة الثانية في حالة تساوي التراكيز الإبتدائية للمواد المتفاعلة ($2A \longrightarrow products$) :

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right)$$

$$\Rightarrow k = \frac{a - (a - x)}{a\,t\,(a - x)}$$

| a = 0.100 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Time , sec. | 780 | 2040 | 3540 | 7200 |
| $C = (a - x)$ mol/L | 0.0888 | 0.0743 | 0.0633 | 0.0448 |
| $k = \frac{a - (a - x)}{a\,t\,(a - x)}$ | $1.62 \times 10^{-3}$ | $1.70 \times 10^{-3}$ | $1.64 \times 10^{-3}$ | $1.71 \times 10^{-3}$ |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبما أن القيم متقاربة جداً فإن التفاعل من الرتبة الثانية ، وثابت السرعة يمثل معدل القراءات أعلاه

## مثال (٢-٨٠)

إن النتائج التالية قد تم الحصول عليها لصوبنة خلات الإيثيل باستخدام تراكيز متساوية من الإستر والقاعدة :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

| time, min | 0 | 4.89 | 10.07 | 23.66 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| V acid $cm^3$ | 47.65 | 38.92 | 32.62 | 22.58 | 11.84 |

بين أن التفاعل من الرتبة الثانية؟

## الحل

من المعادلة :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

فإن مول من القاعدة **(NaOH)** تختفي مع كل مول من الإستر المتفاعل **($CH_3COOC_2H_5$)** فإنه يمكن تتبع التفاعل بسحب كميات بسيطة من المحلول بفترات مختلفة وتسحيحها مع حامض. إن كمية الحامض المستخدم في التسحيح يمثل مقياساً لكمية القاعدة غير المتفاعلة.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

لذا فإن الإنخفاض في كمية الحامض المستخدم في أي زمن **(t)** يمثل القيمة **(x)**. وإن تركيز الحامض في زمن صفر يمثل التركيز الإبتدائي **(a)**.

ومعادلة الرتبة الثانية : $k = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$

حيث التركيز الابتدائي لخلات الإيثيل يكافيء التركيز الابتدائي لقاعدة (NaOH) قبل بدء التفاعل أي عند زمن ($t = 0$) وحجم الحمض المكافئ للقاعدة قبل تفاعلها يعبر عن تركيز الإستر، ومن الجدول فإن : ($a = 47.65$).

وعند المعايرة بالحمض عند أزمنة مختلفة فإن الحجم المكافيء من الحمض يعبر عن كمية **(NaOH)** الغير متفاعلة أي يعبر عن **( a – x)**.

وبالتالي لحساب قيمة **(x)** نتبع العلاقة : **($x = a - (a - x)$)**.

ويمكن عمل الجدول التالي :

| $a = [CH_3COOC_2H_5] = [NaOH] = V_{t=0} = 47.65$ | | | |
|---|---|---|---|
| time, min | 4.89 | 10.07 | 23.66 |
| $(a - x) = [CH_3COOC_2H_5]_t = [NaOH]_t = V_t$ (HCl) | 38.92 | 32.62 | 22.58 |
| $x = a - (a - x)$ | 8.73 | 15.03 | 25.07 |
| $k = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$ | **$9.63 \times 10^{-4}$** | **$9.60 \times 10^{-4}$** | **$9.85 \times 10^{-4}$** |

وبما أن قيمة ثابت السرعة ثابتة تقريباً فإن التفاعل من الرتبة.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٨١)

مادتان **(A)** و **(B)** تتبع تفاعل ثنائي الرتبة. والجدول التالي يعطي تركيز المادة **(A)** بأزمان مختلفة والتي جرت عند درجة حرارة ثابتة مقدارها **(17 °C)**.

| time, min. | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|
| Conc. A $\times 10^4$ mol/L | 10.0 | 7.94 | 6.31 | 5.01 | 3.98 |

والتركيز الإبتدائي لـ **(B)** هو **(2.5 mol/L)**. احسب قيمة ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الثانية.

**الجواب :** $k = (1.54 \times 10^{-4}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1})$

## طريقة الحل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٨٢)

إن عملية صوبنة خلات الإيثيل بوجود هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة **(30 °C)** هي :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

فإذا كان التركيز الإبتدائي للإستر (خلات الإيثيل) والقاعدة متساوياً **(0.05 mol/L)** وإن الانخفاض في تركيز الإستر **(x)** قد تم دراسته في أزمنة مختلفة كما يلي :

| time, min. | 4 | 9 | 15 | 24 | 37 | 53 | 83 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x \times 10^3$, mol/L | 5.91 | 11.42 | 16.30 | 22.07 | 27.17 | 31.47 | 36.44 |

احسب ثابت السرعة للتفاعل.

**الجواب : ($k = 1.08 \times 10^{-2}$ L mol$^{-1}$ s$^{-1}$)**

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## **مثال** (٢-٨٣)

أكتب معادلة السرعة لتفاعل، $(2A \longrightarrow products)$ من الرتبة الثانية ثم استنتج معادلة تعبر بها عن نصف زمن التفاعل $(t_{1/2})$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## **مثال** (٢-٨٤)

يتحطم ثاني أكسيد النيتروجين بتفاعل من الرتبة الثانية :

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

ويبلغ ثابت السرعة **($k = 2.00 \times 10^{-8}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$)**، فإذا كان تركيز **($NO_2$)** في بداية التفاعل **(0.500 M)**، فكم ثانية تلزم لكي ينقص تركيز **($NO_2$)** الى **(0.12 M)**؟

**الجواب** : **3.00 × 108 s**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## مثال (٢-٨٥)

يتفاعل اليود **($I_2$)** والهيدروجين **($H_2$)** لإعطاء يوديد الهيدروجين **(HI)**. ويتبع التفاعل قانون السرعة التالي :

$$\text{rate} = k\,[H_2][I_2]$$

وبلغت قيمة ثابت السرعة **($k = 2.0 \times 10^{-6}\ L.\ mol^{-1}\ s^{-1}$)**

**أ)** ما هو نصف زمن التفاعل **($t_{1/2}$)** إذا كان تركيز المواد المتفاعلة في بداية التفاعل **(0.50 M)** لكل منها.

**ب)** ما الزمن اللازم لتفاعل **(75 %)** من **($H_2$)** و**($I_2$)** لإعطاء **(HI)**؟

**ج)** ما العلاقة بين **($t_{1/2}$)** و **($t_{3/4}$)**؟

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**الجواب :** أ) $1.0 \times 10^6\ s$ ب) $3.0 \times 10^6\ s$ ج) $t_{3/4} = 3t_{1/2}$

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٨٦)

يحدث تفاعل تصبن خلات الإيثيل بالصورة التالية :

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2HOH$$

فإذا بلغ نصف زمن التفاعل **($t_{1/2}$ = 925 s)** عند درجة حرارة **(30 °C)** وتركيز من خلات الإيثيل و **($OH^-$)** مساوياً **(0.100 M)**.

فما هو عدد الثواني اللازم لتفاعل **(75 %)** من خلات الإيثيل؟

**الجواب : 2780 s**

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## **مثال** (٢-٨٧)

إذا كان قانون سرعة التفاعل :

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

هو عبارة عن :

$$r = k\,[HI]^2$$

فكيف تتغير سرعة تفاعله عندما ينخفض تركيز **(HI)** الى ثلث قيمته الأصلية.

## **الحل**

بفرض أن تركيز [HI] يساوي واحد وتركيزه الثاني (1/3).

وبقسمة قانوني سرعة التفاعل :

$$\frac{r'}{r} = \frac{k\left[\frac{1}{3}\right]^2}{k\,[1]^2}$$

$$\frac{r'}{r} = \frac{\frac{1}{9}}{1} = \frac{1}{9}$$

$$r' = \frac{1}{9}r$$

$$r = 9\,r'$$

تتغير سرعة التفاعل بنسبة **1 : 9** أي **r'/r = 1/9** حيث **(r')** هي سرعة التفاعل عندما ينخفض التركيز.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٨٨)

تفاعل من الرتبة الثانية، يتم منه **(20 %)** في زمن قدره **(40)** دقيقة عندما بدأ التفاعل بتركيز يساوي **(0.1 M)** احسب ما يلي :

أ) ثابت سرعة التفاعل.

ب) فترة عمر النصف.

ج) الوقت اللازم لإتمام **(20 %)** من التفاعل عندما يكون التركيز الابتدائي يساوي **(0.01 M)**

**الجواب** :

أ) ثابت سرعة التفاعل. $\mathbf{k = 6.25 \times 10^{-2}\ dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}}$

ب) عمر النصف : $\mathbf{(t_{1/2} = 160\ min)}$

ج) الوقت اللازم لإتمام **(20 %)** من التفاعل **(t = 400 min.)**

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٨٩)

إذا مزج تركيزان متساويان من خلات الإيثيل وهيدروكسيد الصوديوم وتم **(25 %)** من التفاعل بعد زمن قدره **(5 min.)** فأثبت أن **(50 %)** من التفاعل يتم بعد **(15 min)**، ثم احسب الإنخفاض في تركيز كل من الخلات والهيدروكسيد بعد زمن قدره **(10 min)**.

## الجواب

الانخفاض في التركيز بعد عشر دقائق يساوي **(40 %)** من تركيز كل من الخلات والهيدروكسيد.

## مثال (٢-٩٠)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل بين مركب النيتروإيثان وهيدروكسيد الصوديوم :

$$CH_3CH_2NO_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + CH_3CH{=}NO_2^-$$

يساوي **($k = 39.1\ dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}$)** عند درجة الصفر المئوي، وكانت التراكيز الإبتدائية لهما :

**$[CH_3CH_2NO_2] = 0.004\ M, \quad [OH^-] = 0.005\ M$**

فاحسب الزمن اللازم لتفاعل **(90%)** من مركب النيتروإيثان.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**الجواب** :

الزمن اللازم لتفاعل **(90 %)** من النيتروإيثان **t = 26.33 min.**

**الحل التفصيلي**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩١)

في تفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم **($Na_2S_2O_3$)** ويوديد الميثيل **($CH_3I$)** عند **(25 °C)** كانت تركيزات المتفاعلات عند مختلف الأزمنة كالتالي بالوحدات المعروفة :

| Time/min. | 0.00 | 4.75 | 10.00 | 20.00 | 35.00 | 55.00 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Na_2S_2O_3]$ | a = 35.35 | 30.50 | 27.00 | 23.20 | 20.30 | 18.60 | 17.10 |
| $[CH_3I]$ | b = 18.25 | 13.40 | 9.90 | 6.10 | 3.20 | 1.50 | 0.00 |

أثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة.

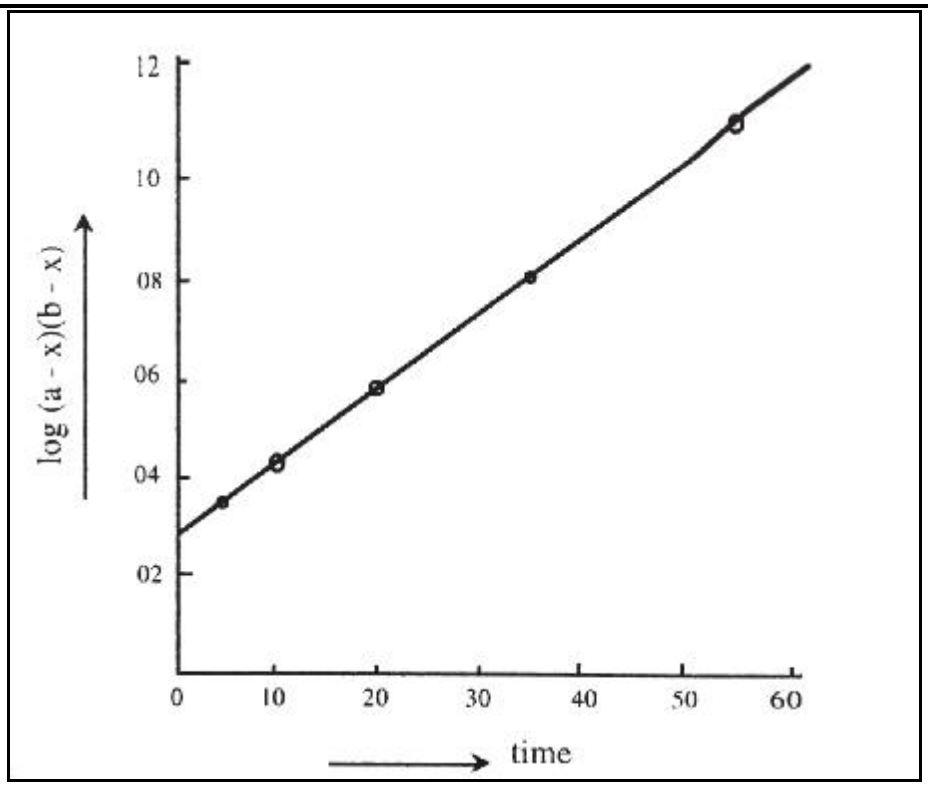
## الحل

بسبب أن تركيز المتفاعلات الإبتدائية مختلفة، فإذا كان التفاعل ثنائي الرتبة فإن المعادلة $\left(\log\frac{(a-x)}{(b-x)}=\frac{k(a-b)}{2.303}t-\log\left(\frac{b}{a}\right)\right)$ تكون صحيحة، وتكون **$(a - x)$** هي تركيز **$[Na_2S_2O_3]$** و **$(b - x)$** هي تركيز **$[CH_3I]$**. وبالتالي يمكن عمل الجدول التالي :

| Time/min. | 4.75 | 10.00 | 20.00 | 35.00 | 55.00 |
|---|---|---|---|---|---|
| $[Na_2S_2O_3] = (a - x)$ | 30.50 | 27.00 | 23.20 | 20.30 | 18.60 |
| $[CH_3I] = (b - x)$ | 13.40 | 9.90 | 6.10 | 3.20 | 1.50 |
| $\log\frac{(a-x)}{(b-x)}$ | 0.357 | 0.436 | 0.580 | 0.802 | 1.093 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبرسم العلاقة بين $\left(\log\frac{(a-x)}{(b-x)}\right)$ على محور الصادات، و **(t)** على محور السينات نحصل على خط مستقيم كما في الشكل (٢-٢٨)، وبذلك يكون التفاعل ثنائي الرتبة.




**شكل (٢-٢٨) :** العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع يوديد الميثيل

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩٢)

في عملية تصبن خلات الإيثيل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم عند **(30 °C)** :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

فإذا علمت أن التركيز الابتدائي لكل من الإستر والقلوي هو **($0.05\ mol\ dm^{-3}$)** وكان النقص في تركيز الإستر عند أزمنة مختلفة هو

| Time (min.) | 4 | 9 | 15 | 24 | 37 | 53 | 83 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$ | 5.91 | 11.42 | 16.30 | 22.07 | 27.17 | 31.47 | 36.44 |

احسب قيمة **(k)** للتفاعل.

## الحل

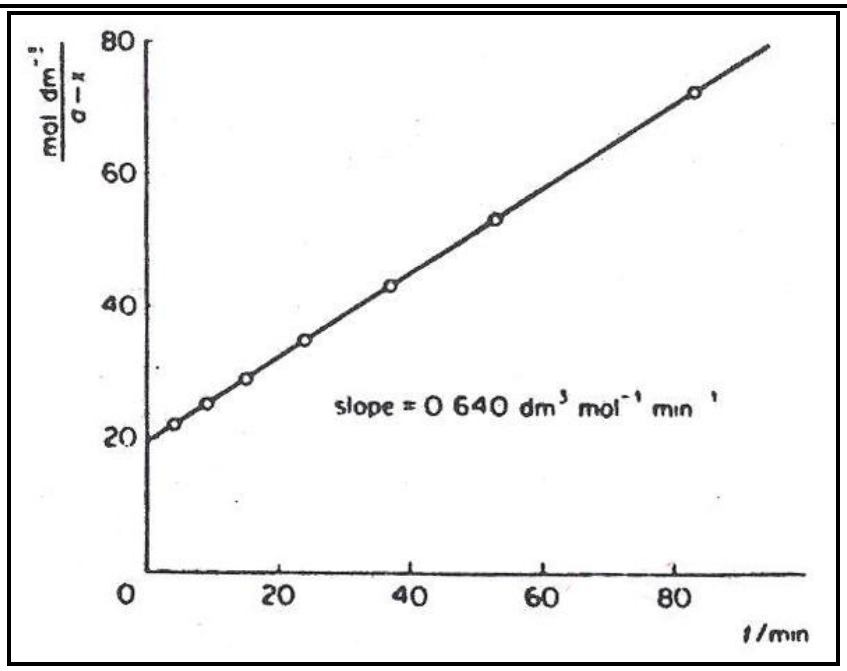
بما أن تركيز المتفاعلات متساو **$[CH_3COOC_2H_5] = [NaOH] = a$** وإذا كان التفاعل ثنائي الرتبة فإنه يمكن تطبيق المعادلة $\left(\frac{1}{(a-x)}\right) = kt + \frac{1}{a}$ بتمثيل $\left(\frac{1}{(a-x)}\right)$ على محور الصادات والزمن **(t)** على محور السينات، ونحصل على خط مستقيم ميله **(k)** ويقطع محور الصادات عند النقطة $\left(\frac{1}{a}\right)$.

وبعمل الجدول اللازم :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

| $[CH_3COOC_2H_5] = [NaOH] = a = 0.05 \text{ mol } L^{-1}$ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Time (min.) | 4 | 9 | 15 | 24 | 37 | 53 | 83 |
| $x \times 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$ | 5.91 | 11.42 | 16.30 | 22.07 | 27.17 | 31.47 | 36.44 |
| $(a - x)$ | 0.044 | 0.0386 | 0.0337 | 0.0279 | 0.0228 | 0.0185 | 0.01356 |
| $\frac{1}{(a - x)}$ | 22.73 | 25.91 | 29.67 | 35.84 | 43.86 | 54.05 | 73.75 |

وبرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ والزمن **(t)** كما هو موضح بالشكل (٢-٢٩).




**شكل (٢-٢٩) :** العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل تصبن خلات الإيثيل

وحيث حصلنا على خط مستقيم فإن التفاعل يكون ثنائي الرتبة، وميله هو :

$$\textbf{slope} = \textbf{k} = \textbf{0.640 dm}^{3}\ \textbf{mol}^{-1}\ \textbf{min}^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩٣)

في تفاعل بين ثلاثي إيثيل الأمين ويوديد الميثيل تكون رباعي الأمين :

$$(C_2H_5)_3N + CH_3I \longrightarrow CH_3(C_2H_5)_3NI$$

وعند **(20 °C)** كانت التركيزات الإبتدائية كالآتي :

$$\mathbf{[amine]_0 = [CH_3I]_0 = 0.224\ mol\ dm^{-3}}$$

وذلك في محلول رابع كلوريد الكربون. وقد أمكن تتبع التفاعل وذلك من خلال تقدير تركيز الأمين الغير متفاعل عن طريق مقياس الجهد ووجدت النتائج التالية :

| time/min | 10 | 40 | 90 | 150 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|
| Amine conc./mol $dm^{-3}$ | 0.212 | 0.183 | 0.149 | 0.122 | 0.084 |

أثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة ثم احسب ثابت السرعة للتفاعل.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩٤)

تفاعل كل من **(A, B)** في خطوة ثنائية الجزيئية والجدول التالي يبين تركيزات **(A)** عند مختلف الأزمنة وذلك في تجربة أجريت عند **(17 °C)**

| 10 [A]/mol $dm^{-3}$ | 10.00 | 7.94 | 6.31 | 5.01 | 3.98 |
|---|---|---|---|---|---|
| time/min | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |

فإذا كان التركيز الابتدائي للمتفاعل **(B)** هو **($25\ mol\ dm^{-3}$)** ، فاحسب ثابت سرعة التفاعل للتفاعل ثنائي الرتبة.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩٥)

في تفاعل ثنائي الرتبة بين بروميد الأيزوبيوتيل وأيثوكسيد الصوديوم عند **(95 °C)**، كان التركيز الابتدائي للبروميد هو **($0.0505 \ mol \ dm^{-3}$)** والتركيز الابتدائي للأيثوكسيد هو **($0.0762 \ mol \ dm^{-3}$)** ، وكان النقص **(x)** في تركيز كل من المتفاعلين في مختلف الأزمنة كالتالي :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 x mol $dm^{-3}$ | 0 | 5.9 | 10.7 | 16.6 | 23.0 | 27.7 | 33.5 |
| time/min | 0 | 5 | 10 | 17 | 30 | 40 | 60 |

احسب ثابت سرعة التفاعل.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩٦)

يتفكك الأسيتالدهيد **($CH_3CHO$)** عند **(500 °C)** معطياً غازي الميثان وثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية :

$$CH_3CHO \xrightarrow{500\ ^oC} CH_4 + CO_2$$

تعتمد سرعة التفاعل على نسبة التفكك حسب الجدول التالي :

| **نسبة التفكك** | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **سرعة التفكك** $mmHg.\ min^{-1}$ | 8.53 | 7.49 | 6.74 | 5.9 | 5.14 | 4.69 | 4.31 | 3.75 | 3.11 | 2.67 | 2.29 |

أوجد رتبة التفاعل؟

**الجواب : الرتبة الثانية.**

**الحل التفصيلي**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩٧)

درست فاعلية الأنزيم **(A)** بوجود تراكيز مختلفة من المادة **(B)** حسب الجدول التالي :

| t (min) | $[B^-]$ M | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 50 | 100 | 200 | 300 |
| | فاعلية **A** | | | |
| 0 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 10 | 97 | 94 | 89 | 84 |
| 20 | 94 | 89 | 79 | 71 |
| 40 | 89 | 79 | 63 | 50 |
| 60 | 84 | 71 | 50 | 35 |
| 80 | 79 | 63 | 40 | 25 |
| 100 | 75 | 56 | 31 | 18 |
| 150 | 64 | 42 | 18 | 7.5 |
| 200 | 56 | 31 | 10 | 3 |

احسب ثابت سرعة التفاعل ؟

**الجواب** : $k = 5.75 \times 10^{-2}\ mol^{-1}\ L\ min^{-1}$

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩٨)

أجري التفاعل التالي :

$$CH_3CH_2NO_2 + OH^- \longrightarrow CH_3CHNO_2^- + H_2O$$

في درجة حرارة **(273 K)** حيث كان التركيز الإبتدائي لكلا المتفاعلين يساوي **($0.005\ mol\ dm^{-3}$)**. وقد وجد أن تركيز أيون الهيدروكسيد يتغير مع الزمن كما يلي :

| Time(second) | 5 | 10 | 15 |
|---|---|---|---|
| [OH-] mol $dm^{-3}$ | $2.60 \times 10^{-3}$ | $1.7 \times 10^{-3}$ | $1.3 \times 10^{-3}$ |

بين عن طريق الرسم البياني أن التفاعل من الرتبة الثانية وأوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل.

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-٩٩)

حصل على المعلومات التالية من تفاعل ما بين ثلاثي إيثيل أمين وميثيل اليود في محلول النيتروبنزين. وقد كانت كل من المادتين موجودة بتركيز ابتدائي قدره **($0.02\ mol\ dm^{-3}$)**.

| Time (Sec.) | 325 | 1295 | 1530 | 1975 |
|---|---|---|---|---|
| المتفاعل % | 31.4 | 64.9 | 68.8 | 73.7 |

احسب ثابت سرعة التفاعل للرتبة الثانية باستعمال طريقة التكامل.

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٠٠)

ثابت معدل التفاعل :

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

**يساوي** ($k = 1.3 \times 1011\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$) **.**

احسب فترة نصف العمر لهذا التفاعل إذا علمت أن :

**أ)** $[H^+] = [OH^-] = 10^{-1}\ mol\ dm^{-3}$

**ب)** $[H^+] = [OH^-] = 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# تفاعلات الرتبة الثالثة (third order)

## المعادلات التكاملية للتفاعلات ثلاثية الرتبة

يعتبر هذا النوع من التفاعلات نادر الحدوث في الحالة الغازية لصعوبة إصطدام ثلاث جزيئات في نفس الوقت ويحدث بقلة في حالة المحاليل (الطور السائل) مثل :

- أكسدة كبريتات الحديدوز في الماء
- تفاعل أيونات اليود مع أيونات الحديديك في المحلول المائي.
- ومن أمثلة الرتبة الثالثة في الطور الغازي تفاعلات أول أكسيد النيتروجين (أكسيد النيتريك **NO**) مع بعض الغازات مثل الأكسجين والكلور والبروم والهيدروجين في الطور الغازي المتجانس حيث يتفاعل جزيئان من أكسيد النيتريك مع جزيء آخر من أي من الغازات السابقة كما يلي :

$$2NO + X_2 \longrightarrow 2NOX$$

$$2NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

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

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$

$$2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$$

**حيث** $(X = H_2, Br_2, Cl_2, O_2)$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**ويكون قانون سرعة التفاعل في كل حالة كما يلي :**

$$-\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[X_2]}{dt} = k\,[NO]^2\,[X_2]$$

- ومن الأمثلة أيضاً لتفاعل ثلاثي الرتبة التفاعل بين كلوريد الحديديك وكلوريد القصديروز في وسط مائي :

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# قوانين الرتبة الثالثة

## الحالة الأولى : في حالة تراكيز المواد المتفاعلة المتساوية

وتعد هذه أبسط الحالات، وهي الحالة التي **يكون** حدوث النواتج فيها من مادة متفاعلة واحدة كما في التفاعل

$$3A \longrightarrow \text{products}$$

أو أكثر من مادة **([A], [B], [C])** لكن لها جميعاً نفس التركيز وهو **(a)** حيث : **(a = b = c)**.

ويكون قانون سرعة التفاعل عبارة عن الصورة التفاضلية التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$$

وبتنظيم المعادلة $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3\right)$ نحصل على :

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a - x)^3} = k\,dt$$

وبمكاملة العلاقة $\left(\frac{dx}{(a - x)^3} = k\,dt\right)$ بين $\left(t = 0 \longrightarrow t_x\right)$

(بين **(x = 0)** عندما **(t = 0)** و **(x = x)** عندما **(t = t)** كما يلي :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = k\int_0^t dt$$

ونتيجة التكامل تكون :

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + I$$

وتكون قيمة الثابت **(I)** عند **(x = 0, t = 0)** :

$$I = \frac{1}{2a^2}$$

وبالتعويض عن **(I)** في العلاقة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + I\right)$ نحصل على :

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2}$$

وبترتيب العلاقة بدليل التراكيز نحصل على :

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt$$

أو

$$\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = kt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

والمعادلة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt\right)$ يمكن أن تؤول بعد توحيد المقامات الى :

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt$$

$$\frac{2\left(a^2 - (a-x)^2\right)}{2a^2 \times 2(a-x)^2} = kt$$

$$\frac{a^2 - (a^2 - 2ax + x^2)}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

$$\frac{a^2 - a^2 + 2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

$$\frac{2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

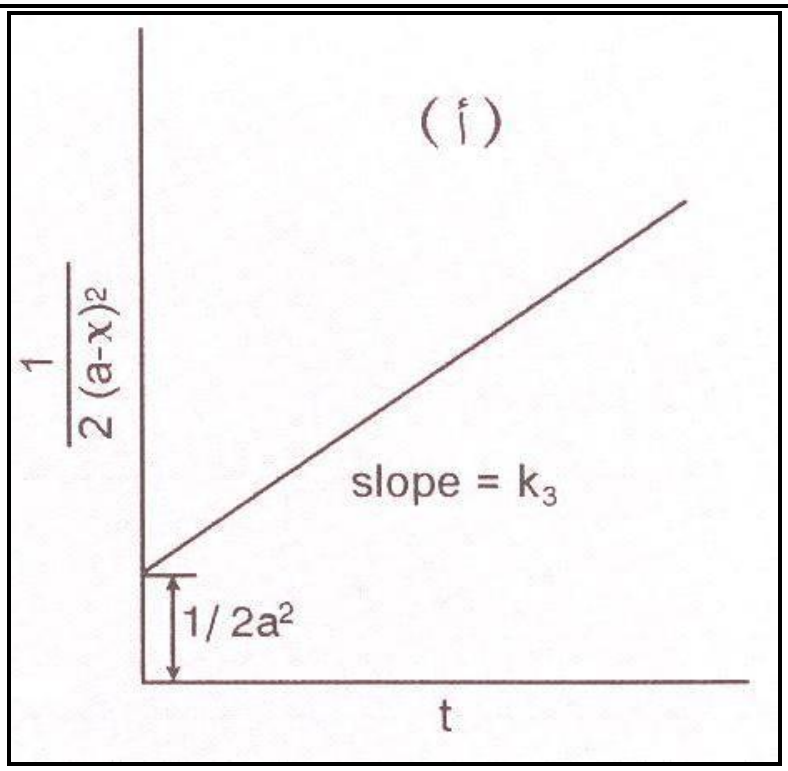
$$\Rightarrow \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

إن المعـــــــادلات : $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt\right)$ ، $\left(\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = kt\right)$ ،

$\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2}\right)$ ، $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt\right)$ تمثل المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة، وهي تمثل صوراً مختلفة لمعادلة واحدة .

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

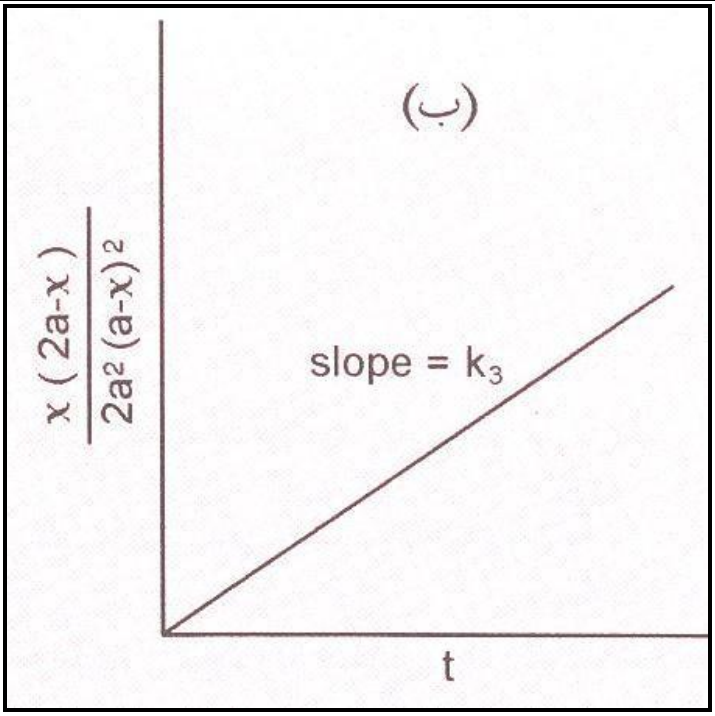
والمعادلة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2}\right)$ هي معادلة خط مستقيم ميله **(k)** والجزء المقطوع من محور الصادات هو $\left(\frac{1}{2a^2}\right)$، ويمكن الحصول على هذا الخط بتمثيل $\left(\frac{1}{2(a-x)^2}\right)$ على محور الصادات و (t) على محور السينات (شكل ٢-٣٠).




**شكل (٢-٣٠) :** العلاقة الخطية لمعادلة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2}\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ورسم المعادلة $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}=kt\right)$ بتمثيل $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}\right)$ على محور الصادات والزمن **(t)** على محور السينات فتعطي خطاً مستقيماً يمر بنقطة الأصل ميله يساوي **(k)** كما في الشكل (٢-٣١).




**شكل (٢-٣١) :** العلاقة الخطية لمعادلة $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}=kt\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

ويمكن حساب **(k)** وفقاً للعلاقة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2}-\frac{1}{2a^2}=kt\right)$ كما يلي :

$$k=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{2(a-x)^2}-\frac{1}{2a^2}\right)$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ونلاحظ من العلاقة $\left( k = \frac{1}{t}\left( \frac{1}{2(a - x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \right)$ أو العلاقة $\left( k = \frac{1}{t}\frac{x(2a - x)}{2a^2(a - x)^2} \right)$ أن وحدات الثابت **(k)** هي مربع مقلوب التركيز مضروباً في مقلوب الزمن :

$$\textbf{(concentration)}^{-2}\ \textbf{(time)}^{-1}$$

فإذا قيس التركيز بوحدات **($mol\ dm^{-3}$)** والزمن بالثواني **(s)** فإن وحدات ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الثالثة تكون كما يلي :

$$(\text{concentration})^{-2}\ (\text{time})^{-1}$$
$$(\text{mol dm}^{-3})^{-2}\ (\text{s})^{-1} = (\text{dm}^3)^2\ \text{mol}^{-2}\ \text{s}^{-1} = \text{dm}^6\ \text{mol}^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

وهذه أيضاً تختلف عن وحدات ثابت سرعة التفاعل في حالة التفاعلات من الرتبة الأولى والثانية.

## فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثالثة

## في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة

كما هي الحال في التفاعلات من الرتبة الثانية لا نستطيع استنتاج فترة نصف العمر (أو فترة عمر النصف) في حالة عدم تساوي تراكيز المواد المتفاعلة، ولكن يمكن استنتاجها في حالة تساوي

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

التراكيـز مـن المعادلـة $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$ أو $\left( \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$

وذلك بالتعويض عن :

**$(x = a/2)$** عندما **$(t = t_{1/2})$** لنحصل على $\left( t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k} \right)$.

## الإثبات :

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt$$

$$t = \frac{1}{k}\left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k}\left( \frac{1}{2(a-a/2)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k}\left( \frac{1}{2(a/2)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k}\left( \frac{1}{\left( \frac{2a^2}{4} \right)} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k}\left( \frac{4}{2a^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k}\left( \frac{3}{2a^2} \right)$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2\,ka^2}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ويمكن حساب ثابت السرعة (k) لهذه الحالة إما بـ :

**١) التعـــويض عـــن القـــراءات التجريبيـــة** فـــي العلاقـــة $\left( k = \frac{1}{t}\left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \right)$ ، أو العلاقـة $\left( k = \frac{1}{t}\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right)$ لنحصـل على قيمة ثابتة تقريباً نأخذ متوسطها بعد ذلك والذي يعبر عن ثابت سرعة التفاعل.

**٢) برسم العلاقة** $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$ **بيانياً** وذلك بتمثيل $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} \right)$ على محور الصادات و $\left( \frac{1}{2a^2} \right)$ على محور السينات فنحصل على خط مستقيم ميله يمثل **(k)**.

ويمكـــن كـــذلك الحصـــول علـــى قيمـــة **(k)** برســـم العلاقـــة $\left( \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$ بيانياً وذلك بتمثيل $\left( \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right)$ على محور الصادات مقابل الزمن **(t)** على محور السينات. فنحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل وميله يساوي **(k)**.

**٣- من قياس فترة نصف العمر للتفاعل وذلك بالتعويض في المعادلة :**

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2\,k\,a^2}$$

$$\Rightarrow k = \frac{3}{2\,t_{\frac{1}{2}}a^2}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مزيد من القراءة

## طريقة تكامل أخرى لتفاعلات الرتبة الثلاثة ذات المتفاعلات المتساوية التركيز باستخدام تراكيز المتفاعلات

بفرض تفاعل ثلاثة جزيئات من مادة واحدة أو ثلاثة جزيئات من ثلاثة مواد مختلفة ولكنها بنفس التركيز الإبتدائي، ونمثلها بالمعادلات التالية :

$$A + A + A \longrightarrow product$$

$$A + B + C \longrightarrow product$$

فإن معدل التفاعل يكون :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^3$$

$$- \frac{d[A]}{[A]^3} = k dt$$

وبالتكامل ما بين **(t = 0)** و **t** :

$$- \frac{d[A]}{[A]^3} = k dt$$

$$- \int_{A_0}^{A} \frac{d[A]}{[A]^3} = k \int_{t=0}^{t} dt$$

$$- \int_{A_0}^{A} [A]^{-3}\, d[A] = k \int_{t=0}^{t} dt$$

$$- \left[ \frac{1}{-2[A]^2} \right]_{[A]_0}^{[A]} = k\,[t]_0^t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\left[ \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] = k\,t$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

أو

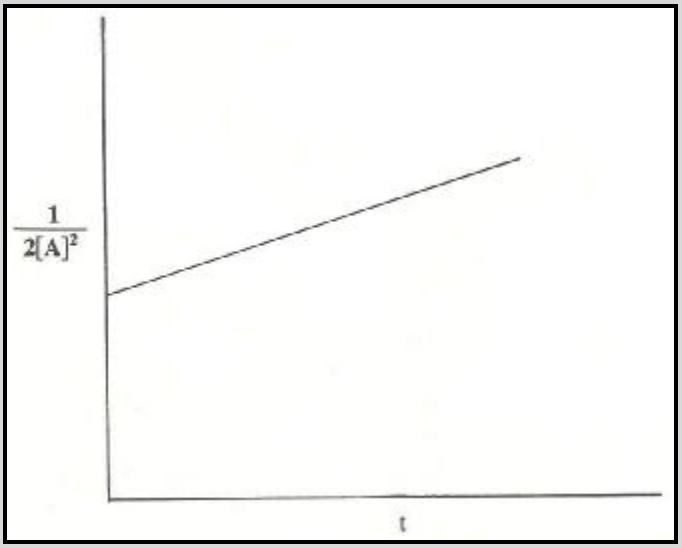
$$\frac{1}{2}\left[\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2}\right] = k\,t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k\,t$$

وبترتيب المعادلة $\left(\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k\,t\right)$ لتأخذ معادلة خط مستقيم كالتالي :

$$\frac{1}{2[A]^2} = k\,t + \frac{1}{2[A]_0^2}$$

وتمثيل المعادلة $\left(\frac{1}{2[A]^2} = k\,t + \frac{1}{2[A]_0^2}\right)$ برسم $\left(\frac{1}{2[A]^2}\right)$ بدلالة **(t)** يعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي **(k)** وتقاطعه $\left(\frac{1}{2[A]_0^2}\right)$ كما في الشكل (٢-٣٢).




**شكل (٢-٣٢) :** تغير $\frac{1}{2[A]^2}$ بدلالة الزمن

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# فترة نصف العمر

# Half-life period

بالتعويض عن **[A]** بـ $\left(\frac{[A]_0}{2}\right)$ في معادلة الرتبة الثالثة :

$$\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k\,t$$

$$\frac{1}{2\left[\frac{[A]_0}{2}\right]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{\frac{2[A]_0^2}{4}} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{4}{2[A]_0^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{4-1}{2[A]_0^2} = k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{3}{2[A]_0^2} = k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2\,k[A]_0^2}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٠١)

وجد عملياً أن التفاعل التالي :

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$

يتبع معدل يتناسب مع $\mathbf{[NO]^2[Cl]}$. كيف يمكن التعبير عن معدل اختفاء المواد الداخلة في التفاعل $\left(-\frac{d[NO]}{dt}, -\frac{d[Cl_2]}{dt}\right)$، أو بظهور الناتج $\left(\frac{d[NOCl]}{dt}\right)$

## الحل

من المعادلة الموزونة : $\left(2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl\right)$ يمكن أن نكتب الآتي :

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$

$$-\frac{d[NO]}{dt} = -2\frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{d[NOCl]}{dt}$$

وبما أن المعدل يتناسب مع $\mathbf{[NO]^2[Cl]}$ إذاً فالتفاعل من الرتبة الثالثة.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ويمكن كتابة معادلة المعدل بإحدى الطرق التالية :

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k_{NO}[NO]^2[Cl_2]$$

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k_{Cl_2}[NO]^2[Cl_2]$$

$$+\frac{d[NOCl]}{dt} = k_{NOCl}[NO]^2[Cl_2]$$

حيث $(k_{NOCl}, k_{Cl_2}, k_{NO})$ هي ثوابت معدل التفاعل المقابلة للطرق المختلفة لكتابة معدل التفاعل. وترتبط ثوابت معدل التفاعل مع بعضها كالآتي :

$$k_{NO} = 2k_{Cl_2} = k_{NOCl}$$

## مثال (٢-١٠٢)

يتفاعل كلوريد الحديديك **($FeCl_3$)** مع كلوريد القصديروز **($SnCl_2$)** طبقاً للمعادلة الكيميائية التالية :

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

فإذا علمت أن تركيز كل منهما عند بداية التفاعل يساوي **(0.0625 M)** وكان تركيز كلوريد الحديدوز **($FeCl_2$)** يتغير مع الزمن كما يلي :

| Time | 0 | 1 | 3 | 7 | 11 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[FeCl_2]$ / M | 0 | 0.01434 | 0.02664 | 0.03612 | 0.04102 | 0.05058 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

أ) أثبت أن التفاعل من الرتبة الثالثة.

ب) احسب عمر نصف التفاعل (فترة نصف العمر)

## الحل

لكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثالثة نحسب قيم **(k)** عند أزمنة مختلفة بالتعويض في العلاقة :

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}\right)$$

أو العلاقة

$$k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right)$$

$$\left(k = \frac{1}{t}\left[\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}\right]\right)$$

وإذا اخترنا العلاقة $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}\right)$ مثلاً فإن قيم **(k)** يجب أن تكون متساوية أو على الأقل متقاربة حتى نحكم على التفاعل أنه ثلاثي الرتبة.

بعمل الجدول اللازم :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

| a = 0.0625 M | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{2a^2} = \frac{1}{2(0.0625)^2} = 128$ | | | | | |
| Time/min. | 1 | 3 | 7 | 11 | 40 |
| [FeCl2] / M = x | 0.01434 | 0.02664 | 0.03612 | 0.04102 | 0.05058 |
| (a – x) | 0.04816 | 0.03586 | 0.02638 | 0.02148 | 0.01192 |
| $(a-x)^2$ | $2.319 \times 10^{-3}$ | $1.286 \times 10^{-3}$ | $6.959 \times 10^{-4}$ | $4.614 \times 10^{-4}$ | $1.421 \times 10^{-4}$ |
| $2(a-x)^2$ | $4.638 \times 10^{-3}$ | $2.572 \times 10^{-3}$ | $1.392 \times 10^{-3}$ | $9.228 \times 10^{-4}$ | $2.842 \times 10^{-4}$ |
| $\frac{1}{2(a-x)^2}$ | 215.61 | 388.80 | 718.390 | 1083.66 | 3518.65 |
| $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}\right)$ | 87.61 | 260.8 | 590.39 | 955.66 | 3390.65 |
| $\left(\frac{1}{t}\right)$ | 1 | 0.333 | 0.143 | 0.091 | 0.025 |
| $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}\right)$ | 87.61 | 86.85 | 84.43 | 86.96 | 84.80 |
| **متوسط ثابت سرعة التفاعل يساوي** ($k = 86.13\ M^{-1}\ min^{-1}$) | | | | | |

وحيث أن قيم **(k)** تقريباً ثابتة فإن التفاعل من الرتبة الثالثة.

ويمكن استخدام العلاقة الأخرى $k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right)$ وهي نفسها لكنها أقل في الحسابات كما يظهر من الجدول التالي :

| a = 0.0625 M | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{a^2} = \frac{1}{(0.0625)^2} = 256$ | | | | | |
| Time/min. | 1 | 3 | 7 | 11 | 40 |
| [$FeCl_2$] / M = x | 0.01434 | 0.02664 | 0.03612 | 0.04102 | 0.05058 |
| (a – x) | 0.04816 | 0.03586 | 0.02638 | 0.02148 | 0.01192 |
| $(a-x)^2$ | $2.319 \times 10^{-3}$ | $1.286 \times 10^{-3}$ | $6.959 \times 10^{-4}$ | $4.614 \times 10^{-4}$ | $1.421 \times 10^{-4}$ |
| $\frac{1}{(a-x)^2}$ | 431.22 | 777.6 | 1436.78 | 2167.32 | 7037.3 |
| $\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right)$ | 175.22 | 521.6 | 1180.78 | 1911.32 | 6781.3 |
| $\left(\frac{1}{2t}\right)$ | 0.5 | 0.1665 | 0.0715 | 0.0455 | 0.0125 |
| $k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right)$ | 87.61 | 86.85 | 84.43 | 86.96 | 84.8 |
| **متوسط ثابت سرعة التفاعل يساوي** ($k = 86.13\ M^{-1}\ min^{-1}$) | | | | | |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**ب) لحساب عمر نصف التفاعل نستخدم العلاقة :**

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2\ k\ a^2}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 \times 86.13 \times (0.0625)^2}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 4.46 \text{ min.}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الحالة الثانية

### أ) عندما يكون تركيز المادة (A) مساو لتركيز المادة (B) ويختلف عن تركيز المادة (C) حيث $a = b \neq c$

وتمثله المعادلة التالية :

$$A + B + C \longrightarrow products$$

**أو**

$$\left(2A + B \longrightarrow products,\ A + 2B \longrightarrow products\right)$$

**وتكون الصورة التفاضلية لقانون سرعة التفاعل هي :**

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x)$$

$\because\ a = b$

$\Rightarrow\ (a - x) = (b - x)$

$\Rightarrow (a - x)(b - x) = (a - x)^2$

$$\therefore\ \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x) = k(a - x)^2(c - x)$$

$$\therefore\ \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(c - x)$$

بتنظيم المعادلة الأخيرة $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(c - x)\right)$ :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\therefore \quad \frac{dx}{(a - x)^2 (c - x)} = kdt$$

وبتكامل المعادلة التفاضلية $\left( \frac{dx}{(a - x)^2 (c - x)} = kdt \right)$ :

$$\frac{dx}{(a - x)^2 (c - x)} = kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^2 (c - x)} = \int_0^t kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^2 (c - x)} = k \int_0^t dt$$

وبمكاملة المعادلة $\left( \int_0^x \frac{dx}{(a - x)^2 (c - x)} = k \int_0^t dt \right)$ **بطريقة تجزئة الكسور نحصل على :**

$$\frac{1}{(c - a)^2} \left[ \frac{x(c - a)}{a(a - x)} + \ln \left( \frac{c(a - x)}{a(c - x)} \right) \right] = kt$$

والمعادلة $\left( \frac{1}{(c - a)^2} \left[ \frac{x(c - a)}{a(a - x)} + \ln \left( \frac{c(a - x)}{a(c - x)} \right) \right] = kt \right)$ **تمثل المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تركيز مادتين من المواد المتفاعلة.**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ب) تفاعل بين جزيئين من نفس النوع وجزيء ثالث يختلف.

الذي تمثله المعادلة الرمزية التالية :

$$2A + B \longrightarrow products$$

وخير مثال على هذا النوع من التفاعلات هو تفاعل أكسيد النيتروجين والأكسجين لتكوين ثاني أكسيد النيتروجين :

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

وعلى الرغم من أن التفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثي الجزيئية إلا أن قانون سرعة التفاعل يختلف عما سبق، حيث أننا في هذه الحالة نجد أن انخفاض تركيز المادة (B) بمقدار (x) يرافقه انخفاض في تركيز المادة (A) بمقدار (2x)، الأمر الذي يجعلنا نكتب قانون سرعة التفاعل في هذه الحالة على الصورة التفاضلية التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - 2x)^2(b - x)$$

بعد زمن (t) تكون تراكيز النواتج هي (x) والمتفاعلات (A) و (B) تراكيزها بعد ذلك الزمن تساوي (a – 2x) و (b – x) على التوالي.

وبتنظيم المعادلة : $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - 2x)^2(b - x)\right)$ تصبح :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\frac{dx}{(a - 2x)^2 (b - x)} = kdt$$

وبمكاملة المعادلة $\left( \frac{dx}{(a - 2x)^2 (b - x)} = kdt \right)$ بين $(t = 0)$ عند $(x = 0)$ و $(x = x)$ عند $(t = t)$ :

$$\frac{dx}{(a - 2x)^2 (b - x)} = kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)^2 (b - x)} = \int_0^t kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)^2 (b - x)} = k\int_0^t dt$$

وبمكاملة المعادلة $\left( \int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)^2 (b - x)} = k\int_0^t dt \right)$ بطريقة تجزئة الكسور وبعد الترتيب نحصل على :

$$\frac{1}{(2b - a)^2} \left[ \frac{2x(2b - a)}{a\,(a - 2x)} + \ln\left( \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right] = kt$$

وبالإمكان إيجاد قيمة الثابت **(k)** بيانياً كما سبق وكذلك إيجاد قيمة **(k)** حسابياً.

حيث أن العلاقة $\left( \frac{1}{(2b - a)^2} \left[ \frac{2x(2b - a)}{a\,(a - 2x)} + \ln\left( \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right] = kt \right)$ هي علاقة خط مستقيم وبرسمها بيانياً بتمثيل

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$\left(\frac{1}{(2b-a)^2}\left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)}+\ln\left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right)\right]\right)$ على محور الصادات والزمن **(t)** على محور السينات نحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل وميله يساوي **(k)**.

## مثال توضيحي

التفاعل التالي من الرتبة الثالثة :

$$2NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

ويمكن حساب قيمة **(k)** من العلاقة :

$$kt = \frac{1}{(2b-a)^2}\left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)}+\ln\left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right)\right]$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t(2b-a)^2}\left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)}+\ln\left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right)\right]$$

وعند زمن مقداره (t) فإن (NO) يستهلك نصفه أي $(x = a/2)$

وبالتالي فإن المعادلة $\left(k = \frac{1}{t(2b-a)^2}\left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)}+\ln\left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right)\right]\right)$

تؤول الى :

$$k = \frac{1}{t(2b-a)^2}\left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)}+\ln\left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right)\right]$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t(2b-a)^2}\left[\frac{2b-a}{a}+\frac{2b}{4b-a}\right]$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

حيث يمكن قياس ثابت سرعة التفاعل **(k)** من الضغوط الإبتدائية المختلفة لأكسيد النيتروجين **($a = P_{NO}$)** وللهيدروجين $(b = P_{H_2})$ وعند الزمن **(t)** لنصف تحلل **(NO)** فإن النتائج مبينة في الجدول التالي ومن قيم ثابت السرعة نستدل على أن التفاعل من الرتبة الثالثة :

جدول سرعة التفاعل $(2NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O)$ عند درجة حرارة **(1099 K)**.

| k | t sec | $P_{H_2}$ | $P_{NO}$ |
|---|---|---|---|
| $1.76 \times 10^{-9}$ | 270 | $4.16 \times 10^4$ | $1.45 \times 10^4$ |
| $1.6 \times 10^{-9}$ | 204 | $5.32 \times 10^4$ | $2 \times 10^4$ |
| - | 89 | $5.26 \times 10^4$ | $4.72 \times 10^4$ |
| - | 227 | $4.26 \times 10^4$ | $1.89 \times 10^4$ |
| - | 264 | $2.7 \times 10^4$ | $2.38 \times 10^4$ |
| - | 92 | $4.95 \times 10^4$ | $4.87 \times 10^4$ |
| - | 100 | $5.32 \times 10^4$ | $3.95 \times 10^4$ |
| - | 152 | $4.12 \times 10^4$ | $3.05 \times 10^4$ |

## ويمكن إجراء التكامل بصورة أخرى كالتالي :

المعادلة الرمزية :

$$2A + B \longrightarrow \text{products}$$

تأخذ المعادلة التفاضلية الشكل :

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

وبتكامل هذه المعادلة نحصل على :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\left(\frac{2}{2[B]_0-[A]_0}\right)\left(\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_0}\right)+\frac{2}{\left(2[B]_0-[A]_0\right)^2}\ln\frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]}=kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\left(2[B]_0-[A]_0\right)}\left[\frac{2(2[B]_0-[A]_0)}{[A]_0[A]}+\ln\left(\frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]}\right)\right]=kt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# الحالة الثالثة

## إذا كانت تراكيز المواد المتفاعلة مختلفة :

**[A] = a, [B] = b, [C] = c**

**حيث $a \neq b \neq c$**

ويمكن أن تمثله المعادلة الرمزية التالية :

$$A + B + C \longrightarrow \text{products}$$

وتكون سرعة التفاعل بالنسبة لكل منها عند كل لحظة كما يلي :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k\,[A]\,[B]\,[C]$$

وإذا كانت (a)، (b) و(c) هي التراكيز الإبتدائية للمواد (A)، (B) و (C) على التوالي، و(x) هي مقدار الإنخفاض في تركيز كل منها عند أي زمن مقداره (t) فإن قانون سرعة التفاعل $\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k\,[A]\,[B]\,[C]\right)$ يمكن أن يختزل الى :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)(b - x)(c - x)$$

وبتنظيم المعادلة التفاضلية $\left(\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)(b - x)(c - x)\right)$ نحصل على :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)(b - x)(c - x)$$

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)(c - x)} = k\,dt$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبمكاملة المعادلة $\left(\frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k\,dt\right)$ بين :

$(t = 0, x = 0)$ و $(t = t, x = x)$ :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k\,dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \int_0^t k\,dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k\int_0^t dt$$

وبمكاملة المعادلة $\left(\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k\int_0^t dt\right)$ بطريقة تجزئة الكسور نحصل على :

$$\left(\frac{1}{(c-a)^2}\left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln\left(\frac{c(a-x)}{a(c-x)}\right)\right] = kt\right)$$

$$\frac{1}{(a-b)(c-a)}\ln\left(\frac{a-x}{a}\right) + \frac{1}{(a-b)(b-c)}\ln\left(\frac{b-x}{b}\right) + \frac{1}{(c-a)(b-c)}\ln\left(\frac{c-x}{c}\right) = kt$$

وهذه المعادلة هي المعادلة التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة اختلاف تراكيز المواد المتفاعلة

س) استنتج معادلة السرعة للتفاعلات من الرتبة الثالثة، على فرض أن المتفاعلات لها نفس التركيز الإبتدائي.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# تطبيقات شاملة

## على تفاعلات الرتبة الأولى والثانية والثالثة

### مثال (٢-١٠٣)

إن حركيات التفاعل بين **(methyl p-toluene sulphonate)** ويوديد الصوديوم **(NaI)** في محلول الأسيتون في درجة حرارة **(26.5 °C)** يمكن تتبعه بواسطة التسحيح. ففي حالة استعمال تراكيز أولية متساوية لكل مادة متفاعلة تغيرت هذه التراكيز مع الزمن كما يلي :

| time, h | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[A] \times 10^2$ mol/L | 5 | 4.85 | 4.72 | 4.48 | 4.26 | 4.03 | 3.86 | 3.70 | 3.55 | 3.40 |

ما رتبة التفاعل، وما ثابت السرعة؟

### الحل

بما أن تراكيز المادتين المتفاعلتين قد تغيرت مع الزمن فإن التفاعل من الرتبة الثانية. ومعادلة التفاعل لها هي :

$$k\,t = \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{a - x} = k\,t + \frac{1}{a}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

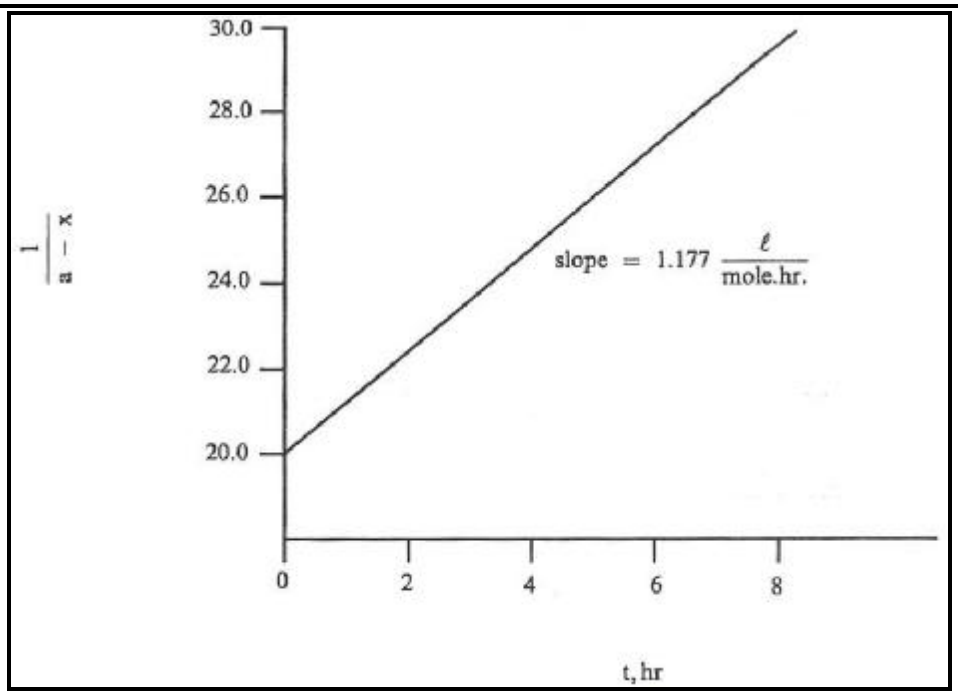
وبرسم العلاقة بين $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ مقابل الزمن **(t)** نحصل على علاقة خطية في حالة كون التفاعل من الرتبة الثانية، حيث أن التركيز المعطى في المسألة عند الزمن **(t)** يمثل **(a – x)**، والتركيز عند الزمن **(t = 0)** يمثل **(a)**.

وبعمل الجدول اللازم نحصل على :

| $\frac{1}{a}$ | $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ | [A]= (a – x) mol/L | time, h |
|---|---|---|---|
| 0.2 | 20 | 0.05 | 0 |
| | 20.62 | 0.0485 | 0.5 |
| | 21.19 | 0.0472 | 1 |
| | 22.32 | 0.0448 | 2 |
| | 23.47 | 0.0426 | 3 |
| | 24.81 | 0.0403 | 4 |
| | 25.91 | 0.0386 | 5 |
| | 27.03 | 0.0370 | 6 |
| | 28.17 | 0.0355 | 7 |
| | 29.41 | 0.0340 | 8 |

وبتمثيل العلاقة بين $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ مقابل الزمن **(t)** نحصل على الشكل (٢-٣٣)

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com




**شكل (٢-٣٣)**

وبما أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم فإن التفاعل من الرتبة الثانية.

ولحساب ثابت سرعة التفاعل فإن الميل من الشكل :

$$\text{slope} = k = 1.177 \text{ L. mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\text{slope} = k = 3.27 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

## مثال (٢-١٠٤)

الجدول التالي يعطي مدى تفكك فينيل أثيل إيثر في درجة **(389 ºC)** في أزمان مختلفة ولضغط ابتدائي قدره **(51 torr)**.

| % decompose **(تحلل)** | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|
| Time, s | 264 | 424 | 609 | 820 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ما رتبة التفاعل، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

## الحل

نفرض أن التفاعل من تفاعلات الرتبة الأولى التي لها معادلة التفاعل :

$$kt = 2.303\log\left(\frac{a}{a - x}\right)$$

$$\log\left(\frac{a}{a - x}\right)=\left(\frac{k}{2.303}\right)t$$

وعند رسم العلاقة بين $\log\left(\frac{a}{a - x}\right)$ و الزمن **(t)** نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله يساوي **(k/2.303)**.

ونظراً لأن التركيز الإبتدائي **(a)** غير معلوم،فسنفرضه بأنه يساوي **(a = 1)**، وبالتالي فإن قيمة. وتكون نسب النسب المئوية للتحلل تعبر عن **(x)**. وتصبح العلاقة $\log\left(\frac{a}{a - x}\right)=\left(\frac{k}{2.303}\right)t$ :

$$\log\left(\frac{1}{1 - x}\right)=\left(\frac{k}{2.303}\right)t$$

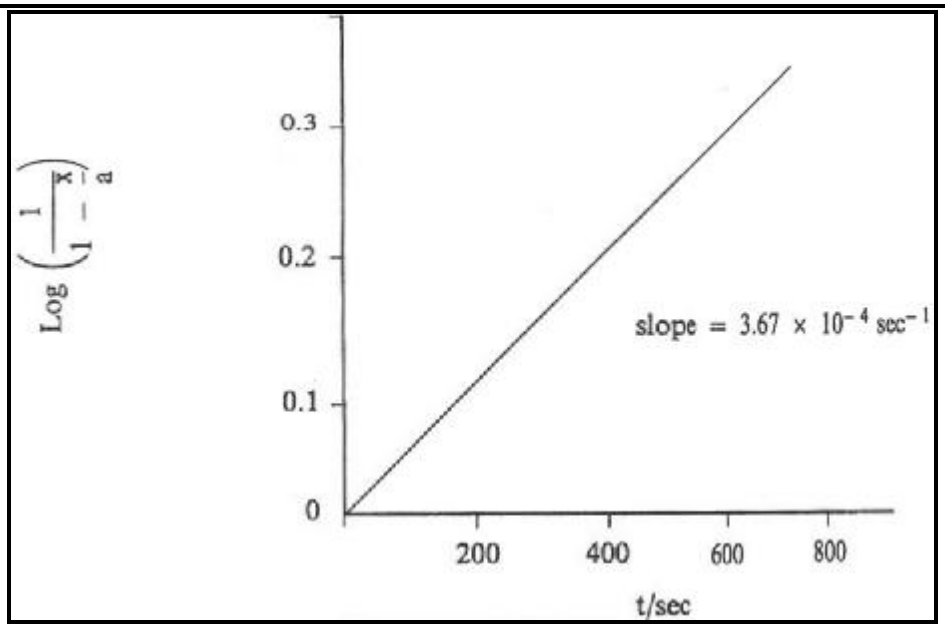
وبعمل الجدول اللازم :

| a = 1 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| time, s | 264 | 424 | 609 | 820 |
| % decompose **(تحلل)** | 20 | 30 | 40 | 50 |
| x | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.50 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

| $\log\left(\frac{a}{a-x}\right)$ | 0.097 | 0.155 | 0.222 | 0.301 |
|---|---|---|---|---|

وبرسم $\log\left(\frac{a}{a-x}\right)$ مقابل **(t)** نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل (شكل ٢-٣٤).




**شكل (٢-٣٤)**

$$\text{slope} = 3.67 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

$$\text{slope} = \frac{k}{2.303}$$

$$k = \text{slope} \times 2.303$$

$$k = 3.67 \times 10^{-4} \times 2.303$$

$$k = 8.45 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٠٥)

إن فترات نصف العمر للتحلل الحراري للفوسفين في ضغوط مختلفة ثلاثة كما يلي :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Initial Pressure, mmHg | 707 | 79 | 37.5 |
| $t_{1/2}$ (s) | 84 | 84 | 83.5 |

فما رتبة التفاعل؟

## الحل

بما أن فترة نصف العمر **($t_{1/2}$)** ثابتة تقريباً لا تعتمد على التركيز (الضغط هنا) الإبتدائي فإن التفاعل هو من تفاعلات الرتبة الأولى.

## مثال (٢-١٠٦)

في درجة حرارية معينة فإن فترات نصف العمر لتحلل الأمونيا بوجود العامل المساعد (المحفزات) كما يلي :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pressure, mmHg | 50 | 100 | 200 |
| Half time ($t_{1/2}$), h | 3.52 | 1.92 | 1.00 |

أوجد رتبة التفاعل.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الحل

بما أن نصف التفاعل يختلف باختلاف التركيز (الضغط) فإن التفاعل ليس من الرتبة الأولى، لأن نصف زمن العمر في تفاعل الرتبة الأولى ثابت لا يتغير بتغير التركيز لأنه لا يعتمد عليه.

ومن أجل معرفة رتبة التفاعل نطبق العلاقة :

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{3.52}{1.92} = \left(\frac{100}{50}\right)^{n-1}$$

$$1.833 = (2)^{n-1}$$

$$\log 1.83 = (n-1)\log 2$$

$$n - 1 = \frac{\log 1.83}{\log 2}$$

$$n = \frac{\log 1.83}{\log 2} + 1$$

$$n = 1.872 \simeq 2$$

وبالتالي فالتفاعل من الرتبة الثانية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

ولمزيد من التأكد نأخذ قيمتي ضغط ونصفي عمر آخرين :

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{1.92}{1} = \left(\frac{200}{100}\right)^{n-1}$$

$$1.92 = (2)^{n-1}$$

$$\log 1.92 = (n - 1)\log 2$$

$$n - 1 = \frac{\log 1.92}{\log 2}$$

$$n = \frac{\log 1.92}{\log 2} + 1$$

$$n = 1.94 \simeq 2$$

وهذا يؤكد أن التفاعل من الرتبة الثانية.

## **مثال** (٢-١٠٧)

في التفاعل البسيط التالي :

$$A \longrightarrow B$$

فعندما يتغير تركيز(A) من (0.502) الى (1.007) مول/لتر فإن فترة تصف العمر تتغير من (51) الى (26) ثانية عند درجة حرارة (26 °C)، فما رتبة التفاعل، وما قيمة ثابت السرعة.

## **الجواب** :

التفاعل من الرتبة الثانية، وقيمة ثابت سرعة التفاعل **($k = 0.039\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٠٨)

إن تحلل مركب معين عند درجة حرارة **(57.4)** أعطى النتائج التالية :

| زمن نصف التحلل، ثانية | 4280 | 885 | 174 |
|---|---|---|---|
| التركيز الإبتدائي Initial Concentration $mol/cm^3$ | 0.50 | 1.10 | 2.48 |

احسب رتبة التفاعل وثابت سرعة التفاعل.

## الحل

من قيم زمن نصف العمر، فإنه يظهر جلياً أن التفاعل ليس من الرتبة الأولى، بسبب أن زمن نصف العمر لتفاعلات الرتبة الأولى ثابت ولا يعتمد على التركيز. على كل حال فإننا في الجدول التالي سنحسب ثابت سرعة التفاعل وفقاً لنصف زمن العمر المعطى في الجدول، والذي يعطي قيمة **(k)** ثابتة يمثل رتبة التفاعل.

| التركيز الإبتدائي Initial Concentration $mol/cm^3$ | 0.50 | 1.10 | 2.48 |
|---|---|---|---|
| زمن نصف التحلل، ثانية | 4280 | 885 | 174 |
| $k_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}}$ | $1.62 \times 10^{-4}$ | $7.83 \times 10^{-4}$ | $39.8 \times 10^{-4}$ |
| $k_2 = \frac{1}{a\, t_{1/2}}$ | $4.67 \times 10^{-4}$ | $10.27 \times 10^{-4}$ | $23.17 \times 10^{-4}$ |
| $k_3 = \frac{3}{2a^2\, t_{1/2}}$ | $1.40 \times 10^{-3}$ | $1.40 \times 10^{-3}$ | $1.40 \times 10^{-3}$ |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبما أن قيمة ثابت سرعة التفاعل ثابتة في الرتبة الثالثة، فإذا التفاعل من الرتبة الثالثة ويساوي **($k = 1.4 \times 10^{-3}\ L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}$).**

## **مثال** (٢-١٠٩)

يتحلل الإيثيل أمين في عملية غير عكسية لتكوين الأمونيا والإيثيلين كما في المعادلة التالية :

$$C_2H_5NH_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + NH_3(g)$$

**فإذا علمت أن الضغط الإبتدائي** ($a = P_0$) **يساوي** (55 mmHg)**.**

**ودرجة الحرارة** (500 °C)**.** وقد تم الحصول على النتائج التالية :

| Time, min | 1 | 2 | 4 | 8 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x = \Delta P$, mmHg | 5 | 9 | 17 | 29 | 34 | 47 | 52 | 53.5 |

احسب رتبة التفاعل وثابت السرعة باستخدام المعادلات.

## **الحل**

| $P_0 = 55$ mmHg | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Time, min | 1 | 2 | 4 | 8 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| $x = \Delta P$, mmHg | 5 | 9 | 17 | 29 | 34 | 47 | 52 | 53.5 |
| $(a - x) = (P_0 - \Delta P)$, mmHg | 50 | 46 | 38 | 26 | 21 | 8 | 3 | 1.5 |
| الرتبة الأولى : $k_1 = \frac{2.303}{t}\log\left(\frac{a}{a-x}\right) = \frac{2.303}{t}\log\left(\frac{P_0}{P_0 - \Delta P}\right)$ | $9.53 \times 10^{-2}$ | $8.95 \times 10^{-2}$ | $9.24 \times 10^{-2}$ | $9.37 \times 10^{-2}$ | $9.62 \times 10^{-2}$ | $9.63 \times 10^{-2}$ | $9.70 \times 10^{-2}$ | $9.01 \times 10^{-2}$ |
| الرتبة الثانية : $k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{a(a-x)}\right) = \frac{1}{t}\left(\frac{\Delta P}{P_0(P_0 - \Delta P)}\right)$ | $1.82 \times 10^{-3}$ | $1.78 \times 10^{-3}$ | $2.03 \times 10^{-3}$ | $2.54 \times 10^{-3}$ | $2.94 \times 10^{-3}$ | $5.34 \times 10^{-3}$ | $10.51 \times 10^{-3}$ | $16.21 \times 10^{-3}$ |
| **الرتبة الثالثة** $k_3 = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right) = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(P_0 - \Delta P)^2} - \frac{1}{P_0^2}\right)$ | $0.35 \times 10^{-4}$ | $0.36 \times 10^{-4}$ | $0.45 \times 10^{-4}$ | $0.72 \times 10^{-4}$ | $0.97 \times 10^{-4}$ | $3.82 \times 10^{-4}$ | $18.5 \times 10^{-4}$ | $55.5 \times 10^{-4}$ |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

مما سبق يتضح أن قيم **($k_1$)** تكاد تكون متقاربة جداً لذا فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وأن متوسط قيمة ثابت السرعة هو :

$$k_1 = \frac{(9.53 + 8.95 + 9.24 + 9.37 + 9.62 + 9.63 + 9.70 + 9.01)\times 10^{-2}}{8}$$

$$k_1 = 9.38 \times 10^{-2}\ min^{-1}$$

## مثال (٢-١١٠)

النتائج التالية تم الحصول عليها من تحلل **(17 %)** من السكروز في **(0.099 N)** من محلول حامض الهيدروكلوريك **(HCl)** في **(308 °C)** :

| $[C_{12}H_{22}O_{11}]_{t=0} = [A]_0 = a = 0.099$ N | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Time, min | 9.82 | 59.60 | 93.18 | 142.9 | 294.8 | 589.4 |
| $[C_{12}H_{22}O_{11}]_t = [A]_t = (a - x) \times 10^3$ | 96.5 | 80.3 | 71.3 | 59.8 | 32.8 | 11.1 |

ما درجة التفاعل بالنسبة للسكروز وما قيمة ثابت السرعة؟

## الحل

| $[C_{12}H_{22}O_{11}]_{t=0} = [A]_0 = a = 0.099$ N | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Time, min | 9.82 | 59.60 | 93.18 | 142.9 | 294.8 | 589.4 |
| $[C_{12}H_{22}O_{11}]_t = [A]_t = (a - x)$ | 0.0965 | 0.0803 | 0.0713 | 0.0598 | 0.0328 | 0.0111 |
| $x = [A]_0 - [A] = a - (a - x)$ | 0.0025 | 0.0187 | 0.0277 | 0.0392 | 0.0662 | 0.0879 |
| $k_1 = \frac{2.303}{t}\log\left(\frac{a}{a-x}\right)\ min^{-1}$ | 0.00260 | 0.00351 | 0.00352 | 0.00353 | 0.00375 | 0.00371 |
| $k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$ | 0.02665 | 0.0395 | 0.0421 | 0.0463 | 0.0691 | 0.1357 |
| $k_3 = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right)$ | 0.273 | 0.445 | 0.508 | 0.621 | 1.403 | 6.7986 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

مما سبق يتضح أن قيم **($k_1$)** تكاد تكون متقاربة جداً لذا فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وأن متوسط قيمة ثابت السرعة هو :

$$k_1 = \left( \frac{0.00260 + 0.00351 + 0.00352 + 0.00353 + 0.00375 + 0.00371}{6} \right)$$

$$k_1 = 0.00344$$

## مثال (٢-١١١)

عند درجة حرارة **(326 $^oC$)** فإن عملية ازدواج الصيغة **(dimerization)** للبيوتادايين تحدث بشكل غير متجانس في الطور الغازي. والجدول التالي يبين العلاقة بين الزمن **(t)** والضغط الكلي **(P)**.

| t, min. | 0 | 20.78 | 49.50 | 77.57 | 103.58 |
|---|---|---|---|---|---|
| total pressure, Pt (mmHg) | 632.0 | 556.9 | 498.1 | 464.1 | 442.6 |

فما رتبة التفاعل؟ وما ثابت السرعة؟ أجب على السؤال بدلالة المعادلات والرسم البياني.

## الحل

معادلة عملية ازدواج الصيغة كما يلي :

$$\text{Butadiene} \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,\text{Dimer}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

والضغوط الجزئية للبيوتادايين **($P_B$)** والدايمر **($P_D$)** مجموعها يمثل الضغط الكلي **(P)** :

$$P = P_B + P_D$$

وإذا كان الضغط الإبتدائي للبيوتادايين هو **($P_0$)** فإن الضغط بعد زمن **(t)** :

$$\underbrace{\text{Butadiene}}_{P_o - x} \longrightarrow \underbrace{\tfrac{1}{2}\,\text{Dimer}}_{\frac{1}{2}x}$$

$$P_B = P_o - x$$

$$P_D = \tfrac{1}{2}x$$

$$P = P_B + P_D$$

$$P = (P_o - x) + \tfrac{1}{2}x$$

$$P = P_o - x + \tfrac{1}{2}x$$

$$P = P_o - \tfrac{1}{2}x$$

$$\Rightarrow \tfrac{1}{2}x = P_o - P$$

$$x = 2(P_o - P)$$

$$x = 2P_o - 2P$$

وبالتالي فإن ضغط **($P_B$)** والذي يمثل **(a- x)** يمكن أن يحسب كما يلي :

$$P_B = P_o - y$$

$$P_B = P_o - (2P_o - 2P)$$

$$P_B = P_o - 2P_o + 2P$$

$$P_B = 2P - P_o = (a - x)$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبالتالي فإن معادلة الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}\right)$ تؤول الى :

$$k = \frac{2.303}{t}\log\left(\frac{P_o}{2P - P_o}\right)$$

ومن العلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\left(\frac{P_o}{2P - P_o}\right)\right)$ يمكن إثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى أو لا بطريقتي الحساب والرسم البياني.

**أولاً طريقة حساب ثابت سرعة التفاعل (k) على افتراض أن التفاعل من الرتبة الأولى.**

| $(P_o)_{t=0}$ = 632 mmHg | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| t, min | 0 | 20.78 | 49.50 | 77.57 | 103.58 |
| total pressure, P (mmHg) | 632.0 | 556.9 | 498.1 | 464.1 | 442.6 |
| $\log\left(\frac{P_o}{2P - P_o}\right)$ | | 0.118 | 0.2394 | 0.3291 | 0.3972 |
| $k = \frac{2.303}{t}\log\left(\frac{P_o}{2P - P_o}\right)$ | | 0.0131 | 0.0111 | 0.0098 | 0.0088 |

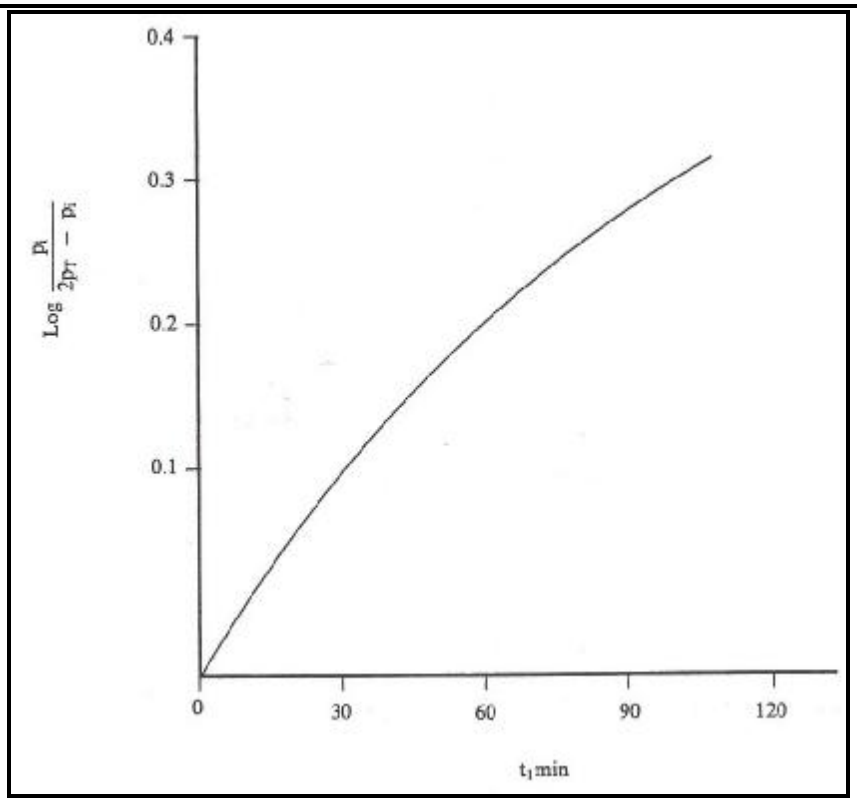
نلاحظ أن قيم ثابت سرعة التفاعل غير متساوية أو متقاربة وبالتالي فإن التفاعل لا يمكن أن يكون من تفاعلات الرتبة الأولى.

ثانياً : طريقة الرسم البياني للعلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\left(\frac{P_o}{2P - P_o}\right)\right)$ والتي يمكن تحويرها الى : $\log\left(\frac{P_o}{2P - P_o}\right) = \left(\frac{k}{2.303}\right)t$ والتي يمكن تمثيلها برسم $\log\left(\frac{P_o}{2P - P_o}\right)$ مقابل **(t)** فنحصل إذا كان التفاعل من الرتبة

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

الأولى على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل ميله $\left(\frac{k}{2.303}\right)$ (شكل ٢-٣٥).

وبما أن العلاقة غير خطية فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى.




**شكل (٢-٣٥)**

والآن نفرض أن التفاعل من الرتبة الثانية التي لها العلاقة :

$k = \frac{1}{at}\left(\frac{x}{a-x}\right)$ وحيث أن $(x = 2P_o - 2P)$ و $(a - x = 2P - P)$ و $(a = P_o)$

تؤول المعادلة $\left(k = \frac{1}{at}\left(\frac{x}{a-x}\right)\right)$ إلى :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$k = \frac{1}{P_o t}\left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o}\right)$$

وبحساب قيم (k) عند أزمنة مختلفة :

| $(P_o)_{t=0}$ = 632 mmHg | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| t, min | 0 | 20.78 | 49.50 | 77.57 | 103.58 |
| total pressure, P (mmHg) | 632.0 | 556.9 | 498.1 | 464.1 | 442.6 |
| $2P_o - 2P$ | | 150.2 | 267.8 | 335.8 | 378.8 |
| $2P - P_o$ | | 481.8 | 364.2 | 296.2 | 253.2 |
| $\left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o}\right)$ | | 0.3117 | 0.7353 | 1.1337 | 1.4960 |
| $k = \frac{1}{P_o t}\left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o}\right)$ | | $2.37 \times 10^{-5}$ | $2.35 \times 10^{-5}$ | $2.31 \times 10^{-5}$ | $2.30 \times 10^{-5}$ |

ومن حساب قيمة **(k)** عملياً يظهر تقارب القيم جداً عند أزمنة مختلفة، مما يعني أن التفاعل من الرتبة الثانية. ومعدل ثابت سرعة التفاعل هو :

$$k = \frac{(2.37 + 2.35 + 2.31 + 2.30) \times 10^{-5}}{4}$$

$$k = 2.332 \times 10^{-5}\ mmHg^{-1}\ min^{-1}$$

$$k = \frac{2.332 \times 10^{-5}}{\left(\frac{1\ m\not{m}Hg}{760\ m\not{m}Hg\ a\not{t}m^{-1}}\right) \times \left(101325\ N\ m^{-2}a\not{t}m^{-1}\right)\ \left(1\ m\not{i}n \times 60\ s\ m\not{i}n^{-1}\right)}$$

$$k = 2 \times 10^{-9}\ m^2N^{-1}s^{-1}$$

ويمكن رسم العلاقة $k = \frac{1}{P_o t}\left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o}\right)$ بيانياً بعد تحويرها لتصبح على الصورة :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o}\right) = (k\ P_o)\,t$$

وهي تمثل معادلة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل، ميله يساوي (slope = k $P_o$).

وبتمثيل $\left(\frac{2P_o - 2P}{2P - P_o}\right)$ على محور الصادات، مقابل **(t)** على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي **(slope = k $P_o$ = k (632)** (شكل ٢-٣٦).

ومن الشكل (٢-٣٦) يظهر أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل، مما يثبت أن التفاعل حقاً من الرتبة الثانية. وميل الخط من هذا المستقيم :

$$\text{slope} = 0.014 \text{min}^{-1}$$

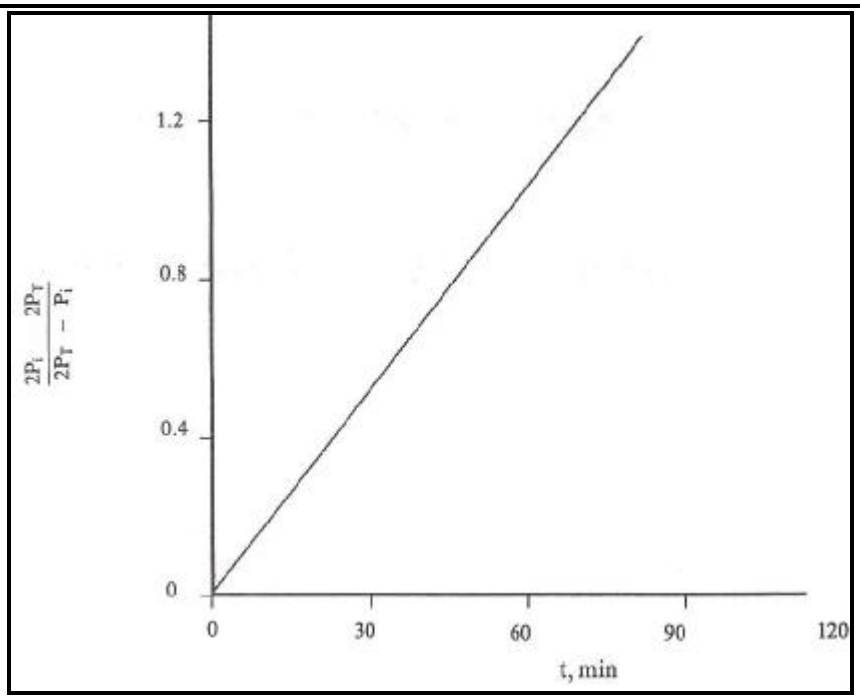
$$\text{slope} = k\ P_o$$

$$k = \frac{\text{slope}}{P_o}$$

$$k = \frac{0.014\ \text{min}^{-1}}{632\ \text{mmHg}}$$

$$k = 2.215 \times 10^{-5}\ \text{mmHg}^{-1}\ \text{min}^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com




شكل (٢-٣٦)

وبتحويل وحدة التركيز (وحدة الضغط mm Hg) الى ($N/m^2$) والزمن بالثانية نتبع ما يلي :

$$k = \frac{2.215 \times 10^{-5}}{\left(\frac{1\ mmHg}{760(mmHg/atm)}\right) \times \left(101325\ N\ m^{-2}\ atm^{-1}\right)(60\ s)}$$

$$k = 2 \times 10^{-9} m^2 N^{-1} s^{-1}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# تفاعلات الرتبة الظاهرية

## Pseudo Order Reactions

يوجد تفاعلات كيميائية كثيرة تحقق على سبيل المثال قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى على الرغم من أنها ثنائية أو ثلاثية الجزيئية حيث تبدو وكأنها من رتبة أخرى، وهذا يعني أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز إحدى المواد المتفاعلة ومستقلة عن تراكيز المواد الأخرى، ولقد دلت التجارب على أن وجود تركيز مادة أو أكثر من المواد المشتركة في التفاعل بكمية زائدة في حيز التفاعل يبقي تركيزها (أو تراكيزها) ثابتاً تقريباً خلال التفاعل مما يؤدي الى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بشكل ملحوظ بهذا التركيز أو التراكيز، وسوف تظهر قيمة تركيز هذه المادة أو قيم هذه التراكيز ضمن قيمة ثابت سرعة التفاعل **(k)**.

كما هو الحال في تحلل كبريتيد الكربونيل **(Carbonyl Sulfide)** :

$$COS + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2S$$

وتميؤ الإستر :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

ومن الواضح أن كلاً من هذين التفاعلين يتكون من متفاعلين أحدهما الماء وهذا يعني أن هذين التفاعلين ثنائيي الجزيئية لكن وجود الماء

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

بكمية كبيرة بالنسبة للمتفاعل الآخر أمر يجعل التغير في تركيز الماء طفيفاً جداً أثناء التفاعل وبذلك يمكن اعتبار تركيزه ثابتاً من الناحية العملية مما يجعل التفاعل من الرتبة الأولى وإذا ما رجعنا الى المعادلة :

$$COS + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2S$$

ورمزنا لكبريتيد الكربونيل بالرمز **(A)** وللماء بالرمز **(B)** فإن :

$$\begin{array}{ccc} aA + bB & \longrightarrow & cC + dD \\ a - x \;\; b - x & & c + x \;\; d + x \end{array}$$

أي أن :

$$-\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x)$$

وحيث أن تركيز الماء يعتبر ثابتاً فإن $(b - x) = b$ وتصبح المعادلة :

$$-\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة $\left(-\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b)\right)$ :

$$-\frac{dx}{(a - x)} = k_2 b\, dt$$

وبتكامل المعادلة $\left(-\frac{dx}{(a - x)} = k_2 b\, dt\right)$ :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$-\frac{dx}{(a-x)} = k_2 b\, dt$$

$$-\int_{a}^{a-x} \frac{dx}{(a-x)} = k_2 b \int_{t=0}^{t} dt$$

أي أن :

$$k = k_2 b = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

وهذه هي نفسها معادلة الرتبة الأولى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

## مثال توضيحي

وإذا أخذنا على سبيل المثال تميؤ خلات الإيثيل :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

حيث يستخدم الماء كمادة متفاعلة وكمذيب في الوقت نفسه. ويبدو أن قانون سرعة هذا التفاعل كما يلي :

$$-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k\,[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$$

فلو افترضنا أن التفاعل بدأ بتراكيز ابتدائية للماء وخلات الإيثيل تساوي (55.6 M) و (0.1 M) على التوالي، وتحللت جميع خلات الإيثيل فإن تركيز الماء سوف ينخفض بمقدار (0.1 M)، وهذا

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

الانخفاض يعتبر قليل جداً بالنسبة للتركيز الابتدائي للماء، لذا فإنه يمكن اعتبار تركيز الماء ثابتاً تقريباً خلال التفاعل، ويمكن ضم قيمته مع الثابت (k) أي أن :

$$K = k' [H_2O]$$

وبتعويض ذلك في المعادلة $\left( - \frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k [CH_3COOC_2H_5][H_2O] \right)$ فإنها تؤول الى :

$$- \frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k' [CH_3COOC_2H_5]$$

ويعتبر هذا التفاعل طبقاً للمعادلة $\left( - \frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k' [CH_3COOC_2H_5] \right)$ تفاعلاً من الرتبة الأولى على الرغم من أنه يبدو كأنه من الرتبة الثانية وفقاً للمعادلة $\left( - \frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k [CH_3COOC_2H_5][H_2O] \right)$، ويطلق على هذا النوع من التفاعلات تفاعلات الرتبة الأولى الظاهرية، أما الثابت (k') فيسمى بثابت سرعة التفاعل التجريبي، أو ثابت سرعة تفاعل الرتبة الأولى الظاهري، ووحداته هي وحدات ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى. أما الثابت (k) في المعادلة $\left( - \frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k [CH_3COOC_2H_5][H_2O] \right)$ فيسمى بثابت التفاعل

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

الحقيقي، وقيمته تساوي حاصل قسمة قيمة ثابت سرعة التفاعل الظاهري (k') على التركيز المولاري للماء أي أن :

$$k = \frac{k'}{[H_2O]} \ dm^3 \ mol^{-1} \ s^{-1}$$

ويتضح من ذلك أن وحدات ثابت سرعة التفاعل الحقيقي هي نفس وحدات ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الثانية.

## مثال توضيحي

تفاعل عنصر قلوي (M) مع النشادر السائل وهو من الرتبة الأولى :

$$M + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + 1/2H_2$$

ولأن النشادر يقوم بدور المذيب فهو موجود بكمية كبيرة ولا يتأثر تركيزه أثناء التفاعل، بينما تعتمد سرعة التفاعل على تركيز [M]. وفي حالة عنصر البوتاسيوم (K) نجد أن التركيز المناسب هو ($1 \times 10^{-3}$ M) لأنه المؤثر الوحيد في سرعة التفاعل حيث نجد أن تركيز النشادر غير متغير. وتكتب معادلة السرعة بالصيغة التالية :

$$rate = k'[M][NH_3]$$

ونظراً لأن قيمة $[NH_3]$ ثابتة لذا نجد أن $(k'[NH_3])$ يكون ثابتاً ويرمز له بالثابت k وتكتب المعادلة السابقة بالصيغة :

$$rate = k[M]$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وعلى الرغم من أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى، إلا أنه حدث نتيجة تفاعل مادتين وهما في هذه الحالة البوتاسيوم (K) والنشادر ($NH_3$)، ولذلك يطلق عليه بتفاعل الرتبة الأولى الظاهري دون أن يغير ذلك من صيغة معادلة السرعة الأخيرة (rate = k [M]).

**ويمكن متابعة تفاعل البوتاسيوم مع النشادر بقياس التغير في لون المحلول عند فترات زمنية معينة. ففي بداية التفاعل يكون للمحلول لوناً أزرقاً داكناً لكنه يختفي تدريجياً فيصبح لا لون له عند نهاية التفاعل.** وتقاس كمية البوتاسيوم الباقية دون تفاعل في أي وقت من شدة لون المحلول بواسطة مقياس طيف الإمتصاص.

ولقد رصدت بالجدول التالي نتائج قياسات الامتصاص الضوئي للمحلول عقب ذوبان عنصر البوتاسيوم في سائل النشادر، واستخدمت معادلة السرعة $\left( k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]} \right)$ لتعيين ثابت السرعة (k) لتفاعلات الرتبة الأولى اعتماداً على قياسات الامتصاص وشدته.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**جدول (٢-٣) تغير التركيز المولاري للبوتاسيوم مع الزمن أثناء التفاعل**

$$K + NH_3 \longrightarrow K^+ + NH_2^- + \tfrac{1}{2}H_2$$

| ثابت السرعة $\left(k = \frac{2.303}{t}\left(\log[K]_0 - \log[K]\right)\right)$ $h^{-1}$ | لوغاريتم التركيز المولاري | التركيز المولاري | شدة اللون | الزمن | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | الزمن بعد جمع الدقائق والساعة h | دقيقة | ساعة |
| - | - 2.947 | $[K]_0 = 1.13 \times 10^{-3}$ | 1.702 | 0 | 0 | 0 |
| $5.59 \times 10^{-2}$ | - 3.009 | $[K] = 9.80 \times 10^{-4}$ | 1.476 | 2.55 | 33 | 2 |
| $5.55 \times 10^{-2}$ | - 3.057 | $[K] = 8.77 \times 10^{-4}$ | 1.322 | 4.57 | 34 | 4 |
| $5.35 \times 10^{-2}$ | - 3.100 | $[K] = 7.94 \times 10^{-4}$ | 1.196 | 6.6 | 36 | 6 |
| $5.55 \times 10^{-2}$ | - 3.179 | $[K] = 6.62 \times 10^{-4}$ | 0.996 | 9.63 | 38 | 9 |
| $5.62 \times 10^{-2}$ | - 3.253 | $[K] = 5.59 \times 10^{-4}$ | 0.841 | 12.52 | 31 | 12 |
| $5.66 \times 10^{-2}$ | - 3.474 | $[K] = 3.36 \times 10^{-4}$ | 0.506 | 21.35 | 26 | 21 |

## **مثال** (٢-١١٢)

إذا علمت أن تميؤ خلات الإيثيل في محلول مائي من الرتبة الأولى بالنسبة للخلات :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

وعند تغيير قاعدية المحلول (pH) يتغير ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى كما يلي :

| $[H^+]$ mol $dm^{-3}$ | 0.001 | 0.01 | 0.1 |
|---|---|---|---|
| k /$10^{-4}$ $s^{-1}$ | 1.1 | 11 | 110 |

أ) احسب رتبة التفاعل بالنسبة لأيون الهيدروجين($H^+$)

ب) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل الحقيقي.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الجواب :

أ) رتبة التفاعل بالنسبة لأيون الهيدروجين هي الأولى

ب) ثابت سرعة التفاعل الحقيقي : $k_n = k_2 = 1.10 \times 10^{-1}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

## تفصل الحل

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# الرتب الأخرى

## تفاعلات من الرتبة (n)

## $n^{th}$ Order Reaction

لقد لوحظ إمكانية وجود رتب كسرية مثل النصف والثلاثة أنصاف كما وجد من التجربة عدد قليل من التفاعلات ذات الرتبة الرابعة مثل تفاعل البروميد مع البرومات في وسط حامضي :

$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 2Br_2 + 3H_2O$$

حيث سرعة التفاعل تساوي :

$$Rate = k\left[Br^-\right]\left[BrO_3^-\right]\left[H^+\right]^2$$

وسوف نستنتج في هذا القسم معادلة تكاملية مهمة تكون فيها رتبة التفاعل تساوي **(n)** حيث تأخذ **(n)** أية قيمة فيما عدا الواحد، أي أن **($n \neq 1$)**، معنى ذلك أنه يمكن عن طريق هذه المعادلة استنتاج المعادلات التكاملية من أي رتبة غير الرتبة الأولى سواءً كانت قيمة **(n)** عدداً صحيحاً أو كسراً.

لذا يمكن إيجاد العلاقة التفاضلية والتكاملية للتفاعل البسيط للرتبة **(n)** كما يلي :

$$nA \longrightarrow products$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وأن **(a)** تمثل التركيز الإبتدائي لهذه المادة، و **(x)** هي مقدار الإنخفاض في تركيز هذه المادة عند أي زمن قدره **(t)** فإن قانون سرعة التفاعل من الرتبة **(n)** يكون :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$$

وبتنظيم هذه المعادلة :

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a - x)^n} = k\,dt$$

وعند مكاملة العلاقة التفاضلية $\left(\frac{dx}{(a - x)^n} = k\,dt\right)$ عند $(t = 0 \longrightarrow t_x)$ (إجراء التكامل لها بين $(x = 0)$ عندما $(t = 0)$ و $(x = x)$ عندما $(t = t)$)، لتصبح :

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

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} = \int_0^t k\,dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} = k\int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(n - 1)(a - x)^{n-1}} = kt + I$$

**وعند** $(t = 0)$ **و** $(x = 0)$ **تصبح قيمة ثابت التكامل** (I) **:**

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

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبالتعويض عن **(I)** في العلاقة $\left(\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + I\right)$ ينتج :

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

وبترتيب العلاقة $\left(\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}\right)$ بدلالة التركيز تصبح :

$$\frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = kt$$

والعلاقة $\left(\frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = kt\right)$ تعتبر مهمة في استنتاج المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتب البسيطة السابقة أو أي رتبة أخرى حيث تنطبق على جميع الرتب فيما عدا الرتبة الأولى.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# فترة نصف العمر
# (Half Life Method)

يعرف نصف العمر على أنه الزمن اللازم لاختفاء نصف الكمية (التراكيز) الإبتدائية من المتفاعلات، وتعتمد هذه الطريقة على قياس سرعة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة وعند تراكيز ابتدائية مختلفة على أن تكون تراكيز المواد المتفاعلة (إذا وجد أكثر من مادة متفاعلة) دائماً متساوية حتى ينطبق على التفاعل أحد قوانين السرعة السابق ذكرها.

ومما سبق اتضح أن فترة نصف العمر لا تعتمد على التركيز الأصلي في حالة تفاعلات الرتبة الأولى $\left( t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} \right)$، ويتناسب عكسياً مع التركيز الأصلي في تفاعلات الرتبة الثانية $\left( t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 k} \right)$، ويتناسب عكسياً مع مربع التركيز في تفاعلات الرتبة الثالثة $\left( t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k[A]_0^2} \right)$

ترسم النسبة المئوية لتكملة التفاعل مع الزمن ثم يوجد نصف العمر المساوية لنسبة **(50 %)**.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**كما يمكن استنتاج قانون عام لفترة عمر النصف، وذلك بالتعويض عن :**

**$(t = t_{1/2}, x = a/2)$**

$$\frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}\right]=kt$$

$$t_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{(n-1)k}\left[\frac{1}{\left(a-\frac{a}{2}\right)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}\right]$$

$$t_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{(n-1)k}\left[\frac{1}{\left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}\right]$$

$$t_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{(n-1)k}\left[\frac{(2)^{n-1}}{(a)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}\right]$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}}=\frac{(2)^{n-1}-1}{(n-1)k(a)^{n-1}}$$

تدل المعادلة $\left(t_{\frac{1}{2}}=\frac{(2)^{n-1}-1}{(n-1)k(a)^{n-1}}\right)$ على أن فترة نصف العمر تتناسب عكسياً مع التركيز الإبتدائي مرفوعاً للأس **(n – 1)** على شرط أيضاً أن **($n \neq 1$)**.

وحيث يتناسب نصف العمر طردياً مع التركيز الإبتدائي للمتفاعلات مرفوعاً الى **(1 – n)** :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$t_{\frac{1}{2}} \alpha\ a^{n-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = k \cdot a^{n-1}$$

وبأخذ اللوغاريتم العشري (أو الطبيعي) للطرفين نحصل على :

$$t_{\frac{1}{2}} = k \cdot a^{n-1}$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log k + (1 - n)\ a$$

برسم العلاقة بين $\log t_{\frac{1}{2}}$ و **log a** نحصل على خط مستقيم ميله **(1 – n)** وتكون رتبة التفاعل حسب الجدول (٢-٤).

**جدول (٢-٤)**

**علاقة رتبة التفاعل مع الميل لعلاقة نصف العمر**

| رتبة التفاعل **(n)** | الميل |
|---|---|
| **0** | 1 |
| **1** | 0 |
| **2** | - 1 |
| **3** | - 2 |

تنطبق طريقة نصف العمر على التفاعلات البسيطة من النوع :

$$nA \longrightarrow products$$

حيث تكون الرتبة عدداً صحيحاً.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

يعتمد زمن نصف العمر على التركيز وثابت السرعة **(k)** حسب رتبة التفاعل **n** وفقاً للمعادلة التالية :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)\, k\, a^{n-1}}$$

وتنطبق العلاقة $\left( t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)\, k\, a^{n-1}} \right)$ على الرتب **(0, 2, 3)** ولا تنطبق على الرتبة الأولى لأسباب رياضية ويبين الجدول (٢-٥) $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$ لجميع الرتب :

**جدول (٢-٥) :** $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$ **لرتب التفاعلات**

| الرتبة | زمن نصف العمر $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$ |
|---|---|
| 0 | $t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2\,k}$ |
| 1 | $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$ |
| 2 | $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k\,a}$ |
| 3 | $t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2\,k\,a^2}$ |

ويمكن إيجاد رتبة التفاعل إذا علمنا قيم $t_{\frac{1}{2}}$ عند تركيزين ابتدائيين مختلفين بمعالجة العلاقة $\left(t_{\frac{1}{2}} \alpha\, a^{n-1}\right)$ بحيث تصبح عند التركيز الإبتدائي الأول $\mathbf{a_1}$ مساوياً :

$$\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 \alpha\ \frac{1}{a_1^{n-1}}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وعند التركيز الثاني $\mathbf{a_2}$ مساوياً :

$$\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 \alpha \frac{1}{a_2^{n-1}}$$

وبقسمة العلاقة $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 \alpha \frac{1}{a_1^{n-1}}$ على العلاقة $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 \alpha \frac{1}{a_2^{n-1}}$ ينتج :

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

أي أن :

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

أي أن رتبة التفاعل **(n)** تصبح :

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

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## طريقة أخرى لإثبات نصف العمر لتفاعل من الرتبة n

في الحالة العامة بالنسبة لتفاعل من الرتبة **(n)** وجد أن فترة نصف العمر :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(n-1)k_n}\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{[A]_0^{(n-1)}}\right)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)\,k_n}\left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}}\right)$$

**وبأخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة :**

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}}\right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}}\right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\right)+\log\left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}}\right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\right)+\log(1)-\log[A]_0^{(n-1)}$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\right)-\log[A]_0^{(n-1)}$$

$$\Rightarrow \log t_{\frac{1}{2}} = \log\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\right)-(n-1)\log[A]_0$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وترتيب العلاقة $\left[\log t_{\frac{1}{2}} = \log\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\right) - (n-1)\log[A]_0\right]$ على صورة معادلة خط مستقيم

$$\log t_{\frac{1}{2}} = -(n-1)\log[A]_0 + \log\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\right)$$

$$\Rightarrow \log t_{\frac{1}{2}} = (1-n)\log[A]_0 + \log\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\right)$$

وبرسم العلاقة $\left[\log t_{\frac{1}{2}} = (1-n)\log[A]_0 + \log\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\right)\right]$ بتمثيل $\log t_{\frac{1}{2}}$ على محور الصادات و $\log[A]_0$ على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله **(1 – n)** .

**كما يمكن تحديد رتبة التفاعل بتحديد فترات نصف العمر عند تركيزين ابتدائيين مختلفين** $[A]_{0(2)}$ ، $[A]_{0(1)}$ والتعويض في العلاقة التالية والتي تربط بين فترتي نصف العمر :

$$t_{\frac{1}{2}(1)} = \frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)\,k_n\,[A]_{0(1)}^{(n-1)}}$$

$$t_{\frac{1}{2}(2)} = \frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)\,k_n\,[A]_{0(2)}^{(n-1)}}$$

وبقسمة $\left(t_{\frac{1}{2}(1)} = \frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)\,k_n\,[A]_{0(1)}^{(n-1)}}\right)$ على $\left(t_{\frac{1}{2}(2)} = \frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)\,k_n\,[A]_{0(2)}^{(n-1)}}\right)$ :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{\frac{\left(2^{(n-1)}-1\right)}{(n-1)\,k_n\,[A]_{0(1)}^{(n-1)}}}{\frac{\left(2^{(n-1)}-1\right)}{(n-1)\,k_n\,[A]_{0(2)}^{(n-1)}}}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{\left(2^{(n-1)}-1\right)}{(n-1)\,k_n\,[A]_{0(1)}^{(n-1)}} \times \frac{(n-1)\,k_n\,[A]_{0(2)}^{(n-1)}}{\left(2^{(n-1)}-1\right)}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{[A]_{0(2)}^{(n-1)}}{[A]_{0(1)}^{(n-1)}}$$

$$\Rightarrow \frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}}\right)^{n-1}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين للعلاقة $\left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}}\right)^{n-1}\right)$ :

$$\left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}}\right) = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}}\right)^{n-1}$$

$$\log\left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}}\right) = \log\left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}}\right)^{n-1}$$

$$\log\left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}}\right) = (n-1)\log\left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}}\right)$$

$$(n-1) = \frac{\log\left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}}\right)}{\left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}}\right)}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$\Rightarrow n = 1 + \frac{\log\left(t_{\frac{1}{2}(1)} / t_{\frac{1}{2}(2)}\right)}{\left([A]_{0(2)} / [A]_{0(1)}\right)}$$

وهذه الطريقة يمكن أن تعطي نتائج مموهة إذا كان التفاعل من مراتب ليست بسيطة أو إذا كانت هناك تعقيدات كالتثبيط بالنواتج مثلاً.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١١٣)

درس فاركاس **(Farkas)** عملية تحويل باراهيدروجين الى الأورثوهيدروجين في درجة حرارة **(650 °C)** وتحصل على القيم التالية لفترة نصف العمر :

| P (mmHg) الضغط الابتدائي | 50 | 100 | 200 | 400 |
|---|---|---|---|---|
| $(t_{1/2})$ min. فترة نصف العمر | 10.8 | 7.5 | 5.3 | 3.7 |

أوجد رتبة التفاعل وذلك باستعمال طريقة الرسم البياني.

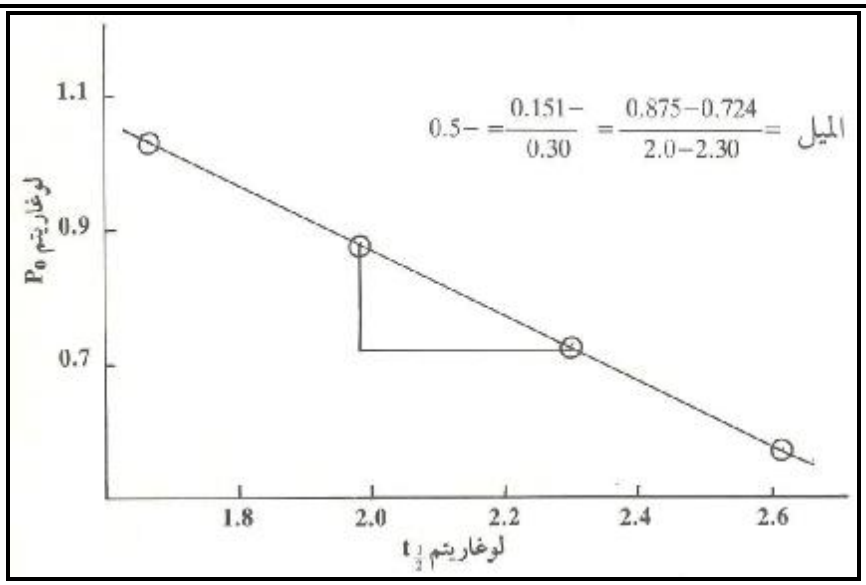
## الحل

حيث أن العلاقة بين فترة نصف العمر والتركيز الابتدائي هي $\left[\log t_{\frac{1}{2}} = (1-n)\log[A]_0 + \log\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k_n}\right)\right]$ وبرسم $\left[\log t_{\frac{1}{2}}\right]$ بدلالة $\log[A]_0$ نحصل على خط مستقيم ميله **(1 – n)** وحيث أن الضغط الإبتدائي يتناسب مع التركيز الإبتدائي إذاً بأخذ اللوغاريتم نحصل على :

| P (mmHg) الضغط الابتدائي | 50 | 100 | 200 | 400 |
|---|---|---|---|---|
| $(t_{1/2})$ min. فترة نصف العمر | 10.8 | 7.5 | 5.3 | 3.7 |
| $\log t_{1/2}$ | 1.70 | 2.00 | 2.30 | 2.60 |
| $\log P_0$ | 1.03 | 0.875 | 0.724 | 0.568 |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبالرسم البياني نحصل على الشكل (٢-٣٧).




**شكل (٢-٣٧)**

ومن الرسم فإن :

$$slope = -0.5$$

$$\because \quad slope = 1 - n$$

$$n = 1 - slope$$

$$n = 1 - (-0.5) = 1.5$$

أي أن الرتبة هي **1.5**

## **مثال** (٢-١١٤)

لتفاعل من الرتبة الثانية تراكيز كل من المتفاعلات الإبتدائية فيه يساوي **($0.1\ mol\ L^{-1}$)** وجد أنه يستغرق **30 min** ليتفاعل **20 %** منه أوجد :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

**أ)** قيمة ثابت التفاعل **(k)**

**ب)** نصف العمر **($t_{0.5}$)**

**ج)** الزمن اللازم لإتمام **20 %** من التفاعل عندما يكون التركيز الإبتدائي للمتفاعلات يساوي **$0.01\ mol\ L^{-1}$**

## الجواب :

**أ)** $k = 8.3 \times 10^{-2}\ mol^{-1}\ L\ min^{-1}$

**ب)** $t_{0.5} = 120.5\ min$

**ج)** $t = 300\ min.$

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## **مثال** (٢-١١٥)

يتفكك الأسيتالدهيد **($CH_3CHO$)** عند **(500 °C)** معطياً غازي الميثان وثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية :

$$CH_3CHO \xrightarrow{500\ ^oC} CH_4 + CO_2$$

ولقد وجد أن **($t_{1/2}$)** وعمر ثلاثة أرباع **($t_{3/4}$)** بوحدة الثانية يعتمد على الضغط الابتدائي $(P^o)$ بوحدة (mmHg) حسب الجدول التالي :

| $(P^o)$ | 420 | 363 | 290 | 225 | 184 |
|---|---|---|---|---|---|
| $t_{1/2}$ | 385 | 420 | 492 | 572 | 665 |
| $t_{3/4}$ | 1135 | 1210 | 1400 | 1710 | 1920 |

أوجد رتبة التفاعل وقيمة **(k)** حسابياً ثم بيانياً.

## **الجواب** :

**الرتبة الثانية وقيمة** $k = 6.69 \times 10^{-6}\ mmHg\ s^{-1}$

## **الحل التفصيلي**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# طرق إيجاد رتبة التفاعل

## ١) طريقة المحاولة (Trial Method)

أ) التحقق من ثبوت قيم ثابت السرعة **(k)** عند التعويض عن قيم **a** و **(a – x)** في معادلة السرعة المناسبة. فإذا كانت قيم **(k)** متشابهة أو متقاربة جداً عند التعويض في معادلة الرتبة الأولى $\left(k = \frac{1}{t}\ln\left(\frac{a}{a-x}\right)\right)$، فإنه يستدل بأن التفاعل من الرتبة الأولى. أما إذا كانت قيم **(k)** مختلفة فنحاول التعويض في معادلة الرتبة الثانية $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ أو $k = \frac{1}{at}\left(\frac{x}{a-x}\right)$. ويستدل من ثبوت قيم **k** على أن التفاعل من الرتبة الثانية، وهكذا للرتبة الثالثة $k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right)$ .

## ٢) الطريقة التفاضلية (The Differential Method)

من الشكل (٢-٣٨) نجد أن الميل في النقطة الأولى المقابل للتركيز $(C_1)$ هو $(-dC_1/dt)$ والميل في النقطة الثانية المقابل للتركيز $(C_2)$ هو $(-dC_2/dt)$. وبفرض أن رتبة التفاعل هي (n)، فالعلاقة التي تربط بين الميل (سرعة التفاعل) والتركيز عند ذلك الميل هي :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$-\frac{dC_1}{dt} = k\, C_1^n$$

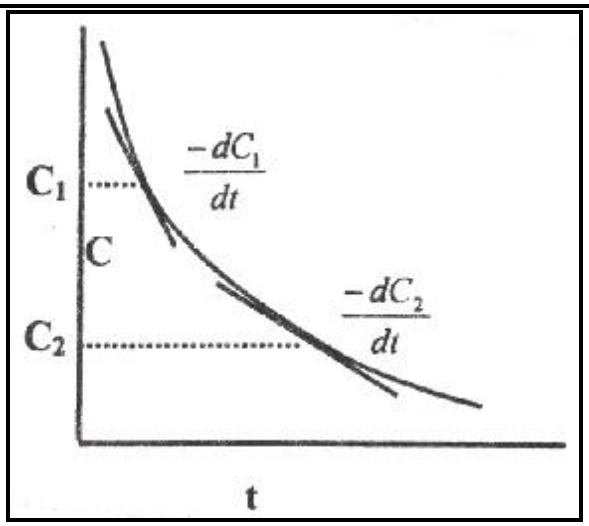
$$-\frac{dC_2}{dt} = k\, C_2^n$$

**وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :**

$$\frac{\left(-\frac{dC_2}{dt}\right)}{\left(-\frac{dC_1}{dt}\right)} = \frac{\cancel{k}\, C_2^n}{\cancel{k}\, C_1^n}$$

$$\Rightarrow \frac{\left(-\frac{dC_2}{dt}\right)}{\left(-\frac{dC_1}{dt}\right)} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n$$

ومن المعادلة $\left[\frac{(-dC_2/dt)}{(-dC_1/dt)} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n\right]$ نحصل على (n) بعد إدخال كل من الميل والتركيز فيها.




**شكل (٢-٣٨)**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

# ٣) تمثيل معادلة الرتبة التكاملية (الطريقة التكاملية

## (Method of integration)

وفي هذه الطريقة نمثل معادلة رتبة التفاعل بيانياً، فإذا كان التفاعل يتبع الرتبة التي مثلناها بيانياً فإننا نحصل على خط مستقيم.

| الرتبة | | معادلة الرتبة | الرسم البياني |
|---|---|---|---|
| 1 | | $\ln \frac{a}{(a-x)} = kt$ | |
| | | $(\ln (a-x) = -kt + \ln a)$ | |
| 2 | a = b | $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt\right)$ | |
| | | $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ | |
| | a ≠ b | $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] = kt\right)$ | |
| 3 | a = b = c | $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt\right)$ | |
| | | $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2}\right)$ | |
| | | $\left(\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = kt\right)$ | |
| | a = b ≠c | $\left(\frac{1}{(c-a)^2}\left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln\left(\frac{c(a-x)}{a(c-x)}\right)\right] = kt\right)$ | |
| | a ≠ b ≠ c | $\frac{1}{(a-b)(c-a)} \ln\left(\frac{a-x}{a}\right) + \frac{1}{(a-b)(b-c)} \ln\left(\frac{b-x}{b}\right) + \frac{1}{(c-a)(b-c)} \ln\left(\frac{c-x}{c}\right) = kt$ | |

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ٤) طريقة فترة عمر النصف (Method of Half-life)

كما سبق من قيمته نصف العمر أنه إذا كانت القيمة تتناسب طردياً مع التركيز $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}\right)$ فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر ، وإذا كانت لا تعتمد على التركيز $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}\right)$ فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وإذا كانت تتناسب عكسياً مع التركيز الأولي $\left(t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}\right)$ فإن التفاعل من الرتبة الثانية، وإذا كان يتناسب عكسياً مع مربع التركيز الأولي $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k}\right)$ فإن التفاعل يكون ثلاثي الرتبة.

| رتبة التفاعل **(n)** | 0 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| فترة عمر النصف $t_{1/2}$ | $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}\right)$ | $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}\right)$ | $\left(t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}\right)$ | $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k}\right)$ |

ويمكن كتابة المعادلة العامة كما يلي :

$$t_{1/2} \alpha \frac{1}{a^{n-1}}$$

فإذا كان التركيز الأولي في تجربتين مختلفتين هو $(a_1)$ و $(a_2)$ والفترات المقابلة لعمر النصف هي $(t_{1/2})_1$ و $(t_{1/2})_2$ على التوالي فإنه يمكن كتابة :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

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

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

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

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

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

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

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

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

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ٥) طريقة العزل (Isolation Method)

للتفاعلات متعددة الجزيئية قد يصعب استخدام الطرق السابقة لإيجاد رتبة التفاعل وكذلك حينما يكون إيجاد رتبة التفاعل بالنسبة للمتفاعلات كل على حدة مهماً لذا نلجأ الى استخدام تراكيز عالية من المتفاعلات عدا المادة المتفاعلة المراد دراستها وتسمى هذه الطريقة **"طريقة العزل"**. فإذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن كثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك باستعمال زيادة من تركيزه. وفي هذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طول التفاعل وعلى هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل.

تتكرر هذه العملية في التفاعلات المائية حيث تركيز الماء لا يتغير في التفاعل إلا بشكل طفيف. فإذا كان لدينا التفاعل التالي :

$$A + B + C \longrightarrow products$$

فإن سرعة التفاعل له :

$$Rate = k\,[A]^n\,[B]^m$$

فإذا استخدمنا تراكيز عالية من **(B)** (عشرة أضعاف تركيز **A** على الأقل) فإن سرعة التفاعل ستصبح :

$$Rate = k'\,[A]^n$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

حيث **(k')** تساوي :

$$k' = k[B]^m$$

باستخدام إحدى الطرق الثلاث السابقة نوجد رتبة التفاعل **(n)** بالنسبة للمتفاعل **(A)** وقيمة الثابت **(k)** من العلاقة $k' = k[B]^m$ :

$$\log k' = \log k - m \log[B]$$

وبرسم تغير **(log k')** مع تغير تركيز **(B)** نحصل على رتبة التفاعل كما في طريقة التفاضل، ومن تلاقي الخط المستقيم نحصل على **(log k)** ومنه قيمة **(k)**، فإذا كانت الرتبة الناتجة للمادة المراد دراستها رتبة أولى فرتبة التفاعل الكلية تكون من الرتبة الوهمية الأولى **(Pseudo First Order)** ومثاله تميؤ أنهيدريد حمض الخل :

$$(CH_3CO)_2\,CO + H_2O \longrightarrow 2CH_3CO_2H$$

وكذلك إذا كانت الرتبة الناتجة رتبة ثانية فرتبة التفاعل تصبح من الرتبة الوهمية الثانية **(Pseudo-Second Order)** ومثاله تفاعل اليود الذري **I** مع لتكوين غاز اليود **$I_2$** بوجود كمية من غاز الآرجون :

$$I + I + Ar \longrightarrow I_2 + Ar$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١١٦)

لو فرضنا التفاعل التالي :

$$A + B \longrightarrow products$$

وشكل قانون رتبة التفاعل :

$$rate = k[A]^n[B]^m$$

والجدول التالي يوضح قراءات لسلسلة من خمس تجارب :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| [A] | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| [B] | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.20 | 0.30 |
| المعدل الإبتدائي $(mol\ dm^{-3}\ s^{-1})$ | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 2.40 | 5.40 |

وفي القراءات الثلاث الأولى نرى أن **[B]** ثابت وبذلك يكون التغير في المعدل ناتج عن التغير في **[A]**. وبفحص المعلومات المعطاة نجد أنه عندما ضوعف **[A]** زاد المعدل الى الضعف، وعندما زاد **[A]** الى ثلاث أضعاف زاد المعدل الى ثلاثة أضعاف وبذلك نستنتج أن المعدل يتناسب تناسباً طردياً مع **[A]** وهذا يعني أن أس **[A]** في قانون الرتبة هو **1**.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## الإثبات :

$$\text{rate} = k[A]^n[B]^m$$

$$0.2 = k(0.1)^n(0.1)^m$$

$$0.40 = k(0.2)^n(0.1)^m$$

وبقسمة معدلي التفاعل السابقين على بعضهما :

$$\frac{0.2}{0.40} = \frac{\cancel{k}(0.1)^n\cancel{(0.1)^m}}{\cancel{k}(0.2)^n\cancel{(0.1)^m}}$$

$$0.5 = \frac{(0.1)^n}{(0.2)^n}$$

$$0.5 = \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^n$$

$$\log 0.5 = \log\left(\frac{0.1}{0.2}\right)^n$$

$$\log 0.5 = n\log\left(\frac{0.1}{0.2}\right)$$

$$n = \frac{\log 0.5}{\log(0.1/0.2)} = 1$$

أما في القراءات الثلاثة الأخيرة كان [A] ثابت و[B] متغير وهو الذي يؤثر على المعدل. فعندما ضوعف [B] زاد المعدل الى 4 مرات، وعندما زاد [B] الى ثلاثة أضعاف (من 0.1 الى 0.3) زاد

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

المعدل الى 9 مرات . مما يعني أن [B] في قانون المعدل يجب أن ترفع الى الأس 2.

## الإثبات

$$\text{rate} = k[A]^n[B]^m$$

$$0.6 = k(0.3)^n(0.1)^m$$

$$2.40 = k(0.3)^n(0.2)^m$$

وبقسمة معدلي التفاعل السابقين على بعضهما :

$$\frac{0.6}{2.40} = \frac{k(0.3)^n(0.1)^m}{k(0.3)^n(0.2)^m}$$

$$0.25 = \frac{(0.1)^m}{(0.2)^m}$$

$$0.25 = \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^m$$

$$\log 0.25 = \log\left(\frac{0.1}{0.2}\right)^m$$

$$\log 0.25 = m\log\left(\frac{0.1}{0.2}\right)$$

$$m = \frac{\log 0.25}{\log(0.1/0.2)}$$

$$m = 2$$

وبعد أن حددنا أسس حدود التركيز أصبح من الممكن كتابة القانون :

$$\text{rate} = k[A]^1[B]^2$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

إذاً فالتفاعل من الرتبة الأولى في A، ومن الرتبة الثانية في B.

ورتبة التفاعل الكلية هي :

$$n + m = 1 + 2 = 3$$

## مثال (٢-١١٧)

درس التفاعل $(A + B \longrightarrow C)$ بقياس معدلات ابتدائية لتركيزات ابتدائية مختلفة لكل من **A** و **B** والجدول التالي يبين قيم المعدلات الإبتدائية المقاسة

| [A] | [B] | $(n)$ |
|---|---|---|
| 0.01 | 0.05 | 0.0031 |
| 0.05 | 0.05 | 0.0155 |
| 0.05 | 0.10 | 0.0155 |
| 0.07 | 0.02 | 0.0217 |
| 0.10 | 0.01 | 0.031 |
| 0.10 | 0.05 | 0.031 |
| 0.07 | 0.10 | 0.0217 |

فما هي مراتب التفاعل بالنسبة لكل من (A) و (B) وكذلك الرتبة الكلية.

## الحل التفصيلي

.....

.....

.....

.....

.....

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مقارنة بين الطرق السابقة

تعتبر طريقة التكامل هي الطريقة الشائعة الاستخدام لسهولة تطبيقها في المختبر حيث يعمل التفاعل لمرة واحدة فقط ومن المعلومات الناتجة من تغير التراكيز مع تغير الزمن يمكن حساب سرعة التفاعل. إلا أنه يعاب على هذه الطريقة أنه يجب أن يكون لدينا فكرة أساسية عن رتبة التفاعل بحيث يجب تجريب المعطيات الناتجة عن التفاعل على أحد قوانين السرعة حتى يتكون لدينا خط مستقيم نحسب منه قيمة ثابت السرعة **(k)**

**وهناك مأخذان على نتائج هذه الطريقة :**

**أولاً** :

قد تكون رتبة التفاعل الناتجة عن تطبيق قانون السرعة بعد إيجاد ثابت السرعة **(k)** قريبة من الرتبة المختارة فمثلاً قد تنتج رتبة مساوية **(1.8)** لذا نقرب الرقم الصحيح ليصبح **(2)** ويصبح التفاعل من الرتبة الثانية.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## ثانياً :

بما أننا نقيس تغير التركيز مع الزمن لذا فإن الرتبة الناتجة من نوع الرتبة بدلالة الزمن **(nc)** مما ينتج عن ذلك ثابت سرعة **(k)** قد تختلف قيمته لدى قياسه عند تراكيز ابتدائية مختلفة.

فإذا أخذ هذا المأخذ بعين الإعتبار تكون هذه الطريقة هي الأمثل لحساب سرعة التفاعل ورتبته وثابته.

- **طريقة التفاضل :**

وتمتاز طريقة التفاضل بأنها مباشرة والمأخذ الوحيد على هذه الطريقة هو إيجاد المماس للمنحنى الناتج بشكل دقيق مما يؤثر على الناتج بشكل كبير ولكنها تمتاز بإيجاد الرتبة الحقيقية $\mathbf{n_t}$.

- **طريقة زمن نصف العمر :**

يعاب عليها حصر تطبيقاتها على التفاعلات البسيطة التي لا تحتوي على تفاعلات جانبية لذا فإن هذه الطريقة تستخدم فقط كطريقة مكملة للطريقتين السابقتين.

- **طريقة العزل**

وتعتبر هذه الطريقة المثلى للتخلص من تعقيدات تأثير بعض المواد على التفاعل أي بمعنى آخر تبسيط قانون السرعة ويفضل دائماً استخدام طريقة التفاضل لإيجاد رتبة التفاعل.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١١٨)

الجدول التالي يوضح بيانات عن تحويل سكر القصب **(sucrose)** الى جلوكوز **(Glucose)** وفركتوز **(Frextose)** :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

| الزمن (دقيقة) | 0 | 7.20 | 18.00 | 27.00 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| زاوية الدوران(α) | + 24.04º | + 21.40º | + 17.73º | + 15.00º | - 10.74º |

أثبت أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى.

## الحل

يتناسب التغير الكلي في زاوية الدوران $(\infty_0 - \infty_\infty)$ مع التركيز الأصلي لسكر القصب. كذلك يتناسب التغير في زاوية الدوران عند الزمن **t** $(\infty_0 - \infty_t)$ مع النقص في تركيز سكر القصب عند هذا الزمن. وبالتالي فإن تركيز سكر القصب المتبقي عند الزمن **(t)** يتناسب مع :

$$(\infty_0 - \infty_\infty) - (\infty_0 - \infty_t) = (\infty_t - \infty_\infty)$$

وأما إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى فإنه سيتبع المعادلة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

حيث $[A]_0$ هو التركيز الأصلي و **[A]** التركيز عند زمن **(t)** وبتعويض المعلومات السابقة بدلاً من $[A]_0$ و **[A]** تعطي :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{(\infty_0 - \infty_\infty)}{(\infty_t - \infty_\infty)}$$

وبعمل الجدول اللازم :

| $(\infty_\infty = -10.74^o \ , \ \infty_0 = +24.04^o)$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $(\infty_0 - \infty_\infty) = 24.04 - (-10.74) = 34.78$ | | | | |
| الزمن (دقيقة) | 7.20 | 18.00 | 27.00 | $\infty$ |
| زاوية الدوران($\alpha$) | $+21.40^o$ | $+17.73^o$ | $+15.00^o$ | $-10.74^o$ |
| $(\infty_t - \infty_\infty)$ | 32.14 | 28.47 | 25.74 | 0 |
| $k = \frac{2.303}{t} \log \frac{(\infty_0 - \infty_\infty)}{(\infty_t - \infty_\infty)}$ | 0.011 | 0.011 | 0.011 | |

وكما هو واضح أن قيم **k** عند الأزمنة المختلفة هو مقدار ثابت **($k = 0.011\ min^{-1}$)** مما يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى.

## مثال توضيحي

يتحلل الإستر في المحاليل المائية بصورة بطيئة جداً ويمكن قياس معدل التحلل بإضافة حفاز من الأحماض المعدنية :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{cat} CH_3COOH + CH_3OH$$

من الواضح أن الماء موجود بكمية كبيرة، وبالتالي فإن مثل هذا التفاعل تفاعل كاذب، ويعتمد فقط على تركيز خلات الميثيل وبتطبيق القانون :

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_t}$$

حيث $(T_\infty - T_t)$ تمثل قيمة **(x)** كمية الإستر التي تحللت ، و $(T_\infty - T_0)$ تمثل **(a)** التركيز الإبتدائي للإستر.

## مثال (٢-١١٩)

وضع واحد مللتر من خلات الميثيل في دورق يحتوي **(40 ml)** من كلوريد الهيدروجين تركيزه **(N/20)** عند درجة حرارة **(25 $^oC$)**. سحبت **(2 ml)** من المخلوط عند أزمنة مختلفة، لقياس تركيزه بواسطة هيدروكسيد الصوديوم فحصلنا على النتائج التالية :

| Time (s) | 0 | 1200 | 4500 | 7140 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| NaOH used | 24.36 | 25.85 | 29.32 | 31.72 | 47.15 |

أثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى؟

## الحل

Methyl acetate (a) $= T_\infty - T_0 = 47.15 - 24.36 = 22.79$ ml

Methyl acetate (a - x) $= T_\infty - T_t = 47.15 - T_t$

$$k = \frac{2.303}{1200} \log \frac{22.79}{(47.15 - 25.85)} = 5.635 \times 10^{-5}$$

$$k = \frac{2.303}{4500} \log \frac{22.79}{(47.15 - 29.32)} = 5.455 \times 10^{-5}$$

$$k = \frac{2.303}{7140} \log \frac{22.79}{(47.15 - 31.72)} = 5.463 \times 10^{-5}$$

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

## مثال (٢-١٢٠)

**ضع علامة صح أو خطأ أمام العبارات التالية :**

أ) طاقة تنشيط تفاعل تتساوى مع طاقة تنشيط التفاعل المضاد.

ب) ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعل الأمامي ومن سرعة التفاعل المضاد.

ج) من الصعب استقراء رتبة تفاعل أي الأسس التي ترفع لها التراكيز من معادلته الموزونة.

د) عندما يكون $(\Delta t)$ متناهية الصغر كان متوسط السرعة لتفاعل مساوياً لسرعته اللحظية.

هـ) يتغير ثابت السرعة كلما تغيرت سرعة التفاعل.

و) يعتمد نصف زمن تفاعل الرتبة الأولى على تركيز المادة في بداية التفاعل.

ز) تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع التركيز المولاري للمواد المتفاعلة.

ح) حينما يزداد تركيز المواد المشتركة في تفاعل الرتبة الثانية فإن نصف عمر التفاعل ينقص.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com