

ملخص قوانين سرعة التفاعل ووحدات ثابت سرعة التفاعل

تناسب مع التركيز $t_{1/2}$	فترة نصف العمر	وحدات k	طريقة التكامل	طريقة التفاضل		الرتبة
a^1	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ or $(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})$	$k t = x$ or $k t = [A]_0 - [A]$	$\frac{dx}{dt} = k$	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	0
لا تنطبق	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.585[A]_0}{k}$	$\text{mol}^{1/2} \text{L}^{-1/2} \text{s}^{-1}$ or $\text{mol}^{1/2} \cdot \text{dm}^{-3/2} \text{s}^{-1}$	$k t = 2[a^{1/2} - (a-x)^{1/2}]$ $\Rightarrow (a-x)^{1/2} = -\frac{1}{2}kt + a^{1/2}$ or $k t = 2\left([A]_0^{1/2} - [A]^{1/2}\right)$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{1/2}$	1/2
لا يعتمد على التركيز ($a^0 = 1$)	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$	s^{-1}	$k t = \ln \frac{a}{(a-x)}$ or $kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	1
لا تنطبق	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.828}{k[A]_0^{1/2}}$	$\text{L}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{s}^{-1}$ or $\text{dm}^{3/2} \text{mol}^{-1/2} \text{s}^{-1}$	$k t = 2\left[\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{(a)^{1/2}}\right]$ $\Rightarrow \frac{1}{(a-x)^{1/2}} = \frac{1}{2}kt + \frac{1}{(a)^{1/2}}$ or $kt = 2\left[\frac{1}{[A]^{1/2}} - \frac{1}{[A]_0^{1/2}}\right]$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{3/2}$	3/2

الرتبة	$t_{1/2}$ تناسب مع التركيز	فترة نصف العمر	وحدات k	طريقة التكامل	طريقة التفاضل	الرتبة
a^{-1}	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ or $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}$ $\Rightarrow \frac{x}{a(a-x)} = kt$ or $kt = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 [A]}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	2
لا تنطبق	لا تنطبق	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ or $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	2
a^{-2}	$t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2}$	$L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ or $\text{dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt$ $\Rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = kt$ $\Rightarrow \frac{x(2a-x)}{a^2(a-x)^2} = 2kt$ or $kt = \left(\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right)$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$	3
لا تنطبق	لا تنطبق	$L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\frac{1}{(2b-a)} \left[\frac{2(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln \left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right) \right] = kt$	$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^2(b-x)$	$-\frac{d[A]}{dt} = k([A])^2([B])$	3

(١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (١)

إذا كان لديك تفاعل من الرتبة الأولى يحدث عند درجة حرارة

(70 °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)

$$a = 100$$

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

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

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

(١)

(٢)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

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

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

ب) حساب نصف عمر التفاعل :

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

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

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

ج) نسبة ما يتبقى من المادة المتفاعلة $([A] = c = a - x)$ بعد

خمس ساعات :

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

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

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

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

$$\left(\frac{100}{c} \right) = 20.94 \Rightarrow c = \frac{100}{20.94} = 4.77$$

ويمكن الحصول على نفس النتائج إذا افترضنا أن التركيز الابتدائي

$([A]_0 = a = 1)$ بدلاً من الافتراض أنه يساوي 100

(٢)

(٣)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢)

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



عند درجة حرارة (250 °C) تفاعلاً من الرتبة الأولى وثابت سرعة التفاعل عند هذه الدرجة يساوي ($6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)، وكان التركيز الابتدائي 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 الابتدائي.

د) فترة عمر النصف.

الحل

أ) تركيزه بعد (4.5 min) :

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

$$\frac{0.25}{[A]} = e^{(6.71 \times 10^{-4} \times 4.5 \times 60)}$$

$$\frac{0.25}{[A]} = 1.20 \Rightarrow [A] = \frac{0.25}{1.2} = 0.21 \text{ M}$$

(٣)

(٤)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

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

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

$$t = \frac{1}{6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln\left(\frac{0.25}{0.15}\right)$$

$$t = 761.3 \text{ s}$$

$$t = 12.70 \text{ min}$$

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 :

$$[A] = 1 - 0.72 = 0.28 \text{ M}$$

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

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt \Rightarrow t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

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

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

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

(٤)

(٥)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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

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

د) حساب نصف زمن العمر :

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

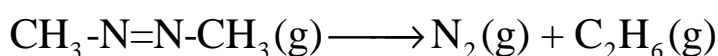
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{6.71 \times 10^{-4}}$$

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

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

مثال (٣)

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



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

(٥)

(٦)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

د) احسب فترة نصف العمر

الحل

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

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

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

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

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

(٦)

(٧)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

لكي ثبت أن المعلومات الواردة بالسؤال تتوافق وتفاعلات الرتبة الأولى بيانياً فإننا نمثل العلاقة التالية بيانياً :

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

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

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

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 ($\ln P_0$).

$P_0 = 284 \text{ mmHg}, \ln P_0 = 5.649$					
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

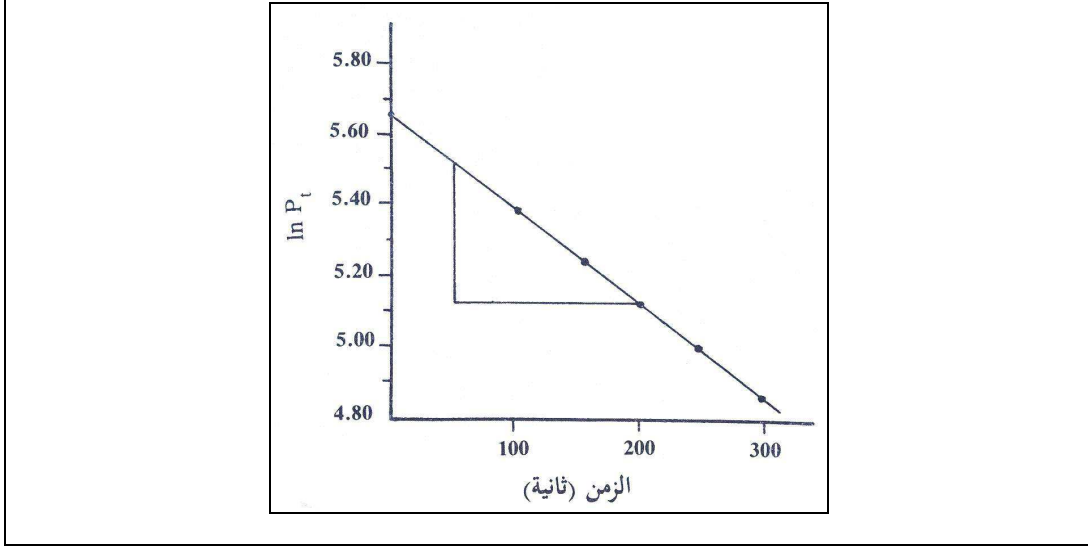
وبتمثيل ($\ln P_t$) مقابل (t) نحصل على الشكل التالي :

(٧)

(أ)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



ومنه يتضح أن العلاقة بين $(\ln P_t)$ و (t) خطية لذلك فإن التفاعل السابق من الرتبة الأولى.

(ج) أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل عن طريق الرسم البياني. يمكن استنتاج قيمة (k) من الرسم البياني السابق من خلال إيجاد الميل (slope) حيث :

$$\text{slope} = -k$$

$$k = -\text{slope}$$

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

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

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

(د) حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) :

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

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

(أ)

(٩)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

معادلة الرتبة الأولى بدلالة الحجم والضغط**أولاً : معادلة الرتبة الأولى بدلالة الحجم****مثال (٤)**

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

بالإعتماد 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 الحجم :

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

ولإيجاد k تؤول هذه العلاقة الى :

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

(٩)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

حيث :

 V_0 : حجم القاعدة المستخدم عند بداية التفاعل V_t : حجم القاعدة المستخدم عند زمن t من التفاعل V_∞ : حجم القاعدة المستخدم عند اكتمال التفاعل.

وبعمل الجدول اللازم :

$(V_0 = 24.36), (V_\infty = 47.15 \text{ cm}^3)$			
$(V_\infty - V_0 = 47.15 - 24.36 = 22.79 \text{ cm}^3)$			
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)	3.38×10^{-3}	3.36×10^{-3}	3.35×10^{-3}

وحيث أن قيمة (k) ثابتة تقريباً، فإن تميؤ خلاات الميثيل تفاعل من الرتبة الأولى.

مثال (٥)

إذا علمت أنه تمت دراسة حدوث التفاعل :



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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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 الحجم يصبح 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_{∞}) : حجم النيتروجين عند نهاية التفاعل (V_t) : حجم النيتروجين عند أي زمن (t) ولكي نبرهن أن التفاعل من الرتبة الأولى لا بد من حساب قيمة (k) عند أزمنة مختلفة باستخدام المعادلة $\left(k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \right)$ ، ويعمل

الجدول اللازم :

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وحيث أن قيمة (k) تقريباً ثابتة فإن هذا يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى.

مثال (٦)

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.

ثانياً : قانون الرتبة الأولى بدلالة الضغط

مثال (٧)

يحتوي الجدول التالي على بعض المعلومات الحركية عند تفكك مركب الأزوايزوبروبان 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 الأزوايزوبروبان توصلنا الى أن قانون ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى يصبح بدلالة الضغط كما يلي :

$$\ln \frac{P_0}{2P_0 - P_t} = kt$$

وقيمة **k** تحسب منه كما يلي :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_0 - P_t}$$

حيث :

P₀ : الضغط في بداية التفاعل

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

 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

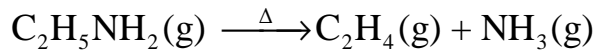
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_0 - P_t} \text{ ، وبعمل الجدول اللازم :}$$

$(P_0 = 35.15 \text{ mmHg})$					
$(2P_0 = 2 \times 35.15 = 70.3 \text{ mmHg})$					
Time/ min.	3	6	9	12	17
P_t/mmHg	46.30	53.90	58.85	62.20	65.85
$2P_0 - P_t$	24	16.4	11.45	8.1	4.45
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_0 - P_t} (\text{min}^{-1})$	0.1272	0.1271	0.1246	0.1223	0.1216

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

مثال (٨)

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



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

(١٥)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

أوجد رتبة التفاعل وقيمة k بالطريقة الحسابية ثم بالطريقة البيانية؟

الحل : رتبته أولى، وقيمة $k = 9.53 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

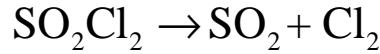
(١٥)

تطبيقات حسابية متنوعة على تفاعلات الرتبة الأولى

مثال (٩)

التفاعل الكيميائي التالي من المرتبة الأحادية وله ثابت سرعة مقداره

$$(k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) \text{ عند درجة حرارة } (T = 593 \text{ K}).$$



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

الحل

بتطبيق العلاقة :

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

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

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

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

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

ويمثل هذا نسبة التحلل بعد مرور ساعتين.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (١٠)

في تفاعل معين من الرتبة الأولى تبين أن تركيز المادة المتفاعلة ينخفض الى نصف قيمته الابتدائية 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 الابتدائية 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 درجتى الحرارة :

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

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) لحساب الزمن اللازم لانخفاض التركيز الى ربع قيمته الابتدائية عند درجة حرارة (37 °C) فإننا نعوض بقيمة k عند هذه الدرجة في

$$\text{العلاقة} \left(kt = 2.303 \log \frac{a}{a-x} \right) \text{ كما يلي :}$$

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

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

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

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

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

(ج) لحساب طاقة التنشيط نطبق معادلة أرهينوس عند درجتى حرارة

: (25 °C, 37 °C)

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

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

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

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

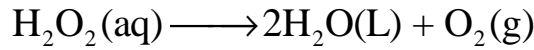
$$\Delta E = 124.341 \times 10^3 \text{ J/mol} \Rightarrow \Delta E = 124.341 \text{ kJ/mol}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١١)

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



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
$\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \right) s^{-1}$	8.45×10^{-4}	8.43×10^{-4}	8.44×10^{-4}	8.45×10^{-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 :

$$k = 8.443 \times 10^{-4}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٢)

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	→	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

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

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

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

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

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 :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

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

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

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

$$t = 129.1 \text{ h}$$

مثال (١٣)

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

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٤)

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
$\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \right) \text{ min}^{-1}$	0.0223	0.0233	0.0231	0.0239

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

$$k = \frac{(0.0223 + 0.0233 + 0.0231 + 0.0239)}{4} = 0.02315 \text{ min}^{-1}$$

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٥)

إن تحلل نترات الأمونيوم (NH_4NO_2) في وسط مائي يتبع المعادلة التالية :



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 نترات الأمونيوم المتحللة أي (x). وإن حجم النيتروجين الكلي المتجمع في نهاية التفاعل (أي بعد زمن ∞) يمثل التركيز الكلي لنترات الأمونيوم الابتدائي أي (a).

وبالتالي فإن :

$$a = V_{\infty}$$

$$x = V_t$$

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

$$k = \frac{(0.01964 + 0.01979 + 0.01967 + 0.01974)}{4}$$

$$k = 19.71 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

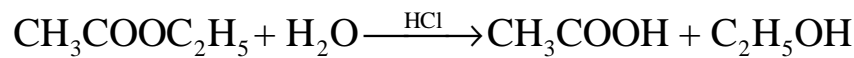
$$k = 32.85 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

مثال (١٦)

أضيف (5 cm³) من خلات الإيثيل إلى إناء يحتوي على (100 cm³) من (0.1 N) حامض الهيدروكلوريك موضوع في حمام مائي ثابت درجة حرارته عند (30 °C). وأنه يتم سحب (5 cm³) 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

بين من خلال هذه النتائج أن التحلل المائي لخلات الإيثيل هو من تفاعلات الرتبة الأولى.



مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

إن كمية القاعدة المستخدمة تكافيء الكمية الكلية لحمض 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 تكافيء (V_∞) التركيز الابتدائي (a) لخلات الإيثيل. وإن كمية (NaOH) المعادلة لـ HCl هي (V₀). لذا فإن :

$$x = V_t - V_0$$

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

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

وباستخدام قانون الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \right)$ الذي يؤول في

هذه المسألة الى الصورة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \right)$ يمكن تعبئة

الجدول التالي :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

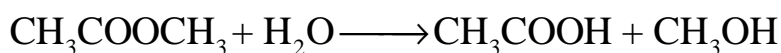
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$V_0 = 9.62$				
$V_\infty = 21.05$				
$a = V_\infty - V_0 = 21.05 - 9.62 = 11.43$				
time, min.	75	119	183	∞
V_t (NaOH), ml = V(HCl) + V(CH ₃ COOH)	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
$\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \right)$	3.26×10^{-3}	3.05×10^{-3}	3.26×10^{-3}	

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

مثال (١٧)

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



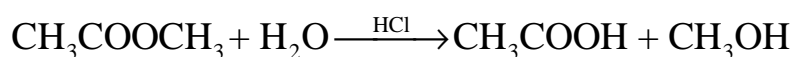
فعند إزالة (25 cm³) من خليط التفاعل في أزمان مختلفة وتسحيه مع محلول الصودا الكاوية (NaOH) فإن حجم القاعة اللازمة لتعادله في زمن (t) كما يلي :

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 :



يبدو أن التفاعل من الرتبة الثانية :

$$\text{rate} = k [\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{HCl}]$$

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

$$\text{rate} = k'[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

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

$$k' = k [\text{HCl}]$$

إن كمية حامض الخليك المتكونة في نهاية التفاعل تكافئ (V_∞) التركيز الابتدائي (a) لخلات الميثيل. وإن كمية (NaOH) المعادلة لكمية HCl الكلية هي (V₀). لذا فإن :

$$x = V_t - V_0$$

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

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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 $(-k/2.303)$.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

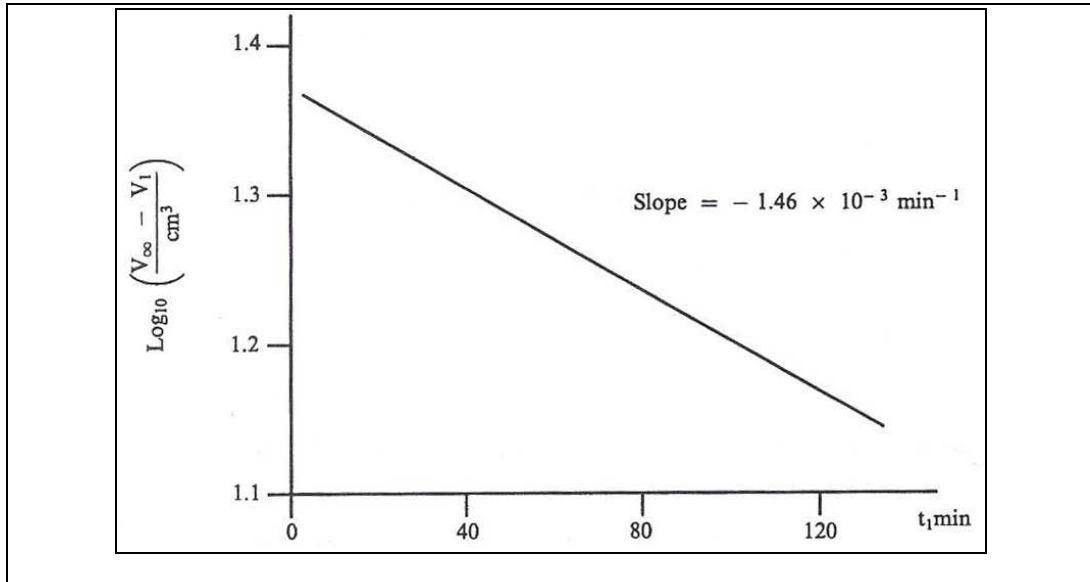
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبعمل الجدول اللازم :

$V_0 = 24.4$					
$V_\infty = 47.2$					
$a = V_\infty - V_0 = 47.2 - 24.4 = 22.8$					
time, min.	0	21	75	119	∞
V_t (NaOH), ml = V(HCl) + V(CH ₃ COOH)	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	3.23	3.24	
		$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	

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

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



وبما أن العلاقة هي علاقة خطية فإن التفاعل من الرتبة الأول، وأن

الميل يساوي :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$(- 1.46 \times 10^{-3})$ ، ومنه يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل كما يلي :

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

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

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

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

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

أما فترة نصف العمر فإن التفاعل ينتج نصف الكمية أي $0.5(V_{\infty} - V_0)$

وتصبح المعادلة :

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

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

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

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

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

مثال (١٨)

تتمياً خلاات الميثيل في حامض الهيدروكلوريك عياري (1 N) عند درجة حرارة (25 °C). وتم أخذ أجزاء مختلفة من المحلول مقدارها (5 cm³) في فترات زمنية مختلفة وسححت مع محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (0.1852 N).

(٣١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

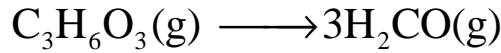
احسب ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الأولى من البيانات التالية :

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

الحل : $k = 1.26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

مثال (١٩)

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



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؟

الحل

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

(٣١)

مثال (٢٠)

يتحطم الأسيتون CH_3COCH_3 بفعل الحرارة ليعطي الميثان CH_4 و
كيتين $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$:



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.

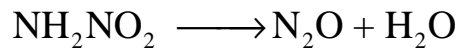
(أ) احسب ثابت سرعة التفاعل k

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

الحل : (أ) $k = 1.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (ب) 110 s, 150 s

مثال (٢١)

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 :



فإذا علمنا أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى.

(أ) احسب قيمة ثابت السرعة k لهذا التفاعل.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

(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؟

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

مثال (٢٢)

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).

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

مثال (٢٣)

يتحطم فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 في وجود حفاز ليعطي ماء وكسجين في تفاعل من الرتبة الأولى، وقد عين ثابت السرعة عند أحد درجات الحرارة فكانت قيمته $(2.40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$
 أ) احسب نصف زمن التفاعل ($t_{1/2}$) بوحدات (ثانية).
 ب) ما الزمن اللازم لتحطم (75.0 %) (ثلاث أرباع المادة)؟

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

الحل

(ب) $5.78 \times 10^3 \text{ s}$

(أ) $2.89 \times 10^3 \text{ s}$

(د) $t_{1/2} = 1/2 (t_{3/4}) = 1/3 (t_{7/8})$

(ج) $8.67 \times 10^3 \text{ s}$

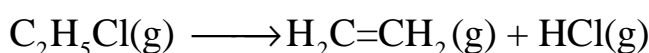
مثال (٢٤)

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.

الحل : (0.0098 g, 0.156 g, 1.25 g)

مثال (٢٥)

تتحطم مادة كلوريد الإيثيل C_2H_5Cl لإعطاء إيثيلين C_2H_4 وكلوريد الهيدروجين HCl في تفاعل من الرتبة الأولى.



مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

فإذا علمنا أن نصف زمن التفاعل يبلغ (90 min) عند درجة حرارة (200 °C).

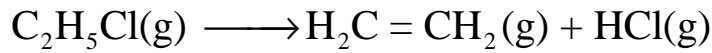
(أ) حسب ثابت سرعة التفاعل k

(ب) ما الزمن اللازم لتحطم (75 %) من كلوريد الإيثيل؟

الحل : (أ) $k = 7.70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (ب) 180 min

مثال (٢٦)

يتحطم غاز كلوريد الإيثيل $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ليعطي إيثلين C_2H_4 وكلوريد الهيدروجين HCl في تفاعل من الرتبة الأولى وعند درجة حرارة (200 °C).



سنفترض أنك عينت بتجربة السرعة k ونصف زمن التفاعل ($t_{1/2}$) وسرعة التفاعل (تلقائياً) عند تحطم (25 %) وعند درجة (200 °C) وتحت ضغط ثابت يبلغ (1.0 atm). ماذا يكون 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).

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

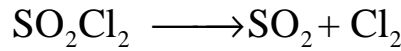
الحل : أ) لا تأثير ب) لا تأثير ج) تأثيره مضاعف.**مثال (٢٧)**

أكتب معادلة السرعة لتفاعلات الرتبة الأولى، وبين كيف تستنتج منها

$$\text{العلاقة} \left(k = \frac{0.693}{t_{1/2}} \right)$$

مثال (٢٨)

في تفاعل تحلل كلوريد السلفونيل :

كان التفاعل أحادي الرتبة وكان ثابت السرعة للتفاعل عند 320°C هو $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ما النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل بتسخينه عند 320°C 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 :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

$$2.303 \log \left(\frac{1}{1-x} \right) = 2.0 \times 10^{-5} \times (90 \times 60)$$

$$\log \left(\frac{1}{1-x} \right) = \frac{2.0 \times 10^{-5} \times (90 \times 60)}{2.303}$$

$$\log \left(\frac{1}{1-x} \right) = 0.047 \Rightarrow \left(\frac{1}{1-x} \right) = 1.114$$

$$1 = 1.114 (1 - x)$$

$$1 = 1.114 - 1.114 x$$

$$1.114 x = 1.114 - 1$$

$$1.114 x = 0.114 \Rightarrow x = \frac{0.114}{1.114} = 0.102$$

وبالتالي فإن النسبة المئوية لتحلل SO_2Cl_2 هي % 10.2

مثال (٢٩)

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.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

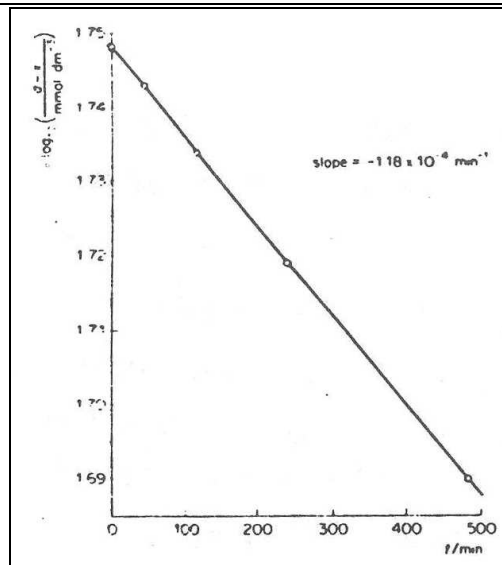
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

من القراءات السابقة فإن التركيز الابتدائي للجلوكوز هو $(a = 56.0 \text{ mmol. dm}^{-3})$ وما يلي هذا التركيز من التركيزات الأخرى يعبر عن تركيز الجلوكوز بعد استهلاك كمية منه مقدارها (x) لذلك هو يعبر عن القيمة $(a - x)$:

$(a = 56.0 \text{ mmol. dm}^{-3})$				
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

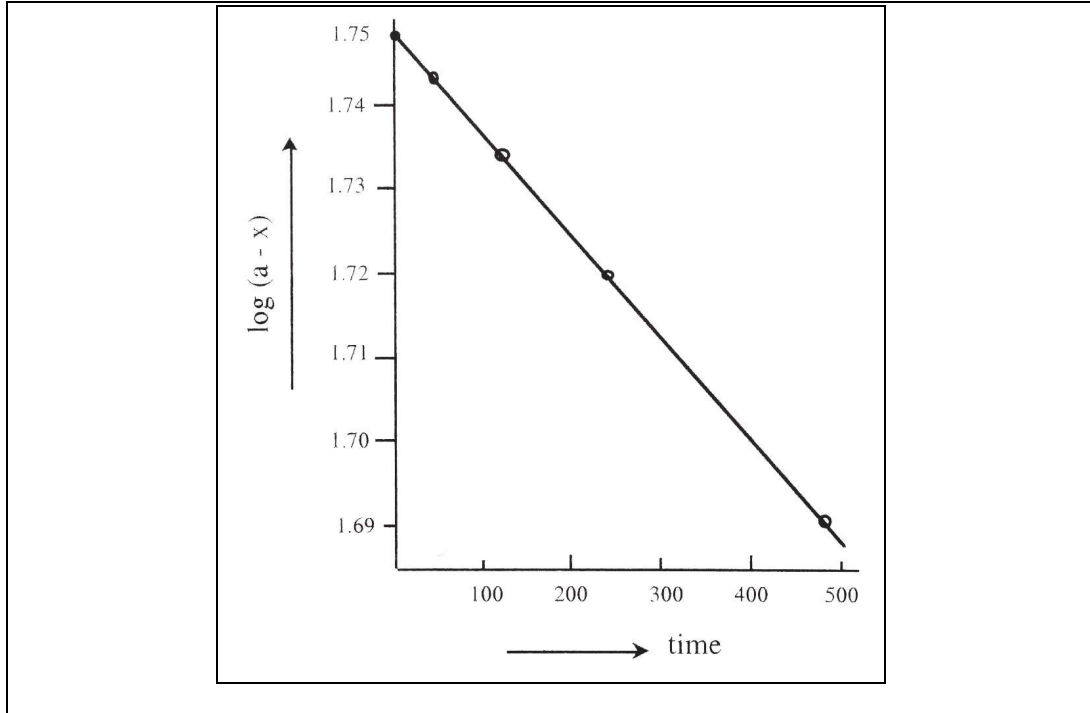
وبتمثيل العلاقة $\left(\log (a - x) = - \frac{k}{2.303} t + \log a \right)$ بأن نرسم $\log (a - x)$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات نحصل على الشكل :



العلاقة بين التركيز والزمن لتحلل سكر الجلوكوز

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي



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 :

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

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{2.72 \times 10^{-4}}$$

$$t_{0.5} = 2547.8 \text{ min.}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

ملحوظة :

يمكن حل المسألة الحسابية باستخدام قانون الرتبة الأولى على الصورة التالية :

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

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

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

$(a = 56.0 \text{ mmol. dm}^{-3})$				
Time/min.	45	120	240	480
$(a - x)$	55.3	54.2	52.5	49.0
$\log \frac{a}{(a-x)}$	$0.0055 = 5.5 \times 10^{-3}$	$0.0142 = 14.2 \times 10^{-3}$	$0.0280 = 28 \times 10^{-3}$	$0.0580 = 58 \times 10^{-3}$

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

" $k/2.303$ ". ترسم على ورق رسم بياني

(٤١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣٠)

تم الحصول على النتائج التالية للتحلل المائي للسكروز عند (27 °C) :

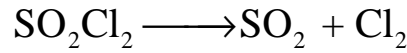
Time, min	0	60	130	180
Sugar conc. (mol/L)	1	0.807	0.630	0.531

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى ثم احسب ثابت السرعة.

مثال (٣١)

يعتبر تحلل كلوريد السلفونيل الى ثاني أكسيد الكبريت وغاز الكلور

حسب المعادلة :



من الرتبة الأولى، وثابت سرعته (k) في درجة حرارة (320 °C) هو

($k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). احسب نسبة تحلله في درجة الحرارة المذكورة

بعد مضي 90 min.

الحل

بتطبيق قانون الرتبة الأولى :

(٤١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$\log \frac{a}{(a-x)} = \frac{kt}{3.303}$$

$$\log \frac{a}{(a-x)} = \frac{2.2 \times 10^{-5} \times 90 \times 60}{3.303}$$

$$\log \frac{a}{(a-x)} = 0.0516 \Rightarrow \frac{a}{(a-x)} = 1.126$$

$$a = 1.126 (a-x)$$

$$a = 1.126a - 1.126x$$

$$a - 1.126a + 1.126x = 0$$

$$-0.126a + 1.126x = 0$$

$$0.126a = 1.126x \Rightarrow x = \frac{0.126}{1.126} a = 0.112$$

$$\% x = 0.119 \times 100 = 11.2$$

ويمكن الحل باستخدام \ln بدلاً من \log والرموز $[A]_0$ ، $[A]$ بدلاً من a

و $(a-x)$ حيث :

$$[A]_0 = a, [A] = ([A]_0 - x)$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = 2.2 \times 10^{-5} \times (90 \times 60)$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = 0.1188$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{0.1188}$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = 1.126$$

$$\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = 1.126$$

$$[A]_0 = 1.126[A]_0 - 1.126x$$

$$[A]_0 - 1.126[A]_0 + 1.126x = 0$$

$$0.126[A]_0 = 1.126x$$

$$x = \frac{0.126}{1.126} = 0.112$$

$$\% x = 0.112 \times 100 = 11.2 \%$$

مثال (٣٢)

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.

(٤٤)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

أ) $k = 1.70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (ب) زمن نصف العمر $t_{1/2} = 68.0 \text{ min}$
ج) الزمن اللازم لإتمام (80 %) من التفاعل $t = 157.8 \text{ min}$

مثال (٣٣)

إذا كانت قيمة ثابت سرعة تفاعل من الدرجة الأولى
($k = 6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) فاحسب نصف العمر لهذا التفاعل.

الحل

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$
$$t_{1/2} = 1032.79 \text{ s}$$

مثال (٣٤)

يعتبر تفكك البيوتان تفاعلاً من الدرجة الأولى، فإذا علمت أن ثابت
سرعة التفاعل تساوي $9.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ وأن التركيز الابتدائي
للبيوتان هو (0.5 M). احسب الزمن اللازم لاستهلاك (80 %) من
هذا التركيز.

(٤٤)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

$$= [A]_0 = a = 0.5 \text{ M}$$

$$\text{التركيز المستهلك (الناتج)} = x = \frac{80}{100} \times 0.5 = 0.4 \text{ M}$$

$$= [A] = (a - x) = 0.5 - 0.4 = 0.1 \text{ M}$$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

$$t = \frac{1}{9.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \ln \frac{0.5}{0.1}$$

$$t = 175.0 \text{ s}$$

مثال (٣٥)

إذا كان ثابت سرعة تفكك (N_2O_5) هو ($8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) فاحسب الزمن اللازم لخفض تركيزه من (0.03 M) الى (0.02 M) بوحدة (min).

الحل

$$= [A]_0 = a = 0.03 \text{ M}$$

$$[A] = (a - x) = 0.02 \text{ M}$$

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

$$t = \frac{1}{8.1 \times 10^{-3}} \ln \frac{0.03}{0.02}$$

$$t = 50.1 \text{ min}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣٦)

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).

الحل

$$[A]_0 = a = 0.705 \text{ M} = \text{التركيز الابتدائي}$$

$$[A] = (a - x) = 0.173 \text{ M} = \text{التركيز عند زمن } t$$

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

$$k = \frac{1}{(4 \times 60) \text{ s}} \ln \frac{0.705}{0.173}$$

$$k = 5.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٣٧)

إذا كان ثابت سرعة تفاعل ما يساوي (5 × 10⁻⁴ s⁻¹) فاحسب الزمن اللازم لتحويل (60 %) من هذا التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة الى نواتج بوحدة الثانية.

الحل

في هذه المسألة لم يذكر قيمة التركيز الابتدائي، لذلك سنفرض أنه يساوي (a = 1).

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$[A]_0 = a = 1 \text{ M} = \text{التركيز الأولي}$$

$$x = \frac{60}{100} \times 1 = 0.6 \text{ M} = \text{التركيز المستهلك (الناتج)}$$

$$[A] = (a - x) = 1 - 0.6 = 0.4 \text{ M} = \text{التركيز المتبقى}$$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

$$t = \frac{1}{5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{1}{0.4}$$

$$t = 1832.58 \text{ s}$$

مثال (٣٨)

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).

$$[A]_0 = a = 1 \text{ M} = \text{التركيز الأولي}$$

$$x = \frac{35.5}{100} \times 1 = 0.355 \text{ M} = \text{التركيز المستهلك (الناتج)}$$

$$[A] = (a - x) = 1 - 0.355 = 0.645 \text{ M} = \text{التركيز المتبقى}$$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

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

$$k = \frac{1}{(4.9 \times 60)} \ln \frac{1}{0.645}$$

$$k = 1.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣٩)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل هو ($k = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) فما الزمن الذي يستغرقه تغير تركيز المادة المتفاعلة من (2 M) الى (0.92 M) بوحدة .s

الحل

$$[A]_0 = a = 2 \text{ M} = \text{التركيز الأولي}$$

$$[A] = (a - x) = 0.92 \text{ M} = \text{التركيز المتبقي}$$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{(a - x)}$$

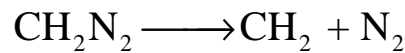
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

$$t = \frac{1}{3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{2}{0.92}$$

$$t = 258.84 \text{ s}$$

مثال (٤٠)

يعتبر تفكك CH_2N_2 حسب المعادلة التالية :



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).

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى**إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي**(١) احسب التركيز الابتدائي لـ CH_2N_2

(٢) احسب الزمن اللازم لتفاعل % 40 من تركيزه الابتدائي.

(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 :

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

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

$$k = \frac{0.693}{17.3 \text{ min}} = 0.04 \text{ min}^{-1}$$

(١) **حساب التركيز الابتدائي لـ CH_2N_2 :**

$$[A]_0 = a = ?$$

$$[A] = (a - x) = 0.076 \text{ M}$$

$$t = 5 \text{ min.}$$

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

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

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

$$\ln a = (0.04 \text{ min}^{-1} \times 5 \text{ min}) + \ln 0.076$$

$$\ln a = - 2.377$$

$$a = 0.093 \text{ M}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن حلها بشكل أبسط حسابياً :

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

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

$$\frac{a}{0.076} = e^{0.04 \times 5}$$

$$a = 0.076 \times e^{0.04 \times 5}$$

$$a = 0.093 \text{ M}$$

حيث تحسب (e^{kt}) كما يلي :

$$(e^{kt} = (k \times t) \text{ then shift ln})$$

وتعني أن تضرب بالآلة الحاسبة قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) بالزمن

(t) ثم تضغط كلمة shift تليها ln

٢) حساب الزمن اللازم لتفاعل % 40 من تركيزه :

$$[A]_0 = a = 0.093 \text{ M}$$

$$x = \frac{40}{100} \times 0.093 = 0.0372$$

$$[A] = a - x = 0.093 - 0.0372 = 0.0558$$

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

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

$$t = \frac{1}{0.04} \ln \frac{0.093}{0.0558}$$

$$t = 12.77 \text{ min}$$

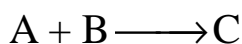
٣) زيادة تركيز CH_2N_2 لا يؤثر على فترة نصف العمر.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٤١)

إذا علمت أن التفاعل التالي من الرتبة الأولى :



وأن $(t_{1/2} = 200 \text{ s})$ فاحسب الزمن بالثواني اللازم لاستهلاك خمس الكمية الأصلية من المادة المتفاعلة.

الحل

أولا نحسب ثابت سرعة التفاعل من زمن نصف العمر بوحدة (s^{-1}) كما يلي :

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

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

$$k = \frac{0.693}{200 \text{ s}} = 3.465 \times 10^{-3} s^{-1}$$

ونفرض أن تركيز المادة المتفاعلة يساوي $(a = 1 \text{ M})$ ولحساب الزمن اللازم لاستهلاك خمس الكمية الأصلية من المادة المتفاعلة :

$$[A]_0 = a = 1 \text{ M}$$

$$x = \frac{1}{5} \times 1 = 0.2$$

$$[A] = a - x = 1 - 0.2 = 0.8$$

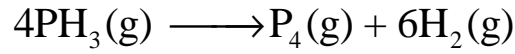
$$kt = \ln \frac{a}{a-x} \Rightarrow t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$t = \frac{1}{3.465 \times 10^{-3} s^{-1}} \ln \frac{1}{0.8}$$

$$t = 64.4 \text{ s}$$

مثال (٤٢)

التفاعل التالي من تفاعلات الرتبة الأولى :



فإذا كانت $t_{1/2} = 35 \text{ s}$ عند 680°C احسب :

(١) ثابت معدل سرعة التفاعل.

(٢) الزمن اللازم لتفكك 5 % من PH_3

الحل

(١) حساب ثابت سرعة التفاعل :

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

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

$$k = \frac{0.693}{35 \text{ s}} = 1.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

(٢) الزمن اللازم لتفكك 5 % من PH_3

نفرض أن التركيز الابتدائي يساوي (1 M) :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$[A]_0 = a = 1 \text{ M}$$

$$x = \frac{5}{100} \times 1 = 0.05$$

$$[A] = a - x = 1 - 0.05 = 0.95$$

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

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

$$t = \frac{1}{1.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{1}{0.95}$$

$$t = 2.59 \text{ s}$$

مثال (٤٣)

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 :

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

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

$$k = \frac{0.693}{1114 \text{ s}} = 6.221 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وبالتالي فإن الزمن اللازم لخفض التركيز من (0.1 M) الى

: (0.01 M)

$$[A]_0 = a = 0.1 \text{ M}$$

$$[A] = a - x = 0.01$$

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

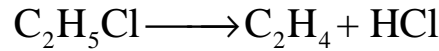
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{1}{6.221 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{0.1}{0.01}$$

$$t = 3701.3 \text{ s}$$

مثال (٤٤)

يتفكك كلوريد الإيثيل عند درجة حرارة معينة حسب التفاعل التالي :

فإذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل يساوي ($1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) والتركيزالإبتدائي لكلوريد الإيثيل يساوي (0.165 mol L^{-1}).

(١) ما رتبة التفاعل.

(٢) ما تركيز $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ بعد مضي (125 h)؟

(٣) ما نصف العمر للتفاعل؟

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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) :

$$[A]_0 = a = 0.165 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

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

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}} \Rightarrow (a - x) = \frac{0.165}{e^{125 \times 3600 \times 1.6 \times 10^{-6}}}$$

$$(a - x) = \frac{0.165}{2.054} = 0.080 \text{ mol L}^{-1}$$

(٣) حساب فترة نصف العمر :

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

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{1.6 \times 10^{-6}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 433125 \text{ s}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 120.3 \text{ h}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٤٥)

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

$$[A]_0 = a = 0.165 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

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

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

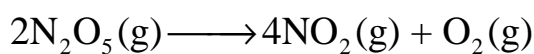
$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}}$$

$$(a - x) = \frac{2}{e^{1.2 \times 10^{-2} \times 200}}$$

$$(a - x) = \frac{2}{11.02} = 0.181 \text{ mol L}^{-1}$$

مثال (٤٦)

إذا كان تفكك $(\text{N}_2\text{O}_5 \text{ (g)})$ المذاب في رابع كلوريد الكربون هو تفاعل من الرتبة الأولى حسب المعادلة التالية :



مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

فإذا بدأ التفاعل عند درجة حرارة (45 °C) بتركيز N_2O_5 قدره $(9.00 \text{ mol L}^{-1})$ وانخفض تركيزه بعد 3 h الى (1.21×10^{-3}) ، فما فترة نصف العمر لـ N_2O_5 معبراً عنها بالدقائق.

الحل

نحسب أولاً ثابت سرعة التفاعل كما يلي :

$$[A]_0 = a = 9.00 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$k = \frac{1}{3 \times 60} \ln \frac{9}{1.21 \times 10^{-3}}$$

$$k = 0.0495 \text{ min}^{-1}$$

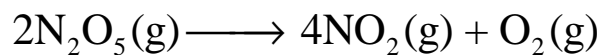
وبالتالي فإنه لحساب نصف العمر نتبع العلاقة :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{0.0495 \text{ min}^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 14 \text{ min}$$

مثال (٤٧)

ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى عند (45 °C) :



مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

هو $(k = 4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ وكان التركيز الابتدائي للمادة N_2O_5 هو: احسب $(1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L})$ (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

$$[A]_0 = a = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

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

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

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}} \Rightarrow (a - x) = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{e^{4.8 \times 10^{-4} \times 10 \times 60}}$$

$$(a - x) = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{1.33} = 0.012 \text{ mol L}^{-1}$$

(٢) فترة نصف العمر

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 1443.75 \text{ s}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (70 %) من التركيز الابتدائي لـ



$$[\text{A}]_0 = a = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$x = \frac{70}{100} \times 1.6 \times 10^{-2} = 0.0112$$

$$[\text{A}] = (a - x) = (1.6 \times 10^{-2} - 1.12 \times 10^{-2}) = 4.8 \times 10^{-3}$$

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

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

$$t = \frac{1}{4.8 \times 10^{-4}} \ln \frac{1.6 \times 10^{-2}}{4.8 \times 10^{-3}}$$

$$t = 2508.28 \text{ s}$$

$$t = 41.80 \text{ min}$$

مثال (٤٨)

إذا كان تحول البروبان الحلقي الى بروبين في الحالة الغازية يتم عند

(250 °C) فإذا كان التفاعل من الرتبة الأولى وكان ثابت سرعة

التفاعل هو ($k = 6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)، احسب :

(١) تركيز البروبان الحلقي بعد مرور (4.5 min) إذا كان التركيز

الابتدائي للبروبان الحلقي (0.25 mol /L).

(٢) فترة نصف العمر

(٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (72 %) من التركيز المبدئي

للبروبان.

(٦٠)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

الحل

١) تركيز البروبان الحلقي بعد مرور (4.5 min) إذا كان التركيز الابتدائي للبروبان الحلقي (0.25 mol /L).

$$[A]_0 = a = 0.25 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A] = (a - x) = ?$$

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

$$(a - x) = \frac{a}{e^{kt}} \Rightarrow (a - x) = \frac{0.25}{e^{6.71 \times 10^{-4} \times 4.5 \times 60}}$$

$$(a - x) = \frac{0.25}{1.2} = 0.21 \text{ mol L}^{-1}$$

٢) فترة نصف العمر

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

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

٣) الزمن اللازم من أجل أن يتحول (72 %) من التركيز المبدئي للبروبان.

(٦٠)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$[A]_0 = a = 0.25 \text{ mol L}^{-1}$$

$$x = \frac{72}{100} \times 0.25 = 0.18$$

$$[A] = (a - x) = (0.25 - 0.18) = 0.07$$

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

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

$$t = \frac{1}{6.71 \times 10^{-4}} \ln \frac{0.25}{0.07}$$

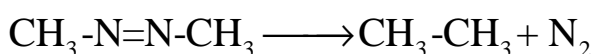
$$t = 1897.12 \text{ s}$$

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

مثال (٤٩)

يمكن تحويل الأيزوميثان الى إيثان ونيتروجين عند (300 °C) حسب

التفاعل التالي الذي هو من الرتبة الأولى :



ووجد أن ثابت سرعة التفاعل عند هذه الدرجة (k = 2.56 × 10⁻³ s⁻¹)

¹) وكان الضغط الجزئي للأيزوميثان (284 mmHg) فاحسب :

(١) الضغط الجزئي للأيزوميثان بعد (3 min).

(٢) الفترة الزمنية لخفض الضغط الجزئي للأيزوميثان من

(248 mmHg) الى (100 mmHg).

(٣) فترة نصف العمر.

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 للأيزوميثان بعد (3 min).

$$\ln \frac{P_0}{P_t} = kt$$

$$\frac{P_0}{P_t} = e^{kt} \Rightarrow P_t = \frac{P_0}{e^{kt}}$$

$$P_t = \frac{284 \text{ mmHg}}{e^{2.56 \times 10^{-3} \times 3 \times 60}}$$

$$P_t = \frac{284 \text{ mmHg}}{1.585}$$

$$P_t = 179.2 \text{ mm Hg}$$

٢) الفترة الزمنية لخفض الضغط الجزئي للأيزوميثان من

(248 mmHg) الى (100 mmHg).

(٦٣)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$P_0 = 284 \text{ mmHg}$$

$$P = 100 \text{ mmHg}$$

$$kt = \ln \frac{P_0}{P_t} \Rightarrow t = \frac{1}{k} \ln \frac{P_0}{P_t}$$

$$t = \frac{1}{2.56 \times 10^{-3}} \ln \frac{284}{100}$$

$$t = 407.74 \text{ s}$$

٣) فترة نصف العمر.

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

$$t_{\frac{1}{2}} = 271.7 \text{ s}$$

مثال (٥٠)

إذا علمت أن ثابت سرعة تفكك المادة (AB) يساوي (3.2×10^{-2}) فاحسب الزمن اللازم لخفض تركيزه الى النصف بوحدة (s).

الحل : 21.65 s

(٦٣)

(٦٤)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

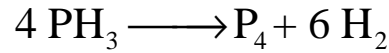
مثال (٥١)

إذا علمت أن $(t_{1/2} = 80 \text{ min})$ وذلك لتفاعل من الرتبة الأولى فاحسب ثابت سرعة التفاعل بوحدة (min^{-1}) .

الحل : $k = 8.66 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

مثال (٥٢)

يعتبر تفكك الفوسفين تفاعلاً من الدرجة الأولى :



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.

الحل

(١) ثابت سرعة التفاعل : $k = 0.02 \text{ s}^{-1}$

(٢) الزمن اللازم لتفكك ربع الكمية : $t = 14.4 \text{ s}$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٥٣)

إذا كان ثابت سرعة تفكك غاز (N_2O_5) هو ($k = 8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) فاحسب الزمن اللازم لخفض تركيزه من (0.03 M) الى (0.003 M) بوحدة (min).

الحل : $t = 284.27 \text{ min}$ **مثال (٥٤)**

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}

الحل : $k = 5.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ **مثال (٥٥)**

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 الابتدائي لهذه المادة؟ علماً بأن ($t_{1/2} = 22 \text{ s}$).

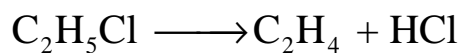
الحل : التركيز الابتدائي : $[A] = a = 0.066 \text{ mol/L}$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٥٦)

يتفكك كلوريد الإيثيل عند درجة حرارة معينة حسب التفاعل :

فإذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل يساوي ($k = 1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

والتركيز الابتدائي لكلوريد الإيثيل يساوي (0.165 mol/L).

(١) ما رتبة التفاعل؟

(٢) ما تركيز $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ بعد مضي (125 h)

(٣) ما نصف العمر للتفاعل.

الحل

(١) رتبة التفاعل هي الأولى

(٢) التركيز بعد مضي (125 h) يساوي (0.08 mol/L)

(٣) نصف العمر للتفاعل : $t_{1/2} = 120.3 \text{ h}$

مثال (٥٧)

التفكك الحفزي ل فوق 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 $\text{KMnO}_4/\text{cm}^3$	37.1	29.8	19.6	12.3	5.0

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وضح بالرسم البياني أن التفاعل أحادي الرتبة، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

مثال (٥٨)

النتائج التالية لتميؤ السكر في محلول مائي عند $23\text{ }^{\circ}\text{C}$:

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.

مثال (٥٩)

يتفكك % 40 من المتفاعلات لتفاعل من الدرجة الأولى في مدة قدرها 70 S، ما الزمن اللازم لتفكك % 90؟

الحل : $t = 315.42\text{ s}$

مثال (٦٠)

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

احسب ثابت سرعة التفاعل.

مثال (٦١)

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 :

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

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$a \times 10^3 = 99.00$						
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 :
 $(k = 3.552 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$ مما يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى.
ويمكن حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل بالعلاقة الأخرى

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

$a \times 10^3 = 99.00$						
	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 $(t_1 = 9.82 \text{ min})$ والذي يقابله التركيز
 $(a - x_1 = 96.5 \times 10^{-3})$
والزمن $(t_2 = 59.60 \text{ min})$ والذي يقابله التركيز
 $(a - x_2 = 80.3 \times 10^{-3})$
وبتطبيق العلاقة :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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

$$k = \frac{2.303}{(59.60 - 9.82)} \log \frac{(96.5 \times 10^{-3})}{(80.3 \times 10^{-3})}$$

$$k = 3.692 \times 10^{-3}$$

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.

(٧١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٦٢)

يتميو (57%) من محلول السكروز الحمضي بعد (66 min.) بفرض
أن التفاعل أحادي الجزيئية فاحسب :
أ) الزمن اللازم لتميو (75 %).
ب) درجة التميؤ بعد ساعتين.

مثال (٦٣)

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.

مثال (٦٤)

الجدول التالي يعطي معلومات على التفاعل الرمزي (A → products)

عند درجة حرارة (25 °C) كالتالي :

Time (Sec.)	0	5	10	20	30
[A] mol/dm ³	0.461	0.371	0.298	0.196	0.123

(٧١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

بين عن طريق التعويض في القانون وكذلك عن طريق الرسم البياني أن التفاعل من الرتبة الأولى، واحسب فترة نصف العمر.

اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي :

٦٥) 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

٦٦) فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الأولى :

(أ) تتناسب طردياً مع التركيز الابتدائي (ب) تتناسب عكسياً مع ثابت سرعة التفاعل

(ج) تتناسب طردياً مع ثابت سرعة التفاعل (د) تتناسب عكسياً مع التركيز الابتدائي

٦٧) في تفاعل $(A \rightarrow B)$ 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

٦٨) تتأثر قيمة $t_{1/2}$ لتفاعل من الدرجة الأولى بـ :

(أ) قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) (ب) الضغط

(ج) نقص التركيز الابتدائي (د) زيادة التركيز الابتدائي.

٦٩) يتناسب عمر النصف مع التركيز لتفاعل من الرتبة الأولى تناسباً :

(أ) طردياً (ب) عكسياً (ج) عكسياً مع مربع التركيز (د) لا توجد إجابة صحيحة

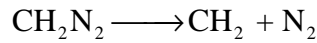
مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

(٧٠) قيمة ثابت سرعة تفاعل من الدرجة الأولى $k = 6.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(١) فعملر النصف للتفاعل هو :

(أ) طردياً (ب) عكسياً (ج) عكسياً مع مربع التركيز (د) لا توجد إجابة صحيحة

(٧١) يعتبر تفكك CH_2N_2 حسب المعادلة التالية :

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.

(٧٢) إذا كانت فترة عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى تساوي

(38.5 min) فإن ثابت سرعة هذا التفاعل بوحدة (s^{-1}) تساوي :(أ) 2×10^{-3} (ب) 5×10^4 (ج) 3×10^{-4} (د) 7×10^{-5}

(٧٣) إذا كان عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى يساوي (2.5 h)

فإن قيمة ثابت سرعة التفاعل تساوي :

(أ) $7.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (ب) 0.77 s^{-1} (ج) $4.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (د) $4.6 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ (٧٤) إذا كان ثابت سرعة تفكك (N_2O_5) هو

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الأولى

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

(٧٤) $k = 8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ فإن الزمن اللازم لخفض تركيزه من

(0.03 M) الى (0.02 M) بوحدة (min) يساوي :

- أ) 50 ب) 45 ج) 55 د) 60

(٧٥) إذا كان ثابت سرعة تفاعل ما يساوي $(k = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ فإن

الزمن اللازم لتحول (60 %) من هذا التركيز الابتدائي للمادة

المتفاعلة الى نواتج بوحدة (s) يساوي :

- أ) 1832.6 ب) 1021.6 ج) 5000 د) 10^2

(٧٦) إذا علمت أن ثابت سرعة تفكك $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})$ هو

$(k = 3.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1})$ فإن الزمن اللازم لخفض تركيزه الى النصف

يساوي بوحدة (s) :

- أ) 21.66 ب) 0.693 ج) 3.2 د) 3050

(٧٧) ثابت سرعة التفاعل $A \rightarrow B$ من الرتبة الأولى يساوي $(k = 1.2$

$\times 10^{-2} \text{ s}^{-1})$ 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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

أولاً : تفاعلات الرتبة الثانية من النوع (a = b) :

من أمثلتها : التحلل بالماء لإستر خلات الإيثيل في وجود قاعدة حيث

(a = b).

الجدول التالي يبين نتائج تجربة عن هذا التفاعل :

ثابت السرعة (الرتبة الأولى) (k) s ⁻¹	ثابت السرعة (الرتبة الثانية) (k) L mol ⁻¹ s ⁻¹	[OH] = [CH ₃ COOC ₂ H ₅] = [A] _t	الزمن (s)
$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right)$	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$		
-	-	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 من الجدول 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.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١)

احسب ثابت السرعة k لتحلل خلاات الإيثيل في الماء في وجود قاعدة، مستعيناً بتركيز المادة بالجدول السابق في الأوقات التالية :
 $(t = 2220 \text{ s}, t = 0)$

الحل

بتطبيق العلاقة :

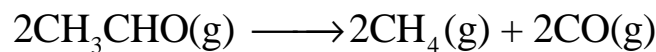
$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

$$k = \frac{1}{2220} \left(\frac{1}{0.0228} - \frac{1}{0.0500} \right)$$

$$k = 0.0107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مثال توضيحي :

يتفكك الأسيتالدهيد حرارياً وفقاً للتفاعل التالي :



وفي هذا التفاعل نلاحظ ازدياد الضغط عند حجم ثابت أثناء عملية التحلل هذه، ومن تغير الضغط هذا يمكننا حساب ثابت السرعة (k) بالشكل التالي :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

نفرض أن (P_0) يمثل الضغط الابتدائي للأسيتالدهيد، و (x) يمثل الإنخفاض 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 :

$$P = P_{CH_3CHO} + P_{CH_4} + P_{CO}$$

$$P = (P_0 - x) + x + x$$

$$P = P_0 - x + x + x$$

$$P = P_0 + x$$

$$\Rightarrow x = P - P_0$$

وحيث أن :

$$(P_0 - x) \alpha (a - x)$$

وبالتالي فإن :

$$P_0 \alpha a$$

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 $x = P - P_0$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{x}{P_0 - x} \right)$$

$$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{P - P_0}{P_0 - (P - P_0)} \right)$$

$$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{P - P_0}{P_0 - P + P_0} \right)$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{P - P_0}{2P_0 - P} \right)$$

والجدول التالي يبين نتائج تجربة تفكك الأسييتالدهيد عند درجة حرارة (791 K) وضغط ابتدائي مقداره :

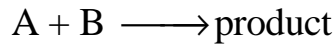
$$(P_0 = 0.47 \times 10^6 \text{ N/m}^2 = 0.47 \times 10^0 \text{ Pa})$$

$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{x}{P_0 - x} \right)$	$(x = P - P_0) \text{ N/m}^2$	الزمن (ثانية)
8.934×10^{-4}	4.47×10^3	42
8.67×10^{-4}	7.11×10^3	73
8.82×10^{-4}	9.74×10^3	105
8.74×10^{-4}	1.5×10^3	190
8.76×10^{-4}	1.76×10^3	242
8.62×10^{-4}	2.03×10^3	310
8.70×10^{-4}	2.29×10^3	384
8.67×10^{-4}	2.55×10^3	480
8.79×10^{-4}	2.95×10^3	665
8.84×10^{-4}	3.21×10^3	840
9.03×10^{-4}	3.47×10^3	1070
9.05×10^{-4}	3.74×10^3	1440
$k = 8.802 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$		

كما وأن رسم العلاقة بين معكوس التركيز والزمن تكون خطية لهذا النوع من تفاعلات المرتبة الثانية.

ثانياً : الحالة الغير متجانسة لتفاعلات الرتبة الثانية (a ≠ b)**مثال (٢)**

قانون معدل التفاعل :



هو :

$$v = k [A] [B]$$

وثابت معدله يساوي $(0.521 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$ فإذا ما كان تركيز A الابتدائي هو $(0.1 \text{ mol dm}^{-3})$ 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 :

$$\frac{a}{(b[A]_0 - a[B]_0)} \cdot \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

وحيث أن معامل A = معامل B = 1 إذا من الممكن كتابة المعادلة كالاتي :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

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 mol dm⁻³) وهذا يعني أنه قد تفاعل منها :

$$(0.1 - 0.07 = 0.03 \text{ mol dm}^{-3})$$

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 :

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

$$\frac{1}{0.1 - 0.2} \ln \frac{0.07 \times 0.2}{0.1 \times 0.170} = (0.521) t$$

$$1.942 = 0.521 t$$

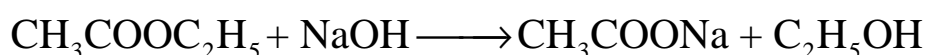
$$t = 3.73 \text{ min.}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣)

وجد أن تصبن خلاات الإيثيل في محلول قلوي من الرتبة الثانية ويتم عند درجة حرارة (30 °C) حسب المعادلة التالية :



فإذا علمت أن تركيز من الخلاات والمحلول القلوي يساوي (0.05 M) وكان تركيز خلاات الصوديوم يزداد مع الزمن كما في الجدول التالي :

Time/min.	4	9	15	24	37	53
$[\text{CH}_3\text{COONa}] \times 10^3 \text{ (M)}$	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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

السيئات، فنحصل على خط مستقيم يقطع محور الصادات بمقدار (1/a) وميله يساوي ثابت السرعة (k).

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 السيئات فنحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله ثابت السرعة k. ونحصل على قيمة x من العلاقة :

$$(x = [A]_0 - [A]_t)$$

إلا أنه في مثل هذا السؤال لا نحتاج لمثل هذه المعادلة $(x = [A]_0 - [A]_t)$

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

$[A]_0 = a = 0.05 \text{ M}$						
$\frac{1}{a} = \frac{1}{0.05} = 20$						
Time/min.	4	9	15	24	37	53
$[CH_3COON_A] \times 10^3 \text{ (M)} = x$	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	1.929	1.685	1.3965	1.1415	9.265
	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$
$\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$	2.68	5.92	9.67	15.80	23.80	33.97

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ومن الجدول يمكن أن نمثل كلا المعادلتين $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}\right)$ و

$$: \left(\frac{x}{a(a-x)} = kt\right)$$

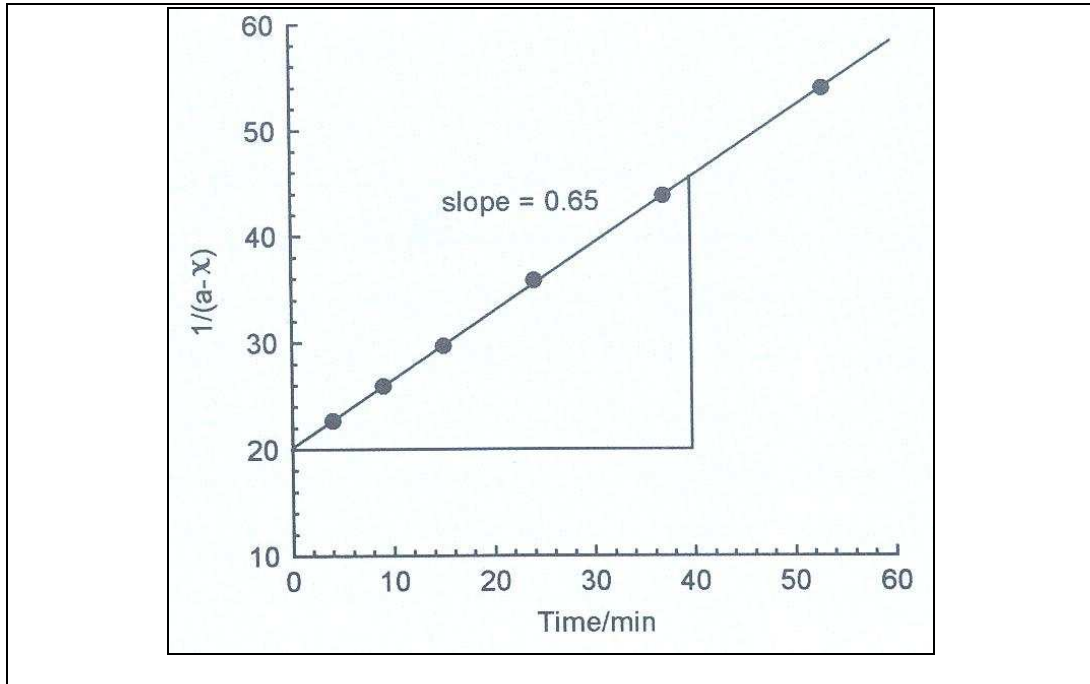
ولنأخذ الأولى $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بتمثيل القيم :

$\left(\frac{1}{a-x}\right)$	22.68	25.92	29.67	35.80	43.80	53.97
------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

على محور الصادات وقيم الزمن على محور السينات :

Time/min.	4	9	15	24	37	53
-----------	---	---	----	----	----	----

فحصل على الشكل التالي :



مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ومنه فإن الميل :

$$\text{slope} = \frac{46 - 20}{40 - 0} = 0.65$$

$$\Rightarrow k = 0.65 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(ب) حساب فترة نصف العمر من العلاقة :

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

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0.05 \times 0.65}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 30.77 \text{ min.}$$

ومن الأمثلة المشهورة على تفاعلات الرتبة الثانية تفاعل خلات الإيثيل مع قاعدة قوية (وأخذنا لها مثلاً 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 :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

أ) قانون الرتبة الثانية $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ بدلالة الحجم

مثاله : تفاعل خلات الميثيل مع قاعدة قوية

مثال (٤)

يحتوي الجدول التالي على بعض المعلومات الحركية عن تميؤ خلات الإيثيل عند درجة حرارة (25 °C) 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.

الحل

توصلنا عند مناقشة تميؤ خلات الإيثيل الى أن قانون سرعة التفاعل

$$\left(\frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} = k t \right) \text{ وأنه يمكن حساب ثابت السرعة منه } \left(k = \frac{1}{t} \frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} \right),$$

وبحساب k عند أزمنة مختلفة فإنه يمكن إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية إذا حصلنا على قيمة ثابتة (تقريباً) لقيم k، بعمل الجدول اللازم :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$V_o = 16.0 \text{ cm}^3$				
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
$V_o V_t$	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
$k = \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} \right)$	7.04×10^{-3}	6.74×10^{-3}	6.76×10^{-3}	6.70×10^{-3}

وحيث أن قيمة (k) تقريبا ثابتة، فإن هذا يدل على أن تفاعل تميؤ خلات

الإيثيل من الرتبة الثانية.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

(ب) قانون الرتبة الثانية $\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$ **بدلالة الضغط**

مثاله : تفكك الأستالدهيد حرارياً

مثال (٥)

بالاعتماد على المعلومات الواردة في الجدول التالي برهن أن تفكك مركب الأستالدهيد حرارياً في الطور الغازي عند درجة حرارة (518 °C) تفاعل من الرتبة الثانية.

Time/ min.	0	42	73	105	190
Pressure mmHg	363	397	417	437	477

الحل

عند مناقشة تفكك مركب الأستالدهيد حرارياً توصلنا الى قانون حساب ثابت سرعة التفاعل (k) من الرتبة الثانية بدلالة الضغط كما يلي :

$$k = \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{P_t - P_0}{P_0 (2P_0 - P_t)} \right)$$

حيث :

P_0 : الضغط في بداية التفاعل أي عند (t = 0)

P_t : الضغط الكلي (للمتفاعلات والنواتج) عند زمن (t).

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ولكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية نحسب قيمة k عند أزمنة

$$k = \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} \right)$$

وبعمل الجدول اللازم للحسابات :

$(P_o = 363 \text{ mmHg})$				
$(2P_o = 2 \times 363 = 726 \text{ mmHg})$				
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
$\left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} \right)$	2.85×10^{-4}	4.81×10^{-4}	7.05×10^{-4}	12.6×10^{-4}
$\left(\frac{1}{t} \right)$	0.0238	0.0137	0.0095	0.0053
$k = \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{P_t - P_o}{P_o (2P_o - P_t)} \right)$	6.78×10^{-6}	6.59×10^{-6}	6.70×10^{-6}	6.68×10^{-6}

إن قيمة k الثابتة تقريباً تدل على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

مثال (٦)

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

وبما أن التفاعل (25 %) تام إذاً ([A] = 75 %) من التركيز الأصلي الذي هو (0.5 M) ويساوي :

$$[A] = \frac{75}{100} \times 0.5 = 0.375 \text{ M}$$

وبالتعويض عن [A] = 0.375 في المعادلة $\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \right)$:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{0.375} - \frac{1}{0.500} = k \times (25 \times 60)$$

$$\frac{0.500 - 0.375}{0.375 \times 0.500} = 1500 k$$

$$\frac{0.125}{0.1875} = 1500 k$$

$$k = \frac{0.125}{0.1875 \times 1500}$$

$$k = 4.44 \times 10^{-4} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

حساب فترة نصف العمر :

وحيث أن معادلة نصف العمر هي :

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

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0.500 \times 4.44 \times 10^{-4}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 4.504 \times 10^3 \text{ s}$$

حساب الزمن الذي يمضي حتى يتبقى (25 %) من المتفاعلات :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{0.125} - \frac{1}{0.500} = 4.44 \times 10^{-4} t$$

$$\frac{0.500 - 0.125}{0.125 \times 0.500} = 4.44 \times 10^{-4} t$$

$$\frac{0.375}{0.0625} = 4.44 \times 10^{-4} t$$

$$t = \frac{0.375}{0.0625 \times 4.44 \times 10^{-4}}$$

$$t = 1.35 \times 10^4 \text{ s}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن تطبيق الكسر العمري للتفاعل من أي رتبة بشرط أن تكون المتفاعلات لها نفس التركيزات الابتدائية . وعموماً ترتبط فترة نصف العمر (لتفاعل رتبته n) مع التركيز الابتدائي بالعلاقة التالية :

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

$$t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}}$$

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 $(\log a)$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(n - 1)$ والجزء المقطوع من المحور الصادي هو ثابت السرعة للتفاعل (k) .

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 :

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{\frac{k}{(a^{n-1})_1}}{\frac{k}{(a^{n-1})_2}}$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{\cancel{k}}{(a^{n-1})_1} \times \frac{(a^{n-1})_2}{\cancel{k}}$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{(a^{n-1})_2}{(a^{n-1})_1}$$

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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 :

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

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

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

ومنها يمكن حساب قيمة الرتبة n .

مثال (٧)

عندما تغير التركيز الابتدائي للمتفاعل A في التفاعل $A \rightarrow B$ ، من $(0.51 \text{ mol L}^{-1})$ الى $(1.03 \text{ mol L}^{-1})$ ، 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 .

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

المعطيات :

$$(a_1 = 0.51 \text{ mol/L}, a_2 = 1.03 \text{ mol/L}, (t_{0.5})_1 = 150 \text{ s}, (t_{0.5})_2 = 75 \text{ s})$$

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 :

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

$$\log \frac{150}{75} = (n - 1) \log \left(\frac{1.03}{0.5} \right)$$

$$\log 2 = (n - 1) \log 2.06$$

$$\frac{\log 2}{\log 2.06} = n - 1$$

$$0.959 + 1 = n$$

$$n = 1.959 \approx 2$$

ومن هنا فإن التفاعل ثنائي الرتبة ، وبالتالي يمكن حساب k من العلاقة

$$: \left(t_{1/2} = \frac{1}{k a} \right)$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

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

$$k = \frac{1}{150 \times 0.51}$$

$$k = 0.0131 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ويمكن حل المسألة كذلك عند التعويض بقيمة التركيز (1.03 mol/L)

الذي له نصف عمر (75 s) :

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

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

$$k = \frac{1}{75 \times 1.03}$$

$$k = 0.013 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٨)

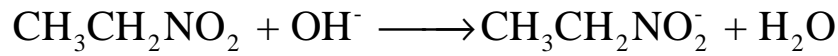
حصلنا على النتائج التالية لتفكك الأمونيا على سطح التنجستن الساخن.

Initial pressure /torr	65	105	150	185
Half life/s	290	460	670	820

احسب رتبة التفاعل.

تطبيقات إضافية على حسابات تفاعلات الرتبة الثانية**مثال (٩)**

في تفاعل النيتروإيثان مع القاعدة كما في التفاعل الكيميائي التالي :



فقد وجد أنه من الرتبة الثنائية وفيه ثابت السرعة عند الصفر المئوي هو $(39.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$ في محلول مكون من $(0.004 \text{ mol L}^{-1})$ من النيترو إيثان، و $(0.005 \text{ mol L}^{-1})$ من هيدروكسيد الصوديوم فكم الزمن اللازم لتفاعل (90%) من النيتروإيثان.

الحل

تركيز النيتروإيثان المتفاعل هو :

$$0.004 \times \frac{90}{100} = 0.0036 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإن الكمية غير المتفاعلة من النيتروإيثان :

$$0.004 - 0.0036 = 0.0004 \text{ mol/L}$$

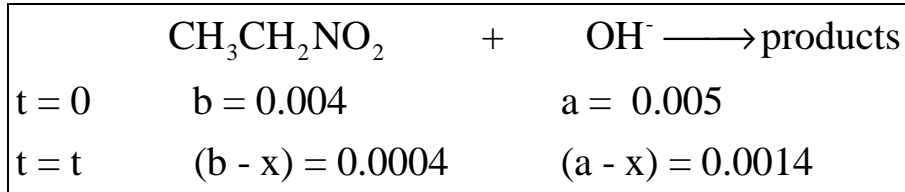
وتصبح كمية القاعدة غير المتفاعلة هي :

$$0.005 - 0.0036 = 0.0014 \text{ mol/L}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن توضيح ذلك كما يلي :



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 (١٠)

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

(ج) مرتبة صفرية بالنسبة لكليهما.

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) :

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

$$k = \frac{2.303}{(1 - 0)} \log \frac{a}{0.25a}$$

$$k = \frac{2.303}{1} \log \frac{1}{0.25}$$

$$k = 1.3865 \text{h}^{-1}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبتطبيق المعادلة مرة ثانية لحساب كمية المادة غير المتفاعلة من (A) في نهاية الساعة الثانية :

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

$$1.3865 = \frac{2.303}{2} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$\log \frac{a}{(a-x)} = 1.2041$$

$$\frac{a}{(a-x)} = 16.0$$

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)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

$$k = \frac{1}{1} \left(\frac{1}{(0.25)} - \frac{1}{1} \right)$$

$$k = 3 \text{ L mol}^{-1}\text{h}^{-1}$$

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 :

(١٠١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$k t = a - (a - x)$$

$$k t = a - (a - 0.74a)$$

$$k \times 1 = 1 - (1 - 0.75)$$

$$k = 1 - 0.25$$

$$k = 0.75 \text{ mol /L}$$

وبإعادة تطبيق المعادلة ($k t = a - (a - x)$) لإيجاد تركيز (A) غير

المتفاعل ($a - x$) في نهاية الساعة الثانية :

$$k t = a - (a - x)$$

$$0.75 \times 2 = 1 - (a - x)$$

$$(a - x) = -(0.75 \times 2) + 1$$

$$(a - x) = - 0.5 \text{ mol/L}$$

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 :

$$k t = a - (a - x)$$

$$0.75 \times t = 1 - 0$$

$$t = \frac{1}{0.75}$$

$$t = 1.33 \text{ h}$$

وهو الزمن اللازم لتفاعل المادة (A).

(١٠١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١١)

وجد أنه عند تحلل (HI) الى (H₂) و (I₂) عند درجة حرارة (781 K)، بأن فترة نصف العمر هي (135 min.) عندما يكون الضغط الابتدائي لـ (HI) هو (1 × 10⁴ N/m²)، وفترة نصف العمر هي (1.3.5 min) عندما يكون الضغط الابتدائي لـ (HI) مساوياً للضغط الجوي الإعتيادي.

(أ) بين أن التفاعل من الرتبة الثانية.

(ب) احسب ثابت السرعة (k) بوحدة (m³ mol⁻¹ s⁻¹).

الحل

(أ) لكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية فإننا نحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل للرتبة الثانية بدلال 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 × 10⁴ N/m²) وزمن نصف العمر (134 min) فإن ثابت سرعة التفاعل يحسب كما يلي :

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

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

$$k = \frac{1}{(135 \times 60 \text{ s}) \times (1 \times 10^4 \text{ N/m}^2)} = 1.234 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(١٠٣)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

عندما يكون الضغط (التركيز) مساوياً :

($P_{HI} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$) وزمن نصف العمر (13.5 min)

فإن ثابت سرعة التفاعل يحسب كما يلي :

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

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

$$k = \frac{1}{(13.5 \times 60 \text{ s}) \times (1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2)}$$

$$k = 1.218 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(ب) حساب ثابت سرعة التفاعل بوحدة ($\text{m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$) :

بفرض أن الغاز مثالي السلوك، وباستخدام قانون الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT$$

$$P = CRT$$

$$C = \frac{P}{RT}$$

$$C = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 781 \text{ K}}$$

$$C = \frac{1.01325 \times 10^5 \cancel{\text{N}} \text{ m}^{-2}}{8.314 \cancel{\text{J}} \cdot \text{m} \cancel{\text{K}}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 781 \cancel{\text{K}}}$$

$$C = 15.605 \text{ mol/m}^3$$

(١٠٣)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق معادلة الرتبة الثانية لحساب ثابت السرعة للتفاعل :

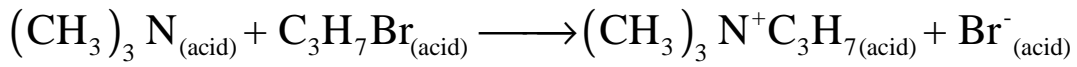
$$k = \frac{1}{t_{1/2}a}$$

$$k = \frac{1}{135 \times 60 \times 15.605}$$

$$k = 7.9 \times 10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

مثال (١٢)

إن التفاعل بين ثلاثي ميثيل أمين وبروموبروبان في محلول حامض الخليك تمثله المعادلة التالية :



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
$C = [A]_t = (a - x) \text{ mol/L}$	0.100	0.0888	0.0743	0.0633	0.0448

أثبت من خلال المعادلات أن التفاعل من الرتبة الثانية، واحسب ثابت سرعة التفاعل.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

بتطبيق قانون الرتبة الثانية في حالة تساوي التراكيز الابتدائية
 للمواد المتفاعلة : $(2A \longrightarrow \text{products})$

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

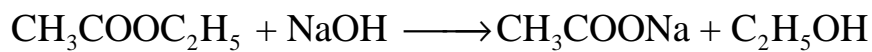
$$\Rightarrow k = \frac{a - (a-x)}{a t (a-x)}$$

$a = 0.100$				
Time , sec.	780	2040	3540	7200
$C = (a - x)$ mol/L	0.0888	0.0743	0.0633	0.0448
$k = \frac{a - (a-x)}{a t (a-x)}$	1.62×10^{-3}	1.70×10^{-3}	1.64×10^{-3}	1.71×10^{-3}

وبما أن القيم متقاربة جداً فإن التفاعل من الرتبة الثانية ، وثابت السرعة
 يمثل معدل القراءات أعلاه.

مثال (١٣)

إن النتائج التالية قد تم الحصول عليها لصوبنة خلات الإيثيل باستخدام
 تراكيز متساوية من الإستر والقاعدة :



(١٠٦)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

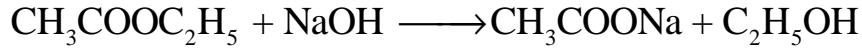
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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 :



فإن ١ مول من القاعدة (NaOH) تختفي مع كل مول من الإستر المتفاعل (CH₃COOC₂H₅) 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.

لذا فإن الإنخفاض في كمية الحامض المستخدم في أي زمن (t) يمثل القيمة (x). وإن تركيز الحامض في زمن صفر يمثل التركيز الابتدائي (a).

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right) : \text{ومعادلة الرتبة الثانية}$$

(١٠٦)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

حيث التركيز الابتدائي لخلات الإيثيل يكافئ 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 المكافئ 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:

$a = [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{NaOH}] = V_{t=0} = 47.65$			
time, min	4.89	10.07	23.66
$(a - x) = [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_t = [\text{NaOH}]_t = V_t (\text{HCl})$	38.92	32.62	22.58
$x = a - (a - x)$	8.73	15.03	25.07
$k = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$	9.63×10^{-4}	9.60×10^{-4}	9.85×10^{-4}

وبما أن قيمة ثابت السرعة ثابتة تقريباً فإن التفاعل من الرتبة.

مثال (١٤)

مادتان (A) و (B) تتبع تفاعل ثنائي الرتبة. والجدول التالي يعطي تركيز المادة (A) بأزمنة 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

(١٠٨)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

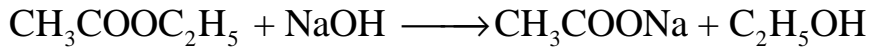
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

والتركيز الابتدائي لـ (B) هو (2.5 mol/L). احسب قيمة ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الثانية.

الحل : $k = (1.54 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

مثال (١٥)

إن عملية صوبنة خلات الإيثيل بوجود هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة (30 °C) هي :



فإذا كان التركيز الابتدائي للإستر (خلات الإيثيل) والقاعدة متساوياً (0.05 mol/L) وإن الإنخفاض في تركيز الإستر (x) قد تم دراسته في أزمنة مختلفة كما يلي :

time, min.	4	9	15	24	37	53	83
$x \times 10^3, \text{ mol/L}$	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44

احسب ثابت السرعة للتفاعل.

الحل : $(k = 1.08 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

(١٠٨)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

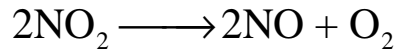
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (١٦)

أكتب معادلة السرعة لتفاعل، ($2A \longrightarrow \text{products}$) من الرتبة الثانية
ثم استنتج معادلة تعبر بها عن نصف زمن التفاعل ($t_{1/2}$).

مثال (١٧)

يتحطم ثاني أكسيد النيتروجين بتفاعل من الرتبة الثانية :



ويبلغ ثابت السرعة ($k = 2.00 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)، فإذا كان
تركيز NO_2 في بداية التفاعل (0.500 M)، فكم ثانية تلزم لكي ينقص
تركيز NO_2 الى (0.12 M)؟

الحل : $3.00 \times 10^8 \text{ s}$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٨)

يتفاعل اليود I_2 والهيدروجين (H_2) لإعطاء يوديد الهيدروجين (HI) .
ويتبع التفاعل قانون السرعة التالي :

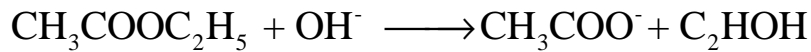
$$\text{rate} = k [H_2][I_2]$$

- وبلغت قيمة ثابت السرعة $(k = 2.0 \times 10^{-6} \text{ L. mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$
- (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 $t_{3/4}$ ؟

الحل : أ) $1.0 \times 10^6 \text{ s}$ (ب) $3.0 \times 10^6 \text{ s}$ (ج) $t_{3/4} = 3t_{1/2}$

مثال (١٩)

يحدث تفاعل تصبن خلاات الإيثيل بالصورة التالية :



- فإذا بلغ نصف زمن التفاعل $(t_{1/2} = 925 \text{ s})$ عند درجة حرارة (30°C) وتركيز من خلاات الإيثيل و OH^- مساوياً (0.100 M) .
- فما هو عدد الثواني اللازم لتفاعل (75%) من خلاات الإيثيل؟

(١١)

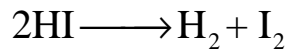
مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

الحل : 2780 s

مثال (٢٠)

إذا كان قانون سرعة التفاعل :



هو عبارة عن :

$$r = k [\text{HI}]^2$$

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 :

$$\frac{r'}{r} = \frac{k \left[\frac{1}{3} \right]^2}{k [1]^2}$$

$$\frac{r'}{r} = \frac{1}{9} = \frac{1}{9}$$

$$r' = \frac{1}{9} r$$

$$r = 9 r'$$

(١١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

تتغير سرعة التفاعل بنسبة 1 : 9 أي $r'/r = 1/9$ حيث (r') هي سرعة التفاعل عندما ينخفض التركيز.

مثال (٢١)

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)

الحل :

(أ) ثابت سرعة التفاعل : $k = 6.25 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

(ب) عمر النصف : $t_{1/2} = 160 \text{ min}$

(ج) الوقت اللازم لإتمام (20 %) من التفاعل $t = 400 \text{ min}$.

مثال (٢٢)

إذا مزج تركيزان متساويان من خلاات 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 الخلاات والهيدروكسيد بعد زمن قدره (10 min).

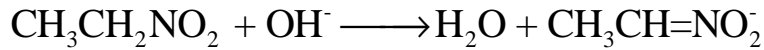
مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

الجواب : الإنخفاض في التركيز بعد عشر دقائق يساوي (40 %) من تركيز كل من الخلات والهيدروكسيد.

مثال (٢٣)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل بين مركب النيتروإيثان وهيدروكسيد الصوديوم :



يساوي ($k = 39.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) عند درجة الصفر المئوي، وكانت التراكيز الابتدائية لهما :

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2] = 0.004 \text{ M}, [\text{OH}^-] = 0.005 \text{ M}$$

فاحسب الزمن اللازم لتفاعل (90%) من مركب النيتروإيثان.

الحل : الزمن اللازم لتفاعل (90 %) من النيتروإيثان $t = 26.33 \text{ min.}$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٢٤)

في تفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم ويوديد الميثيل عند $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ كانت تركيزات المتفاعلات عند مختلف الأزمنة كالتالي بالوحدات المعروفة :

Time/min.	0.00	4.75	10.00	20.00	35.00	55.00	∞
[Na ₂ S ₂ O ₃]	a = 35.35	30.50	27.00	23.20	20.30	18.60	17.10
[CH ₃ I]	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 الابتدائية 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 [Na₂S₂O₃] و (b - x) هي

تركيز [CH₃I]. وبالتالي يمكن عمل الجدول التالي :

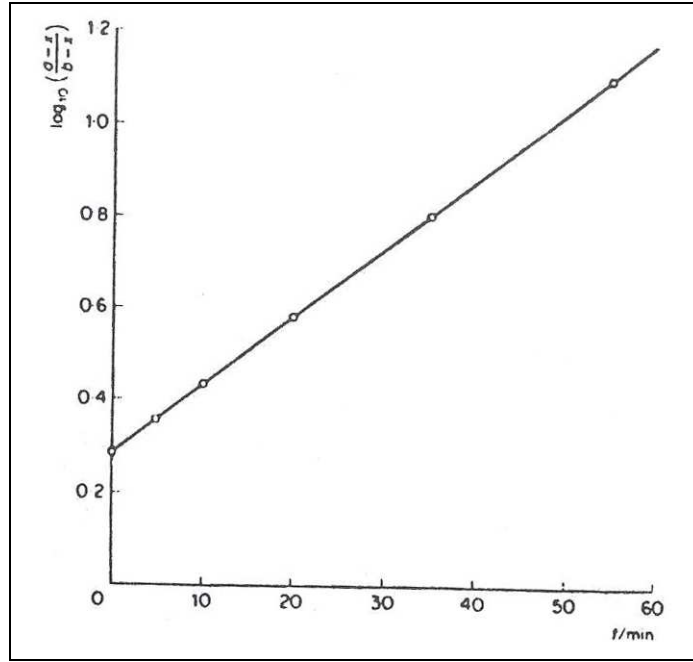
Time/min.	4.75	10.00	20.00	35.00	55.00
[Na ₂ S ₂ O ₃] = (a - x)	30.50	27.00	23.20	20.30	18.60
[CH ₃ I] = (b - x)	13.40	9.90	6.10	3.20	1.50
$\log \frac{(a-x)}{(b-x)}$	0.357	0.436	0.580	0.802	1.093

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

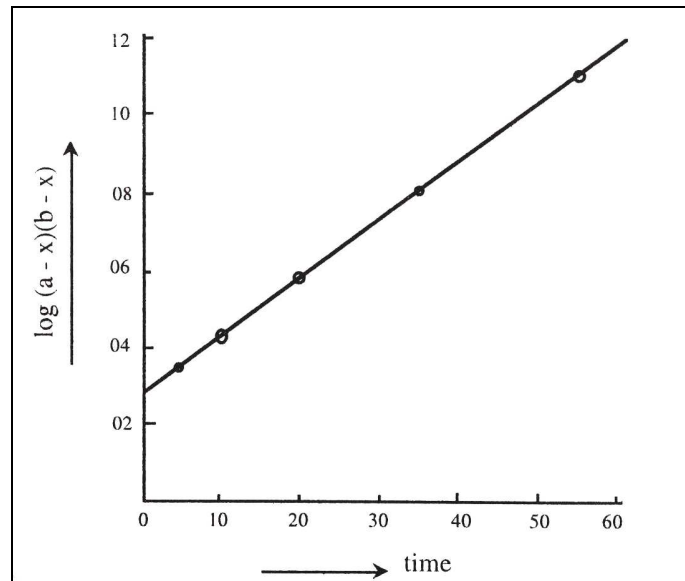
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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



العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع يوديد الميثيل



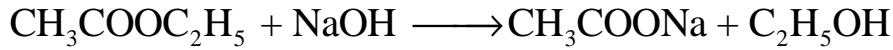
مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وبذلك يكون التفاعل ثنائي الرتبة.

مثال (٢٥)

في عملية تصبن خلات الإيثيل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم عند
: 30 °C



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
$x \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44

احسب قيمة k للتفاعل.

الحل

بما أن تركيز المتفاعلات متساو:

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{NaOH}] = a$$

وإذا كان التفاعل ثنائي الرتبة فإنه يمكن تطبيق المعادلة

$$\left(\frac{1}{(a-x)} \right) \text{ بتمثيل } \left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a} \right) \text{ على محور الصادات والزمن}$$

(١١٧)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

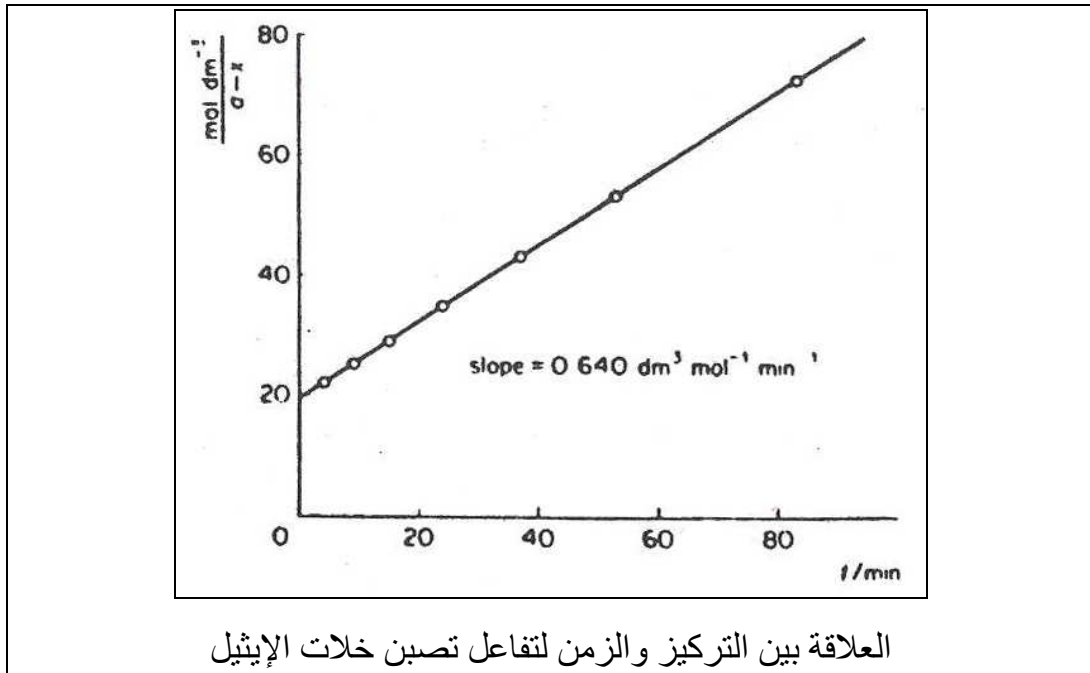
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

(t) على محور السينات، ونحصل على خط مستقيم ميله (k) ويقطع

محور الصادات عند النقطة $\left(\frac{1}{a}\right)$.

وبعمل الجدول اللازم :

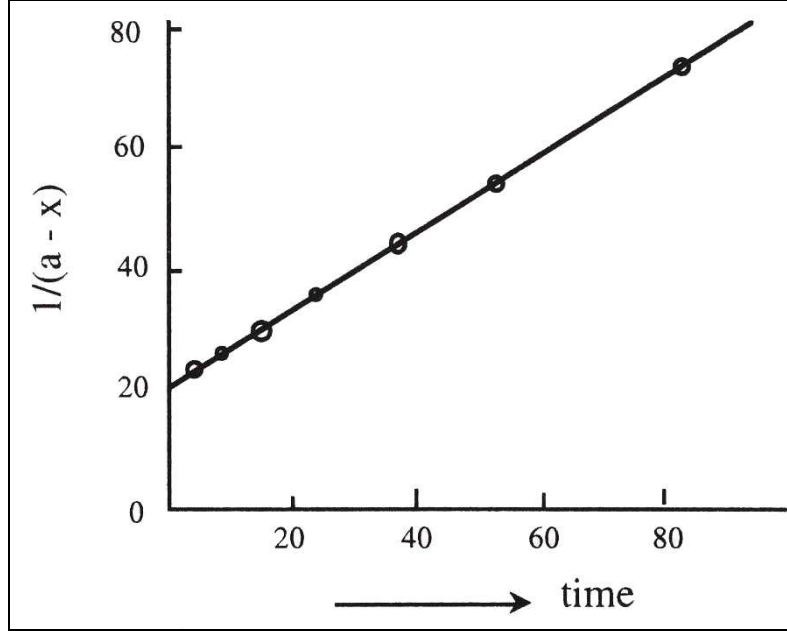
$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{NaOH}] = a = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$							
Time (min.)	4	9	15	24	37	53	83
$x \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44
(a - x)	0.044	0.0386	0.0337	0.0279	0.0228	0.0185	0.01356
$\frac{1}{(a - x)}$	22.73	25.91	29.67	35.84	43.86	54.05	73.75

وبرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ والزمن (t) كما هو موضح بالشكل :

(١١٧)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

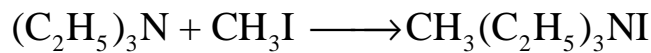


وحيث حصلنا على خط مستقيم فإن التفاعل يكون ثنائي الرتبة، وميله هو :

$$\text{Slope} = k = 0.640 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

مثال (٢٦)

في تفاعل بين ثلاثي إيثيل الأمين ويوديد الميثيل تكون رباعي الأمين :



وعند 20°C كانت التركيزات الابتدائية كالآتي :

$$[\text{amine}]_0 = [\text{CH}_3\text{I}]_0 = 0.224 \text{ mol dm}^{-3}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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.

مثال (٢٧)

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.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٨)

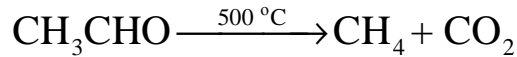
في تفاعل ثنائي الرتبة بين بروميد الأيزوبيوتيل وأيثوكسيد الصوديوم عند $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، كان التركيز الابتدائي للبروميد هو $0.0505\text{ mol dm}^{-3}$ والتركيز الابتدائي للأيثوكسيد هو $0.0762\text{ mol dm}^{-3}$ ، وكان النقص (x) في تركيز كل من المتفاعلين في مختلف الأزمنة كالتالي :

$10 \times \text{mol dm}^{-3}$	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.

مثال (٢٩)

يتفكك الأسيتالدهيد CH_3CHO عند $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ معطياً غازي الميثان وثنائي أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية :



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؟

(١٢١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

الحل : الرتبة الثانية.

مثال (٣٠)

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 ؟

الحل : $k = 5.75 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$

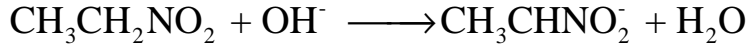
(١٢١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣١)

أجري التفاعل التالي :



في درجة حرارة (273 K) حيث كان التركيز الابتدائي لكلا المتفاعلين يساوي $(0.005 \text{ mol dm}^{-3})$. وقد وجد أن تركيز أيون الهيدروكسيد يتغير مع الزمن كما يلي :

Time(second)	5	10	15
[OH ⁻] mol dm ⁻³	2.60×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}

بين عن طريق الرسم البياني أن التفاعل من الرتبة الثانية وأوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل.

مثال (٣٢)

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 $(0.02 \text{ mol dm}^{-3})$.

Time (Sec.)	325	1295	1530	1975
المتفاعل %	31.4	64.9	68.8	73.7

احسب ثابت سرعة التفاعل للرتبة الثانية باستعمال طريقة التكامل.

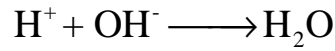
(١٢٣)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣٣)

ثابت معدل التفاعل :



يساوي $(k = 1.3 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

احسب فترة نصف العمر لهذا التفاعل إذا علمت أن :

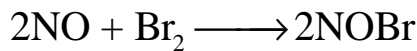
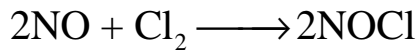
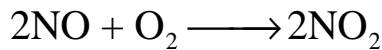
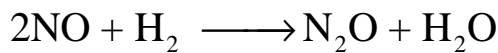
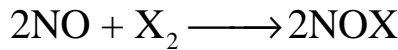
$$\text{أ) } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{ب) } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

(١٢٣)

الرتبة الثالثة (third order)**المعادلات التكاملية للتفاعلات ثلاثية الرتبة**

يعتبر هذا النوع من التفاعلات نادر الحدوث في الحالة الغازية لصعوبة اصطدام ثلاث جزيئات في نفس الوقت ويحدث بقلّة في حالة المحاليل (الطور السائل) مثل : أكسدة كبريتات الحديدوز في الماء، وتفاعل أيونات اليود مع أيونات الحديديك في المحلول المائي. ومن أمثلة الرتبة الثالثة في الطور الغازي تفاعلات أول أكسيد النيتروجين (أكسيد النيتريك) 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 :



حيث $\text{X} = \text{H}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2, \text{O}_2$

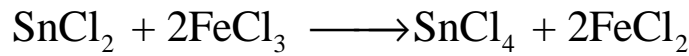
ويكون قانون سرعة التفاعل في كل حالة كما يلي :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

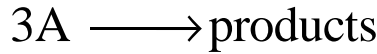
$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{X}_2]}{dt} = k [\text{NO}]^2 [\text{X}_2]$$

ومن الأمثلة أيضاً لتفاعل ثلاثي الرتبة التفاعل بين كلوريد الحديدك وكلوريد القصديروز في وسط مائي :



أولاً : تراكيز المواد المتفاعلة متساوية

وتعد هذه أبسط الحالات. وهي الحالة التي يكون حدوث النواتج فيها من مادة متفاعلة واحدة كما في التفاعل



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 :

$$\frac{dx}{(a - x)^3} = k dt$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبمكاملة العلاقة $\left(\frac{dx}{(a-x)^3} = k dt \right)$ بين $(t = 0 \longrightarrow t_x)$

(بين $(x = 0)$ عندما $(t = 0)$ و $(x = x)$ عندما $(t = t)$ كما يلي :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = k \int_0^t dt$$

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 :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt$$

أو

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt$$

والمعادلة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$ يمكن ، تؤول بعد توحيد المقامات

إلى :

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt$$

$$\frac{\cancel{2} (a^2 - (a-x)^2)}{\cancel{2} a^2 \times 2(a-x)^2} = kt$$

$$\frac{a^2 - (a^2 - 2ax + x^2)}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

$$\frac{\cancel{a}^2 - \cancel{a}^2 + 2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

$$\frac{2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

إن المعادلات : $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = kt \right)$ ، $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$ ،

تمثل المعادلات $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$ ، $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$

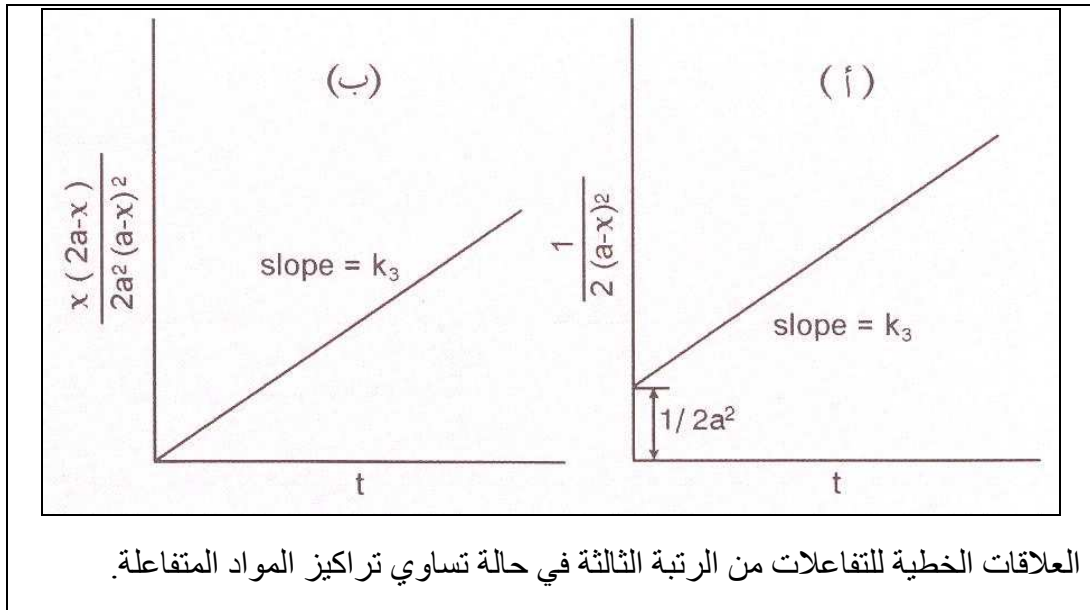
التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة، وهي تمثل صوراً مختلفة لمعادلة واحدة .

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

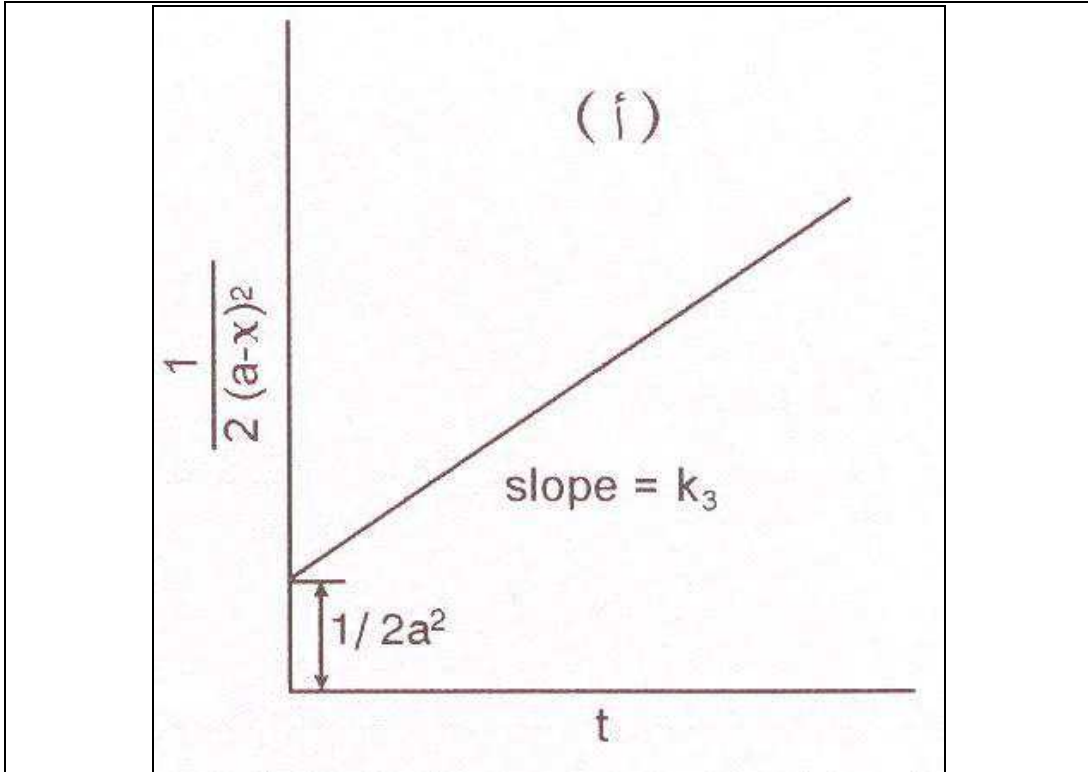
الصادات و (t) على محور السينات.



العلاقات الخطية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



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.

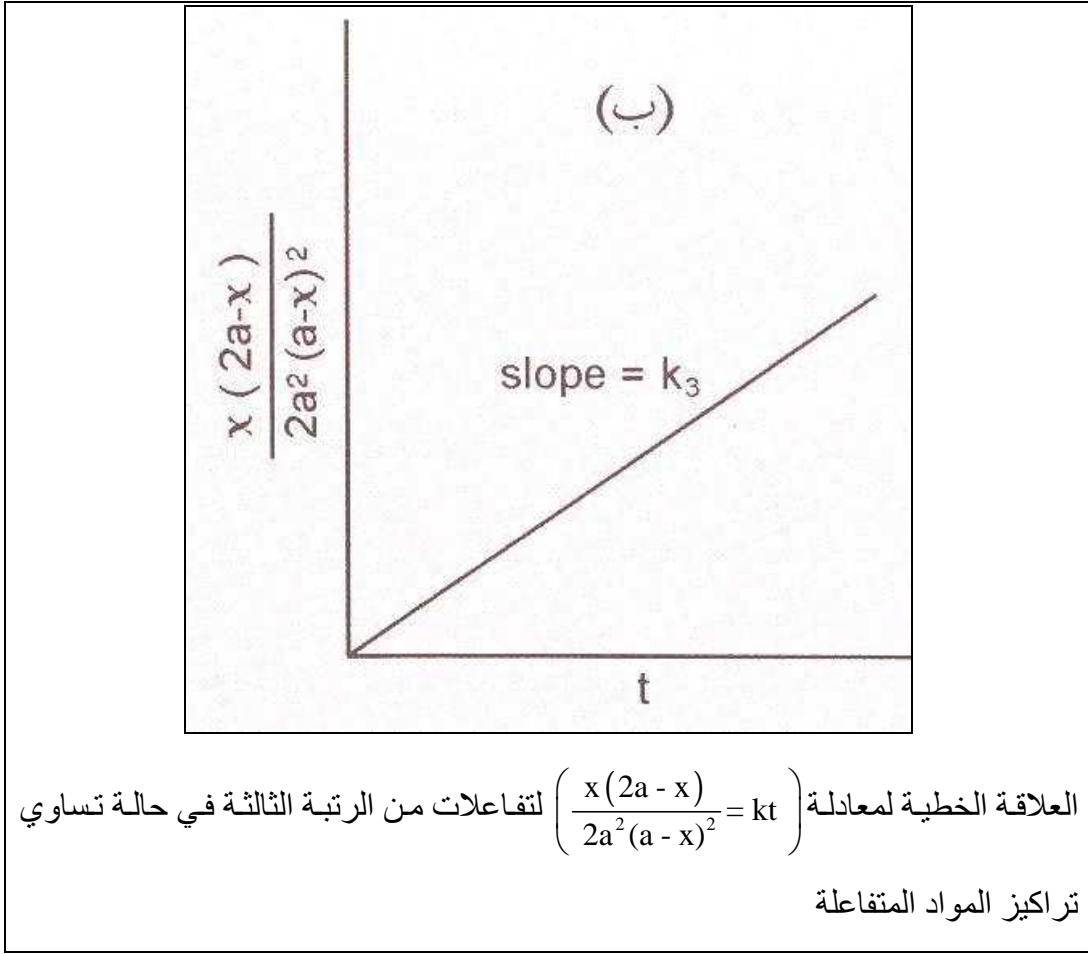
ورسم المعادلة $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt\right)$ بتمثيل $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}\right)$ على محور

الصادات والزمن (t) على محور السينات فتعطي خطاً مستقيماً يمر

بنقطة الأصل ميله يساوي (k) كما في الشكل :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



ويمكن حساب k وفقاً للعلاقة $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$ كما يلي :

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

ونلاحظ من العلاقة $\left(k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \right)$ أو العلاقة

أن وحدات الثابت k هي مربع مقلوب التركيز $\left(k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right)$

مضروباً في مقلوب الزمن: $(\text{concentration})^{-2} (\text{time})^{-1}$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة**إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي**

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 التراكيز من المعادلة

$$\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right) \text{ أو } \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$$

عن: $(x = a/2)$ عندما $(t = t_{1/2})$ لنحصل على $\left(t_{1/2} = \frac{3}{2a^2k} \right)$

الإثبات :

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt$$

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

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

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{\left(\frac{2a^2}{4} \right)} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{4}{2a^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{3}{2a^2} \right) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

ويمكن حساب ثابت السرعة k لهذه الحالة إما ب :

(١) التعويض عن القراءات التجريبية في العلاقة

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \text{ ، أو العلاقة } k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \text{ لنحصل على}$$

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 بتمثيلعلى محور الصادات و $\left(\frac{1}{2a^2} \right)$ على محور السينات

فنحصل على خط مستقيم ميله يمثل k

ويمكن كذلك الحصول على قيمة k برسم العلاقة $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$ 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 :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2ka^2}$$

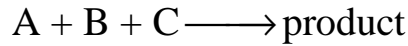
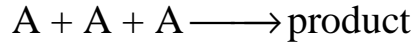
$$\Rightarrow k = \frac{3}{2t_{\frac{1}{2}}a^2}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

**طريقة تكامل أخرى لتفاعلات الرتبة الثالثة ذات المتفاعلات
المتساوية التركيز باستخدام تراكيز المتفاعلات**

بفرض تفاعل ثلاثة جزيئات من مادة واحدة أو ثلاثة جزيئات من ثلاثة مواد مختلفة ولكنها بنفس التركيز الابتدائي، ونمثلها بالمعادلات التالية :



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 :

$$- \frac{d[A]}{[A]^3} = k dt$$

$$- \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^3} = k \int_{t=0}^t dt$$

$$- \int_{A_0}^A [A]^{-3} d[A] = k \int_{t=0}^t dt$$

$$- \left[\frac{1}{-2[A]^2} \right]_{[A]_0}^{[A]} = k [t]_0^t \Rightarrow \frac{1}{2} \left[\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] = k t$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

أو :

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] = k t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t$$

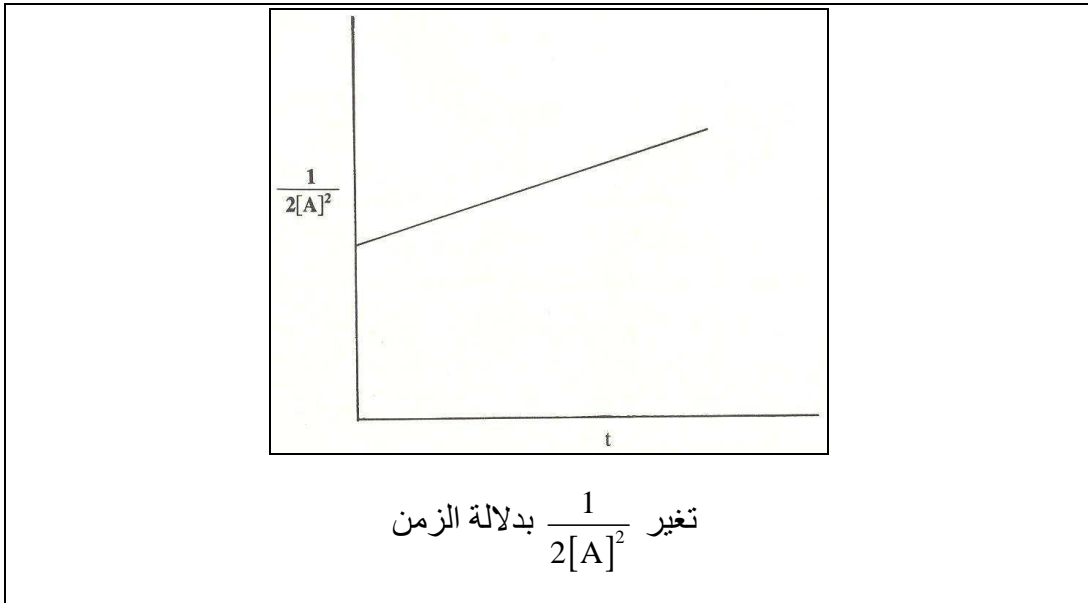
وبترتيب المعادلة $\left(\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t \right)$ لتأخذ معادلة خط مستقيم

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) وتقاطعته $\left(\frac{1}{2[A]_0^2} \right)$ كما في الشكل



فترة نصف العمر Half-life period

بالتعويض عن $[A]$ بـ $\left(\frac{[A]_0}{2}\right)$ في معادلة الرتبة الثالثة :

$$\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t$$

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

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

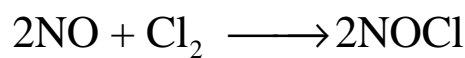
$$\frac{4}{2[A]_0^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{4-1}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{3}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 k [A]_0^2}$$

مثال (١)

وجد عملياً أن التفاعل التالي :



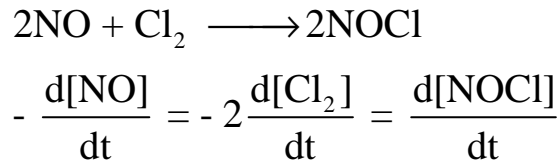
مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

يتبع معدل يتناسب مع $[NO]^2[Cl]$. كيف يمكن التعبير عن معدل اختفاء المواد الداخلة في التفاعل $-\frac{d[NO]}{dt}$, $-\frac{d[Cl_2]}{dt}$ ، أو بظهور الناتج $\frac{d[NOCl]}{dt}$

الحل

من المعادلة الموزونة : $(2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl)$ يمكن أن نكتب الآتي :



وبما أن المعدل يتناسب مع $[NO]^2[Cl]$ إذاً فالتفاعل من الرتبة الثالثة. 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

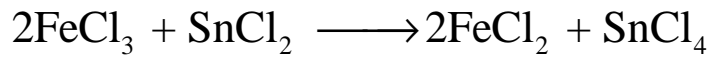
$$k_{NO} = 2k_{Cl_2} = k_{NOCl} \text{ : كالاتي}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٢)

يتفاعل كلوريد الحديدك (FeCl_3) مع كلوريد القصديروز (SnCl_2) طبقاً للمعادلة الكيميائية التالية :



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
$[\text{FeCl}_2] / \text{M}$	0	0.01434	0.02664	0.03612	0.04102	0.05058

(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 :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \text{ أو } k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

$$\cdot \left(k = \frac{1}{t} \left[\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right] \right)$$

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:

a = 0.0625 M					
$\frac{1}{2a^2} = \frac{1}{2(0.0625)^2} = 128$					
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	2.319×10^{-3}	1.286×10^{-3}	6.959×10^{-4}	4.614×10^{-4}	1.421×10^{-4}
2(a - x) ²	4.638×10^{-3}	2.572×10^{-3}	1.392×10^{-3}	9.228×10^{-4}	2.842×10^{-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 ($k = 86.13 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$)					

(١٤٠)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة**إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي**

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 :

$$a = 0.0625 \text{ M}$$

$$\frac{1}{a^2} = \frac{1}{(0.0625)^2} = 256$$

Time/min.	1	3	7	11	40
$[\text{FeCl}_2] / \text{M} = x$	0.01434	0.02664	0.03612	0.04102	0.05058
$(a - x)$	0.04816	0.03586	0.02638	0.02148	0.01192
$(a - x)^2$	2.319×10^{-3}	1.286×10^{-3}	6.959×10^{-4}	4.614×10^{-4}	1.421×10^{-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 ($k = 86.13 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

(ب) لحساب عمر نصف التفاعل نستخدم العلاقة :

(١٤٠)

(١٤١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 k a^2}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 \times 86.13 \times (0.0625)^2}$$

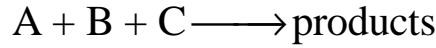
$$t_{\frac{1}{2}} = 4.46 \text{ min.}$$

(١٤١)

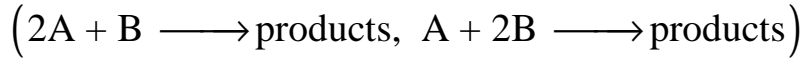
الحالة الثانية

**أ) عندما يكون تركيز المادة (A) مساو لتركيز المادة (B) ويختلف
عن تركيز المادة (C) حيث $a = b \neq c$**

وتمثله المعادلة التالية :



أو



وتكون الصورة التفاضلية لقانون سرعة التفاعل هي :

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

$$\because a = b$$

$$\Rightarrow (a - x) = (b - x)$$

$$\Rightarrow (a - x)(b - x) = (a - x)^2$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x) = k(a - x)^2(c - x)$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(c - x)$$

$$: \left(\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(c - x) \right) \text{ بتنظيم المعادلة الأخيرة}$$

$$\therefore \frac{dx}{(a - x)^2(c - x)} = kdt$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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:

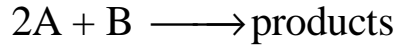
$$\frac{1}{(c-a)^2} \left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \left(\frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right) \right] = kt$$

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

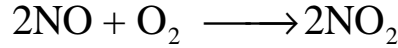
التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تركيز مادتين من المواد المتفاعلة.

ب) تفاعل بين جزيئين من نفس النوع وجزئي ثالث يختلف.

الذي تمثله المعادلة الرمزية التالية :



وخير مثال على هذا النوع من التفاعلات هو تفاعل أكسيد النيتروجين والأكسجين لتكوين ثاني أكسيد النيتروجين :



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.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبتنظيم المعادلة : $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - 2x)^2(b - x) \right)$ تصبح :

$$\frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = kdt$$

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 نحصل على :

والتي تؤول الى :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$\frac{1}{(2b - a)^2} \left[\frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left(\frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right] = kt$$

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

$\left(\frac{1}{(2b - a)^2} \left[\frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left(\frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right] \right)$ على محور الصادات

والزمن (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم يمر من نقطة

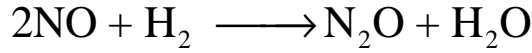
الأصل وميله يساوي (k) .

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

مثال توضيحي :

التفاعل التالي من الرتبة الثالثة :



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 :

$$k = \frac{1}{t(2b - a)^2} \left[\frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left(\frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right]$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t(2b - a)^2} \left[\frac{2b - a}{a} + \frac{2b}{4b - a} \right]$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

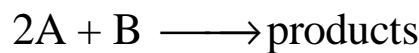
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

حيث يمكن قياس سرعة التفاعل (k) من الضغوط الابتدائية المختلفة لأوكسيد 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}
1.76×10^{-9}	270	4.16×10^4	1.45×10^4
1.6×10^{-9}	204	5.32×10^4	2×10^4
-	89	5.26×10^4	4.72×10^4
-	227	4.26×10^4	1.89×10^4
-	264	2.7×10^4	2.38×10^4
-	92	4.95×10^4	4.87×10^4
-	100	5.32×10^4	3.95×10^4
-	152	4.12×10^4	3.05×10^4

ويمكن إجراء التكامل بصورة أخرى كالتالي :

المعادلة الرمزية :



مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

تأخذ المعادلة التفاضلية الشكل :

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

وبتكامل هذه المعادلة نحصل على :

$$\left(\frac{2}{2[B]_0 - [A]_0}\right) \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right) + \frac{2}{(2[B]_0 - [A]_0)^2} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} = kt$$

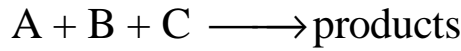
$$\Rightarrow \frac{1}{(2[B]_0 - [A]_0)} \left[\frac{2(2[B]_0 - [A]_0)}{[A]_0 [A]} + \ln \left(\frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} \right) \right] = kt$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ثالثاً : إذا كانت تراكيز المواد المتفاعلة مختلفة **$a \neq b \neq c$ حيث $[A] = a, [B] = b, [C] = c$**

ويمكن أن تمثله المعادلة الرمزية التالية :



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 الابتدائية 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

$$\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k [A] [B] [C] \right) \text{ يمكن أن يختزل الى :}$$

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

وبتنظيم المعادلة التفاضلية $\left(\frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x)(c - x) \right)$ نحصل

على :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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

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

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 :

$$\left(\frac{1}{(c-a)^2} \left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \left(\frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right) \right] = kt \right)$$

$$\frac{1}{(a-b)(c-a)} \ln \left(\frac{a-x}{a} \right) + \frac{1}{(a-b)(b-c)} \ln \left(\frac{b-x}{b} \right) + \frac{1}{(c-a)(b-c)} \ln \left(\frac{c-x}{c} \right) = kt$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وهذه المعادلة هي المعادلة التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة

اختلاف تراكيز المواد المتفاعلة

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات عامة على تفاعلات الرتبة الأولى والثانية والثالثة

مثال (١)

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] × 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 :

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

$$\Rightarrow \frac{1}{a - x} = k t + \frac{1}{a}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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) .

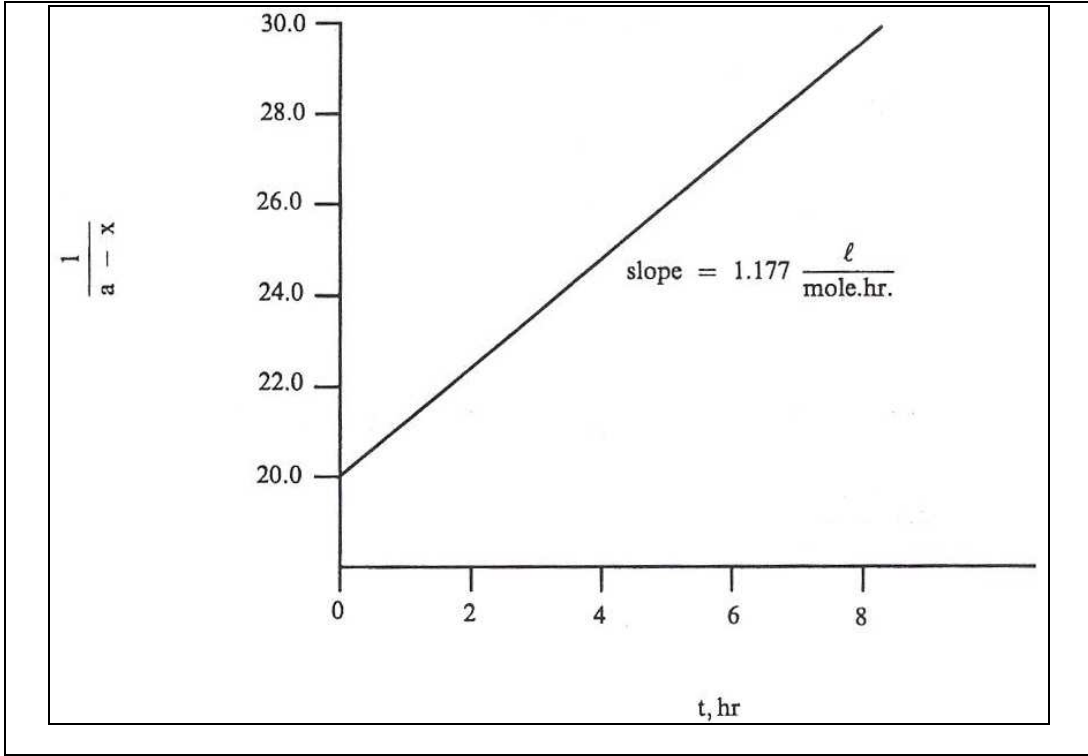
وبعمل الجدول اللازم نحصل على :

$\frac{1}{a}$	$\left(\frac{1}{a-x}\right)$	$[A]=(a-x)$ 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 :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي



وبما أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم فإن التفاعل من الرتبة الثانية.
ولحساب ثابت سرعة التفاعل فإن الميل من الشكل :

$$\text{slope} = k = 1.177 \text{ L. mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\text{slope} = k = 3.27 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢)

الجدول التالي يعطي مدى تفكك فينيل أثيل إيثر في درجة (389 °C) في أزمان مختلفة ولضغط ابتدائي قدره (51 torr).

% decompose (تحلل)	20	30	40	50
Time, s	264	424	609	820

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 الابتدائي (a) غير معلوم، فسنفرضه بأنه يساوي

(a = 1)، وبالتالي فإن قيمة. وتكون نسب النسب المئوية للتحلل تعبر

$$\text{عن (x). وتصبح العلاقة } \log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t$$

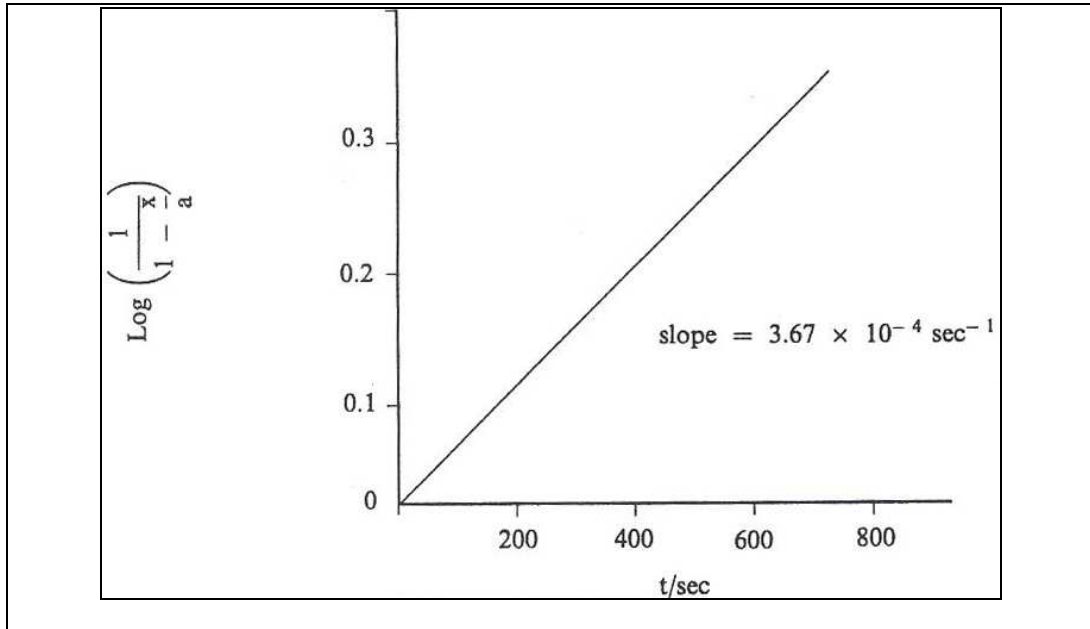
مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \left(\frac{k}{2.303}\right)t$$

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
$\log\left(\frac{a}{a-x}\right)$	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

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$\text{slope} = 3.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{slope} = \frac{k}{2.303}$$

$$k = \text{slope} \times 2.303$$

$$k = 3.67 \times 10^{-4} \times 2.303$$

$$k = 8.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٣)

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) الابتدائي فإن التفاعل هو من تفاعلات الرتبة الأولى.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٤)

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.

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 :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{3.52}{1.92} = \left(\frac{100}{50}\right)^{n-1}$$

$$1.833 = (2)^{n-1}$$

$$\log 1.83 = (n - 1)\log 2$$

$$n - 1 = \frac{\log 1.83}{\log 2}$$

$$n = \frac{\log 1.83}{\log 2} + 1$$

$$n = 1.872 \approx 2$$

وبالتالي فالتفاعل من الرتبة الثانية. ولمزيد من التأكد نأخذ قيمتي ضغط
ونصفي عمر آخرين :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{1.92}{1} = \left(\frac{200}{100}\right)^{n-1}$$

$$1.92 = (2)^{n-1}$$

$$\log 1.92 = (n - 1) \log 2$$

$$n - 1 = \frac{\log 1.92}{\log 2}$$

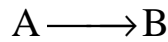
$$n = \frac{\log 1.92}{\log 2} + 1$$

$$n = 1.94 \approx 2$$

وهذا يؤكد أن التفاعل من الرتبة الثانية.

مثال (٥)

في التفاعل البسيط التالي :



فعندما يتغير تركيز (A) من (0.502) الى (1.007) مول/لتر فإن فترة نصف العمر تتغير من (51) الى (26) ثانية عند درجة حرارة (26 °C)، فما رتبة التفاعل، وما قيمة ثابت السرعة.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الحل :التفاعل من الرتبة الثانية، وقيمة ثابت سرعة التفاعل $k = 0.039 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ **مثال (٦)**

إن تحلل مركب معين عند درجة حرارة (57.4) أعطى النتائج التالية :

زمن نصف التحلل، ثانية	4280	885	174
التركيز الابتدائي 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.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

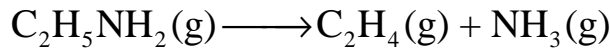
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

التركيز الابتدائي Initial Concentration mol/cm ³	0.50	1.10	2.48
زمن نصف التحلل، ثانية	4280	885	174
$k_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}}$	1.62×10^{-4}	7.83×10^{-4}	39.8×10^{-4}
$k_2 = \frac{1}{a t_{1/2}}$	4.67×10^{-4}	10.27×10^{-4}	23.17×10^{-4}
$k_3 = \frac{3}{2a^2 t_{1/2}}$	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}

وبما أن قيمة ثابت سرعة التفاعل ثابتة في الرتبة الثالثة، فإذا التفاعل من الرتبة الثالثة ويساوي ($k = 1.4 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

مثال (٧)

يتحلل الإيثيل أمين في عملية غير عكسية لتكوين الأمونيا والإيثيلين كما في المعادلة التالية :



فإذا علمت أن الضغط الابتدائي ($a = P_0$) يساوي (55 mmHg).
ودرجة الحرارة (500 °C). وقد تم الحصول على النتائج التالية :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

Time, min	1	2	4	8	10	20	30	40
x = ΔP, mmHg	5	9	17	29	34	47	52	53.5

احسب رتبة التفاعل وثابت السرعة باستخدام المعادلات.

الحل

$P_0 = 55 \text{ mmHg}$								
Time, min	1	2	4	8	10	20	30	40
x = ΔP, mmHg	5	9	17	29	34	47	52	53.5
(a - x) = (P ₀ - ΔP), mmHg	50	46	38	26	21	8	3	1.5
الرتبة الأولى :	9.53	8.95	9.24	9.37	9.62	9.63	9.70	9.01
$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_0}{P_0 - \Delta P} \right)$	×	×	×	×	×	×	×	×
	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²
الرتبة الثانية :	1.82	1.78	2.03	2.54	2.94	5.34	10.51	16.21
$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right) = \frac{1}{t} \left(\frac{\Delta P}{P_0(P_0 - \Delta P)} \right)$	×	×	×	×	×	×	×	×
	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
الرتبة الثالثة	0.35	0.36	0.45	0.72	0.97	3.82	18.5	55.5
$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(P_0 - \Delta P)^2} - \frac{1}{P_0^2} \right)$	×	×	×	×	×	×	×	×
	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴

مما سبق يتضح أن قيم (k_1) تكاد تكون متقاربة جداً لذا فإن التفاعل من

الرتبة الأولى، وأن متوسط قيمة ثابت السرعة هو :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$k_1 = \frac{(9.53 + 8.95 + 9.24 + 9.37 + 9.62 + 9.63 + 9.70 + 9.01) \times 10^{-2}}{8}$$

$$k_1 = 9.38 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

مثال (٨)

النتائج التالية تم الحصول عليها من تحلل (17 %) من السكر في
 (0.099 N) من محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl) في
 (308 °C):

$[C_{12}H_{22}O_{11}]_{t=0} = [A]_0 = a = 0.099 \text{ N}$						
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 للسكر وما قيمة ثابت السرعة؟

الحل

$[C_{12}H_{22}O_{11}]_{t=0} = [A]_0 = a = 0.099 \text{ N}$						
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
$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) \text{ min}^{-1}$	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

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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 (٩)

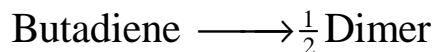
عند درجة حرارة (326°C) فإن عملية ازدواج الصيغة (**dimerization**) للبيوتادايين تحدث بشكل غير متجانس في الطور الغازي. والجدول التالي يبين العلاقة بين الزمن (t) والضغط الكلي (P).

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 :



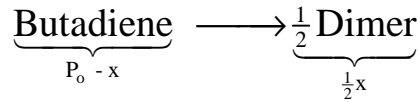
مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

والضغوط الجزئية للبيوتادايين (P_B) والدايمر (P_D) مجموعها يمثل
الضغط الكلي (P):

$$P = P_B + P_D$$

وإذا كان الضغط الابتدائي للبيوتادايين هو (P_0) فإن الضغط بعد زمن
: (t)



$$P_B = P_0 - x$$

$$P_D = \frac{1}{2}x$$

$$P = P_B + P_D$$

$$P = (P_0 - x) + \frac{1}{2}x$$

$$P = P_0 - x + \frac{1}{2}x$$

$$P = P_0 - \frac{1}{2}x$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}x = P_0 - P$$

$$x = 2(P_0 - P)$$

$$x = 2P_0 - 2P$$

وبالتالي فإن ضغط (P_B) والذي يمثل ($a - x$) يمكن أن يحسب كما
يلي :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$P_B = P_o - y$$

$$P_B = P_o - (2P_o - 2P)$$

$$P_B = P_o - 2P_o + 2P$$

$$P_B = 2P - P_o = (a - x)$$

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.

$(P_o)_{t=0} = 632 \text{ mmHg}$					
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

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

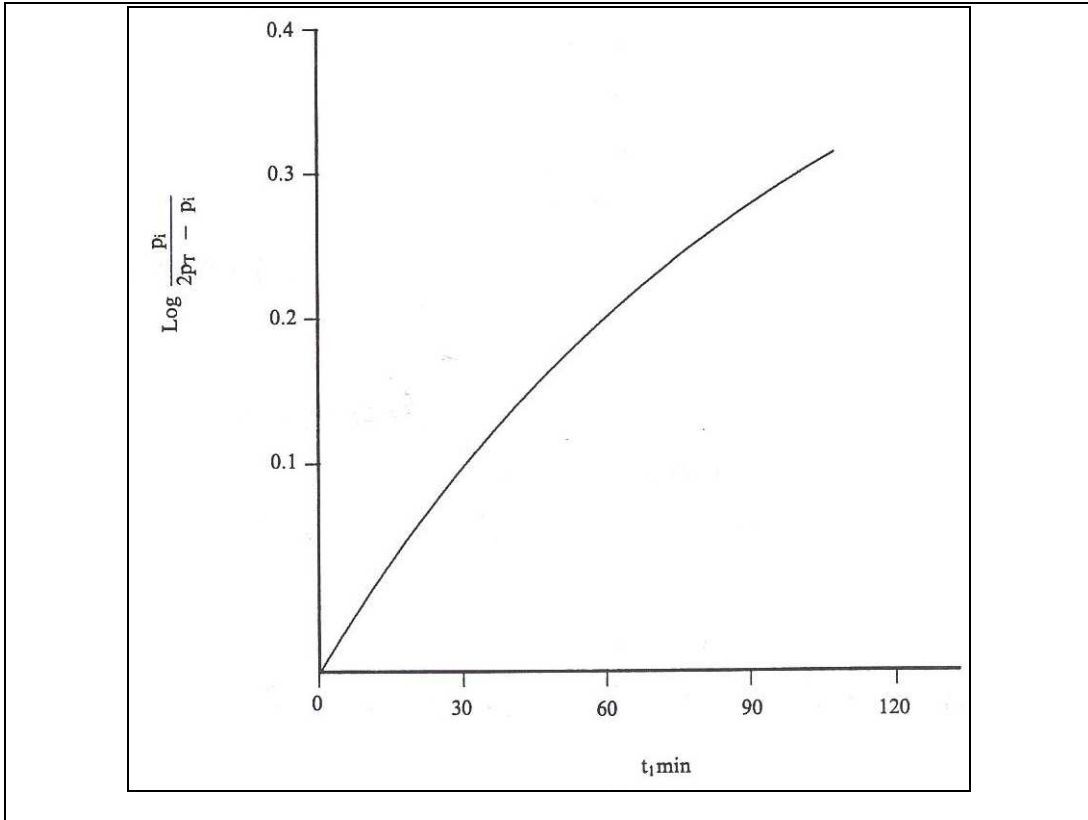
نلاحظ أن قيم ثابت سرعة التفاعل غير متساوية أو متقاربة وبالتالي فإن التفاعل لا يمكن أن يكون من تفاعلات الرتبة الأولى.

ثانياً : طريقة الرسم البياني للعلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_0}{2P - P_0} \right) \right)$ والتي

يمكن تحويلها الى : $\left(\log \left(\frac{P_0}{2P - P_0} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t \right)$ والتي يمكن تمثيلها

برسم $\log \left(\frac{P_0}{2P - P_0} \right)$ مقابل (t) فنحصل إذا كان التفاعل من الرتبة

الأولى على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل ميله $\left(\frac{k}{2.303} \right)$.



مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبما أن العلاقة غير خطية فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى.

والآن نفرض أن التفاعل من الرتبة الثانية التي لها العلاقة :

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right) \text{ وحيث أن } (x = 2P_0 - 2P) \text{ و } (a - x = 2P - P) \text{ و } (a = P_0)$$

تؤول المعادلة $k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right)$ الى :

$$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$$

وبحساب قيم (k) عند أزمنة مختلفة :

$(P_0)_{t=0} = 632 \text{ mmHg}$					
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
$2P_0 - 2P$		150.2	267.8	335.8	378.8
$2P - P_0$		481.8	364.2	296.2	253.2
$\left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$		0.3117	0.7353	1.1337	1.4960
$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$		2.37 × 10^{-5}	2.35 × 10^{-5}	2.31 × 10^{-5}	2.30 × 10^{-5}

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ومن حساب قيمة (k) عملياً يظهر تقارب القيم جداً عند أزمنة مختلفة، مما يعني أن التفاعل من الرتبة الثانية. ومعدل ثابت سرعة التفاعل هو :

$$k = \frac{(2.37 + 2.35 + 2.31 + 2.30) \times 10^{-5}}{4}$$

$$k = 2.332 \times 10^{-5} \text{ mmHg}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.332 \times 10^{-5}}{\left(\frac{1 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg atm}^{-1}} \right) \times (101325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1}) (1 \text{ min} \times 60 \text{ s min}^{-1})}$$

$$k = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ويمكن رسم العلاقة $k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$ بيانياً بعد تحويلها لتصبح على

الصورة :

$$\left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right) = (k P_0) t$$

وهي تمثل معادلة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل، ميله يساوي $(\text{slope} = k P_0)$.

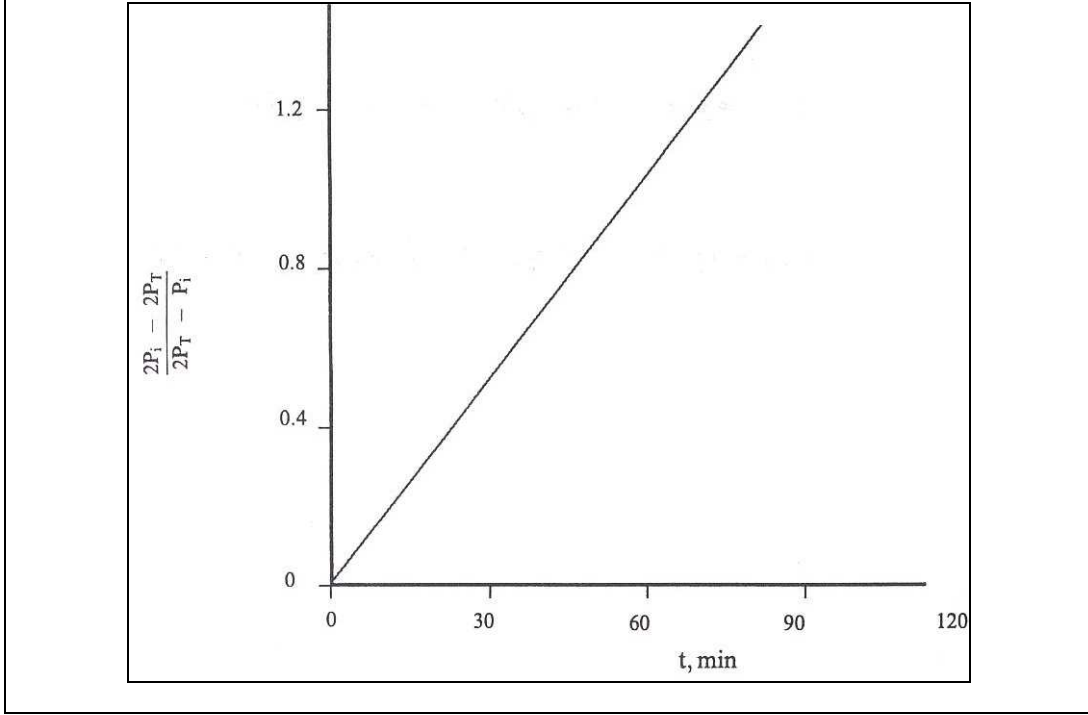
وبتمثيل $\left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$ على محور الصادات، مقابل (t) على محور

السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي

$$(\text{slope} = k P_0 = k \text{ (632)})$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



ومن الشكل يظهر أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل، مما يثبت أن التفاعل حقاً من الرتبة الثانية. وميل الخط من هذا المستقيم :

$$\text{slope} = 0.014 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{slope} = k P_0$$

$$k = \frac{\text{slope}}{P_0}$$

$$k = \frac{0.014 \text{ min}^{-1}}{632 \text{ mmHg}}$$

$$k = 2.215 \times 10^{-5} \text{ mmHg}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبتحويل وحدة التركيز (وحدة الضغط mm Hg) الى (N/m²) والزمن بالثانية نتبع ما يلي :

$$k = \frac{2.215 \times 10^{-5}}{\left(\frac{1 \text{ mmHg}}{760(\text{mmHg/atm})} \right) \times (101325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1}) (60 \text{ s})}$$

$$k = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

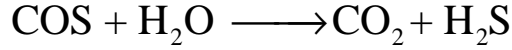
تفاعلات الرتبة الظاهرية Pseudo Order Reactions

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 .

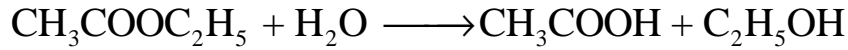
كما هو الحال في تحلل كبريتيد الكربونيل (Carbonyl Sulfide) :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

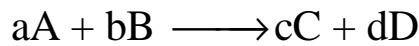
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



وتميو الإستر :



ومن الواضح أن كلاً من هذين التفاعلين يتكون من متفاعلين أحدهما الماء وهذا يعني أن هذين التفاعلين ثنائيي الجزيئية لكن وجود الماء 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 :

ورمزنا لكبريتيد الكربونيل بالرمز **A** وللماء بالرمز **B** فإن :

أي أن :

$$-\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x)$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وحيث أن تركيز الماء يعتبر ثابتاً فإن $b = (b - x)$ 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 $\left(-\frac{dx}{(a - x)} = k_2 b dt \right)$:

$$-\frac{dx}{(a - x)} = k_2 b dt$$

$$-\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a - x)} = k_2 b \int_{t=0}^t dt$$

أي أن :

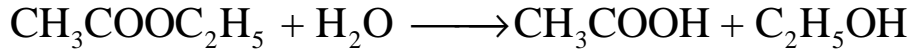
$$k = k_2 b = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)}$$

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 :



حيث يستخدم الماء كمادة متفاعلة وكمذيب في الوقت نفسه. ويبدو أن قانون سرعة هذا التفاعل كما يلي :

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$$

فلو افترضنا أن التفاعل بدأ بتركيز 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 الانخفاض يعتبر قليلاً جداً بالنسبة للتركيز الابتدائي للماء، لذا فإنه يمكن اعتبار تركيز الماء ثابتاً تقريباً خلال التفاعل، ويمكن ضم قيمته مع الثابت (k) أي أن:

$$K = k' [\text{H}_2\text{O}]$$

وبتعويض ذلك في المعادلة

$$\left(-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] \right) \text{ فإنها تتحول الى :}$$

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k' [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ويعتبر هذا التفاعل طبقاً للمعادلة

$$\left(- \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k' [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \right)$$

الرغم من أنه يبدو كأنه من الرتبة الثانية وفقاً للمعادلة

$$\left(- \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] \right)$$

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.

$$\left(- \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] \right)$$

فيسمى بـ الثابت (k) في المعادلة

ويعتبر هذا التفاعل طبقاً للمعادلة

سرعة التفاعل الظاهري (k') على التركيز المولاري للماء أي أن :

$$k = \frac{k'}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ويتضح من ذلك أن وحدات ثابت سرعة التفاعل الحقيقي هي نفس

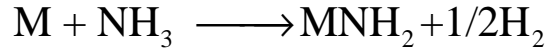
وحدات ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الثانية.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال توضيحي

تفاعل عنصر قلوي (M) مع النشادر السائل وهو من الرتبة الأولى :



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 :

$$\text{rate} = k'[M][NH_3]$$

ونظراً لأن قيمة $[NH_3]$ ثابتة لذا نجد أن $k'[NH_3]$ يكون ثابتاً ويرمز له بالثابت k وتكتب المعادلة السابقة بالصيغة :

$$\text{rate} = k[M]$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل**إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي**

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 الإمتصاص الضوئي للمحلول عقب ذوبان عنصر البوتاسيوم في سائل النشادر، واستخدمت

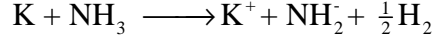
معادلة السرعة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]} \right)$ لتعيين ثابت السرعة k لتفاعلات

الرتبة الأولى اعتماداً على قياسات الإمتصاص وشدته.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

جدول : تغير التركيز المولاري للبيوتاسيوم مع الزمن أثناء التفاعل



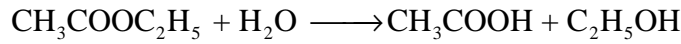
ثابت السرعة $\left(k = \frac{2.303}{t} (\log [K]_0 - \log [K]) \right)$ h^{-1}	لوغاريتم التركيز المولاري	التركيز المولاري	شدة اللون	الزمن		
				الزمن بعد جمع الدقائق والساعة h	دقيقة	ساعة
-	- 2.947	$[K]_0 = 1.13 \times 10^{-3}$	1.702	0	0	0
5.59×10^{-2}	- 3.009	$[K] = 9.80 \times 10^{-4}$	1.476	2.55	33	2
5.55×10^{-2}	- 3.057	$[K] = 8.77 \times 10^{-4}$	1.322	4.57	34	4
5.35×10^{-2}	- 3.100	$[K] = 7.94 \times 10^{-4}$	1.196	6.6	36	6
5.55×10^{-2}	- 3.179	$[K] = 6.62 \times 10^{-4}$	0.996	9.63	38	9
5.62×10^{-2}	- 3.253	$[K] = 5.59 \times 10^{-4}$	0.841	12.52	31	12
5.66×10^{-2}	- 3.474	$[K] = 3.36 \times 10^{-4}$	0.506	21.35	26	21

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٠)

إذا علمت أن تميؤ خلات الإيثيل في محلول مائي من الرتبة الأولى بالنسبة للخلات :



وعند تغيير قاعدية المحلول (pH) يتغير ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى كما يلي :

$[\text{H}^+] \text{ mol dm}^{-3}$	0.001	0.01	0.1
$k / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	1.1	11	110

أ) احسب رتبة التفاعل بالنسبة لأيون الهيدروجين (H^+)
 ب) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل الحقيقي.

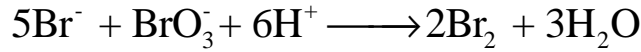
الحل

أ) رتبة التفاعل بالنسبة لأيون الهيدروجين هي الأولى

ب) ثابت سرعة التفاعل الحقيقي : $k_n = k_2 = 1.10 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

الرتب الأخرى : تفاعلات من الرتبة (n) nth 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 :

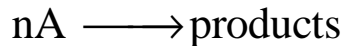


حيث سرعة التفاعل تساوي :

$$\text{Rate} = k [\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

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 ≠ 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 :



مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وأن (a) تمثل التركيز الابتدائي 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 $(t = 0 \rightarrow t_x)$

(إجراء التكامل لها بين $(x = 0)$ عندما $(t = 0)$ و $(x = x)$ عندما $(t = t)$ ، لتصبح :

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

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} = \int_0^t k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(n - 1)(a - x)^{n-1}} = kt + I$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وعند $(t = 0)$ و $(x = 0)$ تصبح قيمة ثابت التكامل (I) :

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

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 :

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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.

فترة نصف العمر (Half Life Method)

يعرف نصف العمر على أنه الزمن اللازم لاختفاء نصف الكمية (التركيز) الابتدائية 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.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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 الابتدائي مرفوعاً للأس $(n-1)$ على شرط أيضاً أن

$(n \neq 1)$.

وحيث يتناسب نصف العمر طردياً مع التركيز الابتدائي للمتفاعلات

مرفوعاً الى $(1-n)$:

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$t_{\frac{1}{2}} \propto a^{n-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = k \cdot a^{n-1}$$

وبأخذ اللوغاريتم العشري (أو الطبيعي) للطرفين نحصل على :

$$t_{\frac{1}{2}} = k \cdot a^{n-1}$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log k + (1 - n) a$$

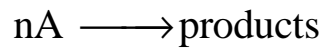
برسم العلاقة بين $\log t_{\frac{1}{2}}$ و $\log a$ نحصل على خط مستقيم ميله

(1 - n) وتكون رتبة التفاعل حسب الجدول التالي :

جدول (٢) : علاقة رتبة التفاعل مع الميل لعلاقة نصف العمر

الميل	رتبة التفاعل (n)
1	0
0	1
- 1	2
- 2	3

تتطبق طريقة نصف العمر على التفاعلات البسيطة من النوع :



مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

حيث تكون الرتبة عدداً صحيحاً.

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 $(t_{\frac{1}{2}})$ لجميع الرتب :

زمن نصف العمر $(t_{\frac{1}{2}})$	الرتبة
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}$	0
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$	1
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}$	2
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2ka^2}$	3

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن إيجاد رتبة التفاعل إذا علمنا قيم $t_{\frac{1}{2}}$ عند تركيزين ابتدائيين مختلفين بمعالجة العلاقة $(t_{\frac{1}{2}} \alpha a^{n-1})$ بحيث تصبح عند التركيز الابتدائي الأول a_1 مساوياً :

$$\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 \alpha \frac{1}{a_1^{n-1}}$$

وعند التركيز الثاني 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 :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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

أي أن رتبة التفاعل (n) تصبح :

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

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 :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) + \log \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) + \log(1) - \log [A]_0^{(n-1)}$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) - \log [A]_0^{(n-1)}$$

$$\Rightarrow \log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) - (n-1) \log [A]_0$$

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

$$\log t_{\frac{1}{2}} = -(n-1) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right)$$

$$\Rightarrow \log t_{\frac{1}{2}} = (1-n) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right)$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبرسم العلاقة $\log t_{\frac{1}{2}} = (1 - n) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right)$ 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 $[A]_{0(1)}$, $[A]_{0(2)}$ 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 $\left(t_{\frac{1}{2}(2)} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}} \right)$:

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}} \times \frac{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}}{(2^{(n-1)} - 1)}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{[A]_{0(2)}^{(n-1)}}{[A]_{0(1)}^{(n-1)}}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$\Rightarrow \frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين للعلاقة

$$\therefore \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1} \right)$$

$$\left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right) = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

$$\log \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right) = \log \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

$$\log \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right) = (n-1) \log \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)$$

$$(n-1) = \frac{\log \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right)}{\left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)}$$

$$\Rightarrow n = 1 + \frac{\log \left(t_{\frac{1}{2}(1)} / t_{\frac{1}{2}(2)} \right)}{\left([A]_{0(2)} / [A]_{0(1)} \right)}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وهذه الطريقة يمكن أن تعطي نتائج مموهة إذا كان التفاعل من مراتب ليست بسيطة أو إذا كانت هناك تعقيدات كالتثبيط بالنواتج مثلاً.

مثال (١١)

درس فاركاس (Farkas) عملية تحويل باراهيدروجين الى الأورثوهيدروجين في درجة حرارة (650 °C) وتحصل على القيم التالية لفترة نصف العمر :

الضغط الابتدائي (mmHg) P	50	100	200	400
فترة نصف العمر. min. (t _{1/2})	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

$$\log [A]_0 \text{ بدلالة } \left[\log t_{\frac{1}{2}} \right] \text{ وبرسم } \left[\log t_{\frac{1}{2}} = (1 - n) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) \right]:$$

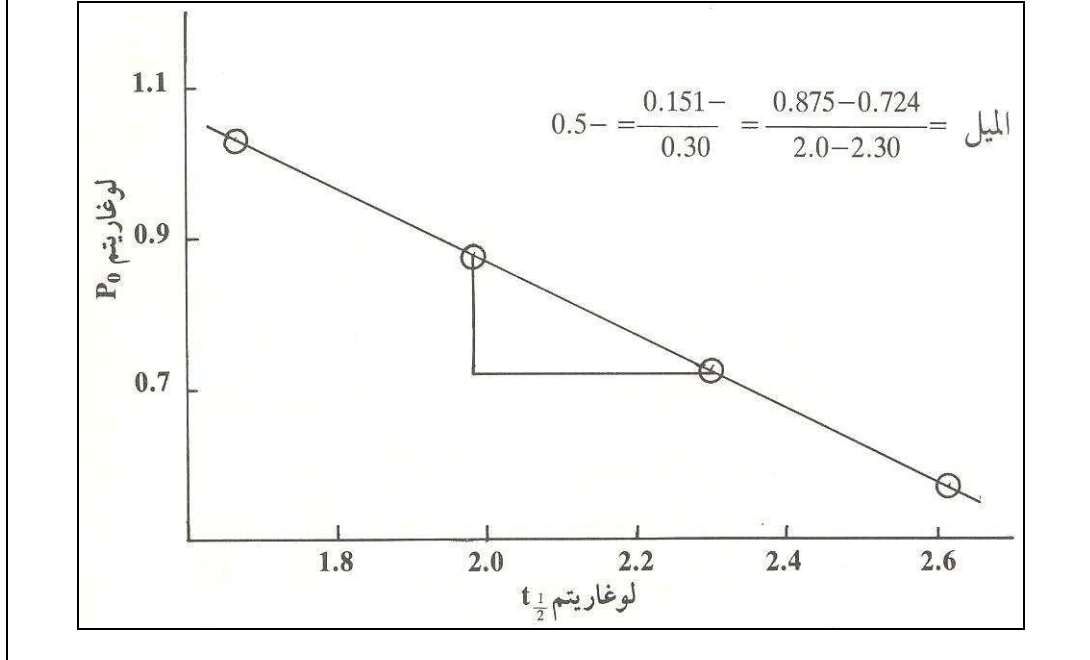
نحصل على خط مستقيم ميله (1 - n) وحيث أن الضغط الابتدائي يتناسب مع التركيز الابتدائي إذاً بأخذ اللوغاريتم نحصل على :

الضغط الابتدائي (mmHg) P	50	100	200	400
فترة نصف العمر. min. (t _{1/2})	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

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وبالرسم البياني نحصل على :



ومن الرسم فإن :

$$\text{slope} = -0.5$$

$$\therefore \text{slope} = 1 - n$$

$$n = 1 - \text{slope}$$

$$n = 1 - (-0.5) = 1.5$$

أي أن الرتبة هي 1.5

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (١٢)

لتفاعل من الرتبة الثانية تراكيز كل من المتفاعلات الابتدائية فيه يساوي (0.1 mol L^{-1}) وجد أنه يستغرق 30 min ليتفاعل 20% منه أوجد:

(أ) قيمة ثابت التفاعل (k)

(ب) نصف العمر ($t_{0.5}$)

(ج) الزمن اللازم لإتمام 20% من التفاعل عندما يكون التركيز الابتدائي للمتفاعلات يساوي 0.01 mol L^{-1}

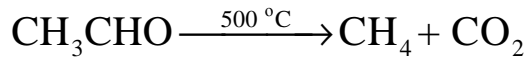
الحل :

$$(أ) k = 8.3 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1} \quad (ب) t_{0.5} = 120.5 \text{ min}$$

$$(ج) t = 300 \text{ min.}$$

مثال (١٣)

يتفكك الأسيتالدهيد CH_3CHO عند 500°C معطياً غازي الميثان وثنائي أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية :



ولقد وجد أن $(t_{1/2})$ وعمر ثلاثة أرباع $(t_{3/4})$ بوحدة الثانية يعتمد على

الضغط الابتدائي (P^0) بوحدة mmHg حسب الجدول التالي :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

(P°)	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.

الحل : الرتبة الثانية وقيمة $k = 6.69 \times 10^{-6} \text{ mmHg s}^{-1}$

ويخلص الجدول في آخر هذا الفصل قوانين سرعة التفاعل بشكليها التفاضلي والتكاملي (Differential and integration form) للتفاعلات من الرتب السابقة ورتب أخرى بالإضافة الى وحدات ثابت سرعة التفاعل.

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

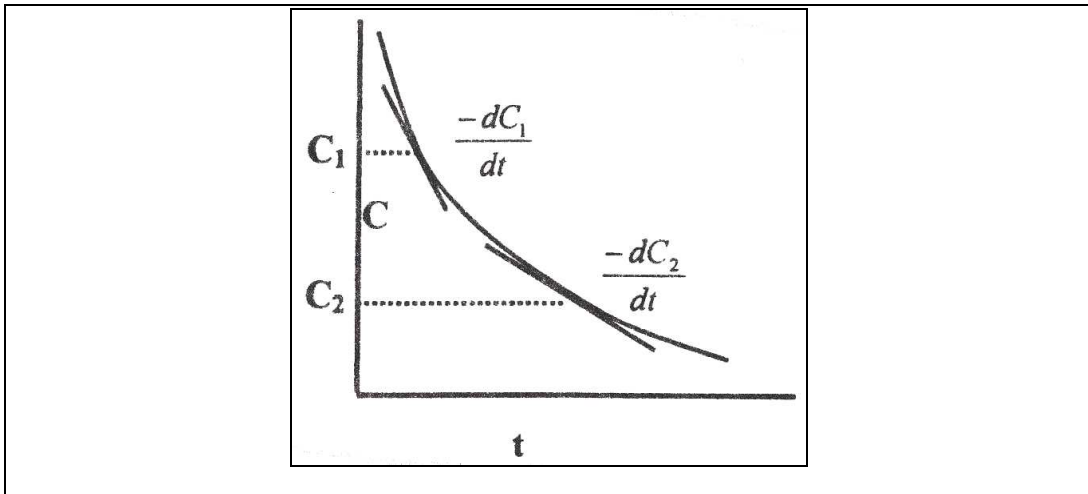
التعويض في معادلة الرتبة الثانية $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ أو $k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x}\right)$.

ويستدل من ثبوت قيم k على أن التفاعل من الرتبة الثانية، وهكذا

$$\text{للمرتبة الثالثة } k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

(٢) الطريقة التفاضلية The Differential Method

من الشكل التالي :



مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

$$-\frac{dC_1}{dt} = k C_1^n$$

$$-\frac{dC_2}{dt} = k C_2^n$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

$$\frac{\left(-\frac{dC_2}{dt}\right)}{\left(-\frac{dC_1}{dt}\right)} = \frac{k C_2^n}{k C_1^n}$$

$$\Rightarrow \frac{\left(-\frac{dC_2}{dt}\right)}{\left(-\frac{dC_1}{dt}\right)} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n$$

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.

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.

الرسم البياني	معادلة الرتبة	الرتبة	
	$\ln \frac{a}{(a-x)} = kt$	1	
	$(\ln (a-x) = -kt + \ln a)$		
	$\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$	2	
	$\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a} \right)$		a = b
	$\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \right)$		a ≠ b

(٢٠١)

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

	$\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$	a = b = c	3
	$\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$		
	$\left(\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt \right)$		
	$\left(\frac{1}{(c-a)^2} \left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \left(\frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right) \right] = kt \right)$	a = b ≠ c	
$\frac{1}{(a-b)(c-a)} \ln \left(\frac{a-x}{a} \right) + \frac{1}{(a-b)(b-c)} \ln \left(\frac{b-x}{b} \right) + \frac{1}{(c-a)(b-c)} \ln \left(\frac{c-x}{c} \right) = kt$		a ≠ b ≠ c	

(٢٠١)

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 $\left(t_{1/2} = \frac{1}{ka}\right)$ 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 $t_{1/2}$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}\right)$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}\right)$	$\left(t_{1/2} = \frac{1}{ka}\right)$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k}\right)$

ويمكن كتابة المعادلة العامة كما يلي :

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

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 :

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

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

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

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

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

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

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

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

طريقة العزل Isolation Method

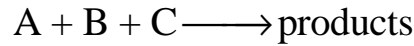
للتفاعلات متعددة الجزيئية قد يصعب استخدام الطرق السابقة لإيجاد رتبة التفاعل وكذلك حينما يكون إيجاد رتبة التفاعل بالنسبة للمتفاعلات كل على حدة مهماً لذا نلجأ الى استخدام تراكيز عالية من المتفاعلات عدا المادة المتفاعلة المراد دراستها وتسمى هذه الطريقة "طريقة

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

العزل". فإذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك باستعمال زيادة من تركيزه. وفي هذه 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 :



فإن سرعة التفاعل له :

$$\text{Rate} = k [A]^n [B]^m$$

فإذا استخدمنا تراكيز عالية من B (عشرة أضعاف تركيز A على الأقل) فإن سرعة التفاعل ستصبح :

$$\text{Rate} = k' [A]^n$$

حيث k' تساوي :

$$k' = k [B]^m$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

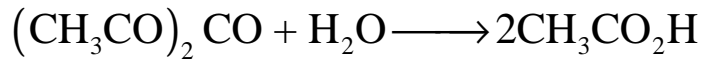
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

باستخدام إحدى الطرق الثلاث السابقة نوجد رتبة التفاعل (n) بالنسبة

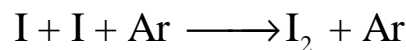
للمتفاعل A وقيمة الثابت k من العلاقة $k' = k[B]^m$:

$$\log k' = \log k - m \log [B]$$

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 :



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 I₂ بوجود كمية من غاز الأرجون :



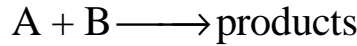
(٢٠٦)

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (١٤)

لو فرضنا التفاعل التالي :



وشكل قانون رتبة التفاعل :

$$\text{rate} = k[A]^n[B]^m$$

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 الابتدائي (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

(٢٠٦)

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

يتناسب تناسباً طردياً مع $[A]$ وهذا يعني أن أس $[A]$ في قانون الرتبة

هو 1.

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 :

$$\frac{0.2}{0.40} = \frac{k(0.1)^n(0.1)^m}{k(0.2)^n(0.1)^m}$$

$$0.5 = \frac{(0.1)^n}{(0.2)^n}$$

$$0.5 = \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^n$$

$$\log 0.5 = \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^n$$

$$\log 0.5 = n \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)$$

$$n = \frac{\log 0.5}{\log (0.1/0.2)} = 1$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل**إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي**

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 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 :

$$\frac{0.6}{2.40} = \frac{k(0.3)^n(0.1)^m}{k(0.3)^n(0.2)^m}$$

$$0.25 = \frac{(0.1)^m}{(0.2)^m}$$

$$0.25 = \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^m$$

$$\log 0.25 = \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^m$$

$$\log 0.25 = m \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)$$

$$m = \frac{\log 0.25}{\log(0.1/0.2)}$$

$$m = 2$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وبعد أن حددنا أسس حدود التركيز أصبح من الممكن كتابة القانون :

$$\text{rate} = k[A]^1[B]^2$$

إذا فالتفاعل من الرتبة الأولى في A، ومن الرتبة الثانية في B. ورتبة التفاعل الكلية هي :

$$n + m = 1 + 2 = 3$$

مثال (١٥)

درس التفاعل $A + B \rightarrow C$ بقياس معدلات ابتدائية لتركيزات ابتدائية مختلفة لكل من A و B والجدول التالي يبين قيم المعدلات الإبتدائية المقاسة :

[A]	[B]	(v)
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.

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.

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 الاعتبار تكون هذه الطريقة هي الأمثل لحساب سرعة التفاعل ورتبته وثابته.

• **طريقة التفاضل :**

وتتمتاز طريقة التفاضل بأنها مباشرة والمأخذ الوحيد على هذه الطريقة هو إيجاد المماس للمنحنى الناتج بشكل دقيق مما يؤثر على الناتج بشكل كبير ولكنها تتمتاز بإيجاد الرتبة الحقيقية n_t .

• **طريقة زمن نصف العمر :**

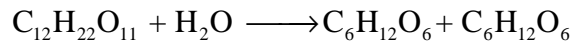
يعاب عليها حصر تطبيقاتها على التفاعلات البسيطة التي لا تحتوي على تفاعلات جانبية لذا فإن هذه الطريقة تستخدم فقط كطريقة مكملية للطريقتين السابقتين.

• **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.

مثال (١٦)

الجدول التالي يوضح بيانات عن تحويل سكر القصر (sucrose) الى جلوكوز (Glucose) وفركتوز (Fructose) :



الزمن (دقيقة)	0	7.20	18.00	27.00	∞
(α) زاوية الدوران	+ 24.04°	+ 21.40°	+ 17.73°	+ 15.00°	- 10.74°

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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 :

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

حيث $[A]_0$ هو التركيز الأصلي و $[A]$ التركيز عند زمن t وبتعويض

المعلومات السابقة بدلاً من $[A]_0$ و $[A]$ تعطي :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{(\infty_0 - \infty_\infty)}{(\infty_t - \infty_\infty)}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

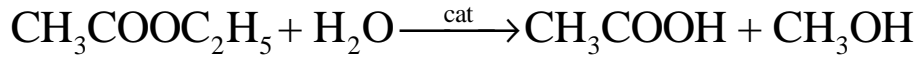
وبعمل الجدول اللازم :

$(\infty_{\infty} = -10.74^{\circ}, \infty_0 = +24.04^{\circ})$				
$(\infty_0 - \infty_{\infty}) = 24.04 - (-10.74) = 34.78$				
الزمن (دقيقة)	7.20	18.00	27.00	∞
زاوية الدوران (α)	+ 21.40°	+ 17.73°	+ 15.00°	- 10.74°
$(\infty_t - \infty_{\infty})$	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
 ($k = 0.011 \text{ min}^{-1}$) مما يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى.

مثال (١٧)

يتحلل الإستر في المحاليل المائية بصورة بطيئة جداً ويمكن قياس معدل
 التحلل بإضافة حفاز من الأحماض المعدنية :



من الواضح أن الماء موجود بكمية كبيرة، وبالتالي فإن مثل هذا التفاعل
 تفاعل كاذب، ويعتمد فقط على تركيز خلاص الميثيل وبتطبيق القانون :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{T_{\infty} - T_0}{T_{\infty} - T_t}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

حيث $(T_{\infty} - T_t)$ تمثل قيمة (x) كمية الإستر التي تحللت ، و $(T_{\infty} - T_0)$ تمثل (a) التركيز الابتدائي للإستر.

مثال (١٨)

وضع واحد مللتر من خلات الميثيل في دورق يحتوي (40 ml) من كلوريد الهيدروجين تركيزه (N/20) عند درجة حرارة (25 °C). 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

$$\text{Methyl acetate (a)} = T_{\infty} - T_0 = 47.15 - 24.36 = 22.79 \text{ ml}$$

$$\text{Methyl acetate (a - x)} = T_{\infty} - T_t = 47.15 - T_t$$

$$k = \frac{2.303}{1200} \log \frac{22.79}{(47.15 - 25.85)} = 5.635 \times 10^{-5}$$

$$k = \frac{2.303}{4500} \log \frac{22.79}{(47.15 - 29.32)} = 5.455 \times 10^{-5}$$

$$k = \frac{2.303}{7140} \log \frac{22.79}{(47.15 - 31.72)} = 5.463 \times 10^{-5}$$

مثال (١٩)

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 معادلاته الموزونة.
- (د) عندما يكون (Δt) 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.