

* التفاعل الجزيء لفوق السيم الهيدروجين (تفاعل من الرتبة الأولى)
 * الكيمياء الوكيفية هي فرع من فروع الكيمياء يدرس ميكانيكته ومعدن التفاعلات
 * تقسم التفاعلات الكيميائية إلى:

① جزيئية التفاعل

في عبارة عن مجموع الجزيئات لكل المواد المتشاركة في التفاعل الكيميائي
 [خطوة ونصف واحدة]



انواعها

• تفاعل احادي الجزيء:

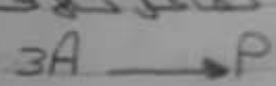
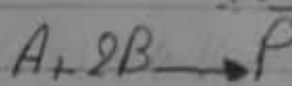
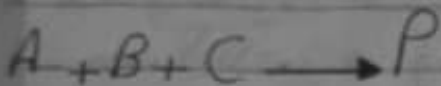
يمر في حد جزيء واحد من المتفاعلات، مثال



• تفاعل ثنائي الجزيء:



• تفاعل ثلاثي الجزيء:



② رتبة التفاعل:

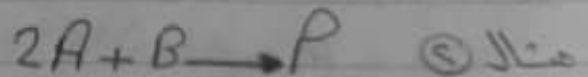
مجموع أسس قوى المتفاعلات التي يجب ان ترتفع



$$\frac{dx}{dt} \propto [A]^2$$

مثال ①

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^2$$



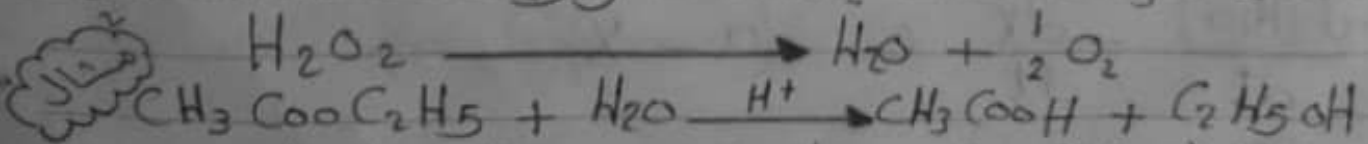
$$\frac{dx}{dt} \propto [A]^2 [B]$$

$$\frac{dx}{dt} = k [A]^2 + [B]$$

رتبة التفاعل $n = 1 + 2 = 3$

- تفاعل من الرتبة الأولى:

تفاعل سرعته معدله يعتمد على تركيز واحد فقط من المتفاعلات



تفاعل ثنائي الجزيء كاذب يتبع الرتبة الأولى.

[تفاعل كاذب]

$$\int \frac{dx}{a-x} = k \int dt$$

$$- \int \frac{dx}{a-x} = k \int dt$$

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

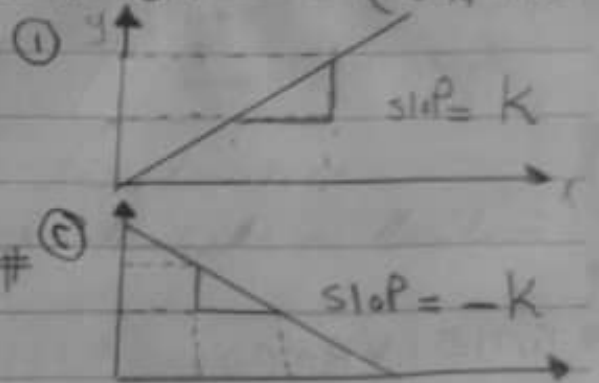
at Time zero $\therefore x=0$

$$- \ln(a-0) = k \cdot 0 + C \Rightarrow C = -\ln a$$

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

$$\Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \#$$

$y = mx$



$$\ln(a-x) = -kt + \ln a \quad \# \text{ (2)}$$

$$y = mx + C$$

* ~ * ~ * ~ * ~ *

فترة نصف العمر $t_{1/2}$

هو الزمن اللازم لنقص كمية الركيز الاضافي المتفاعلات الى النصف

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

$$\text{at Time } t_{1/2} \Rightarrow x = \frac{a}{2} \Rightarrow$$

$$\ln \frac{a}{(a - \frac{a}{2})} = k t_{1/2} \quad \text{تفسير} \quad \ln \frac{a}{\frac{a}{2}} = k t_{1/2}$$

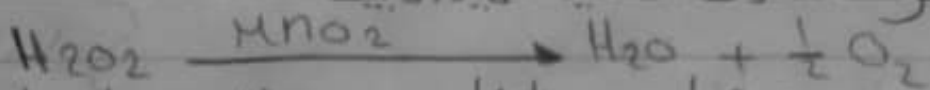
$$\frac{a}{2} = k t_{1/2} = \ln 2 \quad \therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \rightarrow 0.693$$

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{k} \quad t_{1/2} =$$

$$\therefore k \text{ unit} = \frac{1}{\text{Time}} = (\text{Time}^{-1})$$

5م عملى

* التفاعل العكس لفوق اكسيد الهيدروجين

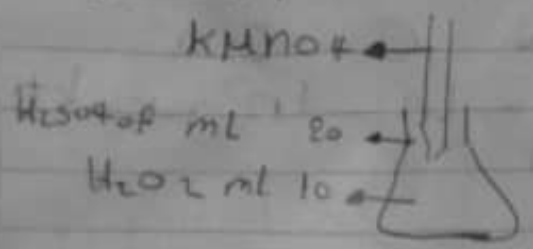


$$* \ln(a-x) = -kt + \ln a$$

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

(أ) التركيز الابتدائي

at time = 0



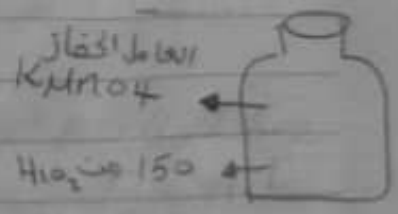
الوقت
المعيار

| No | V _{KMnO4} | V متوسط |
|----|--------------------|----------------------|
| V1 | 29 | |
| V2 | 28.5 | V _{متوسط} = |
| V3 | 28 | |

من عديم اللون ذلك اختفاء KMnO4
نغيرت تركيز H2O2 بجمع البرونجيات المستهلكة من السحابة.

| Time | V _{KMnO4} - (a-x) | ln(a-x) |
|------|----------------------------|---------|
| 4 | 24.2 | 3.18 |
| 9 | 23.8 | 3.16 |
| 13 | 23.2 | 3.14 |
| 18 | 22.1 | 3.09 |
| 27 | 21.1 | 3.05 |
| 37 | 20.5 | 3.02 |

* الخطوة التالية



- تفاعل من الرتبة الثالثية :-

هو التفاعل الذي معدله يعتمد على تركيز اثنين من المتفاعلات.



$$\frac{dx}{dt} = k [A][B][C]$$



الجزء الذي يتغير فيه التفاعل

هو سرعة التفاعل

- تفاعل من الرتبة الثالثة :-

هو التفاعل الذي معدله يعتمد على تركيز ثلاث من المتفاعلات [متلار]

- تفاعل من الرتبة الصفرية :-

هو التفاعل الذي معدله لا يعتمد على تركيز المتفاعلات.

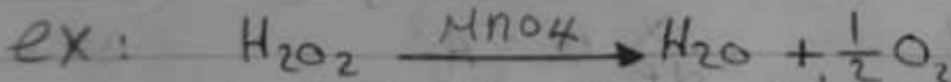
مثال تفاعل الايونات أو الأيونات المشحونة.

* معدل سرعة التفاعل :-

- معدل التغير في تركيز المتفاعلات أو النواتج مع الزمن.

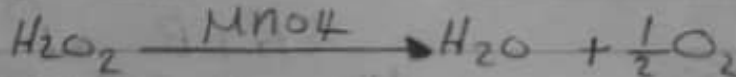
بالضبط للمتفاعلات :- معدل النقص في تركيز المتفاعلات مع الزمن.

للنواتج :- معدل الزيادة في تركيز المتفاعلات مع الزمن



هذا التفاعل رتبة اول الجزئية

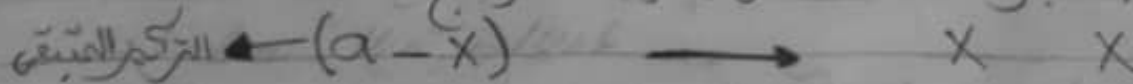
Let Time = 0



Let Time = t

بمقدار وقت محدد

نفرض X الجزء الذي تفاعل ويكون النواتج

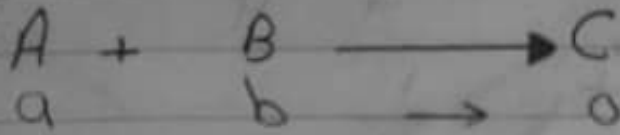


$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} \propto (a - x) \Rightarrow$$

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

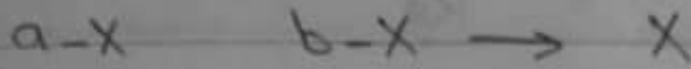
ثابت معدل التفاعل

تفاعل الرتبة الثانية :-



$$a \quad b \quad \longrightarrow \quad 0$$

عند الزمن يساوي صفر



عند الزمن يساوي t

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

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

نعرف ان $b = a$ التركيز متساوية

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

$$\int (a-x)^{-2} \Rightarrow \frac{(a-x)^{-2+1}}{-1 \times -1} \Rightarrow \frac{1}{a-x}$$

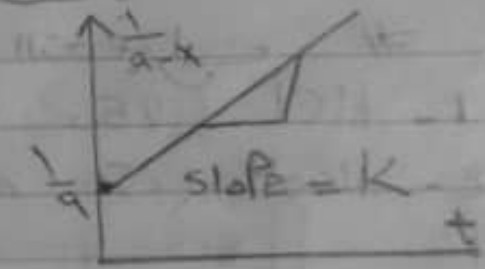
$$\frac{1}{a-x} = kt + C$$

نعرف ان عند $t=0 \Rightarrow x=0$

$$\therefore \frac{1}{a-0} = k \cdot 0 + C$$

$$C = \frac{1}{a} \quad \#$$

$$\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \quad \#$$

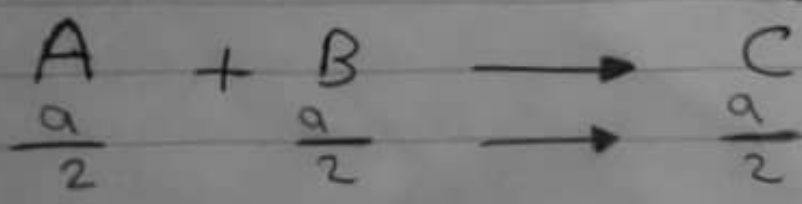


$$y = mx + C$$

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

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

فترة عمر النصف :-



$$\frac{a}{2} = x$$

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

نعوض في المعادلات

$$\frac{1}{a - \frac{a}{2}} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{a} \Rightarrow \frac{2}{a} - \frac{1}{a} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore \frac{1}{a} = kt_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}$$

ملاحظات $t_{\frac{1}{2}}$ فتوة بفرق المعرف

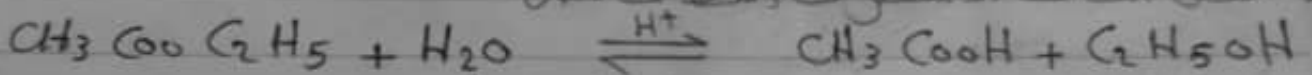
* تعتمد بشكل عكسي على التركيز الابتدائي

* ان قيمة k تعتمد على وحدات التركيز المستخدمة

* k وحدة قياس k unit

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka} \Rightarrow k = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}a} = \text{Time}^{-1} \cdot \text{Const}^{-1}$$

التحلل المائي للاستر في وسط حامضي



مقادير الجزيء - دهنه اولي كاذبا او وهن

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

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

stop watch

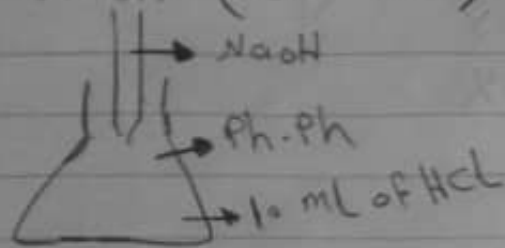
200 ml HCl

5 ml of ester

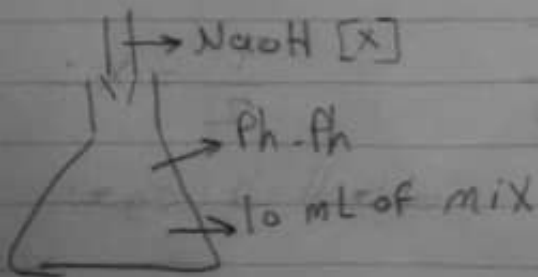


التجهيزات

- 1- HCl (250 ml / 0.1 N)
- 2- NaOH (250 ml / 0.1 N)



$$V_0 \cdot \text{NaOH} \equiv \text{HCl}$$

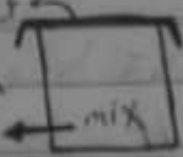


| Time | $V_{\text{NaOH}}(x)$ | $(a-x)$ | $\ln(a-x)$ |
|------|----------------------|---------|------------|
| — | — | — | — |
| — | — | — | — |

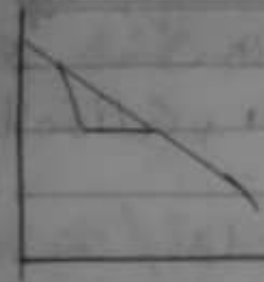
$\ln(a-x)$

نظام مثل الزجاج

10 ml of mix



لايجاد قيمة الاصل
تأخذ في كأس $\ln 2$



heating 20-80

slope = -k

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

مثال التفاعل الحراري الفوري بين $4PH_3$ يتحول الى فوسفورس P_4 و $6H_2$



هذه المعادلات أو التفاعلات من الرتبة الأولى، $t_{1/2} = 35$ s at $680^\circ C$

① احسب الزمن اللازم لتفكك 80% من الفوسفور PH_3

② احسب عدد الذرات المتبقية بعد 20.5 اذا بدأنا التجربة بـ 3.5×10^{13} من PH_3

القانون $\ln \frac{a}{a-x} = kt$ \rightarrow التركيز الاندوار

$$\therefore t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \therefore k = \frac{0.693}{35.0} = 1.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{100}{20} = 1.98 \times 10^{-2} \times t$$

$$t = \frac{1.6}{1.98 \times 10^{-2}} = 81.28 \text{ s}$$

③ التفاعل واحد - قيمة k ثابتة $35.0 = a$

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

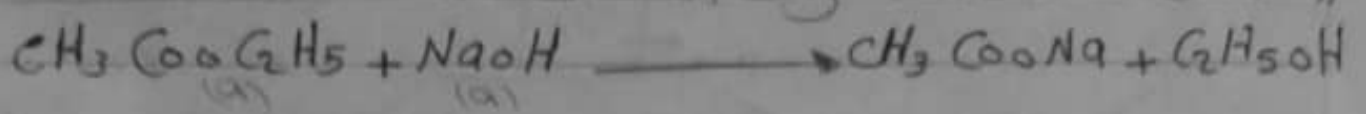
$$\ln \frac{3.5 \times 10^{13}}{(a-x)} = 1.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \times 20.5 \text{ s} = 0.405$$

$$\frac{3.5 \times 10^{13}}{(a-x)} = e^{0.405}$$

نحسب الـ \ln في الالة shift \ln

$$(a-x) = 2.3 \times 10^{11} \text{ atoms}$$

التحليل المائي للاستر في الماء



- 1) NaOH 0.1N / 250 ml
- 2) ester 0.1N / 100 ml
- 3) HCl 0.1N / 250 ml

1) أولاً نحدد التركيز الاسمي

تقدير NaOH قبل الانقاص من الاستر (جاهز)

2) تقدير التركيز الفعلي (a-x)

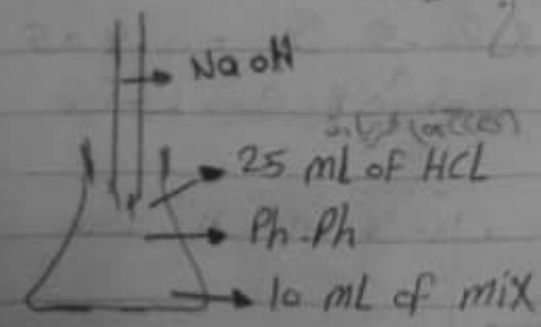
- 1) stop watch
- 2) 100 ml of NaOH
- 3) 100 ml of ester

تقدير سرعة التفاعل

| Time | a-x | 1/(a-x) |
|------|-----|---------|
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

هذه الطريقة يوجد بها نسبة خطأ كبيرة

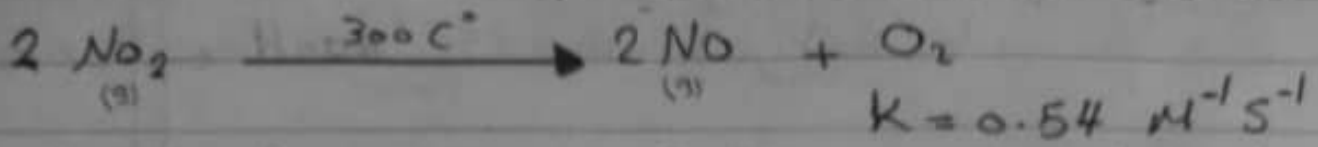
2) الطريقة الغير مباشرة



$$N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

$$a-x = V_{\text{react}} = 25 - V_{\text{excess}}$$

| time | (a-x) = V _t - V _{excess} | 1/(a-x) |
|------|--|---------|
| 5 | | |
| 10 | | |
| 15 | | |
| 20 | | |
| 25 | | |



1) if $a(\text{NO}_2) = 0.008 \text{ M}$ after 20 min, Conc of $(\text{NO}_2) = ?$

2) if $a(\text{NO}_2) = 0.004 \text{ M} \rightarrow t_{1/2} = ?$

$$\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}$$

$$\frac{1}{a-x} = (0.54)(20 \times 60) + \frac{1}{0.008}$$

$$\frac{1}{a-x} = 773 \quad a-x = 1.29 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_a} = \frac{1}{(0.54)(0.004)} = 462.96 \text{ S}$$

* التحضيرات *
* المواد الأولية *

$$V_{ml} = \frac{N \times V}{1000} \times \text{Pq. wt}$$

$$V \text{ of NaOH} = \frac{0.1 \times 250}{1000} \times 40 = 1 \text{ g}$$

$$V_{ml} = \frac{N \times V}{1000} \times \text{Pq. wt} \times \frac{1}{D} \times \frac{1}{\%}$$

$$V \text{ of HCl} = \frac{0.1 \times 250}{1000} \times 36.5 \times \frac{1}{1.1789} \times \frac{100}{37} = 2 \text{ ml}$$

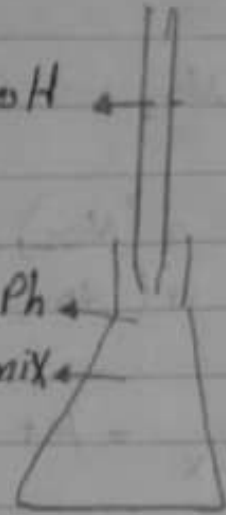


د. تحضير المخلوط

NaOH

Ph-Ph

10 ml of mix



ع. القراءات

بعد تحضير المخلوط نأخذ 10 ml من mix عند زمن 5 وبعد ذلك نعاير من
عديم اللون إلى أحمر لونه وردي وبعد ذلك نأخذ 10 ml من mix عند
زمن 15 وهكذا 25, 35, 45 ونأخذ 6 قراءات وبعد ذلك
نأخذ من mix المخلوط 10 ml ونفوق بسخنتهم وبعد ذلك نعاير الحجم
المعتمد بالمسحاة ونأخذ القراءة من المسحاة التي تساوي Q

بعد التسخين

$$Q = 18$$

| Time | Vml of NaOH(x) | (a-x) | Ln(a-x) |
|------|----------------|-----------|------------------|
| 25 | 11 | 18 - 11 | $\ln(7) = 1.9$ |
| 35 | 14 | 18 - 14 | $\ln(4) = 1.4$ |
| 45 | 14.5 | 18 - 14.5 | $\ln(3.5) = 1.3$ |
| 55 | 15 | 18 - 15 | $\ln(3) = 1.1$ |
| 65 | 15.2 | 18 - 15.2 | $\ln(2.8) = 1$ |

$$1) \text{NaOH} = \frac{0.1 \times 250}{1000} \times 40 = 1 \text{ g}$$

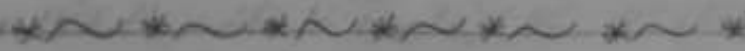
$$2) \text{ester} = \frac{0.085 \times 250}{1000} \times 88 \times \frac{1}{0.9} \times \frac{100}{99.5} = 2$$

$$3) \text{HCl} = \frac{0.1 \times 250}{1000} \times 36.5 \times \frac{1}{1.1789} \times \frac{100}{37} = 2$$

1) تقويم بوزن 1 g من NaOH ونقوم بإضافة ماء لذي ابقاق في دورق قياس 250 ml

2) لسحب من الاستر 2 ml ونضيف ماء في دورق قياس 250 ml

3) لسحب 2 ml من HCl ونضيف ماء في دورق قياس 250 ml



معادلة

التركيز بعد فترة 0.1 s أصبح 0.45 M فها هو

معدل التفاعل وثابت التفاعل

الحل

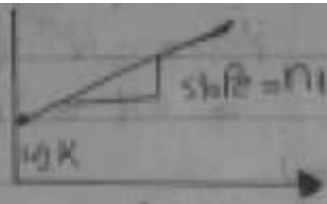
$$a = 0.5 \quad \therefore (a-x) = 0.45 \quad t = 0.1$$

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

$$\frac{1}{0.45} = k \times 0.1 + \frac{1}{0.5} \quad \therefore k = 2.22$$

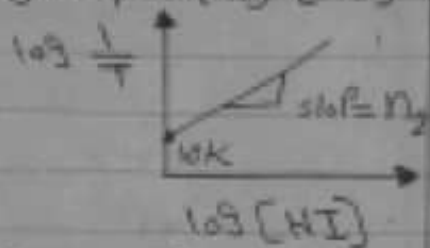
$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{0.45 - 0.5}{0.1 - 0} = -\frac{1}{2}$$





$\log [H_2O_2]$
 n_1 * تقدير

$$\log \frac{1}{T} = \log K + n_1 \log [H_2O_2]$$



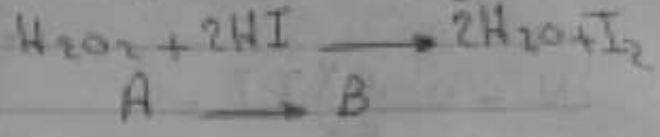
$$N = n_1 + n_2$$

* التحفيزات

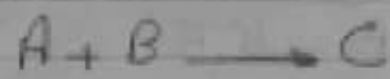
- * 250 ml H_2SO_4 (1N)
 - * 250 ml KI (0.1N)
 - * 100 ml $Na_2S_2O_3$ (0.01N)
 - * 0.3% (V/V) H_2O_2
- معاها فاخذ 10 و 20 و 30 و 40 و 50 و 60 و 70 و 80 و 90 و 100 ml
 * تقدير n_1 متساوي

| | ① | ② | ③ | ④ |
|--------------|----|----|----|----|
| H_2SO_4 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| KI | 10 | 10 | 10 | 10 |
| $Na_2S_2O_3$ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| starch | 4 | 3 | 2 | 1 |
| H_2O_2 | 1 | 2 | 3 | 4 |

* تقدير وقت التفاعل



$$R = \frac{-dA}{dt} = \frac{+dB}{dt} = k [A]^n$$



$$R = k [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

$$N = n_1 + n_2$$

بقية التفاعل

* طريقة العمل العملي

isolation method

* تحدد على قنب وكبر أحد المتفاعلات
 * تغير تركيز المتفاعل الأخر وتقيس
 الزمن في كل مرة

* تقدير n_1

$$R = k [H_2O_2]^{n_1} [HI]^{n_2}$$

$$\frac{1}{T} = k [H_2O_2]^{n_1}$$

باخذ لو غاريتم الطرفين

$$\log \frac{1}{T} = \log k + n_1 \log [H_2O_2]$$

معدلات

معدلات

| Trial | [A] | [B] | initial Rate |
|-------|-------|-------|--------------|
| 1 | 0.2 M | 0.2 M | 0.4 ml/min |
| 2 | 0.2 M | 0.4 M | 1.6 ml/min |
| 3 | 0.4 M | 0.2 M | 0.8 ml/min |

الجدول التالي يبين تركيزات A, B ومعدل التفاعل المطلوب في تجربة قانون السرعة.
 (أ) حدد قانون السرعة.
 (ب) احس قيمة ثابت معدل التفاعل [K].
 (ج) ماذا لو تغيرت من المعدل الابتدائي عندما [B] = 0.8 M و [A] = 0.5 M

الحل

$$R_3 = K [A_3]^n$$

$$R_1 = K [A_1]^n$$

$$\frac{R_3}{R_1} = \frac{K [A_3]^n}{K [A_1]^n} = \left[\frac{A_3}{A_1} \right]^n$$

$$\frac{0.8}{0.4} = \left[\frac{0.4}{0.2} \right]^n$$

$$2 = [2]^n \therefore n = 1$$

$$R_1 = K [B_1]^n$$

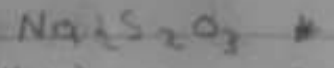
$$R_2 = K [B_2]^n$$

$$\frac{1.6}{0.4} = \left[\frac{0.4}{0.2} \right]^n$$

$$4 = [2]^n \therefore n = 2$$

$$N = n_1 + n_2 = 2 + 1 = 3$$

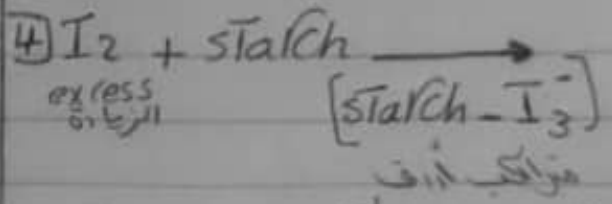
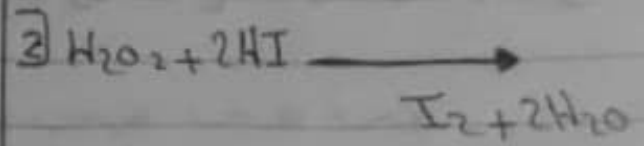
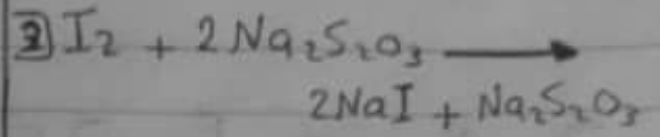
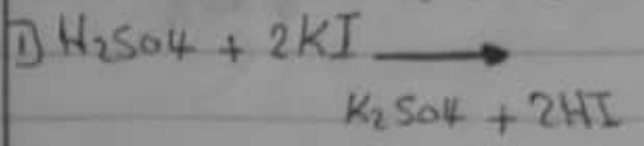
∴ من الرتبة الثالثة



تم تدوير انحناء التفاعل فتم معرفة الزمن الذي تستغرقه محالين واوقات

* الحجم الكلي = 27

* كما يتبين الانحناء



* كلما زاد التركيز زاد معدل التفاعل وبالتالي قل الزمن

* تقدير n₂

| | ① | ② | ③ | ④ |
|---|----|----|----|----|
| حجم | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Na ₂ S ₂ O ₃ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| H ₂ O ₂ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| starch | 8 | 6 | 4 | 2 |
| KI | 6 | 8 | 10 | 12 |

$$2] R_1 = K [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

$$0.4 = K [0.2] [0.2]^2$$

$$\therefore K = \frac{0.04}{0.008} = 50 \text{ min}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$$

or
 $\text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$

or
 $\text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{cm}^6$

$$3] R = 50 [0.5] [0.8]^2 = 16 \text{ M/min}$$

* ~ * ~ * ~ * ~ * ~ * ~ *