

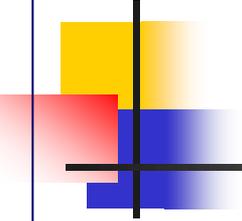


## Faculty of Science - Dep. Of Chem.

الفرقة: الرابعة

الشعبة: تربية عام كيمياء

القائم بالتدريس: د. هيثم فوزى عساف



---

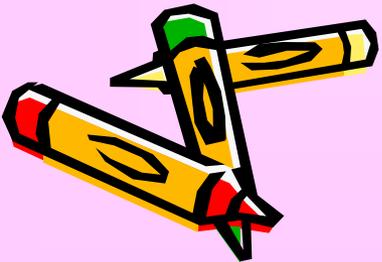
الكيميائية الحركية

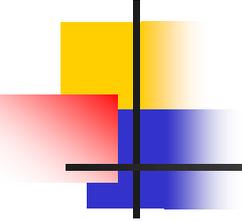
**Chemical Kinetics**

# الكيمياء الحركية

تختص بدراسة سرعة التفاعل والعوامل المؤثرة عليه،  
والتفسيرات المختلفة لكيفية حدوث التفاعل ، وتوضيح سرعة  
التفاعل بدلالة ميكانيكية التفاعل .

الحركية الكيميائية مكملة للديناميكا الحرارية في اعطاء معلومات  
يستفاد منها في وصول النظام لمرحلة اتزان وكذلك آلية تحول  
المتفاعلات إلى نواتج .





---

# الفصل الأول

مفاهيم الحركة الكيميائية  
سرعة التفاعل الكيميائي  
قانون سرعة التفاعل الكيميائي  
ثابت السرعة  
رتبة التفاعل الكيميائي  
جزئية التفاعل

## • فوائد قياس سرعة التفاعلات :

- ينصب اهتمام الإنسان لقياس سرعة التفاعلات في :
  - (١) محاولة معرفة الكيفية التي تحدث بها التفاعلات.
  - (٢) محاولة معرفة سرعة التفاعلات.

- أهمية دراسة سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها:
- بهدف التحكم بها من خلال التطبيقات الكيميائية المختلفة
- الحصول على أكبر ناتج في أقل وقت ممكن .
- أمثلة :

- تقليل سرعة التفاعلات التي تفسد الأغذية

- زيادة انتاج الأمونيا بزيادة ضغط الهيدروجين والنيتروجين

- تسريع تفاعل الخارصين مع حمض الهيدروكلوريك بزيادة تركيز الحمض

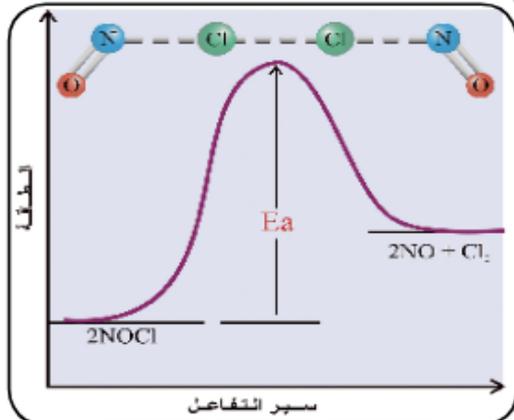
• - حفظ الأطعمة في مبرد ... وذلك لضبط التفاعلات التي تحدث للأطعمة وتسبب تحللها وبالتالي فسادها

• حفظ الدواء في درجة الحرارة التي تنصح بها الشركة الصانعة.. وذلك حتى لا تحدث تفاعلات غير مرغوبة فيها حيث أن رفع درجة الحرارة يزيد من سرعة حركة الدقائق المكونة للمواد المتفاعلة وبالتالي احتمالية تفاعلها مع بعضها البعض

# نظرية التصادم لتفسير التفاعل

تنصّ هذه النظرية على ضرورة حدوث تصادم بين دقائق المواد المتفاعلة بعضها مع بعض، كشرط أساسي لحدوث التفاعل. ولكن هل كل تصادم يؤدي إلى تكوين نواتج؟ هناك كثير من التصادمات تحدث بين المواد المتفاعلة، ولكن جزءاً منها يكون فعالاً؛ أي يؤدي إلى تكوين النواتج المطلوبة. ولكي يكون التصادم فعالاً، لا بدّ من توافر شرطين أساسيين، هما:

1- أن تمتلك الدقائق المتصادمة الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لكسر الروابط في المواد المتفاعلة لحدوث التفاعل، وهي ما تُعرف بطاقة التنشيط (Activation Energy)  $E_a$ ، كما هو موضّح في الرسم البياني للتفاعل الآتي:



2- أن يكون اتجاه التصادم مناسباً لإعطاء النواتج. والمثال الآتي يوضّح أهمية الاتجاه المناسب للتصادم لتكوين النواتج المطلوبة.

# العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل



## ١ - تركيز المواد المتفاعلة:

تناسب سرعة التفاعل تناسباً طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة. وذلك

أن زيادة تركيز المواد المتفاعلة يزيد من احتمالات التصادم بين

الجزيئات مما يزيد سرعة التفاعل.



## العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل

### ٢ - طبيعة المواد المتفاعلة/ حجم الحبيبات

- تعتبر مساحة سطح المواد المتفاعلة ، من طبيعة المواد المتفاعلة التي تلعب دوراً هاماً في سرعة التفاعل ، فمثلاً تفاعل مسحوق من بلورات نترات الفضة مع مسحوق من بلورات يوديد البوتاسيوم يكون أسرع من تفاعل قطع صغيرة من كل منهما. وكذلك تفاعل محلولين من كل منهما يكون أسرع من تفاعل المسحوقين.

## العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل

### • ٣ - درجة الحرارة:

- تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع درجة الحرارة إذ أن زيادة درجة الحرارة تزيد من عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة كافية للتفاعل وبالتالي يزداد ثابت السرعة وبذلك تزداد سرعة التفاعل سواء أكانت التفاعل ماصاً أم طارداً للحرارة.

## تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل و طاقة التنشيط

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل تأثيرا كبيرا ووجد عمليا ان رفع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة ملحوظة في سرعة التفاعل ومن ثم من قيمة ثابت سرعة التفاعل.

معادلة ارهينيوس (Arrhenius equation)

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

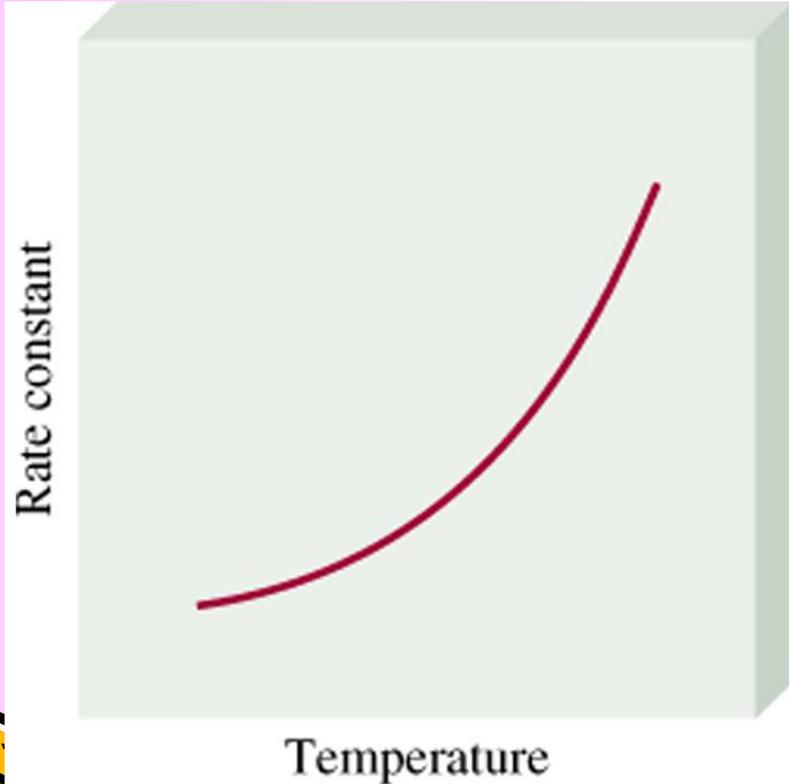
k ثابت سرعة التفاعل

R الثابت العام للغازات (8.314 J/K mol)

$E_a$  طاقة التنشيط ووحدها (J/mol)

A معامل التردد

T درجة الحرارة المطلقة



تأثير درجة الحرارة على سرعة  
التفاعل و طاقة التنشيط

معادلة ارهينيوس

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

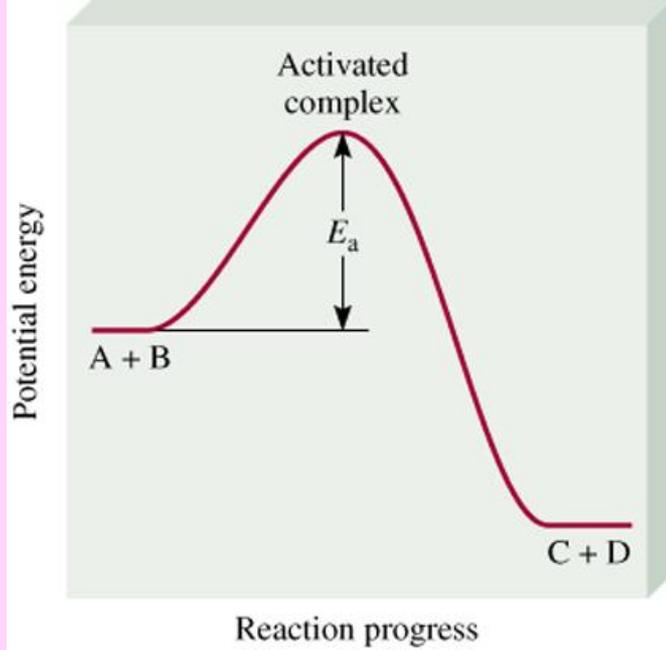
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

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

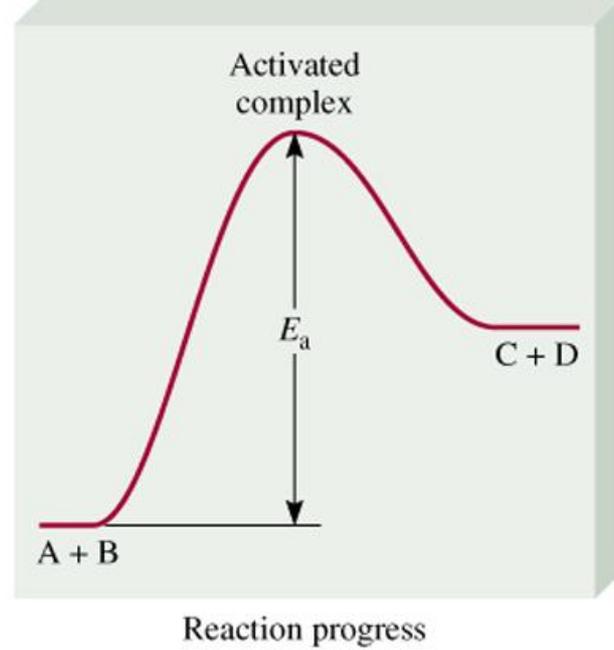
## طاقة التنشيط



تفاعل طارد للحرارة

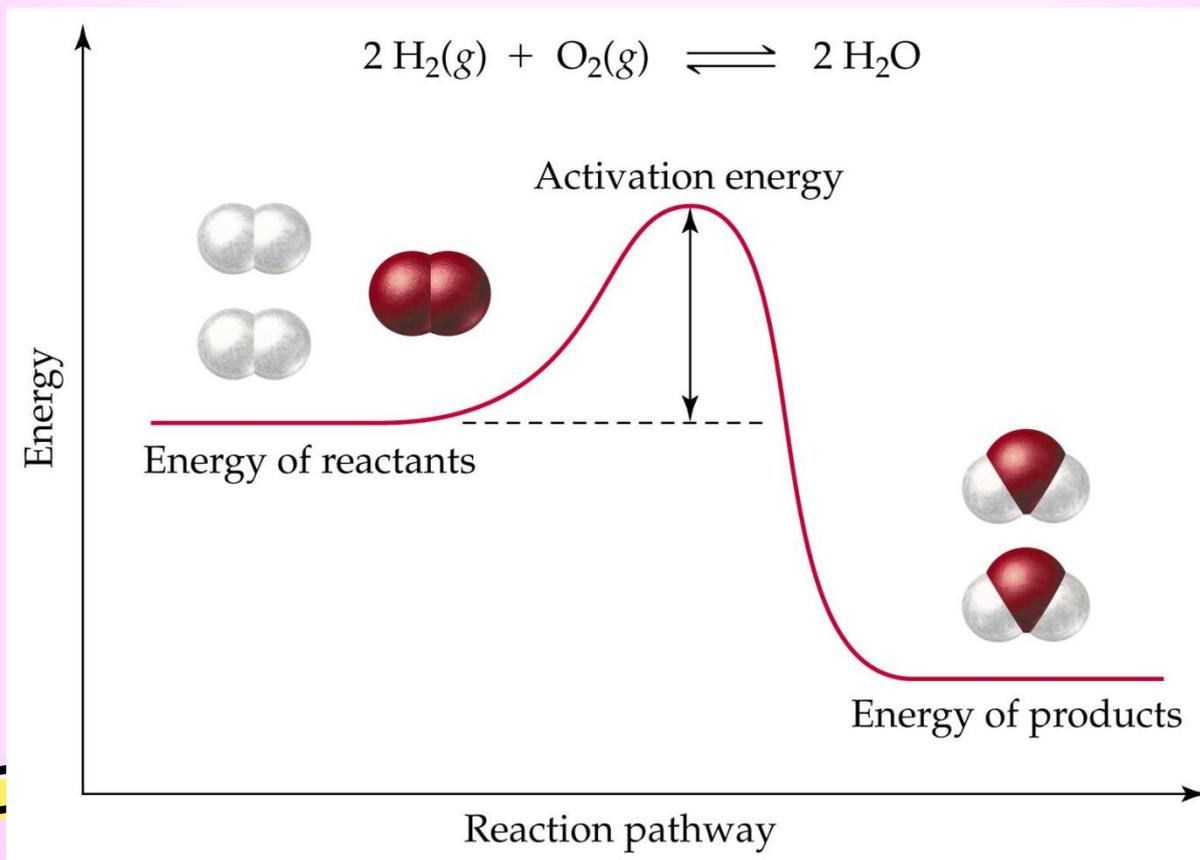


تفاعل ماص للحرارة



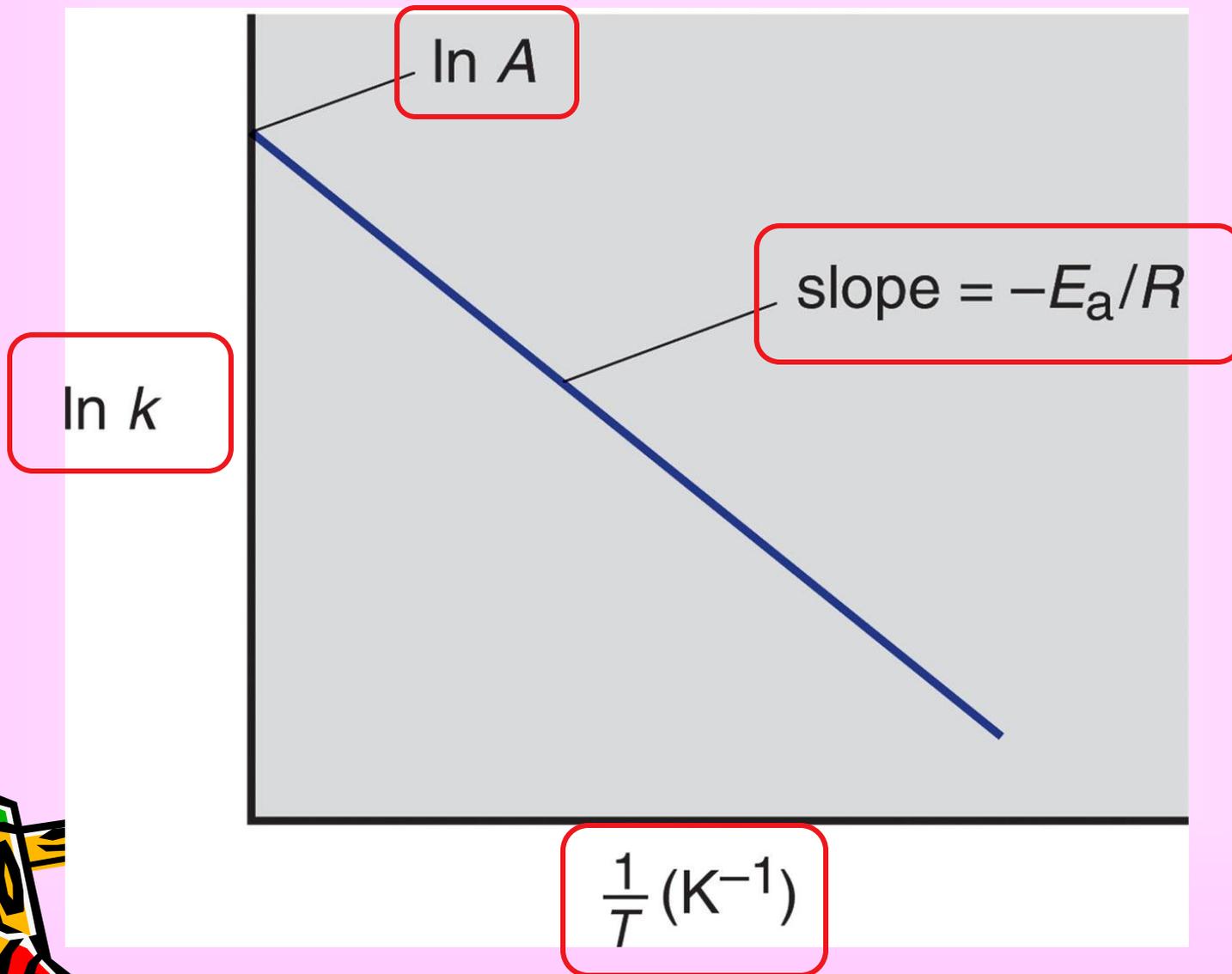
طاقة التنشيط: هي أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة لكي تحدث التفاعل في الحالة النشطة ويحدث التفاعل وتكون قادرة على تكوين نواتج

# طاقة التنشيط



$$\ln k = -E_a/R (1/T) + \ln A$$

حساب طاقة التنشيط بيانيا



مثال

إذا علمت أن تفاعل الأمونيا مع ثاني أكسيد الكربون في مراحله الأولية من الرتبة الثانية وكانت قيمة ثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة  $327^{\circ}\text{C}$  تساوي  $0.385 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  وعند درجة حرارة  $443^{\circ}\text{C}$  أصبحت  $16.0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  فاحسب (أ) طاقة التنشيط (ب) معامل التردد

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

$$\ln(16.0/0.385) = E_a/8.314 \times \{716-600\}/716 \times 600$$

$$E_a = 114 \times 10^3 \text{ J/mol} = 114.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln(16) = \ln(A) - 114.8 \times 10^3 / 8.314 \times 716$$

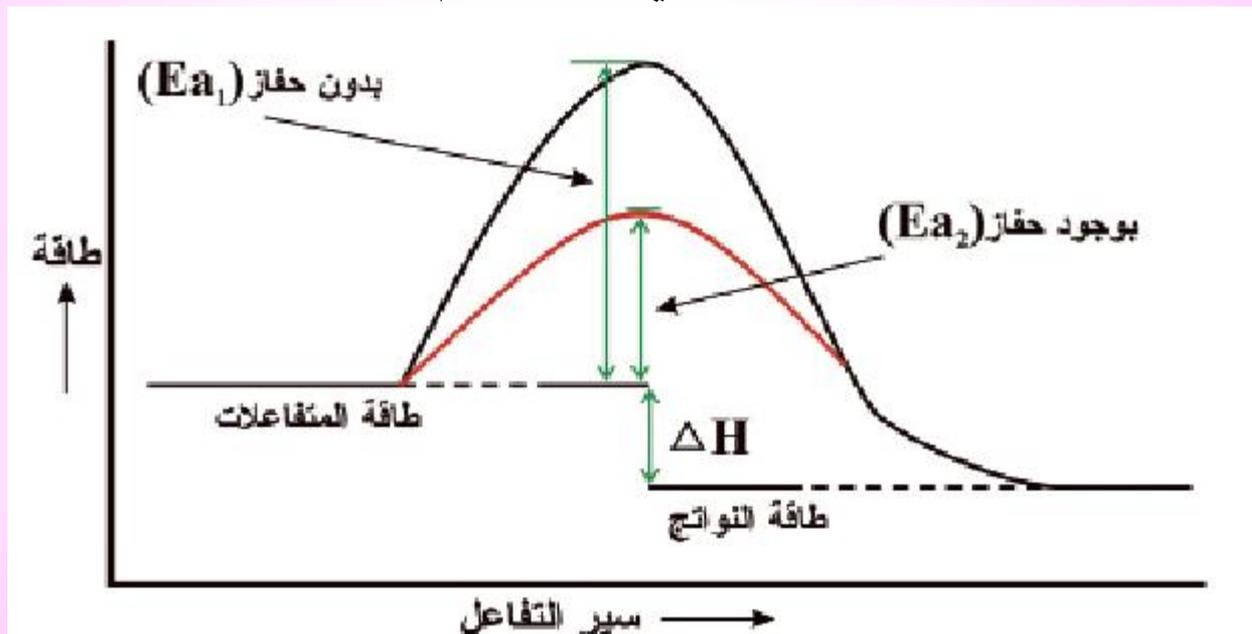
$$A = 3.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



# العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل

## ٤ - العوامل المساعدة

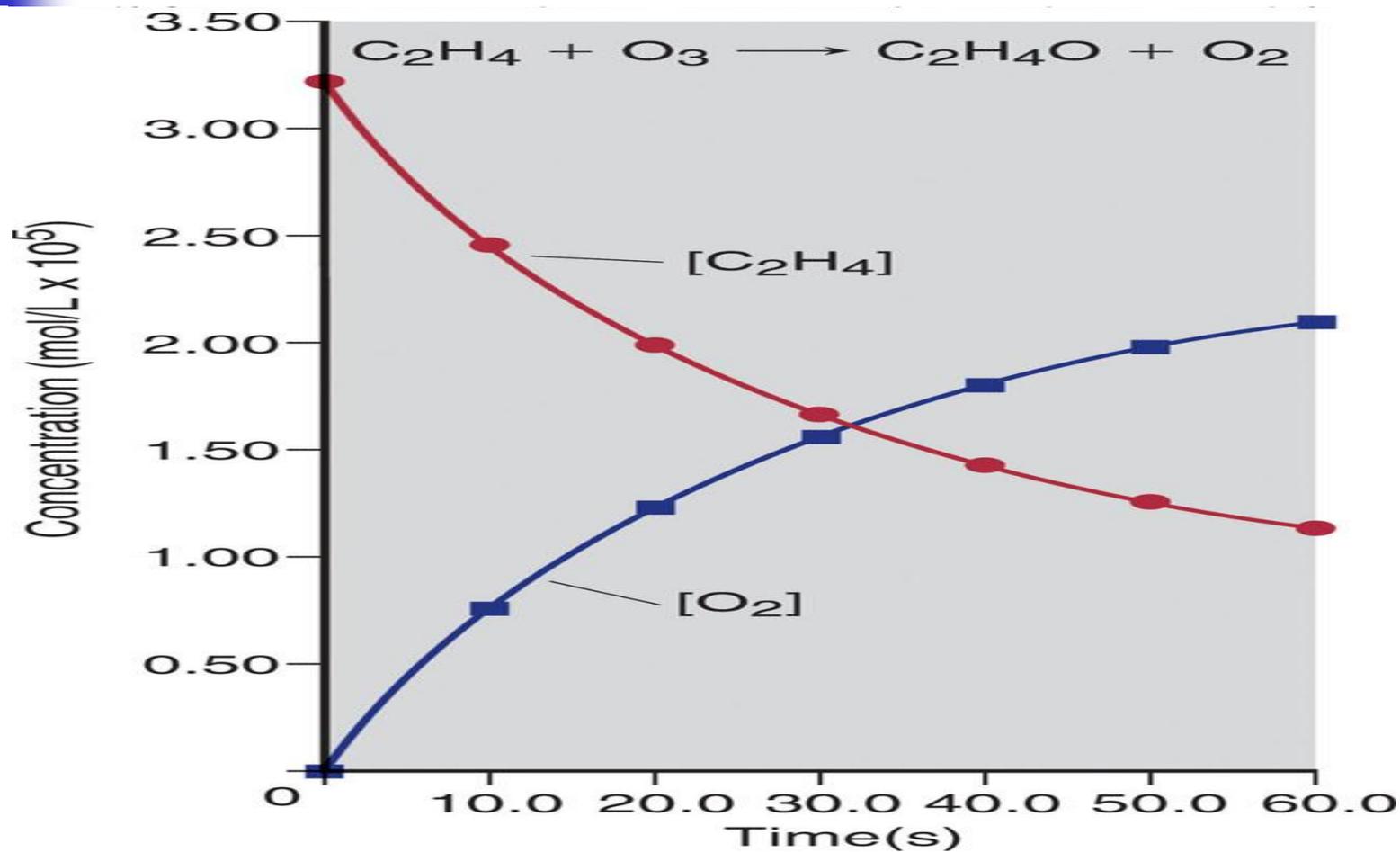
- العوامل المساعدة مواد تزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية دون أن تستهلك أثناء التفاعل وذلك من خلال خفض طاقة تنشيط التفاعلين الأمامي والعكسي معا وذلك من خلال إيجاد طريقاً بديلاً للتفاعل أكثر سهولة حيث تكون طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل اقل منها في حالة عدم وجود العامل المساعد.

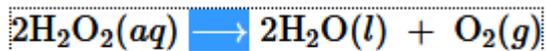


## معدل التفاعل

- معدل التفاعل: هو التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة لكل وحدة زمنية
- بمعنى هو معدل تناقص تركيز المتفاعلات مع الزمن او زيادة تركيز النواتج مع الزمن
- . لذلك يتم تحديد معدلات التفاعل عن طريق قياس الاعتماد الزمني لبعض الخصائص التي يمكن أن تكون مرتبطة بتركيز المادة المتفاعلة أو المنتجة. معدل التفاعلات التي تستهلك أو تنتج مواد غازية ، على سبيل المثال ، يتم تحديدها بسهولة عن طريق قياس التغيرات في الحجم أو الضغط. بالنسبة للتفاعلات التي تتضمن مادة ملونة واحدة أو أكثر ، يمكن مراقبة المعدلات عن طريق قياسات امتصاص الضوء. بالنسبة للتفاعلات التي تشتمل على إلكترونات مائية ، يمكن قياس المعدلات من خلال التغيرات في توصيل المحلول.

## معدل التفاعل

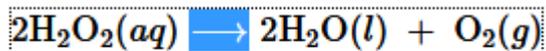




$$-\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_2} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad \text{معدل التفاعل}$$

$$-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

هذا التمثيل الرياضي للتغير في تركيز المتفاعلات بمرور الوقت هو تعبير المعدل. تشير الأقواس إلى التركيزات المولية ، ويشير رمز دلتا (  $\Delta$  إلى "التغيير".



$$-\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_2} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad \text{معدل التفاعل}$$

$$-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

هذا التمثيل الرياضي للتغير في تركيز المتفاعلات بمرور الوقت هو تعبير المعدل. تشير الأقواس إلى التركيزات المولية ، ويشير رمز دلتا (  $\Delta$  إلى "التغيير".

Time (h)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	Δ[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	Δt (h)	Rate of Decomposition, (mol/L/h)
0.00	1.000	-0.500	6.00	-0.0833
6.00	0.500			
12.00	0.250	-0.125	6.00	-0.0208
18.00	0.125			
24.00	0.0625	-0.062	6.00	-0.0103

للحصول على النتائج المجدولة لهذا التحلل ، تم قياس تركيز بيروكسيد الهيدروجين كل ٦ ساعات على مدار اليوم عند درجة حرارة ثابتة تبلغ ٤٠ درجة مئوية. تم حساب معدلات التفاعل لكل فترة زمنية عن طريق قسمة التغيير في التركيز على الزيادة الزمنية المقابلة ، كما هو موضح هنا لفترة ٦ ساعات الأولى:

$$\frac{-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{-(0.500 \text{ mol/L} - 1.000 \text{ mol/L})}{(6.00 \text{ h} - 0.00 \text{ h})} = 0.0833 \text{ mol}\;\text{L}^{-1}\text{h}^{-1}$$

لاحظ أن معدلات التفاعل تختلف مع الوقت ، وتتناقص مع استمرار التفاعل.

$$\frac{-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{-(0.0625 \text{ mol/L} - 0.125 \text{ mol/L})}{(24.00 \text{ h} - 18.00 \text{ h})} = 0.0104 \text{ mol}\;\text{L}^{-1}\text{h}^{-1}$$

## معدل التفاعل

انواع معدل التفاعل .:

١- معدل متوسط: سرعة التفاعل خلال بداية ونهاية التفاعل

٢-معدل لحظي: سرعة التفاعل في لحظة معينة.

يمكن أن تحدث بعض ردود الفعل بسرعة في البداية ثم تتباطأ. لديك معدل متوسط واحد ، لكن المعدلات اللحظية يمكن أن تخبرك القصة كاملة..

٣- المعدل الابتدائي .:. : سرعة التفاعل في لحظة عند زمن = صفر اي قبل بداية التفاعل

• للتفاعل ذات الصيغة العامة :  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

• معدل اختفاء أو نقصان المادة يساوي :  $-\frac{d[A]}{dt}$

• ومعدل زيادة المادة يمكن أن يرمز له :  $+\frac{d[C]}{dt}$

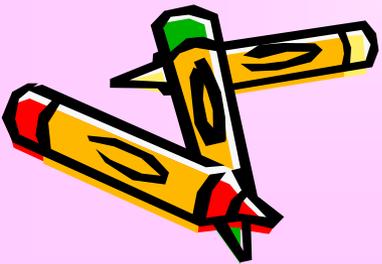
• حيث  $[C]$  تعني تركيز المادة  $C$  و  $[A]$  تعني تركيز المادة  $A$

•  $t$  تعني الزمن و  $dt$  التغير في الزمن



- الإشارة السالبة تعني نقص التركيز مع الزمن
- والإشارة الموجبة تعني زيادة التركيز بالزمن
- والعلاقة بين المعدلات المختلفة هي :

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





نتج من المثال السابق أن سرعات التفاعل المعبر عنها بالمعادلات ليست متساوية لأن سرعة اختفاء المادة A هي ضعف سرعة اختفاء المادة B وكذلك ضعف سرعة تكوين الناتج  $A_2B$  ولهذا يمكن التعبير عن سرعة هذا التفاعل بواسطة

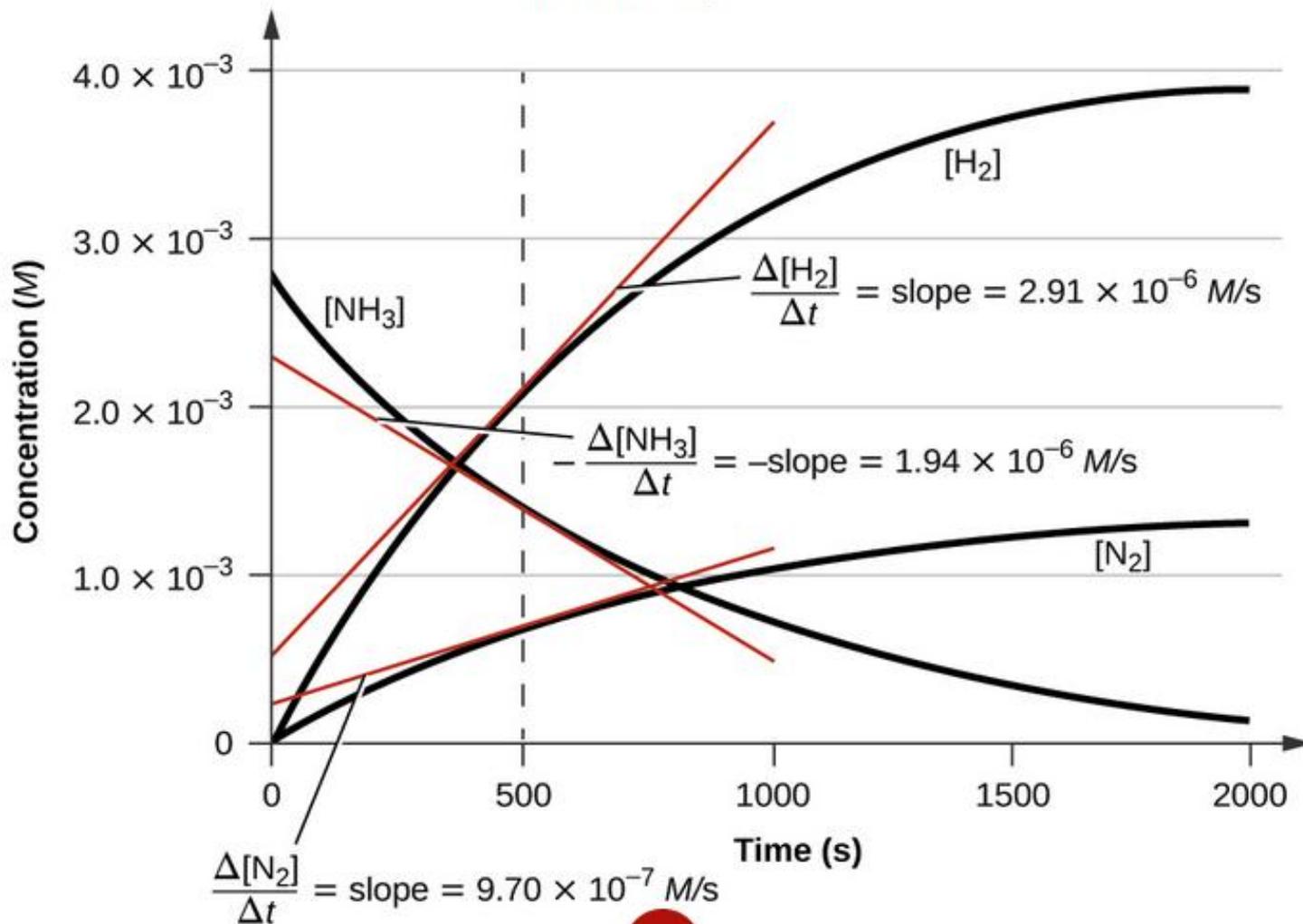
$$(4) \dots\dots\dots - \frac{dc_A}{dt} = - \frac{2 dc_B}{dt} = \frac{2 dc_{A_2B}}{dt}$$



• معدل تكوين  $H_2$  هو ثلاثة أضعاف معدل تكوين  $N_2$  لأن ثلاثة مولات من  $H_2$  تتشكل خلال الوقت المطلوب لتكوين مول واحد من  $N_2$



$$\frac{2.91 \times 10^{-6} \text{ M/s}}{9.71 \times 10^{-6} \text{ M/s}} \approx 3$$





يوضح التغير في التركيزات بمرور الوقت لتحلل الأمونيا إلى نيتروجين وهيدروجين عند 1100 درجة مئوية يمكننا أن نرى من ميل المماسات المرسومة عند  $t = 500$  ثانية أن معدلات التغير اللحظي في تركيزات المواد المتفاعلة والنواتج مرتبطة بعدد مكافئتها ( المولات). يُلاحظ أن معدل إنتاج الهيدروجين ، على سبيل المثال ، أكبر بثلاث مرات من معدل إنتاج النيتروجين:

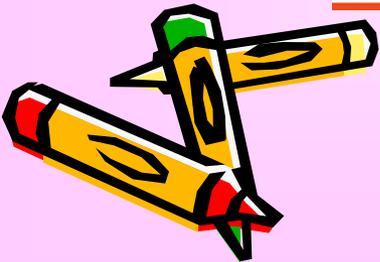
سؤال 7 يتحلل  $N_2O_4$  الى  $NO_2$  كما في المعادلة التالية



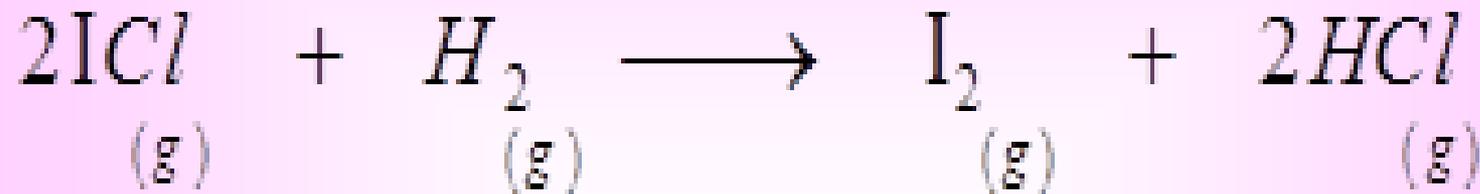
ادرس الجدول الذي يبين تغير تركيز المواد المتفاعلة والناجة مع الزمن ثم اجب عن الاسئلة التي تليه

الزمن (ث)	$[N_2O_4]$ مول/لتر	$[NO_2]$ مول/لتر
0	0.1	0
20	0.07	0.06
40	0.05	0.1
60	0.04	0.12

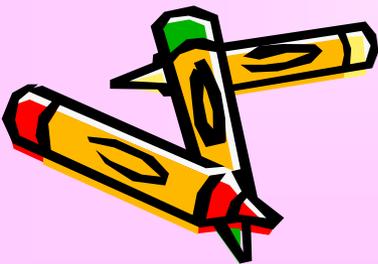
- 1- احسب معدل سرعة استهلاك  $N_2O_4$  في الفترة الزمنية (20-40) ث
- 2- احسب معدل سرعة تكون  $NO_2$  في الفترة الزمنية (20 - 40) ث
- 3- ما العلاقة بين معدل سرعة استهلاك  $N_2O_4$  ومعدل سرعة تكون  $NO_2$
- 4 - اي الفترات الاتية يكون معدل سرعة استهلاك  $N_2O_4$  اعلى ؟ (0 - 20) او (20 - 40) او (40 - 60) ولماذا ؟

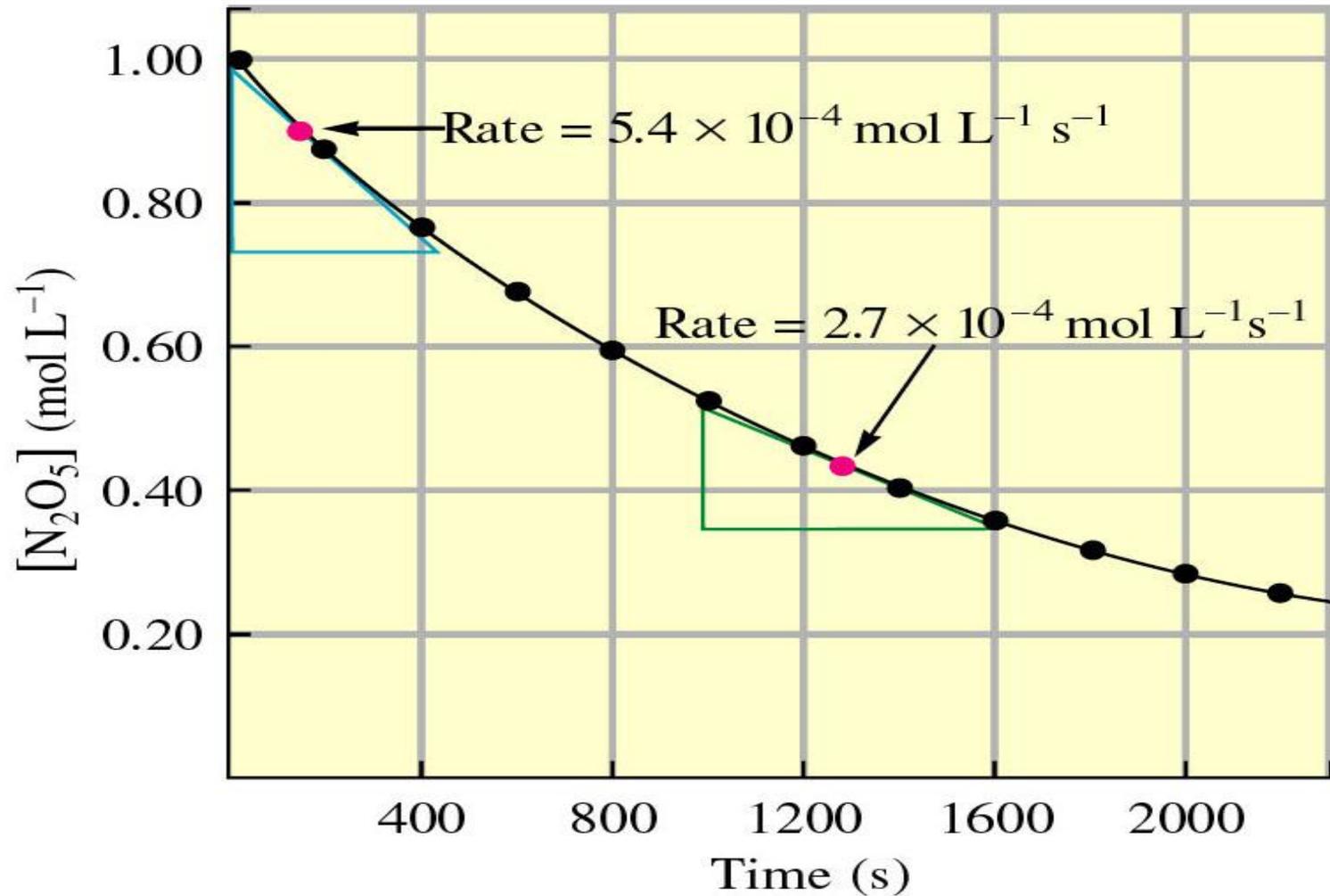


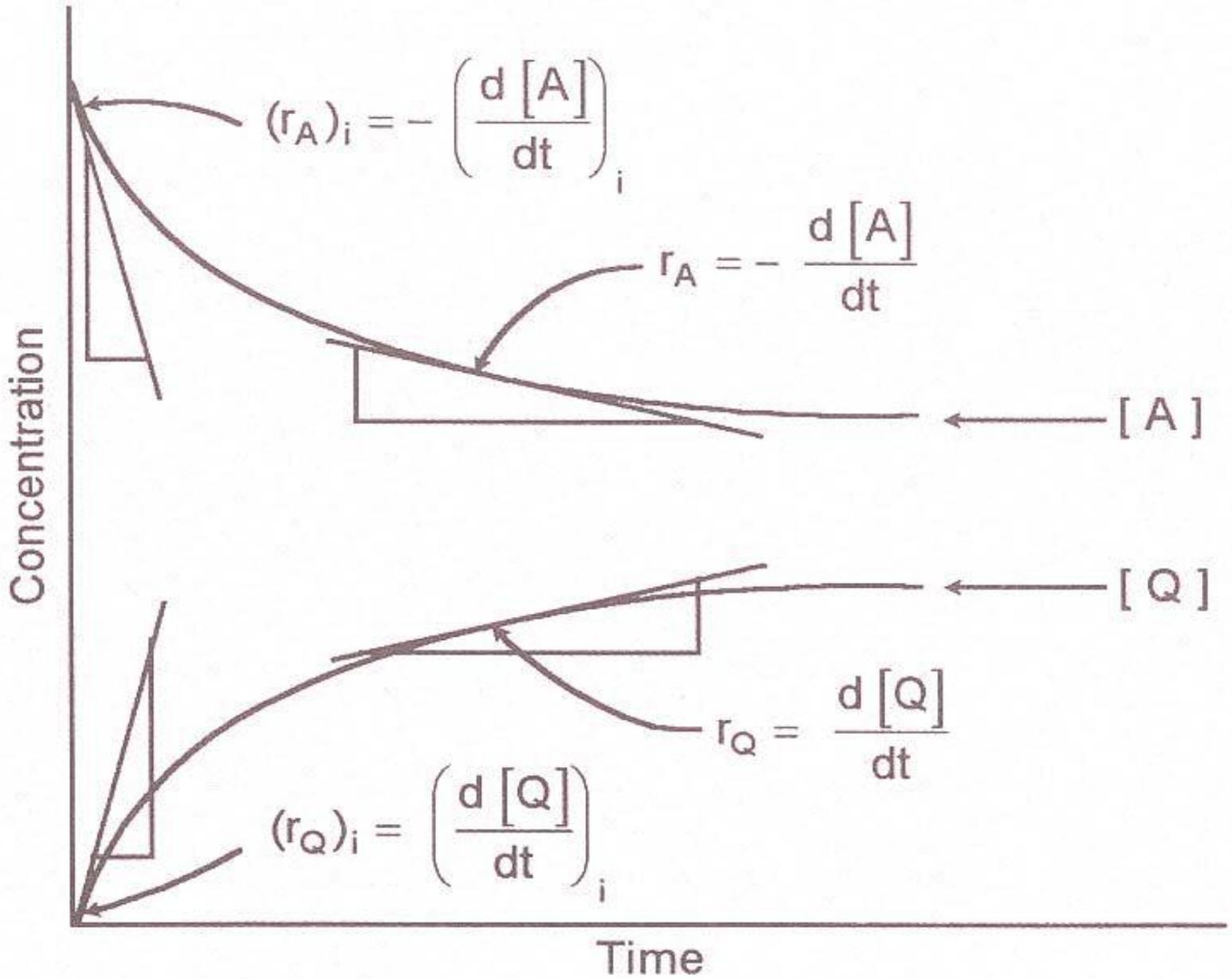
مثال :



$$R = \frac{-d[\text{ICl}]}{2dt} = \frac{-d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{d[\text{HCl}]}{2dt}$$







# Reaction Rates



Time, $t$ (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ M
0.0	0.1000
50.0	0.0905
100.0	0.0820
150.0	0.0741
200.0	0.0671
300.0	0.0549
400.0	0.0448
500.0	0.0368
800.0	0.0200
10,000	0

في هذا التفاعل ، تم قياس تركيز  
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  ، كلوريد البوتيل ،  
في أوقات مختلفة ،  $t$  .



# Reaction Rates



Time, $t$ (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)	Average Rate (M/s)
0.0	0.1000	
50.0	0.0905	$1.9 \times 10^{-4}$
100.0	0.0820	$1.7 \times 10^{-4}$
150.0	0.0741	$1.6 \times 10^{-4}$
200.0	0.0671	$1.4 \times 10^{-4}$
300.0	0.0549	$1.22 \times 10^{-4}$
400.0	0.0448	$1.01 \times 10^{-4}$
500.0	0.0368	$0.80 \times 10^{-4}$
800.0	0.0200	$0.560 \times 10^{-4}$
10,000	0	

$$\text{average rate} = \frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9]}{\Delta t}$$

$$\text{average rate} = \frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9]}{\Delta t} = \frac{0.1000 - 0.0905 \text{ M}}{50.0 - 0.0 \text{ s}}$$



# Reaction Rates



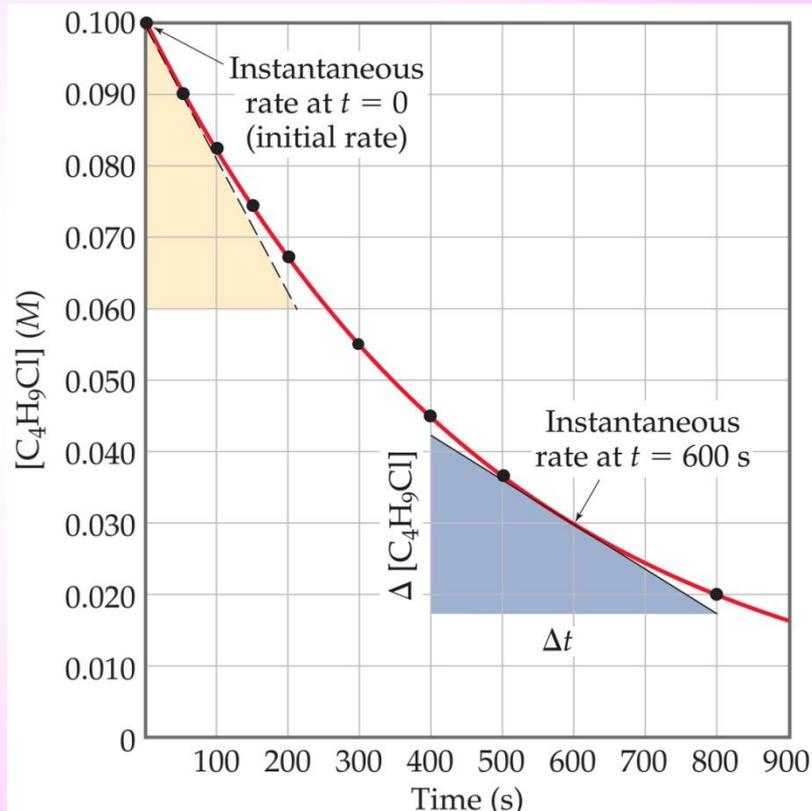
Time, $t$ (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)	Average Rate (M/s)
0.0	0.1000	
50.0	0.0905	$1.9 \times 10^{-4}$
100.0	0.0820	$1.7 \times 10^{-4}$
150.0	0.0741	$1.6 \times 10^{-4}$
200.0	0.0671	$1.4 \times 10^{-4}$
300.0	0.0549	$1.22 \times 10^{-4}$
400.0	0.0448	$1.01 \times 10^{-4}$
500.0	0.0368	$0.80 \times 10^{-4}$
800.0	0.0200	$0.560 \times 10^{-4}$
10,000	0	

- لاحظ أن متوسط المعدل يتناقص مع استمرار التفاعل.
- هذا لأنه مع تقدم التفاعل ، تقل التصادمات بين جزيئات المتفاعلة.





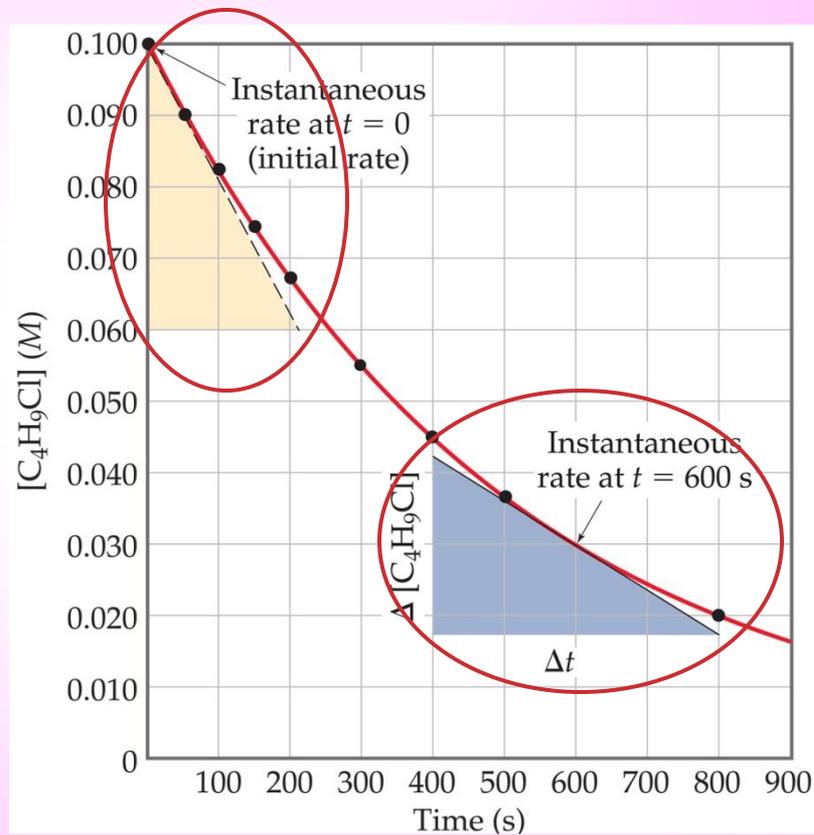
• ينتج عن مخطط التركيز مقابل الوقت لهذا التفاعل منحنى كهذا. إن ميل خط مماس للمنحنى عند أي نقطة هو المعدل اللحظي عند ذلك الزمن



$$\frac{\Delta [A]}{\Delta t} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt}$$

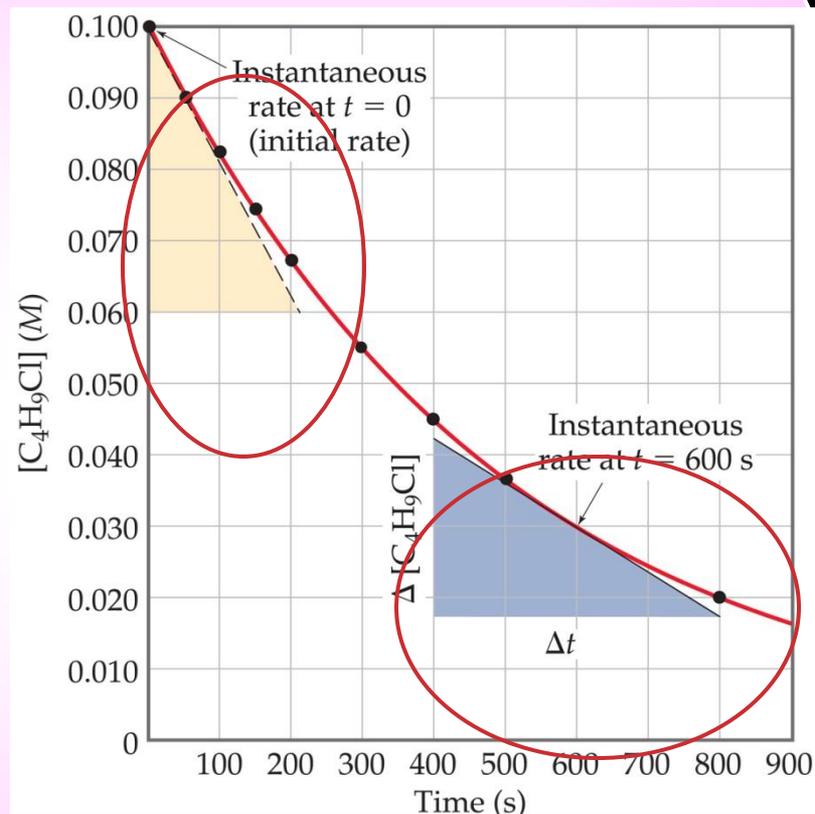


$$\frac{\Delta [A]}{\Delta t} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt}$$





• في هذا التفاعل ، تكون نسبة  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  إلى  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  هي 1 : 1 . وبالتالي ، فإن معدل اختفاء  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  هو نفس معدل ظهور  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$



$$\text{Rate} = \frac{-\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

# Reaction Rates and Stoichiometry



What if the ratio is *not* 1:1? •



• معدل اختفاء HI هو ضعف معدل ظهور H<sub>2</sub>.

$$\text{rate} = -\frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{HI}]}{\Delta t}$$


# Reaction Rates and Stoichiometry



To generalize, for the reaction •



$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta [B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta [C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta [D]}{\Delta t}$$

Reactants (decrease)

Products (increase)



# Reaction Rates and Stoichiometry

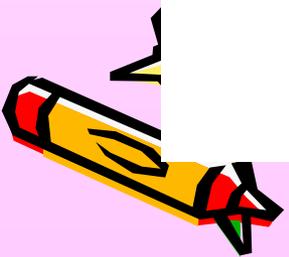


(a) How is the rate at which ozone disappears related to the rate at which oxygen appears in the reaction

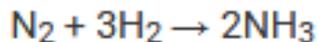


$$\text{Rate} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

(b) If the rate at which  $\text{O}_2$  appears,  $\Delta[\text{O}_2]/\Delta t$ , is  $6.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$  at a particular instant, at what rate is  $\text{O}_3$  disappearing at this same time,  $-\Delta[\text{O}_3]/\Delta t$ ?

$$-\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} = \frac{2}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{2}{3} (6.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}) = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$


# Reaction Rates and Stoichiometry



The rates can be connected as,

$$r = \frac{-d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{-1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

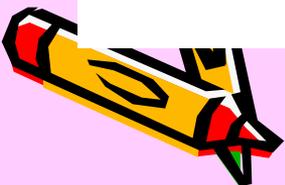
Given:

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 0.03 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Therefore, overall rate ( $r$ ) =  $0.03 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$\text{Rate of disappearance of H}_2 \left( \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{3d[\text{N}_2]}{dt} \right) = 0.09 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Rate of formation of NH}_3 \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{2d[\text{N}_2]}{dt} \quad \text{NH}_3 \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{2d[\text{N}_2]}{dt} = 0.06 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$





مطلوب: عندما تتفاعل الامونيا (غاز النشادر) مع الأوكسجين عند درجات الحرارة العالية يتكون اكسيد النيتروجين (NO) وبخار الماء فاذا علمت ان سرعة اختفاء الأمونيا تساوى  $-3.5 \times 10^{-2}$  مول لكل لتر و لكل ثانية فاحسب :

(ا) سرعة اختفاء الأوكسجين (ب) سرعة تكوين اكسيد النيتروجين (ج) سرعة تكوين الماء



$$-\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dT} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dT} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dT} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dT}$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dT} = \frac{5}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dT}$$

سرعة اختفاء الأوكسجين تساوى 1.25 سرعة اختفاء الأمونيا

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dT} = 1.25 \times 3.5 \times 10^{-2} = 4.3 \times 10^{-2} \text{MS}^{-1}$$



$$\frac{d[\text{O}_2]}{dT} = 1.25 \times 3.5 \times 10^{-2} = 4.3 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dT} = 3.5 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dT} = \frac{6}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dT} = 1.5 \times 3.5 \times 10^{-2} = 5.25 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1}$$



## قانون سرعة التفاعل : Rate Law

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

# قانون سرعة التفاعل: هو علاقة تُبين سرعة التفاعل الكيميائي وتركيز المواد المتفاعلة

## سرعة التفاعل واعتمادها على تركيز المتفاعلات

وجد أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المتفاعلات طبقاً للعلاقة :



$$\text{rate} \propto [A]^n$$

حيث (n) ثابت يسمى رتبة المتفاعل. والعلاقة بين سرعة التفاعل

والتركيز تسمى معادلة السرعة وتأخذ الصورة التالية :

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

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

## ثابت السرعة

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

**وحدات ثابت السرعة (k)**

## قانون سرعة التفاعل: هو علاقة تُبين سرعة التفاعل الكيميائي وتركيز المواد المتفاعلة

وتعتمد وحدات الثابت لسرعة التفاعل على رتبة التفاعل

- فعلى سبيل المثال يكون قانون سرعة التفاعل الأحادي الرتبة :

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

وبذا تكون :

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

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

قانون سرعة التفاعل: هو علاقة تُبين سرعة التفاعل الكيميائي وتركيز المواد المتفاعلة

## وحدة ثابت السرعة بشكل عام

ثابت السرعة لتفاعل ذي رتبة (n) يأخذ الوحدات :

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

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

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

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

- ثابت سرعة التفاعل  $K$  يعرف بأنه معدل التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة مع الزمن عندما يكون التركيز الابتدائي مساويا واحد مولار لكل مادة متفاعلة .
- تعتمد وحدته على الرتبة الكلية للتفاعل  $(n)$  و تعطى بشكل عام بالعلاقة  $M^{1-n} s^{-1}$
- ليس لرتبة التفاعل علاقة بمعاملات المواد المتفاعلة في معادلة التفاعل الموزونة و لا يمكن التنبؤ بها بمجرد النظر إلى معادلة التفاعل و إنما تحدد عمليا في المختبر كما سيتضح لاحقا.
- و عادة ما تصنف التفاعلات حسب رتبتهـا.
- و تمثل عملية التحديد لرتبة التفاعل و ثابت السرعة للتفاعل جانبا مهما من جوانب الدراسات الحركية

## • رتبة التفاعل : Order of Reaction

• تعطى الرتبة الكلية للتفاعل و التي عادة ما يرمز لها بالرمز  $n$  بحاصل جمع

رتب التفاعل لكل المواد المتفاعلة (مجموع الأسس التي تحملها تراكيز المواد

المتفاعلة التي تؤثر على سرعة التفاعل ) ، أي أن

$$n = x + y + \dots \quad \bullet$$

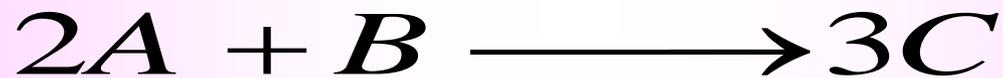
• قد تؤخذ رتبة التفاعل لأي مادة متفاعلة ، وبالتالي رتبة التفاعل الكلية أي رقم

صحيح .

## The Rate Law

• قانون معدل التفاعل :

• قانون معدل التفاعل هو صورة عامة أو معادلة عامة تجمع بين  
• قانون فعل الكتلة وثابت التفاعل مثل :



$$\frac{-d[A]}{2dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{3dt} = K [A]^m [B]^n$$

• حيث  $m$  ,  $n$  هي ثوابت يمكن أن تكون قيمتها عدد صحيح

ويسمى حاصل جمعها برتبة التفاعل. وعليه تكون رتبة

التفاعل بالنسبة للمركب  $A$  هي  $m$  وبالنسبة للمركب  $B$  هي

$n$  والرتبة الكلية للتفاعل هي  $(m+n)$  الرتبة الكلية للتفاعل

تتراوح قيمتها ما بين  $(0-3)$

• التفاعلات ذات الرتبة الأولى  $1 = (m + n)$

• التفاعلات ذات الرتبة الثانية  $2 = (m + n)$  وهي السائدة

• ثابت التناسب  $K$  يسمى ثابت المعدل وقيمته تساوي قيمة

معدل التفاعل عندما يكون تركيز كل المواد المتفاعلة يساوي

الوحدة

## 1- رتبة التفاعل Order of Reaction

**\*\*** يعبر عن التغير في سرعة التفاعل مع التغير في تركيز المواد المتفاعلة بواسطة قانون فعل الكتلة. وينص هذا القانون على أنه " تتناسب سرعة التفاعل في أي لحظة مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعاً إلى أس يساوي عدد جزيئات كل مادة داخله في التفاعل فمثلاً بالنسبة للتفاعل:



تتناسب سرعة التفاعل مع  $C_A$  وبالنسبة للتفاعلات:



تتناسب سرعة التفاعل مع  $C_A^2 \cdot C_B$  ،  $C_A \cdot C_B$  على التوالي.



تتناسب سرعة التفاعل مع  $C_A^2 \cdot C_B$  ،  $C_A \cdot C_B^2$  على التوالي.

**\*\*** يتضح مما سبق أن السرعة تختلف باختلاف نوع التفاعل وعدد الجزيئات الداخلية فيه عند ثبوت درجة الحرارة. وللتمييز بين هذه التفاعلات يستعمل الاصطلاح المعروف بترتبة التفاعل وتعرف رتبة التفاعل الكيميائي أنها "مجموع الأسس التي ترفع إليها تركيزات المواد المتفاعلة في معادلة السرعة" أو "عدد الجزيئات أو الذرات التي تعتمد على تركيزها سرعة التفاعل" فإذا كانت معادلة السرعة كالتالي:

$$-\frac{dc}{dt} = K C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}$$

حيث  $K$  هي ثابت فإن رتبة التفاعل بالنسبة للمكونات المنفردة هي :

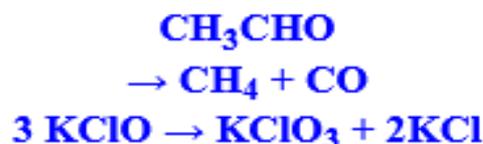
$n_1, n_2, n_3$  الخ ورتبة التفاعل الكلية هي:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

وعلى هذا فإن التفاعل (1) أعلاه يسمى تفاعلاً من الرتبة الأولى والتفاعلات (2), (3) من الرتبة الثانية والتفاعلات (4), (5) من الرتبة الثالثة.

## 2- جزيئية التفاعل Molecularity of reaction

**\*\*** تعرف جزيئية التفاعل بأنها "عدد الجزيئات الداخلة في الخطوة المؤدية للتفاعل". ويلاحظ في الأمثلة من (1) إلى (5) أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئية التفاعل – فالتفاعل الأول عبارة عن تفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية والتفاعلات الثاني والثالث عبارة عن تفاعلين من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية. أما التفاعلات الرابع والخامس فهي تفاعلات من الرتبة الثالثة وثلاثية الجزيئية. وبالرغم من أن هذا التشابه يلاحظ في التفاعلات الكثيرة إلا أنه ليس قاعدة عامة. فمثلاً بالنسبة للتفاعلات الآتية:



## 2- جزيئية التفاعل Molecularity of reaction

**\*\*** تعرف جزيئية التفاعل بأنها "عدد الجزيئات الداخلة فلي الخطوة المؤدية للتفاعل". ويلاحظ في الأمثلة من (1) إلى (5) أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئية التفاعل – فالتفاعل الأول عبارة عن تفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية والتفاعلان الثاني والثالث عبارة عن تفاعلين من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية. أما التفاعلات الرابع والخامس فهي تفاعلات من الرتبة الثالثة وثلاثية الجزيئية. وبالرغم من أن هذا التشابه يلاحظ في التفاعلات الكثيرة إلا أنه ليس قاعدة عامة. فمثلاً بالنسبة للتفاعلات الآتية:



**\*\*** نتوقع أن يكون التفاعل الأول من الرتبة الأولى والثاني من الرتبة الثالثة. ولكن حقيقة وجد أن التفاعلين هما من الرتبة الثانية. وبما أن رتبة التفاعل يمكن أن تختلف عن جزيئته فإنه يجب التمييز بينهما وعلى هذا فإن التفاعلات تسمى أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية..... الخ . إذا كانت عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل هي جزئ واحد أو اثنين ... الخ على التوالي. أما رتبة التفاعل فتطلق على العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة.

## 3- أمثلة توضيحية

### 1- تحلل الفوسجين



Rate

$$= \frac{dx}{dt} = -K C_{\text{COCl}_2}$$

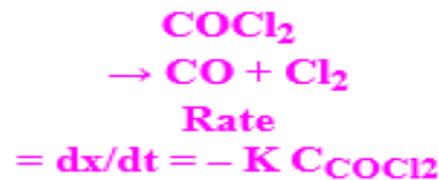
تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز الفوسجين مرفوع إلى أس واحد ولهذا فهو تفاعل من الرتبة الأولى وكذلك أحادي الجزيئية لأنه يتضمن جزئ واحد فقط.

### 2- التحلل الحراري لأنهدريد الخليك



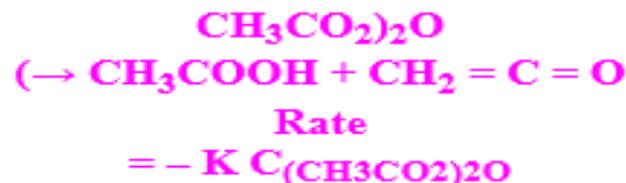
### 3- أمثلة توضيحية

#### 1- تحلل الفوسجين



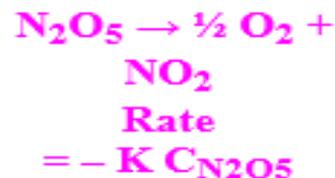
تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز الفوسجين مرفوع إلى أس واحد ولهذا فهو تفاعل من الرتبة الأولى وكذلك أحادي الجزيئية لأنه يتضمن جزئ واحد فقط.

#### 2- التحلل الحراري لأنهدريد الخليك



تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز الأنهدريد مرفوع إلى أس واحد ولهذا فهو تفاعل من الرتبة الأولى وكذلك أحادي الجزيئية لأنه يتضمن جزئ واحد فقط.

#### 3- تحلل خامس أكسيد النيتروجين

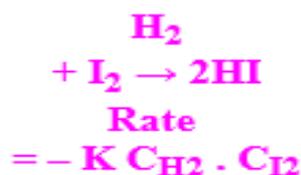


هذا التفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية.

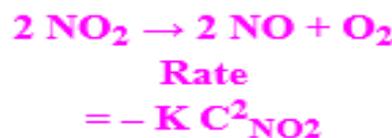
#### 4- التميؤ القاعدي لأي أستر كخلات الإيثيل مثلاً:



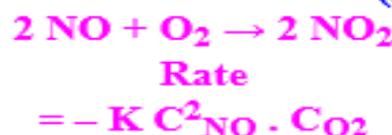
هذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية.  
5- التفاعل بين اليود والهيدروجين



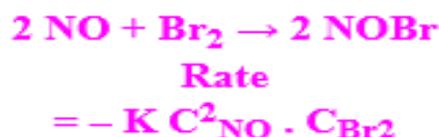
هذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية.  
6- تحلل فوق أكسيد النتروجين



هذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية.  
7- أكسدة أكسيد النيتريك (عكس التفاعل السابق)



هذا التفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثي الجزيئية.  
8- التفاعل بين أكسيد النيتريك والبروم



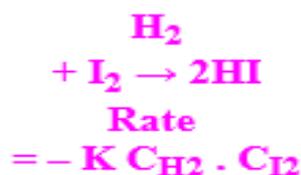
هذا التفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثي الجزيئية.  
9- تفاعل كلوريد البنزويل مع الميثانول

وكما ذكر من قبل فإنه لا يشترط أن تتساوى رتبة التفاعل والجزيئية.  
ومن أمثلة ذلك تفاعل كلوريد البنزويل مع الميثانول.

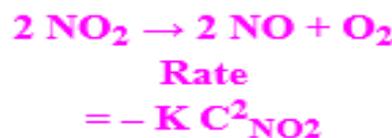


وجد أن التفاعل من الرتبة الثالثة (رتبة ثانية بالنسبة لكلوريد البنزويل ورتبة أولى بالنسبة للميثانول) ومعادلة السرعة كالآتي:

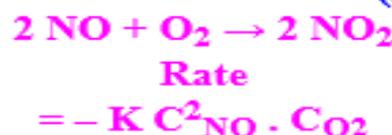
هذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية.  
5- التفاعل بين اليود والهيدروجين



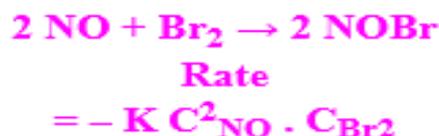
هذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية.  
6- تحلل فوق أكسيد النتروجين



هذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية.  
7- أكسدة أكسيد النيتريك (عكس التفاعل السابق)



هذا التفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثي الجزيئية.  
8- التفاعل بين أكسيد النيتريك والبروم

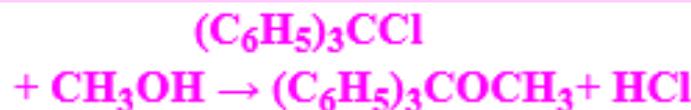


هذا التفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثي الجزيئية.  
9- تفاعل كلوريد البنزويل مع الميثانول

وكما ذكر من قبل فإنه لا يشترط أن تتساوى رتبة التفاعل والجزيئية.  
ومن أمثلة ذلك تفاعل كلوريد البنزويل مع الميثانول.



وجد أن التفاعل من الرتبة الثالثة (رتبة ثانية بالنسبة لكلوريد البنزويل ورتبة أولى بالنسبة للميثانول) ومعادلة السرعة كالآتي:



وجد أن التفاعل من الرتبة الثالثة (رتبة ثانية بالنسبة لكلوريد البنزويل ورتبة أولى بالنسبة للميثانول) ومعادلة السرعة كالآتي:

Rate

$$= -K C_{(C_6H_5)_3CCl} \cdot C^2_{CH_3OH}$$

10- تحلل هيبوكلوريت البوتاسيوم

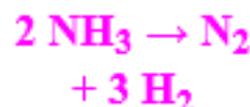


هذا التفاعل من الرتبة الثانية وثلاثي الجزيئية.

Rate

$$= -K C^2_{KClO}$$

11- تحلل غاز الأمونيا في وجود عامل مساعد (موليبدينوم ساخن)



التفاعل ثنائي الجزيئية ولكنه من الرتبة

الصفيرية وهذا سيوضح بالتفصيل في الموضوعات القادمة بإذن الله

Rate

$$= -K C^2_{NH_3} = -K$$

12- تحلل يوديد الهيدروجين في وجود عامل مساعد (الذهب)



نفس المثال السابق يكون التفاعل ثنائي

الجزيئية ولكنه من الرتبة الصفيرية

## قانون معدل سرعة التفاعل

يتناسب معدل سرعة التفاعل الكيميائي تناسبا طردياً مع حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة مرفوعة لقوة معينة ( أس ) وتسمى هذه القوة برتبة التفاعل

فإذا تم تمثيل التفاعل بالمعادلة الآتية بحيث كانت تركيزات المواد المتفاعلة متساوية



$$v \propto [A_1] [A_2] [A_3] \dots [A_n]$$

$$v = k [A_1] [A_2] [A_3] \dots [A_n]$$

وعليه يمكن استنتاج المعادلة التالية :

$$v = k [A]^n$$

K هو ثابت سرعة التفاعل reaction rate constant  
[A] تعنى تركيز المادة A ، n رتبة التفاعل

## قانون معدل سرعة التفاعل

يتناسب معدل سرعة التفاعل الكيميائي تناسباً طردياً مع حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة مرفوعة لقوة معينة (أس) وتسمى هذه القوة برتبة التفاعل

فإذا تم تمثيل التفاعل بالمعادلة الآتية بحيث كانت تركيزات المواد المتفاعلة متساوية



$$v \propto [A_1] [A_2] [A_3] \dots [A_n]$$

$$v = k [A_1] [A_2] [A_3] \dots [A_n]$$

وعليه يمكن استنتاج المعادلة التالية :

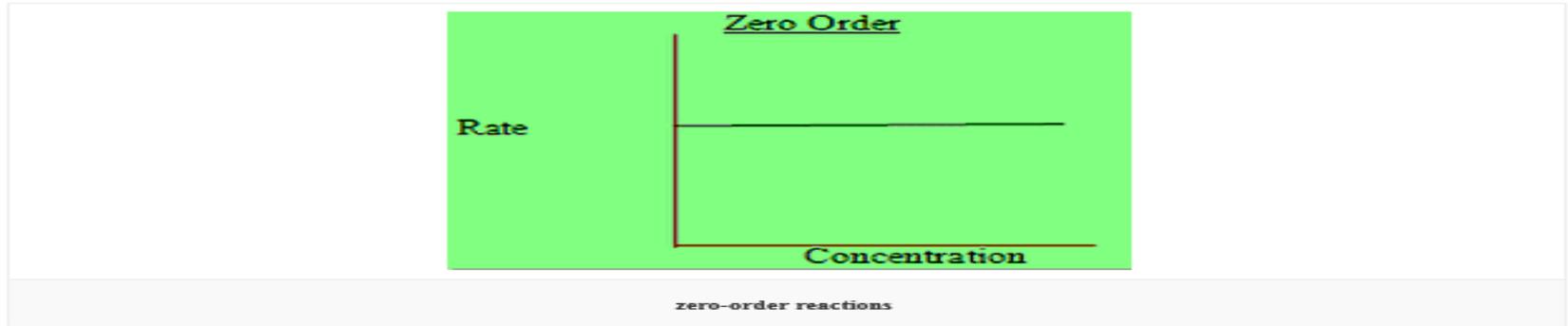
$$v = k [A]^n$$

K هو ثابت سرعة التفاعل reaction rate constant  
[A] تعنى تركيز المادة A ، n رتبة التفاعل

## تفاعلات الرتبة الصفرية : zero-order reactions

وهي التفاعلات التي لا تعتمد سرعتها على تركيز المواد المتفاعلة حيث  $n = 0$  ويالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على هذه المعادلة :

$$dx/dt = K$$



ويجاء التكامل للمعادلة السابقة نحصل على معادلة الرتبة الصفرية :

$$X = k t$$

ومن التمثيل البياني للعلاقة بين التركيز والزمن في تفاعلات الرتبة الصفرية نجد ان الميل  $k =$  ثابت سرعة التفاعل كما بالصورة

## تعريف تفاعلات الرتبة صفر

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

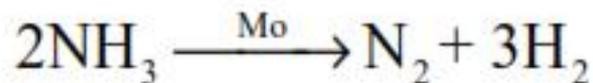
- كمية الضوء الممتص في حالة التفاعلات الكيميائية الضوئية (photochemical reactions).
- أو كمية الحافز في التفاعلات المحفزة (catalytic reactions).

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

- عبارة عن كمية ثابتة لا تتغير مع الزمن.
  - لا تعتمد على تركيز المادة أو المواد المتفاعلة مهما كان التركيز.
  - رتبة التفاعل لا تساوي الجزيئية.
- وهذا النوع من التفاعلات غير شائع ويحدث عادة في التفاعلات الغير متجانسة.

**أمثلة للتفاعلات ذات الرتبة صفر في التفاعلات الغير متجانسة**

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



من معادلة الرتبة الصفرية يمكننا إستنتاج وحدة قياس ثابت معدل التفاعل  
K وتكون  $\text{mole/L} \cdot \text{t}^{-1}$  ( وحدة تركيز / وحدة الزمن )

### حساب زمن نصف عمر التفاعل $t_{0.5}$ Half-life time

هو الزمن اللازم  
لاستهلاك نصف الكتلة الفعالة للمادة المتفاعلة وتحويلها إلى نواتج

$$\begin{aligned} X &= k t && \text{وذلك بتعويض في المعادلة} \\ X &= a/2 , t_{0.5} = t && \text{عن} \\ t_{0.5} &= k a/2 \\ t_{0.5} &= a/2k \end{aligned}$$

وكما هو واضح فإن زمن نصف عمر التفاعل يزداد بزيادة التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة ( a )

### أمثلة على تفاعلات الرتبة الصفرية

#### 1- التحلل الضوئي لغاز الكلور photolysis OF Chlorine gas



حيث لا تعتمد سرعة التحلل على ضغط الغاز ( تركيزه ) ولكن تعتمد على عوامل أخرى من كمية الضوء والطول الموجي له وعلى درجة الحرارة

## تعريف تفاعلات الرتبة الأولى First Order Reactions

هي التفاعلات التي تعتمد فيها سرعة التفاعل على تركيز مادة متفاعلة واحدة فقط ويمثل التفاعل بالمعادلة العامة التالية:



حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز المادة (A) مرفوعاً إلى أس واحد، وتكتب المعادلة الرياضية التي تمثل معدل اختفاء المادة (A) مع الزمن كالآتي:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A \dots\dots\dots (1)$$

### ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى K

\*\* يسمى K في المعادلة السابقة ثابت السرعة للتفاعل من الرتبة الأولى وهو يساوي سرعة التفاعل عندما يكون التركيز مساوياً للوحدة وحيث أن قيم كل من  $dc_A/dt$  ،  $c_A$  لها وحدات تركيز/زمن ، تركيز على التوالي فإن وحدة ثابت السرعة تكون مقلوب الزمن (زمن<sup>-1</sup>)

$$\begin{aligned} K &= - (dc_A/dt) / c_A \\ &= (\text{concentration/time}) \\ &\quad / \text{concentration} \\ &= 1 / \text{time} = \text{time}^{-1} \end{aligned}$$

\*\* بالنسبة لتفاعلات الرتبة الأولى تكون K ثابت مميز للتفاعل ولا تعتمد على وحدات التركيز المستعملة.

## استنتاج المعادلة الحركية لتفاعلات الرتبة الأولى

### الطريقة الأولى

للحصول

على تعبير يربط العلاقة بين تركيز المادة المتفاعلة والزمن يجب إجراء التكامل  
للمعادلة (1) والذي يتم بضرب الطرفين في  $dt/c_A$

$$\int \frac{d c_A}{c_A} = -k \int dt \dots\dots\dots (2)$$

وتسمى

هذه العملية بفصل المتغير لأن كلاً من طرفي المعادلة (2) يحتوي على دوال لمتغير واحد وبإجراء التكامل:

$$\ln c_A = -k t + \Theta \dots\dots\dots (3)$$

حيث  $\Theta$

هي ثابت التكامل وباستعمال اللوغاريتمات للأساس (10) نحصل على :

$$\log c_A = - \frac{k t}{2.303} + \frac{\Theta}{2.303} \dots\dots\dots (4)$$

وتعطي

المعادلة (4) تركيز المادة عند زمن معين  $t$  ويمكن استبعاد ثابت التكامل إذا أجرينا

التكامل بين الحدود  $c_{A1}$  عند زمن  $t_1$  ،  $c_{A2}$  عند زمن  $t_2$  أي أن تركيز  $A$  عند  $t_1$  يكون  $c_{A1}$  وعند  $t_2$  يكون  $c_{A2}$  ويعطى  
التكامل المعادلة الآتية:

ويمكن

تمثيل التركيز  $c_{A1}$  عند زمن  $t_1$  بالتركيز الابتدائي  $c_{A0}$  عند زمن  $t = 0$  وكذلك التركيز  $c_{A2}$  بالقيمة  $C_A$  المتبقية عند زمن  $t_2 = t$  ، وتصبح المعادلة (5) كالآتي:

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = kt \quad \dots\dots\dots (6 - a)$$

$$\log \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{k}{2.303} t \quad \dots\dots\dots (6')$$

$$\log \frac{c_{A2}}{c_{A1}} = \frac{k}{2.303} t$$

$$\log C_A = - \frac{k}{2.303} t + \log C_{A0} \quad \dots\dots\dots (6 - b)$$

## الطريقة الثانية

\*\* ويمكن

التعبير عن قاتون السرعة بطريقة أخرى كالتالي :

إذا

كانت  $a$  هي التركيز الابتدائي للمادة  $A$  ،  $X$  تركيز المادة المستهلكة عند زمن  $t$  فإن  $(a-x)$  تمثل تركيز المادة  $A$  بعد زمن  $t$



### المعادلة الحركية العامة



عند بداية التفاعل

$a$

$a$

$0$

بعد مرور زمن معين  $t$

$a - x$

$a - x$

$x$

بعد نهاية التفاعل

$0$

$0$

$a$

إذا كان تركيز المواد المتفاعلة هو  $a$  :

- 1- عند بداية التفاعل تكون المتفاعلات فقط هي الموجودة والتركيز النواتج صفر
- 2- بعد مرور زمن  $t$  تزداد تركيز المواد الناتجة ويكون مثلًا  $X$  وعلى ذلك فإن تركيز المتفاعلات تكون  $a - x$
- 3- عند نهاية التفاعل تكون المواد المتفاعلة قد انتهت بالكامل ويكون تركيزها صفر لذلك يكون تركيز النواتج  $a$

وبالتعويض في المعادلة (1) فإن :

$$- \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \dots\dots\dots (7)$$

$$- \frac{da}{dt} - \left( - \frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (8)$$

وذلك

لأن  $da/dt$  تساوي صفرأ حيث أن  $a$  ثابت ومن المعادلات (7) ، (8) نحصل على :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \dots\dots\dots (9)$$

في

المعادلة (9) يلاحظ أن  $dx/dt$  كمية موجبة لأن  $X$  تزداد مع الزمن

\*\*

يفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل للمعادلة (9) عند  $X=0$  عند زمن  $t=0$  ، عند  $X=X$  عند زمن  $t$

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

$$\left[ -\ln(a-x) \right]_0^t = \left[ kt \right]_0^t$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \dots\dots\dots (10-a)$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} t \quad \dots\dots\dots (10)$$

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

$$\log (a-x) = \frac{-k}{2.303} t + \log a \quad \dots\dots\dots (10-b)$$

\*\* المعادلات

(10-a) ، (10) ، (10-b) تمثل كل منها المعادلة الحركية للتفاعل من الرتبة الأولى ويلاحظ أن المعادلات (18-a) ، (18-b) مطابقة تماماً للمعادلات (14-a) ، (14-b) على التوالي حيث أن  $a = c_A + c_{A0}$

### العلاقة البيانية لتفاعلات الرتبة الأولى

\*\* يتضح

من المعادلات (6-b) ، (10-a) أن العلاقة البيانية  $\log c_A$  أو  $\log (a-x)$  والزمن تعطي خطاً مستقيماً له ميل سالب يساوي  $K/2.303 -$  أي أن  $K$  يمكن الحصول عليها من المعادلة:

$$K = - 2.303 \times \text{Slope}$$

## العلاقة البيانية لتفاعلات الرتبة الأولى

\*\* يتضح

من المعادلات (6-b) ، (10-a) أن العلاقة

البيانية  $\log C_A$  أو  $\log (a-x)$  والزمن تعطي خطاً مستقيماً له ميل سالب يساوي  $K/2.303$  - أي أن  $K$  يمكن الحصول عليها من المعادلة:

$$K = - 2.303 \times \text{Slope}$$

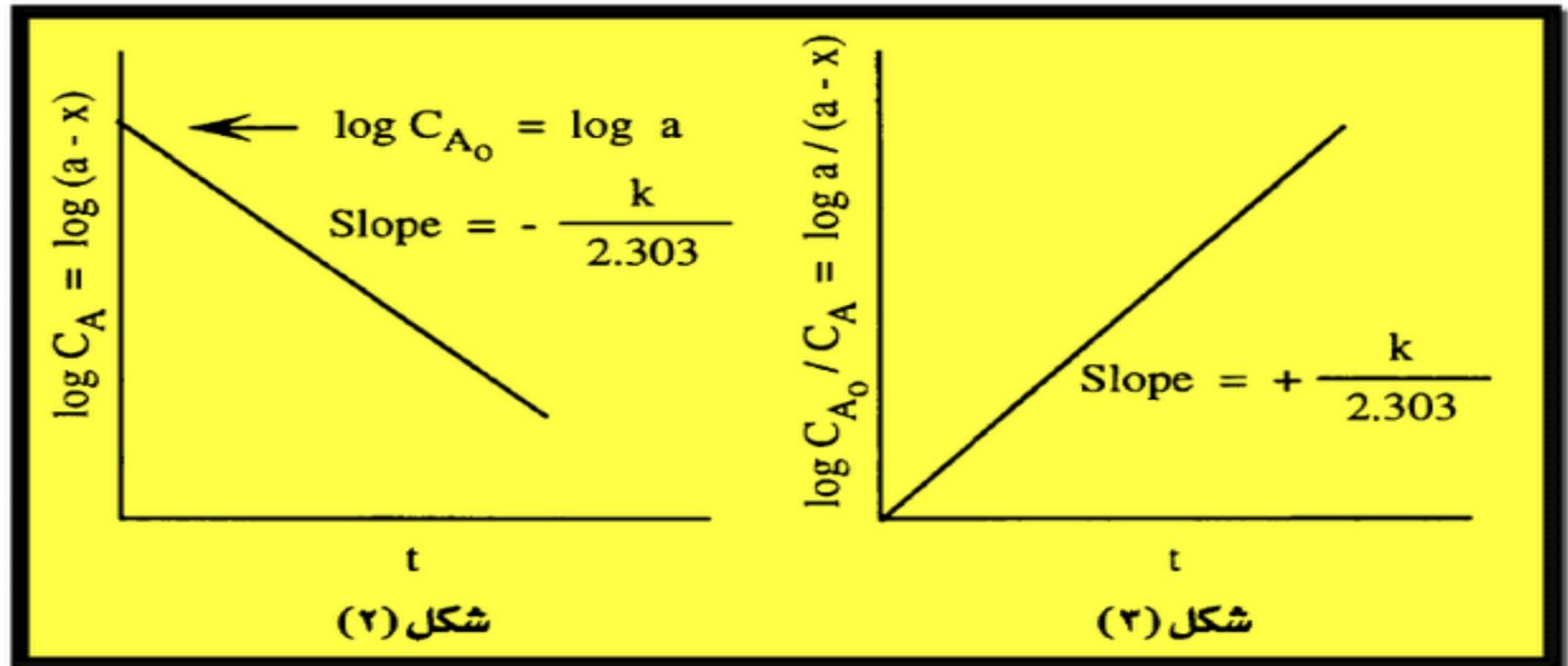
\*\* يعطي

تقاطع هذا الخط مع المحور العادي (عند  $t=0$ ) التركيز الأولي للمادة  $A$  أي  $C_{A0}$  أو  $a$  كما هو مبين في الشكل رقم (2) أي

أنه للتعين إذا كان التفاعل من الرتبة

الأولى أم لا ترسم العلاقة بين  $\log C_A$  والزمن فإذا نتج خط مستقيم يمكن أن يكون

التفاعل من الرتبة الأولى.



## فترة نصف العمر Half Life period

\*\* تعرف

فترة نصف العمر لأي تفاعل بأنها "الزمن اللازم لكي ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأولية" أو "الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل" أي عندما تصبح  $x = a/2$  وبالتالي عندما تصبح القيمة المتبقية  $(a-x)$  تساوي  $a/2$ .

\*\*

بالتعويض عن  $x$  بالقيمة  $a/2$  وعند  $t$  بالقيمة  $t_{1/2}$  في المعادلة (10) نحصل على:

$$\begin{aligned}t_{1/2} &= \frac{I}{k} \ln \frac{a}{a - a/2} \\&= \frac{I}{k} \ln 2 = \frac{2.303}{k} \log 2 \\&= \frac{2.303}{k} \times 0.3010 \\t_{1/2} &= 0.693/k \quad (11)\end{aligned}$$

\*\*

ومن الواضح أن هذا التعبير لا يحتوي على  $a$  أي فترة نصف العمر لأي تفاعل من الدرجة الأولى لا تعتمد على التركيز الأولي يستغرق نفس الزمن لإتمام نصف التفاعل مهما كانت قيمة التركيز الأولي كبيرة أو صغيرة.

## تفاعلات الرتبة الثانية Second-Order reaction

- تُعد تفاعلات المرتبة الثانية من أكثر الحالات في التفاعلات الكيميائية.

- يمكن تصنيف هذا النوع من التفاعلات إلى صنفين رئيسيين هما:

**(1) التفاعلات التي تحتوي على مادة واحدة متفاعلة أو تحتوي على مادتين ولكن بتركيز متساوية**

- يمكن التعبير عن هذا النوع بالمعادلات الآتية:



على أن تكون تراكيز كل من A , B متساوية.

- إذا كان التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة هو (a) ، فإنه بعد مرور فترة زمنية معينة (t) يتكون الناتج بتركيز مقداره (x) وتخفض تركيز المواد المتفاعلة (تركيز المادة المتفاعلة الواحدة) إلى (a-x).



At t = 0 (before reaction)      **a**                      **a**                      **0**

At t = t                                      **a-x**                      **a-x**                      **x**

- يمكن تمثيل معدل سرعة تكون الناتج  $d[x] / dt$  بالمعادلة التالية:

$$\frac{d[x]}{dt} = k [a - x]^2$$

وبعد فصل المتغيرات عن بعضها يمكن إجراء التكامل لهذه المعادلة كالتالي:

$$\frac{d[x]}{[a-x]^2} = k dt$$

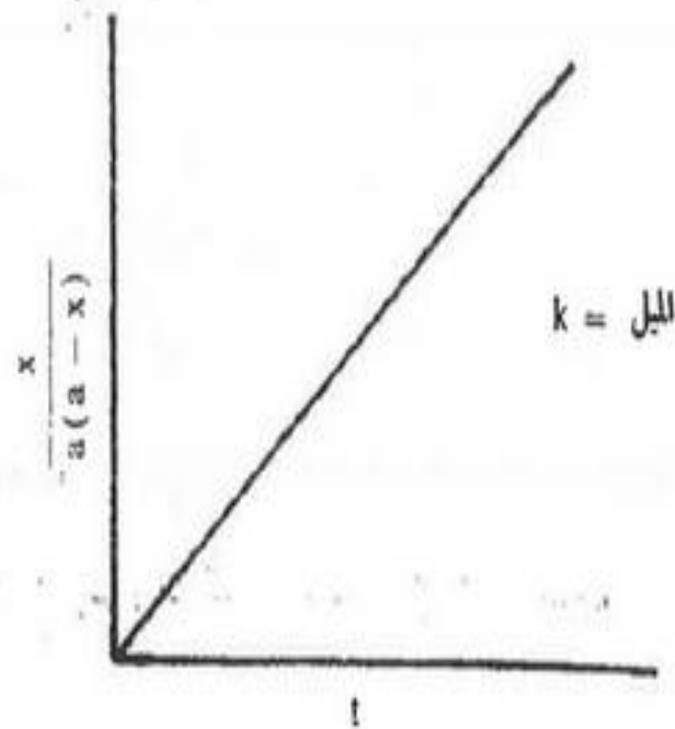
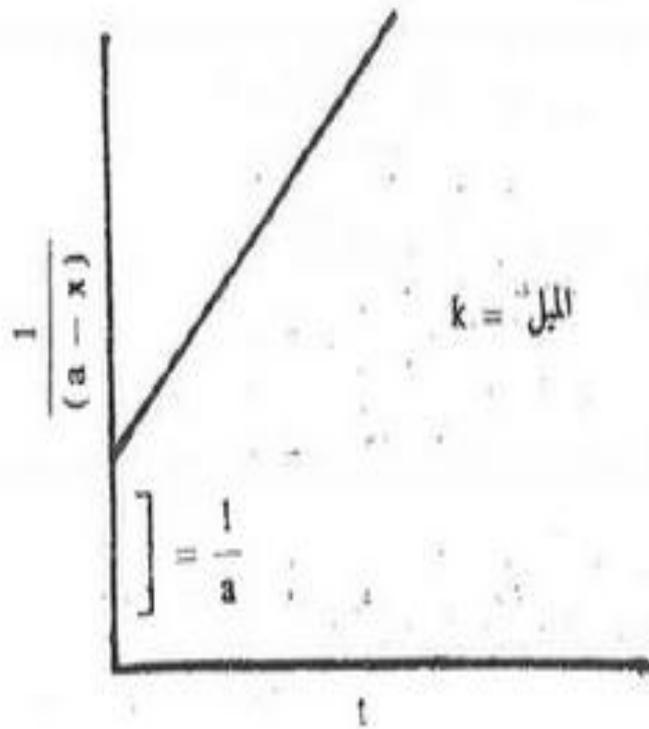
$$\int_0^x \frac{d[x]}{[a-x]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k \cdot t \quad \textcircled{1}$$

وبتوحيد المقامات نحصل على

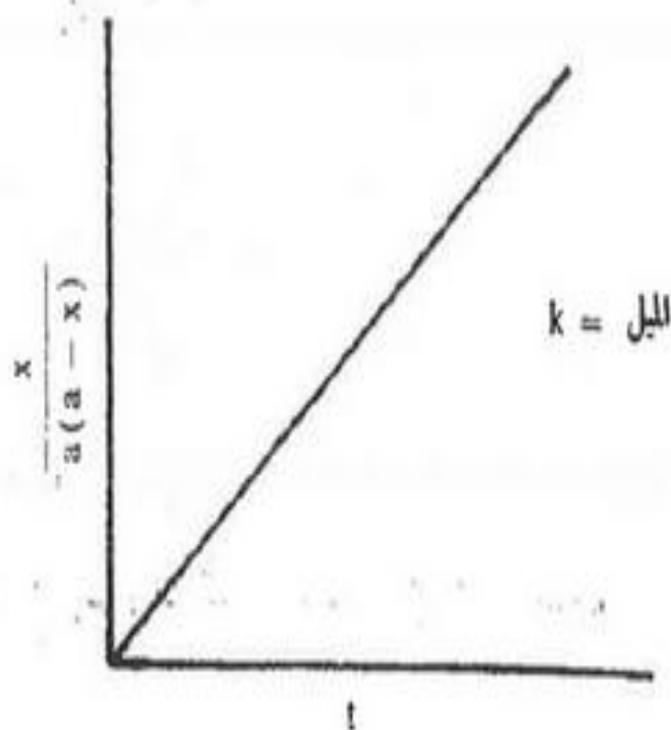
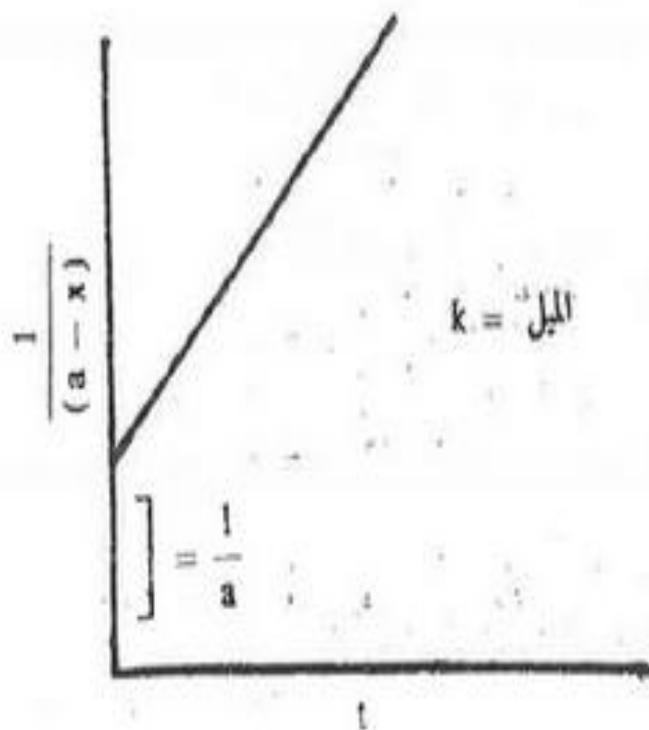
$$\frac{x}{a(a-x)} = k \cdot t \quad \textcircled{2}$$

- وعند رسم العلاقة الخطية للمعادلتين (1) , (2) أى بين  $\frac{1}{(a-x)}$  أو  $\frac{x}{a(a-x)}$  والزمن يؤدي ذلك إلى خط مستقيم ويكون الميل  $K$  (ثابت معدل السرعة)



- وبهذه الطريقة يمكن حساب ثابت معدل سرعة التفاعل من مسيل الخط المستقيم الذي يجب ان يمر بنقطة الأصل حين تطبيق المعادلة (2) أو يعطي قطعاً مكافئاً لمقلوب التركيز الغبثداني حين تطبيق المعادلة (1)

- وعند رسم العلاقة الخطية للمعادلتين (1) , (2) أى بين  $\frac{1}{(a-x)}$  أو  $\frac{x}{a(a-x)}$  والزمن يؤدي ذلك إلى خط مستقيم ويكون الميل  $K$  (ثابت معدل السرعة)



- وبهذه الطريقة يمكن حساب ثابت معدل سرعة التفاعل من مسيل الخط المستقيم الذي يجب ان يمر بنقطة الأصل حين تطبيق المعادلة (2) أو يعطي قطعاً مكافئاً لمقلوب التركيز الغبثداني حين تطبيق المعادلة (1)

## فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية

- تعرف فترة نصف العمر ( $t_{1/2}$ ) لأي تفاعل بأنها :

الزمن اللازم لكي ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأولية

أو الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل "

- لا يمكن تعيين فترة عمر النصف عندما تختلف تركيزات المواد A ، B لأن كل منهما لها قيمة مختلفة من فترة نصف العمر ولكن يمكن تعيينها إذا كانت التركيزات متساوية أو إذا كانت المادتان المتفاعلتان من نفس النوع <

- وبالتعويض عن (x) بالقيمة  $a/2$  في المعادلة (1) او (2) أعلاه يمكن الحصول على فترة نصف العمر:

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

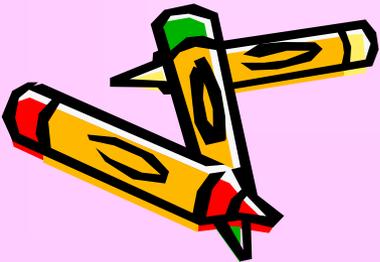
$$\therefore t_{1/2} = \frac{1}{ak}$$

أي انه في تفاعلات الرتبة الثانية تتناسب فترة نصف العمر تناسباً عكسياً مع التركيز الابتدائي.

## الفصل الثاني

### طرق دراسة سرعة التفاعل الكيميائي

- ١ - طريقة التفاضل ( Differential Method )
- ٢ - طريقة التكامل ( Integration Method )
- ٣ - طريقة عمر النصف ( Half Life-Method )
- ٤ - طريقة العزل ( Isolation Method )



## إيجاد الصيغة الرياضية لقانون السرعة (إيجاد $n$ و $k$ عمليا)

قانون السرعة عبارة عن علاقة رياضية تربط سرعة التفاعل بتراكيز المواد المتفاعلة ورأينا أن هذه العلاقة تربط سرعة التفاعل بحاصل ضرب ثابت السرعة للتفاعل وتراكيز المواد المتفاعلة بحيث يرفع تركيز كل ملدة متفاعلة لأس يسمى رتبة التفاعل بالنسبة للمادة التي تحمل ذلك الأس.

ونوهنا مسبقا أنه لا يمكن تحديد هذه الرتب وبالتالي الرتبة الكلية للتفاعل (مجموع الأسس لتراكيز كل المواد)، إلا عن طريق التجربة.

كيف؟

كيفية عمل مثل هذه الدراسات الحركية يعتمد على درجة تعقد التفاعل تحت الدراسة. فمن التفاعلات ما هو بسيط ومباشر ومنها ما هو معقد، ولا بد من دراسة التفاعلات البسيطة والمباشرة على حدة والتفاعلات المعقدة على حدة وسنبدا هنا بمناقشة التفاعلات البسيطة.

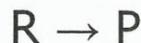
التفاعل البسيط هو ذلك التفاعل الذي يحدث مباشرة في خطوة واحدة ويقترب كثيرا من من التحول التام للمتفاعلات إلى نواتج (غير عكسي).

ولتحديد رتبة التفاعل وقيمة ثابت السرعة للتفاعل البسيط هناك عدد من الطرق المشهورة والتي سنناقشها بالتفصيل في هذا المقرر وهي:

- (١) طريقة التفاضل.
- (٢) طريقة التكامل.
- (٣) طريقة عمر النصف.
- (٤) طريقة العزل.

## ١- طريقة التفاضل

أول من قام بدراسة من هذا النوع كان العالم فانت هوف عام ١٨٨٤م. فلو أفترضنا أولاً أن لدينا التفاعل الافتراضي البسيط التالي والذي يحتوي على مادة متفاعلة واحدة فقط



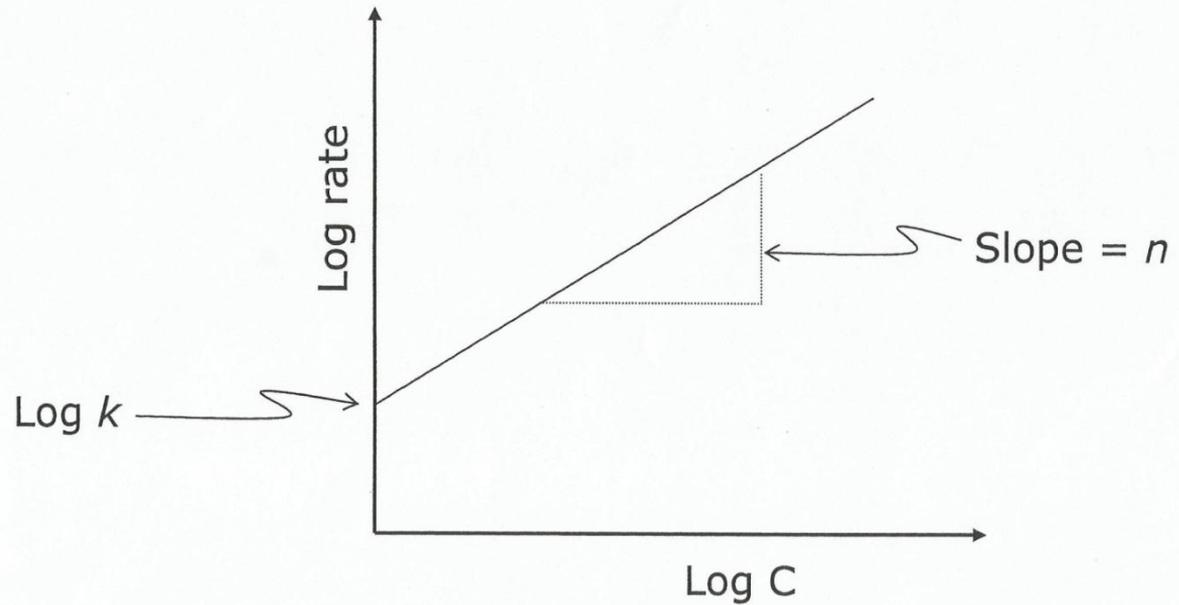
حيث ترمز R للمادة المتفاعلة Reactant وترمز P للنواتج Products التي قد تكون مادة واحدة أو أكثر. وإذا ما رمزنا لتركيز المادة المتفاعلة بالرمز C ولتركيز أحد المواد الناتجة بالرمز X، يمكن كتابة قانون السرعة لهذا التفاعل على الصورة

$$\text{rate} = \frac{dx}{dt} = -\frac{dC}{dt} = kC^n$$

تهدف الدراسة الحركية إلى تحديد قيمتي كل من n و k. ولو ما أخذنا اللوغاريتم الطبيعي (log) لطرفي معادلة قانون السرعة أعلاه، سنحصل على

$$\begin{aligned}\log \text{rate} &= \log kC^n \\ &= \log k + \log C^n \\ &= \log k + n \log C\end{aligned}$$

وهذه معادلة خط مستقيم لو مثلناها بيانيا برسم العلاقة بين  $\log \text{rate}$  ضد  $\log C$  نحصل على خط مستقيم ميله يساوي n ويقطع محور  $\log \text{rate}$  في  $\log k$  وبالتالي نحصل على قيمتي n و k.

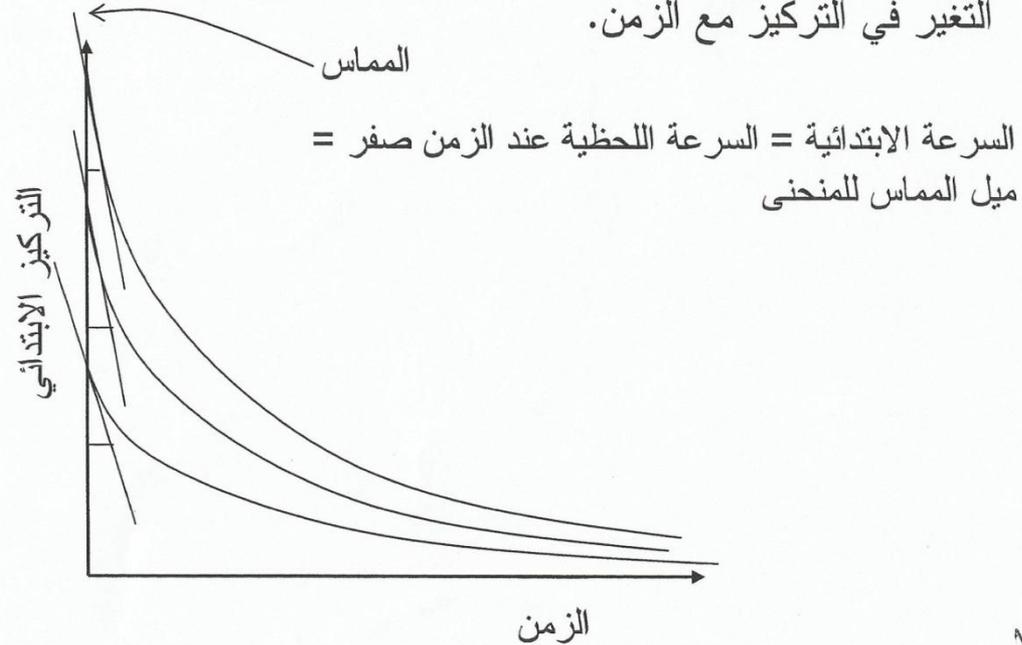


ومنه نستطيع تحديد رتبة التفاعل وهي عبارة عن ميل الخط المستقيم، وكذلك تحديد ثابت السرعة للتفاعل من تقاطع الخط المستقيم مع محور  $\log \text{rate}$ .  
 والسؤال الآن هو: كيف يتم ذلك عمليا في المختبر؟  
 دعنا نناقش أولا كيفية تحديد كل من  $n$  و  $k$  لتفاعل بسيط يحتوي على مادة متفاعلة واحدة.  
 للقيام بذلك هناك طريقتين، طريقة السرعة الابتدائية وطريقة السرعة اللحظية وسناقش كل منهما ونتعرف على الفرق ما بين الطريقتين.

## (أ) طريقة السرعة الابتدائية

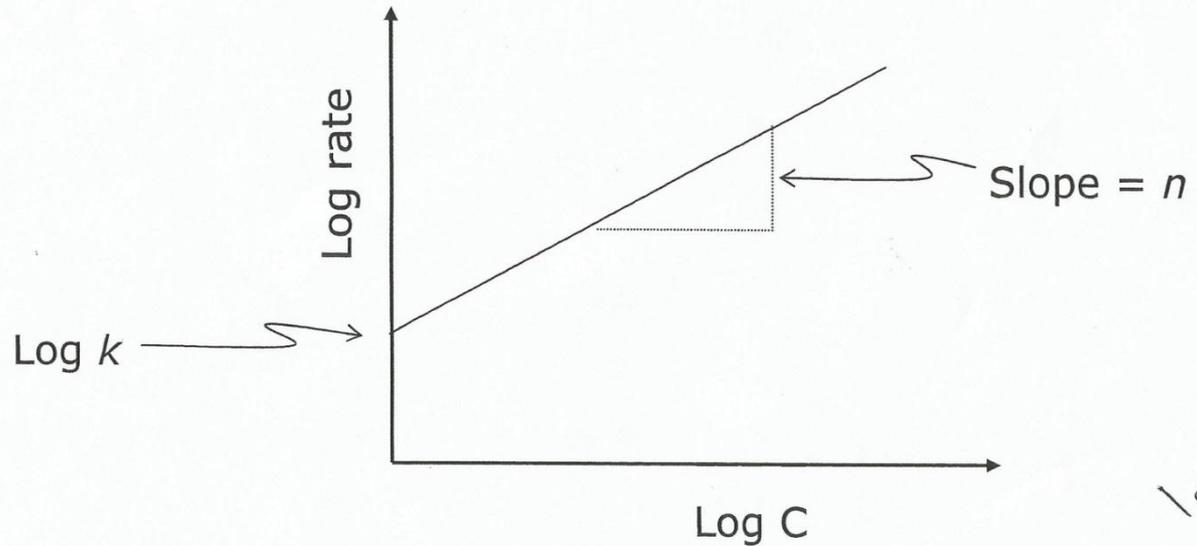
في هذه الطريقة نقوم بإجراء سلسلة من التجارب بحيث نبدأ كل تجربة بتركيز ابتدائي مختلف من المادة المتفاعلة. ونقوم في كل تجربة بتتبع التغير في التركيز مع الزمن ثم نمثل كيفية التغير في التركيز مع الزمن بيانياً لنحصل على منحنى التغير في التركيز مع الزمن المعروف. نقوم بعد ذلك بتحديد السرعة الابتدائية للتفاعل عند ذلك التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

تعرف السرعة الابتدائية على أنها السرعة اللحظية للتفاعل لحظة إنطلاقة. وتحدد السرعة اللحظية عند أي زمن من زمن التفاعل برسم مماس لمنحنى التغير في التركيز مع الزمن عند الزمن المراد تحديد السرعة اللحظية عنده وتكون السرعة اللحظية عند ذلك الزمن مساوية لميل المماس لمنحنى التغير في التركيز مع الزمن.



وبذلك نحصل على عدد من السرعات الابتدائية مقابل عدد من التراكيز الابتدائية للمادة المتفاعلة نستطيع جمعها في جدول كالتالي وتحليلها للحصول على كل من  $n$  و  $k$  للتفاعل تحت الدراسة.

رقم التجربة	التركيز الابتدائي (C)	السرعة الابتدائية rate	Log C	Log rate
1	C 1	rate 1	.	.
2	C 2	rate 2	.	.
3	C 3	rate 3	.	.
4	.	.	.	.
5	.	.	.	.



وعادة ما يرمز لرتبة التفاعل التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة بالرمز  $n_c$  (أي رتبة التفاعل بدلالة التراكيز) وتسمى أيضا برتبة التفاعل الحقيقية.

### (ب) طريقة السرعة اللحظية

في هذه الطريقة يتم عمل تجربة واحدة فقط يتم فيها تتبع التغير في التركيز مع الزمن ومن ثم تمثيل النتائج بيانيا للحصول على منحنى التغير في التركيز مع الزمن. نقوم بعد ذلك بتحديد عدد من النقاط على المنحنى عند أزمنة مختلفة من زمن التفاعل ونرسم مماس للمنحنى عند كل نقطة ومن ثم نأخذ ميل كل مماس للحصول على عدد من السرعات اللحظية حيث تقابل كل سرعة لحظية تركيزا معيناً على المنحنى.



وبذلك نحصل على جدول بالسرعات والتراكيز شبيه بذلك في طريقة السرعة الابتدائية ويمكن التمثيل بيانيا للوغاريثم التركيز ضد لوغاريثم السرعة للحصول على خط مستقيم ميله عبارة عن سرعة التفاعل وينقطع مع محور لوغاريثم التركيز في لوغاريثم ثابت السرعة بالضبط كما في طريقة السرعة الابتدائية.

يرمز عادة لرتبة التفاعل التي تحدد بهذه الطريقة بالرمز  $n_t$  وتسمى رتبة التفاعل بدلالة الزمن.

أي الطريقتين أفضل لتحديد  $n$  و  $k$  لتفاعل ما؟

تتميز الطريقة الأولى بأنها تتحاشى تأثير النواتج على سير التفاعل. فقد تعمل النواتج كمثبط للتفاعل أو محفز أو لا يكون لها تأثير إطلاقاً.

لذلك قد تتساوا قيمتي  $n_c$  و  $n_t$  للتفاعل الواحد وقد تختلفا ويكون لدينا واحد من ثلاثة احتمالات:

$$n_c = n_t$$

في هذه الحالة يكون التفاعل بسيط ومباشر ولا تؤثر النواتج على سير التفاعل.

$$n_c < n_t$$

في هذه الحالة تعمل النواتج على تثبيط التفاعل وتقل سرعة التفاعل مع مرور الزمن.

$$n_c > n_t$$

في هذه الحالة تعمل النواتج على تسريع التفاعل ويكون معدل التناقص في سرعة التفاعل أقل مما هو عليه في حالة كون رتبة التفاعل الحقيقية هي السائدة.

ماذا لو كان التفاعل يحتوي على أكثر من مادة متفاعلة؟

في هذه الحالة نستخدم طريقة السرعة الابتدائية ونقوم بدراسة شبيهة بالتي سبق مناقشتها لكل مادة متفاعلة على حدة حيث نبقى على تراكيز المواد المتفاعلة الأخرى ثابتة في كل تجربة ونقوم بتغيير التركيز الابتدائي للمادة المراد تحديد رتبة التفاعل بالنسبة لها مع ملاحظة أن الثابت الذي نحصل عليه بهذه الطريقة يكون عبارة عن ثابت السرعة للتفاعل مضروباً في تراكيز المواد المتفاعلة ثابتة التركيز.

مثال:

إذا كان لدينا التفاعل التالي الذي يحتوي على ثلاث مواد متفاعلة A و B و C



ستكون الصيغة التفاضلية لقانون السرعة على الصورة

$$\text{rate} = k[A]^x[B]^y[C]^z$$

حيث  $x$  رتبة التفاعل بالنسبة للمادة A ... الخ.

لتحديد رتبة هذا التفاعل لا بد أولاً من تحديد رتبته لكل مادة متفاعلة (أي تحديد الأسس  $x$  و  $y$  و  $z$ ). ويتم ذلك بتحديد أس كل مادة على حدة بعمل ثلاث مجموعات من التجارب. في المجموعة الأولى نقوم بعدد من التجارب نقوم في كل تجربة بتغيير تركيز المادة A وإبقاء تركيزي المادتين B و C ثابتين. ومن هذه المجموعة نستطيع تحديد قيمة  $x$  (رتبة التفاعل بالنسبة للمادة A).

وفي المجموعة الثانية نقوم بعمل عدد من التجارب بأخذ تراكيز مختلفة من المادة B مع الإبقاء على تركيزي المادتين A و B ثابتين وبذلك نستطيع تحديد  $y$  (رتبة التفاعل بالنسبة للمادة B). وهكذا بالنسبة للمادة C.

مثال:

لديك التفاعل الافتراضي التالي



فإذا علمت أن سرعة التفاعل تتغير مع التراكيز كما في الجدول التالي

رقم التجربة	1	2	3	4	5
[A]/M	0.1	0.2	0.4	0.1	0.1
[B]/M	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4
rate/Ms <sup>-1</sup>	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	2.4 × 10 <sup>-2</sup>	4.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.8 × 10 <sup>-2</sup>	1.9 × 10 <sup>-1</sup>

حدد رتبة التفاعل لكل مادة متفاعلة ورتبة التفاعل الكلية وقيمة ثابت السرعة للتفاعل.

الحل:

نقوم أولاً بكتابة الصورة التفاضلية لقانون السرعة للتفاعل

$$\text{rate} = k[A]^x[B]^y$$

نقوم الآن بتحديد كل من  $x$  و  $y$

نحدد  $x$  أولاً من الثلاث تجارب الأولى (التجارب التي يتغير فيها تركيز  $A$  مع بقاء تركيز المادة  $B$  ثابتاً) بتمثيل  $\log [A]$  ضد  $\log \text{rate}$  حيث نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $x$ .

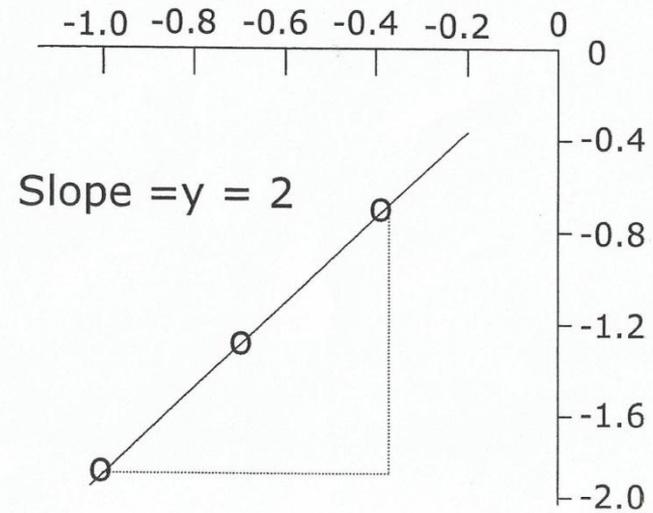
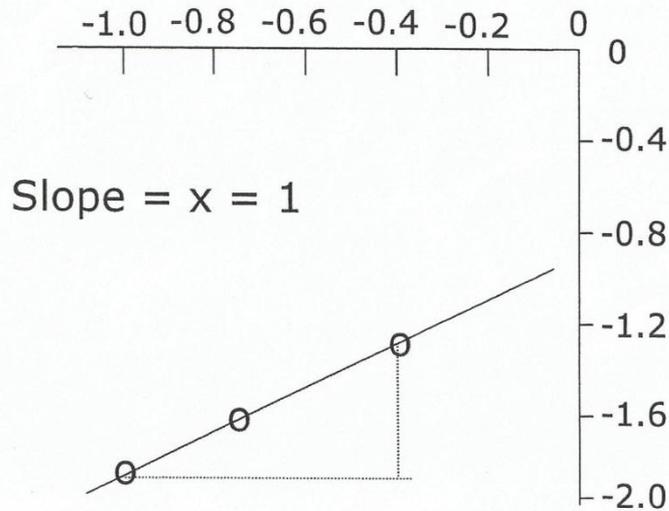
بعد ذلك نحدد  $y$  من الثلاث تجارب التي يتغير فيها تركيز المادة  $B$  مع ثبات تركيز المادة  $A$  (التجارب 1 و 4 و 5) بنفس الطريقة السابقة.

بعد تحديد كل من  $x$  و  $y$  نعوض في قانون السرعة بقراءات أي تجربة للحصول على قيمة  $k$ .

١٦

يمكن لنا الآن إعادة كتابة الجدول السابق مع إضافة ثلاثة صفوف أحدهم للمقدار  $\log \text{rate}$  وآخر للمقدار  $\log [A]$  والثالث للمقدار  $\log [B]$ .

رقم التجربة	1	2	3	4	5
[A]/M	0.1	0.2	0.4	0.1	0.1
[B]/M	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4
rate/Ms <sup>-1</sup>	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-2}$	$4.8 \times 10^{-2}$	$4.8 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-1}$
$\log [A]$	-1	-0.7	-0.4	-1	-1
$\log [B]$	-1	-1	-1	-0.7	-0.4
$\log \text{rate}$	-1.92	-1.62	-1.32	-1.32	-0.72



بعد تحديد قيمتي X و y، واضح أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للمادة A ومن الرتبة الثانية بالنسبة للمادة B، ونستطيع الآن كذلك حساب الرتبة الكلية للتفاعل (n) حيث  $n = x + y = 1 + 2 = 3$ . إذا التفاعل ككل من الرتبة الثالثة.

نحسب الآن قيمة ثابت السرعة k للتفاعل وذلك بالتعويض بقراءات أي تجربة في الجدول. فلو أخذنا قراءات التجربة رقم 1 في الجدول نجد أن

$$\text{rate} = k[A][B]^2$$
$$1.2 \times 10^{-2} (\text{Ms}^{-1}) = k(0.1 \text{ M})(0.1 \text{ M})^2$$
$$k = \frac{1.2 \times 10^{-2} (\text{Ms}^{-1})}{(0.1 \text{ M})(0.1 \text{ M})^2} = 12 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} = 12 \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$$

يمكن كذلك إيجاد رتبة التفاعل لكل مادة متفاعلة حسابيا ويكفي لذلك فقط قرائتي تجربتين.

كيف؟

نأخذ لو غارثم الطرفين لقانون السرعة ونعوض بعد ذلك بقراءات التجربتين للحصول على رتبة التفاعل للمادة المعنية كما يلي:  
للتفاعل في المثال السابق



دعنا نحدد X أولا. نحدد تجربتين يكون فيهما تركيز المادة A متغيرا وتركيز B ثابتا ولتكن التجربتين 1 و 2 في الجدول من المثال السابق.

في التجربة الأولى

$$\log (\text{rate})_1 = \log k' + x \log [A]_1$$

وفي التجربة الثانية

$$\log (\text{rate})_2 = \log k' + x \log [A]_2$$

مع ملاحظة أن  $k'$  عبارة عن حاصل ضرب ثابت السرعة للتفاعل في التراكيز الثابتة للمواد المتفاعلة الأخرى (المادة B في هذا المثال) . نقوم الآن بطرح إحدى المعادلتين من الأخرى، المعادلة الأولى من الثانية مثلاً لنحصل على

$$\log (\text{rate})_2 - \log (\text{rate})_1 = \cancel{\log k'} + x \log [A]_2 - \cancel{\log k'} - x \log [A]_1$$

$$\log \frac{(\text{rate})_2}{(\text{rate})_1} = x \log \frac{[A]_2}{[A]_1}$$

$$x = \frac{\log \frac{(\text{rate})_2}{(\text{rate})_1}}{\log \frac{[A]_2}{[A]_1}}$$

وبالتعويض بقراءات التجربتين الأولى والثانية في الجدول في المثال السابق نجد أن

$$x = \frac{\log \frac{2.4}{1.2}}{\log \frac{0.2}{0.1}} = \frac{\log 2}{\log 2} = 1$$

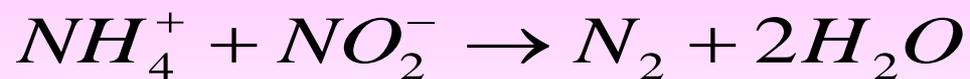
ونستطيع كذلك عمل نفس الشيء للمادة B. نختار تجربتين يكون فيهما تركيز B متغيرا وتركيز A ثابتا. فلو اخترنا التجربتين 1 و 4 في الجدول في المثال السابق نحصل على

$$y = \frac{\log \frac{(\text{rate})_4}{(\text{rate})_1}}{\log \frac{[B]_4}{[B]_1}}$$

وبالتعويض بقراءات التجربتين نحصل على

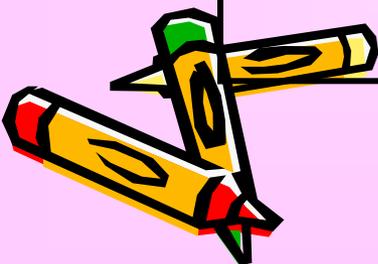
$$y = \frac{\log \frac{4.8}{1.2}}{\log \frac{0.2}{0.1}} = \frac{\log 4}{\log 2} = 2$$

بعد تحديد رتب التفاعل بالنسبة لكل مادة متفاعلة نستطيع حساب الرتبة الكلية للتفاعل وكذلك حساب قيمة ثابت السرعة للتفاعل بالتعويض بقراءات أي تجربة من التجارب المعطاة بالضبط كما عملنا في المثال السابق.



$$-\frac{d[NH_4^+]}{dt} = k[NH_4^+]^n[NO_2^-]^m$$

Experiments	$NH_4^+$	$NO_2^-$	Initial Rate
1	0.1M	0.005M	$1.35 \times 10^{-7}$
2	0.1M	0.01M	$2.70 \times 10^{-7}$
3	0.2M	0.01M	$5.40 \times 10^{-7}$



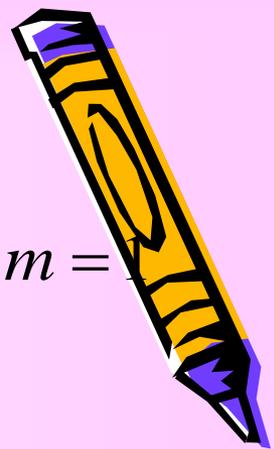
$$\frac{\text{Rate 2}}{\text{Rate 1}} = \frac{2.7 \times 10^{-7}}{1.35 \times 10^{-7}} = \frac{k(0.1)^n (0.01)^m}{k(0.1)^n (0.005)^m} = (2)^m = 2 \Rightarrow m = 1$$

$$\frac{\text{Rate 3}}{\text{Rate 2}} = \frac{5.4 \times 10^{-7}}{2.7 \times 10^{-7}} = \frac{k(0.2)^n (0.01)^m}{k(0.1)^n (0.01)^m} = (2)^n = 2 \Rightarrow n = 1$$



$$1.35 \times 10^{-7} = k(0.1)(0.005)$$

$$k = 2.7 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



## طرق التكامل Integration Methods

يتم في هذه الطرق التعامل مع الصور التكاملية لقوانين السرعة للتفاعلات تحت الدراسة. فبعد تحديد الصورة التفاضلية لقانون السرعة للتفاعل تتم مكاملة هذا القانون أولاً للحصول على الصورة التكاملية للقانون ثم نقوم بإجراء التجارب العملية اللازمة والتي عادة ما يتم فيها تتبع التغير في التركيز مع الزمن. بعد الحصول على التراكيز المقابلة لعدد من الأزمنة من عمر التفاعل نقوم بتحليلها وذلك بالتمثيل البياني للبيانات حسب ما يقتضيه نوع التفاعل تحت الدراسة.

وسنرى عند مناقشتنا لأنواع التفاعل المختلفة أننا في كل مرة نحصل على خط مستقيم ميله يساوي ثابت السرعة للتفاعل.

وفي هذه الطريقة يكون لكل نوع من التفاعلات معاملته الخاصة لذلك لا بد من مناقشة كل نوع من التفاعلات على حدة.

يقصد بنوع التفاعل هنا رتبة التفاعل (هل التفاعل من الرتبة صفر أم الرتبة الأولى... إلخ). سنناقش أولاً أنواع التفاعلات المشهورة ثم نناقش مؤخراً طريقة عامة لبقية أنواع التفاعلات.

### أ- التفاعلات من الرتبة صفر Zeroth order Reactions

هذا النوع من التفاعلات غير شائع وعادة ما توجد في التفاعلات غير المتجانسة التي يعمل فيها أحد المعادن كعامل مساعد مثل تفكك  $NH_3$  عند درجات حرارة عالية في وجود معدن الموليبيدونات كعامل مساعد.



١٢



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

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

$$\log t_{(1/2)} = \log k' + (1-n)\log a$$

Graph of  $\log t_{1/2}$  vs  $\log a$ , gives a straight line with slope  $(1-n)$ , where 'n' is the order of the reaction.

Determining the slope we can find the order n.

- If half life at different concentrations is given then.

$$(t_{1/2})_1 \propto \frac{1}{a_1^{n-1}}$$

and

$$(t_{1/2})_2 \propto \frac{1}{a_2^{n-1}}$$

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

Taking logarithm and rearranging

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

- Plots of half-lives concentration ( $t_{1/2} \propto a^{1-n}$ ):



## تفاعلات الرتبة صفر : Zero Order Reactions

• هي التفاعلات التي تسري بنفس المعدل ولا يعتمد معدل التفاعل فيها على تركيز المتفاعلات ويمكن تمثيلها بالآتي :

• إذا كان التفاعل من الرتبة صفر بالنسبة إلى  $A$  فإن معدل التفاعل يمكن أن يكتب :



$$\frac{-d a}{d t} = k_0$$

• حيث  $a$  هو تركيز المركب  $A$  عند زمن قدره  $t$  ،  $k$  هو ثابت التفاعل من الرتبة صفر .  
• بتكامل المعادلة السابقة بين الحدود :

بتكامل المعادلة السابقة بين الحدود :  $a = a_0$  at  $t = 0$  and  $a = a$  at  $t = t$

$$-\int_{a_0}^a da = k_0 \int_0^t dt \quad - [a]_{a_0}^a = k_0 [t]_0^t$$

$$\therefore a_0 - a = k_0 t$$

- وهي معادلة التفاعل من الرتبة صفر
- من هذه المعادلة : عند رسم العلاقة بين  $a$  و  $t$  نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $-k_0$  وتقاطعه يساوي  $a_0$

$$\text{slope} = -k_0 \quad , \quad \text{intercept} = a_0$$

$$-d[A] = kdt$$

وبمكاملة المعادلة ما بين الحدود  $t = 0$  و  $[A]_0$  و  $t = t$  و  $[A]_t$  نحصل على

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

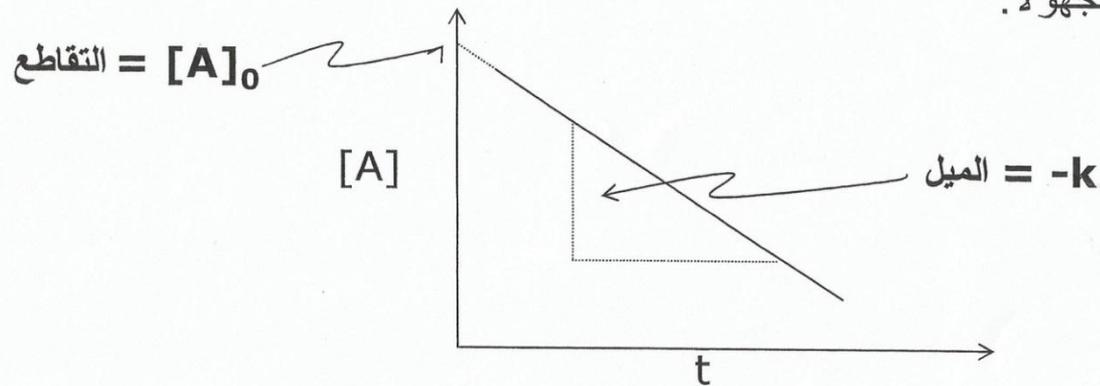
$$-[A]_{[A]_0}^{[A]} = k(t|_0^t)$$

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

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

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

وهذه معادلة خط مستقيم لو مثلناها بيانيا برسم  $[A]$  ضد  $t$  نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $-k$  ويقطع محور  $[A]$  في  $[A]_0$ . وبذلك نستطيع تحديد قيمة ثابت السرعة والتركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة إن كان مجهولا.

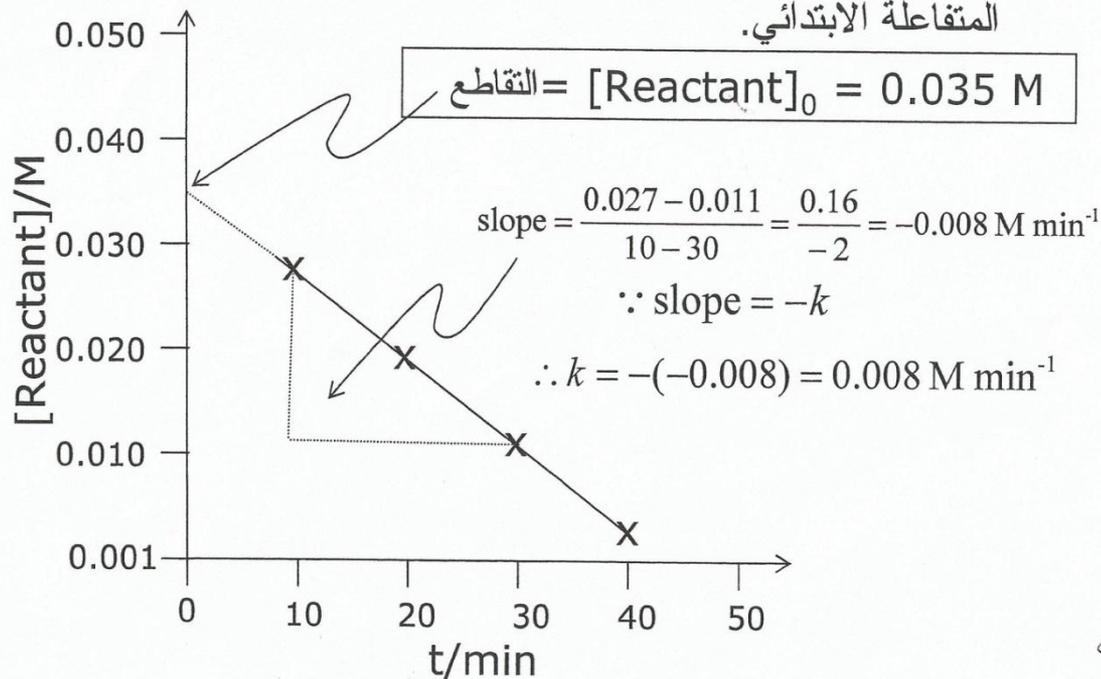


مثال:

من البيانات المعطاة في الجدول التالي بين أن التفاعل من الرتبة صفر وأوجد قيمة ثابت السرعة والتركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة

t/ min	10	20	30	40
[Reactant]/ M	0.027	0.019	0.011	0.003

سيكون التفاعل من الرتبة صفر إذا ما حصلنا على خط مستقيم عند تمثيل العلاقة بين [Reactant] مع t. ميل هذا الخط المستقيم سيساوي  $-k$  وتقاطعه مع محور [Reactant] سيساوي تركيز المادة المتفاعلة الابتدائي.



إذا كان التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة معروفاً أو لم يكن مطلوباً يمكن التعبير عن قانون السرعة بدلالة تركيز المادة الناتجة والذي عادة ما يرمز له بالرمز  $X$ . وتكون الصورة التفاضلية لقانون السرعة كما سبق ذكره على الصورة

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^0 = k$$

ونستطيع كتابة هذه المعادلة بعد إعادة ترتيبها لكي تصبح على الصورة

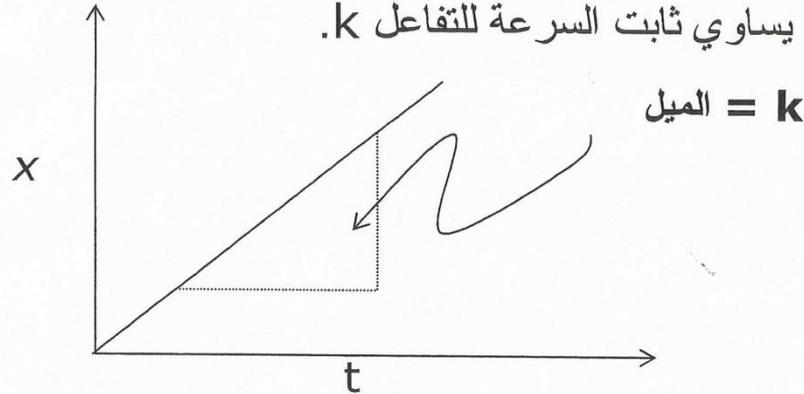
$$dx = k dt$$

وبإجراء التكامل بين الحدود  $t = 0$  و  $x = 0$  (حيث أن تركيز المادة الناتجة يكون مساوياً للصفر عند بداية التفاعل) و  $t = t$  و  $x = x$  نحصل على

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

$$x = kt$$

وهذه المعادلة أيضاً معادلة خط مستقيم فبرسم العلاقة بين  $X$  و  $t$  نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله يساوي ثابت السرعة للتفاعل  $k$ .



## The half - life time : فترة نصف العمر

هي الفترة اللازمة لإختزال التركيز الابتدائي إلى نصف قيمته الأولية ، وعليه عند تعويض القيم :

في المعادلة السابقة نحصل على المعادلة :

$$a = \frac{a_0}{2} , \quad t = t_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{a_0}{2 k_0}$$

وعليه بالنسبة لتفاعلات الرتبة صفر فإن فترة نصف العمر تتناسب طردياً مع التركيز الأولى

• للمتفاعلات •

## فترة عمر النصف ( $t_{1/2}$ ) half-ife period

فترة عمر النصف هي الزمن اللازم لتفاعل نصف ما هو متوفر من المادة المتفاعلة (أو إنخفاض التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة إلى النصف. وهذه الفترة الزمنية من الخصائص المهمة جدا للتفاعلات حيث أن علاقتها بالتركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة وبقيمة ثابت السرعة لختلف باختلاف نوع التفاعل تحت الدراسة.

للتفاعلات من الرتبة صفر نستطيع بكل بساطة معرفة الصيغة الرياضية التي يمكن من خلالها حساب فترة عمر النصف. ويمكن التوصل إلى هذه العلاقة إذا ما عوضنا عن X أو عن [A] في أي من الصورتين التكامليتين لقانون السرعة بنصف التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة ( $[A]_0/2$ ) وعن t بفترة عمر النصف  $t_{1/2}$ .

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

$$[A]_0 / 2 = kt_{1/2}$$

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

أي أن

أي أن

وهذه العلاقة خاصة بالتفاعلات من الرتبة صفر وتميزها عن التفاعلات من الرتب الأخرى. لاحظ كيف أنها تتناسب طرديا مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

لاحظ كيف أن باستطاعتنا الآن معرفة الزمن اللازم لتفاعل كمية محددة من المادة المتفاعلة أو الزمن اللازم لظهور كمية محددة من المادة الناتجة عن طريق التطبيق المباشر في أي من الصورتين التكامليتين لقانون السرعة بعد معرفة قيمة ثابت السرعة الذي قد يعطى مباشرة أو يمكن حسابه من قيمة فترة عمر النصف إذا كانت معروفة.

## • مثال لتفاعلات الرتبة صفر :

- عامة تفاعلات الرتبة صفر نادرة وتحصل دائماً في التفاعلات الغير متجانسة في
- الأسطح الفعالة . مثل :

- تحلل غاز الأمونيا على سطح التنجستن (Tungsten) وتفسير هذه العملية هو
- أن عملية التحلل تعتمد على سطح الفلز وعند تغطية كل السطح بالغاز فإن زيادة
- الغاز لا تؤثر على عملية التحلل وعليه يكون معدل التفاعل لا يعتمد على تركيز الغاز وتصبح العملية تفاعل من الرتبة صفر .

## التفاعلات من الرتبة الأولى First Order Reactions

ب-

هذا النوع من التفاعلات أكثر شهرة من التفاعلات من الرتبة صفر ويظهر في تفاعلات التحول التي يتم فيها تحول مادة من شكل تماكبي إلى شكل تماكبي آخر أو تفاعلات التفكك التي يتم فيها تفكك مادة ما إلى نواتج تفكك. وتظهر أيضا في التفاعلات التي تلعب فيها أحد المواد المتفاعلة دور المذيب. وإذا ما كتبنا التفاعل من الرتبة الأولى على الصورة الافتراضية التالية



فإن قانون السرعة لهذا التفاعل يعطى في صورته التفاضلية بالعلاقة

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

وذلك بدلالة معدل التغير في تركيز المادة المتفاعلة بدلالة الزمن. ولكننا نستطيع أيضا التعبير عن قانون السرعة بدلالة تركيز أي مادة ناتجة. فإذا ما رمزنا لتركيز المادة الناتجة بالرمز  $x$  وللتركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة بالرمز  $a$  فإن الصورة التفاضلية لقانون السرعة ستصبح على الشكل

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

دعنا أولا نتعرف على الصورة التكاملية للمعادلة الأولى. فلو أعدنا ترتيبها بحيث نجمع حدود التراكيز في الطرف الأيسر والثابت وحد الزمن في الطرف الأيمن نحصل على

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

✓

## First Order Reaction

## تفاعلات الرتبة الأولى :

هي التفاعلات التي يعتمد معدل التفاعل فيها على أحد المتفاعلات ويمكن التعبير عنها بالمعادلة

الآتية :



$$\frac{-da}{dt} = k_1 a \quad \text{ومعدل التفاعل يساوي :}$$

حيث  $k_1$  هو ثابت التفاعل من الرتبة الأولى .

بالتكامل بين الحدود :  $a = a_0$  at  $t = 0$  and  $a = a$  at  $t = t$

$$\ln (a/a_0) = -k_1 t \quad \text{تصبح المعادلة}$$

$$a = a_0 \exp(-k_1 t)$$

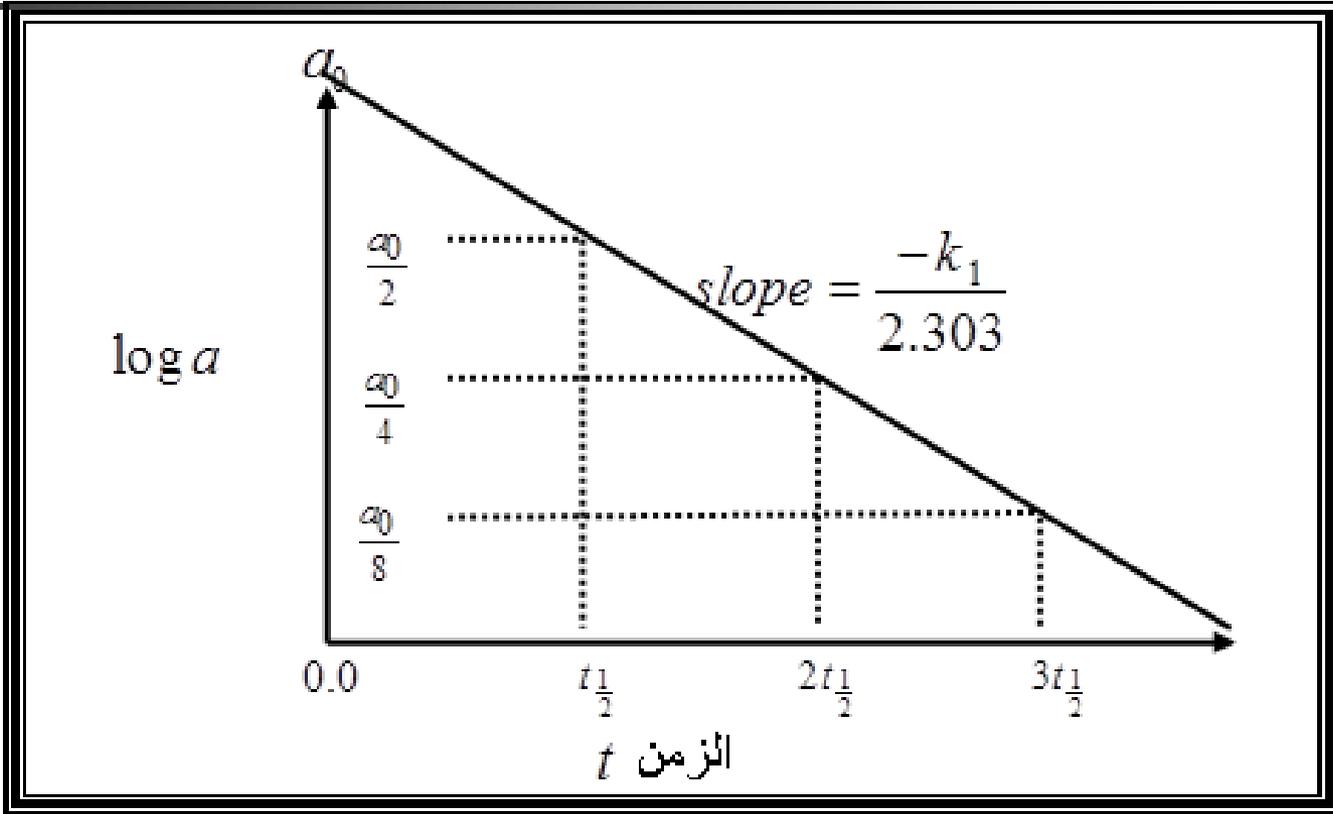
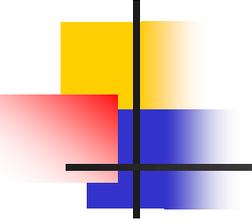
$$\log (a/a_0) = \frac{-k_1 t}{2.303} \quad \text{or} \quad \text{بالنسبة للوغاريتمات وللأساس :}$$

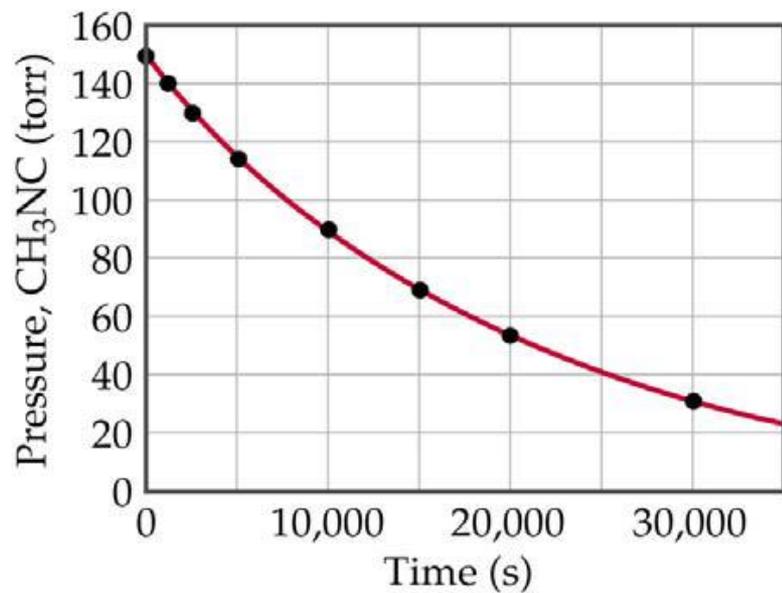
$$\log a = \frac{-k_1 t}{2.303} + \log a_0$$

وعليه عند رسم العلاقة  $\log a$  مع  $t$  يعطي خط مستقيم له ميل يساوي  $\left(\frac{-k_1}{2.303}\right)$

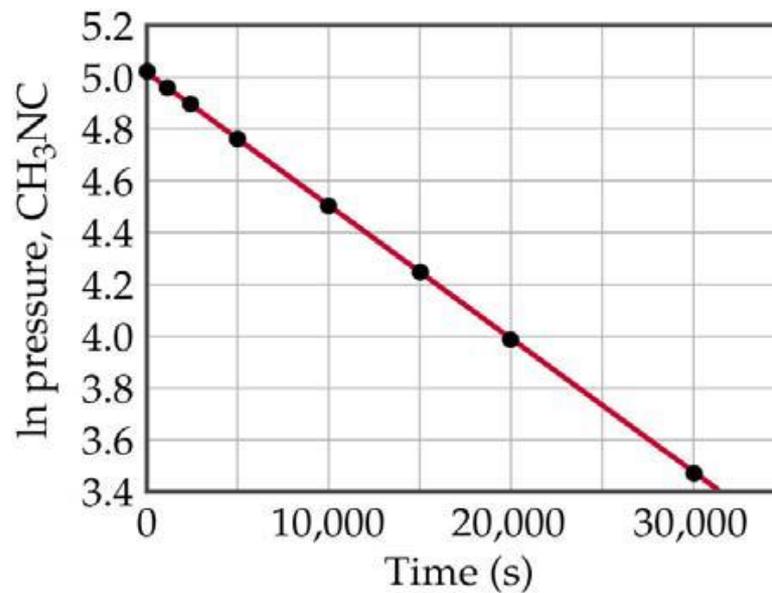
وتقاطع يساوي  $(\log a_0)$

في تفاعلات الرتبة الأولى فإن الثابت  $k_1$  لا يعتمد على التركيز ووحدته  $(\text{time})^{-1}$  أي وحدة مقلوب الزمن .





(a)



(b)

معادلة التفاعل من الرتبة الأولى يمكن التعبير عنها بطريقة أخرى :



إذا كان التركيز الأولي للمادة  $a_0 = (A)$  مول / لتر عند زمن  $t_0$

(x) : تمثل الإنخفاض في تركيز المادة (A) بعد زمن قدره †

a تمثل تركيز المادة (A) المتبقي بعد زمن قدره †

$$a = a_0 - x$$

$$\therefore \frac{-d(a_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x)$$

عند التكامل بين الحدود :

$$x = 0 \text{ at } t = 0 \text{ and } x = x \text{ at } t = t$$



$$\int_0^x \frac{dx}{a_0 - x} = k_1 \int_0^t dt$$

$$\left[ -\ln (a_0 - x) \right]_0^x = k_1 [t]_0^t$$

$$\therefore \ln \left[ \frac{a_0}{a_0 - x} \right] = k_1 t$$

$$\log \left[ \frac{a_0}{a_0 - x} \right] = \frac{k_1 t}{2.303}$$

هذه هي معادلة التفاعل من الرتبة الأولى ( صورة أخرى ) عند رسم العلاقة  $\log \left[ a/(a_0 - x) \right]$  مع الزمن  $(t)$  نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة

$$\left[ \frac{k_1}{2.303} \right]$$

الأصل وله ميل يساوي

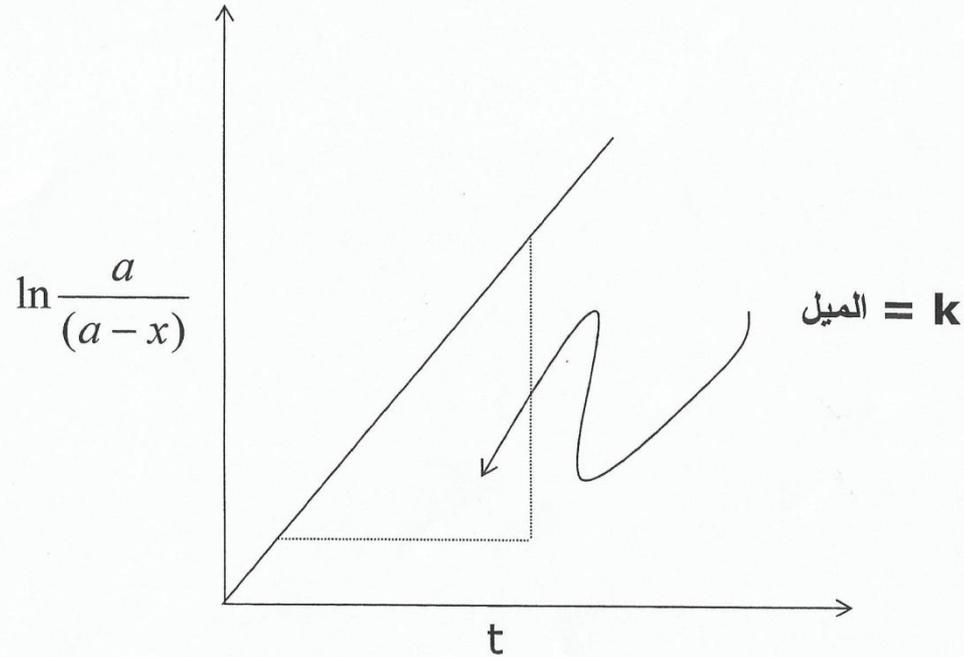
يمكن أيضا كتابة المعادلة

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

وبإعادة ترتيبها نحصل على

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

وهذه المعادلة أيضا معادلة خط مستقيم برسم العلاقة بين الطرف الأيسر و  $t$  نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله يساوي  $k$ .



فترة عمر النصف للتفاعل من الرتبة الأولى:

يمكن الحصول على الصيغة الرياضية التي نحصل من خلالها على فترة عمر النصف كما سبق مناقشته للتفاعلات من الرتبة صفر بالتعويض في الصورة التكاملية لقانون السرعة للتفاعل من الرتبة الأولى عن الزمن بـ  $t_{1/2}$  وعن  $[A]$  بـ  $[A]_0/2$  فيما لو استخدمنا القانون بدلالة تركيز المادة المتفاعلة أو نعوض عن  $t$  بـ  $t_{1/2}$  وعن  $x$  بـ  $[A]_0/2$  فيما لو استخدمنا القانون بدلالة تركيز المادة الناتجة. وفي كلا الحالتين سنحصل على نفس التعبير الرياضي لفترة عمر النصف:

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

وبإعادة الترتيب نحصل على

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

وبالتعويض عن  $t$  بـ  $t_{1/2}$  وعن  $[A]$  بـ  $[A]_0/2$  نحصل على

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = kt_{1/2}$$

أي أن

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

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

أي أن

وهذه الصيغة لفترة عمر النصف خاصة بالتفاعلات من الرتبة الأولى وتميزها عن الأنواع الأخرى من التفاعلات ويمكن مقارنتها بتلك للتفاعلات من الرتبة صفر. لاحظ هنا كيف أن فترة عمر النصف للتفاعل من الرتبة الأولى مستقل عن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة. فبغض النظر عن التركيز الابتدائي ستظل فترة عمر النصف نفس الزمن سواء بدأنا بتركيزا عاليا أم منخفضا. وهذه الميزة تخص التفاعلات من الرتبة الأولى فقط.

مثال:

تم جمع المعلومات في الجدول التالي للتفاعل  $(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HBr$

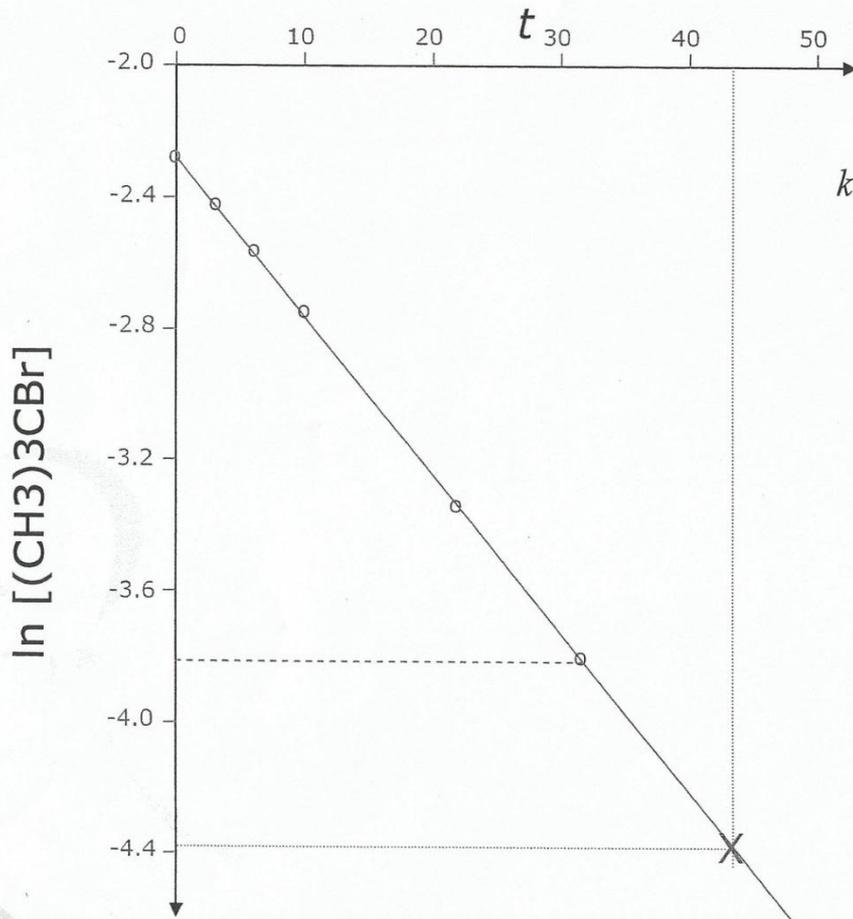
t/h	0	3.15	6.20	10.00	18.30	31.60
$[(CH_3)_3CBr]/M$	0.104	0.0896	0.0776	0.0639	0.0353	0.0207

أثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى وحدد قيمة ثابت السرعة وفترة عمر النصف لهذا التفاعل. كم سيكون تركيز المادة  $(CH_3)_3CBr$  بعد مرور 43.2 ساعة من زمن التفاعل.

الحل:

	نضيف إلى جدول البيانات صف ثالث ندون فيه $\ln [(CH_3)_3CBr]$					
t/h	0	3.15	6.20	10.00	18.30	31.60
$[(CH_3)_3CBr]/M$	0.104	0.0896	0.0776	0.0639	0.0353	0.0207
$\ln [(CH_3)_3CBr]/M$	-2.26	-2.41	-2.56	-2.75	-3.34	-3.88

نقوم الآن برسم العلاقة بين  $t$  و  $\ln [(CH_3)_3CBr]$  وفي حالة الحصول على خط مستقيم فإن التفاعل من الرتبة الأولى وميل ذلك الخط المستقيم يساوي  $-k$ :



$$k = -\text{slope} = -\frac{-3.88 - (-2.26)}{31.6 - 0} = 5.13 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

$$= 1.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{1.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 48674.33 \text{ s}$$

$$= 13.52 \text{ h}$$

لحساب التركيز بعد مرور 43.2 ساعة من زمن التفاعل نستطيع الحصول عليه إما من الرسم البياني.

فمن الرسم نجد أن  $\ln [ ]$  المقابل للزمن 43.2 يساوي -4.38 وبذلك يكون التركيز مساويا للمقدار  $0.012 \text{ M}$  أي  $e^{-4.38}$

أو نستطيع حسابه بتطبيق العلاقة

والتي يمكن وضعها على الصورة  $[A] = [A]_0 e^{-kt}$  وبالتعويض نجد أن  $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

$$[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] = 0.104 e^{-(5.13 \times 10^{-2})(43.2)} = 0.011 \text{ M}$$

مثال:

لتفاعل تفكك المادة A حسب التفاعل  $2A \rightarrow P$ ، وجد أن ثابت السرعة يساوي  $2.78 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  عند  $25^\circ \text{C}$ . ماهي فترة عمر النصف للمادة A؟ كم ستكون نسبة التفكك للمادة A بعد مرور أسبوع من زمن التفاعل؟

الحل:

نستطيع التعرف على نوع التفاعل (رتبة التفاعل) في مثل هذه المسائل من وحدة ثابت السرعة. وتدل وحدة ثابت السرعة في هذه المسألة على أن التفاعل من الرتبة الأولى.

للتفاعلات من الرتبة الأولى تعطى فترة عمر النصف بالعلاقة

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

وبالتعويض بقيمة ثابت السرعة لهذا التفاعل نجد أن

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{2.78 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 2.5 \times 10^6 \text{ s} \approx 29 \text{ days}$$

ولمعرفة نسبة التفكك بعد مرور فترة معينة من زمن التفاعل نطبق الصورة التكاملية لقانون السرعة للتفاعلات من الرتبة الأولى فنوجد أولاً تركيز المادة المتفاعلة المتبقي بعد مرور هذا الزمن ثم نحسب ما تم تفككه ثم نقسمه على التركيز الابتدائي.

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

فلو افترضنا أن لدينا تركيزاً ابتدائياً من المادة A قدره  $1 \text{ M}$  فإن تركيزها المتبقي بعد مرور أسبوع سيكون

$$[A] = (1 \text{ M}) e^{-(2.78 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1})(7 \times 24 \times 3600 \text{ s})} = 0.85 \text{ M}$$

أي أن الكمية المتفككة (مقدار ما تحول إلى نواتج، أو تركيز النواتج X) يساوي  $1 - 0.85 = 0.15 \text{ M}$  وبالتالي تكون نسبة التفكك  $\frac{0.15 \text{ M}}{1 \text{ M}} \times 100 = 15\%$

س

عند درجة حرارة معينة كانت قيمة ثابت المعدل لتفاعل آحادي الجزيئية لتحلل ثنائي النيتروجين

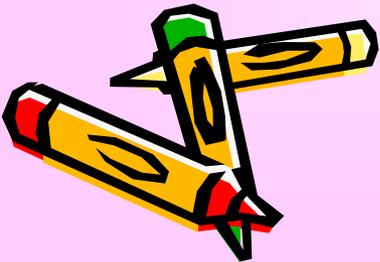
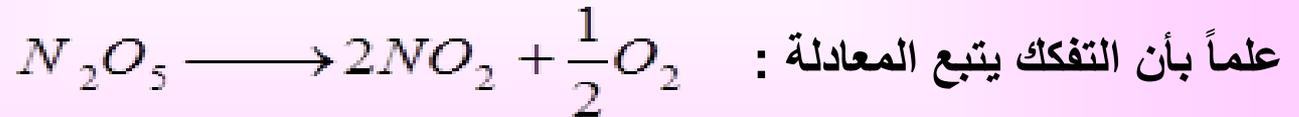
$$k = 1.0 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \quad \text{خماسي الأوكسيد}$$

• أ- أحسب المعدل إذا كان تركيز  $N_2O_5$  هو :

• (i) 0.25 مول / لتر

• (ii) 0.5 مول / لتر

ب- إذا كان تركيز  $N_2O_5$  الإبتدائي هو 0.5 مول / لتر أحسب التركيز بعد 100 hrs



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.

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{3.52}{1.92} = \left(\frac{100}{50}\right)^{n-1}$$

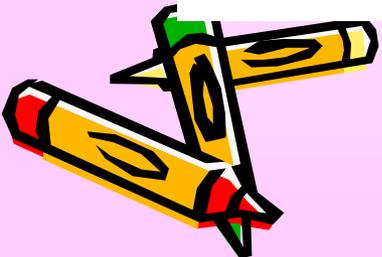
$$1.833 = (2)^{n-1}$$

$$\log 1.83 = (n - 1) \log 2$$

$$n - 1 = \frac{\log 1.83}{\log 2}$$

$$n = \frac{\log 1.83}{\log 2} + 1$$

$$n = 1.872 \approx 2$$



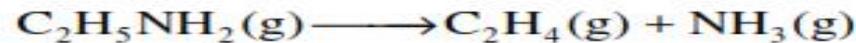
### مثال (٣)

إن فترات نصف العمر للتحلل الحراري للفوسفين في ضغوط مختلفة  
ثلاثة كما يلي :

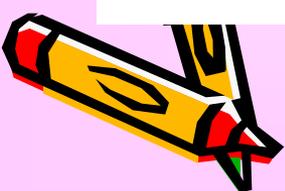
Initial Pressure, mmHg	707	79	37.5
$t_{1/2}$ (s)	84	84	83.5

فما رتبة التفاعل؟

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 :





$P_0 = 55 \text{ mmHg}$								
Time, min	1	2	4	8	10	20	30	40
$x = \Delta P, \text{ mmHg}$	5	9	17	29	34	47	52	53.5
$(a - x) = (P_0 - \Delta P), \text{ mmHg}$	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
$k_1 = \frac{2.303}{t} \log\left(\frac{a}{a-x}\right) = \frac{2.303}{t} \log\left(\frac{P_0}{P_0 - \Delta P}\right)$	$\times$ $10^{-2}$							
الرتبة الثانية :	1.82	1.78	2.03	2.54	2.94	5.34	10.51	16.21
$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)}\right) = \frac{1}{t} \left(\frac{\Delta P}{P_0(P_0 - \Delta P)}\right)$	$\times$ $10^{-3}$							
الرتبة الثالثة	0.35	0.36	0.45	0.72	0.97	3.82	18.5	55.5
$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right) = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(P_0 - \Delta P)^2} - \frac{1}{P_0^2}\right)$	$\times$ $10^{-4}$							

مما سبق يتضح أن قيم ( $k_1$ ) تكاد تكون متقاربة جداً لذا فإن التفاعل من



$P_0 = 55 \text{ mmHg}$								
Time, min	1	2	4	8	10	20	30	40
$x = \Delta P, \text{ mmHg}$	5	9	17	29	34	47	52	53.5
$(a - x) = (P_0 - \Delta P), \text{ mmHg}$	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
$k_1 = \frac{2.303}{t} \log\left(\frac{a}{a-x}\right) = \frac{2.303}{t} \log\left(\frac{P_0}{P_0 - \Delta P}\right)$	$\times$ $10^{-2}$							
الرتبة الثانية :	1.82	1.78	2.03	2.54	2.94	5.34	10.51	16.21
$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{x}{a(a-x)} \right) = \frac{1}{t} \left( \frac{\Delta P}{P_0(P_0 - \Delta P)} \right)$	$\times$ $10^{-3}$							
الرتبة الثالثة	0.35	0.36	0.45	0.72	0.97	3.82	18.5	55.5
$k_3 = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{(P_0 - \Delta P)^2} - \frac{1}{P_0^2} \right)$	$\times$ $10^{-4}$							

مما سبق يتضح أن قيم ( $k_1$ ) تكاد تكون متقاربة جداً لذا فإن التفاعل من

# المراجع

١- الكيمياء الحركية: د. رضا محمد سعيد عبيد كلية العلوم جامعة الرياض (جامعة الملك سعود حالياً)، الطبعة الأولى، ١٩٧٤م.

2- S.Glasstone and D.Lewis, Elements of physical Chemistry, The macmillan Prees. Ltd. 2 nd Ed (1961).

3- C.Castellan , Physical Chemistry , Addison -Wesley Publishing Company , 2<sup>nd</sup> Ed (1971).

4- S. Glasstone, physical Chemistry, S. G. Wasani for the Macmillan Co. of India Limited , 2<sup>nd</sup> Ed (1977).

5- M.Barrow, Physical Chemistry , Untrenational Student Edition 3 rd Ed., (1961).

6- Pergamon Press C.Cerny, V.Fried and J.Pick, Collection of Problems in Physical Chemistry, Pergamon Press New Delhi (1974).

رسالة الماجستير للمعيدة سناء طاهر عرب تحت إشراف د.ليلى عبد الرحمن الحسن محرم (١٤٠٣).

