

# أساسيات الكيمياء الفيزيائية

حركية التفاعلات الكيميائية



**الجدارة:** تعيين رتبة و سرعة و نصف عمر التفاعلات الكيميائية و طاقة تنشيطها.

#### الأهداف:

- أن يعين المتدرب رتبة التفاعل و ثابت سرعته و زمن نصف عمر التفاعل.
- أن يعين المتدرب طاقة تنشيط التفاعل.
- أن يحدد المتدرب العوامل المحددة لحركية التفاعل.
- أن يحسب المتدرب ثابت سرعة التفاعل وفق نظريات حركية التفاعلات الكيميائية.

**الوقت المتوقع للدراسة:** ست ساعات.

**متطلبات الجدارة:** يجب على المتدرب إتقان الحساب الكيميائي في مقرر الكيمياء العامة و كذلك الإلمام بحساب التفاضل و التكامل.

## حركية التفاعلات الكيميائية

يتعلق هذا الفرع من الكيمياء بقياس سرعة التفاعلات الكيميائية و العوامل المؤثرة عليه. و تعتمد سرعة التفاعل الكيميائي على الكتل الفعالة للمواد المتفاعلة أو بعضها، و كذلك على درجة الحرارة، ووجود بعض المواد التي تسمى حوافز. و يقصد بالكتل الفعالة التركيز في حالة المحاليل و الضغط في حالة الغازات و مساحة السطح في حالة المواد الصلبة. و لهذا الفرع أهمية كبيرة في الصناعة حيث من المهم إتمام التفاعلات بأقصى سرعة ممكنة. و يتطلب ذلك معرفة العوامل التي من الممكن التأثير بها على سرعة التفاعل، مثلاً رفع درجة الحرارة تزيد عموماً من سرعة التفاعلات الكيميائية و لكن هذا يستدعي استهلاك طاقة، و عليه يجب دراسة الجدوى الاقتصادية لذلك. و لفهم حركية التفاعلات الكيميائية لابد من فهم ميكانيكية التفاعل الكيميائي.

لإتمام أي تفاعل كيميائي لابد من اصطدام collision جزيئات المواد المتفاعلة، و عندما يكون الاصطدام فعال فإنه يؤدي إلى حدوث التفاعل. و هذا يفسر لماذا تزيد سرعة التفاعل بزيادة تركيز المواد المتفاعلة، حيث أن الاصطدامات تزيد. و لكن يلاحظ من الدراسة أن تركيز بعض المواد المتفاعلة فقط هو المؤثر، فلماذا؟

يعود السبب في ذلك إلى أن التفاعل الكيميائي يحدث على مراحل أو خطوات مختلفة السرعة، و المحدد لسرعة التفاعل الظاهرية بالطبع هي الخطوة الأبطأ (عنق الزجاجة).

### رتبة التفاعل (n) order of reaction :

المواد المتفاعلة الداخلة في الخطوة الأبطأ هي المحددة لسرعة التفاعل النهائية و عدد جزيئات (أو حدود تركيز) هذه المواد يسمى رتبة التفاعل. و يمكن تصور ذلك بعملية تصادم مطلوب بين الجزيئات المتفاعلة، حيث قد يحتاج الأمر إلى تصادم جزيئات مادة واحدة و هنا تكون رتبة التفاعل أولى، و قد يحتاج الأمر إلى تصادم جزيئات مادتين متفاعلتين و هنا تكون رتبة التفاعل ثانية، و قد يحتاج الأمر إلى تصادم جزيئات ثلاث مواد و هنا تكون رتبة التفاعل ثالثة. و لما كانت الجزيئات تتحرك و تنتشر في الوسط عشوائياً، فإنه من الصعب أن يتصادم في نفس اللحظة أكثر من جزيئين. و على ذلك فإن رتب أغلب التفاعلات الكيميائية لا تتعدى الرتبة الثانية و تعتبر التفاعلات من الرتبة الثالثة نادرة في الكيمياء و لا توجد في الواقع تفاعلات رتبته رابعة أو أعلى. و لكن التفاعلات الكيميائية قد تحدث في خطوات معقدة و متنوعة، مثل احتواء التفاعل على أكثر من خطوة بطيئة، أو حدوث عمليات اتزان، أو تشعب التفاعل، مما يجعل التنبؤ برتبة التفاعل نظرياً بالغ الصعوبة، و عليه يجب محاولة الحصول على رتبة التفاعل بالدراسة العملية. و قد تكون رتبة التفاعل عدداً صحيحاً أو كسراً حسب تعقد حركية التفاعل.

وعندما لا يعتمد التفاعل على الكتل الفعالة للمواد المتفاعلة، بل على عوامل أخرى مثل الكتلة الفعالة لمادة حافزة، تصبح الرتبة صفرية. و سنرمز لرتبة التفاعل بالرمز  $n$ .

### سرعة التفاعل (v) : Rate of reaction

يعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي بمعدل تغير الكتلة الفعالة لأحد المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل بالنسبة للزمن. مثلاً زيادة تركيز أو ضغط أحد النواتج لكل وحدة زمن أو تناقص تركيز أو ضغط أحد المواد المتفاعلة لكل وحدة زمن. و في حالة المحاليل نتوقع أن تكون وحدة قياس سرعة التفاعل الكيميائي هي مول لكل لتر لكل وحدة زمن mol/L/time. و تختلف وحدة الزمن باختلاف التفاعل، فقد تكون ثانية s أو دقيقة min أو ساعة hour أو سنة year. ويُعبر تفاضل تركيز المادة بالنسبة للزمن عن سرعة التفاعل:  $v = dC/dt$ ، حيث C تركيز المادة و t الزمن. و عموماً تقل قيمة معدل سرعة التفاعل مع الزمن بسبب انخفاض تركيز المواد المتفاعلة مع مرور الوقت.

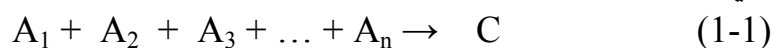
### زمن نصف عمر التفاعل (t<sub>0.5</sub>): Half-life time

للحصول على معلومة حركية تدل على الزمن اللازم لانتهاؤ التفاعل الكيميائي، اقترح زمن نصف عمر التفاعل  $t_{0.5}$  و هو الزمن اللازم لاستهلاك نصف الكتلة الفعالة للمادة المتفاعلة و تحولها إلى نواتج. في حالة المحاليل يكون الزمن المقابل لخفض التركيز الابتدائي لمادة متفاعلة إلى النصف هو زمن نصف عمر التفاعل. و من الواضح أن وحدة قياس زمن نصف عمر التفاعل هي وحدة قياس الزمن، بغض النظر عن رتبة التفاعل.

### المعادلة الحركية العامة:

يمكن تلخيص حركية التفاعل الكيميائي عبر كتابة معادلة رياضية تشمل حدود تركيز المواد المتفاعلة المؤثرة على التفاعل (وقد تضم أيضاً المواد الحافزة للتفاعل)، بالإضافة إلى ثابت يعبر عن سرعة التفاعل.

نفرض أن تفاعل كيميائي تُحدد سرعته المعادلة الآتية:



يمكن كتابة معادلة تعبر عن الحركية كما يلي:

$$v \propto [A_1] [A_2] [A_3] \dots [A_n] \quad (1-2)$$

$$v = k [A_1] [A_2] [A_3] \dots [A_n] \quad (1-3)$$

$$v = k [A]^n \quad (1-4)$$

حيث k ثابت تناسب يسمى ثابت سرعة التفاعل reaction rate constant، و بالطبع تشير الأقواس

المربعة إلى التركيزات للمواد المكتوبة داخلها. لاحظ أن المعنى الرياضي لاعتماد التفاعل على تركيزات

المواد هو ضرب حدود التركيزات المعنية. وقد افترضنا في المعادلة (1-4) أن تركيزات جميع المواد المتفاعلة

متساوية. و كما سبق الإشارة، يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الكيميائي بأحد المقادير الآتية:

$$v = -d[A_1]/dt = -d[A_2]/dt = -d[A_3]/dt = -d[A_n]/dt = d[C]/dt \quad (1-5)$$

لاحظ أن الإشارة السالبة ضرورية لتوضيح أن تركيز المادة المتفاعلة يقل مع الزمن، بينما يزيد

تركيز المادة الناتجة. ولتسهيل كتابة المعادلات الرياضية سنصطلح على ما يلي:

يعبر عن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة قبل بدء التفاعل بالرمز  $a$  و بعد مرور زمن مقداره  $t$  بالرمز  $a-x$

و عن تركيز المادة الناتجة بعد مرور زمن  $t$  بالرمز  $x$ .

و الآن يمكن كتابة المعادلة الحركية العامة على الصورة:

$$dx/dt = k (a-x)^n \quad (1-6)$$

و يمكن حل المعادلة السابقة بإجراء عملية تكامل بعد وضع قيمة رتبة التفاعل ( $n$ ).

أمثلة:

### ١. تفاعلات الرتبة الصفرية zero-order reactions:

يعني ذلك التفاعلات التي لا تعتمد سرعتها على تركيز المواد المتفاعلة و أن  $n = 0$ ، و عند

التعويض في المعادلة (1-6) نحصل على:

$$dx/dt = k \quad (1-7)$$

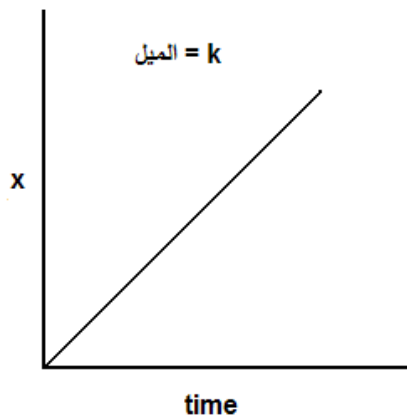
و بإجراء تكامل للمعادلة السابقة نحصل على معادلة الرتبة الصفرية:

$$x = k t \quad (1-8)$$

و تدل المعادلة السابقة على أن تفاعلات الرتبة الصفرية تتميز بزيادة خطية لتركيز الناتج مع

الزمن، وأن ميل الخط المستقيم slope للعلاقة يساوي ثابت سرعة التفاعل  $k$ . ويعرض الشكل (1-1)

للتمثيل البياني لمعادلة الرتبة الصفرية.



شكل (1-1): التمثيل البياني لمعادلة الرتبة الصفرية

ويمكن استنتاج أن وحدة  $k$  لتفاعلات الرتبة الصفرية تساوي مول لكل لتر لكل وحدة زمن

$\text{mol/L time}^{-1}$ . ويمكن حساب زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الصفرية كما يلي:

عند وضع  $t = t_{0.5}$  في المعادلة (1-8) يجب وفق التعريف وضع  $x = a/2$ ، و عليه تكون:

$$t_{0.5} = a/2k \quad (1-9)$$

و كما هو واضح فإن زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الصفرية يزيد مع زيادة التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

مثال:

- التحلل الضوئي لغاز الكلور: في وجود ضوء يمكن لجزيء الكلور التحلل إلى ذرتين كما يلي:



ولا تعتمد سرعة التحلل على ضغط الكلور، و لكن على كمية الضوء و الطول الموجي له و درجة الحرارة.

## ٢. تفاعلات الرتبة الأولى: First-order reactions

في هذه الحالة تعتمد سرعة التفاعل على حد تركيز واحد لأحد المواد المتفاعلة، أي  $n = 1$ . عند

التعويض في المعادلة (1-6) نحصل على:

$$dx/dt = k(a-x) \quad (1-10)$$

$$dx/d(a-x) = k dt \quad (1-11)$$

و بإجراء عملية تكامل محدود للمعادلة السابقة نحصل على:

$$-\ln(a-x) = k t + C \quad (1-12)$$

حيث  $C$  ثابت يمكن تقديره بوضع  $x = 0$  عند  $t = 0$  فنحصل على قيمته

$$-\ln a = C \quad (1-13)$$

و بالتعويض عن قيمة  $C$  نحصل على المعادلة الحركية لتفاعلات الرتبة الأولى:

$$\ln(a/(a-x)) = k t \quad (1-14)$$

و قد يفضل أحيانا كتابة المعادلة السابقة على الصورة الآتية لسهولة المعالجة عند غياب قيمة التركيز الابتدائي:

$$\ln a - \ln(a-x) = k t \quad (1-15)$$

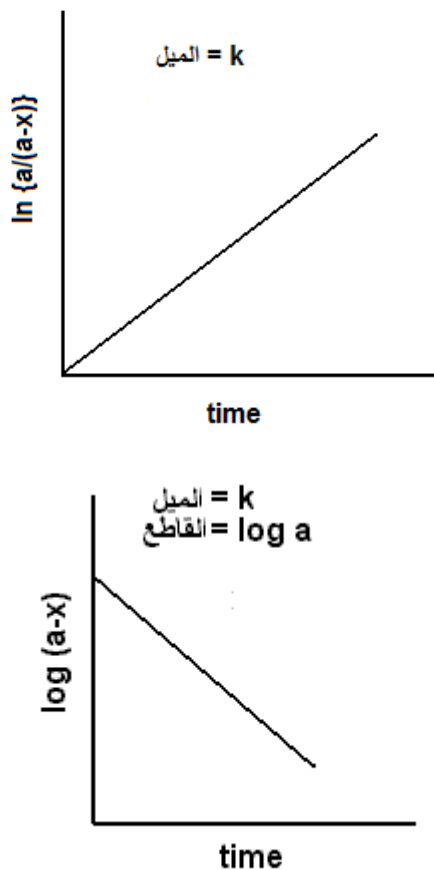
و تدل المعادلة السابقة على أن تفاعلات الرتبة الأولى تتميز بزيادة خطية للوغاريتم تركيز المتبقي

من المادة المتفاعلة السالب مع الزمن، وأن ميل الخط المستقيم slope للعلاقة يساوي ثابت سرعة التفاعل  $k$

. ويعرض الشكل (1-2) للتمثيل البياني لمعادلتى الرتبة الأولى.

ويمكن استنتاج أن وحدة  $k$  لتفاعلات الرتبة الأولى تساوي مقلوب وحدة الزمن  $\text{time}^{-1}$ . ويمكن

حساب زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الأولى كما يلي:



شكل (1-2): التمثيل البياني لمعادلتي الرتبة الأولى

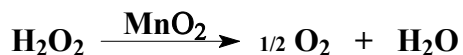
عند وضع  $t = t_{0.5}$  في المعادلة (1-14) يجب وفق التعريف وضع  $x = a/2$ ، و عليه تكون:

$$t_{0.5} = \ln 2/k = 0.693/k \quad (1-16)$$

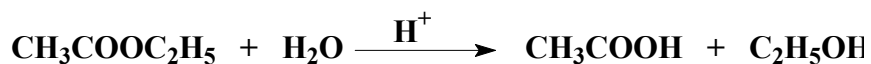
و كما هو واضح فإن زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الأولى لا يعتمد على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

أمثلة:-

أ. التحلل الحفزي ل فوق أكسيد الهيدروجين:

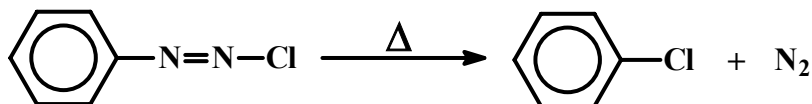


ب. تميؤ خلاات الإيثيل:





ج. تحلل كلوريد ازونيوم البنزين:



٣. تفاعلات الدرجة الثانية **second-order reactions**:

في هذه الحالة تعتمد سرعة التفاعل على حدين من حدود تركيز المواد المتفاعلة، أي  $n = 2$ . و بفرض أن التركيزين الابتدائيين للمادتين المتفاعلتين متساويتان، وعند التعويض في المعادلة (1-6) نحصل على:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^2 \quad (1-17)$$

و بإجراء عملية تكامل محدود للمعادلة السابقة، بعد فصل المتغيرات، نحصل على:

$$\frac{1}{(a-x)} = k t + C \quad (1-18)$$

حيث  $C$  ثابت يمكن تقديره بوضع  $x = 0$  عند  $t = 0$  فنحصل على قيمته

$$\frac{1}{a} = C \quad (1-19)$$

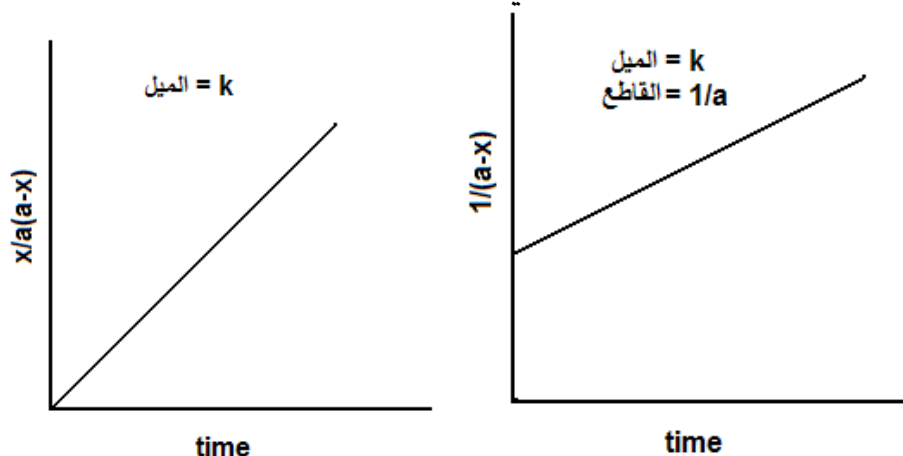
و بالتعويض عن قيمة  $C$  نحصل على المعادلة الحركية لتفاعلات الرتبة الثانية:

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k t \quad (1-20)$$

و يمكن كتابة المعادلة الأخير على الصورة الآتية:

$$\frac{x}{a(a-x)} = k t \quad (1-21)$$

و يمكن الحصول على ثابت سرعة التفاعل  $k$  برسم علاقة بين  $1/(a-x)$  و الزمن وفق المعادلة (1-20) أو رسم علاقة بين  $x/a(a-x)$  و الزمن وفق المعادلة (1-21). و يعرض الشكل (1-3) التمثيل البياني للمعادلتين السابقتين. و يمكن استنتاج أن وحدة  $k$  لتفاعلات الرتبة الثانية تساوي  $(\text{mol/L})^{-1} \text{time}^{-1}$ . و يمكن حساب زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الثانية كما يلي:



شكل (1-3): التمثيل البياني لمعادلتين الرتبة الثانية

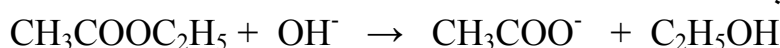
عند وضع  $t = t_{0.5}$  في المعادلة (1-21) يجب وفق التعريف وضع  $x = a/2$ ، و عليه تكون:

$$t_{0.5} = 1/k a \quad (1-22)$$

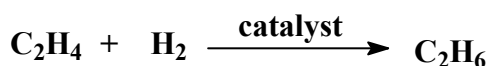
و كما هو واضح فإن زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الثانية يقل مع زيادة التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

أمثلة:

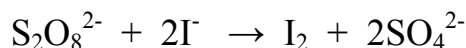
أ- تصبن خلات الإيثيل بقلوي:



ب- هدرجة الإيثيلين:



ج- تفاعل فوق الكبريتات مع اليوديد:



تعيين رتبة التفاعل:

١. طريقة التعويض و الرسم البياني

بعد الحصول على النتائج العملية، يمكن التعويض في معادلات الرتب المختلفة عند أزمنة مختلفة للحصول على ثابت سرعة التفاعل  $k$ . و من الحكم على مدى ثبات قيمة  $k$  يمكن معرفة الرتبة الصحيحة. و تصلح هذه الطريقة عند توقع الرتبة و عندما يكون التفاعل غير معقد حركياً. و عوضاً عن التعويض و أفضل منه رسم العلاقة البيانية المعبرة عن المعادلة الحركية المتوقعة، و عند الحصول على خط مستقيم تكون الرتبة هي رتبة المعادلة المستخدمة.

٢. طريقة زمن نصف العمر

يلاحظ مما سبق أن زمن نصف عمر التفاعل  $t_{0.5}$  يعتمد على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة بصور متباينة. و في الحالة العامة يمكن التوصل إلى أن:

$$t_{0.5} \propto a^{1-n} \quad (1-23)$$

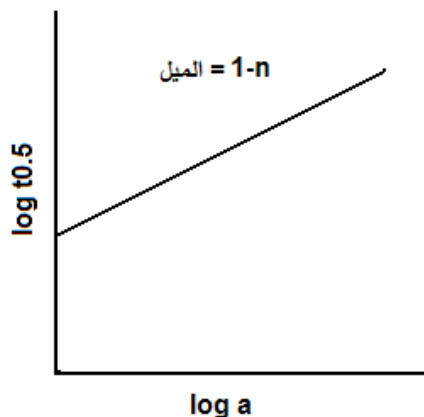
$$t_{0.5} = C a^{1-n} \quad (1-24)$$

حيث  $C$  ثابت. و بأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على:

$$\log t_{0.5} = \log C + (1-n) \log a \quad (1-25)$$

وبقياس نصف العمر للتفاعل عند تركيزات ابتدائية مختلفة لأحد المواد المتفاعلة، و ثبوت تركيزات المواد المتفاعلة الأخرى، يمكن الحصول على رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة من ميل العلاقة بين  $\log t_{0.5}$  و  $\log a$ . و كما هو واضح من الرسم و العلاقة، فإن الرتبة  $n$  تساوي  $(1 - \text{slope})$ . و تكرر العملية بالنسبة للمواد المتفاعلة الأخرى و تكون رتبة التفاعل الكلية هي مجموع الرتب بالنسبة للمواد

المتفاعلة جميعا. و يجب التنبيه إلى أن الرسم في الشكل (1-4) يظهر فقط أحد الحالات، و هي عندما يكون الميل موجب.



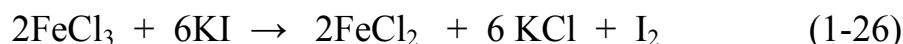
شكل (1-4): التمثيل البياني لمعادلة تعيين الرتبة وفق طريقة نصف العمر

و ذلك يحدث فقط للرتبة الصفرية، و لكن في حالة الرتبة الأولى يكون صفرا، و في حالة الرتبة الثانية يكون سالب واحد.

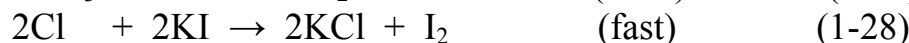
### ٣. طريقة العزل لأستوالد Ostwald's isolation method:

تستخدم هذه الطريقة في دراسة التفاعلات المعقدة و التي تحتوي على أكثر من مادة متفاعلة. وفيها تستخدم تركيزات أعلى بكثير من كل المواد المتفاعلة باستثناء المادة المراد تحديد رتبة التفاعل بالنسبة لها. و يمكن اتباع طريقة نصف العمر لتعيين الرتبة بالنسبة لهذه المادة. و تكرر العملية لكل المواد المتفاعلة حتى الحصول على الرتبة الكلية للتفاعل.

مثال: درست حركية أكسدة أيون اليوديد بأيون الحديدك وفق المعادلة الكيميائية الآتية:



و استخدمت طريقة استوالد لعزل المادتين المتفاعلتين  $\text{FeCl}_3$ ،  $\text{KI}$ ، و وجد أن التفاعل رتبته الكلية تساوي ثلاث، حيث يعتمد على  $[\text{KI}]^2$  و  $[\text{FeCl}_3]$ . و يمكن استخدام هذه المعلومات في التوصل إلى ميكانيكية مقبولة للتفاعل، كما يلي:



تُبين الميكانيكية أن أيون الحديدك يُختزل و تنطلق ذرة كلور في خطوة بطيئة slow، يتبعها أكسدة اليوديد و خروج اليود في خطوة سريعة fast. و يحتاج إتمام التفاعل إلى حدوث الخطوة البطيئة مرتين.

### تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل:

لما كان التفاعل يحدث نتيجة تصادم الجزيئات المتفاعلة المنشطة، فإنه يمكن إدراك أهمية الحرارة في تسريع التفاعلات. و الغالبية العظمى من التفاعلات الكيميائية يمكن تنشيطها بالحرارة،

ويتوقف مدى التنشيط على ما يسمى بطاقة التنشيط (activation energy ( $E_a$ ). وهي كمية الطاقة الحرارية التي تستخدم في تنشيط المواد المتفاعلة لتتحول إلى نواتج. و تقاس بوحدة J/mol أو cal/mol. وتستخدم عادة معادلة أرهينيوس Arrhenius لتقدير طاقة التنشيط من خلال اعتماد ثابت سرعة التفاعل على درجة الحرارة:

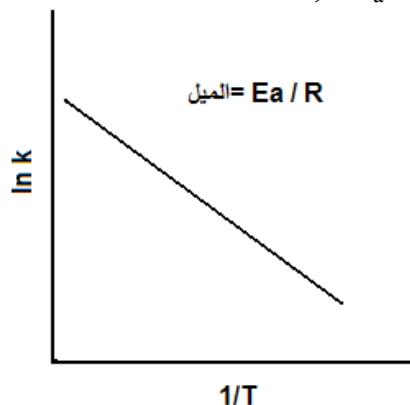
$$k = A \exp(E_a/RT) \quad (1-29)$$

حيث  $k$  ثابت سرعة التفاعل، و  $T$  درجة الحرارة المطلقة، و  $R$  ثابت عام الغازات و  $A$  ثابت للتفاعل. و بأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (1-30)$$

و برسم علاقة بين لوغاريتم ثابت التفاعل و مقلوب درجة الحرارة المطلقة، يمكن الحصول على طاقة التنشيط وفق المعادلة السابقة و تساوي حاصل ضرب الميل في ثابت الغازات ( $\text{slope} \times R$ ). و يعرض الشكل (1-5) للرسم البياني المستخدم لتعيين طاقة تنشيط تفاعل كيميائي. و تعتمد قيمة طاقة التنشيط ووحدة قياسها على قيمة ووحدة ثابت الغازات، حيث :

$$E_a = \text{slope} \times 1.987 \text{ cal/mol} , E_a = \text{slope} \times 8.314 \text{ J/mol}$$

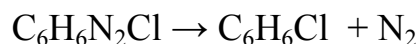


شكل (1-5): التمثيل البياني لمعادلة أرهينيوس لتعيين طاقة التنشيط

## إمتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. يتبع تفاعل تحلل ملح كلوريد ازنويوم البنزين الرتبة الأولى وقد سجلت نتيجة التحلل في الجدول:



Time / min	5	20	40	$\infty$
P(N <sub>2</sub> ) / mm Hg	5	40	80	200

أ- احسب نصف عمر التفاعل

ب- احسب الزمن اللازم لإنهاء ٩٩٪ من التفاعل.

٢. نصف عمر الريديوم المشع ١٥٩٠ سنة. احسب الزمن اللازم لفقد ٩٠٪ من الإشعاع.

٣. تحتوي عينة أثرية من الخشب على كربون <sup>13</sup>C بنسبة ٨٠٪ إشعاع. احسب عمر عينة الخشب، علما بأن نصف عمر نظير الكربون ٥٧٣٠ سنة.

٤. وجد في تجربة لتحلل ثنائي اوزنيوم البنزين أن ثابت سرعة التحلل يساوي  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . احسب الزمن اللازم لخفض التركيز الابتدائي إلى ٩٠٪.

٥. يمثل الجدول الآتي تركيز السلفاميد في الدم:

Time/ hour	2	4	6
C / $\mu\text{g L}^{-1}$	7.2	4.8	3.2

أ- أثبت أن حركية الدواء تتبع تفاعلات الرتبة الأولى.

ب- احسب نصف عمر التفاعل البيولوجي.

٦. يسجل الجدول الآتي نتائج تصبن خلاص الإيثيل مع هيدروكسيد الصوديوم عند ١٥ درجة مئوية،

علما بأن التركيزين الابتدائيين للمادتين المتفاعلتين متساويان و هو 0.01M.

Time / s	120	180	330	530	600
%hydrolyzed	33.0	41.8	58.0	69.0	71.4

أحسب ثابت سرعة التفاعل و زمن نصف عمر التفاعل.

٧. سجل الجدول الآتي لتحلل أكسيد الايثيلين عند ٦٠٠ كلفن وفق المعادلة:



Time / min	10	20	40	100	$\infty$
P <sub>total</sub> / mm Hg	139.14	151.67	172.65	212.34	249.88

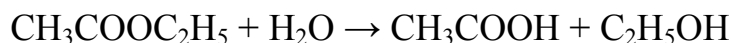
أ- كم الضغط الابتدائي؟

ب- أثبت بيانياً أن التفاعل يتبع الرتبة الأولى.

ج- احسب ثابت سرعة التفاعل.

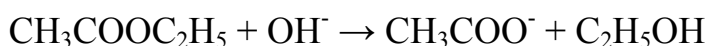
د- احسب زمن نصف عمر التفاعل.

٨. لتفاعل تميؤ خلات الإيثيل:



وجد أن زمن نصف عمر التفاعل ١٠ ساعات. احسب الزمن اللازم لتميؤ يساوي ٩٠٪.

٩. لتصبين خلات الإيثيل وفق المعادلة الآتية:



وجد أن زمن نصف عمر التفاعل يساوي ١٠ دقائق عند تركيز ابتدائي يساوي ٠,٠٥ مولار. كما وجد

أن زمن نصف عمر التفاعل يساوي ١٠٠ دقيقة عند تركيز ابتدائي يساوي ٠,٠٠٥ مولار. ما هو التركيز

الابتدائي المطلوب ليصبح زمن نصف عمر التفاعل ٢٠٠ دقيقة؟

١٠. يحتاج ٢٠٪ خفض في التركيز الابتدائي لتفاعل من الرتبة الأولى إلى ١٥ دقيقة عند ٤٠ درجة

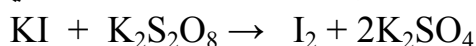
مئوية و إلى ٣ دقائق عند ٦٠ درجة مئوية. احسب طاقة تنشيط التفاعل.

١١. وجد أن نصف عمر تفاعل تميؤ خلات الإيثيل في الوسط الحمضي عند ٢٥ درجة مئوية هو ١٢

ساعة. احسب نصف عمر التفاعل عند ٧٠ درجة مئوية، علما بأن طاقة تنشيط التفاعل تساوي 16.5

كيلو سعر للجزيء.

١٢. يمكن التعبير عن تفاعل اليوديد مع فوق الكبريتات كما يلي:



أ- كيف يمكن أن يصبح التفاعل خاضعا للرتبة الأولى؟

ب- كيف يمكن تتبع التفاعل حركيا؟

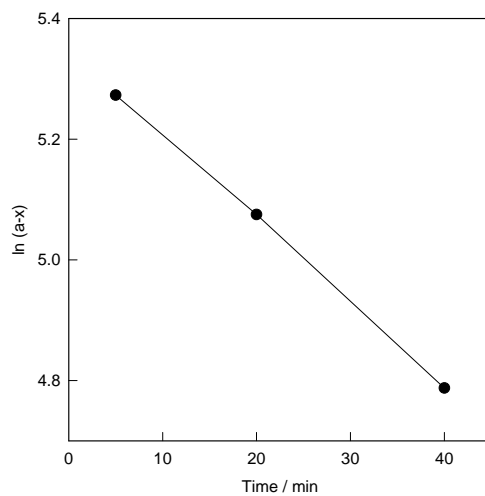
ج- اكتب المعادلة المعبرة حركيا عن التفاعل عندما يخضع للرتبة الثانية.

## إجابة الإمتحان الذاتي

١- أ) من الواضح أن ضغط النتروجين المعطى يمثل ضغط المادة الناتجة كدالة في الزمن (X) و

القيمة عند مالا نهاية هي (a) و عليه يمكن إكمال الجدول و الرسم كما يلي:

Time, min	5 □	20 □	40 □	∞
P(N <sub>2</sub> ) = x □	10 □	40	80 □	200
a - x □	190 □	160 □	120	□



الميل :  $k = 0.0139 \text{ min}^{-1}$  و منه يمكن حساب نصف عمر التفاعل:

$$t_{0.5} = 0.693 / k = 0.693 / 0.0139 = 49.8 \text{ min}$$

ب- يعني انتهاء ٩٩% من التفاعل أن:  $a = 100$  و  $x = 99$  ، و يمكن حساب الزمن اللازم كما

يلي:

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

$$= (1/0.0139) \ln 100/ 1 = 331.3 \text{ min}$$

٢- يحسب أولاً ثابت سرعة تحلل النووي (تتبع عملية التحلل النووي البسيطة الرتبة الأولى

عموماً):

$$k = 0.693 / t_{0.5} = 0.693 / 1590 = 4.4 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

الزمن اللازم لفقد ٩٠% من الإشعاع:

$$t = (1/k) \ln \{a/(a-x)\} = 1 / 4.4 \times 10^{-4} \ln 100/10 = 5233 \text{ year}$$

٣- يحسب أولاً ثابت سرعة التحلل الكريون المشع:

$$k = 0.693 / t_{0.5} = 0.693 / 5730 = 1.2 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

و حيث أن العينة تحتوي على ٨٠٪ من الإشعاع الموجود في الأشجار الحية، فإنه عندما تكون  $a = 100$

يكون  $a-x = 80$ ، و على ذلك فعمر العينة يمكن حسابه من المعادلة:

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

$$= 1/1.2 \times 10^{-4} \ln 100/80 = 1859.5 \text{ year}$$

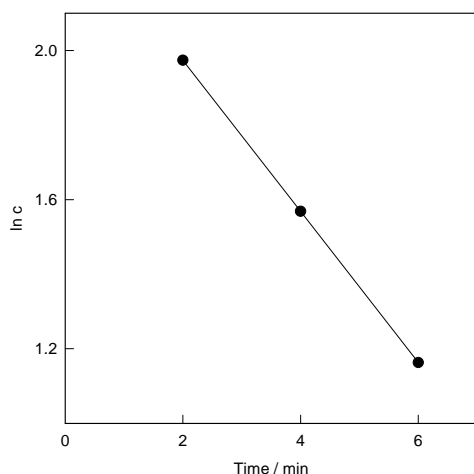
٤- للحصول على الزمن اللازم للتحلل نفرض أن  $a = 100$  و عليه يكون  $a-x = 10$ ، و

$$t = (1/k) \ln \{a/(a-x)\} \quad \text{هكذا:}$$

$$= 1/5 \times 10^{-4} \ln 100/10 = 4605 \text{ s}$$

٥- من الواضح أن تركيز الدواء المعطى يمثل  $a-x$  و عليه يمكن إثبات أن حركية التفاعل

تتبع الرتبة الأولى برسم لوغاريتم تركيز الدواء مقابل الزمن و يكون الميل مساويا لثابت سرعة امتصاص الدواء في الدم و من الأخير يمكن حساب نصف عمر الدواء البيولوجي.



الميل:  $k = 0.203$  و عليه يكون نصف العمر البيولوجي:

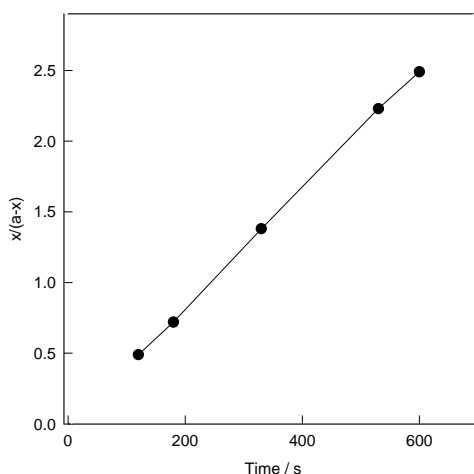
$$t_{0.5} = 0.693/k = 0.693/0.203 = 3.4 \text{ hour}$$

٦- يُعبر %hydrolyzed عن  $x$  بفرض أن  $a = 100$ ، و يمكن تكملة الجدول و رسم علاقة

بيانية بين  $x/a-x$  و الزمن، فيكون الميل هو ثابت سرعة التفاعل و ذلك لأن التصبن يتبع الرتبة الثانية.

Time, s	120	180	330	530	600
% hydrolyzed	33	41.8	58	69	71.4
$x/(a-x)$	0.49	0.72	1.38	2.23	2.33





الميل:  $k a = 4.22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  و يمكن حساب نصف عمر التفاعل من العلاقة:

$$t_{0.5} = 1 / k a = 1 / 4.22 \times 10^{-3} = 237 \text{ s}$$

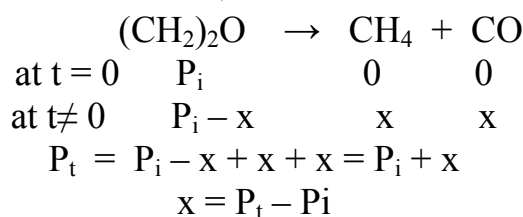
و للحصول على قيمة ثابت سرعة التفاعل يجب التعويض عن التركيز الابتدائي بوحدة التركيز mol/L لكي تكون وحدة الثابت متفقة مع كونه ثابت سرعة تفاعل من الرتبة الثانية (الوحدة  $\text{L mol}^{-1} \text{ time}^{-1}$ ):

$$k = 1 / t_{0.5} \quad a = 1 / 237 \times 0.01 = 0.422$$

(أ) الضغط الابتدائي يساوي نصف الضغط المسجل عند زمن مقداره مالا نهاية

$$p_i = 249.88 / 2 = 124.94 \text{ mm Hg}$$

(ب) لأن التفاعل غازي يجب معالجته باستخدام الضغط عوضا عن التركيز كما يلي:



و الآن يمكن كتابة معادلة الرتبة الأولى

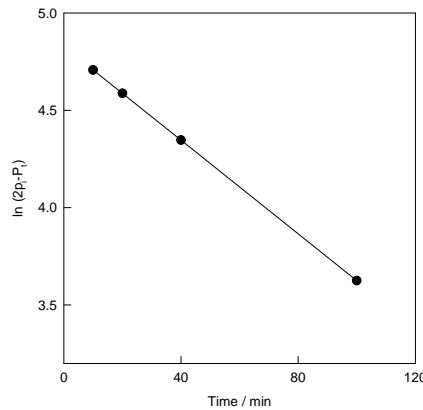
$$k = 1/t \ln a/a-x$$

في الصورة الآتية:

$$k = 1/t \ln P_i / (2P_i - P_t)$$

يكمل الجدول الآتي و ترسم علاقة بين  $\ln (2p_i - P_t)$  و الزمن فنحصل على خط مستقيم ميله هو ثابت سرعة التفاعل  $k$ .

Time / min	10	20	40	100
$P_t$ / mm Hg	139.14	151.67	172.65	212.34
$2P_i - P_t$	110.74	98.21	77.23	37.54



الميل:  $k = 0.012 \text{ min}^{-1}$ . نصف عمر التفاعل  $t_{0.5} = 0.693/k = 0.693/0.012 = 57.75 \text{ min}$

٨- تفاعل تميؤ خلاات الايثيل يتبع حركيا الرتبة الأولى و عليه يمكن حساب الزمن اللازم لإتمام ٩٠٪ من التميؤ من معادلة الرتبة الأولى بعد الحصول على ثابت سرعة التفاعل من نصف العمر المعطى :

$$k = 0.693/t_{0.5} = 0.693/10 = 0.0693 \text{ hour}^{-1}$$

$$t = (1/k) \ln(100/10) = 33.22 \text{ hour}$$

٩- أ) نستخدم المعادلة الآتية للحصول على الرتبة لتصبين خلاات الايثيل:

$$\text{Log } t_{0.5} = \text{const.} + (1-n) \log a$$

و حيث أن هناك ثابتان في المعادلة فإن المطلوب قيمتان لكل من المتغيرين  $a$  و  $t_{0.5}$  ، وقد

أعطيا. وهكذا:

$$\text{Log } (t_{0.5})_2 / \text{Log } (t_{0.5})_1 = (1-n) \log a_2/a_1$$

$$(1-n) = \{\log 100/10\} / \{\log 0.005/0.05\} = -1$$

$$n = 2$$

ب- للحصول على التركيز  $a_2$  عند  $t_{0.5} = 200 \text{ min}$  ، يمكن استخدام العلاقة:

$$\text{Log } (t_{0.5})_2 / \text{Log } (t_{0.5})_1 = (1-n) \log a_2/a_1$$

$$\text{Log } (t_{0.5})_2 / \text{Log } (t_{0.5})_1 = - \log a_2/a_1 = \log a_1/a_2$$

$$\log a_2 = \log \{a_1 (t_{0.5})_1 / (t_{0.5})_2\} = \log 10 \times 0.05/200$$

$$a_2 = 0.0025 \text{ M.}$$

١٠- نحسب أولا ثابتا السرعة  $k$  عند درجتى الحرارة المعطاتين بفرض أن :

$$T_1 = 40 + 273 = 313 \text{ K}$$

$$T_2 = 60 + 273 = 333 \text{ K}$$

$$t_1 = 15 \text{ min}$$

$$t_2 = 3 \text{ min}$$

$$k_1 = 1/t \ln 100/80 = 1/15 \ln 100/80 = 0.0149 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 1/t \ln 100/80 = 1/3 \ln 100/80 = 0.0744 \text{ min}^{-1}$$

$$\ln k_2/k_1 = (E_a/R) \{(T_2-T_1)/T_2 T_1\}$$

$$E_a = T_2 T_1 R / T_2 - T_1 \ln k_2/k_1$$

$$= (333 \times 313 \times 1.987 / 20) \ln (0.0744/0.0149)$$

$$= 16.67 \text{ kcal mol}^{-1}$$

١١- نستخدم معادلة طاقة التنشيط (معادلة أرهينيوس) للحصول على ثابت سرعة التفاعل  $k_2$  عند درجة الحرارة ٧٠ درجة مئوية ومنها نصف العمر  $t_{0.5}$  بدلالة المتغيرات و الثوابت الموجودة في المعطيات، و لكن بعد الحصول على ثابت سرعة التفاعل  $k_1$  عند درجة ٢٥ مئوية من نصف العمر المعطى، كما يلي:

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 70 + 273 = 343 \text{ K}$$

$$(t_{0.5})_1 = 12$$

$$E_a = 16.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$k_1 = 0.693 / 12 = 0.0578 \text{ min}^{-1}$$

$$\ln k_2 / k_1 = (E_a / R) \{ (T_2 - T_1) / T_2 T_1 \}$$

$$\ln k_2 = (E_a / R) \{ (T_2 - T_1) / T_2 T_1 \} + \ln k_1$$

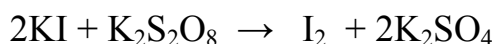
$$\ln k_2 = (16500 / 1.987) \{ 55 / 298 \times 343 \} + \ln 0.0578$$

$$\ln k_2 = 4.468 - 2.851 = 1.617$$

$$k_2 = 5.04$$

$$t_{0.5} = 0.693 / 5.04 = 0.138 \text{ hour} = 8.25 \text{ min}$$

١٢- تتفاعل فوق الكبريتات مع اليوديد وفق المعادلة:



أ) يدخل في التفاعل جزيئان وأظهرت الدراسة الحركية أن التفاعل يتبع الرتبة الأولى عندما يتواجد الجزيئان بتركيز متقارب. و يمكن للتفاعل أن يظهر حركية تفاعل من الرتبة الأولى عند استعمال تركيز أعلى كثيرا لأحد المكونين مقارنة بتركيز الآخر.

مثلا يكون  $[\text{KI}] = 1 \text{ M}$  بينما  $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.01 \text{ M}$ . و يعود السبب في ذلك إلى أن التفاعل لا يعتمد على تركيز المادة إذا تواجدت بصورة لا تتغير تقريبا أثناء التفاعل. و تعد عملية استعمال تركيز أعلى كثيرا لمادة أو أكثر من الطرق القياسية لتحديد المادة حركيا.

ب) يمكن تتبع التفاعل حركيا بتقدير كمية اليود الناتج من التفاعل بالمعايرة الحجمية مع ثيوكبريتات الصوديوم و في وجود النشا كدليل، و يتم ذلك بسحب عينة تمثل المحلول المتفاعل عند أزمنة مناسبة. و يكافئ حجم الثيوكبريتات حجم اليود الناتج و الذي يمثل المتغير (x). إذا تركنا التفاعل زمناً كافياً للانتهاء، يكون حجم اليود مكافئ للمتغير (a). و هكذا يمكن التعويض في المعادلة المناسبة، مع مراعاة وحدة ثابت التفاعل.

ج- عندما يكون التفاعل خاضعا للرتبة الأولى يحقق المعادلة الآتية:

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

حيث a التركيز الابتدائي و x تركيز الناتج و t الزمن و k ثابت سرعة التفاعل.