

تكملة الطريقة التكاملية

- تفاعلات الرتبة العامة :

$nA \rightarrow products$

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

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} = kdt$$

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

تفاعلات الرتبة الظاهرية

- يوجد تفاعلات كثيرة تحقق قانون سرعة التفاعل من الرتبة الاولى بالرغم من انها ثلاثية او ثنائية .
- دلت التجارب على ان وجود تركيز مادة او اكثر من المواد المشتركة بالتفاعل بكمية زائدة يبقي تركيزها ثابت من ضمن قيمة ثابت سرعة التفاعل k

مثال: التحليل المائي لخلات الايثيل :



- يستخدم الماء كمادة متفاعلة و مذيب بكمية زائدة في نفس الوقت
فإن قانون سرعة التفاعل كما يلي :

$$-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$$

- ان التقص في تركيز الماء الداخل في التفاعل قليل جداً يمكن اعتباره ثابتاً
 $k' = k[H_2O]$

- اي: $-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k'[CH_3COOC_2H_5]$

- لذا يعتبر التفاعل السابق من الرتبة الاولى الكاذبة او الظاهرية

$$k = \frac{k'}{[H_2O]}$$

طريقة عمر النصف Half-life Method

- يعرف فترة عمر النصف بأنه:
- الزمن اللازم لتفكك نصف تركيز المادة المتفاعلة ويأخذ الرمز $(t_{\frac{1}{2}})$ وهذا يعني أنه عندما:

$$t = t_{\frac{1}{2}} \quad \text{تكون} \quad X = \frac{a}{2}$$

(1) حساب عمر النصف في تفاعلات من الرتبة صفر Zero

Order Reactions:

$$X = kt$$

■ قانون الرتبة الصفرية هو:

■ ويجعل قيمة t ← $t_{\frac{1}{2}}$

- والتعويض عن $X \leftarrow \frac{a}{2}$
- نحصل على المعادلة التالية:-

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

- يمكن حساب عمر نصف التفاعل في هذه الحالة إذا كان التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة وثابت سرعة التفاعل معروفين، وتوضح المعادلة السابقة أن عمر نصف التفاعل من المرتبة صفر يتناسب طرديًا مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

2) حساب عمر النصف في تفاعلات من الرتبة الأولى First Order Reactions:

■ قانون الرتبة الأولى هو:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

■ ويجعل قيمة t ← $t_{\frac{1}{2}}$

■ والتعويض عن X ← $\frac{a}{2}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1}$$

■ وهذه المعادلة تبين أن فترة عمر النصف لأي تفاعل من الرتبة الأولى تكون مستقلة تمامًا عن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة وهذا يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى يستغرق الفترة الزمنية نفسها ليتم نصف التفاعل سواءً كان التركيز الابتدائي عاليًا أو منخفضًا.

- مثال: إذا كان لديك تفاعل من الرتبة الأولى يحدث عند درجة حرارة $(70^{\circ}C)$ تم منه (20%) في زمن قدره (22) دقيقة فاحسب:
- نصف عمر التفاعل علمًا بأن $K_1 = 1.014 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
- الحل:
- بما أن التفاعل من الرتبة الأولى نستخدم القانون التالي:-

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k_1} = \frac{0.693}{1.014 \times 10^{-2}} = 68.34$$

Second Order Reactions : حساب عمر النصف في تفاعلات من الرتبة الثانية :

(3

قانون الرتبة الثانية هو:

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

- وذلك عندما يكون تركيز المواد المتفاعلة متساويًا.
- عند : $t = t_{1/2}$ فإن $x = \frac{a}{2}$
- وبالتعويض عن ذلك في المعادلة السابقة نحصل على:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

- تبين المعادلة السابقة ان فترة عمر النصف للتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة تتناسب عكسيًا مع التركيز الابتدائي، ويمكن حساب ثابت سرعة التفاعل إذا عرف التركيز الابتدائي (a) وفترة عمر النصف.
- مثال: تفاعل ثنائي الرتبة في متفاعل واحد تركيزه الابتدائي 0.3 mol. l⁻¹ وثابت معدل السرعة للتفاعل 1.39 10⁻² mol⁻¹ min⁻¹

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_0} = \frac{1}{1.39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \times 0.3 \text{ mol l}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = 239.8 \text{ min}$$

4) حساب عمر النصف في تفاعلات من الرتبة العامة

nth Order Reactions :

• قانون الرتبة العامة

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

حيث تأخذ n أية قيمة فيما عدا الواحد أي أن **n ≠ 1**

- يمكن استنتاج قانون عام لفترة عمر النصف :

$$x = \frac{a}{2} \quad \text{عندما} \quad t = t_{1/2}$$

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

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

- وتدل هذه المعادلة على أن فترة عمر النصف تتناسب عكسيًا مع التركيز الابتدائي مرفوعًا للأس (n-1) على شرط -أيضًا- أن (n≠1)

تعيين رتبة التفاعل من عمر النصف

اولاً : باستخدام تركيزين مختلفين (a1) و (a2) من المادة المتفاعلة من معادلة عمر النصف للرتبة العامة:

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

- عند درجة حرارة ثابتة يمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي:

$$t_{1/2} = \text{Constant} \times \frac{1}{a^{n-1}}$$

- تعتبر المعادلة السابقة صحيحة فقط عندما تكون تراكيز جميع المواد متساوية ودرجة الحرارة ثابتة. وللإستفادة من هذه المعادلة تجرى تجربتان على التفاعل المدروس عند درجة حرارة ثابتة باستخدام تركيزين مختلفين (a_1) و (a_2) من المادة المتفاعلة، فإذا كان عمرا النصف هما $(t_{1/2})_1$ و $(t_{1/2})_2$ على التوالي فإن العلاقة بينهما تكون كما يلي:-

$$(t_{1/2})_1 = k \cdot \frac{1}{(a_1)^{n-1}} \quad \rightarrow (1)$$

$$(t_{1/2})_2 = k \cdot \frac{1}{(a_2)^{n-1}} \quad \rightarrow (2)$$

- بقسمة 1 على 2 نحصل على ...

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

- بأخذ اللوغاريتم للطرفين:-

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

- يتم حساب رتبة التفاعل إذا عرف عمرا النصف $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1$ و $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2$ حيث يمكن إيجادهما من تتبع تغير التركيز مع الزمن في كل حالة حتى نهاية التفاعل، ثم ترسم العلاقة بينهما حيث يتم حساب كل من $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1$ و $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2$

ثانياً : حساب عمر نصف التفاعل في كل حالة :-

• من المعادلة $t_{\frac{1}{2}} = k \cdot \frac{1}{(a)^{n-1}}$

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

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

• وبأخذ لوغاريتم طرفي المعادلة:-

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

• تطبق هذه المعادلة عندما يجري التفاعل المدروس باستخدام تراكيز مختلفة، ويتم حساب عمر النصف للتفاعل في كل حالة ثم ترسم العلاقة بين $\log t_{1/2}$ و $\log a$ حيث يتم الحصول على خط مستقيم ميله يساوي $(1 - n)$ ويقطع محور الصادات بمقدار $\log k$.

• **الحركية الكيميائية ص (114-119)**