محاضرات في

الكيمياء الفيزيائية

**Chemical kinetics** 

المحاضرة ((الثانية))

أستاذة المادة د. شهباء فياض بديوي

$$\frac{dx}{dt} = K_2 [a - x]^2$$

\*\* تفاعلات المرتبة الصفرية: Zeroth order Reactions

1. نضع المعادلة التفاضلية للمرتبة بدلالة (X)

$$\frac{dx}{dt} = K0....(9)$$

\*تفاعلات المرتبة الصفرية هي تلك التفاعلات التي لا تعتمد سرعتها على تراكيز المواد المتفاعلة وإنما على عوامل

أخرى مثل امتصاص ضوء وجود عوامل مساعدة.... الخ

كيف يمكن حل المعادلة التفاضلية رياضياً

2. تكامل المعادلة التفاضلية.

المتغير إن الأساسيات في الكيمياء الحركية هي x و t

$$\int dx = K_0 \int dt \dots (10)$$

$$x = K_0 t + I$$
....(11)

3. نجد قيمة I باستخدام الشرط عندما x=0 و x=0 نعوض الشرط معادلة (12) في

معادلة (11).

 $zero = k_0 * zero + I$ 

$$I = zero.....(13)$$

نعوض قيمة I في المعادلة (11):

$$x = k_0 t$$

معادلة تسمى المعادلة التكاملية للبرمجة التفاعلات المرتبة الصفرية

تعرف المعادلة التكاملية للسرعة هي المعادلة الرياضية التي تربط المتغيرين x و t للمرتبة المعينة.

## 4. نجد زمن عمر النصف للمرتبة

هي الزمن اللازم لاستهلاك نصف half – life-time ويرمز له بالرمز  $\left(t\,rac{1}{2}
ight)$  هي الزمن اللازم النصف \*تعريف زمن عمر النصف

التركيز الابتدائي من المواد المتفاعلة وتحويله إلى نواتج.

شرط زمن عمر النصف

$$t = t\frac{1}{2} \quad x = \frac{1}{2}a$$
....(15)

نطبق الشرط (معادلة 10) في المعادلة (14):

$$\frac{1}{2}a = k_0 t \frac{1}{2} \Rightarrow t \frac{1}{2} = \frac{a}{2k_0}$$
....(16)

معادلة (16) تمثل زمن عمر النصف لتفاعلات المرتبة الصفرية ومنها يلاحظ إن زمن عمر النصف لهذا النوع من التفاعلات يتناسب طردياً مع التركيز الابتدائى (a).

$$unitkn = \left[\frac{mole}{L}\right]t^{-1}$$
 kn unit

وحدات kn

$$k_0 \cong \frac{mole}{L}.t^{-1}$$

 $k_1 = e^{-1}$ 

L  $mole^{-1} - t^{-1} = m^{-1}t^{-1}$ 

$$k_0 \cong \frac{mole}{L}.t^{-1}$$

 $\mathbf{k}_1$  وحدته  $\mathbf{t}^{-1}$ 

 $K_2$  وحدته = L mole<sup>-1</sup>-t<sup>-1</sup>= M<sup>-1</sup> t<sup>-1</sup>

k3 وحدته  $L^2$ .mole<sup>-2</sup>- $t^{-1}=M^{-2}t^{-1}$ 

## 5. الرسم البياني للمعادلة التكاملية:

نرسم x مقابل t

بشكل عام: في الرياضيات توجد معادلة تدعى معادلة الخط المستقيم.

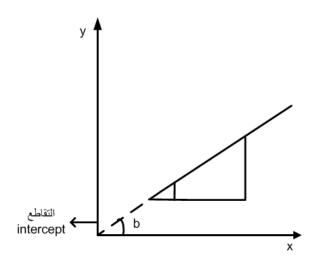
معادلة الخط المستقيم: straight – line equation

المتغيران هما X و Y

Y = ax + b

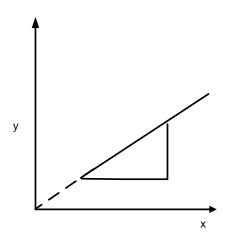
عند الرسم يكون y مقابل x

$$\tan\emptyset = \text{slope} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = a \quad \text{i}$$



ب. Y=ax

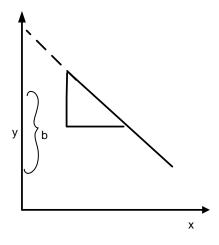
$$slope = a = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$



Y=-ax+b .

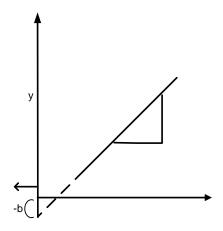
الميل السالب يعني أن العلاقة بين y و x علاقة انعكاسية أي عندما تزداد y تقل x وبالعكس.

Slope = -a



بينما الميل الموجب يعني أن العلاقة بين Y و X علاقة طردية.

د. Y=ax-b في هذه الحالة الميل الموجب والتقاطع بالسالب

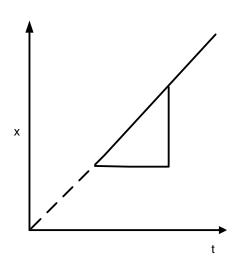


\*ملاحظة/ عند رسم أي معادلة في الكيمياء الحركية نطبق المعادلة التكاملية على معادلة الخط المستقيم.

$$y = ax + b$$

$$x = k_0 t$$

 $slope = k_0$ 



محور السينات في الكيمياء الحركية يمثل t دائما

: للتفاعلات المرتبة الصفرية 
$$rac{a}{2k_0}=rac{a}{2k_0}$$
 كيفية استخدام المعادلة التكاملية في حل المسائل

مثال: تفكك الأمونيا فوق التنكستن (تفاعل من المرتبة الصفرية) وجدان 20% من  $NH_3$  تفكك في زمن مقداره 35 ثانية ما هو الزمن اللازم لتفكك 85% من الأمونيا؟

\*بما انه لم يعطى تركيز وإنما أعطى نسبة مئوية لذلك تعتبر تركيز المادة الابتدائى 100.

$$x = k_0 t$$

$$\frac{20}{100} = k_0 * 35 \Rightarrow \therefore k_0 = \frac{20}{100 \times 35} =$$

$$\therefore k_0$$

$$A 
ightarrow P$$
 س/ للتفاعل الأتى

وجدت النتائج الآتية

0.001	0.001	0.001	R
0.6	0.4	0.2	[A]

جد مرتبة التفاعل وثابت سرعة التفاعل

الحل/ •. السرعة ثابتة ولا تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة ∴ التفاعل من المرتبة الصفرية لان تركيز المادة المتفاعلة صغد .

$$Rate = \frac{dx}{dt} = k_0 = 0.001$$
  
 $mole\ L.s\ 0.001 = R = k_0$ 

س/ إذا علمت أن تفاعل من المرتبة الصفرية ينتج 20% من النواتج من زمن 100 sec احسب الزمن اللازم

 $\frac{0.01}{mole/L}$  من التفاعل على إن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة 80%

$$\frac{20}{100} \times 0.01 = k_0 *100$$

$$k_0 = 2 \times 10^{-5} mol L^{-1} t^{-1}$$

$$\frac{80}{100} \times 0.01 = 2 \times 10^{-5} \times t \Rightarrow t = 400 \text{ sec}$$

nA 
ightarrow P مثال/ لتفاعل معين وجدت المعادلات الآتية

$$Rate | mole | L - s$$
 0.001 0.001 0.001 [A]  $mole / L$  0.2 0.4 0.6

جد مرتبة التفاعل وثابت سرعة التفاعل؟

ج/نلاحظ من المعلومات أعلاه أن السرعة ثابتة لا تتغير وان تركيز [A] تغير ∴ التفاعل من المرتبة الصفرية (لان السرعة ثابتة والتغير ب[ ] موجود أي إن السرعة لا تعتمد على التركيز).

$$Rate = \frac{dx}{dt} = k_0 = 0.001 mol / L.S$$

$$K^0 = \left(\frac{mole}{\ell}\right)^{1-n^0} t^{-1}$$

\* \*تفاعلات المرتبة الأولى: First – order Reactions

$$A \rightarrow P$$
.....(17)

t تركيز الناتج في الزمن 
$$x=[Hill]$$
 at  $T=t$ 

$$t$$
 في الزمن A فو تركيز المتبقى في A في الزمن at  $t=t$ 

المعادلة التفاضلية للمرتبة الأولى

$$\frac{dx}{xt} = k_1(a-x)....(18)$$

$$\int \frac{dx}{dt} = k_1 \int dt....(19)$$
-1 ln(a-x) = k\_1t + I....(20)

\*ln هو اللوغاريتم الطبيعي للأساس

Log هو اللوغاريتم العشري للأساس 10

$$\ln x = 2.303 \log x$$

نستطيع إيجاد قيمة I عن طريقة تطبيق الشرط t=0 لذلك نحصل من المعادلة (20).

$$-\ln a = I.....(21)$$

ونعوض قيمة I في معادلة 20

$$-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a \dots (22)$$

المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة الأولى

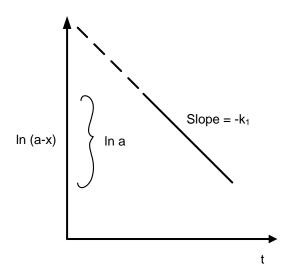
$$\ln(a-x) = -k_1t + \ln a$$
....(23)

تمثل المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة الأولى وهي نفسها معادلة (23)

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \dots (24)$$

الرسم البياني

$$\ln(a-x) = k_1 t + \ln a$$
$$y = -ax + b$$



لإيجاد عمر النصف لتفاعلات المرتبة الأولى تطبق الشروط التالية

$$t = t_{\frac{1}{2}} \qquad X = \frac{1}{2}a$$

في معادلة (24)

$$\ln \frac{\ln_2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} \dots (25)$$

يتبين من المعادلة 25 أن زمن عمر النصف لتفاعلات المرتبة الأولى لا يعتمد على تركيز الابتدائي. بينما المرتبة الصفرية يتناسب زمن عمر النصف طردياً مع التركيز الابتدائي.

وحدات  $k_1$  هي  $t^{-1}$  (لا تعتمد على التركيز وإنما يعتمد على الزمن فقط)

التفاعل الأتي  $So_2Cl_2 
ightarrow So_2 + Cl_2$  تفاعل من المرتبة الأولى يجري في درجة  $So_2Cl_2 
ightarrow So_2 + Cl_2$  وجد ان يتفكك في دقيقة واحدة هو 50% وجد ما يتفكك منه في ساعة ثم اوجد زمن العمر النصف لهذا التفاعل.

$$t_{rac{1}{2}} = 1 \, ext{min}$$
  $t_{rac{1}{2}} = rac{0.693}{k_1}$   $t_{rac{1}{2}} = 0.693 \, ext{min}^{-1}$ 

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O + H^+ \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

يمكن تتبع حركة هذا التفاعل باستخدام محلول قياسي من NaOH ل؟؟؟ حامض ألخليك الناتج في الزمن t. انقل المعادلة التكاملية للمرتبة الأولى بدلالة حجوم NaOH اللازمة وهي.

x يعني أن جميع المواد المتفاعلة التي تركيزها a تحولت إلى نواتج والتي تركيزها A

∞t يعرف بأنه ألزمت اللازم لاكتمال التفاعل.

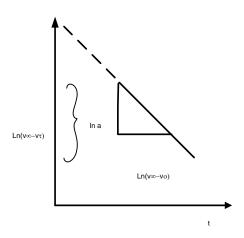
$$\ln(a-x) = -k_1t + \ln a$$

$$a \approx (v\infty - vo)$$

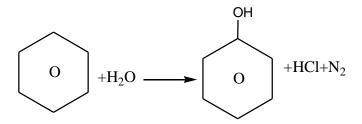
$$x \approx (v_t - v_o)$$

$$a - x \approx (v\infty - v^t)$$

$$\ln(v\infty - v^t) = -kt + \ln(v\infty - vo)$$



مثال: تحلل ملح الدايزونيوم في درجة حرارة الغرفة مائياً يجري حسب التفاعل الأتي:



نفترض ان  $v_0$  و  $v_t$  و مثل حجم النتروجين المتحرر في الزمن  $v_0$  و النقاعل من المرتبة الأولى انقل المعادلة التكاملية بدلالة حجوم النتروجين المتحرر.

 $v_o \approx 0$  وهو صفر t=0 حجم النتروجين المتحرر

 $v_t \approx t = t_t$  حجم النتروجين عند

 $v_{\infty} \approx t = t_{\infty}$  حجم النتروجين عند

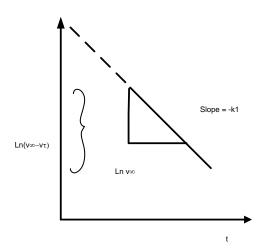
$$\ln(a-x) = -k_1t + \ln a$$

$$a \approx (v_{\infty} - v_0) \to a \approx v_{\infty}$$

$$x \approx (vt - vo) \to x \approx vt$$

$$a - x \approx (v_{\infty}v_t)$$

$$\ln (v_{\infty} - v_t) = -k_1t + \ln v_{\infty}$$



\*\*تفاعلات المرتبة الثانية: second – order Reactions

$$A + B \rightarrow P$$
.....(26)

لهذا النوع من التفاعلات احتمالات لحدوثهما الاحتمال الأول:

$$[A] = [B] = a$$
 at  $t = 0$ 

تسمى تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز.

$$[A] = [B] = a \text{ at } t = 0$$

$$X \qquad at \quad t = t$$

$$(a - x) \approx [A] (a - x) = [B] \text{ at } t = t$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2 \dots (27)$$

$$\int \frac{dx}{(a - x)^2} = k_2 \int dt \dots (28)$$

$$-1 * \frac{(a - x)^{-2+1}}{-1} = (a - x)^{-1} = k_2 t + I \dots (29)$$

نجد قيمة I (ثابت التكامل) نطبق الشرط I (ثابت التكامل)

$$(a-0)^{-1} = k_2 * 0 + I \Rightarrow I = a^{-1}$$
 نعوض قيمة I في معادلة (29) نعوض قيمة  $(a-x)^{-1} = k_2 t + a^{-1}$ 

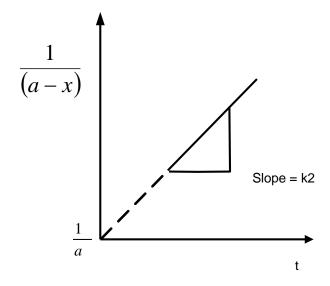
المعادلة التكاملية للتفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز.

$$\frac{1}{(a-x)} = k_2 t + \frac{1}{a} \dots (30)$$

يمكن وضع معادلة 30 بصيغة اخرى هي

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \dots (31)$$

لرسم المعادلة 30



$$X = \frac{1}{2}a$$
  $t = t\frac{1}{2}$ 

$$\frac{\frac{1}{2}a}{a\left(a - \frac{1}{2}a\right)} = k_2 + \frac{1}{2}$$

$$\frac{\frac{1}{2}a}{a^2 - \frac{1}{2}a^2} = k_2 + \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{\frac{1}{2}a}{\frac{1}{2}d} = k_2t\frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{2} = k_2t\frac{1}{2} \Rightarrow t\frac{1}{2} = \frac{1}{ak_2}.....(32)$$

عكسية  $\frac{t_1}{2}$  مع  $\frac{t_2}{2}$ 

زمن عمر النصف لتفاعلات المرتبة الثانية المتساوية التراكيز يتناسب تناسباً عكساً مع التركيز الابتدائي.

مثال: جد الزمن اللازم لاستهلاك  $\frac{3}{4}$  من التركيز الابتدائي في تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز جد العلاقة

بين 
$$\frac{3}{t}$$
 و  $\frac{3}{t}$  لتفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز .

الحل: نعوض فس المعادلة (31) عندما 
$$t = \frac{3}{4}$$
 عندما

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$$

$$\frac{3}{a}$$

$$\frac{\frac{3/a}{4}a}{a\left(a-\frac{3}{4}a\right)} = k_2 t \frac{3}{4}$$

$$\frac{\frac{3/4}{4}a}{a^2 - \frac{3}{4}a^2} = t_{.3}k_2$$

$$\frac{\frac{3}{4}a}{\frac{1}{4}a^2} = k_2 t_{\frac{3}{4}}$$

$$t_{\frac{3}{4}} = \frac{3}{ak_2}$$

$$k_2 = \frac{3}{t_3}$$

$$\therefore \frac{3}{t_{\frac{3}{4}}a} = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}a}$$

$$\therefore t_{\frac{3}{4}} = 3t_{\frac{1}{2}}$$

وهو المطلوب

 $t_{\frac{1}{a}} = \frac{1}{ak_2}$ 

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