محاضرات

في

الكيمياء الفيزيائية

Chemical kinetics

المحاضرة((الثالثة))

أستاذة المادة

د. شهباء فياض بديوي

سؤال/ جد العلاقة بين $t_{\frac{1}{2}}$ و $t_{\frac{3}{4}}$ لتفاعلات المرتبة الصفرية؟

س/ عرف الـ $t_{\frac{1}{5}}$؟ هو الزمن اللازم لاستهلاك $\frac{1}{5}$ من التركيز الابتدائية من المواد المتفاعلة وتحويلها إلى نواتج

$$x = \frac{1}{5}a$$

س/ جد العلاقة بين $t_{\frac{1}{2}}$ و $t_{\frac{3}{4}}$ لتفاعلات المرتبة الأولى؟

الجواب:

$$\ln\frac{a}{a-X} = K_1 t$$

$$\Downarrow$$

$$\ln\frac{a}{a-\frac{3}{4}X} = K_1 t_{\frac{3}{4}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K_1}$$

$$\ln\frac{a}{\frac{1}{4}a} = K_1 t_{\frac{3}{4}}$$

$$\ln 4 = K_1 t_{\frac{3}{4}}$$

$$\ln 2 = K_1 t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\ln 4}{t_{\frac{3}{4}}} = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} \Rightarrow t_{\frac{3}{4}} = \frac{\ln 4 t_{\frac{1}{2}}}{\ln 2}$$

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

س/ ما هو الزمن اللازم الاستهلاك 20% من متفاعلات التفاعل الأتي:

$$A + B \rightarrow P$$

يخلط حجوم متساوية من 0.01 مول/لتر من كل A وb إذا علمت أن $K_2 = 10^{-5}$ وحداته $M^{-1}.s^{-1}$ بما

إن الحجوم متساوية نقسم التركيز على (2):

$$X = \frac{20}{100} * 0.005$$

$$\frac{X}{a(a-X)} = k_2 t \Rightarrow \frac{\frac{20}{100} * 0.005}{0.01\left(0.01 - \frac{20}{100} \times 0.005\right)} = 10^{-5} * t$$

$$\therefore t = 1111111\ .111 s^{-1}$$

**تفاعلات المرتبة الثانية مختلفة التراكيز

$$A \neq [B]$$
$$[A] = a \quad at \ \ t = 0$$
$$[B] = b \quad at \ \ t = 0$$

X هو المتفاعل من [A] و [B] عند t=t

المتبقي من [A] عند t=t $\rightarrow$ (a-x)

المتبقي من [B] عند t=t $\rightarrow$ (b-x)

المرتبة التفاعلية للمرتبة الثانية مختلفة التراكيز $\frac{dX}{dt} = k_2(a-X)(b-X)$.....(33)

$$\int \frac{dX}{(a-X)(b-X)} = K_2 \int dt .....34$$

الطرف الأيسر يحسب بواسطة تجزئة الكسور:

$$\left[\frac{z}{(a-X)}+\frac{y}{(b-X)}\right]dX = K_2 dt.....(أ)$$

حيث نجد أن:

$$\frac{dX}{(a-X)(b-X)} = \left[\frac{z(b-X)+y(a-X)}{(a-X)(b-X)}\right]dX$$

$$z(b-X)+y(a-X)=1$$

ولكي يتم إيجاد كل من (y, z) يجب وضع الفرضيات التالية إذا كان (b=x)، فأن z(b-x) = 0

ومن المعادلة السابقة يكون الثابت مساوياً إلى:

$$y = \frac{1}{a-X}$$

$$\therefore y = \frac{1}{a-b}$$

وإذا كان a = x فأن y (a-x) = 0

$$z = \frac{1}{b-X}$$

$$z = \frac{1}{b-a} = -\frac{1}{a-b}$$

وبتعويض قيمة كل من z, y في معادلة (P) او (A)

$$-\frac{1}{a-b}\int_{X=0}^{X=X}\frac{dX}{(a-X)}+\frac{1}{a-b}\int\frac{dX}{(b-X)}=k_2\int_{t=0}^{t=t}dt$$

$$*-1\left(-\frac{1}{a-b}\ln(a-X)+\frac{1}{a-b}*(-1)\ln(b-X)=K_2t+I\right)$$

$$\frac{1}{a-b}\ln(a-X)-\frac{1}{a-b}\ln(b-X)=K_2t+I$$

$$\frac{I}{a-b}\ln\frac{a-X}{b-X}=K_{2.}t+I \qquad (ب)$$

نجد قيمة ثابت التكامل I عند x=0 ، t=0

نعوض قيمة I في (ب)

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{a}{b}K_2*0+I$$

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{a}{b}=I$$

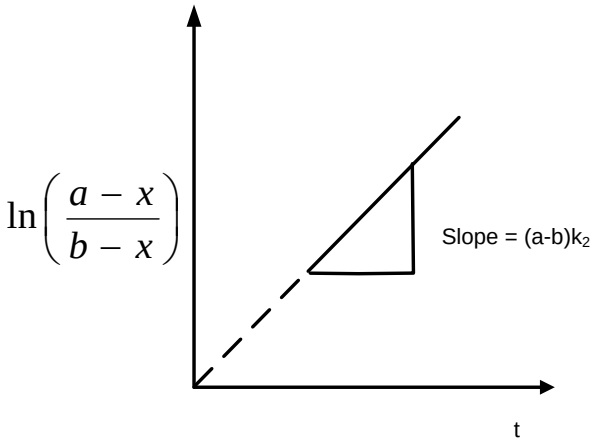
$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{a-X}{b-X}K_2t+\frac{1}{a-b}\ln\frac{a}{b}$$

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{a-X}{b-X}-\frac{1}{a-b}\ln\frac{a}{b}=K_2t$$

المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة الثانية مختلفة التراكيز ويمكن وضع هذه المعادلة على شكل معادلة خط مستقيم.

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-X)}{a(b-X)}=K_2t.....(35)$$

$$\begin{array}{ccccccc} \ln\frac{a-x}{b-x} & & a-bk_2 & t & & \ln & \frac{a}{b} \\ \downarrow & = & \downarrow & \downarrow & + & \downarrow & \\ Y & & a & x & & b & \end{array}$$



مثال: التحلل المائي لخلات الاثيل بوجود القاعدة كعامل مساعد

$$\underset{a}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{b}{\overset{-}{O}H} \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

لتفاعل تحلل خلات الاثيل مائياً بوجود هيدروكسيد الصوديوم كعامل مساعد وضع 0.05 من خلات الاثيل 0.06 مول/لتر من NaOH وبعد مرور 20 ثانية وجد أن ما تحلل كان بمقدار 30% جد الزمن اللازم لتحلل 75% من الاستر.

*يفضل أن تأخذ a القيمة الأكبر

$$\frac{1}{a-b}\left[\ln\frac{b(a-X)}{a(b-X)}\right] = K_2 t$$

ملاحظة: إن مقدار ما نحلل يعتمد على التركيز الأوطئ وليس الأعلى

$$\therefore X = \frac{30}{100} \times 0.05$$

$$\frac{1}{0.06 - 0.05}\left[\ln \frac{0.05\left(0.06 - \frac{30}{100} \times 0.05\right)}{0.06\left(0.05 - \frac{30}{100} \times 0.05\right)} = K_2 \times 20\right]$$

$$\frac{1}{0.01} \ln \frac{2.25 \times 10^{-3}}{2.1 \times 10^{-3}} = K_2 * 20s$$

$$k_2 = 0.3448 s^{-1} \ell.mol^{-1}$$

$$\frac{1}{0.06 - 0.05}\left[\ln \frac{0.05\left(0.06 - \frac{75}{100} \times 0.05\right)}{0.06\left(0.05 - \frac{75}{100} \times 0.05\right)}\right] = 0.3448 \times t$$

$$100 \times \ln \frac{1.125 \times 10^{-3}}{7.5 \times 10^{-4}} = 0.3448t \Rightarrow t = 117.594 \sec$$

س/ برهن رياضياً بأن التفاعل السابق (تحلل خلات بوجود القاعدة) عندما b كبير جداً ينتحل التفاعل مرتبة أولى كاذبة؟

الشرط b>>a

$$\frac{1}{a-b}\left[\ln\frac{b(a-X)}{a(b-X)}\right]K_2t$$

$$a-b=-b \qquad b-x=b$$

$$\therefore \frac{1}{-b}\ln\frac{b(a-X)}{ab}=K_2t$$

$$\therefore \ln\frac{a}{(a-X)}=bK_2t$$

∴ بوجود إحدى المكونات (المتفاعلات) بكمية كبيرة يكون التفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة.

ملاحظة: لا يوجد زمن عمر نصف في تفاعلات المرتبة الثانية مختلفة التراكيز لأنه من الصعوبة أن نحدد أي منهم يستهلك نصفه أولا.

*** تفاعلات المرتبة الثالثة Third order Reactions

لهذه التفاعلات ثلاثة احتمالات هي:

$$A+B+C \rightarrow (37)$$
$$[A]=[B]=[C]=a(e)$$

الحالتين هذه لا نتطرق إليها في دراستنا

$$[A]_a=[B]\neq[C]_b \qquad (ب)$$
$$[A]_a\neq[B]_b\neq[C]_c \qquad (ج)$$

للتفاعلات التي تتضمن ثلاثة متفاعلات هي C,B,A فهل سوف يتوفر وضع هندسي ملائم لحدوث التفاعل لحدوث تفاعل ثلاثي الجزئية بجزيئات مختلفة عملية مستحيلة في الغالب لأنه لابد من توفر وضع هندسي ملائم لحدوث تفاعل فعال.

$$\frac{dX}{dt} = K_3(a - X)^3 \text{.....}(38)$$

$$\int \frac{dx}{(a - X)^3} = K_3 \int dt \text{.....}(39)$$

$$-1 \times \frac{(a - X)^{-3+1}}{-2} = K_3 t + I \text{.....}(40)$$

لا يجاد قيمة ثابت التكامل I نطبق الشرط x=0 t=0

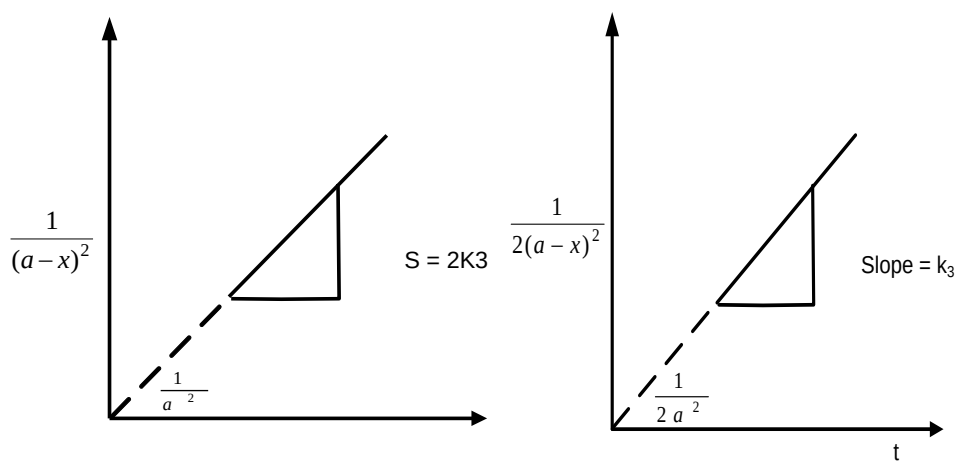
$$\frac{a^{-2}}{2} = I \text{.....}(41)$$

نعوض (41) في معادلة (40)

$$\left(\frac{a - X}{2}\right)^{-2} = K_3 t + \frac{a^{-2}}{2}$$

نضرب طرفي المعادلة في (2)

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \frac{1}{2a^2} \Rightarrow \frac{1}{(a-x)^2} = 2k_3 t + \frac{1}{a^2}$$



** عند الرسم يفضل استخدام الثوابت مع الثوابت وليس مع المتغيرات

$$\frac{1}{(a-X)^2} = 2K_3 t + \frac{1}{a^2}$$

$$\frac{1}{(a-X)^2} - \frac{1}{a^2} = 2K_3 t$$

لا يجاد زمن عمر النصف نطبق الشرط $X = \frac{1}{2}a$ $\qquad t = t_{\frac{1}{2}}$

$$\frac{1}{\left(a-\frac{1}{2}a\right)^2} - \frac{1}{a^2} = 2K_3 t_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2K_3 a^2}$$

$$K_3 = \left(\frac{mole}{L}\right)^{1-3}.t^{-1} \Rightarrow K_3 = \left(\frac{mole}{L}\right)^{-2}.t^{-1} = mole^{-2}.\ell^2.t^{-1}$$

واجب: اشتق المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة النصفية؟ واوجد طريقة بيانية لا يجاد ثابت السرعة $\left(k_{\frac{1}{2}}\right)$ وزمن عمر النصف لهذه المرتبة.

$$\frac{dx}{dt} = k_{\frac{1}{2}}(a-x)^{\frac{1}{2}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)^{\frac{1}{2}}} = k_{\frac{1}{2}} \int dt \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

$$-1\frac{(a-x)^{1-\frac{1}{2}}}{1-\frac{1}{2}} = k_{\frac{1}{2}} t + I \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

عندما x=0 و t=0

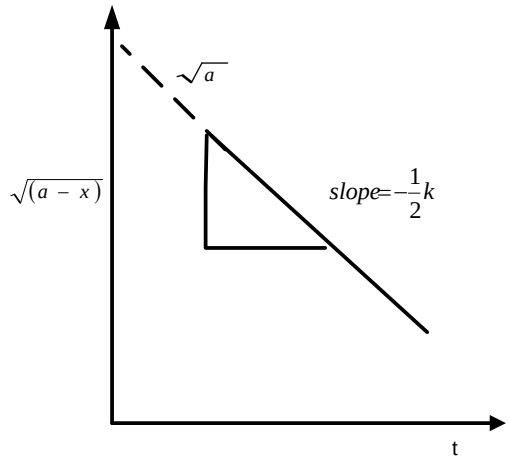
$$-1\frac{(a-x)^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2}} = k_{\frac{1}{2}} t + I \ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

$$\therefore \sqrt{a} - \sqrt{(a-X)} = \frac{1}{2} K_{\frac{1}{2}} t \ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

$$\sqrt{a} - \sqrt{\left(a-\frac{1}{2}a\right)} = \frac{1}{2} K_{\frac{1}{2}} t_{\frac{1}{2}} \ldots\ldots\ldots\ldots(6)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.586\sqrt{a}}{K_{\frac{1}{2}}}$$

معادلة مرتبة النصف للمرتبة النصفية



سؤال: اشتق المعادلة التكاملية لتفاعلات $\frac{5}{2}$ و $\frac{3}{2}$ واوجد طريقة بيانية لا يجاد قيمة (k) لكل منهما وزمن عمر النصف.

$$\frac{dX}{dt} = K_{\frac{3}{2}}(a-X)^{\frac{3}{2}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$$\int \frac{dX}{(a-X)^{\frac{3}{2}}} = K_{\frac{3}{2}} \int dt \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

$$-\frac{(a-X)^{-\frac{3}{2}+1}}{-\frac{1}{2}} = K_{\frac{3}{2}} t + I \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

$$\frac{1}{\sqrt{a-X}} = \frac{1}{2} K_{\frac{3}{4}} t + I \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

$$\frac{1}{\sqrt{a}} = I \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

$$\therefore \frac{1}{\sqrt{a-X}} = \frac{1}{2} K_{\frac{3}{2}} t + \frac{1}{\sqrt{a}}$$

المرتبة	المعادلة التفاضلية	المعادلة التكاملية	زمن عمر النصف	وحدات K
0	$\frac{dX}{dt} = K_0$	$X = K_0 t$	$\frac{a}{2K_0}$	$mole^1.L^{-1}.t^{-1}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dX}{dt} = K_{\frac{1}{2}}(a-X)^{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{a} - \sqrt{a-X} = \frac{1}{2}K_{\frac{1}{2}}t,$	$\frac{0.585\sqrt{a}}{K_{\frac{1}{2}}}$	$mole^{+\frac{1}{2}}.L^{-\frac{1}{2}}.t^{-1}$
1	$\frac{dX}{dt} = K_1(a-X)^1$	$\ln\frac{a}{a-X} = K_1 t,$	$\frac{0.693}{K_1}$	t^1
$\frac{3}{2}$	$\frac{dX}{dt} K_{\frac{3}{2}}(a-X)^{\frac{3}{2}}$	$\frac{1}{\sqrt[\frac{1}{2}]{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{1}{2}K\frac{3}{2}t,$	$\frac{0.828}{K_{\frac{3}{2}}(a)^{\frac{1}{2}}}$	$mole^{-\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}.t^{-1}$
2 مقارنة التراكيز	$\frac{dX}{dt} = K_2(a-X)^2$	$\frac{X}{a(a-X)} = K_2 t,$	$\frac{1}{K_2 a}$	$L.mol^{-1}.t^{-1}$
2 مختلفة التراكيز	$\frac{dX}{dt} = k_2(a-X)b-X$	$\frac{1}{a-b}\left[\ln\frac{b(a-X)}{a(b-X)}\right] = K_2 t,$	/	$L-mole^{-1}.t^{-1}$
3	$\frac{dX}{dt} = K_3(a-X)^3$	$\frac{1}{(a-X)^2} - \frac{1}{a^2} = 2K_3 t$	$\frac{3}{2K_3 a^2}$	$L^2.mole^{-2}.L^{-1}$