محاضرات

في

الكيمياء الفيزيائية

Chemical kinetics

المحاضرة((الرابعة))

أستاذة المادة

د. شهباء فياض بديوي

سؤال:

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

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

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

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

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

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

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

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
$\frac{3}{2}$	$\frac{dX}{dt} K_{\frac{3}{2}}(a-X)^{\frac{3}{2}}$	$\frac{1}{\sqrt[2]{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{1}{2}K\frac{3}{2}t,$	$\frac{0.828}{K_{\frac{3}{2}}(a)^{\frac{1}{2}}}$	$mole^{-\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}.t^{-1}$
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	$\frac{dX}{dt} = k_2(a-X)b-X$	$\frac{1}{a-b}\left[\ln\frac{b(a-X)}{a(b-X)}\right] = K_2 t,$	/	$L-mole^{-1}.t^{-1}$

$L^2.mole^{-2}.L^{-1}$	$\frac{3}{2K_3a^2}$	$\frac{1}{(a-X)^2}-\frac{1}{a^2}=2K_3t$ $\quad \frac{dX}{dt}=K_3(a-X)^3$	3

* المعادلات التكاملية بدلالة الضغوط الجزئية:

* قانون دالتون للضغوط: الضغط الكلي يساوي مجموع الضغوط الجزئية؟

$$PV=nRT \Rightarrow P=\left[\frac{n}{v}\right]RT$$

بثبوت درجة الحرارة [ ] Pα أي عندما نتكلم عن التركيز كأنما نتكلم عن الضغط لذلك يعبر عن السرعة بتغير (P) في وحدة الزمن وليس التركيز في وحدة الزمن بثبوت درجة الحرارة.

أذا فرضنا أن الضغط الجزئي الابتدائي للمادة المتفاعلة في t=0 هو p_0.

أذا فرضنا أن الضغط الجزئي الابتدائي للمادة المتفاعلة في t = t هو p.

∴ الضغط الجزئي المتبقي هو (p_0 – p) ويكافئ (a-X)

س/ ماهي المعادلة التفاضلية للمرتبة الصفرية بدلالة الضغط

المعادلة التكاملية $p=k_0t$ $\Rightarrow$ التكاملية $\quad \frac{dp}{dt}K_0$ الصفرية

المعادلة التكاملية $\frac{dp}{dt}K_1(p_0-p)\Rightarrow \ln\frac{p_0}{p_0p}=K_1t$ الأولى

$$\frac{dp}{dt} = K_2(p_0 p)^2 \Rightarrow \frac{p}{p_o(p_0 p)} = K_2 t$$

$$\frac{dp}{dt} = K_3(p_0 - p)^3 \Rightarrow \frac{1}{(p_o p)^2} - \frac{1}{p_0}$$

وحدة السرعة عندما نعبر عنها بوحدة الضغط مع $Rate = \frac{dp}{dt}$

وحدات النظام الضغط:

الباسكال ويرمز له p_a، وحدة البار bar

SI النظام الدولي للوحدات

$$1bar = 10^5\, p_a$$
$$1atm = 101325\, p_a$$
$$latm = 760 mm.Hg$$
$$1\, forr = 1mm\ Hg$$
$$1atm = 760\ \ torr$$
$$\underset{P_O}{SO_2Cl_2} \rightarrow \underset{Zero}{So_2} + \underset{Zero}{Cl_2}$$

مثال: تفاعل المرتبة الأولى ما هي معادلته التكاملية بدلالة الضغوط الجزئية

$$\ln \frac{p_o}{p_0 - p} = K_1 t$$

قياس الضغوط بواسطة الـ mono meter للغازات وتكون من أنبوبة على شكل حرف u مملؤة بالزئبق ومثبتة على مسطرة تقيس الفرق بين ارتفاع العمود الزئبق في كلا الذراعين هذا الارتفاع يمثله الضغط والباروميتر هو لقياس الضغوط الجوية.

$$\underset{P_o - P}{SO_2Cl_2} \rightarrow \underset{P}{SO_2} + \underset{P}{Cl_2}$$

في هذه الحالة يقرأ الجهاز الضغط الكلي

$$Pt = (p_o - p) + p + p$$

∴ نستنتج انه من الصعوبة قياس (p) لكنه من السهولة قياس p_o و pt لذلك يجب تحوير المعادلة التكاملية لوضعها بدلالة الضغوط الجزئية في الزمن صفر.

$$pt = po + p$$

$$\therefore p = pt - po$$

$$\because \ln \frac{po}{po - p} = K_1 t \Rightarrow \ln \frac{po}{po(pt - po) = K_1 t}$$

$$\therefore \ln \frac{po}{2po - pt} = K_1 t$$

سؤال: في التفاعل الأتي:

تفاعل من المرتبة الثانية

أ. ضع معادلته التفاضلية بدلالة الضغوط الجزئية.

ب . ضع معادلته التكاملية بدلالة الضغوط الجزئية.

ج . جد العلاقة بين الضغط الجزئي (أ) والضغط الابتدائي والضغط الكليpt.

د . ضع المعادلة التكاملية بدلالة الضغط الابتدائي الكلي.

ج/

أ. $$\frac{dp}{dt} = K_2(po - p)^2$$

ب. $$\frac{p}{po(po - p)} = K_2 t$$

ج. $p = \frac{p - po}{2}$ ∴ العلاقة بين pt وp وpo تحددها المعادلة الموزونة.

د. $$\frac{(pt - po)/2}{po\left[po - \left(\frac{pt - po}{2}\right)\right]} = k_2 t$$

$$\frac{pt - po}{2po^2 -} ptpo = k_2 t$$

س/ لتفكك N_2O_5 وجد ان الضغط الابتدائي في بداية التفاعل 600 تور وبعد مرور (20 ثانية) اصبح الضغط الكلي لمزيج التفاعل 800 تور اوجد ثابت سرعة التفاعل. وكم سيصبح الضغط الكلي بعد مرور ساعة واحدة؟

$$\underset{t=0}{N_2}\underset{p}{O2} \rightarrow \underset{0}{N_2O_4} + \underset{0}{\frac{1}{2}O_2}$$

$$t = tp$$

يوجد هنا كتابة ناقصة في ص 42

س/ جد ثابت سرعة التفاعل الاتي $So_2Cl_2 \rightarrow So_2 + Cl_2$ اذا علمت ان الضغط الكلي (5 pt تور) والضغط الابتدائي (3 toor) علماً ان التفاعل من المرتبة الاولى بعد مرور 100Sec على التفاعل.

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

$$\ln \frac{po}{po-p} = K_1 t \qquad pt = po - p + p + p$$

$$pt = po + p$$

$$\therefore p = pt - p0$$

$$\ln \frac{po}{po-(pt-po)} = K_1 t$$

$$\ln \frac{po}{2po - pt} = K_1 t$$

$$\ln \frac{3}{2*3-5} = K_1 * 100\sec$$

$$\therefore K_1$$

س1/ يتفكك غاز اوكسيد النتروز بفعل العامل المساعد في 100 مئوي حيث ان الضغط الابتدائي كان 200 toor يكتمل تفكك 50% من الغاز في 35 min ويكتمل تفكك73% من الغاز في 100 min . احسب مرتبة التفاعل.

س/ التفاعل الاتي $So_2Cl_2 \rightarrow So_2 + Cl_2$ وجدت النتائج الاتية

t/sec	0	1	2	3	4	5
p_t/ toor	300	362	406	442	457	500

جد ثابت سرعة التفاعل.

بعد قراءتك للفصل الاول بامكانك الاجابة عن كل مما يأتي:

1. ماهي الكيمياء الحركية.
2. اهمية الكيمياء الحركية.
3. التفاعلات المتجانسة.
4. سرعة التفاعل.
5. سرعة التفاعل بدلالة المواد الناتجة.
6. سرعة التفاعل بدلالة المواد المتفاعلة.
7. العلاقة بين سرعة التفاعلات للمواد الناتجة في التفاعل.
8. السرعة العامة للتفاعل.
9. قانون سرعة التفاعل.
10. مرتبة المتفاعل.
11. ثابت سرعة التفاعل.
12. المعادلة التفاضلية لسرعة التفاعل.
13. قانون سرعة التفاعل بدلالة a وx.
14. قانون سرعة التفاعل بدلالة تركيز المواد المتفاعلة.
15. تفاعلات المرتبة الصغرية.

16. جزيئة التفاعل.

17. مقارنة بين جزيئة التفاعل ومرتبة التفاعل.

18. المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة الصغرية.

19. زمن عمر النصف.

20. زمن عمر ($t\,{}^{3}\!/_{4}$) او خمس.

21. تناسب زمن عمر النصف مع التركيز الابتدائي (للمراتب المختلفة)**.

22. تمثيل المعادلة التكاملية بيانياً.

23. وحدات K.

24. المعادلة التكاملية للتفاعلات المرتبة الاولى.

25. المرتبة الكاذبة.

26. زمن مالا نهاية t∞.

27. المعادلة التكاملية للمرتبة الثانية.

28. المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة الثانية غير متساوية التراكيز.

29. المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة الثالثة.

30. تمثل المعادلات التفاضلية والتكاملية بدلالة الضغوط الجزئية.

31. العلاقة بين الضغط الجزئي والكلي.