الكيمياء الحركية
Chemical Kinetics

تفاعلات المرتبة الاولى first order reactions

للتفاعل الاتي $A \rightarrow B$

وعلى فرض ان هذا التفاعل يسلك تفاعلا من المرتبة الاولى ، نفرض ان التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة A_0 اما تركيز المادة المتبقية من المادة المتفاعلة بعد t من الزمن فيعبر عنها بالرمز A او (a-x) وهنالك بعض المصادر تشير لها بالرمز A_t والمعنى نفسة في كلا الحاتين:

التعبير الرياضي للسرعة كما مبين في المعادلة:

$$A \rightarrow B$$

t= 0	a	0
t= t	a -x	x

تكامل المعادلة

$$dx / dt = K_1 (a - x)^1 \text{ ---------- (1)}$$

$$/ (a - x) = K1 \int dt \qquad \int dx$$

$$\textbf{-Lin (a – x) = } K_1 t + I \text{ ---------- (2)}$$

لإيجاد ثابت التكامل نطبق الشروط الابتدائية للتكامل والمتمثلة بان التركيز للناتج x يكون صفرا عند بدء التفاعل اي ان t = 0

وبالتالي يكون ثابت التكامل :

نجد قيمة ثابت التكامل I بتطبيق شروط التكامل

t = 0 , x = 0

$-\ln(a) = K_1 * 0 + I$

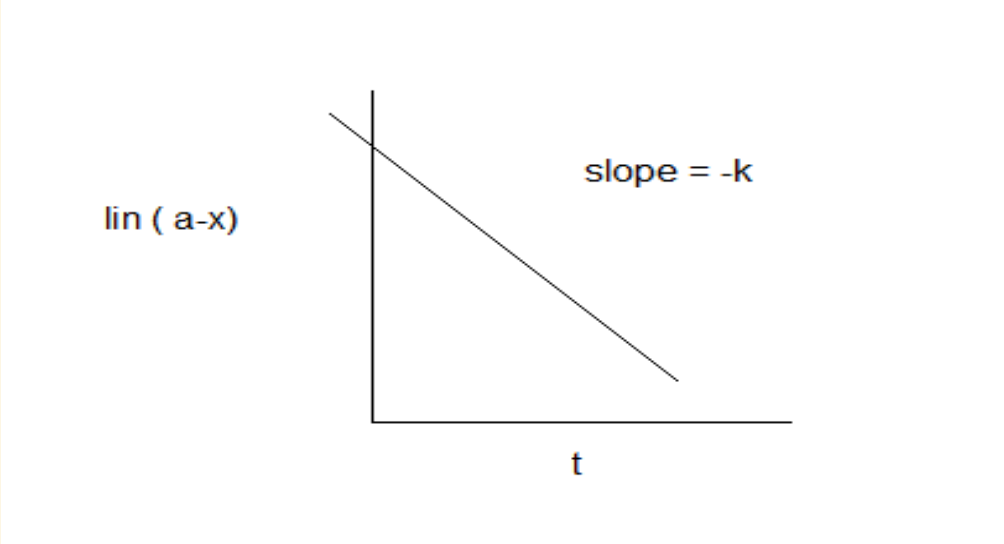
نعوض في معادلة (2)

$-\ln(a) = I$ ---------- **(3)**

$-\ln(a-x) = k_1 . t + (-\ln(a))$ ---------- **(4)**

$\ln(a-x) = -K_1 . t + \ln a$ ---------- **(5)**

نرسم المعادلة $y = -ax + b$



لاستخراج معادلة لحل المسائل نستخدم المعادلة (4) لكن بعد ترتيبها

$\ln a - \ln(a-x) = K_1 . t$

$\ln(a / a-x) = K_1 . t$ ---------- (6)

المعادلة التكاملية للمرتبة الاولى لحل المسائل

زمن عمر النصف Half time

لحساب زمن عمر النصف لمعادلة الرتبة الاولى نضع الشروط التالية

$$X = 1/2\ a\ ,\ t = t_{1/2}$$

تعوض في معادلة (6)

$$[\ \ln a / a - 1/2\ a = K_1 . t_{1/2}\ ]$$

$$\ln 2 = k_1 . t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 = 0.693 / k$$ اذاً

Note في تفاعلات الرتبة الاولى زمن عمر النصف لا يعتمد على التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة

مثال 1// التفاعل التالي $So_2Cl_2 \rightarrow So_2 + Cl_2$ من الرتبة الاولى وجد ان ما يتفكك بدقيقة هو 50% , جد ما يتفكك منه في ساعة ثم جد زمن عمر النصف ؟

الجواب //

بما ان التفاعل من المرتبة الاولى $\ln a / a-x = k_1 .t$

من السؤال زمن عمر النصف معلوم $t_{1/2} = \ln 2 / k_1$

$a = 100$ $1 = 0.693 / k_1$

$K_1 = 0.693\ min^{-1}$

$\ln 100 / 100 - x = 0.693 * 60min$

مثال 2 // التفاعل التالي n A → p وجد ان 35 % من التركيز الابتدائي ال a تفاعل في 10 ثانية جد الزمن اللازم ليتبقى 10 % من a

A/ افترض ان التفاعل من المرتبة الصفرية

B/ افترض ان التفاعل من المرتبة الاولى

الجواب / A /

$X = k_o \cdot t$

$(35 / 100)* 100 = K_o *10$ → $K_o = 35 / 10 = 3.5$ mole / L. sec^{-1}

ليتبقى 10 % من a يعني المتفاعل x = 90 %

$X = k_o \cdot t$

$(90 /100) *100 = 3.5 * t$

$t = 90 / 3.5 = 25.71$ sec

$\ln a /a-x = K_1 \cdot t$ /B

$\ln 100 /100-35 = k_1 * 10$

$K_1 = 0.430 / 10 = 0.043$ sec^{-1}

نجد الزمن ليتبقى 10 % من a اذا المتفاعل 90 %

$\ln 100 /100-90 = 0.043 * t$

$t = 10 / 0.043 = 232.5$ sec

مثال 3// اذا كان تحول البروبان الحلقي cyclo propane الى بروبان في الطور الغازي

$C_3H_6 \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2$

عند درجة حرارة (250 C^o) تفاعلا من الرتبة الاولى وثابت سرعة التفاعل عند هذه الدرجة يساوي ($6.71 * 10^{-4}\ s^{-1}$) , وكان التركيز الابتدائي للبروبان الحلقي (0.25 M) الى (0.15 M)

A/ تركيزه بعد (4.5 min)

B/ الفترة الزمنية اللازمة لخفض البروبان الحلقي من (0.25 M) الى (0.15 M).

C/ الزمن اللازم من اجل ان يتحول (72 %) من التركيز الابتدائي

D/ فترة عمر النصف

الجواب // a/

$\lin (a / a\text{-}x) = K_1 . t$

$\lin (0.25 / a\text{-}x) = 6.71 * 10^{-4} . (4.5*60)$

$(a\text{-}x) = 0.21\ M$

$\lin (a / a\text{-}x) = k.t \rightarrow t = 1/k . \lin (a / a\text{-}x)$ / b

$t = 1 / 6.71*10^{-4}\ s^{-1} . \text{Lin}\ (0.25/ 0.15) = 761.3\ sec = 12.70\ min$

/C

في مثل هذا النوع من المسائل لا نحتاج الى معرفة التركيز الحقيقي يمكن ان نفترض انه يساوي (1M)

$[A] = 1 - 0.72 = 0.28\ M$

$\lin (a / a-x) = K_1 . t \rightarrow t = 1/k . \lin (a / a-x)$

$t = 1 / 6.71 * 10^{-4} \lin (1 / 0.28)$

$t = 1897.1$ sec

$t = 31.62$ min

$a = [A_o]$, $(a-x) = [A]$