

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

تطبيقات عامة على تفاعلات الرتبة الأولى والثانية والثالثة

مثال (١)

إن حركيات التفاعل بين **methyl p-toluene sulphonate** ويوديد الصوديوم (**NaI**) في محلول الأسيتون في درجة حرارة (26.5 °C) يمكن تتبعه بواسطة التسحيح. ففي حالة استعمال تراكيز أولية متساوية لكل مادة متفاعلة تغيرت هذه التراكيز مع الزمن كما يلي :

time, h	0	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8
[A] × 10 ² mol/L	5	4.85	4.72	4.48	4.26	4.03	3.86	3.70	3.55	3.40

ما رتبة التفاعل، وما ثابت السرعة؟

الحل

بما أن تراكيز المادتين المتفاعلتين قد تغيرت مع الزمن فإن التفاعل من الرتبة الثانية. ومعادلة التفاعل لها هي :

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

$$\Rightarrow \frac{1}{a - x} = k t + \frac{1}{a}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبرسم العلاقة بين $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ مقابل الزمن (t) نحصل على علاقة خطية في حالة كون التفاعل من الرتبة الثانية، حيث أن التركيز المعطى في المسألة عند الزمن (t) يمثل $(a-x)$ ، والتركيز عند الزمن ($t=0$) يمثل (a) .

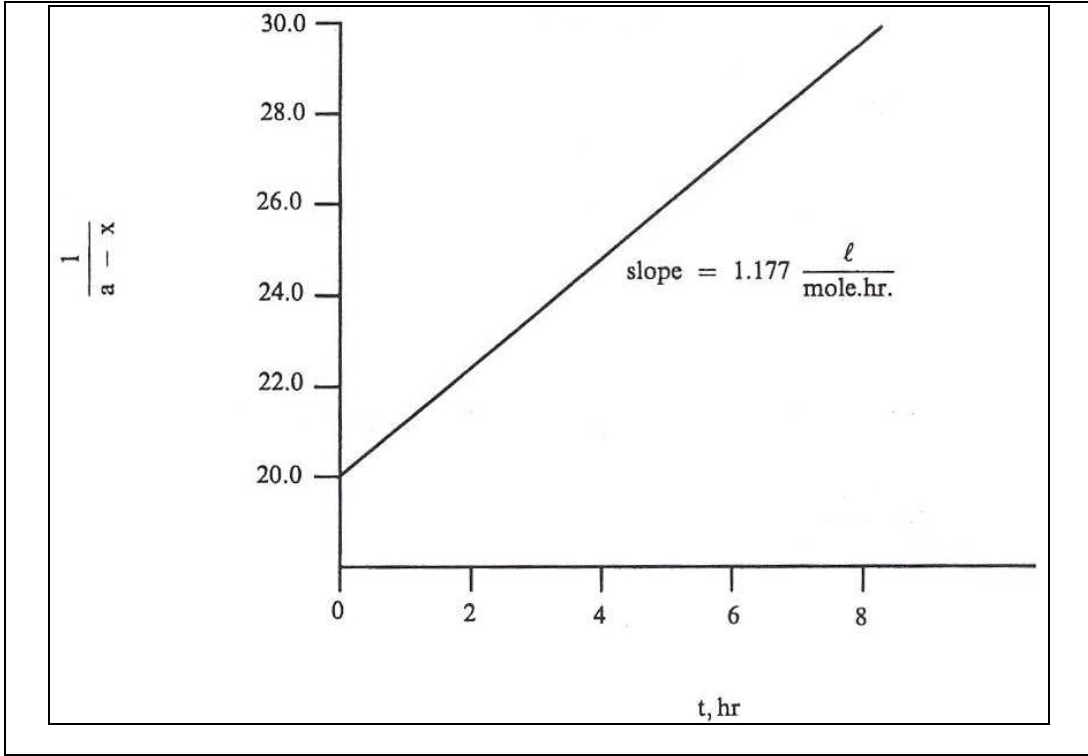
وبعمل الجدول اللازم نحصل على :

$\frac{1}{a}$	$\left(\frac{1}{a-x}\right)$	$[A]= (a-x)$ mol/L	time, h
0.2	20	0.05	0
	20.62	0.0485	0.5
	21.19	0.0472	1
	22.32	0.0448	2
	23.47	0.0426	3
	24.81	0.0403	4
	25.91	0.0386	5
	27.03	0.0370	6
	28.17	0.0355	7
	29.41	0.0340	8

وبتمثيل العلاقة بين $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ مقابل الزمن (t) نحصل على الشكل :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي



وبما أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم فإن التفاعل من الرتبة الثانية.
ولحساب ثابت سرعة التفاعل فإن الميل من الشكل :

$$\text{slope} = k = 1.177 \text{ L. mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\text{slope} = k = 3.27 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢)

الجدول التالي يعطي مدى تفكك فينيل أثيل إيثر في درجة (389 °C) في أزمان مختلفة ولضغط ابتدائي قدره (51 torr).

% decompose (تحلل)	20	30	40	50
Time, s	264	424	609	820

ما رتبة التفاعل، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

الحل

نفرض أن التفاعل من تفاعلات الرتبة الأولى التي لها معادلة التفاعل :

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

$$\log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t$$

وعند رسم العلاقة بين $\log \left(\frac{a}{a-x} \right)$ و الزمن (t) نحصل على خط

مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله يساوي (k/2.303).

ونظراً لأن التركيز الابتدائي (a) غير معلوم، فسنفرضه بأنه يساوي

(a = 1)، وبالتالي فإن قيمة. وتكون نسب النسب المئوية للتحلل تعبر

$$\text{عن (x). وتصبح العلاقة } \log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t$$

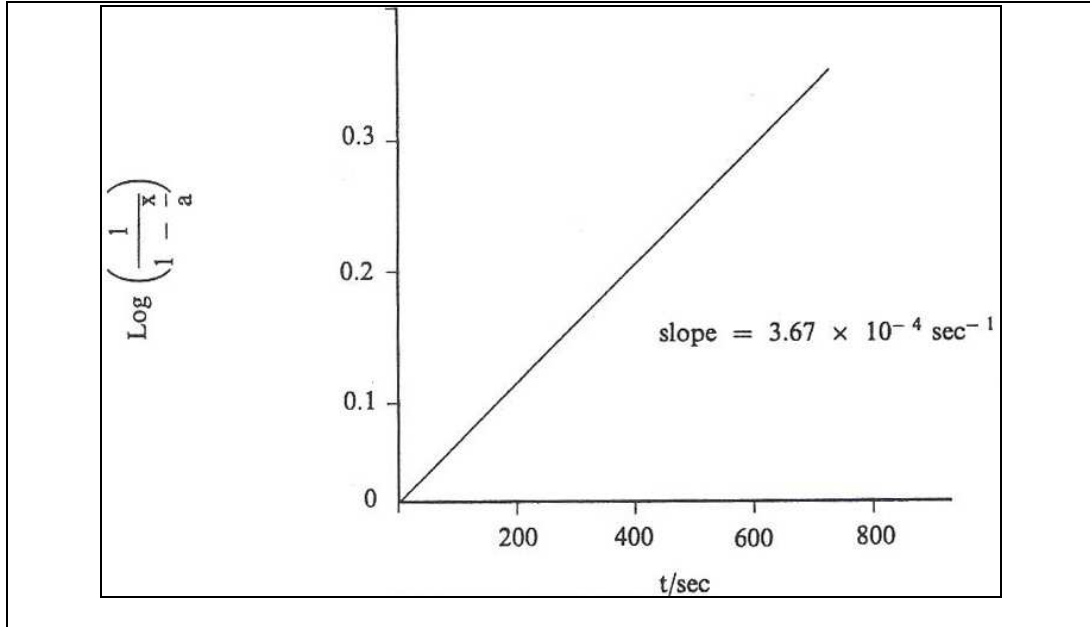
مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \left(\frac{k}{2.303}\right)t$$

وبعمل الجدول اللازم :

a = 1				
time, s	264	424	609	820
% decompose (تحلل)	20	30	40	50
x	0.20	0.30	0.40	0.50
$\log\left(\frac{a}{a-x}\right)$	0.097	0.155	0.222	0.301

وبرسم $\log\left(\frac{a}{a-x}\right)$ مقابل (t) نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$\text{slope} = 3.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{slope} = \frac{k}{2.303}$$

$$k = \text{slope} \times 2.303$$

$$k = 3.67 \times 10^{-4} \times 2.303$$

$$k = 8.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

مثال (٣)

إن فترات نصف العمر للتحلل الحراري للفوسفين في ضغوط مختلفة
ثلاثة كما يلي :

Initial Pressure, mmHg	707	79	37.5
$t_{1/2}$ (s)	84	84	83.5

فما رتبة التفاعل؟

الحل

بما أن فترة نصف العمر ($t_{1/2}$) ثابتة تقريباً لا تعتمد على التركيز
(الضغط هنا) الابتدائي فإن التفاعل هو من تفاعلات الرتبة الأولى.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٤)

في درجة حرارية معينة فإن فترات نصف العمر لتحلل الأمونيا بوجود العامل المساعد (المحفزات) كما يلي :

Pressure, mmHg	50	100	200
Half time ($t_{1/2}$), h	3.52	1.92	1.00

أوجد رتبة التفاعل.

الحل

بما أن نصف التفاعل يختلف باختلاف التركيز (الضغط) فإن التفاعل ليس من الرتبة الأولى، لأن نصف زمن العمر في تفاعل الرتبة الأولى ثابت لا يتغير بتغير التركيز لأنه لا يعتمد عليه.
ومن أجل معرفة رتبة التفاعل نطبق العلاقة :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{3.52}{1.92} = \left(\frac{100}{50}\right)^{n-1}$$

$$1.833 = (2)^{n-1}$$

$$\log 1.83 = (n - 1)\log 2$$

$$n - 1 = \frac{\log 1.83}{\log 2}$$

$$n = \frac{\log 1.83}{\log 2} + 1$$

$$n = 1.872 \approx 2$$

وبالتالي فالتفاعل من الرتبة الثانية. ولمزيد من التأكد نأخذ قيمتي ضغط
ونصفي عمر آخرين :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{1.92}{1} = \left(\frac{200}{100}\right)^{n-1}$$

$$1.92 = (2)^{n-1}$$

$$\log 1.92 = (n - 1) \log 2$$

$$n - 1 = \frac{\log 1.92}{\log 2}$$

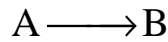
$$n = \frac{\log 1.92}{\log 2} + 1$$

$$n = 1.94 \approx 2$$

وهذا يؤكد أن التفاعل من الرتبة الثانية.

مثال (٥)

في التفاعل البسيط التالي :



فعندما يتغير تركيز (A) من (0.502) الى (1.007) مول/لتر فإن فترة نصف العمر تتغير من (51) الى (26) ثانية عند درجة حرارة (26 °C)، فما رتبة التفاعل، وما قيمة ثابت السرعة.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

الحل :التفاعل من الرتبة الثانية، وقيمة ثابت سرعة التفاعل $k = 0.039 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ **مثال (٦)**

إن تحلل مركب معين عند درجة حرارة (57.4) أعطى النتائج التالية :

زمن نصف التحلل، ثانية	4280	885	174
التركيز الابتدائي Initial Concentration mol/cm ³	0.50	1.10	2.48

احسب رتبة التفاعل وثابت سرعة التفاعل.

الحل

من قيم زمن نصف العمر، فإنه يظهر جلياً أن التفاعل ليس من الرتبة الأولى، بسبب أن زمن نصف العمر لتفاعلات الرتبة الأولى ثابت ولا يعتمد على التركيز. على كل حال فإننا في الجدول التالي سنحسب ثابت سرعة التفاعل وفقاً لنصف زمن العمر المعطى في الجدول، والذي يعطي قيمة (k) ثابتة يمثل رتبة التفاعل.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

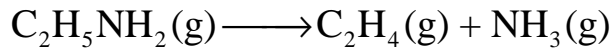
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

التركيز الابتدائي Initial Concentration mol/cm ³	0.50	1.10	2.48
زمن نصف التحلل، ثانية	4280	885	174
$k_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}}$	1.62×10^{-4}	7.83×10^{-4}	39.8×10^{-4}
$k_2 = \frac{1}{a t_{1/2}}$	4.67×10^{-4}	10.27×10^{-4}	23.17×10^{-4}
$k_3 = \frac{3}{2a^2 t_{1/2}}$	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}	1.40×10^{-3}

وبما أن قيمة ثابت سرعة التفاعل ثابتة في الرتبة الثالثة، فإذا التفاعل من الرتبة الثالثة ويساوي ($k = 1.4 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

مثال (٧)

يتحلل الإيثيل أمين في عملية غير عكسية لتكوين الأمونيا والإيثيلين كما في المعادلة التالية :



فإذا علمت أن الضغط الابتدائي ($a = P_0$) يساوي (55 mmHg).
ودرجة الحرارة (500 °C). وقد تم الحصول على النتائج التالية :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

Time, min	1	2	4	8	10	20	30	40
x = ΔP, mmHg	5	9	17	29	34	47	52	53.5

احسب رتبة التفاعل وثابت السرعة باستخدام المعادلات.

الحل

$P_0 = 55 \text{ mmHg}$								
Time, min	1	2	4	8	10	20	30	40
x = ΔP, mmHg	5	9	17	29	34	47	52	53.5
(a - x) = (P ₀ - ΔP), mmHg	50	46	38	26	21	8	3	1.5
الرتبة الأولى :	9.53	8.95	9.24	9.37	9.62	9.63	9.70	9.01
$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_0}{P_0 - \Delta P} \right)$	×	×	×	×	×	×	×	×
	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²
الرتبة الثانية :	1.82	1.78	2.03	2.54	2.94	5.34	10.51	16.21
$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right) = \frac{1}{t} \left(\frac{\Delta P}{P_0(P_0 - \Delta P)} \right)$	×	×	×	×	×	×	×	×
	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
الرتبة الثالثة	0.35	0.36	0.45	0.72	0.97	3.82	18.5	55.5
$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(P_0 - \Delta P)^2} - \frac{1}{P_0^2} \right)$	×	×	×	×	×	×	×	×
	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴

مما سبق يتضح أن قيم (k_1) تكاد تكون متقاربة جداً لذا فإن التفاعل من

الرتبة الأولى، وأن متوسط قيمة ثابت السرعة هو :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$k_1 = \frac{(9.53 + 8.95 + 9.24 + 9.37 + 9.62 + 9.63 + 9.70 + 9.01) \times 10^{-2}}{8}$$

$$k_1 = 9.38 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

مثال (٨)

النتائج التالية تم الحصول عليها من تحلل (17 %) من السكر في
 (0.099 N) من محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl) في
 (308 °C):

$[C_{12}H_{22}O_{11}]_{t=0} = [A]_0 = a = 0.099 \text{ N}$						
Time, min	9.82	59.60	93.18	142.9	294.8	589.4
$[C_{12}H_{22}O_{11}]_t = [A]_t = (a - x) \times 10^3$	96.5	80.3	71.3	59.8	32.8	11.1

ما درجة التفاعل بالنسبة للسكر وما قيمة ثابت السرعة؟

الحل

$[C_{12}H_{22}O_{11}]_{t=0} = [A]_0 = a = 0.099 \text{ N}$						
Time, min	9.82	59.60	93.18	142.9	294.8	589.4
$[C_{12}H_{22}O_{11}]_t = [A]_t = (a - x)$	0.0965	0.0803	0.0713	0.0598	0.0328	0.0111
$x = [A]_0 - [A] = a - (a - x)$	0.0025	0.0187	0.0277	0.0392	0.0662	0.0879
$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) \text{ min}^{-1}$	0.00260	0.00351	0.00352	0.00353	0.00375	0.00371
$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$	0.02665	0.0395	0.0421	0.0463	0.0691	0.1357
$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$	0.273	0.445	0.508	0.621	1.403	6.7986

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مما سبق يتضح أن قيم (k_1) تكاد تكون متقاربة جداً لذا فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وأن متوسط قيمة ثابت السرعة هو :

$$k_1 = \left(\frac{0.00260 + 0.00351 + 0.00352 + 0.00353 + 0.00375 + 0.00371}{6} \right)$$

$$k_1 = 0.00344$$

مثال (٩)

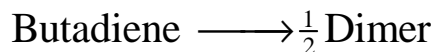
عند درجة حرارة ($326 \text{ } ^\circ\text{C}$) فإن عملية ازدواج الصيغة (**dimerization**) للبيوتادايين تحدث بشكل غير متجانس في الطور الغازي. والجدول التالي يبين العلاقة بين الزمن (t) والضغط الكلي (P).

t, min.	0	20.78	49.50	77.57	103.58
total pressure, Pt (mmHg)	632.0	556.9	498.1	464.1	442.6

فما رتبة التفاعل؟ وما ثابت السرعة؟ أجب على السؤال بدلالة المعادلات والرسم البياني.

الحل

معادلة عملية ازدواج الصيغة كما يلي :



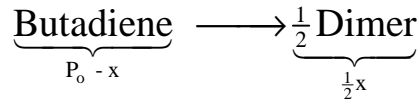
مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

والضغوط الجزئية للبيوتادايين (P_B) والدايمر (P_D) مجموعها يمثل
الضغط الكلي (P):

$$P = P_B + P_D$$

وإذا كان الضغط الابتدائي للبيوتادايين هو (P_0) فإن الضغط بعد زمن
(t):



$$P_B = P_0 - x$$

$$P_D = \frac{1}{2}x$$

$$P = P_B + P_D$$

$$P = (P_0 - x) + \frac{1}{2}x$$

$$P = P_0 - x + \frac{1}{2}x$$

$$P = P_0 - \frac{1}{2}x$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}x = P_0 - P$$

$$x = 2(P_0 - P)$$

$$x = 2P_0 - 2P$$

وبالتالي فإن ضغط (P_B) والذي يمثل ($a - x$) يمكن أن يحسب كما
يلي:

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$P_B = P_o - y$$

$$P_B = P_o - (2P_o - 2P)$$

$$P_B = P_o - 2P_o + 2P$$

$$P_B = 2P - P_o = (a - x)$$

وبالتالي فإن معادلة الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}\right)$ تؤول الى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)$$

ومن العلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)\right)$ يمكن إثبات أن التفاعل من

الرتبة الأولى أو لا بطريقتي الحساب والرسم البياني.

أولاً طريقة حساب ثابت سرعة التفاعل (k) على افتراض أن التفاعل من الرتبة الأولى.

$(P_o)_{t=0} = 632 \text{ mmHg}$					
t, min	0	20.78	49.50	77.57	103.58
total pressure, P (mmHg)	632.0	556.9	498.1	464.1	442.6
$\log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)$		0.118	0.2394	0.3291	0.3972
$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_o}{2P - P_o} \right)$		0.0131	0.0111	0.0098	0.0088

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

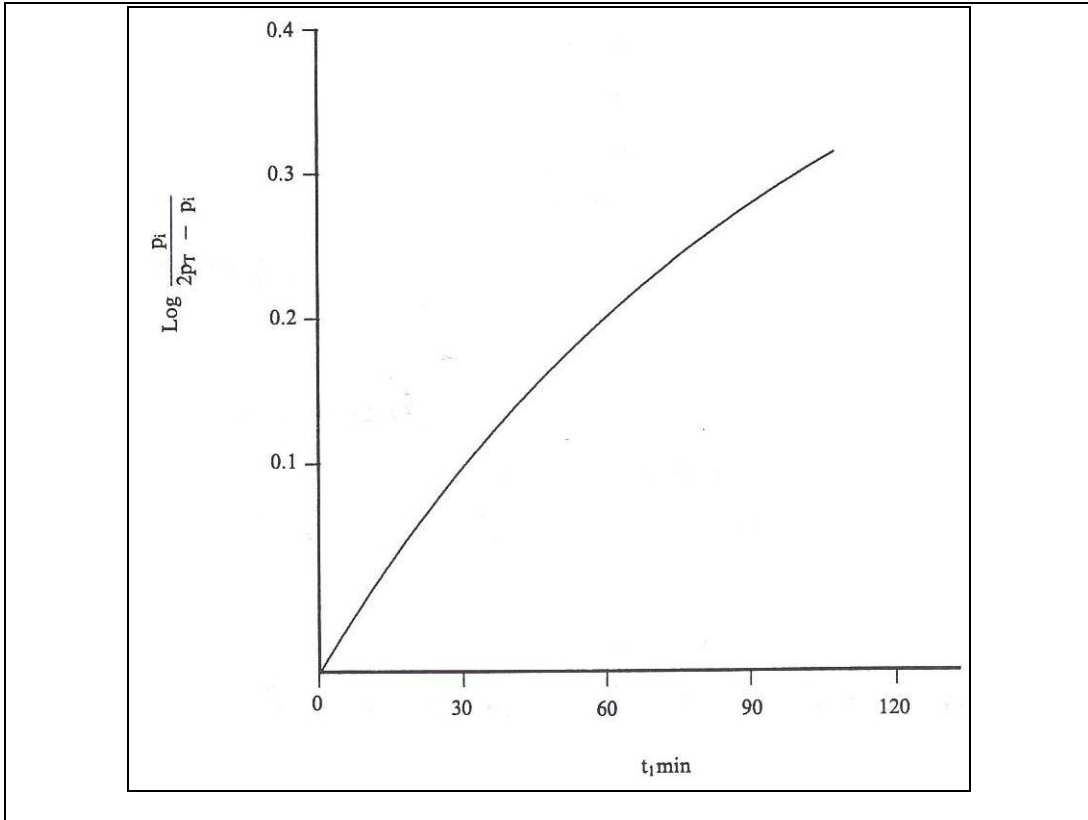
نلاحظ أن قيم ثابت سرعة التفاعل غير متساوية أو متقاربة وبالتالي فإن التفاعل لا يمكن أن يكون من تفاعلات الرتبة الأولى.

ثانياً : طريقة الرسم البياني للعلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{P_0}{2P - P_0} \right) \right)$ والتي

يمكن تحويلها الى : $\left(\log \left(\frac{P_0}{2P - P_0} \right) = \left(\frac{k}{2.303} \right) t \right)$ والتي يمكن تمثيلها

برسم $\log \left(\frac{P_0}{2P - P_0} \right)$ مقابل (t) فنحصل إذا كان التفاعل من الرتبة

الأولى على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل ميله $\left(\frac{k}{2.303} \right)$.



مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وبما أن العلاقة غير خطية فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى.

والآن نفرض أن التفاعل من الرتبة الثانية التي لها العلاقة :

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right) \text{ وحيث أن } (x = 2P_0 - 2P) \text{ و } (a - x = 2P - P) \text{ و } (a = P_0)$$

تؤول المعادلة $k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right)$ الى :

$$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$$

وبحساب قيم (k) عند أزمنة مختلفة :

$(P_0)_{t=0} = 632 \text{ mmHg}$					
t, min	0	20.78	49.50	77.57	103.58
total pressure, P (mmHg)	632.0	556.9	498.1	464.1	442.6
$2P_0 - 2P$		150.2	267.8	335.8	378.8
$2P - P_0$		481.8	364.2	296.2	253.2
$\left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$		0.3117	0.7353	1.1337	1.4960
$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$		2.37 × 10^{-5}	2.35 × 10^{-5}	2.31 × 10^{-5}	2.30 × 10^{-5}

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ومن حساب قيمة (k) عملياً يظهر تقارب القيم جداً عند أزمنة مختلفة، مما يعني أن التفاعل من الرتبة الثانية. ومعدل ثابت سرعة التفاعل هو :

$$k = \frac{(2.37 + 2.35 + 2.31 + 2.30) \times 10^{-5}}{4}$$

$$k = 2.332 \times 10^{-5} \text{ mmHg}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.332 \times 10^{-5}}{\left(\frac{1 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg atm}^{-1}} \right) \times (101325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1}) (1 \text{ min} \times 60 \text{ s min}^{-1})}$$

$$k = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ويمكن رسم العلاقة $k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$ بيانياً بعد تحويلها لتصبح على

الصورة :

$$\left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right) = (k P_0) t$$

وهي تمثل معادلة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل، ميله يساوي (slope = k P₀).

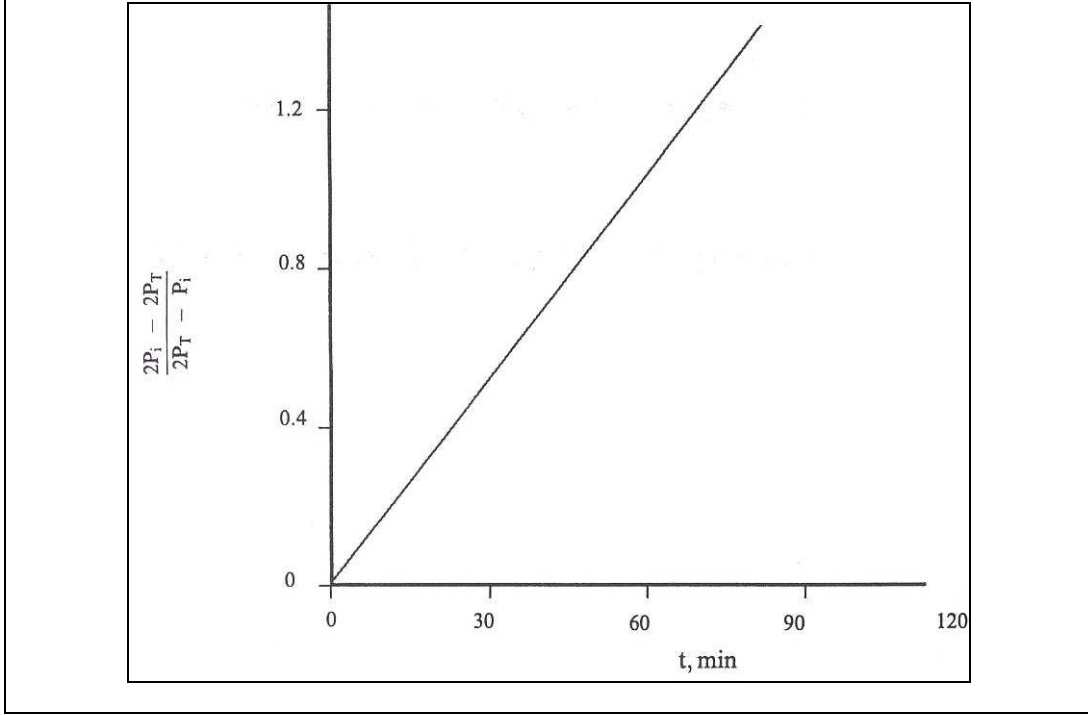
وبتمثيل $\left(\frac{2P_0 - 2P}{2P - P_0} \right)$ على محور الصادات، مقابل (t) على محور

السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي

$$(\text{slope} = k P_0 = k \text{ (632)})$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



ومن الشكل يظهر أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل، مما يثبت أن التفاعل حقاً من الرتبة الثانية. وميل الخط من هذا المستقيم :

$$\text{slope} = 0.014 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{slope} = k P_0$$

$$k = \frac{\text{slope}}{P_0}$$

$$k = \frac{0.014 \text{ min}^{-1}}{632 \text{ mmHg}}$$

$$k = 2.215 \times 10^{-5} \text{ mmHg}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبتحويل وحدة التركيز (وحدة الضغط mm Hg) الى (N/m²) والزمن بالثانية نتبع ما يلي :

$$k = \frac{2.215 \times 10^{-5}}{\left(\frac{1 \text{ mmHg}}{760(\text{mmHg/atm})} \right) \times (101325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1}) (60 \text{ s})}$$

$$k = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

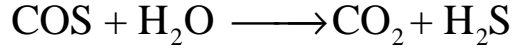
تفاعلات الرتبة الظاهرية Pseudo Order Reactions

يوجد تفاعلات كيميائية كثيرة تحقق على سبيل المثال قانون سرعة التفاعل من الرتبة الأولى على الرغم من أنها ثنائية أو ثلاثية الجزيئية حيث تبدو وكأنها من رتبة أخرى، وهذا يعني أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز إحدى المواد المتفاعلة ومستقلة عن تراكيز المواد الأخرى، ولقد دلت التجارب على أن وجود تركيز مادة أو أكثر من المواد المشتركة في التفاعل بكمية زائدة في حيز التفاعل يبقي تركيزها (أو تراكيزها) ثابتاً تقريباً خلال التفاعل مما يؤدي الى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بشكل ملحوظ بهذا التركيز أو التراكيز، وسوف تظهر قيمة تركيز هذه المادة أو قيم هذه التراكيز ضمن قيمة ثابت سرعة التفاعل k .

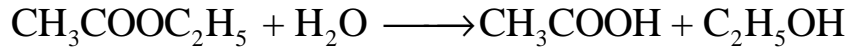
كما هو الحال في تحلل كبريتيد الكربونيل (Carbonyl Sulfide) :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

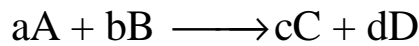
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



وتميو الإستر :



ومن الواضح أن كلاً من هذين التفاعلين يتكون من متفاعلين أحدهما الماء وهذا يعني أن هذين التفاعلين ثنائيي الجزيئية لكن وجود الماء بكمية كبيرة بالنسبة للمتفاعل الآخر أمر يجعل التغير في تركيز الماء طفيفاً جداً أثناء التفاعل وبذلك يمكن اعتبار تركيزه ثابتاً من الناحية العملية مما يجعل التفاعل من الرتبة الأولى وإذا ما رجعنا الى المعادلة :

ورمزنا لكبريتيد الكربونيل بالرمز **A** وللماء بالرمز **B** فإن :

أي أن :

$$-\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x)$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وحيث أن تركيز الماء يعتبر ثابتاً فإن $b = (b - x)$ وتصبح المعادلة :

$$-\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة $\left(-\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b) \right)$:

$$-\frac{dx}{(a - x)} = k_2 b dt$$

وبتكامل المعادلة $\left(-\frac{dx}{(a - x)} = k_2 b dt \right)$:

$$-\frac{dx}{(a - x)} = k_2 b dt$$

$$-\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a - x)} = k_2 b \int_{t=0}^t dt$$

أي أن :

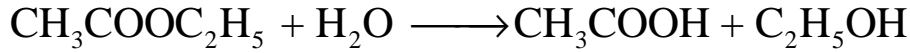
$$k = k_2 b = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)}$$

وهذه هي نفسها معادلة الرتبة الأولى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

مثال توضيحي

وإذا أخذنا على سبيل المثال تميؤ خلات الإيثيل :



حيث يستخدم الماء كمادة متفاعلة وكمذيب في الوقت نفسه. ويبدو أن قانون سرعة هذا التفاعل كما يلي :

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$$

فلو افترضنا أن التفاعل بدأ بتركيز ابتدائية للماء وخلات الإيثيل تساوي (55.6 M) و (0.1 M) على التوالي، وتحللت جميع خلات الإيثيل فإن تركيز الماء سوف ينخفض بمقدار (0.1 M)، وهذا الانخفاض يعتبر قليلاً جداً بالنسبة للتركيز الابتدائي للماء، لذا فإنه يمكن اعتبار تركيز الماء ثابتاً تقريباً خلال التفاعل، ويمكن ضم قيمته مع الثابت (k) أي أن:

$$K = k' [\text{H}_2\text{O}]$$

وبتعبيرنا ذلك في المعادلة

$$\left(-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] \right) \text{ فإنها تتحول الى :}$$

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k' [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ويعتبر هذا التفاعل طبقاً للمعادلة

$$\left(- \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k' [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \right)$$

الرغم من أنه يبدو كأنه من الرتبة الثانية وفقاً للمعادلة

$$\left(- \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] \right)$$

التفاعلات تفاعلات الرتبة الأولى الظاهرية، أما الثابت (k') فيسمى

بثابت سرعة التفاعل التجريبي، أو ثابت سرعة تفاعل الرتبة الأولى

الظاهري، ووحداته هي وحدات ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى.

$$\left(- \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] \right)$$

فيسمى بـ الثابت (k) في المعادلة

فيسمى بثابت التفاعل الحقيقي، وقيمه تساوي حاصل قسمة قيمة ثابت

سرعة التفاعل الظاهري (k') على التركيز المولاري للماء أي أن :

$$k = \frac{k'}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ويتضح من ذلك أن وحدات ثابت سرعة التفاعل الحقيقي هي نفس

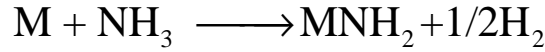
وحدات ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الثانية.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال توضيحي

تفاعل عنصر قلوي (M) مع النشادر السائل وهو من الرتبة الأولى :



ولأن النشادر يقوم بدور المذيب فهو موجود بكمية كبيرة ولا يتأثر تركيزه أثناء التفاعل، بينما تعتمد سرعة التفاعل على تركيز [M]. وفي حالة عنصر البوتاسيوم k نجد أن التركيز المناسب هو ($1 \times 10^{-3} M$) لأنه المؤثر الوحيد في سرعة التفاعل حيث نجد أن تركيز النشادر غير متغير. وتكتب معادلة السرعة بالصيغة التالية :

$$\text{rate} = k'[M][NH_3]$$

ونظراً لأن قيمة $[NH_3]$ ثابتة لذا نجد أن $k'[NH_3]$ يكون ثابتاً ويرمز له بالثابت k وتكتب المعادلة السابقة بالصيغة :

$$\text{rate} = k[M]$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل**إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي**

وعلى الرغم من أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى، إلا أنه حدث نتيجة تفاعل مادتين وهما في هذه الحالة البوتاسيوم K والنشادر NH_3 ، ولذلك يطلق عليه بتفاعل الرتبة الأولى الظاهري دون أن يغير ذلك من صيغة معادلة السرعة الأخيرة (rate = k [M]).

ويمكن متابعة تفاعل البوتاسيوم مع النشادر بقياس التغير في لون المحلول عند فترات زمنية معينة. ففي بداية التفاعل يكون للمحلول لوناً أزرقاً داكناً لكنه يختفي تدريجياً فيصبح لا لون له عند نهاية التفاعل. وتقاس كمية البوتاسيوم الباقية دون تفاعل في أي وقت من شدة لون المحلول بواسطة مقياس طيف الإمتصاص.

ولقد رصدت بالجدول التالي نتائج قياسات الإمتصاص الضوئي للمحلول عقب ذوبان عنصر البوتاسيوم في سائل النشادر، واستخدمت

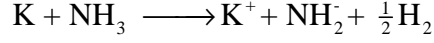
معادلة السرعة $\left(k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]} \right)$ لتعيين ثابت السرعة k لتفاعلات

الرتبة الأولى اعتماداً على قياسات الإمتصاص وشدته.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

جدول : تغير التركيز المولاري للبيوتاسيوم مع الزمن أثناء التفاعل



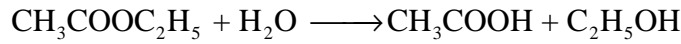
ثابت السرعة $\left(k = \frac{2.303}{t} (\log [K]_0 - \log [K]) \right)$ h^{-1}	لوغاريتم التركيز المولاري	التركيز المولاري	شدة اللون	الزمن		
				الزمن بعد جمع الدقائق والساعة h	دقيقة	ساعة
-	- 2.947	$[K]_0 = 1.13 \times 10^{-3}$	1.702	0	0	0
5.59×10^{-2}	- 3.009	$[K] = 9.80 \times 10^{-4}$	1.476	2.55	33	2
5.55×10^{-2}	- 3.057	$[K] = 8.77 \times 10^{-4}$	1.322	4.57	34	4
5.35×10^{-2}	- 3.100	$[K] = 7.94 \times 10^{-4}$	1.196	6.6	36	6
5.55×10^{-2}	- 3.179	$[K] = 6.62 \times 10^{-4}$	0.996	9.63	38	9
5.62×10^{-2}	- 3.253	$[K] = 5.59 \times 10^{-4}$	0.841	12.52	31	12
5.66×10^{-2}	- 3.474	$[K] = 3.36 \times 10^{-4}$	0.506	21.35	26	21

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٠)

إذا علمت أن تميؤ خلات الإيثيل في محلول مائي من الرتبة الأولى بالنسبة للخلات :



وعند تغيير قاعدية المحلول (pH) يتغير ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى كما يلي :

$[\text{H}^+] \text{ mol dm}^{-3}$	0.001	0.01	0.1
$k / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	1.1	11	110

أ) احسب رتبة التفاعل بالنسبة لأيون الهيدروجين (H^+)
ب) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل الحقيقي.

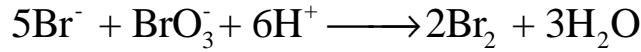
الحل

أ) رتبة التفاعل بالنسبة لأيون الهيدروجين هي الأولى

ب) ثابت سرعة التفاعل الحقيقي : $k_n = k_2 = 1.10 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

الرتب الأخرى : تفاعلات من الرتبة (n) nth Order Reaction

لقد لوحظ إمكانية وجود رتب كسرية مثل النصف والثلاثة أنصاف كما وجد من التجربة عدد قليل من التفاعلات ذات الرتبة الرابعة مثل تفاعل البروميد مع البرومات في وسط حامضي :

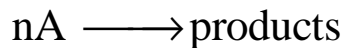


حيث سرعة التفاعل تساوي :

$$\text{Rate} = k [\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

وسوف نستنتج في هذا القسم معادلة تكاملية مهمة تكون فيها رتبة التفاعل تساوي (n) حيث تأخذ (n) أية قيمة فيما عدا الواحد، أي أن (n ≠ 1)، معنى ذلك أنه يمكن عن طريق هذه المعادلة استنتاج المعادلات التكاملية من أي رتبة غير الرتبة الأولى سواء كانت قيمة (n) عدداً صحيحاً أو كسراً.

لذا يمكن إيجاد العلاقة التفاضلية والتكاملية للتفاعل البسيط للرتبة (n) كما يلي :



مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وأن (a) تمثل التركيز الابتدائي لهذه المادة، و (x) هي مقدار الإنخفاض في تركيز هذه المادة عند أي زمن قدره (t) فإن قانون سرعة التفاعل من الرتبة (n) يكون :

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

وبتنظيم هذه المعادلة :

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

وعند مكاملة العلاقة التفاضلية $\left(\frac{dx}{(a - x)^n} = k dt \right)$ عند $(t = 0 \rightarrow t_x)$

(إجراء التكامل لها بين $(x = 0)$ عندما $(t = 0)$ و $(x = x)$ عندما $(t = t)$ ، لتصبح :

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

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} = \int_0^t k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(n - 1)(a - x)^{n-1}} = kt + I$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وعند $(t = 0)$ و $(x = 0)$ تصبح قيمة ثابت التكامل (I) :

$$I = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$$

وبالتعويض عن (I) في العلاقة $\left(\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + I \right)$ ينتج :

$$\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$$

وبترتيب العلاقة $\left(\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + \frac{1}{(n-1)a^{n-1}} \right)$ بدلالة التركيز

تصبح :

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

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

والعلاقة $\left(\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt \right)$ تعتبر مهمة في استنتاج

المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتب البسيطة السابقة أو أي رتبة أخرى حيث تنطبق على جميع الرتب فيما عدا الرتبة الأولى.

فترة نصف العمر (Half Life Method)

يعرف نصف العمر على أنه الزمن اللازم لاختفاء نصف الكمية (التركيز) الابتدائية من المتفاعلات، وتعتمد هذه الطريقة على قياس سرعة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة وعند تراكيز ابتدائية مختلفة على أن تكون تراكيز المواد المتفاعلة (إذا وجد أكثر من مادة متفاعلة) دائماً متساوية حتى ينطبق على التفاعل أحد قوانين السرعة السابق ذكرها.

ومما سبق اتضح أن فترة نصف العمر لا تعتمد على التركيز الأصلي في حالة تفاعلات الرتبة الأولى $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} \right)$ ، ويتناسب عكسياً مع

التركيز الأصلي في تفاعلات الرتبة الثانية $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 k} \right)$ ، ويتناسب عكسياً

مع مربع التركيز في تفاعلات الرتبة الثالثة $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k[A]_0^2} \right)$.

ترسم النسبة المئوية لتكملة التفاعل مع الزمن ثم يوجد نصف العمر المساوية لنسبة % 50.

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

كما يمكن استنتاج قانون عام لفترة عمر النصف، وذلك بالتعويض عن

$$(t = t_{1/2}, x = a/2) :$$

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

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

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

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

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

تدل المعادلة $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{(2)^{n-1} - 1}{(n-1)k(a)^{n-1}} \right)$ على أن فترة نصف العمر تتناسب

عكسياً مع التركيز الابتدائي مرفوعاً للأس $(n-1)$ على شرط أيضاً أن

$(n \neq 1)$.

وحيث يتناسب نصف العمر طردياً مع التركيز الابتدائي للمتفاعلات

مرفوعاً الى $(1-n)$:

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$t_{\frac{1}{2}} \propto a^{n-1}$$

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

وبأخذ اللوغاريتم العشري (أو الطبيعي) للطرفين نحصل على :

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

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

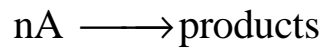
برسم العلاقة بين $\log t_{\frac{1}{2}}$ و $\log a$ نحصل على خط مستقيم ميله

(1 - n) وتكون رتبة التفاعل حسب الجدول التالي :

جدول (٢) : علاقة رتبة التفاعل مع الميل لعلاقة نصف العمر

الميل	رتبة التفاعل (n)
1	0
0	1
- 1	2
- 2	3

تتطبق طريقة نصف العمر على التفاعلات البسيطة من النوع :



مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

حيث تكون الرتبة عدداً صحيحاً.

يعتمد زمن نصف العمر على التركيز وثابت السرعة k حسب رتبة التفاعل n وفقاً للمعادلة التالية :

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

وتنطبق العلاقة $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)k a^{n-1}} \right)$ على الرتب (0, 2, 3) ولا تنطبق

على الرتبة الأولى لأسباب رياضية ويبين الجدول $(t_{\frac{1}{2}})$ لجميع الرتب :

زمن نصف العمر $(t_{\frac{1}{2}})$	الرتبة
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}$	0
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$	1
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}$	2
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2ka^2}$	3

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

ويمكن إيجاد رتبة التفاعل إذا علمنا قيم $t_{\frac{1}{2}}$ عند تركيزين ابتدائيين مختلفين بمعالجة العلاقة $(t_{\frac{1}{2}} \alpha a^{n-1})$ بحيث تصبح عند التركيز الابتدائي الأول a_1 مساوياً :

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

وعند التركيز الثاني a_2 مساوياً :

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

وبقسمة العلاقة $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 \alpha \frac{1}{a_1^{n-1}}$ على العلاقة $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 \alpha \frac{1}{a_2^{n-1}}$ ينتج :

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

أي أن :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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

أي أن رتبة التفاعل (n) تصبح :

$$n = 1 + \frac{\log \left(t_{\frac{1}{2}(1)} / t_{\frac{1}{2}(2)} \right)}{\log (a_2/a_1)}$$

طريقة أخرى لإثبات نصف العمر لتفاعل من الرتبة n

في الحالة العامة بالنسبة لتفاعل من الرتبة n وجد أن فترة نصف العمر :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(n - 1)k_n} \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n - 1) k_n} \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

وبأخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) + \log \left(\frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} \right)$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) + \log(1) - \log [A]_0^{(n-1)}$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) - \log [A]_0^{(n-1)}$$

$$\Rightarrow \log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) - (n-1) \log [A]_0$$

وترتيب العلاقة $\left[\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) - (n-1) \log [A]_0 \right]$ على صورة

معادلة خط مستقيم

$$\log t_{\frac{1}{2}} = -(n-1) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right)$$

$$\Rightarrow \log t_{\frac{1}{2}} = (1-n) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right)$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبرسم العلاقة $\log t_{\frac{1}{2}} = (1 - n) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right)$ بتمثيل $\log t_{\frac{1}{2}}$

على محور الصادات و $\log [A]_0$ على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله $(1 - n)$.

كما يمكن تحديد رتبة التفاعل بتحديد فترات نصف العمر عند

تركيزين ابتدائيين مختلفين $[A]_{0(1)}$, $[A]_{0(2)}$ والتعويض في العلاقة التالية والتي تربط بين فترتي نصف العمر :

$$t_{\frac{1}{2}(1)} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}}$$

$$t_{\frac{1}{2}(2)} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}}$$

وبقسمة $\left(t_{\frac{1}{2}(1)} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}} \right)$ على $\left(t_{\frac{1}{2}(2)} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}} \right)$:

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{(n-1) k_n [A]_{0(1)}^{(n-1)}} \times \frac{(n-1) k_n [A]_{0(2)}^{(n-1)}}{(2^{(n-1)} - 1)}$$

$$\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \frac{[A]_{0(2)}^{(n-1)}}{[A]_{0(1)}^{(n-1)}}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Rightarrow \frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين للعلاقة

$$\therefore \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1} \right)$$

$$\left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right) = \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

$$\log \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right) = \log \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)^{n-1}$$

$$\log \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right) = (n-1) \log \left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)$$

$$(n-1) = \frac{\log \left(\frac{t_{\frac{1}{2}(1)}}{t_{\frac{1}{2}(2)}} \right)}{\left(\frac{[A]_{0(2)}}{[A]_{0(1)}} \right)}$$

$$\Rightarrow n = 1 + \frac{\log \left(t_{\frac{1}{2}(1)} / t_{\frac{1}{2}(2)} \right)}{\left([A]_{0(2)} / [A]_{0(1)} \right)}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وهذه الطريقة يمكن أن تعطي نتائج مموهة إذا كان التفاعل من مراتب ليست بسيطة أو إذا كانت هناك تعقيدات كالتثبيط بالنواتج مثلاً.

مثال (١١)

درس فاركاس (Farkas) عملية تحويل باراهيدروجين الى الأورثوهيدروجين في درجة حرارة (650 °C) وتحصل على القيم التالية لفترة نصف العمر :

الضغط الابتدائي P (mmHg)	50	100	200	400
فترة نصف العمر. (t _{1/2}) min.	10.8	7.5	5.3	3.7

أوجد رتبة التفاعل وذلك باستعمال طريقة الرسم البياني.

الحل

حيث أن العلاقة بين فترة نصف العمر والتركيز الابتدائي هي

$$\log [A]_0 \text{ بدلالة } \left[\log t_{\frac{1}{2}} \right] \text{ وبرسم } \left[\log t_{\frac{1}{2}} = (1 - n) \log [A]_0 + \log \left(\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} \right) \right]:$$

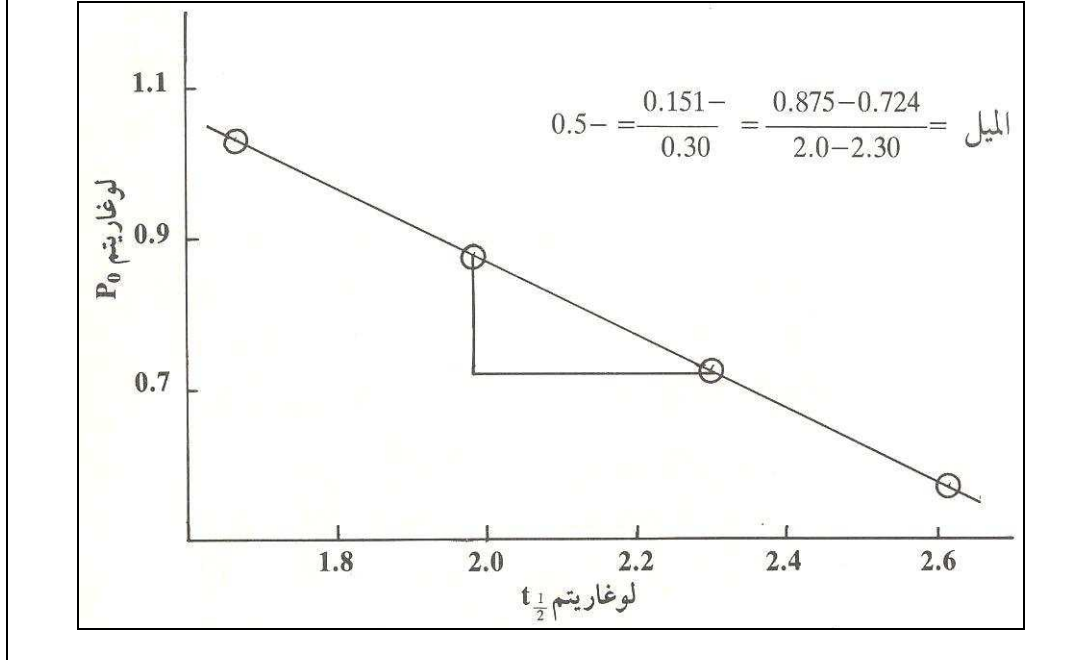
نحصل على خط مستقيم ميله (1 - n) وحيث أن الضغط الابتدائي يتناسب مع التركيز الابتدائي إذاً بأخذ اللوغاريتم نحصل على :

الضغط الابتدائي P (mmHg)	50	100	200	400
فترة نصف العمر. (t _{1/2}) min.	10.8	7.5	5.3	3.7
log t _{1/2}	1.70	2.00	2.30	2.60
log P ₀	1.03	0.875	0.724	0.568

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وبالرسم البياني نحصل على :



ومن الرسم فإن :

$$\text{slope} = -0.5$$

$$\therefore \text{slope} = 1 - n$$

$$n = 1 - \text{slope}$$

$$n = 1 - (-0.5) = 1.5$$

أي أن الرتبة هي 1.5

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (١٢)

لتفاعل من الرتبة الثانية تراكيز كل من المتفاعلات الابتدائية فيه يساوي (0.1 mol L^{-1}) وجد أنه يستغرق 30 min ليتفاعل 20% منه أوجد:

(أ) قيمة ثابت التفاعل (k)

(ب) نصف العمر ($t_{0.5}$)

(ج) الزمن اللازم لإتمام 20% من التفاعل عندما يكون التركيز الابتدائي للمتفاعلات يساوي 0.01 mol L^{-1}

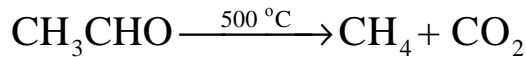
الحل :

$$(أ) k = 8.3 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1} \quad (ب) t_{0.5} = 120.5 \text{ min}$$

$$(ج) t = 300 \text{ min.}$$

مثال (١٣)

يتفكك الأسيتالدهيد CH_3CHO عند 500°C معطياً غازي الميثان وثنائي أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية :



ولقد وجد أن ($t_{1/2}$) وعمر ثلاثة أرباع ($t_{3/4}$) بوحدة الثانية يعتمد على

الضغط الابتدائي (P^0) بوحدة mmHg حسب الجدول التالي :

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

(P°)	420	363	290	225	184
t _{1/2}	385	420	492	572	665
t _{3/4}	1135	1210	1400	1710	1920

أوجد رتبة التفاعل وقيمة k حسابياً ثم بيانياً.

الحل : الرتبة الثانية وقيمة $k = 6.69 \times 10^{-6} \text{ mmHg s}^{-1}$

ويخلص الجدول في آخر هذا الفصل قوانين سرعة التفاعل بشكليها التفاضلي والتكاملي (Differential and integration form) للتفاعلات من الرتب السابقة ورتب أخرى بالإضافة الى وحدات ثابت سرعة التفاعل.

طرق إيجاد رتبة التفاعل

(١) طريقة المحاولة Trial Method

(أ) التحقق من ثبوت قيم ثابت السرعة k عند التعويض عن قيم a و $a - x$ في معادلة السرعة المناسبة. فإذا كانت قيم k متشابهة أو متقاربة جداً عند التعويض في معادلة الرتبة الأولى $\left(k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right)\right)$ ، فإنه

يستدل بأن التفاعل من الرتبة الأولى. أما إذا كانت قيم k مختلفة فنحاول

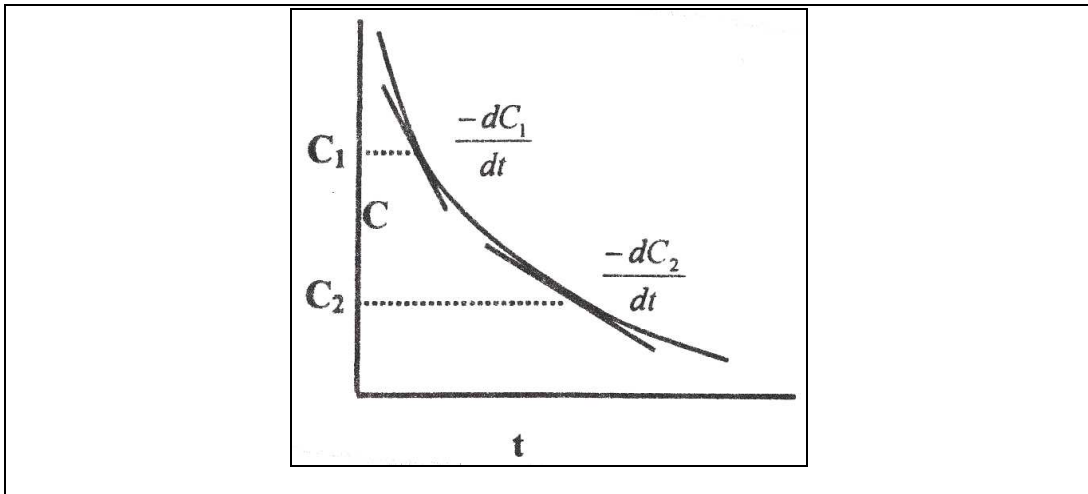
التعويض في معادلة الرتبة الثانية $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ أو $k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x}\right)$.

ويستدل من ثبوت قيم k على أن التفاعل من الرتبة الثانية، وهكذا

$$\text{للمرتبة الثالثة } k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

(٢) الطريقة التفاضلية The Differential Method

من الشكل التالي :



مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

نجد أن الميل في النقطة الأولى المقابل للتركيز C_1 هو $(-dC_1/dt)$ والميل في النقطة الثانية المقابل للتركيز C_2 هو $(-dC_2/dt)$. وبفرض أن رتبة التفاعل هي n ، فالعلاقة التي تربط بين الميل (سرعة التفاعل) والتركيز عند ذلك الميل هي :

$$-\frac{dC_1}{dt} = k C_1^n$$

$$-\frac{dC_2}{dt} = k C_2^n$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

$$\frac{\left(-\frac{dC_2}{dt}\right)}{\left(-\frac{dC_1}{dt}\right)} = \frac{k C_2^n}{k C_1^n}$$

$$\Rightarrow \frac{\left(-\frac{dC_2}{dt}\right)}{\left(-\frac{dC_1}{dt}\right)} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n$$

ومن المعادلة $\left[\frac{(-dC_2/dt)}{(-dC_1/dt)} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n\right]$ نحصل على n بعد إدخال كل من

الميل والتركيز فيها.

٣) تمثيل معادلة الرتبة التكاملية (الطريقة التكاملية)**(Method of integration)**

وفي هذه الطريقة نمثل معادلة رتبة التفاعل بيانياً، فإذا كان التفاعل يتبع الرتبة التي مثلناها بيانياً فإننا نحصل على خط مستقيم.

الرسم البياني	معادلة الرتبة	الرتبة	
	$\ln \frac{a}{(a-x)} = kt$	1	
	$(\ln (a-x) = -kt + \ln a)$		
	$\left(\frac{x}{a(a-x)} = kt \right)$	2	
	$\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a} \right)$		a = b
	$\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \right)$		a ≠ b

(٢٠١)

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

	$\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$	a = b = c	3
	$\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$		
	$\left(\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt \right)$		
	$\left(\frac{1}{(c-a)^2} \left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \left(\frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right) \right] = kt \right)$	a = b ≠ c	
$\frac{1}{(a-b)(c-a)} \ln \left(\frac{a-x}{a} \right) + \frac{1}{(a-b)(b-c)} \ln \left(\frac{b-x}{b} \right) + \frac{1}{(c-a)(b-c)} \ln \left(\frac{c-x}{c} \right) = kt$		a ≠ b ≠ c	

(٢٠١)

٤) طريقة فترة عمر النصف Method of Half-life

كما سبق من قيمته نصف العمر أنه إذا كانت القيمة تتناسب طردياً مع التركيز $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}\right)$ فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر ، وإذا كانت لا تعتمد على التركيز $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}\right)$ فإن التفاعل من الرتبة الأولى، وإذا كانت تتناسب عكسياً مع التركيز الأولي $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}\right)$ فإن التفاعل من الرتبة الثانية، وإذا كان يتناسب عكسياً مع مربع التركيز الأولي $\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k}\right)$ فإن التفاعل يكون ثلاثي الرتبة.

رتبة التفاعل (n)	0	1	2	3
فترة عمر النصف $t_{1/2}$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}\right)$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}\right)$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}\right)$	$\left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k}\right)$

ويمكن كتابة المعادلة العامة كما يلي :

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

فإذا كان التركيز الأولي في تجربتين مختلفتين هو (a_1) و (a_2) والفترات المقابلة لعمر النصف هي $(t_{1/2})_1$ و $(t_{1/2})_2$ على التوالي فإنه يمكن كتابة :

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

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

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

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

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

$$\log (t_{1/2})_1 - \log (t_{1/2})_2 = (n - 1) (\log a_2 - \log a_1)$$

$$\frac{\log (t_{1/2})_1 - \log (t_{1/2})_2}{(\log a_2 - \log a_1)} = (n - 1)$$

$$n = 1 + \frac{\log (t_{1/2})_1 - \log (t_{1/2})_2}{(\log a_2 - \log a_1)}$$

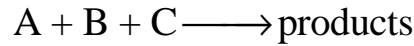
طريقة العزل Isolation Method

للتفاعلات متعددة الجزيئية قد يصعب استخدام الطرق السابقة لإيجاد رتبة التفاعل وكذلك حينما يكون إيجاد رتبة التفاعل بالنسبة للمتفاعلات كل على حدة مهماً لذا نلجأ الى استخدام تراكيز عالية من المتفاعلات عدا المادة المتفاعلة المراد دراستها وتسمى هذه الطريقة "طريقة

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل**إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي**

العزل". فإذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك باستعمال زيادة من تركيزه. وفي هذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طول التفاعل وعلى هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل.

تتكرر هذه العملية في التفاعلات المائية حيث تركيز الماء لا يتغير في التفاعل إلا بشكل طفيف. فإذا كان لدينا التفاعل التالي :



فإن سرعة التفاعل له :

$$\text{Rate} = k [A]^n [B]^m$$

فإذا استخدمنا تراكيز عالية من **B** (عشرة أضعاف تركيز **A** على الأقل) فإن سرعة التفاعل ستصبح :

$$\text{Rate} = k' [A]^n$$

حيث **k'** تساوي :

$$k' = k [B]^m$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

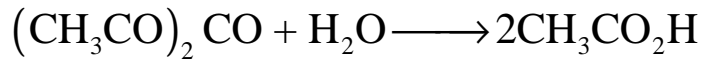
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

باستخدام إحدى الطرق الثلاث السابقة نوجد رتبة التفاعل (n) بالنسبة

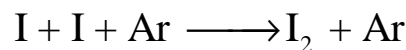
للمتفاعل A وقيمة الثابت k من العلاقة $k' = k[B]^m$:

$$\log k' = \log k - m \log [B]$$

وبرسم تغير $\log k'$ مع تغير تركيز B نحصل على رتبة التفاعل كما في طريقة التفاضل، ومن تلاقي الخط المستقيم نحصل على $\log k$ ومنه قيمة k، فإذا كانت الرتبة الناتجة للمادة المراد دراستها رتبة أولى فرتبة التفاعل الكلية تكون من الرتبة الوهمية الأولى (Pseudo First Order) ومثاله تميؤ أنهيدريد حمض الخل :



وكذلك إذا كانت الرتبة الناتجة رتبة ثانية فرتبة التفاعل تصبح من الرتبة الوهمية الثانية (Pseudo-Second Order) ومثاله تفاعل اليود الذري I مع لتكوين غاز اليود I₂ بوجود كمية من غاز الأرجون :



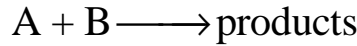
(٢٠٦)

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (١٤)

لو فرضنا التفاعل التالي :



وشكل قانون رتبة التفاعل :

$$\text{rate} = k[A]^n[B]^m$$

والجدول التالي يوضح قراءات لسلسلة من خمس تجارب :

[A]	0.10	0.20	0.30	0.30	0.30
[B]	0.10	0.10	0.10	0.20	0.30
المعدل الابتدائي (mol dm ⁻³ s ⁻¹)	0.20	0.40	0.60	2.40	5.40

وفي القراءات الثلاث الأولى نرى أن [B] ثابت وبذلك يكون التغير في المعدل ناتج عن التغير في [A]. وبفحص المعلومات المعطاة نجد أنه عندما ضوعف [A] زاد المعدل الى الضعف، وعندما زاد [A] الى ثلاث أضعاف زاد المعدل الى ثلاثة أضعاف وبذلك نستنتج أن المعدل

(٢٠٦)

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

يتناسب تناسباً طردياً مع $[A]$ وهذا يعني أن أس $[A]$ في قانون الرتبة

هو 1.

الإثبات :

$$\text{rate} = k[A]^n[B]^m$$

$$0.2 = k(0.1)^n(0.1)^m$$

$$0.40 = k(0.2)^n(0.1)^m$$

وبقسمة معدلي التفاعل السابقين على بعضهما :

$$\frac{0.2}{0.40} = \frac{k(0.1)^n(0.1)^m}{k(0.2)^n(0.1)^m}$$

$$0.5 = \frac{(0.1)^n}{(0.2)^n}$$

$$0.5 = \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^n$$

$$\log 0.5 = \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^n$$

$$\log 0.5 = n \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)$$

$$n = \frac{\log 0.5}{\log (0.1/0.2)} = 1$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل**إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي**

أما في القراءات الثلاثة الأخيرة كان [A] ثابت و [B] متغير وهو الذي يؤثر على المعدل. فعندما ضوعف [B] زاد المعدل الى 4 مرات، وعندما زاد [B] الى ثلاثة أضعاف (من 0.1 الى 0.3) زاد المعدل الى 9 مرات. مما يعني أن [B] في قانون المعدل يجب أن ترفع الى الأس 2.

الإثبات

$$\text{rate} = k[A]^n[B]^m$$

$$0.6 = k(0.3)^n(0.1)^m$$

$$2.40 = k(0.3)^n(0.2)^m$$

وبقسمة معدلي التفاعل السابقين على بعضهما :

$$\frac{0.6}{2.40} = \frac{k(0.3)^n(0.1)^m}{k(0.3)^n(0.2)^m}$$

$$0.25 = \frac{(0.1)^m}{(0.2)^m}$$

$$0.25 = \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^m$$

$$\log 0.25 = \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^m$$

$$\log 0.25 = m \log \left(\frac{0.1}{0.2}\right)$$

$$m = \frac{\log 0.25}{\log(0.1/0.2)}$$

$$m = 2$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبعد أن حددنا أسس حدود التركيز أصبح من الممكن كتابة القانون :

$$\text{rate} = k[A]^1[B]^2$$

إذا فالتفاعل من الرتبة الأولى في A، ومن الرتبة الثانية في B. ورتبة التفاعل الكلية هي :

$$n + m = 1 + 2 = 3$$

مثال (١٥)

درس التفاعل $A + B \rightarrow C$ بقياس معدلات ابتدائية لتركيزات ابتدائية مختلفة لكل من A و B والجدول التالي يبين قيم المعدلات الإبتدائية المقاسة :

[A]	[B]	(v)
0.01	0.05	0.0031
0.05	0.05	0.0155
0.05	0.10	0.0155
0.07	0.02	0.0217
0.10	0.01	0.031
0.10	0.05	0.031
0.07	0.10	0.0217

فما هي مراتب التفاعل بالنسبة لكل من A و B وكذلك الرتبة الكلية.

مقارنة بين الطرق السابقة :

تعتبر طريقة التكامل هي الطريقة الشائعة الاستخدام لسهولة تطبيقها في المختبر حيث يعمل التفاعل لمرة واحدة فقط ومن المعلومات الناتجة من تغير التراكيز مع تغير الزمن يمكن حساب سرعة التفاعل. إلا أنه يعاب على هذه الطريقة أنه يجب أن يكون لدينا فكرة أساسية عن رتبة التفاعل بحيث يجب تجريب المعطيات الناتجة عن التفاعل على أحد قوانين السرعة حتى يتكون لدينا خط مستقيم نحسب منه قيمة ثابت السرعة k وهناك مأخذان على نتائج هذه الطريقة :

أولاً :

قد تكون رتبة التفاعل الناتجة عن تطبيق قانون السرعة بعد إيجاد ثابت السرعة k قريبة من الرتبة المختارة فمثلاً قد تنتج رتبة مساوية 1.8 لذا نقرب الرقم الصحيح ليصبح 2 ويصبح التفاعل من الرتبة الثانية.

ثانياً :

بما أننا نقيس تغير التركيز مع الزمن لذا فإن الرتبة الناتجة من نوع الرتبة بدلالة الزمن nc مما ينتج عن ذلك ثابت سرعة k قد تختلف قيمته لدى قياسه عند تراكيز ابتدائية مختلفة. فإذا أخذ هذا المأخذ بعين الاعتبار تكون هذه الطريقة هي الأمثل لحساب سرعة التفاعل ورتبته وثابته.

• **طريقة التفاضل :**

وتتميز طريقة التفاضل بأنها مباشرة والمأخذ الوحيد على هذه الطريقة هو إيجاد المماس للمنحنى الناتج بشكل دقيق مما يؤثر على الناتج بشكل كبير ولكنها تتميز بإيجاد الرتبة الحقيقية n_t .

• **طريقة زمن نصف العمر :**

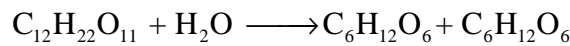
يعاب عليها حصر تطبيقاتها على التفاعلات البسيطة التي لا تحتوي على تفاعلات جانبية لذا فإن هذه الطريقة تستخدم فقط كطريقة مكملية للطريقتين السابقتين.

• **طريقة العزل**

وتعتبر هذه الطريقة المثلى للتخلص من تعقيدات تأثير بعض المواد على التفاعل أي بمعنى آخر تبسيط قانون السرعة ويفضل دائماً استخدام طريقة التفاضل لإيجاد رتبة التفاعل.

مثال (١٦)

الجدول التالي يوضح بيانات عن تحويل سكر القصر (sucrose) الى جلوكوز (Glucose) وفركتوز (Fructose) :



الزمن (دقيقة)	0	7.20	18.00	27.00	∞
(α) زاوية الدوران	+ 24.04°	+ 21.40°	+ 17.73°	+ 15.00°	- 10.74°

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

أثبت أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى.

الحل

يتناسب التغير الكلي في زاوية الدوران ($\infty_0 - \infty_\infty$) مع التركيز الأصلي لسكر القصب. كذلك يتناسب التغير في زاوية الدوران عند الزمن t ($\infty_0 - \infty_t$) مع النقص في تركيز سكر القصب عند هذا الزمن. وبالتالي

فإن تركيز سكر القصب المتبقي عند الزمن t يتناسب مع :

$$(\infty_0 - \infty_\infty) - (\infty_0 - \infty_t) = (\infty_t - \infty_\infty)$$

وأما إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى فإنه سيتبع المعادلة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

حيث $[A]_0$ هو التركيز الأصلي و $[A]$ التركيز عند زمن t وبتعويض

المعلومات السابقة بدلاً من $[A]_0$ و $[A]$ تعطي :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{(\infty_0 - \infty_\infty)}{(\infty_t - \infty_\infty)}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

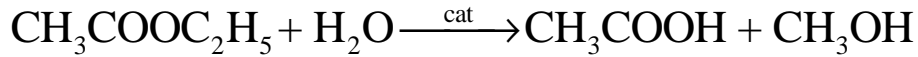
وبعمل الجدول اللازم :

$(\infty_{\infty} = -10.74^{\circ}, \infty_0 = +24.04^{\circ})$				
$(\infty_0 - \infty_{\infty}) = 24.04 - (-10.74) = 34.78$				
الزمن (دقيقة)	7.20	18.00	27.00	∞
زاوية الدوران (α)	+ 21.40°	+ 17.73°	+ 15.00°	- 10.74°
$(\infty_t - \infty_{\infty})$	32.14	28.47	25.74	0
$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{(\infty_0 - \infty_{\infty})}{(\infty_t - \infty_{\infty})}$	0.011	0.011	0.011	

وكما هو واضح أن قيم k عند الأزمنة المختلفة هو مقدار ثابت
 ($k = 0.011 \text{ min}^{-1}$) مما يدل على أن التفاعل من الرتبة الأولى.

مثال (١٧)

يتحلل الإستر في المحاليل المائية بصورة بطيئة جداً ويمكن قياس معدل
 التحلل بإضافة حفاز من الأحماض المعدنية :



من الواضح أن الماء موجود بكمية كبيرة، وبالتالي فإن مثل هذا التفاعل
 تفاعل كاذب، ويعتمد فقط على تركيز خلاص الميثيل وبتطبيق القانون :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{T_{\infty} - T_0}{T_{\infty} - T_t}$$

مسائل حسابية على قوانين سرعة التفاعل

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

حيث $(T_{\infty} - T_t)$ تمثل قيمة (x) كمية الإستر التي تحللت ، و $(T_{\infty} - T_0)$ تمثل (a) التركيز الابتدائي للإستر.

مثال (١٨)

وضع واحد مللتر من خلات الميثيل في دورق يحتوي (40 ml) من كلوريد الهيدروجين تركيزه (N/20) عند درجة حرارة (25 °C). سحبت (2 ml) من المخلوط عند أزمنة مختلفة، لقياس تركيزه بواسطة هيدروكسيد الصوديوم فحصلنا على النتائج التالية :

Time (s)	0	1200	4500	7140	∞
NaOH used	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

أثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى؟

الحل

$$\text{Methyl acetate (a)} = T_{\infty} - T_0 = 47.15 - 24.36 = 22.79 \text{ ml}$$

$$\text{Methyl acetate (a - x)} = T_{\infty} - T_t = 47.15 - T_t$$

$$k = \frac{2.303}{1200} \log \frac{22.79}{(47.15 - 25.85)} = 5.635 \times 10^{-5}$$

$$k = \frac{2.303}{4500} \log \frac{22.79}{(47.15 - 29.32)} = 5.455 \times 10^{-5}$$

$$k = \frac{2.303}{7140} \log \frac{22.79}{(47.15 - 31.72)} = 5.463 \times 10^{-5}$$

مثال (١٩)

ضع علامة صح أو خطأ أمام العبارات التالية :

- (أ) طاقة تنشيط تفاعل تتساوى مع طاقة تنشيط التفاعل المضاد.
- (ب) ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعل الأمامي ومن سرعة التفاعل المضاد.
- (ج) من الصعب استقراء رتبة تفاعل أي الأسس التي ترفع لها التراكيز من معادلاته الموزونة.
- (د) عندما يكون (Δt) متناهية الصغر كان متوسط السرعة لتفاعل مساوياً لسرعته اللحظية.
- (هـ) يتغير ثابت السرعة كلما تغيرت سرعة التفاعل.
- (و) يعتمد نصف زمن تفاعل الرتبة الأولى على تركيز المادة في بداية التفاعل.
- (ز) تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع التركيز المولاري للمواد المتفاعلة.
- (ح) حينما يزداد تركيز المواد المشتركة في تفاعل الرتبة الثانية فإن نصف عمر التفاعل ينقص.