

## الباب الثالث:

### قوانين السرعة

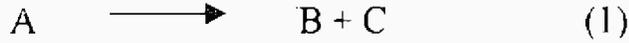
(المعادلات التكاملية لسرعة التفاعل)



## معادلة السرعة:

نعتبر تفاعلا كيميائيا ينحل فيه المتفاعل A معطيا ناتجين هما: B، C على

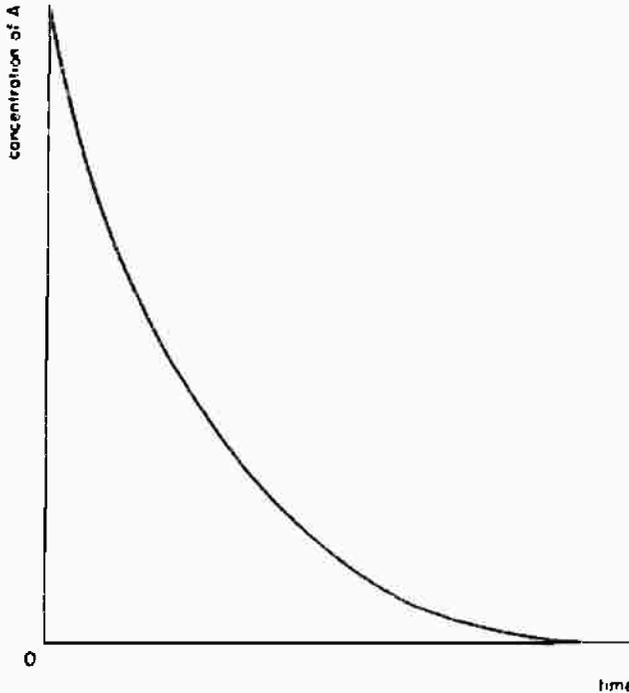
النحو التالي:



وفي أثناء سير التفاعل يقل تركيز المتفاعل ( A ) في حين يزداد تركيز كل من (B)،

(C). ويمكن تمثيل ذلك بيانيا باستخدام العلاقة بين التركيز والزمن للمتفاعل A على

الصورة التالية:



شكل (1): العلاقة بين التركيز والزمن.

وتعبر السرعة بالتغير في كمية مقاسة مع التغير في الزمن. وتقاس سرعة التفاعل الكيميائي بالتغير في تركيز المتفاعل مع التغير في الزمن. وتعطى سرعة التفاعل عند أي زمن "t" بميل المنحني عند هذه اللحظة، بمعنى أنه يساوي النقص في تركيز A عند هذه اللحظة. ويمكن أن يعبر عن السرعة بالزيادة في تركيز B أو C مع الزمن

$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad (2)$$

فيعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي بمعدل إختفاء المتفاعل أو معدل تكوين أو ظهور النواتج. فالشكل (1) يوضح أن سرعة التفاعل تتغير أثناء سير التفاعل. فالسرعة التي تكون في أعلى قيمة لها في البداية تقل في أثناء سير التفاعل، وقد وجد أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المتفاعلات طبقا للعلاقة:

$$\text{rate} \propto [A]^n \quad (3)$$

حيث n ثابت يسمى رتبة المتفاعل. والعلاقة بين سرعة التفاعل والتركيز تسمى معادلة السرعة وتأخذ الصورة التالية:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_r [A]^n \quad (4)$$

حيث  $K_r$  ثابت للتفاعل الواحد عند درجة حرارة ثابتة ويسمى ثابت السرعة النوعي للتفاعل. وتوضح معادلة السرعة أو قانون السرعة أن سرعة التفاعل تتغير بتغير تركيزات المتفاعلات، ولا يتضمن تركيز النواتج.

### ثابت السرعة:

يكون ثابت السرعة بمثابة مقياس سرعة التفاعل الكيميائي عند درجة حرارة معينة. وتعتمد وحدات الثابت على رتبة التفاعل، فعلى سبيل المثال يكون قانون سرعة التفاعل أحادي الرتبة:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_r [A] \quad (5)$$

وبذا تكون:

$$\frac{\text{concentration}}{\text{time}} = k_r (\text{concentration}) \quad (6)$$

لذا، فإنه لجميع العمليات أحادية الرتبة تكون وحدة الثابت "k<sub>r</sub>" هي (time<sup>-1</sup>). أما بالنسبة في التفاعلات ثنائية الرتبة، تأخذ معادلة السرعة الصورة التالية:

$$\text{rate} = k_r (\text{concentration})^2$$

ولذلك فإن ثابت السرعة للتفاعلات ثنائية الرتبة يأخذ الوحدات concentration<sup>-1</sup> time<sup>-1</sup> ويعبر عنها رمزيًا: (dm<sup>3</sup> mole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

وعلى وجه العموم فإن ثابت السرعة لتفاعل ذو الرتبة "n" يأخذ الوحدات:

$$(\text{concentration})^{1-n} \text{tim}^{-1}$$

ومن ذلك يتضح أن ثابت السرعة للتفاعل ذات الرتبة صفر يأخذ الوحدة التالية: (mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>). وللتفاعل ذات الرتبة الثالثة يكون وحدة k<sub>r</sub> هي (dm<sup>6</sup> mol<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>).

**تعيين رتبة التفاعل وثابت السرعة:**

قوانين السرعة المستخدمة هي عبارة عن معادلات تفاضلية، وإذا رسمنا العلاقة بين (التركيز - الزمن) كما هو الحال في الشكل (1) فإن سرعة التفاعل تعين مباشرة من ميل المنحنى. ويمكن رسم مماس للمنحنى عند مختلف النقاط ونحصل على القيمة -dc/dt. ويعطى الميل الابتدائي للمنحنى السرعة الابتدائية. وللتفاعلات ثنائية الرتبة تكتب المعادلة كالتالي:

$$(\text{rate})_{t=0} = k_r [A]_0 [B]_0 \quad (7)$$

حيث [A]<sub>0</sub>، [B]<sub>0</sub> هي التركيزات الابتدائية للمتفاعلات A ، B. وبما أن قياس السرعات الابتدائية ليست من السهولة بمكان، فإنه من الأفضل تكامل معادلة السرعة، فمعادلة السرعة التكاملية تعطى العلاقة بين ثابت السرعة وسرعة التغير الكيمائي لأي تفاعل، وتعتمد صورة المعادلة التكاملية على رتبة التفاعل.

## المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات أحادية الرتبة:

نأخذ في الاعتبار التفاعل التالي:



بفرض أن  $a$  هي التركيز الابتدائي للمتفاعل  $A$ ، و  $x$  هي النقص في تركيز "A" عند زمن قدره  $(t)$ . وعليه يكون تركيز  $(A)$  عند زمن قدره  $(t)$  هو  $(a-x)$ . ويعطى سرعة التفاعل بالعلاقة:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (9)$$

وتكتب المعادلة التفاضلية للسرعة  $-d[A]/dt = k_r[A]$ ، في الصورة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k_r(a-x) \quad (10)$$

أو

$$\frac{dx}{a-x} = k_r dt \quad (11)$$

وبتكامل المعادلة (11) نحصل على:

$$-\ln(a-x) = k_r t + \text{constant} \quad (12)$$

وحيث أنه عند زمن قدره  $t = 0$  تكون  $x = 0$ ، فإن الثابت تكون قيمته  $-\ln a$ ، وبالتعويض في المعادلة (12)، نحصل على:

$$k_r t = \ln \left( \frac{a}{a-x} \right) \quad (13)$$

أو

$$k_r = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{a}{a-x} \right) \quad (14)$$

وباستخدام اللوغاريتم للأساس 10 نحصل على:

$$k_r = \frac{2.303}{t} \log_{10} \left( \frac{a}{a-x} \right) \quad (15)$$

والمعادلتين (14) و (15) تطبقان في حالة التفاعلات أحادية الرتبة.

## طرق تعيين ثابت السرعة في التفاعلات أحادية الرتبة:

### (1) طريقة التعويض:

يتم تعيين قيم (a-x) تجريبيا بإحدى الطرق المستخدمة وذلك عند مختلف الأزمنة "t" من خلال تجارب على الكيناتيكية. وهذه القيم يعوض بها في العلاقة (15) ومنها يمكن تعيين القيمة المتوسطة لثابت السرعة.

### (2) الطريقة البيانية:

ومن المعادلة (15) يمكن رسم العلاقة بين  $\log_{10}(a/a-x)$  والزمن (t)، وهذه العلاقة تعطي خطا مستقيما ميله يساوي  $k_r/2.303$ ، إذا كان التفاعل المدروس أحادي الرتبة. ويمكن للمعادلة (15) أن تكتب في صورة معادلة خط مستقيم كالتالي:

$$\log_{10}(a-x) = \log_{10} a - \frac{k_r t}{2.303} \quad (16)$$

ويتضح من تلك المعادلة أنه برسم العلاقة بين  $\log_{10}(a-x)$  والزمن t نحصل على خط مستقيم ميله يكون  $(-k_r/2.303)$ .

وإذا أعطت القيم الناتجة من التجربة خطا مستقيما كان التفاعل أحادي الرتبة، ويمكن بالتالي تعيين ثابت السرعة من ميل الخط المستقيم. والطريقة البيانية لتحديد ثابت السرعة تكون أكثر دقة من طريقة التعويض.

### (3) طريق الكسر من عمر التفاعل:

في التفاعلات أحادية الرتبة يكون الزمن اللازم لإنقاص تركيز المتفاعل بكسر من التركيز الابتدائي لا يعتمد على التركيز الابتدائي لذلك المتفاعل. نفرض أن  $t_{1/2}$  هو الزمن اللازم لوصول تركيز المتفاعل الابتدائي إلى النصف أي (0.5a) ويعرف ذلك الزمن بأنه فترة عمر النصف للمتفاعل. فبالتعويض في العلاقة (14) نحصل على

المعادلة التالية:

$$k_r = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{a}{0.5a} \quad (17)$$

$$k_r = \frac{\ln 2}{t_{0.5}} = \frac{0.693}{t_{0.5}} \quad (18)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_r} \quad (19)$$

وهي ثابتة للتفاعل الواحد ولا تعتمد على التركيز الابتدائي للمتفاعل. وعموماً، يكون الزمن  $t_{1/f}$  اللازم لإنقاص التركيز الابتدائي بالكسر  $1/f$  يعطى بالقيمة:

$$t_{1/f} = \frac{\ln f}{k_r} \quad (20)$$

فالثابت  $k_r$  للتفاعل يمكن حسابه من قياس فترة الكسر العمرى  $t_{1/f}$  بالنسبة للتفاعل.

### مثال (1):

النتائج التالية حصلنا عليها لإنحلال سكر الجلوكوز فى المحلول المائى:

Glucose concentration (m. mol. dm <sup>-3</sup> )	56.0	55.3	54.2	52.5	49.0
Time/min	0	45	120	240	480

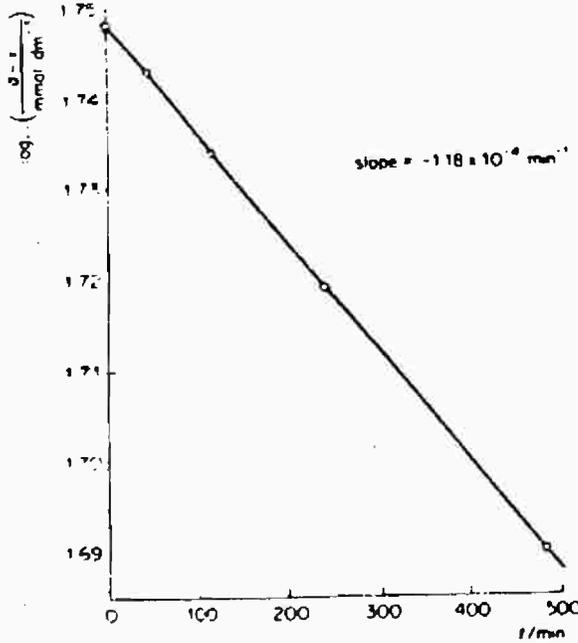
أثبت أن التفاعل أحادى الرتبة، ثم أحسب ثابت السرعة للتفاعل وكذا فترة نصف العمر لتحلل الجلوكوز عند هذه الظروف.

### الحل:

من القراءات السابقة فإن قيمة  $a = 56.0 \text{ m mol dm}^{-3}$ ، وتكون تراكيزات الجلوكوز المقابلة للقيمة  $(a-x)$  فى المعادلة رقم (15)، على فرض أن التفاعل أحادى الرتبة، هى على التوالى:

Log <sub>10</sub> [(a-x)/m. mol. dm <sup>-3</sup> ]	1.748	1.743	1.734	1.719	1.690
t/min	0	45	120	240	480

وبرسم العلاقة بين  $\log_{10}(a-x)$  ضد الزمن  $t$  كما هو موضح فى الشكل (2).



شكل (2): العلاقة بين التركيز والزمن لتحلل سكر الجلوكوز.

وحيث أننا حصلنا من هذه العلاقة على خط مستقيم دل ذلك على أن التفاعل أحادي الرتبة، ويكون ميل الخط المستقيم هو:

$$\text{slope} = \frac{-k_r}{2.303} = -1.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

أى أن

$$k_r = 2.72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

ومن المعادلة رقم (19)، فإن:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_r}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{1.18 \times 10^{-4}} \text{ min}$$

$$t_{1/2} = 5.87 \times 10^{-3} \text{ min}$$

### معادلة السرعة التكاملية للتفاعلات ثنائية الرتبة:

(١) تفاعلات مشتملة على متفاعلين (مختلفي التركيز):

نفرض أنه لدينا تفاعلا ممثلا بالمعادلة:



وحيث أن التركيزات الابتدائية للمتفاعلات A، B هما a، b على التوالي. وتكون "x" هي النقص في تركيز كل من A، B عند زمن قدره "t". فعند زمن قدره "t" يكون تركيز كل من A، B هما (a-x)، (b-x) على التوالي. ويكون قانون السرعة هو:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_r [A] [B] \quad (22)$$

ويمكن كتابتها على الصورة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a-x)(b-x) \quad (23)$$

أو

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_r dt \quad (24)$$

وبالتعبير بالكسور الجزئية نحصل على العلاقة:

$$\frac{1}{2-b} \left[ \frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right] \int dx = k_r \int dt \quad (25)$$

بالتكامل لهذه العلاقة نحصل على:

$$k_r t = \frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{a-b} + \text{constant} \quad (26)$$

وعندما تكون  $t = 0$  فإن  $x = 0$  ويكون الثابت هو:

$$\text{constant} = \frac{\ln(b/a)}{a-b} \quad (27)$$

ومنها نحصل على العلاقة التالية:

$$k_r t = \frac{1}{a-b} \ln \left[ \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] \quad (28)$$

أو

$$k_r = \frac{2.303}{t(a-b)} \log_{10} \left[ \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] \quad (29)$$

(٢) تفاعلات تشتمل على جزيئين من متفاعل واحد أو متفاعلين لهما نفس

التركيز الابتدائي:

نفرض أنه لدينا التفاعل التالي:



أو



حيث التركيزات الابتدائية للمتفاعلين  $A$ ،  $B$  متساوية. وبفرض أن التركيز الابتدائي هو

$a$ ، وتصير المعادلة كالتالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a-x)^2 \quad (32)$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_r dt \quad (33)$$

وبأجراء التكامل لهذه المعادلة، نحصل على:

$$k_r t = \frac{1}{a-x} + \text{constant} \quad (34)$$

وعندما  $t = 0$  فإن  $x = 0$  ويكون الثابت هو:

$$\text{constant} = -1/a \quad (35)$$

وتصير المعادلة (34) كالتالي:

$$k_r t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \quad (36)$$

أو

$$k_r = \frac{1}{at} \left( \frac{x}{a-x} \right) \quad (37)$$

**طرق تعيين ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة:**

### (1) طريقة التعويض:

يمكن تعيين ثابت السرعة للتفاعل بالتعويض عن القيم التي حصلنا عليها بالتجربة عن كل من  $(a-x)$ ،  $(b-x)$  عند مختلف الأزمنة وذلك في المعادلة رقم (29). وإذا كانت قيم  $k_r$  المحسوبة ثابتة في مدى من الخطأ التجريبي المسموح به لمجموعة التجارب يكون التفاعل ثنائي الرتبة وتكون متوسط القيمة للثابت  $k_r$  هي ثابت السرعة للتفاعل.

### (2) الطريقة البيانية:

في التفاعلات ثنائية الرتبة  $(a \neq b)$ ، يمكن كتابة المعادلة (29) في صورة خط

مستقيم كالتالي:

$$\log_{10} \left( \frac{a-x}{b-x} \right) = -\log_{10} \frac{b}{a} + \frac{k_r (a-b)t}{2.303} \quad (38)$$

وإذا رسمنا العلاقة بين  $\log_{10}(a-x)/(b-x)$  والزمن  $t$ ، نحصل منها على خط مستقيم يكون ميله هو:

$$k_r (a - b)/2.303$$

ومن هنا يمكن تعيين قيمة  $k_r$ .

### مثال (2):

في تفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم ويوديد الميثيل عند  $5^\circ\text{C}$  كانت تركيزات المتفاعلات عند مختلف الأزمنة كالتالي بالوحدات المعروفة:

Time/min	0.00	4.75	10.00	20.00	35.00	55.00	$\infty$
[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	35.35	30.50	27.00	23.20	20.30	18.60	17.10
[CH <sub>3</sub> I]	18.25	13.40	9.90	6.10	3.20	1.50	0.00

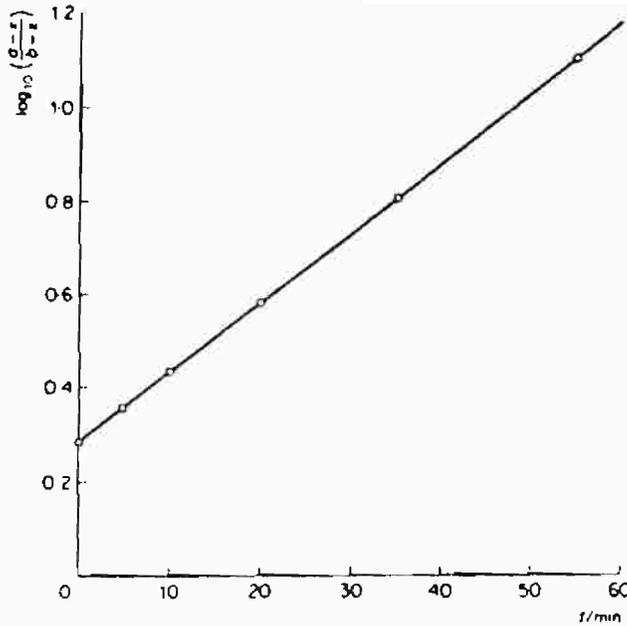
أثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة.

### الحل:

حيث أن تركيز المتفاعلات الابتدائية مختلفة، فإذا كان التفاعل ثنائي الرتبة فإن المعادلة (38) تكون صحيحة، وتكون  $a-x$ ،  $b-x$  هي تركيزات كل من Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، CH<sub>3</sub>I على الترتيب. وعند أزمنة قدرها  $t$  يمكن عمل الجدول التالي:

$\log_{10}(a-x)/(b-x)$	0.357	0.436	0.580	0.802	1.093
t/min	4.75	10.00	20.00	35.00	55.00

وبرسم العلاقة بين  $\log_{10}(a-x)/(b-x)$  مع  $t$  كما هو في الشكل (3) نحصل على خط مستقيم وبذلك يكون التفاعل ثنائي الرتبة.



شكل (3): العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع يوديد الميثيل.

وللتفاعل ثنائي الرتبة من النوع ( $a = b$ )، فإننا إذا رسمنا العلاقة بين  $1/(a-x)$  مقابل الزمن  $t$  نحصل على خط مستقيم. وفي هذه الحالة يكون ميل الخط المستقيم هو نفسه ثابت السرعة  $k_r$ .

### مثال (3):

في عملية تصبن خلات الإيثيل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم عند  $30^\circ\text{C}$ .



وكان التركيز الابتدائي لكل من الإستر والقلوى هو  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ ، وكان النص في تركيز الإستر عند مختلف الأزمنة هو كالتالي:

$10^3 x/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^{-3}$	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44
T/min	4	9	15	24	37	53	83

أحسب قيمة  $k_r$  للتفاعل.

الحل:

حيث أن تركيز المتفاعلات متساوي، فإذا كان التفاعل ثنائي الرتبة أمكن تطبيق

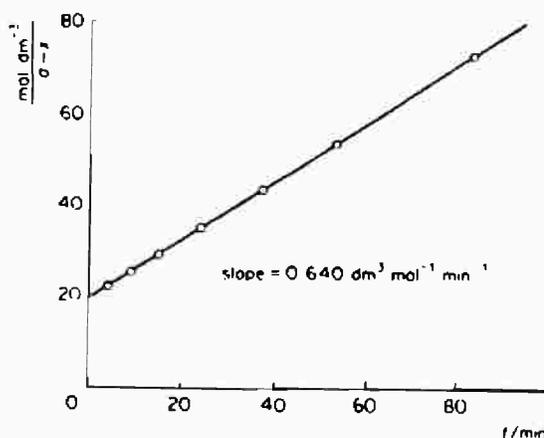
المعادلة رقم (36).

$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}/(a-x)$	22.7	25.9	29.7	35.8	43.8	53.9	73.8
T/min	4	9	15	24	37	53	83

برسم العلاقة بين  $1/(a-x)$  والزمن  $t$  كما هو موضح في الشكل (4). وحيث أنه حصلنا

على خط مستقيم فإن التفاعل يكون ثنائي الرتبة، وميله هو:

$$\text{Slope} = K_r = 0.640 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$



شكل (4): العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل تصبن خلاص الايثيل.

### (3) طريقة الكسر من عمر التفاعل:

تستخدم هذه الطريقة في حالة التفاعلات ثنائية الرتبة من النوع ( $a = b$ )، وحيث أن فترة نصف العمر هي الفترة الزمنية اللازمة لإنقاص تركيز المتفاعل إلى نصف قيمته الابتدائية فيكون حينئذ  $x = a/2$  وبالتعويض في المعادلة رقم (37) نحصل على:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_r a} \frac{(a/2)}{(a/2)} = \frac{1}{k_r a} \quad (41)$$

وبالتالي ففي هذا النوع من التفاعلات تتناسب فترة نصف العمر عكسياً مع التركيز الابتدائي للمتفاعل. ويمكن تعيين ثابت السرعة مباشرة من قياس فترة نصف العمر وبمعلومية التركيز الابتدائي للمتفاعل.

وإذا أمكن تعيين فترة نصف العمر في تجربتين مختلفتين حيث تكون التركيزات الابتدائية مختلفة أى عند  $a_1, a_2$  نحصل على العلاقة:

$$(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2 = a_2 / a_1 \quad (42)$$

ويمكن تطبيق طريقة الكسر العمرى للتفاعل من أى رتبة بشرط أن تكون المتفاعلات لها نفس التركيزات الابتدائية. وعموماً ترتبط فترة نصف العمر (لتفاعل رتبته  $n$ ) مع التركيز الابتدائي بالعلاقة التالية:

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}} \quad (43)$$

أو

$$t_{1/2} = \frac{K_r}{a^{n-1}} \quad (44)$$

وبأخذ لوغريتمات العلاقة السابقة نحصل على:

$$\log_{10} t_{0.5} = (1 - n) \log_{10} a + \log_{10} K_r \quad (45)$$

برسم العلاقة بين  $\log_{10} t_{0.5}$  مع  $\log_{10} a$  نحصل على خط مستقيم ميله يساوى  $1-n$ . ويكون الجزء المقطوع من المحور الصادي هو ثابت السرعة للتفاعل ( $k_r$ ).

وإذا فرضنا أنه لدينا  $(t_{1/2})_1$  عندما كان التركيز الابتدائي  $a_1$ ، وأن  $(t_{1/2})_2$  هي فترة العمر النصفى عندما يكون التركيز الابتدائي  $a_2$ . فإننا نحصل على العلاقة:

$$(t_{1/2})_1 / (t_{0.5})_2 = (a_2/a_1)^{n-1} \quad (46)$$

بأخذ اللوغاريتمات نحصل على:

$$\log_{10}(t_{1/2})_1 / (t_{0.5})_2 = (n - 1) \log_{10} a_2/a_1 \quad (47)$$

ومنها يمكن حساب قيمة الرتبة  $n$ .

#### مثال (4):

عندما تغير التركيز الابتدائي للمتفاعل  $A$  فى التفاعل:  $A \rightarrow B$ ، من  $0.51 \text{ mol dm}^{-3}$  إلى  $1.03 \text{ mol dm}^{-3}$ ، فإن فترة نصف العمر للتفاعل تغيرت من 150 ثانية إلى 75 ثانية عند  $25^\circ\text{C}$ . أحسب رتبة التفاعل وكذا قيمة ثابت السرعة عند  $25^\circ\text{C}$ .

#### الحل:

بالتعويض فى المعادلة رقم (46)، نحصل على:

$$\frac{150}{75} = \left( \frac{1.03}{0.5} \right)^{n-1}$$

ومنها

$$\log_{10} 2 = (n-1) \log_{10} 2$$

$$\therefore n = 2$$

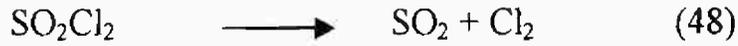
وحيث أن التفاعل ثنائى الرتبة فإن ثابت السرعة  $(k_r)$  يستببط من العلاقة (41):

$$k_r = \frac{1}{0.51 \times 150} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 1.31 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### مثال (5):

في تفاعل تحلل كلوريد السلفونيل:



كان التفاعل أحادي الرتبة وكان ثابت السرعة للتفاعل عند  $320^\circ\text{C}$  هو  $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . ما هي النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل بتسخينه عند  $320^\circ\text{C}$  لمدة 90 دقيقة.

الحل:

للتفاعل أحادي الرتبة تكون معادلة السرعة التكاملية هي:

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left( \frac{a}{a-x} \right) \quad (49)$$

وبفرض أن التركيز الابتدائي للسلفونيل = 1، وأن الجزء المنحل منه = Y، تصبح العلاقة السابقة على النحو التالي:

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left( \frac{1}{1-y} \right) \quad (50)$$

حيث y تمثل الكسر من  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  المتحلل في زمن قدره t، وبالتعويض في العلاقة السابقة، نحصل على:

$$2.0 \times 10^{-5} \times 90 \times 60 = 2.303 \log_{10} \left( \frac{1}{1-y} \right) \quad (51)$$

ومن ذلك

$$\frac{1}{1-y} = 1.114 \quad (52)$$

$$\therefore y = 0.102 \quad (53)$$

∴ النسبة المئوية لتحلل  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  هو 10.2%.

#### (4) طريقة العزل:

هذه الطريقة تستخدم لإيجاد رتبة المتفاعل، وذلك بالتحكم في ظروف التفاعل بحيث أن واحدا فقط من المتفاعلات هو الذى يتغير تركيزه مع الزمن لمجموعة واحدة من التجارب. ويمكن أخذ المثال التالي فى الاعتبار، ويتضمن أكسدة اليوديد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين فى محلول حامض كما فى المعادلة التالية:



وتعطى سرعة التفاعل بالمعادلة:

$$V = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_r [\text{H}_2\text{O}_2]^a [\text{I}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c \quad (55)$$

حيث  $a$ ،  $b$ ،  $c$  هى الرتب بالنسبة للمتفاعلات،  $k_r$  هى ثابت السرعة للتفاعل ككل، وفى وجود زيادة من الحمض يكون تركيز الحمض  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ثابتا، وإذا أضيفت ثيوكبريتات الصوديوم لتحويل اليود المتكون إلى اليوديد فإن  $[\text{I}^-]$  تكون أيضا قيمتها ثابتة. وتحت هذه الظروف تصير المعادلة السابقة كالتالى:

$$v = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2]^a \quad (56)$$

فإذا كانت  $a = 2$  كان المتفاعل ثنائى الرتبة وإذا كانت  $a = 1$  كان المتفاعل أحادى الرتبة. وإذا كررنا التجربة وكانت الظروف مهيأة بحيث كان تركيز  $\text{H}_2\text{O}_2$  عاليا فإنه يمكن حساب قيمة  $b$ . وبطريقة مشابهة يمكن حساب قيمة  $c$ .

#### المعادلات التكاملية للتفاعلات ثلاثية الرتبة:

نفرض أنه لدينا التفاعل التالى:



إذا كانت  $a$ ،  $b$ ،  $c$  هى التركيزات الابتدائية للمتفاعلات  $\text{A}$ ،  $\text{B}$ ،  $\text{C}$  على

الترتيب،  $x$  هى النقص فى تركيز المتفاعلات بعد زمن قدره  $t$ ، وتكون المعادلة على

الصورة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a-x) (b-x) (c-x) \quad (58)$$

وللحالة البسيطة عندما يكون التركيز الابتدائي لكل المتفاعلات متساويا ويساوى "a"،  
تصير العلاقة السابقة:

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a-x)^3 \quad (59)$$

أو

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k_r dt \quad (60)$$

ويتكامل هذه العلاقة نحصل على:

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_r t + \text{constant} \quad (61)$$

وعندما تكون  $t = 0$ ، فإن  $x = 0$ ، ويكون الثابت هو  $\frac{1}{2} a^2$  وتؤول المعادلة السابقة  
إلى:

$$k_r t = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \quad (62)$$

ويمكن حساب ثابت السرعة للتفاعل أما:

(1) بالتعويض عن القراءات التجريبية في العلاقة السابقة أو

(2) برسم العلاقة بين  $\frac{1}{2}(a-x)^2$ ، و  $t$  أو

(3) من قياس فترة عمر النصف للتفاعل وذلك باستخدام المعادلة التالية بعد التعويض

عن قيمة  $x$  بما يساويها وهي  $a/2$ ،  $t_{1/2} = t$  في معادلة (62) كما في العلاقة التالية:

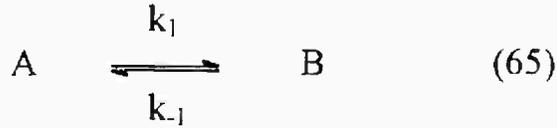
$$K_r t_{1/2} = \frac{3}{2a^2} \quad (63)$$

تكون

$$\therefore t_{1/2} = \frac{3}{2a^2 K_r} \quad (64)$$

## التفاعلات المتعكسة:

نأخذ في الاعتبار تفاعلان متعاكسان من الرتبة الأولى:



حيث  $k_1$  ، ،  $k_{-1}$  هي ثوابت السرعة للتفاعلين الأمامي والخلفي، وبفرض أن  $a$  هي التركيز الابتدائي للمتفاعل  $A$  ، و  $x$  هي النقص في تركيز  $A$  عند زمن قدره  $t$  ، و  $X_e$  هي النقص في تركيز  $A$  عند الاتزان.

وتكون تركيزات  $A$  ،  $B$  هي على التوالي

	time = 0	time = t	اتزان time =
A	a	a-x	a-X <sub>e</sub>
B	0	x	X <sub>e</sub>

وتعطي سرعة التفاعل بالعلاقة:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x \quad (66)$$

وعند الاتزان تكون العلاقة

$$0 = k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e \quad (67)$$

بمعنى أن

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e} \quad (68)$$

أو

$$k_1a = x_e(k_1 + k_{-1}) \quad (69)$$

ولذلك عند زمن قدره  $t$  تكون

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1(a - x_e)x}{x_e} \quad (70)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(a - x_e)x}{x_e} \quad (71)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة وأجراء التكامل لها، نحصل على:

$$\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1 a}{x_e} \int_0^t dt \quad (72)$$

أى أن

$$\ln \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) = \frac{k_1 a t}{x_e} \quad (73)$$

أو

$$k_1 = \frac{2.303 x_e}{a t} \log_{10} \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (74)$$

وبالتعويض فى المعادلة رقم (69) نحصل على العلاقة

$$k_1 + k_{-1} = \frac{2.303}{t} \log \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right)$$

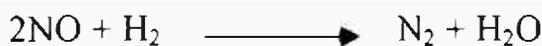
وهى تشبه معادلة التفاعلات من الرتبة الأولى.

جدول رقم (1): ملخص لقوانين السرعة للترتب المختلفة

مع تناسب مع $t^{1/n}$	وحدات k	قانون السرعة في الصورة التكاملية	قانون السرعة في الصورة التفاضلية	الرتبة
$a^0$	$\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$kt = x$	$\frac{dx}{dt} = k$	Zero
$a^0 (=1)$	$\text{s}^{-1}$	$kt = \ln \frac{a}{(a-x)}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	1
$a^{-1}$	$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$kt = \frac{x}{a(a-x)}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	2
--	$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	2
$a^{-2}$	$\text{dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	3

## أسئلة ومساائل على الباب الثالث

- (1) أذكر وحدة ثابت السرعة للتفاعل ذو الرتبة صفر.
- (2) وضح كيف يمكن استنباط المعادلة التفاضلية لثابت السرعة للتفاعلات أحادية الرتبة.
- (3) وضح - بإيجاز - الطرق المستخدمة لتعيين ثابت السرعة في التفاعلات أحادية الرتبة (الرتبة الأولى).
- (4) أستنتج معادلة السرعة للتفاعلات ثنائية الرتبة في الحالات التالية:  
أ- إذا كان المتفاعلين مختلفي التركيز الابتدائي.  
ب- إذا كان للمتفاعلين نفس التركيز الابتدائي.
- (5) تكلم بإيجاز - عن طريقة العزل المستخدمة لتعيين ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الثانية.
- (6) اكتب نبذة مختصرة عن التفاعلات المتعكسة.
- (7) استنتج معادلة السرعة للتفاعلات من الرتبة الثالثة، على فرض أن المتفاعلات لها نفس التركيز الابتدائي.
- (8) عرف فترة نصف العمر  $t_{1/2}$  للتفاعل.
- (9) تكلم - بإيجاز - عن طريقة الكسر من عمر التفاعل والمستخدم لتعيين ثابت السرعة للتفاعلات من الرتبة الثانية.
- (10) احسب ثابت السرعة لتفاعل غازى متجانس بين الهيدروجين واليود عند 681K إذا كان معدل الفقد في اليود هو  $0.192 \text{ N m}^{-2} \text{ S}^{-1}$  عندما كان الضغط الابتدائي لليود هو  $823 \text{ Nm}^{-2}$  والضغط الابتدائي للهيدروجين هو  $10500 \text{ Nm}^{-2}$  إذا لم يتغير ضغط اليود. فإذا كان الضغط الابتدائي للهيدروجين هو  $39500 \text{ Nm}^{-2}$  احسب سرعة التفاعل.
- (11) النتائج الكينمايكية التالية أعطيت لتفاعل الهيدروجين وأكسيد النيتريك عند  $700^\circ\text{C}$



initial conc./mol dm <sup>-3</sup>		Initial rate/mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
NO	H <sub>2</sub>	
0.025	0.01	2.4 x 10 <sup>-6</sup>
0.025	0.005	1.2 x 10 <sup>-6</sup>
0.125	0.01	0.6 x 10 <sup>-6</sup>

أ- احسب الرتبة بالنسبة لكل متفاعل.

ب- احسب ثابت السرعة للتفاعل عند 700°C.

(12) التفكك الحفزي ل فوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي أمكن تتبعه وذلك بمعايرة عينات منه مع KMnO<sub>4</sub> عند مختلف الأزمنة وذلك لتعيين تركيز فوق أكسيد الهيدروجين الغير متفاعل، تبعا للنتائج التالية:

Time/min	5	10	20	30	50
Volume of KMnO <sub>4</sub> /cm <sup>3</sup>	37.1	29.8	19.6	12.3	5.0

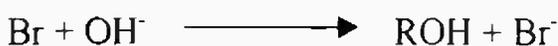
وضح بالرسم البياني أن التفاعل أحادي الرتبة. ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

(13) النتائج التالية لتميؤ السكر في محلول مائي عند 23°C.

Time/min	0	60	130	180
Sugar concentration/mol dm <sup>-3</sup>	1.000	0.807	0.630	0.531

بين أن التفاعل أحادي الرتبة واحسب ثابت سرعة التميؤ.

(14) أثناء تميؤ بروميد الألكيل



في محلول كحول مائي وجد أن الوقت اللازم لانطلاق أيون السبروميد الحر بتركيز قدره 0.005 mol dm<sup>-3</sup> هو 47 x 10<sup>3</sup> S بينما كانت التركيزات الابتدائية لكلا المتفاعلين 0.01 mol dm<sup>-3</sup>. وعندما كانت التركيزات الابتدائية (0.1 mol dm<sup>-3</sup>)

وذلك لكلا المتفاعلين حصلنا على نفس نسبة التحول السابقة وذلك فى زمن قدره  $4.7 \times 10^3$  S. احسب ثابت سرعة التميؤ.

(15) فى تفاعل بين ثلاثى إيثيل الأمين ويوديد الميثيل تكون رباعى الأمين.



وعند  $20^\circ C$  كانت التركيزات الابتدائية كالاتى:

$$[amine]_0 = [CH_3I]_0 = 0.224 \text{ mol dm}^{-3}$$

وذلك فى محلول رابع كلوريد الكربون. وقد أمكن تتبع التفاعل وذلك من خلال تقدير تركيز الأمين الغير متفاعل عن طريق مقياس الجهد ووجدت النتائج التالية:

Time/min	10	40	90	150	300
Amine conc./mol dm <sup>-3</sup>	0.212	0.183	0.149	0.122	0.084

اثبت أن التفاعل ثنائى الرتبة ثم احسب ثابت السرعة للتفاعل.

(16) فى تعادل نيتروميثان فى محلول مائى كانت معادلة السرعة كالاتى:

$$\frac{-d [OH^-]}{dt} = \frac{-d [C_2H_5NO_2]}{dt} = K[C_2H_5NO_2][OH^-]$$

وفى تجربة عند  $0^\circ C$  وبتركيزات ابتدائية للمتفاعلين قدرها  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ، كانت فترة نصف العمر للتفاعل  $t_{1/2}$  هى 150 S. احسب ثابت السرعة لهذا التفاعل عند درجة الصفر المئوى.

(17) تفاعل كل من A، B فى خطوة ثنائية الجزيئية والجدول التالى يبين تركيزات

A عند مختلف الأزمنة وذلك فى تجربة أجريت عند  $17^\circ C$ .

10 [A]/mol dm <sup>-3</sup>	10.00	7.94	6.31	5.01	3.98
Time/min	0	10	20	30	40

وكان التركيز الابتدائى للمتفاعل B هو  $25 \text{ mol dm}^{-3}$ . احسب ثابت سرعة التفاعل للتفاعل ثنائى الرتبة.

(18) في تفاعل ثنائي الرتبة بين بروميد الأيزوبوتيل وايتوكسيد الصوديوم عند  $95^{\circ}\text{C}$ ، كان التركيز الابتدائي للبروميد هو  $0.0505 \text{ mol dm}^{-3}$  والتركيز الابتدائي للايثوكسيد هو  $0.0762 \text{ mol dm}^{-3}$ . وكان النقص (x) في تركيز كلا المتفاعلين في مختلف الأزمنة كالتالي:

$10 \times \text{mol dm}^{-3}$	0	5.9	10.7	16.6	23.0	27.7	33.5
Time/min	0	5	10	17	30	40	60

احسب ثابت سرعة التفاعل.

(19) حصلنا على النتائج التالية لتفكك الأمونيا على سطح التجسطين الساخن.

Initial pressure/torr	65	105	150	185
Half life/S	290	460	670	820

احسب رتبة التفاعل.