

الباب السابع

الكيمياء الحركية  
Chemical Kinetics

obeikandi.com

## الباب السابع

### الكيمياء الحركية Chemical Kinetics

- مقدمة .
- سرعة التفاعل .
- رتبة التفاعل .
- جزيئية التفاعل .
- ثابت السرعة النوعي .
- تفاعلات الرتبة صفر .
- تفاعلات الرتبة الأولى .
- تفاعلات الرتبة الثانية .
- تفاعلات الرتبة الثالثة .
- إيجاد رتبة التفاعل .
- التفاعلات المتوازية .
- المتفاعلات المتتالية .
- التفاعلات العكسية .
- التفاعلات المتسلسلة .
- تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل .
- أمثلة محلولة .
- أسئلة .

## الكيمياء الحركية

### مقدمة،

الحركة الكيميائية : هي فرع من الكيمياء الفيزيائية يختص بدراسة سرعة التفاعل والعوامل المؤثرة على السرعة ، والتفسيرات المختلفة لكيفية حدوث التفاعل ، وتوضيح سرعة التفاعل بدلالة ميكانيكية التفاعل ، والحركية الكيميائية مكمل للديناميكا الحرارية فى إعطاء معلومات يستفاد بها فى معرفة طريقة وصول النظام إلى حالة إنزان وكذلك الآلية التى يتحول بها النظام من مواد متفاعلة إلى نواتج .

والنظام المستخدم لدراسة الحركية الكيميائية يكون فى الغالب نظام مغلق ، لإمكانية الحفاظ فيه على مواد التفاعل ، ولا تطرأ أية زيادة أو نقصان فى المواد المتفاعلة لأسباب لا تتعلق بالتفاعل الكيميائى ، فالمواد المتفاعلة فى الحالة السائلة داخل إناء التفاعل تمثل نظاما مغلقا ، كما أن المواد الغازية المتفاعلة فى وعاء له حجم ثابت أيضا نظام مغلق ، إذ أن التغير الوحيد فى تراكيز المواد المتفاعلة يحدث من جراء التفاعل الذى يحدث بينهما .

أما النظام المفتوح أو ما يسمى بنظام الإنسياب فإن هناك تدفقا مستمرا للمواد المتفاعلة ، وأن جزءا من هذه المواد يترك إناء التفاعل مع نواتج التفاعل ، تمرر المواد المتفاعلة بسرعة معينة فى أنبوية ساخنة تضم عامل مساعد ، ويحدث عنده التفاعل الكيميائى بين المواد ، ويبقى جزء من المواد بحالة غير متفاعلة ، وهذا الجزء غير المتفاعل يترك إناء التفاعل مع نواتج التفاعل ، ويستمر الحال كلما تدفقت مواد جديدة إلى داخل التفاعل ، وأن نواتج التفاعل لا تبقى داخل الأنبوية بل تتركه بسرعة معينة ولها المواد المتفاعلة .

والنظام المغلق أكث شيوعا فى المعامل العلمية من النظام المفتوح ، كما وإن فائدته أكثر لأغراض القياسات الدقيقة للسرعة ، وللتفسيرات النظرية التى تبنى على النتائج المستخلصة .

## سرعة التفاعل : Rate of Reaction

يتغير تركيز المواد المتفاعلة فى درجة حرارة معينة بمرور الزمن أثناء التفاعل الكيميائى وأن مقدار التغير الذى يحدث فى التركيز فى وحدة الزمن هو مقياس لسرعة التفاعل . وقد تقاس السرعة بدلالة التغير الذى يحدث فى تركيز ناتج التفاعل الكيميائى فى وحدة الزمن . وتوضع إشارة سالبة أو موجبة إلى يسار المقدار المعبر عن سرعة التفاعل للتمييز فيما إذا كانت المادة المتفاعلة هى التى تعبر عن السرعة أم أن التعبير يتم بدلالة زيادة تركيز المادة الناتجة .

ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل :  $A a + bB = gG + hH$

أى أن السرعة بالنسبة لهذا التفاعل هى :

$$\frac{1}{a} \left( -\frac{d[A]}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left( -\frac{d[B]}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left( \frac{d[G]}{dt} \right) = \frac{1}{h} \left( \frac{d[H]}{dt} \right)$$

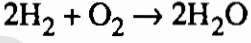
إذا يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالطرق المختلفة الآتية :

مواد متفاعلة	$\left\{ \begin{array}{l} \text{مع الزمن} \\ \text{مع الزمن} \end{array} \right.$	A	بدلالة نقص تركيز المادة	$-d [A] / dt$
		B	بدلالة نقص تركيز المادة	$-d [B] / dt$
مواد ناتجة	$\left\{ \begin{array}{l} \text{مع الزمن} \\ \text{مع الزمن} \end{array} \right.$	G	بدلالة نقص تركيز المادة	$+d [G] / dt$
		H	بدلالة نقص تركيز المادة	$+d [H] / dt$

ونظرا لإعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة . فإنه لا بد من تثبيت درجة الحرارة عند تعيين سرعة التفاعل . حيث أن معادلة سرعة التفاعل تستند على ثبوت درجة الحرارة .

ويمكن استخدام أى من التعابير الرياضية لتمثيل سرعة التفاعل السابق ، ويعبر t عن الزمن ، [ ] عن التركيز . أما استخدام المشتقة فإنه ينجم من التغيرات المستمرة التى تحدث فى التركيز مع الزمن . كما وأن استخدام التركيز ، بدلا من كمية المادة ، للتعبير عن التركيز

يجعل السرعة من الخواص التي لا تعتمد على حجم النظام المستعمل . وعندما يراد تحديد القيمة العددية لسرعة تفاعل ، يدخل عدد المولات التي تشملها معادلة التفاعل في حساب السرعة ، مثال ذلك :



ولذا فإن القيمة العددية للسرعة هي :  $1/2 d [\text{H}_2] / dt = d [\text{O}_2] / dt$

وإذا كانت  $x$  تعبر عن تركيز المتفاعل أو الناتج ، خلال الزمن  $t$  ، فإن  $dx / dt$  تعبر عن السرعة ، ويمكن استخدام متغيرات أخرى مثل الضغط أو الحجم أو زاوية الدوران بدلا من التركيز في حساب السرعة . على إعتبار أن هذه المتغيرات ترتبط مباشرة وبصورة طردية بالتركيز .

ويمكن إستخدام الرمز  $C$  للدلالة على التركيز بدلا من القوسين [ ] ، فيكون التعبير .

الرياضى عن سرعة التفاعل  $A + B = AB$  كما يلي :

$$-d[A]/dt \text{ أو } -dC_A/dt \text{ حيث } C_A \text{ هو تركيز المادة } A \text{ فى الزمن } t$$

$$-d[B]/dt \text{ أو } -dC_B/dt \text{ حيث } C_B \text{ هو تركيز المادة } B \text{ فى الزمن } t$$

$$-d[AB]/dt \text{ أو } +dC_{AB}/dt \text{ حيث } C_{AB} \text{ هو تركيز المادة } AB \text{ فى الزمن } t$$

وعند استخدام  $a$  مول فى اللتر من المادة المتفاعلة  $A$  أو  $b$  مول فى اللتر من المادة المتفاعلة  $B$  ، يتكون  $x$  مول اللتر من ناتج التفاعل  $AB$  خلال الزمن  $t$  ، ويصبح تركيز المادتين المتفاعلتين عند الزمن مساويا  $(a - x)$  ،  $(b - x)$  مول فى اللتر على التوالى .

ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة كما يلي :

$$-d(a - x) / dt \quad \text{أو} \quad -dC_A / dt \quad \text{أو} \quad -d[A] / dt$$

$$-d(b - x) dt \quad \text{أو} \quad -dC_B / dt \quad \text{أو} \quad -d[B] / dt$$

$$dx / dt \quad \text{أو} \quad +dC_{AB} \quad \text{أو} \quad +d[AB] / dt$$

## رتبة التفاعل ، Order of Reaction

تعرف رتبة التفاعل الكيميائي بأنها (مجموع الأسس التي ترفع إليها تركيزات المواد المتفاعلة في معادلة السرعة ، أو عدد جزيئات أو الذرات التي تعتمد على تراكيزها سرعة التفاعل ، أى إذا عبرنا عن سرعة تفاعل كيميائي كما يلي :  $-dC_i / dt = k C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}$  :

حيث  $C_1, C_2, C_3$  التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة ،  $-dC_i / dt$  سرعة التفاعل بدلالة تناقص تركيز إحدى المواد المتفاعلة مع الزمن وتكون رتبة التفاعل (n) كما في المعادلة :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

وغالبا ما يبقى تركيز إحدى المواد المتفاعلة ثابتا أثناء التفاعل أو يحدث عليه تغير طفيف بحيث يمكن اعتباره في حكم الثابت . يتم في مثل هذه الأحوال إدخال التراكيز الثابتة في ثابت سرعة التفاعل  $k$  ، ويقال للتفاعل عندئذ بأنه انتحل مرتبة  $n$  . ومثال ذلك تحول سكر القصب بفعل عوامل حفازة كالأحماض القوية ، حيث يعبر عن سرعة التفاعل كما يلي :

$$-d[S] / dt = k [S] [H_2O] [H^+]$$

حيث (S) تعبر عن تراكيز سكر القصب و  $[H^+]$  تركيز الحامض الذي يعمل كعامل حفاز أما  $[H_2O]$  فيعبر عن تركيز الوسط الذي يجرى فيه التفاعل . وكما هو مبين في معادل السرعة نجد التفاعل من الرتبة الثالثة . لأن حاصل جمع أسس التراكيز هو ثلاثة .

إلا أن  $[H^+]$  كعامل حفاز يبقى ثابتا ، وكذلك  $[H_2O]$  يظل ثابتا لقلته ما يعانیه من تغير نتيجة التفاعل ، ولذا فإن التفاعل منتحل الرتبة الأولى . والأسس التي يعبر بها عن الرتبة تكون عادة أعدادا صحيحة موجبة ، وقد تكون أحيانا أعدادا كسرية أو تكون أعدادا سالبة ، ويعتمد هذا على مدى تعقد التفاعل .

## جزيئية التفاعل ، Molecularity of Reaction

تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات الداخلة في الخطوة المؤدية للتفاعل أى أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئية . فالتفاعل الثنائى الجزيئية يكون عادة من الرتبة الثانية ، والتفاعل الثلاثى الجزيئية يكون من الرتبة الثالثة . ومن عكس هذه المفاهيم لا يكون فى الغالب صحيح .  
وبما أن رتبة التفاعل يمكن أن تختلف عن جزيئية فإنه يجب التمييز بينهما ، وعلى هذا فإن التفاعلات تسمى أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية ، إذا كانت عدد الجزيئات الداخلة فى التفاعل هى جزئىء واحد أو اثنين على التوالى . أما رتبة التفاعل فتطلق على العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة .

## ثابت السرعة النوعى ، Specific Rate Constant

يسمى  $k$  فى العلاقات السابقة بثابت السرعة ، أو بثابت السرعة النوعى ، وتعتمد وحداته على وحدات العلاقة التالية :  $\nu - 1$  [الزمن] .  $n - 1$  [التركيز] .

حيث [التركيز] . يعبر عن التركيز و[الزمن] عن الزمن . الوحدات التى يعبر بها عن اتركيز تكون عادة المول فى اللتر ، المول فى المتر المكعب ، أو الستنتيمتر المكعب أو عدد الجزيئات فى المتر المكعب ، أما وحدات الزمن فى الثانية والدقيقة والساعة .

وعندما يكون التفاعل من الرتبة الأولى ، فإن وحدة ثابت السرعة تعتمد عندئذ على :

$$\nu - 1 = [\text{الزمن}] = \nu - 1 . 1 - 1 [\text{التركيز}] .$$

يتضح أن وحدة  $k$  هى مقلوب وحدة الزمن ، ولا تدخل وحدة التركيز فى وحدة ثابت السرعة .

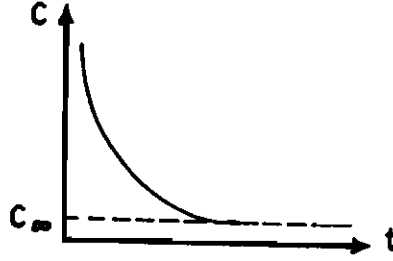
أما بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية فإن وحدة ثابت السرعة  $k$  :

$$\nu - 1 = [\text{الزمن}] = \nu - 1 [2 - 1 [\text{التركيز}]] .$$



وبذلك فإنها تعتمد على مقلوب وحدتى التركيز والزمن .

وتتغير سرعة التفاعل عادة مع الزمن ، وعند تغيير السرعة فى زمن معين فإنه يفضل الاستعانة بالعلاقات البيانية التى تربط بين تركيز المادة المتفاعلة بالزمن كما بالشكل (١) .



شكل (١) : تغير تركيز مادة متفاعلة

يلاحظ فى الشكل أن التركيز الإبتدائى عند الزمن عند الصفر هو  $C_0$  ويقل التركيز تدريجيا مع الزمن مقتربا من قيمة متوازية قريبة من الصفر نرسم لها بـ  $C_∞$  . ونحصل على السرعة أى الزمن من إيجاد ميل المنحنى بالشكل (١) .

وللتعبير عن سرعة التفاعل الكيمىائى باستخدام علاقة رياضية فإننا نستخدم الصيغة المبسطة التالية:

$$-dc / dt = kC^n \dots\dots\dots (1)$$

حيث  $C$  هو تركيز المادة المتفاعلة ، و  $n$  رتبة التفاعل . وعند إيجاد قيمة ثابت السرعة يؤخذ تكامل المعادلة (١) باعتباره  $C_0$  هو التركيز عند الزمن صفر ، و  $C$  التركيز بعد مرور  $t$  من الزمن على حدوث التفاعل :

$$-dc / C = Kdt \dots\dots\dots (2)$$

$$- \int_{C_0}^C dc / C = K \int_{t_0}^t dt \dots\dots\dots (3)$$

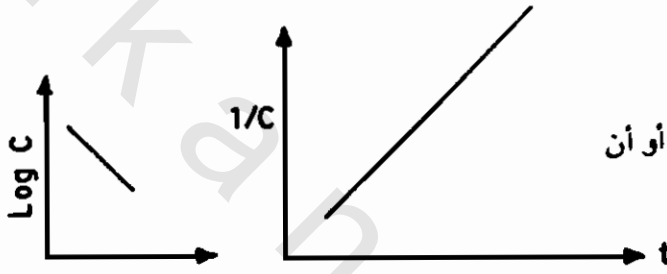
أما بالنسبة لتفاعل الرتبة الأولى ، تكون  $n = 1$  فتصبح المعادلة (٢) كما يلي :

وعند رسم العلاقة بين  $\log C$  مقابل الزمن كما في شكل (٢) نجد أن ميل المستقيم الناتج يساوى  $k / 2.303$  - ومنه يمكن حساب قيمة ثابت السرعة النوعي .

أما بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية ، تكون  $n = 2$  وتكامل المعادلة (٢) يؤدي إلى :

$$1 / C - 1 / C_0 = k t \dots\dots\dots (7)$$

$$\ln (C_0 / C) = kt \dots\dots\dots (4)$$



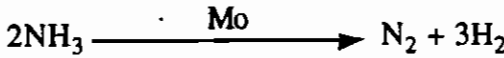
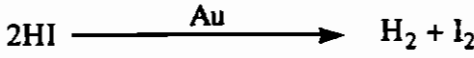
شكل (٢)

شكل (٣)

والعلاقة الناتجة من رسم قيم  $1 / C$  مقابل الزمن كما في شكل (٣) لابد أن تكون خطية في تفاعل الرتبة الثانية ، ويكون ميل الخط المستقيم مساويا  $k$  ويمكن حساب قيم متعددة لثابت السرعة  $k$  . عند التعويض في المعادلة (7) بقيم  $C$  وقيم  $t$  المقابلة لها . وعند ذلك لابد أن تكون قيم  $k$  المحسوبة متشابهة أو متقاربة إلى حد كبير .

### تفاعلات الرتبة صفر، Zero - Order Reaction

هي التفاعلات التي لا تعتمد فيها السرعة على تركيز المواد المتفاعلة ، ومن أمثلتها تحلل يوديد الهيدروجين على سطح من الذهب وتنحل الأمونيا على سطح من الموليبدونيوم كما يلي :



وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح العامل الحافز الذي يحدث عليه التفاعل يتغطى تماما بالجزيئات المتفاعلة ، وعلى هذا فإن الزيادة في ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح أى أن ، تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر ، وبالنسبة لمادة متفاعلة A تكون معادلة التفاعل :

$$-dC_A / dt = kC_{A0} = k$$

وتفاعلات الرتبة صفر يلاحظ أن تركيز المادة المتفاعلة ثابتة بينما يزداد تركيز المادة الناتجة ويعبر عن سرعة الناتج كما يلي :

$$dx / dt = k$$

### تفاعلات الرتبة الأولى ، First - Order Reactions

نفرض أن التفاعل هو :  $A \rightarrow B$  ، وتتناسب سرعة التفاعل  $dx / dt$  مع تركيز المادة المتفاعلة A ، والذي يبلغ  $(a - x)$  فى الزمن t ، على اعتبار  $a =$  التركيز المبدئى للمادة المتفاعلة وقبل بدء التفاعل واستخدام المعادلة :

$$dx / dt = K (a - x)^n \dots\dots\dots (1)$$

بالنسبة لتفاعل الرتبة الأولى نحصل على :

$$dx / dt = k (a - x) \dots\dots\dots (2)$$

وينتج من تكامل هذه المعادلة :

$$k = \frac{1}{t} \text{Ln} \frac{a}{a - x} \dots\dots\dots (3)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \text{Log} \frac{a}{a-x} \quad \dots\dots\dots (4)$$

وعند إستخدام  $C_0$  بدلاً من  $a$  و  $C$  بدلاً من  $(a-x)$  تكون معادلة :

$$k = \frac{2.303}{t} \text{Log} \frac{C_0}{C} \quad \dots\dots\dots (5)$$

وبإستخدام التركيز  $(a-x_1)$  فى الزمن  $t_1$  و  $(a-x_2)$  فى الزمن  $t_2$  تتحول المعادلة إلى :

$$k = \frac{2.303}{t_1 - t_2} \text{Log} \frac{a-x_1}{a-x_2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

وبفرض أن  $t_{1/2}$  تعبر عن الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة ، أى عندما يختزل التركيز إلى النصف

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \text{Log} \frac{a}{a/2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \text{Log} 2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \dots\dots\dots (9)$$

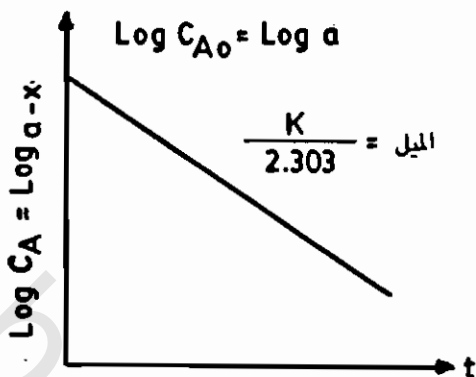
، فإن المقدار  $(a-x)$  فى الزمن  $t_{1/2}$  يساوى  $a/2$  وتتحول معادلة الرتبة الأولى إلى :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \dots\dots\dots (10)$$

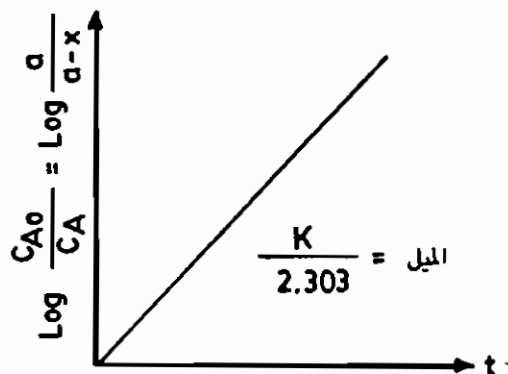
يسمى المقدار  $t_{1/2}$  بعمر النصف ، وهو الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة ، أو الزمن اللازم لاختزال تركيز المادة المتفاعلة إلى النصف ، ويلاحظ من المعادلة الأخيرة أنه فى حالة تفاعلات الرتبة الأولى فإن عمر النصف لا يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة .

ويستدل على كون تفاعل ما من الرتبة الأولى بالوسائل الآتية :

(أ) ثبوت قيم  $k$  عند تعويض قيم مختلفة للتركيز  $(a-x)$  وما يقابلها من الزمن فى المعادلة رقم (4) . شكل (4) ، (5) .



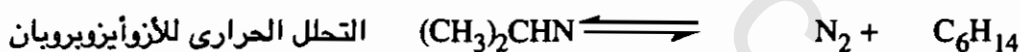
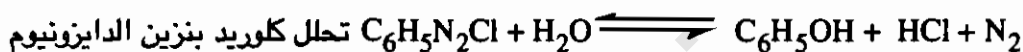
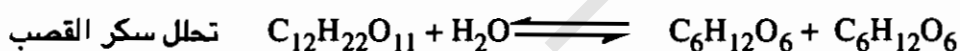
شكل (٥)



شكل (٤)

- (ب) تكون علاقة قيم  $t$  بالقيم المختلفة  $\text{Log } a / a - x$  أو  $\text{Log } (a - x)$  خطية وتساعد هذه العلاقة الخطية في الحصول على قيمة ثابت السرعة النوعي  $k$  وذلك من ميل المستقيم الناتج .
- (ج) يكون عمر النصف للتفاعل ( $t_{1/2}$ ) مقدار ثابتا بغض النظر عن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة .

أمثلة تفاعلات الرتبة الأولى :



### تفاعلات الرتبة الثانية ، Second - Order Reaction

نفرض أن التفاعل  $A + B = AB$  وأن تركيز المادة المتفاعلة  $A$  هو  $a$  و  $b$  بالنسبة للمادة  $B$  ، فإننا نعبر عن مقدار التفاعل في  $t$  من الزمن باعتبار المقدار  $x$  وهو يعبر عن مقدار ناتج التفاعل  $.AB$

$$A + b = AB$$

أى أن :

$$(a - x) (b - x) = x$$

الحالة الأولى : عندما تكون  $a = b$  ، يكون  $(a - x) = (b - x)$

$$dx / dt = k (a - x)^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - X)^2} = k \int_0^t dt \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = x / a (a - x) \dots\dots\dots (3)$$

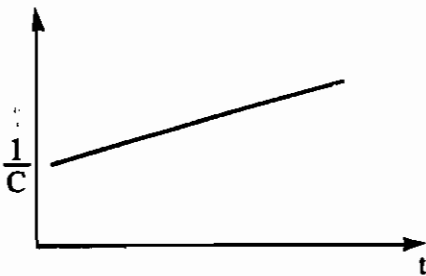
وتكون علاقة قيم  $x / (a - x)$  بالزمن  $t$  خطية كما فى الشكل (٦) ، (٧) وأن ميل المستقيم الناتج يساوى  $a k$  ومنه يمكن الحصول على قيمة ثابت السرعة النوعى  $k$  .

ويمكن حساب عمر النصف  $t_{1/2}$  عن التعويض عن المقدار  $(a - x)$  فى المعادلة (٣) بـ  $a / 2$

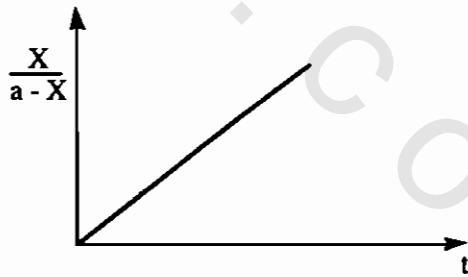
$$t_{1/2} = 1 / ka$$

$$t_{1/2}^a = 1 / k = \text{ثابت}$$

ويلاحظ أن عمر النصف  $t_{1/2}$  بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية يعتمد على قيمة  $k$  بالإضافة إلى التركيز الابتدائى  $a$  :

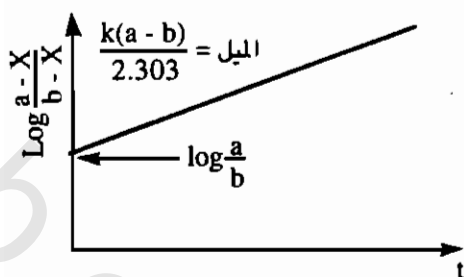


شكل (٧)

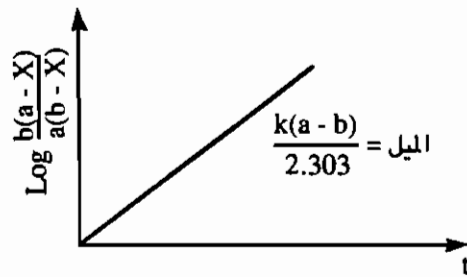


شكل (٦)

والشكل (٨) ، (٩) يعبر عن تطبيق معادلة الرتبة الثانية ، وعند رسم  $\log \frac{a-x}{b-x}$  مقابل  $t$  يصبح ميل المستقيم الناتج مساويا  $k(a-b)/2.303$  .

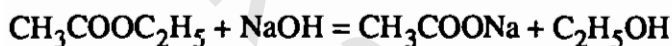


شكل (٩)



شكل (٨)

ومن الأمثلة على تفاعلات الرتبة الثانية عملية التصبن لخلات الإيثيل .



حيث تتوقف سرعة التفاعل على تركيز كل من خلات الإيثيل وهيدروكسيد الصوديوم .

### تفاعلات الرتبة الثالثة ، Third - Order Reaction

ومثال ذلك التفاعل :  $A + B + C = D$  ويفرض أن التراكيز الابتدائية  $a, b, c$  مول في اللتر

للمواد المتفاعلة ، وأن  $x$  مول في اللتر يعبر عن تركيز ناتج التفاعل في الزمن  $t$  .

الحالة الأولى : عندما تكون  $a \neq b \neq c$

$$dX / dt = k (a - X) (b - X) (c - X) \dots\dots\dots (1)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^X \frac{dX}{(a - X) (b - X) (c - X)} \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = \frac{1}{(a-b)(a-c)} \text{Ln} \frac{a}{a-X} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \text{Ln} \frac{b}{b-X} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \text{Ln} \frac{c}{c-X} \dots\dots\dots (3)$$

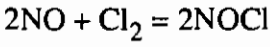
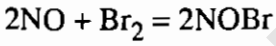
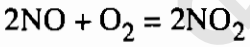
الحالة الثانية: عندما تكون  $a \neq b = c$

$$dX / dt = (a - X) (b - X)^2 \dots\dots\dots (2)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^X \frac{dX}{(a - X) (b - X)^2} \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = \frac{1}{(2b - X)} \left[ \frac{(2b - a)2X}{a(a - X)} + \ln \frac{b(a - 2X)}{a(b - X)} \right] \dots\dots\dots (2)$$

والتفاعلات التي تخضع لهذه المعادلة كثيرة منها :



الحالة الثالثة: عندما تكون  $a = b = c$

$$dx / dt = k (a - x)^3 \dots\dots\dots (1)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^X \frac{dX}{(a - X)^3} \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = \left[ \frac{1}{a(a - X)^2} - \frac{1}{2a^2} \right] \dots\dots\dots (3)$$

وتكون فترة عمر النصف بالنسبة لهذه الحالة  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2ka^2}$

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

ويلاحظ أن عمر النصف يعتمد على ثابت السرعة k وعلى مربع التركيز الابتدائي .



طرق إيجاد رتبة التفاعل :

(١) طريقة المحاولة :

(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 جدا عند التعويض في معادلة الرتبة الأولى ، فإنه يستدل بأن التفاعل من الرتبة الأولى .

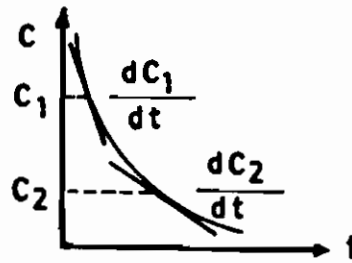
أما إذا كانت قيم  $k$  مختلفة فنحاول التعويض في معادلة الرتبة الثانية . ويستدل من ثبوت قيم  $k$  على أن التفاعل من الرتبة الثانية ، وهكذا للرتبة الثالثة .

(ب) يمكن الإستدلال على رتبة التفاعل من العلاقة البيانية بين  $\text{Log } C$  أو  $\text{Log } (a - x)$  مقابل الزمن  $t$  حيث تكون خطية في حالة تفاعل الرتبة الأولى .

وعند رسم العلاقة بين  $x / (a - x)$  مقابل الزمن  $t$  فإن كانت خطية .. تدل على أن التفاعل من الرتبة الثانية .

(٢) الطريقة التفاضلية :

من شكل (١٠) نجد أن الميل في النقطة الأولى المقابل للتركيز  $C_1$  هو  $-dc_1 / dt$  والميل في النقطة الثانية المقابل للتركيز  $C_2$  هو  $-dc_2 / dt$  .



شكل (١٠)

وبفرض أن رتبة التفاعل هي  $n$  فالعلاقة التي تربط بين الميل (سرعة التفاعل) والتركيز عند ذلك الميل هي :

$$-dc_1 / dt = kC_1^n \dots\dots\dots (a)$$

$$-dc_2 / dt = kC_2^n \dots\dots\dots (b)$$

ويقسمة المعادلتين نحصل على :

$$\frac{(-dc_1 / dt)}{(-dc_2 / dt)} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n \dots\dots\dots (1)$$

ومن هذه المعادلة نحصل على  $n$  بعد إدخال قيمتي كل من الميل والتركيز فيها .

### (٢) طريقة التكامل :

إذا كانت سرعة التفاعل تعتمد على تركيزات المواد المتفاعلة كما في المعادلة العامة :

$$\text{السرعة} = kC_A^x \cdot C_B^y \cdot C_C^z$$

فإنه من الممكن إجراء التكامل لهذه المعادلة والحصول على إحدى المعادلات الحركية المذكورة سابقا وذلك حسب نوع التفاعل ، ونقارن هذه المعادلة التكاملية مع النتائج لتحديد أى من هذه المعادلات تنطبق تماما مع النتائج العملية . ويتم ذلك بإحدى الطريقتين الآتيتين :

#### (أ) الطريقة العددية : نعوض النتائج العملية للتركيز مع الزمن في المعادلات التكاملية

للتفاعلات من الرتب المختلفة وذلك للحصول على ثابت السرعة ، والمعادلة التي تعطى قيم ثابتة لهذا الثابت على مدى فترة زمنية معينة تكون هي معادلة الحركة لهذا التفاعل وتمثل رتبته الحقيقية .

#### (ب) الطريقة البيانية : تتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين التركيز والزمن بيانيا ، فإذا

رسم لوغاريتم التركيز مع الزمن وأعطى خطأ مستقيماً فإن التفاعل يعتبر من الرتبة الأولى

وبالمثل للتفاعلات التي تتضمن نفس التركيز الأولى من المواد المتفاعلة فإن الحصول على خط مستقيم يرسم التركيز<sup>-1</sup> والتركيز<sup>-2</sup> مع الزمن يعنى أن التفاعل ثنائي الرتبة أو ثلاثي الرتبة على التوالي .

(٤) طريقة فترة عمر النصف :

مما سبق معرفته من التغيرات المختلفة لقيمة  $t_{1/2}$  ، إذا كانت هذه القيمة تتناسب طرديا مع التركيز الأولى فإن التفاعل من الرتبة صفر ، وإذا كانت لا تعتمد على التركيز الأولى فإن التفاعل يكون من الرتبة الأولى . أما إذا كانت تتناسب عكسيا مع التركيز الأولي عكسيا مع مربع التركيز الأولى يكون ثنائي أو ثلاثي الرتبة أى :

رتبة التفاعل	0	1	2	3
فترة عمر النصف $t_{1/2}$	$a/2k$	$0.69/k$	$1/ka$	$3/2ka^2$

وعلى هذا فإنه من الممكن كتابة المعادلة كما يلي :

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

فإذا كان التركيز الأول في تجربتين مختلفتين هو  $a_1$  ،  $a_2$  والفترات المقابلة لعمر النصف هي

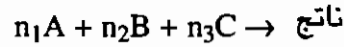
$t_{1/2}$  ،  $t'_{1/2}$  فإنه يمكن كتابة :

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\text{Log } t_{1/2} - \text{Log } t'_{1/2}}{\text{Log } a_1 - \text{Log } a_2}$$

(5) طريقة العزل :

إذا 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 في التفاعل التالي :



تكون معادلة السرعة كالتالي :

$$dX / dt = kC_B^{n_1} C_B^{n_2} C_C^{n_3}$$

إذا ثبت تركيز مادتين C, B بإستعمال زيادة كبيرة منهما فإن كل من  $C_B^{n_2}$  .  $C_C^{n_3}$  تظل ثابتة طول التفاعل وبالتالي تندمج في ثابت السرعة لتعطي ثابتا جديد  $k'$  :

$$k' = kC_B^{n_2} C_C^{n_3}$$

$$dX / dt = k' = kC_A^{n_1}$$

أى أن

وبمعنى هذا أن العملية من الرتبة  $n_1$  . ويمكن تعيين قيمة  $n_1$  بإحدى الطرق السابقة .

ويتكرر هذه الطريقة يمكن الحصول على قيمة كل من الرتب  $n_2, n_3$  وتكون الرتبة الكلية للتفاعل كالتالي :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

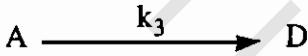
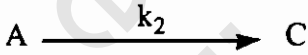
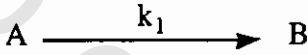
التفاعلات المعقدة ، Complex Reactins

إن أغلب التفاعلات التي نراها لا تتم في مرحلة واحدة ، ولكن لها ميكانيكية تتضمن عدة عمليات أولية تسمى خطوات التفاعل . ويطلق على هذه التفاعلات إنها معقدة . إذا اشتملت

ميكانيكية تفاعل على تفاعلين يجريان على إنفراد أو بالمشاركة ، فرن التفاعل الناتج يسمى بتفاعلات متوازية أو تفاعلات جانبية ، وإذا اشتمل على سلسلة من الخطوات فإن التفاعل يسمى بتفاعلات متعاقبة كما يلي :

### (١) التفاعلات المتوازية ، Parallel Reactions

نفرض أن :



وبفرض أن  $A_0$  يز المبدئي للمادة المتفاعلة .

$$-dA / dX = k_1 A + k_2 A + k_3 A$$

$$-dA / dX = (k_1 + k_2 + k_3) A = kA$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3$$

$$\ln (A_0 / A) = kt$$

$$A = A_0 e^{-kt}$$

حيث أن :

وأن

أو أن

$$dB / dx = k_1 A = k_1 A_0 e^{-kt}$$

$$[B] = \frac{-K_1 A_0}{k} e^{-kt} + \text{ثابت}$$

وبإجراء تكامل بين  $A$  ،  $A_0$  عند  $t = 0$  نحصل على :

$$[B] = [B]_0 + (k_1 A_0 / k) (1 - e^{-kt})$$

$$[C] = [C]_0 + (k_2 A_0 / k) (1 - e^{-kt})$$

$$[D] = [D]_0 + (k_3 A_0 / k) (1 - e^{-kt})$$

وكذلك

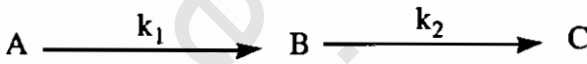
فإذا كانت  $[D]_0 = [B]_0 = [C]_0 = 0$  صفر فالمعادلات تصبح كالآتي :

$$[C][B] = \frac{k_2}{k_1} \quad , \quad [D][B] = \frac{k_3}{k_1}$$

$$[B] : [C] : [D] = k_1 : k_2 : k_3 \quad \text{أو أن}$$

### (٢) التفاعلات المتتالية ، Consecutive Reactions

وفيها تفاعلات الرتبة الأولى مثل :



ومنها تفاعلات : التحلل المائي - سلاسل النشاط الإشعاعي - تفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع كبريتات المنجنيز وحامض الأكساليك .

أى أن :

$$-dA / dt = -k_1A \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$dB / dt = k_1A - k_2B \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$dC / dt = k_2B \quad \dots\dots\dots (3)$$

ومن حل المعادلة (١) نحصل على :

$$A = A_0 e^{-k_1 t} \quad \dots\dots\dots (4)$$

وبالتعويض بهذه العلاقة في المعادلة (٢) نجد أن :

$$dB / dt = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B$$

ويتكامل هذه المعادلات وعلى فرض أن  $B_0 = 0$  صفر نجد أن :

$$B = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ويجمع المعادلات (١) ، (٢) ، (٣) ينتج أن :

$$(dA / dt) + (dB / dt) + dC / dt = 0$$

وبفرض أن التفاعل يبدأ فقط بـ  $A_0$  فإن :

$$A + B + C = A_0$$

$$C = A_0 - A - B \dots\dots\dots (6)$$

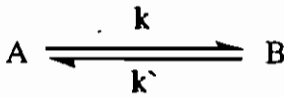
وبالتعويض عن قيمة A من العلاقة (٤) وعن B من العلاقة (٥) في العلاقة (٦) نجد أن

$$C = A_0 \left[ 1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \dots\dots\dots (7)$$

### Opposing Reactions ، التفاعلات العكسية ،

التفاعلات العكسية من الرتبة الأولى ،

نفرض أن



$$-dA / dt = kA - k'B \dots\dots\dots (1)$$

فإذا احتوى التفاعل في البداية على A فقط فإن :

$$A_0 - A = B \dots\dots\dots (2)$$

وبالتعويض في العلاقة (1) نحصل على :

$$-dA / dt = (k + k') A - k' A_0 \dots\dots\dots (3)$$

ويتكامل المعادلة السابقة نجد أن :

$$\ln \frac{kA_0}{(k + k')A + k'A_0} = (k + k')t \quad \dots\dots\dots (4)$$

وعند حدوث الإتزان نجد أن  $dA / dt = 0$  ويكون :

$$kA_e = k'B_e = k'(A_0 - A)$$

ويفرض أن (e) على يمين التركيز A أو B يدل على التركيز عند الإتزان . وبإعادة ترتيب

العلاقة (٥) نحصل على :

$$A_e = \frac{k'}{k + k'} A_0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

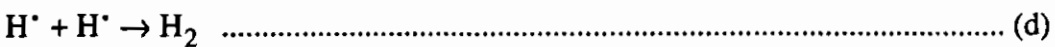
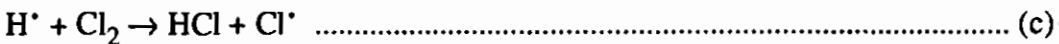
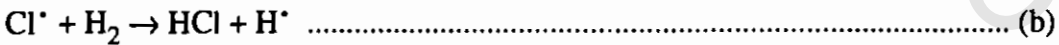
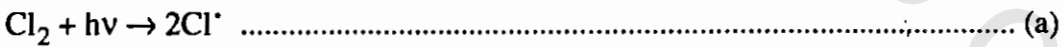
وبالتعويض عن قيمة  $A_e$  فى المعادلة (٤) نحصل على :

$$\ln \left( \frac{A_0 - A_e}{A - A_e} \right) = (k + k')t$$

وهذه المعادلة تشبه معادلة الرتبة الأولى على أساس أن  $k + k'$  تساوى ثابت السرعة .

#### (٤) التفاعلات المتسلسلة ، Chain Reaction

تتميز التفاعلات المتسلسلة بأن تنشيط أى جسيم لا يؤدي فقط إلى إشتراك هذا الجسيم فى التفاعل ولكن يؤدي إلى إشتراك جسيمات أخرى كثيرة فى التفاعل . وفى هذه التفاعلات تتفاعل الجزيئات الإبتدائية مع الجسيمات المنشطة ، لكى تعطى خلال سلسلة من الخطوات المتوسطة النواتج النهائية وبعض الجسيمات المنشطة . ومثال ذلك :







وتتميز فيه الخطوات التالية :

- ١ - **الشروع** : وتتمثل بالخطوة (a) .
- ٢ - **الانتشار** : وتتمثل بالخطوة (b), (c) .
- ٣ - **الإنهاء** : وتتمثل بالخطوة (d), (e) .

وهناك عدة طرق لخلق السلسلة أو الشروع فيها :

- ١ - الطاقة الحرارية .
- ٢ - الطاقة الضوئية الكيميائية : وجد أن التفاعل الضوئي الكيميائي بين الهيدروجين والكلور . أن كل كم من الطاقة الممتصة لا يؤدي إلى تفاعل جزئ واحد فقط بل عدة جزيئات منها .
- ٣ - إدخال أبخرة فلزية .
- ٤ - تكوين الشقوق الحرة .

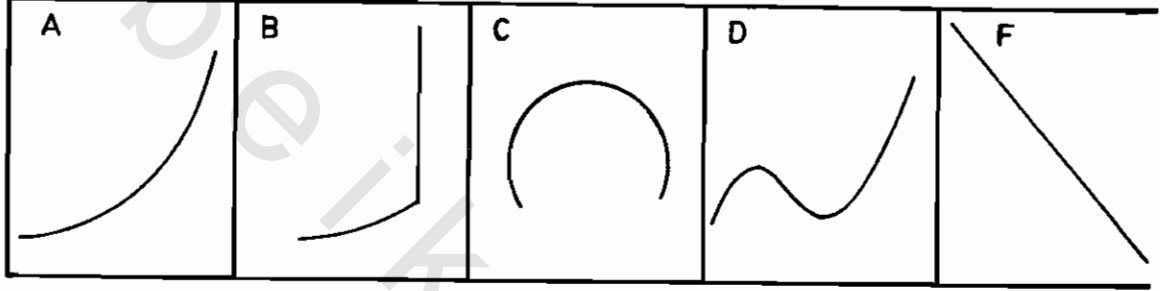
ويمكن إنهاء السلاسل : إذا أوقفت أو كسرت إحدى الحلقات ، أو إذا استهلكت الجسيمات وذلك بإحدى الطرق :

- ١ - تأثير الجدار : للذرات أو الشقوق الحرة قابلية كبيرة للإتحاد مع بعضها البعض عند الجدار ويمثل هذا بخطوات الإنهاء .
- ٢ - وجود الموانع : إذ يمكن إنهاء السلاسل بوجود بعض المواد الصلبة الخاملة كإيقاف الزجاج أو ذرات التراب مثلا ، وتعتبر هذه الظاهرة دليل قوى على حدوث التفاعل المتسلسل .

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ،

The effect of temperature on the reaction rate

وجد عمليا أن الزيادة في درجة الحرارة غالبا تزيد من سرعة التفاعل دون تغيير في رتبة التفاعل .



شكل (١١)

والشكل (١١) يوضح التأثيرات المختلفة لدرجة الحرارة على سرعة التفاعل ، ويمكن تفسير هذه الأشكال كما يلي :

A - وهذا الشكل هو الشائع ، وتسمى هذه العلاقة بمعادلة أرهينوس حيث أنه بزيادة درجة حرارة تفاعل كيميائي بمقدار ١٠ درجات مئوية تؤدي إلى زيادة في سرعة التفاعل إلى الضعف أو إلى ثلاثة أمثال ما كانت عليها .

B - وهذا الشكل خاص بتفاعلات الانفجار . ونرى أن الزيادة العمودية في سرعة التفاعل تكون نتيجة لحدوث الانفجار في درجة الحرق . وهذه الحالة عكس أرهينوس .

C - في هذا الشكل خاص بتفاعلات الهدرجة الحفزية وكذلك في تفاعلات الإنزيمات .

D - وهذا الشكل خاص بتفاعلات أكسدة الكربون الخاصة .

F - وهذا الشكل يكون في تفاعل أكسيد النترريك مع الأكسجين وأيضاً عكس أرهينوس .  
ولقد وجد أن علاقة لوغاريتم ثابت سرعة التفاعل  $\text{Log } k$  مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة  $1/T$   
علاقة خطية ، وأن للمستقيم الناتج ميل سالب . والعلاقة البيانية هذا تكافئ معادلة أرهينوس  
التالية :

$$d \text{Ln}k / dt = E_a / RT^2 \dots\dots\dots (1)$$

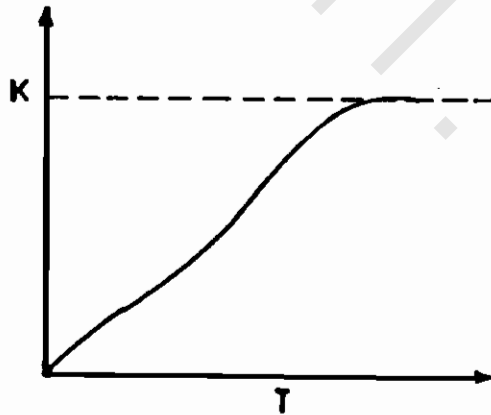
حيث  $E_a$  هي طاقة تنشيط أرهينوس . ويفرض أن تكون ثابتة ولا تتأثر بالتغير في درجة  
الحرارة . ويتكامل المعادلة نحصل على :

$$\text{Ln}k = -E_a / RT + \text{ثابت} \dots\dots\dots (2)$$

أو أن :

$$k = Z e^{-E_a / RT} \dots\dots\dots (3)$$

وعند رسم العلاقة بين قيم ثابت السرعة  $k$  مع درجة الحرارة نجد أن قيم  $k$  تزداد تدريجياً  
ثم زيادة كبيرة ثم تبدأ الزيادة في النقصان حتى تقترب قيم  $k$  من الخط المنقط الأفقي شكل  
(١٢) .



شكل (١٢)

ونجد أن العامل Z يعتمد هو الآخر على درجة الحرارة ، ولذا فإن من الأنسب كتابة المعادلة كما يلي:

$$k = A T^n e^{-E_a / RT} \dots\dots\dots (4)$$

وأن :

$$\text{Ln}k = -E / RT + n \text{Ln}T + \text{Ln}A \dots\dots\dots (5)$$

حيث A ثابت ، والقوة n تكتسب قيما مختلفة حسب نوع التفاعل .

ويمكن إيجاد العلاقة بين E, E<sub>a</sub> وذلك بتفاضل المعادلة (٥) بالنسبة إلى درجة الحرارة T على فرض أن E مقدار ثابتا ، ومن ثم ربط العلاقة الناتجة بتلك الموجودة في المعادلة (١) حيث نحصل على :

$$E / RT^2 + n / T = E_a / RT^2 \dots\dots\dots (6)$$

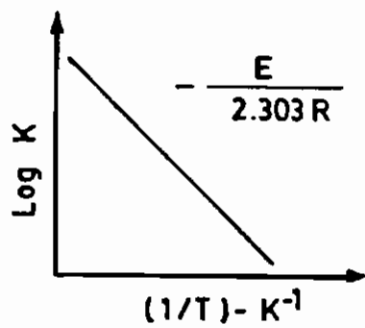
وبذا يكون :

$$E = E_a - nRT \dots\dots\dots (7)$$

فالفرق بين E و E<sub>a</sub> هو المقدار nRT .

وعند تطبيق المعادلة (٥) على تفاعل ما عندما تكون n = صفر ، فإن العلاقة بين قيم Log k مع 1 / T تكون عادة خط مستقيم ويمكن من هذه العلاقة الحصول على قيمة كل من طاقة التنشيط E والثابت A والذي يسمى بالعامل السابق للمقدار الأس شكل (١٣) .

كما يلاحظ مثل هذا السلوك مع التفاعل الذي يتم في الحالة المتجانسة والغير متجانسة في وقت واحد . والتفاعل المتجانس يتم بطاقة تنشيط عالية ، وهي عادة تتم في درجات حرارة عالية ، أما التفاعل غير المتجانس فإنه يتم بطاقة تنشيط صغيرة ، ويتم عند درجات حرارة منخفضة .



شكل (١٢)

### أمثلة محلولة

مثال (١) :

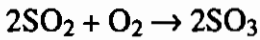
خلط لتر من محلول الجلوكوز مع لترين من الكحول الإيثيلي . فإذا كان تركيز كل منهما قبل الخلط يساوي 0.6 مول / لتر . أحسب التركيزات بعد الخلط .

الحل

حجم المخلوط الناتج = 1 + 2 = 3 لتر . هذا المخلوط الناتج يحتوى على 0.6 مول من الجلوكوز و (2 x 0.6) = 1.2 مول من الكحول . ومن ثم فإنه تركيز الجلوكوز بعد الخلط =  $\frac{0.6}{3} = 0.2$  مول / لتر ويصبح تركيز الكحول بعد الخلط =  $\frac{1.2}{3} = 0.4$  مول / لتر .

مثال (٢) :

وضع كيف تتغير سرعة تفاعل ثانى أكسيد الكبريت مع الأوكسجين طبقا للمعادلة



إذا نقص حجم المخلوط الغازى إلى الثلث عند ثبوت درجة حرارة التفاعل .

الحل

نفرض أن تركيز ثانى أكسيد الكبريت والأوكسجين قبل تغيير الحجم هي :

$$[\text{O}_2] = b \text{ لتر / مول} \quad [\text{SO}_2] = a \text{ لتر / مول}$$

وطبقا لقانون فعل الكتلة فإن سرعة التفاعل  $V_1$  تعين من المعادلة :

$$V_1 = k [\text{SO}_2]^2 \quad [\text{O}_2] = k a^2 b.$$

بعد إنقاص الحجم إلى الثلث فإن ذلك يؤدي إلى زيادة تركيز كل من ثانى أكسيد الكبريت

والأكسجين بحيث يصبح

$$[\text{SO}_2] = 3a \text{ مول / لتر}$$

$$[\text{O}_2] = 3b \text{ مول / لتر}$$

وتكون سرعة التفاعل الكيميائي  $V_2$  عند ذلك

$$V_2 = k (3a)^2$$

$$3b = 27k a^2$$

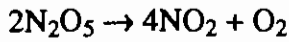
$$\frac{V_2}{V_1} = 27$$

وهكذا فإن

إى أن إنقاص حجم المخلوط إلى الثلث يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل 27 مرة .

مثال (٣) :

عند تحلل خامس أكسيد النيتروجين المذاب فى رابع كلوريد الكربون وجد أن التفاعل من الرتبة الأولى وكان التفاعل كما يلى :



وكان التركيز المبدئى يساوى 1 مول عند 45° م . وبعد مرور ثلاث ساعات قل تركيز  $\text{N}_2\text{O}_5$  بمقدار  $1.21 \times 10^{-3}$  مول . ما هى فترة نصف العمر لتحلل  $\text{N}_2\text{O}_5$  عند 45° م .

الحل

لحساب  $t_{1/2}$  نوجد أولاً قيمة  $k$  من تطبيق المعادلة الآتية :

$$\ln\left(\frac{1 \text{ مول}}{1.21 \times 10^{-3}}\right) = k (3) \left(\frac{3600\text{s}}{1 \text{ h}}\right)$$

$$\ln(826) = (1.08 \times 10^4 \text{s})k$$

$$k = 6.22 \times 10^4 \text{ S}^{-1}$$

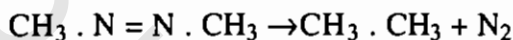
وبذلك يمكن إيجاد قيمة  $t_{1/2}$  كما يلى :

$$\frac{t_{1/2}}{2} = \frac{0.693}{6.22 \times 10^4} = 1.11 \times 10^3 \text{ S}$$

$$= 18.5 \text{ min}$$

مثال (٤):

عند درجة حرارة 298°م يتحلل الآزو إيثان تبعا للمعادلة :



فإذا كان التفاعل من الرتبة الأولى وثابت السرعة =  $2.5 \times 10^{-4}$  . إحسب بداية التفاعل .  
إذا كان الضغط الابتدائي للآزو إيثان يساوى 200 مم زئبق .

الحل

يمكن التعويض عن التركيز بدلالة الضغط الجزئى للمواد الغازية المتفاعلة فتصبح المعادلة الحركية لتفاعلات الرتبة الأولى وهى :

$$(1) \quad 2.303 \text{ Log } \frac{C^0}{C} = kt \dots$$

بالصورة الآتية :

$$(2) \quad 2.303 \text{ Log } \frac{P^0}{P} = kt$$

حيث  $P^0$  هو الضغط الابتدائى للمواد المتفاعلة و  $P$  هو الضغط الجزئى لها بعد مرور فترة زمنية  $t$  من بداية التفاعل . وبالتعويض فى معادلة (٢) نجد:

$$2.303 \text{ Log } \frac{100}{P} = 2.5 \times 10^{-4} \times 30 \times 60$$

$$P = 128 \text{ mm Hg}$$

ومنها نجد أن :

أى أن ضغط الآزوإيثان بعد مرور 30 دقيقة من بداية التفاعل يقل عن 200 مم زئبق إلى



128 مم / زذبق . وحيث أن تحلل جزييد من الأزوإيثان ينتج عنه تكوين جزئى من الإيثان والآخر من النيتروجين ، فرن هذا يعنى أن الضغط الجزئى لكل منهما بعد مرور 30 دقيقة من بداية التفاعل يساوى (128 - 200) X 72 مم / زذبق ، ويصبح الضغط الكلى للمخلوط يساوى  $128 + 72 + 72 = 272$  مم زذبق .

مثال (5) :

إثبت أن الفترة الزمنية لإتمام % 99.9 من تفاعل من الرتبة الأولى يساوى عشرة أضعاف فترة نصف العمر للتفاعل .

الحل

بالتعويض فى المعادلة الحركية لتفاعلات الرتبة الأولى :

$$(1) \quad 2.303 \text{ Log } \frac{1}{1-X} = kt$$

يمكن إيجاد الفترة الزمنية اللازمة لإتمام % 99.9 من التفاعل :

$$2.303 \text{ Log } \frac{1}{1-0.999} = kt$$

$$t = \frac{2.303 \text{ Log } 10^3}{k} = \frac{6.909}{k}$$

وحيث أن فترة نصف العمر لتفاعل الرتبة الأولى  $t_{1/2}$  يمكن إيجادها من المعادلة :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$$

$$10 = \frac{6.909}{0.69} = \frac{t}{t_{1/2}}$$

فإن النسبة بين

أى أن الفترة الزمنية لإتمام % 99.9 من التفاعل تساوى عشرة أضعاف فترة نصف العمر للتفاعل .

### الأسئلة

١ - أكتب مذكرات عن :

أ - سرعة التفاعل

ب - رتبة التفاعل .

ج - جزيئية التفاعل .

٢ - اشرح معنى تفاعلات الرتبة صفر وبين أمثلة عليها ؟

٣ - أثبتت أن معادلة تفاعلات الرتبة الأولى لإيجاد ثابت السرعة هي :

$$k = \frac{2.303}{t} \text{Log} \frac{C_0}{C}$$

٤ - بين كيف يمكن الإستدلال على تفاعلات الرتبة الأولى ؟

٥ - بين كيف يمكن إيجاد ثابت السرعة في حالة تفاعلات الرتبة الثانية عندما تكون  $a = b$  ؟

٦ - إستنتج المعادلة الحركية لتفاعلات الرتبة الثالثة عندما يكون  $a = b = c$  ؟

٧ - اشرح كل من طريقة المحاولة والطريقة التفاضلية لإيجاد رتبة التفاعل ؟

٨ - تكلم بالتفضيل عن طريقة التكامل وطريقة نصف العمر لإيجاد رتبة التفاعل ؟

٩ - اشرح طريقة العزل لإيجاد رتبة التفاعل ؟

١٠ - تكلم عن :

ب - التفاعلات المتتالية .

أ - التفاعلات المتوازية .

د - التفاعلات المتسلسلة .

ج - التفاعلات العكسية .

١١ - اشرح تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ومعادلة أرهينوس لإيجاد طاقة

التنشيط ؟