وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جـــــــــامعة تكريـــــــت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية الحركية

المرحلة الثالثة

المحاضرة (5)

أ.م.د. عطاالله برجس دخيل

Atallah.b@tu.edu.com

2024

علاقة عمر النصف بالتراكيز وثابت السرعة

نستنتج من خلال ايجاد عمر النصف لمراتب التفاعل مايلي :

١- التشابه (في جميع الرتب عمر النصف يتناسب عكسيا مع ثابت سرعة التفاعل).

٢- الاختلاف

أ - (نلاحظ عدم اعتماد عمر النصف التفاعل الرتبة الاولى على تركيز المواد المتفاعلة)

وهذا يعني في تفاعلات الرتبة الاولى وعند دراسة حركيات هذا التفاعل ليس من الضروري متابعة التراكيز مع الزمن كما هو متعارف عليه في علم الحركيات ويمكن متابعة التفاعل حركيا بقياس متغيرات فيزيائية اخرى مثل الضغط والزمن والامتصاصية وحجم الغاز

$$n = 0 \quad t^{1}/_{2} = \frac{a}{2k_0}$$

$$n = 1 \quad t^{1}/_{2} = \frac{0.693}{k_1}$$

$$n = 2 \quad t^{1}/_{2} = \frac{1}{k_2 a}$$

$$n = 3 \quad t^{1}/_{2} = \frac{3}{2a^2 k_3}$$

على سبيل المثال يمكن متابعة تفاعل التفكك بيروكسيد الهيدروجين بطريقتين مختلفتين

$$H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} H_2O + {}^{1}/_{2}\, O_2$$

١- تسحيح خليط التفاعل مع مادة $KMnO_4$ في وسط حامضي

$$H_2O_2 + KMnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + O_2$$

اي تقدير تركيز H_2O_2 في ازمان مختلفة

٢- قياس حجم O_2 المتحرر خلال ازمان مختلفة نظريا فان K_1 لكلا الطريقتين تكون مقدار ثابت

ب- نلاحظ اختلاف اعتمادية عمر النصف ومع تركيز المادة المتفاعلة وكما يلي

١- تناسب طردي بين عمر النصف والتركيز لتفاعل من المرتبة صفر.

٢- تناسب عكسي بين عمر النصف والتركيز لتفاعل من المرتبة الثانية والثالثة .

وتعتبر كافة التفاعلات للمحاليل المعلقة suspensious

تفاعلات من الدرجة صفر وعلى سبيل المثال هناك بعض الادوية المحضرة في الصيدليات تكون بالحالة المعلقة مثل تحضير الامبسيلين المعلق للاطفال

السبب / تعزئ الى ان عمر النصف لتفاعل الرتبة صفر يتناسب طرديا وكما اسفلنا سابقا مع تركيز المادة المتفاعلة وهذا يعني ان زيادة تركيز المادة بهيئة معلق يصاحبه زيادة في عمر النصف للمواد الدوائية او فترة صلاحية العمل والمسمات علميا expirntion timear date

مرتبة التفاعل الكيميائي

طرق تعيين مرتبة التفاعل used for determination for order

١- طريقة التكامل Integration method

أ - طريقة التعويض Subustitution method

اي تفاعل اذا كان مجهول الرتبة حيث تسجل بيانات عن التفاعل والتي هي عبارة عن x,t,a-
ويتم متابعة التفاعل بقياس التراكيز مع الزمن

الزمن (t)	تركيز المتفاعلات a-x	تركيز الناتج
0		

حيث نفرض ان التفاعل من الرتبة صفر n=0 وبذلك نستخدم معادلات من الرتبة صفر

$$x = k_0 t$$

T	X	a-x	k_0
t_1	x_1	0	k_0^1
t_2	x_2	0	k_0^2
t_3	x_3	0	k_0^3

فأذا كان فهي

$k_0^3 = k_0^2 = k_0^1$ اما متساوية او متقاربة بدرجة كبيرة اي ان الفرق قليل لدرجة يمكن اهمالها

اذن التفاعل من الرتبة صفر

اما اذا كانت $k_0^1 \neq k_0^2 \neq k_0^3$غير متساوية معناها ان $n \neq 0$ وبذلك نفرض ان n=1ونستخدم

$$ln\frac{a}{a-x} = k_1 t$$

t	X	a-x	k_0
t_1	x_1	a-x_1	k_1^1
t_2	x_2	a-x_2	k_1^2
t_3	x_3	a-x_3	k_1^3

اذا كانت $k_1^1 = k_1^2 = k_1^3$ معنى ذلك ان التفاعل من الرتبة الاولى

واذا خلاف ذلك نفترض ان n=2 ونستخدم معادلتها

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_0 t$$

اذا كانت $k_2^1 = k_2^2 = k_2^3$ يعني ان التفاعل من الرتبة الثانية n=2 وهكذا

ب - الطريقة البيانية Graphical method

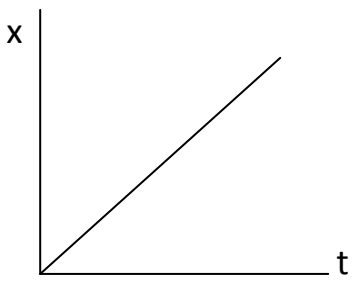
وهي مشابهة لطريقة المعادلات فاذا فرضنا مثلا n=0

$$x = k_0 t$$

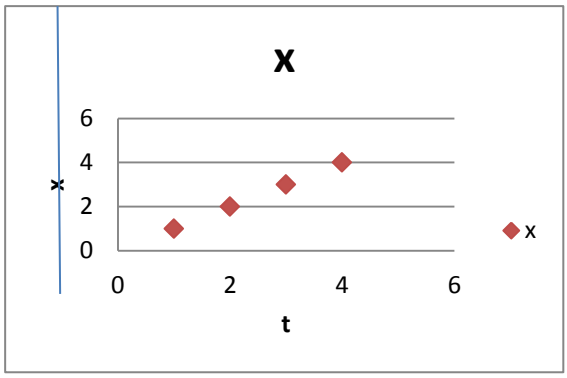
حيث نرسم علاقة بين x,tونحصل على خط مستقيم

X	T
x_1	t_1
x_2	t_2
x_3	t_3

اذا كان الخط مستقيم يمر بنقطة الاصل يعني ذلك ان العلاقة صحيحة اي ان n=0 اما اذا كان



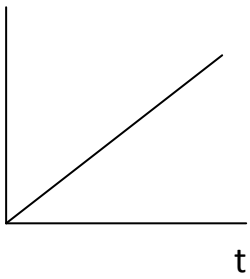
اما اذا كان غير مستقيم فان$0 \neq n$ ونختار n=1



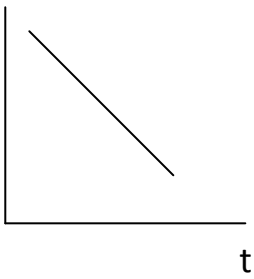
ونرسم العلاقة بين t,$ln\frac{a}{a-x}$ فان حصلنا على خط مستقيم فان n=1

او نرسم ln(a-x) مع t نحصل على التالي

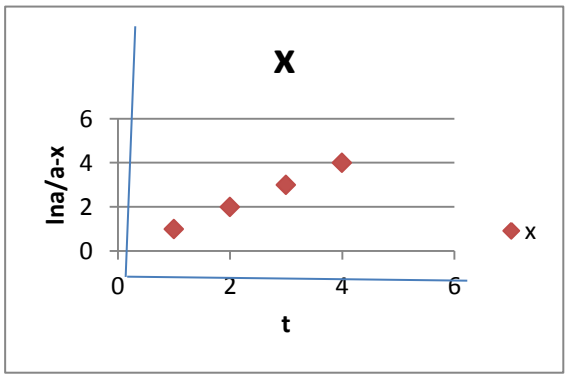
$ln\frac{a}{a-x}$



ln(a-x)



اما اذا كان بهذا الشكل فان ونختار - الثانية وهكذا الى ان نحصل على الرسومات البانية الخاصة بكل مرتبة تفاعل



وتستخدم في تحديد مرتبة التفاعل الذي درجته n=n

حيث ان Kn, nهي ثوابت و B هي مقدار ثابت

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

$$t_{1/2} = \frac{B}{a^{n-1}} .....(1)$$

$$B = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n}$$

حيث يقسم على المعادلة (١) لايجاد مرتبة التفاعل

أ - عند توفر قيمتان لكل من a, $t_{1/2}$ اي (a_1, a_2) , $(t_{1/2})_1, (t_{1/2})_2$

$t_{1/2}$	A
$(t_{1/2})_1$	a_1
$(t_{1/2})_2$	a_2

وبالتعويض في معادلة (١) نحصل على

$$t_{1/2} = \frac{B}{{a_1}^{n-1}} \dots\dots\dots (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{B}{{a_2}^{n-1}} \dots\dots\dots (3)$$

وباستخدام قيمة لكل من المجهول B,n بقيمة المعادلتين (2),(3) ينتج

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

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

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

$$= n-1 \log\frac{a_2}{a_1}$$

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

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

وبالتعويض عن القيم المعطاة نستطيع ان نعثر على رتبة التفاعل

سؤال / للتفاعل التالي $2A \underset{\leftarrow}{\rightarrow} B + C$ سرعة تفاعل $-\frac{dA}{dt} = K[A]$

أ-جدي درجة التفاعل

ب-جدي عمر النصف على ان النركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة هو A_0 اي t=0

الحل / $-\frac{dA}{dt} = K[A] \rightarrow \int_{A_0}^{A} \frac{dA}{A} = K\int_0^t dt$

$$-\ln A = kt + c$$

لان $A = A_0$ ∴ t=0 وبالتعويض

$$-\ln A_0 = 0 + c$$

$$c = -\ln A_0$$

$$-\ln A = kt - \ln A_0$$

$$\ln A_0 - \ln A = Kt$$

$$\ln\frac{A_0}{A} = kt$$

$$A = \frac{A_0}{2}$$