



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزيائية ٣

المحاضرة : الثالثة / نظري / تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_2k_1[O_3]^2[M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]}$$

نلاحظ أنه عند القيم الكبيرة للضغط، يصبح  $[M]$  كافية بتلك الصورة بحيث يمكن إهمال الحد الثاني في المقام بالنسبة إلى الحد الأول، وهذا يؤدي إلى تبسيط العلاقة السابقة إلى الشكل التالي:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_2k_1 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2]}$$

## Chain Reaction

## 2 - 7 - 4 التفاعلات السلسلية

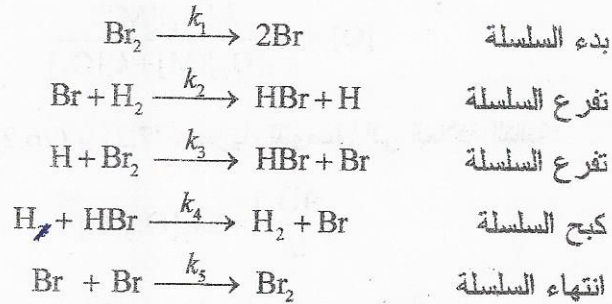
يعد تشكل بروميد الهيدروجين من جزيء الهيدروجين وجزيء البروم من أحد التفاعلات السلسلية في الطور الغازي المعروفة جيدا. تكتب المعادلة الإستوكيومترية بالشكل التالي:



ولكن، يعبر عن قانون السرعة الاختباري بالشكل التالي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{\alpha[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \beta[HBr]/[Br_2]} \quad (80.11)$$

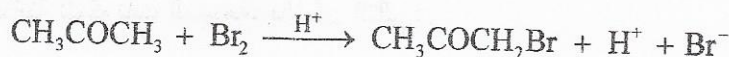
حيث تمثل  $\alpha$  و  $\beta$  بعض الثوابت. وهكذا فإن التفاعل لا يمتلك مرتبة تفاعل صحيحة بحسب العلاقة (80.11). لقد أعطت الكثير من التجارب، والمعالجات الكيميائية المكثفة تأكيدا على العلاقة (80.2). لنفترض أن تسلسل هذه التفاعلات يتم بالشكل التالي:



من الواضح أنه لا يمكن ضمها في التحاليل الحركية. بتطبيق تقريب الحالة المستقرة، يمكن أن نستنتج العلاقة (14.2) باستخدام المراحل العنصرية الخمسة.

## 2 - 8 تحديد مرتبة التفاعل Determination of Reaction Order

إن تحديد قانون السرعة متعلق بتحديد مراتب المواد المتفاعلة، وثابت السرعة. سنوضح طرائق عديدة لتحديد مراتب المواد المتفاعلة. طريقة السرعة التكاملية، وطريقة السرعة التفاضلية، وطريقة عمر النصف. وبعد معرفة مراتب التفاعل، يمكن حساب ثابت السرعة. لنوضح هذه الطرائق على تفاعل الحفزي الحمضي الاسيتون مع البروم:



وبالتالي يمكن التعبير عن قانون السرعة التجريبي بالشكل التالي:

$$\text{Rate} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{Br}_2]^m \cdot [\text{Ac}]^n \cdot [\text{H}^+]^p \quad (81.2)$$

حيث تشير الأقواس الوسطية إلى التراكيز المولية للمواد المتفاعلة، ويشير الرمز Ac إلى الأسيتون، والرمز  $k_{\text{obs}}$  إلى ثابت السرعة التجريبي، الذي يتعلق بشدة بدرجة الحرارة. يدعى الأس (القوى) مرتبة التفاعل للمواد المتفاعلة، ويمثل مجموع القوى للمواد المتفاعلة المرتبة الكلية للتفاعل.

## 2 - 8 - 1 طريقة السرعة التكاملية (طريقة الغزل)

تعد هذه الطريقة من أبسط الطرائق، ولكنها مقيدة:

1. يمكن استخدام الطريقة IRM لتحديد مراتب الصنف الجدير بالملاحظة.
2. يجب أن تكون مراتب المكونات الجديرة بالملاحظة من مراتب تامة أو كاملة.
3. يجب أن تكون المكونات الجديرة بالملاحظة كواشف محددة، وأن جميع المكونات الأخرى في قانون السرعة يجب أن تكون مشبعة أو فائضة.
4. يجب إهمال التفاعل العكسي.

ونقصد بالمكونات المتشعبة أو الفائضة أن تراكيزها لا تتغير بصورة يمكن إدراكها مع جريان التفاعل. يمكن تحقيق ذلك باستخدام الزيادة المفرطة لتلك المكونات بالنسبة إلى المكونات الجديرة بالملاحظة (المحدودة). يتطلب الشرط (1) أن نستخدم فقط هذه الطريقة لتحديد  $m$ ، أي المرتبة بالنسبة إلى  $\text{Br}_2$ . بينما الشرطان (2) و (4) يمكن توضيحهما في الصياغة بحيث يصبحان صحيحين. ويمكن تحقيق الشرط (3) بإشباع التراكيز التجريبية لـ  $\text{Ac}$  و  $\text{H}^+$  بالنسبة إلى  $\text{Br}_2$ . إن الفكرة الأساسية الأخيرة لطريقة السرعة التكاملية تنحصر في أن تركيز جميع المكونات، باستثناء المكونات البقية الجديرة بالحساب، تقريبا ثابتة، ويمكن تعريف ثابت السرعة الكاذب  $k'$ ، الذي يضم التراكيز الثابتة للمكونات المشعبة، بالشكل التالي:

$$k' = k_{\text{obs}} [\text{Ac}]^n [\text{H}^+]^p \quad (82.2)$$

ويصبح قانون السرعة في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$\text{Rate} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k' [\text{Br}_2]^m \quad (83.2)$$

الذي يمثل معادلة تفاضلية قابلة للتكامل. وبالتالي يمكن إعادة كتابة هذه العلاقة بالشكل التالي:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{[\text{Br}_2]^m} = k' \cdot dt \quad (84.2)$$

يمكن مكاملة العلاقة (84.2) من أجل قيم عامة لـ  $m$ ، والحصول على قانون السرعة التكاملي [الجدول (1-2)]. بالحفاظ على مفهوم ثابت السرعة الكاذب  $k'$ ، الذي لا يمثل ثابت السرعة الحقيقي، فهو متعلق بكل من درجة الحرارة، وبالتراكيز البدائية للمكونات المشعبة. إلا أن ثابت السرعة الحقيقي متعلق بجميع التراكيز. لتحديد  $m$ ، يجب ضبط تركيز المكونات المكتشفة كتابع للزمن من أجل محلول تفاعلي وحيد. وترسم المعطيات وفقا لقانون السرعة التكاملي من المرتبة صفر، والمرتبة الأولى، وأخير المرتبة الثانية



الجدول (1-2): قوانين السرعة التكاملية من أجل التفاعل من المرتبة  $m^a$ .

واحدة ثابت السرعة	نصف الحياة	قانون السرعة	m
$M s^{-1}$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$[Br_2] = [Br_2]_0 - k't$	0
$s^{-1}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\ln[Br_2] = \ln [Br_2]_0 - k't$	1
$M^{-1} s^{-1}$	$\frac{1}{[A]_0 k}$	$\frac{1}{[Br_2]} = \frac{1}{[Br_2]_0} + k't$	2

$t = 0$  يشير  $[Br_2]_0$  إلى تركيز البروم عند الزمن  $t = 0$ .

(كما هو موضح في الجدول (1-2)). والمخطط الذي يمثل خطأ مستقيماً يشير إلى مرتبة البروم (والمخططات الأخرى يجب أن تكون منحنية أو مقوسة). ويمكن الحصول على قيمة  $k'$  من ميل الخط المستقيم (من المرتبة  $m$ ).

## 2-8-2 طريقة السرعة التفاضلية (طريقة فانت هوف)

إن الشرط (1) من أجل طريقة السرعة التكاملية يتطلب من الطريقة التفاضلية استخدام مراتب المكونات المشبعة (غير الجديرة بالملاحظة) في التفاعل. وتعد طريقة السرعة التفاضلية من إحدى الطرائق الممكن إجراءها. إلا أنها أحياناً أكثر صعوبة من الطريقة التكاملية، وأكثر ليونة. تنحصر حدودية الطريقة التفاضلية بما يلي:

1. يجب أن تكون المكونات الجديرة بالملاحظة كواشف محدودة، وجميع المكونات الأخرى التي تظهر في قانون السرعة مشبعة؟
2. يجب أن تكون مرتبة المكونات الجديرة بالملاحظة معلومة.
3. يجب إهمال التفاعل العكوس.

كما في الطريقة التكاملية، يمكن ضبط تركيز المكونات الجديرة بالملاحظة كتابع للزمن في طريقة السرعة التفاضلية. ومن ثم ترسم المعطيات وفقاً للمرتبة  $m$  الصحيحة لقانون السرعة التكاملي من أجل الحصول على قيمة ثابت السرعة الكاذب  $k'$ .

دعونا الآن ندرس تابعة  $k'$  بتراكيز المكونات المشبعة بتفصيل أعمق. بأخذ اللوغاريتم الطبيعي لكلا الطرفين للعلاقة (82.1)، نجد:

$$\ln k' = \ln k_{obs} + n \ln [Ac] + p \ln [H^+] \quad (85.2)$$

وفقا للعلاقة (85.2)، يتعلق الحد  $\ln k'$  بصورة خطية بـ  $n$  و  $p$ . وبالتالي، إذا كان  $k'$  متغيرا بتغير تراكيز  $Ac$  (أو  $H^+$ )، فيمكن رسم تغيرات  $\ln k'$  بتغير  $\ln [Ac]$  (أو  $\ln [H^+]$ )، والحصول على  $n$  (أو  $p$ ). ولكن، يجب علينا أن نكون متأكدين من أننا نمتلك متغيرا واحدا فقط عند هذه اللحظة - أي أننا نحتاج فقط إلى  $\ln [Ac]$  أو  $\ln [H^+]$  للحصول على مخطط وحيد. وهكذا نحتاج إلى محاليل تفاعلية كثيرة للحصول على مراتب الأسيتون والحمض. إجمالاً، يجب إجراء مجموعتين من التجارب. في المجموعة الأولى، تدرس سلسلة من المحاليل المتفاعلة يتم فيها جعل التركيز البدائي لـ  $H^+$  ثابتاً، بينما التراكيز البدائية للأسيتون  $Ac$  متغيرة (بالطبع، يكون المكونان مشبعين بالنسبة إلى البروم، بينما التراكيز الأخرى لا تغير بصورة جديرة بالملاحظة على مسار التفاعل الوحيد). فيمكن الحصول على قيمة  $n$  من مخطط المعادلة (85.2) باستخدام معطيات التجريبية. وتكون المجموعة الثانية مشابهة للأولى، باستثناء أن التركيز البدائي لـ  $Ac$  في هذه الحالة يتم جعله ثابتاً، بينما التركيز البدائي لـ  $H^+$  يتم تغييره، العائد إلى القيمة من أجل  $p$ .

مثال (12): ليكن التفاعل التالي:



ويخضع هذا التفاعل لقانون السرعة التجريبي التالي:

$$\frac{dP}{dt} = k P_{NO}^2 P_{H_2}$$

مع العلم أن ثابت سرعة هذا التفاعل عند الدرجة  $820^\circ C$  يساوي حوالي  $10^{-7} \text{ torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، والمطلوب حساب أنصاف أعمار التفاعل، وتحديد مرتبة التفاعل وفقاً لطريقة العزل (الطريقة التكاملية).

الحل: تتطلب هذه الطريقة دراسة التفاعل بزيادة ضغط  $NO$  البدائي إلى  $600 \text{ torr}$  أو خفض ضغط  $H_2$  البدائي إلى  $10 \text{ torr}$ ، وتشير الزيادة في الضغط البدائي لـ  $NO$

إلى عزل تأثير الضغط البدائي لـ NO، ويصبح ضغط الهيدروجين العامل المؤثر في معادلة السرعة، وبالتالي تصبح معادلة السرعة بالشكل التالي:

$$-\frac{dP}{dt} = k' \cdot P_{H_2}$$

حيث يمثل  $k' = k \cdot P_{NO}^2$  ثابت السرعة الكاذب، والمرتبة في هذه الحالة تكون كاذبة أيضاً، وكما هو واضح من العلاقة السابقة، فإن التفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة. وبالتالي يمكن حساب الثابت الكاذب بالشكل التالي:

$$k' = k \cdot P_{NO}^2 = 10^{-7} \times (600)^2 = 0.036 \text{ s}^{-1}$$

وبالتالي يمكن تحديد زمن النصف، بحسب تعريفه بالنسبة للمرتبة الأولى [الجدول (1-2)]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{0.6931}{0.036} = 19.3 \text{ s}$$

نقوم الآن بعكس العملية، أي بزيادة ضغط الهيدروجين البدائي إلى 600 torr، وخفض الضغط البدائي لـ NO إلى 10 torr. في هذه الحالة نكون قد عزلنا تأثير الهيدروجين عن معادلة السرعة، وتصبح سرعة التفاعل بالشكل التالي:

$$-\frac{1}{2} \frac{dP}{dt} = k' \cdot P_{NO}^2$$

حيث تمثل  $k'' = k \cdot P_{H_2}$  ثابت السرعة الكاذب بالنسبة إلى NO، وكذلك تمثل العلاقة السابقة معادلة السرعة من المرتبة الثانية الكاذبة. وبناء على ذلك، نجد:

$$k'' = 2k \cdot P_{H_2} = 2 \times 10^{-7} \times 600 = 1.2 \times 10^{-4} \text{ torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وبناء على نصف عمر التفاعل من المرتبة الثانية [الجدول (1-2)]، يحسب من العلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{P_{NO}^2 k''} = \frac{1}{10 \times 1.2 \times 10^{-4}} = 833 \text{ s}$$



طالما أننا في الحالة الأولى حصلنا على تفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة، وفي الحالة الثانية حصلنا على تفاعل من المرتبة الثانية الكاذبة، فإن المرتبة الكلية تساوي مجموع المراتب الكاذبة، أي أن التفاعل من المرتبة الثالثة.

### 2- 8- 3 طريقة عمر النصف

وتتخصص هذه الطريقة البسيطة في تحديد تابعة عمر نصف التفاعل بالتركيز البدائي باستخدام العلاقات الواردة في الجدول (1-2). في الحالة العامة، من أجل التفاعل من المرتبة  $n$ ، يمكن تحديد عمر النصف بحيث يكون:

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad (85.2)$$

بالإضافة إلى نصف العمر، يمكن أيضا ربط أنصاف الأعمار بالتركيز وفقا لما يلي:

$$\frac{[A]_0}{2}, \quad \frac{[A]_0}{4}, \quad \frac{[A]_0}{8}$$

$$t_{1/2}, \quad t_{3/4}, \quad t_{7/8}$$

فإذا كانت الفواصل بين أزمنة تفاعل النصف متساوية، فإن ذلك يشير إلى أن التفاعل من المرتبة الأولى. أما إذا كانت الفواصل الزمنية متناقصة، فهذا يعني أن التفاعل من المرتبة أقل من الواحد:

$$t_{1/2} > t_{3/4} > t_{7/8}$$

في حين أنه إذا كانت متزايدة، فهذا يعني أن المرتبة أكبر من الواحد:

$$t_{1/2} < t_{3/4} < t_{7/8}$$

وإذا تضاعفت أزمنة النصف في كل مرة، فهذا دليل على أن التفاعل من المرتبة الثانية.

مثال (13): في تفاعل غازي، وعند ضغوط بدائية مختلفة حصلنا على النتائج،

التي تربط قيمة عمر النصف بالضغوط البدائية، التالية:



P (c mm Hg)	705	500	250
$t_{1/2}$ (min)	105	235	950

2.9

والمطلوب تحديد مرتبة التفاعل.

الحل: نعلم أن عمر النصف للتفاعل من المرتبة  $n$  تتناسب عكسا مع التركيز، وفقا للعلاقة (85.2). وبالتالي يمكن أن نكتب:

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left( \frac{[A]_2^0}{[A]_1^0} \right)^{n-1}$$

يشير الدليل 1، و 2 إلى أننا قمنا بتحديد عمر النصف للتفاعل عند تركيزين بدائيين مختلفين. بتعويض النتائج الممثلة في الجدول السابقة باختيار زمنين متعاقبين، نجد أن:

$$\frac{105}{235} = \left( \frac{500}{705} \right)^{n-1}$$

وبأخذ لوغاريتم طرفي هذه العلاقة، نجد أن:

$$\log \frac{105}{235} = (n-1) \log \left( \frac{500}{705} \right) \Rightarrow n = 2.9 \approx 3$$

أي أن التفاعل من المرتبة الثالثة.

من الجدير بالإشارة أن الطرائق الموصوفة أعلاه تطبق فقط في حالات مثالية. في التحديد التجريبي لمرتبة التفاعل، يمكن أن نواجه صعوبات كبيرة بسبب عدم دقة تحديد قياسات التركيز، وكذلك بسبب عوامل أخرى معقدة. للحصول على دقة كبيرة، يجب أن نحكم فيما إذا كانت الإجراءات صحيحة أم خاطئة، على الرغم من أنه يمكن للتخمينات الذكية أن تؤدي إلى النجاح في تحديد مرتبة التفاعل.

## 2 - 8 - 4 طريقة السرعات الأولية The Method of Initial Rates

تستند الطريقة المباشرة لتحديد شكل قانون السرعة (3) تجريبيا على قياس السرعة البدائية،  $-(\Delta[A]/\Delta t)_0$ ، كتابع لأحد التراكيز البدائية  $[A]_0$ ،  $[B]_0$ ، إلخ، وعلى

المعطيات التي تدل على مراتب التفاعل. لنفترض أننا قمنا بتجربة ما، ووجدنا أن السرعة  $-(\Delta[A]/\Delta t)_0$  تتضاعف أربع مرات في أثناء استخدام ضعف  $[A]_0$ ، بينما تبقى التركيز الأخرى ثابتة، سوف نستنتج أن  $m = 2$ . وبصورة مشابهة، إذا تناقص المقدار  $-(\Delta[A]/\Delta t)_0$  إلى العامل 2 عند استهلاك نصف  $[B]_0$ ، بينما التراكيز الأخرى تبقى ثابتة سوف نستنتج بأن  $n = 1$ . يمكن استنتاج مرتبة التفاعل بطريقة مختلفة عندما تكون عددا غير صحيح، وذلك بتقدير مرتبة التفاعل من خلال حساب السرعة من تجربتين مختلفتين بعلاقيتين مختلفتين، وبأخذ نسبة هاتين العلاقتين نجد:

$$\frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} = \frac{k[A]_1^m[B]_1^n}{k[A]_2^m[B]_2^n} \quad (86.2)$$

إذا كان تركيز B في كلا التجربتين هو نفسه، فإن العلاقة (5) تصبح بالشكل التالي:

$$\frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} = \left( \frac{[A]_1}{[A]_2} \right)^m \quad \text{or} \quad \frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} = \frac{[A]_1^m}{[A]_2^m} \quad (87.2)$$

وبأخذ لوغاريتم طرفي العلاقة (6) وبإجراء الحل من أجل  $m$  نجد:

$$m = \frac{\log\left(\frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2}\right)}{\log\left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)} \quad \text{أو} \quad \log\left(\frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2}\right) = m \log\left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right) \quad (88.2)$$

مثال (14): تمت دراسة تفاعل اتحاد ذرات اليود في الطور الغازي  $I_2(g)$ ، وذلك بوجود غاز الأرجون، وحددت مرتبة التفاعل بطريقة السرعات الأولية، ولوحظ أن السرعات الأولية تتغير مع تركيز ذرات اليود الأولية، والأرجون وفقا للجدول التالي:



وعند دراسة هذا التفاعل تحت حجم ثابت، وعند الدرجة  $820^\circ C$ ، حصلنا على السرعات الأولية عند تراكيز مختلفة كما هو بين في الجدول الآتي:

$I(g) \times 10^{-5} M$	$v (M s^{-1} \times 10^{-4})$		
1	8.70	43	86.9
2	34.8	174	347
4	134	69	1380
6	313	157	3130
$Ar(g) \times 10^{-3} M$	1	5	10
	تجربة (1)	تجربة (2)	تجربة (3)

والمطلوب حساب مرتبة التفاعل الكلي.

الحل: لنفترض أن معادلة سرعة التفاعل تأخذ الشكل التالي:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k[I]^x [Ar]^y$$

بتعويض قيم المعطيات التجريبية المبينة في الجدول أعلاه من أجل كل تجربة،

نحصل على المعادلات التالية:

- من المعطيات، نأخذ تركيز الأرجون ثابت، وتركيز اليود متغير:

$$8.70 \times 10^{-4} = k \times (1 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (1)$$

$$34.8 \times 10^{-4} = k \times (2 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (2)$$

$$134 \times 10^{-4} = k \times (4 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (3)$$

$$313 \times 10^{-4} = k \times (6 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (4)$$

بتقسيم العلاقة (2) على العلاقة (1)، نجد:

$$\frac{34.8 \times 10^{-4}}{8.7 \times 10^{-4}} = \frac{(2 \times 10^{-5})^x}{(1 \times 10^{-5})^x} \Rightarrow x = 2$$

- من المعطيات، نأخذ تركيز الأرجون متغير، وتركيز اليود ثابت:

$$8.70 \times 10^{-4} = k \times (1 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (1')$$

$$43.5 \times 10^{-4} = k \times (1 \times 10^{-5})^x \times (5 \times 10^{-3})^y \quad (2')$$

$$86.9 \times 10^{-4} = k \times (1 \times 10^{-5})^x \times (10 \times 10^{-3})^y \quad (3')$$

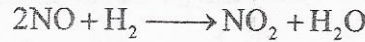
بتقسيم العلاقة (2') على (1')، نجد:



$$\frac{43.5 \times 10^{-4}}{8.70 \times 10^{-4}} = \frac{(1 \times 10^{-5})^x (5 \times 10^{-3})^y}{(1 \times 10^{-5})^x (1 \times 10^{-3})^y} \Rightarrow y = 1$$

وبالتالي فإن المرتبة الكلية تساوي  $n = y + x = 3$ ، وهذا يعني أن التفاعل من المرتبة الثالثة، ونستطيع بالتالي حساب ثابت سرعة التفاعل من أية علاقة من العلاقات السابقة، والذي يساوي  $k = 8.7 \times 10^{-9} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

مثال (15): عند دراسة التفاعل التالي:



عند حجم ثابت، ودرجة حرارة  $820^\circ \text{C}$ ، تم الحصول على السرعات الأولية عند تراكيز مختلفة وفقا للجدول التالي:

التجربة	$P_{\text{NO}}^0$ (torr)	$P_{\text{H}_2}^0$ (torr)	$v_0$ (torr / s)
الأولى	600	10	0.36
الثانية	600	20	0.72
الثالثة	300	10	0.09

لنفترض أن هذا التفاعل يخضع لقانون السرعة التالي:

$$v_0 = \frac{dP_{\text{NO}}}{dt} = k(P_{\text{NO}})^x (P_{\text{H}_2})^y$$

المطلوب تحديد مراتب السرعة الجزئية  $x$ ، و  $y$ ، والكلية  $n$ ، ثم حساب ثابت السرعة  $k$ .

الحل: نطبق العلاقة (86.2) على معطيات التجربتين الأولى والثانية:

$$2 = \frac{0.72}{0.36} = \frac{[P_{\text{NO}}(\text{torr})]_2^x [P_{\text{H}_2}(\text{torr})]_2^y}{[P_{\text{NO}}(\text{torr})]_1^x [P_{\text{H}_2}(\text{torr})]_1^y} = \frac{(600)_2^x (20)_2^y}{(600)_1^x (10)_1^y} = 2^y$$

بحل هذه المعادلة نجد أن  $y = 1$ . وبأخذ معطيات التجربة الأولى والثالثة، نجد:

$$4 = \frac{0.36}{0.09} = \frac{[P_{\text{NO}}(\text{torr})]_1^x [P_{\text{H}_2}(\text{torr})]_1^y}{[P_{\text{NO}}(\text{torr})]_3^x [P_{\text{H}_2}(\text{torr})]_3^y} = \frac{(600)_1^x (10)_1^y}{(300)_3^x (10)_3^y} = 2^x$$



وبحل هذه العلاقة نجد أن  $x=2$ . وبالتالي فإن  $n=x+y=2+1=3$ . نحدد ثابت السرعة مباشرة من علاقة السرعة:

$$0.36 = k_3 (600)^2 (10)^1 \Rightarrow k = 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

## 2-8-5 طريقة نسبة أزمنة عمر النصف إلى بقية أزمنة التفاعل

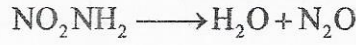
تعتمد هذه الطريقة على معرفة الأزمنة الموافقة لاستهلاك كمية معينة من المادة، فمثلا استهلاك ربع المادة المتفاعلة، يعني أن ثلاثة أرباع المادة المتبقية تبقى بدون تفاعل،  $[A] = \frac{3}{4}[A]_0$ ، والزمن الموافق  $t_{1/4}$ ، واستهلاك ثلث المادة المتفاعلة، يعني أن ثلثي المادة يبقى بدون تفاعل  $[A] = \frac{2}{3}[A]_0$ ، والزمن الموافق يساوي  $t_{2/3}$ . والزمن اللازم لاستهلاك ثلثية أرباع المادة المتفاعلة، يعني  $[A] = \frac{1}{4}[A]_0$ ، والزمن الموافق  $t_{3/4}$ ، وإلخ. ومن هذه المعطيات نستطيع حساب النسبة بين زمن النصف، وبقية الأزمنة. ويمثل الجدول (2-3) أزمنة نصف العمر الموافقة للتراتب المختلفة.

الجدول (2-2): أزمنة نصف العمر، والنسبة بينهم.

المرتبة	$t_{1/4}$	$t_{1/3}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	$t_{1/2} / t_{1/4}$	$t_{1/2} / t_{1/3}$	$t_{1/2} t_{3/4}$
0	$\frac{3a}{4k_0}$	$\frac{3a}{3k_0}$	$\frac{a}{2k_0}$	$\frac{a}{4k_0}$	0.666	0.75	2
1	$\frac{1}{k_1} \ln \frac{4}{3}$	$\frac{1}{k_1} \ln \frac{3}{2}$	$\frac{1}{k_1} \ln 2$	$\frac{1}{k_1} \ln 4$	2.4	1.7	0.5
2	$\frac{1}{3ak_2}$	$\frac{1}{2ak_2}$	$\frac{1}{ak_2}$	$\frac{3}{ak_2}$	3	2	0.33
3	$\frac{7}{18a^2k_3}$	$\frac{5}{8a^2k_3}$	$\frac{3}{2a^2k_3}$	$\frac{15}{2a^2k_3}$	3.86	2.4	0.2

نلاحظ، على سبيل المثال، من السطر الأول، إذا كان التفاعل من المرتبة الصفر، فيجب أن تكون النسب المذكورة في السطر الموافق لهذه المرتبة ثابتة دوماً، وإذا طلب منا تحديد مرتبة التفاعل، فيجب حساب الأزمنة المذكورة في الجدول السابق بحيث يتحقق أحد الأسطر. وتجدر الإشارة إلى أن هذه الأزمنة موافقة عندما تكون الأمثال الستوكيومترية متساوية، وكذلك الأمر بالنسبة للتركيز الأولية المتفاعلة.

مثال (15): عند دراسة التفاعل التالي بحل كمية معينة من  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  في ليتر من المحلول الحمض:



وجد أن حجم  $\text{N}_2\text{O}$  المنطلق الكلي يساوي 19.8 ml، وحدد حجم  $\text{N}_2\text{O}$  المنطلق عند أزمنة مختلفة، وتحت الضغط الجوي النظامي، والدرجة 298 K، وفقا للجدول التالي:

t (min)	0	100	200	300	460	640	1350	1424
V (ml)	0	1.64	3.15	4.59	6.4	8.32	13.42	13.77

والمطلوب: ارسم المنحني الذي يمثل تغيرات الحجم بدلالة الزمن، ثم حدد منه قيم  $t_{1/4}$ ، و  $t_{1/3}$ ، و  $t_{1/2}$ ، و  $t_{3/4}$ ، وانطلاقا من هذه القيم حدد مرتبة التفاعل، ثم أوجد قيمة ثابت السرعة.

الحل: برسم تغيرات الحجم بدلالة الزمن نحصل على خط منحني مبين في الشكل أدناه. نستطيع أن نحدد من هذا المنحني الحجم التالي:

$$V_{1/4} = \frac{19.82}{4} = 4.955 \Rightarrow t_{1/4} = 335 \text{ min}$$

$$V_{1/3} = \frac{19.82}{3} = 6.607 \Rightarrow t_{1/3} = 480 \text{ min}$$

$$V_{1/2} = \frac{19.82}{2} = 9.910 \Rightarrow t_{1/2} = 830 \text{ min}$$

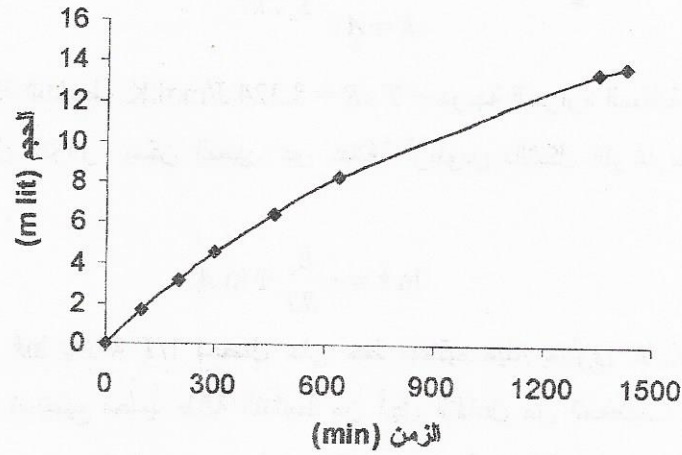
$$V_{3/4} = \frac{3 \times 19.82}{4} = 14.865 \Rightarrow t_{3/4} = 1650 \text{ min}$$

بأخذ نسبة أزمنة التفاعل، نجد:

$$t_{1/2} / t_{1/4} = 830 / 335 = 2.477$$

$$t_{1/2} / t_{1/3} = 830 / 480 = 1.720$$

$$t_{1/2} / t_{3/4} = 830 / 1650 = 0.503$$



وبمقارنة هذه القيم مع القيم المذكور في الجدول السابق، نلاحظ أنها متطابقة مع السطر الثاني، أي تفاعل من المرتبة الأولى. وبالتالي نستطيع حساب ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الأولى من العلاقة الموافقة:

$$k_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{830} = 8.35 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

## 2 - 9 العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل

### The Effects that influence on Chemical Reactions

من أهم العوامل التي تؤثر في سرعة التفاعل، يمكن ذكر درجة الحرارة، التركيز، والقوة الشاردية، والحفاز. سنناقش في هذه الفقرة كيف تؤثر هذه العوامل في سرعة التفاعلات الكيميائية.

## 2 - 9 - 1 تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل الكيميائي

### Temperature Influence on Chemical Reaction

من المعروف أن الارتفاع في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل، ويعبر عن العلاقة الكمية بين سرعة التفاعل الجاري ودرجة الحرارة بعلاقة أرينوس:

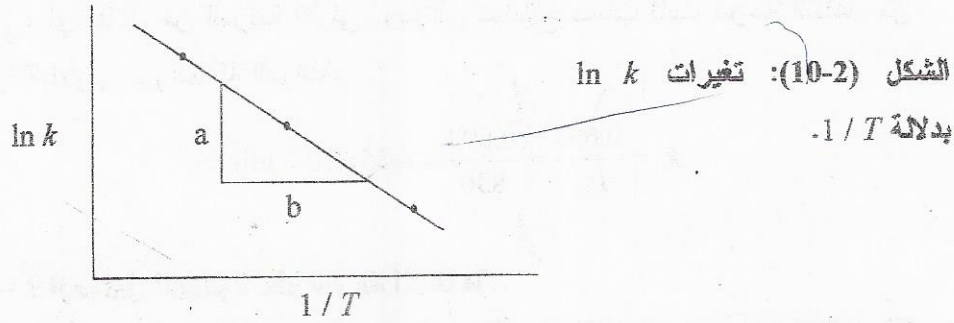


$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad (89.2)$$

حيث  $E_a$  - طاقة التنشيط،  $R = 8.324 \text{ J/mol.K}$ ،  $T$  - درجة الحرارة المطلقة (بالكلفن)،  $A$  - عامل التواتر. يمكن التعبير عن علاقة أرينوس بالشكل اللوغاريتمي، كما يلي:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (90.2)$$

وبرسم تغيرات  $\ln k$  بدلالة  $1/T$  نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $-E_a/R$ ، انظر الشكل (10-2). نستطيع تحديد طاقة التنشيط من أجل التفاعل من المعطيات التجريبية بتطبيق علاقة أرينوس عند درجتى حرارة مختلفتين، وتعطي علاقتي أرينوس من أجل درجتى حرارة  $(T_1, T_2)$  ثابتين للسرعة  $k_1$  و  $k_2$ :



$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad (91.2)$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \quad (92.2)$$

يمكن توحيد العلاقتين (91.2) و (92.2) بالشكل التالي:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (93.2)$$

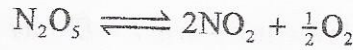
وبالتالي تحدد طاقة التنشيط من هذه العلاقة وذلك بكتابتها بالشكل التالي:



$$E_a = - \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (94.2)$$

استطاع الباحثان أرينوس وأرينج تفسير العلاقة بين درجة الحرارة وسرعة التفاعل. ويمكن القول على نحو صارم إن علاقة أرينوس تطبق فقط على التفاعلات الغازية، أما علاقة أرينج فتستخدم في الأطوار الغازية والسائلة، وكذلك في الأطوار غير المتجانسة. وقد درست جميعها عندما لم تكن النماذج البسيطة للتصادم تامة. لقد نشأت علاقة أرينوس من الاكتشافات التجريبية التي تبين في الواقع أن سرعة التفاعل عند درجات الحرارة المرتفعة تتزايد، أما علاقة أرينج فنشأت على أسس نظرية مستندة على نماذج الحالات الانتقالية، التي سنطلع عليها في فصول لاحقة.

مثال (16): لدى دراسة التفاعل التالي:



حصلنا على تغيرات ثابت السرعة مع درجة الحرارة المطلقة المتمثلة في الجدول أدناه.

$T$ (K)	273	308	328	338
$k$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	$0.07 \times 10^5$	$13.5 \times 10^5$	$150.0 \times 10^5$	$487.0 \times 10^5$

احسب طاقة تنشيط التفاعل، وقيمة المعامل الحراري ما قبل الأسّي؟

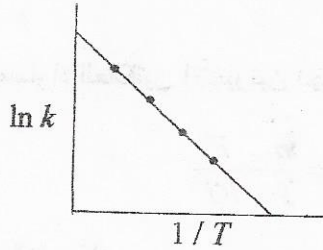
الحل: نرسم العلاقة بين  $\ln k$  مع  $1/T$ ، فنحصل على الشكل المبين أدناه. ويكون

ميل هذا المستقيم  $\text{tg } \alpha$  مساويا  $-E_a / R$ ، وبالتالي فإن:

$$E = R \text{tg } \alpha = 103 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln k = 31.3 + \frac{103 \times 10^3}{8.31 \times T}$$

ويكون الحد ما قبل الأسّي  $A = 3.96 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ .



لا يكون منحنى تغيرات  $\ln k$  مع  $1/T$  مستقيماً لبعض التفاعلات، وذلك لأن طاقة التنشيط تتبع إلى درجة الحرارة في هذه التفاعلات، ويعود ذلك إلى الآلية المعقدة لتابعية السرعة إلى درجة الحرارة، والتي حددت التفاعل عبر مراحل متعددة، ويكون من الأصح الأخذ بالحسبان العلاقة التالية التي تحكم هذه التابعية:

$$k = aT^m \exp(-E_a / RT)$$

حيث تمثل  $m$  مرتبة التفاعل المحددة للسرعة. وفي هذه الحالة يرسم المماس في النقطة المعنية من هذا المنحنى غير المستقيم، ويدل ميل هذا المماس، في هذه الحالة، على طاقة التنشيط، ويكون أداة مقبولة لحسابها. كما تحدث تفاعلات أخرى بسرعة أقل لدى ارتفاع درجة الحرارة، المؤدي إلى انخفاض طاقة المنظومة في هذه الحالة الخاصة، ويوجد تطبيقات خاصة تعتمد على هذه على مثل هذه التفاعلات.

مثال (17): في تفاعل ما تكون سرعته تابعة للدرجة  $T$  وفقاً للعلاقة:

$$\ln k = \ln a + m \ln T - E^0 / RT$$

ما معاملات أرينيوس؟

الحل: باستقاق العلاقة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة نجد:

$$\frac{d \ln k}{dT} = m \frac{1}{T} - \frac{E^0}{RT^2}$$

حيث تمثل  $E^0$  طاقة تنشيط افتراضية في الصفر المطلق. ومن علاقة أرينيوس نجد:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

بمساواة العلاقتين الأخيرتين نجد:

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{mRT}{RT^2} - \frac{E^0}{RT^2} \quad \text{أو} \quad \frac{E_a}{RT^2} = \frac{m}{T} - \frac{E^0}{RT^2}$$

وبالتالي فإن:

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln a + m \ln T + \frac{mRT}{RT} - \frac{E_a}{RT} \\ &= \ln a + m (\ln T + 1) - \frac{E_a}{RT} \\ k &= a \cdot T^m \cdot e^{m} \cdot e^{-E_a/RT} \end{aligned}$$

$$E_a = mRT + E^0$$

بمعنى أن الفارق بين  $E_a$  لأرينيوس، والمقدار الافتراضي  $E^0$  هو المقدار  $mRT$ ، ومنه نجد أن:

$$k = aT^m e^m e^{-E_a/RT}$$

وعندها يكون الحد ما قبل الأسّي:

$$A = aT^m e^m$$

## 2 - 9 - 2 تأثير القوة الشاردية في سرعة التفاعل

### Temperature Influence on Chemical Reaction

يؤثر وسط التفاعل على سرعته، وخاصة إذا شاركت الشوارد في هذا التفاعل، وقد يؤدي إضافة أي ملح إلى وسط التفاعل إلى زيادة أو نقصان في سرعة التفاعل، وتعرف هذه الحادثة تحت اسم الأثر الملحي، ويفسر ذلك عن طريق ربط التركيز بالقوة الشاردية وفقا لعلاقة لويس التالية:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (95.2)$$

حيث  $z_i$  - شحنة الشاردة  $i$ ،  $c_i$  - تركيزها، حيث يتم الجمع على جميع الشوارد في المحلول. فمثلا إن القوة الشاردية للكهرليت من النمط 1:1 تساوي التركيز المولي، ولكنها لا تساوي التركيز عندما يحتوي الملح على شوارد ذات تكافؤات أعلى. ووفقا لنظرية ديبياي - هيوكل من أجل المحاليل المائية للكهرليات، إن ثابت السرعة ( $k_{real}$ ) عند القوة الشاردية  $I$  يعطى بالعلاقة:

$$\log k_{real} = \log k_0 + 1.02 Z_1 Z_2 \frac{I^{1/2}}{I^{1/2} + 1} \quad (96.2)$$



حيث تمثل  $k_0$  - ثابت السرعة عند غياب القوة الشاردية (عند عدم إضافة محلول ملحي)،  $Z_1$  و  $Z_2$  شحنتي المكونين المتفاعلين. وتؤول هذه العلاقة في المحاليل الممددة إلى الشكل التالي:

$$\log k_{real} = \log k_0 + 1.02Z_1Z_2I^{1/2} \quad (97.2)$$

إذاً، نستنتج مما سبق أن ثابت سرعة التفاعل الشاردي متعلق بالقوة الشاردية للمحلول، ويطلق على هذه الظاهرة اسم الأثر الملحي، كما ذكرنا سابقاً، الذي يمكن فهمه في حدود التأثيرات المتبادلة بين المواد المتفاعلة، والجو الشاردي، والشوارد المعاكسة المحيطة بها في المحلول. وتجدر الإشارة إلى أن إضافة ملح متعادل بالشحنة إلى تفاعل بين أيونات متشابهة في الشحنة تزيد من سرعة التفاعل، في حين أن إضافة ملح متعادل إلى تفاعل بين أيونات مختلفة في الشحنة، تقلل من سرعة التفاعل. سوف نستنتج في الفصل السادس العلاقة (97.2) بالتفصيل.

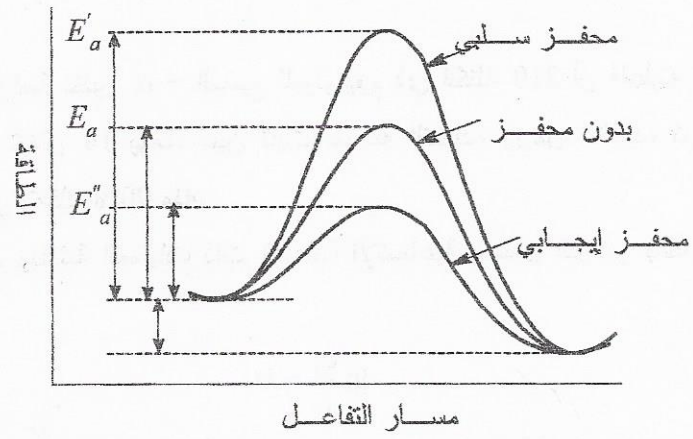
## 2 - 9 - 3 تأثير العامل الحفاز في سرعة التفاعل

يضاف المحفز إلى الجملة المتفاعلة دون أن يتغير في أثناء التفاعل، وقد يؤدي دوراً إيجابياً إذا سرع التفاعل الكيميائي، ويطلق على هذا المحفز اسم المحفز الإيجابي. وقد يكون هذا الدور سلبياً، أي يثبط التفاعل، يدعى محفزاً سلبياً. تجدر الإشارة إلى أن المحفز لا يؤثر على ثابت سرعة التفاعل بشكل مباشر، إلا أنه يعمل على خفض طاقة التنشيط إذا كان إيجابياً، ويعمل على رفع طاقة التنشيط إذا كان سلبياً [الشكل (13.2)]. يمكن تحليل ذلك وفقاً لعلاقة أرينوس التالية:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

نلاحظ أنه كلما كانت طاقة التنشيط  $E_a$  أقل، ازداد ثابت السرعة، وهذا ما يشير إلى زيادة سرعة التفاعل، وهذا ما يقوم به المحفز الإيجابي، في حين أن المحفز السلبى، يرفع هذه الطاقة، وبناءً على ذلك تنخفض سرعة التفاعل.





الشكل (12.2): مخطط توضيحي لأثر المحفز في طاقة التنشيط.

## تمارين محلولة

1. بينت دراسة نظير  $\alpha$  - المشبع للبولونيوم ذي الكتلة 210 أن فاعليته تنخفض بمقدار 6.85% خلال 14 يوما. عين ثابت سرعة التفكك، وزمن التفكك، ثم احسب الزمن اللازم كي يتفكك 90% منه.  
الحل: عند مناقشة العمليات ذات الفاعلية الإشعاعية يستبدل التركيز بالكميات في المعادلة:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

وإذا أخذنا بالحسبان أن الكمية الابتدائية تساوي 100%، فإن الكمية غير المتفككة بعد 14 يوما تساوي  $100 - 6.85 = 93.15\%$ ، وعليه فإن ثابت سرعة التفكك يساوي:

$$\ln \frac{100}{93.15} = k \times 14 \Rightarrow k = 5.07 \times 10^{-3}$$

ومنه:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{5.07 \times 10^{-3}} = 137 \text{ يوما}$$

أما الزمن اللازم  $t_x$  كي يتفكك 90% من المادة، أي يبقى 10% بدون تفكك، فإن:

$$\ln \frac{100}{10} = 5.07 \times 10^{-3} \times t_x \Rightarrow t_x = 454 \text{ يوم}$$

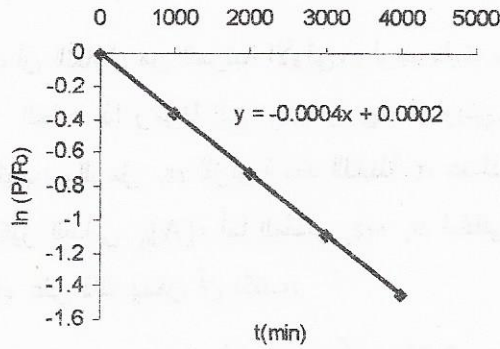
2. عند متابعة الضغط الجزئي لغاز أوزوميتان  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$  في فترات زمنية معينة، وعند درجة الحرارة 600 K، تم الحصول على النتائج التالية:

$t \text{ (min)}$	0	1000	2000	3000	4000
$P \text{ (mm Hg} \times 10^{-2})$	8.42	5.7	3.99	2.78	1.94

أثبت أن التفكك  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{N}_2$  هو من المرتبة الأولى بالنسبة للأوزوميتان، ثم أوجد ثابت السرعة  $k_A$  عند هذه الدرجة من الحرارة.

الحل: من هذه النتائج نرسم تغيرات  $\ln(P/P_0)$  بدلالة الزمن، مع العلم أن

$$P_0 = 8.2 \times 10^{-2}$$



نلاحظ أن المعطيات قد أدت

إلى الحصول على خط مستقيم، وهذا

دليل على أن التفاعل من المرتبة

الأولى. وينتج من ذلك أن ميل

هذا الخط يساوي  $-4.0 \times 10^{-4}$ ، وبما

أن الميل يساوي  $-k_A$  فإن:

$$k_A = 4.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

3. وجد التفاعل من المرتبة الأولى أنه بعد 350 ثانية قد بقي 28% من المادة

المتفاعلة. أوجد ثابت السرعة، وكم يستغرق لتفاعل 90% من المادة المتفاعلة.

الحل: طالما أن التفاعل من المرتبة الأولى، فيمكن استخدام العلاقة التالية:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

وعند الزمن 350 sec، يكون  $[A] = 0.28 \times [A]_0$ ، وبالتالي فإن:

$$\ln \frac{0.28[A]_0}{[A]_0} = -k \times 350 \Rightarrow k_A = 3.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

أما إذا بقي من المادة المتفاعلة، فيمكن حساب الزمن اللازم لاستغراق التفاعل من أجل

90% من النواتج:

$$\ln \frac{0.1[A]_0}{[A]_0} = -3.64 \times 10^{-3} \times t \Rightarrow t = 633 \text{ s}$$

4. تمت دراسة التحلل المائي للسكروروز بوجود حمض كلور الماء HCl، وذلك

باستخدام البولارومتر، حيث حصلنا على زوايا الدوران البصري  $\alpha$  (بالدرجات) عند

فترات زمنية وفقاً للجدول التالي:



$t \text{ (min)}$	0	10	20	40	$\infty$
$\alpha \text{ (بالدرجة)}$	32.4	28.8	25.5	16.9	-11.1

أثبت أن التفاعل من المرتبة الأولى، وأوجد ثابت سرعته.

الحل: إذا رمزنا إلى  $\alpha_0$ ، و  $\alpha_\infty$  لزاويتي الدوران عند  $t=0$ ، و  $t=\infty$  على الترتيب، والرمز  $\alpha_1$  للزاوية بعد اللحظة  $t$ ، عندئذ سيكون المقدار  $\alpha_0 - \alpha_\infty$  متناسبا مع التركيز البدائي  $[A]_0$ ، أما المقدار  $\alpha_1 - \alpha_\infty$  فيكافئ التركيز المتبقي  $[A]$  بعد اللحظة  $t$ . وبناء على ذلك يمكن أن نكتب:

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{2.303}{t} \lg \left( \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_1 - \alpha_\infty} \right)$$

فعند الزمن  $t = 10 \text{ min}$ ، وبحساب قيمة  $k_A$  من هذه العلاقة بعد تعويض المعطيات الموافقة، نجد:

$$k_A = \frac{2.303}{10} \lg \left[ \frac{32.4 - (-11.1)}{28.8 - (-11.1)} \right] = 8.625 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

وبحساب قيمة  $k_A$ ، عند لحظة أخرى، ولتكن  $t = 20 \text{ min}$ ، نجد أن:

$$k_A = \frac{2.303}{20} \lg \left[ \frac{32.4 - (-11.1)}{25.5 - (-11.1)} \right] = 8.625 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

ونكرر ذلك عند اللحظة  $t = 40$ ، فنجد أن  $k_A = 8.625 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

نستنتج مما سبق أن التفاعل من المرتبة الأولى وذلك لثبات قيمة  $k_A$  عند أية لحظة. ويمكن أيضا استخدام الطريقة البيانية، وذلك برسم تغيرات  $\ln(A/A_0)$  بدلالة الزمن، فإذا حصلنا على مستقيم، فهذا دليل على أن التفاعل من المرتبة الأولى، ويساوي ميل الخط قيمة ثابت السرعة.

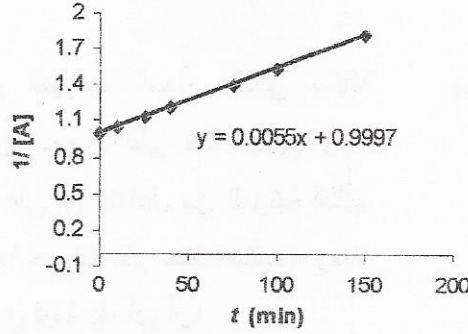
5. تم الحصول على النتائج المدونة أدناه للتفاعل  $aA \longrightarrow \text{products}$ :

$t \text{ (min)}$	0	10	25	40	75	100	150
$[A] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	1	0.95	0.88	0.82	0.71	0.65	0.55

أثبت أن التفاعل من المرتبة الثانية، ثم أوجد قيمة  $k_A$ .

الحل: حتى يكون التفاعل من المرتبة الثانية، يجب أن نحصل على خط مستقيم عند رسم تغيرات  $1/[A]$  بدلالة الزمن. لنهئ الآن المعطيات لرسم هذا الخط:

$t$ (min)	0	10	25	40	75	100	150
$1/[A]$ (mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> )	1	1.05	1.14	1.22	1.41	1.54	1.82



الآن، برسم تغيرات  $1/[A]$  بدلالة  $t$ ،  
نلاحظ ظهور خط مستقيم، مما يدل  
على أن التفاعل من المرتبة الثانية،  
ويساوي ميل هذا الخط قيمة ثابت  
السرعة، أي أن:

$$k_A = 5.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

6. أثبت أن النتائج المدونة أدناه للتفاعل  $A + B \rightarrow \text{products}$  تحقق معادلة  
السرعة من المرتبة الثانية (أي من المرتبة الأولى بالنسبة إلى  $A$ ، وكذلك الأمر بالنسبة  
إلى  $B$ )، ثم أوجد قيمة  $k$ .

$t$ (min)	167	320	490	914	1190	$\infty$
$[A]$ (mol dm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{-2}$	9.9	9.06	8.3	7.06	6.25	4.24
$[B]$ (mol dm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{-2}$	5.66	4.82	4.06	2.82	2.29	0

الحل: كما هو واضح من المعطيات أعلاه لم تعط قيمتا  $[A]_0$  و  $[B]_0$ ، في حين  
يمكننا معرفة الفرق بين قيمتي  $[A]_0$  و  $[B]_0$  من النتائج عند الزمن  $t = \infty$  (أو عند  
أي زمن آخر). والآن لنكتب معادلة السرعة المعطى بالسؤال كما يلي:

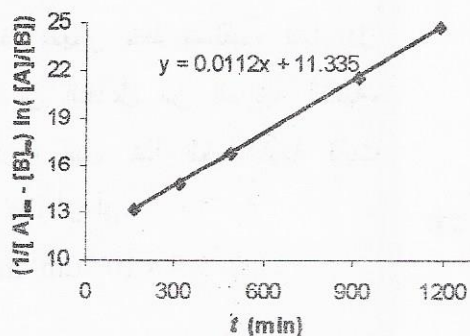
$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]/[A]_0}{[B]/[B]_0}$$

وبترتيب المعادلة، نجد:

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0}{[A]_0}$$

لنرتب النتائج المعطاة بالشكل الآتي:

t (min)	167	320	490	914	1190
$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]}$	13.2	14.9	16.9	21.6	24.7



برسم تغيرات السطر الثاني بدلالة الزمن، نحصل على خط مستقيم، وهذا يدل على أن التفاعل من المرتبة الثانية (كوننا حصلنا على خط مستقيم)، وميله يساوي قيمة  $k$ ، أي أن:

$$k = 1.12 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

7. لقد وجد أن تفكك HI إلى  $H_2$  و  $I_2$  عند درجة حرارة  $508^\circ \text{C}$ ، يمتلك عمر نصف مساو لـ 135 min، عندما يكون الضغط البدائي 0.1 atm، في حين كان عمر النصف 13.5 عندما كان الضغط البدائي لـ HI مساويا 1 atm. أثبت أن هذا التفاعل من المرتبة الثانية.

الحل: إن التفاعل العام هو من الشكل:  $2A \rightarrow \text{products}$ ، ويعطى ثابت سرعته بالعلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A [A]_0} \quad \text{أو} \quad k_A = \frac{1}{t_{1/2} [A]_0}$$

الحالة الأولى:  $t_{1/2} = 135 \text{ min}$ ، والضغط البدائي 0.1 atm: في هذه الحالة نجد

أن:

$$k_A = \frac{1}{135 \times 0.1} = 7.4 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$



الحالة الثانية:  $t_{1/2} = 13.5 \text{ min}$ ، والضغط البدائي  $1 \text{ atm}$ : في هذه الحالة نجد أن:

$$k_A = \frac{1}{13.5 \times 1} = 7.4 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

إن ثبات قيمة  $k_A$  في الحالتين يدل على أن التفاعل الجاري لتفكك يود الهيدروجين إلى عنصره الأساسيين اليود، والهيدروجين من المرتبة الثانية.

8. حدد رتبة تفكك أكسيد النتروز من النتائج المدونة أدناه:

الضغط البدائي $P_0 (\text{N m}^{-2})$	7730	12500	18500	26900	37600
عمر النصف $t_{1/2} (\text{min})$	13.5	9.97	7.82	6.05	5.0

الحل: نظرا لتغير عمر النصف مع الضغط البدائي، فإن رتبة التفاعل ليست من الأولى. وبالتالي نستطيع تحديد مرتبة التفاعل انطلاقا من العلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1)k_A [A]_0^{n-1}}, \quad n \neq 1$$

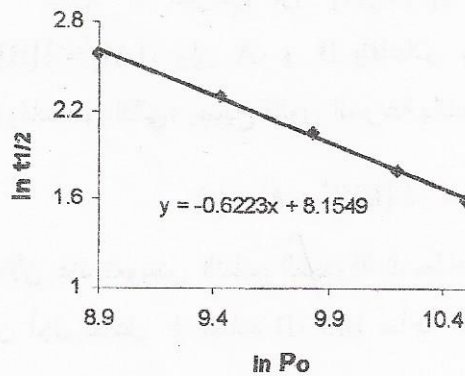
وبأخذ لوغاريتم الطرفين، نجد:

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1)k_A} - (n-1) \ln [A]_0$$

وبرسم تغير  $\ln t_{1/2}$  بدلالة  $\ln [A]_0$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $-(n-1)$ ، أو

$1-n$ . وبناء على ذلك، نرتب النتائج المعطاة بالشكل التالي:

$\ln P_0$	8.90	9.43	9.83	10.2	10.5
$\ln t_{1/2}$	2.60	2.30	2.06	1.80	1.61



نلاحظ من الشكل الجانبي أن ميل خط المستقيم يساوي  $-0.64$ ، وعليه، فإن مرتبة التفاعل تساوي  $1-n = -0.64$   $\Rightarrow n = 1.64$ ، وهي ليست عددا صحيحا، أي أن هناك تعقيدات خلال جريان التفاعل.

9. في لحظة مزج المواد كان المحلول يحتوي 0.01 M من  $S_2O_8^{2-}$  و 0.02 M من  $Mo(CN)_8^{4-}$ ، اللذين بعد المزج يتفاعلان عند الدرجة 20 °C وفقا للتفاعل التالي:



وتم تسجيل تراكيز  $Mo(CN)_8^{4-}$  (مول/لتر)، بعد فترات زمنية مختلفة كما هو مودون في الجدول الآتي:

التركيز (mol/lit)	0.02	0.015	0.010	0.005	0.0025
الزمن t (hour)	0	30	90	270	360

وإذا كان قانون السرعة لهذا التفاعل من الشكل:

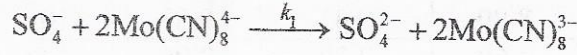
$$\frac{d[Mo(CN)_8^{4-}]}{dt} = k[SO_4^{2-}]^a[Mo(CN)_8^{4-}]^b$$

والمطلوب:

أ. تحديد المرتبة الكلية للتفاعل [أي (a + b)].

ب. قيمة ثابت السرعة المنسجمة مع هذه المرتبة.

ج. اشتق معادلة السرعة الممكن الحصول عليها من الآلية التالية:



الحل: أ. لنفرض أن  $[SO_4^{2-}] = [A]$ ، و  $[Mo(CN)_8^{4-}] = [B]$ . وبما أن  $[A]_0 = \frac{1}{2}[B]_0$ ، وإن A، و B يتفاعلان بهذه النسبة، لذا فإن  $[A] = \frac{1}{2}[B]$  لجميع الأوقات، وبالتالي، يصبح قانون السرعة بالشكل التالي:

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{2}k[B]^a[B]^b = -k'[B]^{a+b}; \quad k' = \frac{1}{2}k$$

والآن عند تعويض النتائج المجدولة المعطاة، يتبين لنا أنه يلزم زمن مقداره 90 ساعة من أجل تفاعل  $\frac{1}{2}$  المادة B، 180 ساعة من أجل تفاعل  $\frac{1}{2}$  التركيز  $\frac{1}{2}[B]$ . أي هذا

يعني أن عمر النصف يتضاعف كل مرة، وهذه خاصية لتفاعل المرتبة الثانية، أي أن  $a + b = 2$ ، والتفاعل من المرتبة الثانية.

ب. نستخدم معادلة النصف لتفاعل المرتبة الثانية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[B]_0} \quad \text{أو} \quad k' = \frac{1}{t_{1/2}[B]_0}$$

$$k' = \frac{1}{90 \times 0.02} = 0.55 \text{ M}^{-1}\text{hour}^{-1}$$

وهنا لا نستطيع إيجاد قيمة  $k$  الحقيقة لأن  $a$  غير معروفة.

ج. إن الخطوة البطيئة هي المحددة لسرعة التفاعل، وعندئذ، نكتب معادلة السرعة

كالآتي:

$$v = k_1[\text{SO}_4^-][\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]$$

ومن خطوة التوازن، نكتب:

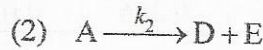
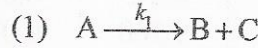
$$[\text{SO}_4^-] = K^{1/2}([\text{S}_2\text{O}_4^{2-}])^{1/2} \quad \text{أو} \quad ([\text{SO}_4^-])^2 = K[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$$

حيث يمثل  $K$  ثابت التوازن. وتصبح معادلة السرعة بالشكل الآتي:

$$v = k_1 K^{1/2}([\text{S}_2\text{O}_4^{2-}])^{1/2}[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]$$

10. تتفاعل المادة A لتعطي نواتج بطريقتين مختلفتين (كلاهما من المرتبة

الأولى):



إن النواتج B، و C هي المرغوب فيها، في حين النواتج D، و E العرضية غير

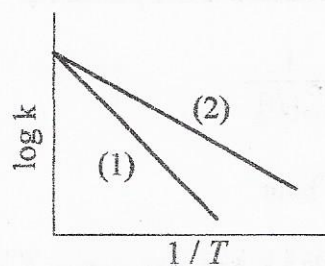
مطلوبة. وبفرض أن عامل التردد في معادلة أرينوس متماثل (لا يعتمد على درجة

الحرارة)، ولكن طاقة التنشيط للتفاعل (1) أكبر من تلك للتفاعل (2)، والمطلوب:

أ. إعطاء مخطط وصفي بين  $\log k$  بدلالة  $1/T$  لكل من  $k_1$  و  $k_2$ .



ب. وضح إذا كان بالإمكان أن تكون سرعة التفاعل (1) أكبر أو أصغر من تلك للتفاعل (2).



الحل: أ. عند درجة حرارة  $T = \infty$ ، يصبح الحد  $\exp(-E/RT)$  مساوياً الواحد، لذا فإن الخطين المستقيمين سيتقاطعان محور  $\ln k$  عند النقطة نفسها كما هو مبين في الشكل. وبما أن  $E_a$  للتفاعل (1) هي أكبر من تلك للتفاعل (2)، لذا فإن الميل لـ  $\log k_1$  سيكون أكبر كما هو واضح من الشكل الجانبي.

ب. نستنتج مما ذكر أعلاه أن سرعة التفاعل (1) تكون أبطأ من تلك للتفاعل (2) عند أية درجة من الحرارة.

11. من أجل تفاعل التماكب  $\beta$  - أوكسي كروتون إينر في ألدهيد الإينر عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$  أعطيت تراكيز المادة الأولية في الجدول التالي مقدرة بـ  $\text{mol lit}^{-1}$ :

المعطيات الأولية		المعطيات للحساب		
$t$ , hour	$a - x$	$x$	$x_0 - x$	$k_1 + k_2 \text{ hour}^{-1}$
0	0.366	0	-	-
71.8	0.277	0.089	0.199	0.00514
145.5	0.215	0.151	0.137	
215.8	0.174	0.192	0.096	0.00509
264.3	0.152	0.214	0.074	
333.3	0.130	0.236	0.052	0.00514
383.5	0.121	0.245	0.043	
478.3	0.106	0.260	0.028	0.00487
506.6	0.100	0.266	0.022	

مع العلم أن التركيز النهائي الثابت للمادة الأولية يساوي  $0.078 \text{ mol lit}^{-1}$ . أوجد الثابتين  $k_1$  و  $k_2$ .

الحل: نستخدم معادلة ثابت سرعة التفاعل العكوس من المرتبة الأولى:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} \quad (1)$$

ويتم تحديد قيم  $x$ ،  $x_{\infty}$  أيضا من العلاقتين التاليتين:

$$x = a_0 - (a - x)$$

$$x_{\infty} = a_0 - (a - x_{\infty})$$

حيث يمثل  $(a - x)$  التركيز الأولي للمادة A عند الزمن  $t$ ، ومنها نجد:

$$x_{\infty} = 0.366 - 0.078 = 0.288 \text{ mol lit}^{-1}$$

لنحدد عدة قيم للمجموع  $k_1 + k_2$ :

$$1) t = 71.8 \text{ hours} \Rightarrow k_1 + k_2 = \frac{2.303}{71.8} \log \frac{0.288}{0.199} = 0.00514 \text{ hours}^{-1}$$

$$2) t = 215.8 \text{ hours} \Rightarrow k_1 + k_2 = 0.00509 \text{ hours}^{-1}$$

$$3) t = 333.3 \text{ hours} \Rightarrow k_1 + k_2 = 0.00514 \text{ hours}^{-1}$$

$$4) t = 478.3 \text{ hours} \Rightarrow k_1 + k_2 = 0.00487 \text{ hours}^{-1}$$

يمكن إهمال القيمة الأخيرة لكن دقة الحساب مرتبطة بدرجة دقة قياس التركيز عند  $t = \infty$ ، وهكذا فإن  $\overline{k_1 + k_2} = 0.00514 \text{ hours}^{-1}$ . يمكن حساب ثابت التوازن من

العلاقة التالية:

$$K = \frac{b + x_0}{a - x_{\infty}}$$

للتذكر  $a - x_{\infty} = 0.078 \text{ mol lit}^{-1}$  و  $b = 0$  و  $b + x_0 = 288 \text{ mol lit}^{-1}$ ، وهكذا

فإن:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{288}{0.978} = 3.692$$

$$\overline{k_1 + k_2} = 0.00514 \text{ hours}^{-1}$$

وبحل جملة هاتين المعادلتين، نجد:

$$k_2 = 1.09 \times 10^{-3} \text{ hours} \quad \text{و} \quad k_1 = 4.03 \times 10^{-3} \text{ hours}$$

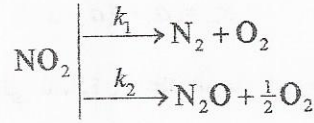
12. ما كمية الآزوت، وأكسيده المتشكل خلال 0.1 sec عند تسخين 4 mol /lit من

أكسيد الآزوت حتى الدرجة 1300 K، إذا كان ثابتي السرعة للتفاعل المتوازن الحاصل

25.7

مساويين 357 lit / mol ، 18.2 lit / mol

الحل: نكتب التفاعل الحاصل:



لنكتب معادلة السرعة لهذا التفاعل:

$$k_1 + k_2 = \frac{x}{at(a-x)} \quad (1)$$

ومن ثابت التوازن نجد:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}_2\text{O}]} \quad (2)$$

حيث يمثل  $a$  التركيز الأولي لـ  $\text{NO}$ ، و  $a-x$  التركيز الأولي لـ  $\text{NO}$  عند اللحظة  $t$ .من المعادلة (1) يمكن حساب  $x$ :

$$x = \frac{a^2(k_1 + k_2)}{1 + at(k_1 + k_2)} = \frac{(4)^2 \times 0.1(25.7 + 18.2)}{1 + 4 \times 0.1(25.7 + 18.2)} = 3.784 \text{ mol lit}^{-1}$$

ومن المعادلة (2) نجد:

$$[\text{N}_2] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}]}{k_2}$$

ويمكن حساب التركيز الكلي للتفاعل (الكمية الكلية لمواد التفاعل) بالشكل الآتي:

$$x = [\text{N}_2] + \frac{3}{2}[\text{N}_2\text{O}] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}]}{k_2} + \frac{3}{2}[\text{N}_2\text{O}]$$

$$3.784 = \left( \frac{25.7 \times 2}{18.2} + 1.5 \right) [\text{N}_2\text{O}] \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}] = 0.875 \text{ mol lit}^{-1}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{25.7}{18.2} \times 0.875 = 1.236 \text{ mol lit}^{-1}$$

13. تم الحصول على النتائج المبينة أدناه لتفاعل التماكب A إلى B عند درجة

الحرارة  $190^\circ \text{C}$ :



t (min)	9.0	14.0	19.0	25.0
C <sub>B</sub> (%)	17.5	27.0	35.0	43.0

أثبت أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى، ثم أوجد ثابت السرعة، وعمر النصف للتفاعل.

الحل: لم يعط تركيز المادة المتفاعلة مباشرة في نص المسألة، ولنرمز له بالرمز  $a$ ، وهو يتناسب مع  $100 - C_B\%$ ، أي نكتب:

$$[a] = b(100 - C_B\%)$$

حيث يمثل  $b$  ثابت التناسب. وبأخذ لوغاريتم الطرفين، نجد:

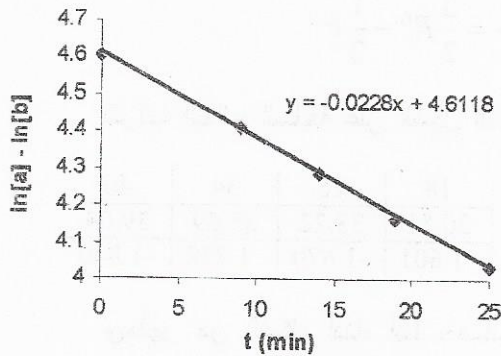
$$\ln[a] = \ln b + \ln(100 - C_B\%)$$

$$\ln[a] - \ln b = \ln(100 - C_B\%)$$

والآن نرتب النتائج السابقة بدلالة تراكيز المواد المتفاعلة كما يلي:

t (min)	0	9.0	14.0	19.0	25.0
100 - C <sub>B</sub> %	100	82.5	73.0	65.0	57.0
Ln [a] - ln [b]	4.61	4.41	4.29	4.17	4.04

وبرسم العلاقة البيانية  $f(t) = \ln[a] - \ln b$  بدلالة الزمن، نحصل على الشكل الجانبي،



الذي يوضح أن التفاعل من المرتبة

الأولى، لأننا حصلنا على خط مستقيم،

ومن الشكل يظهر أن الميل يساوي  $\text{tg}$

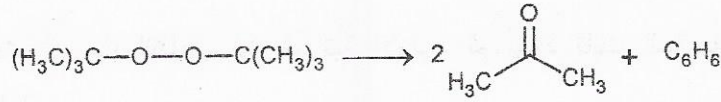
$\alpha = -2.28 \times 10^{-2}$  أي أن:

$$k_a = 2.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

أما  $t_{1/2}$ ، فتحسب من العلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{0.639}{k_a} = \frac{0.639}{2.28} = 30.4 \text{ min}$$

14. يحدث التفاعل التالي في الطور الغازي:



ومن النتائج المدونة أدناه، أثبت أن التفاعل من المرتبة الأولى، ثم أوجد ثابت سرعته.

t (min)	0	2	6	10	18	26	34	46
P(atm × 10 <sup>-2</sup> )	23.62	24.66	26.13	27.70	30.51	33.22	35.69	39.09

الحل: يمكن كتابة التفاعل السابق على الشكل  $A \longrightarrow 2B + C$ ، لنرمز للضغوط الأولية للمواد A، و B، و C بدلالة الرموز  $P_0^A$ ، و  $P_0^B$ ، و  $P_0^C$  على الترتيب. وبعد مرور زمن t سيتفاعل  $P_x$  من A ليعطي  $2P_x$  من B، و  $P_x$  من C، وبناء على ذلك، يساوي الضغط الكلي:

$$P = (P_0^A - P_x) + 2P_x + P_x = P_0^A + 2P_x$$

$$P_x = \frac{P - P_0^A}{2} \quad \text{أو}$$

وهكذا إذا كان معلوما كل من الضغط البدائي، والضغط بعد مرور زمن t، نستطيع

إيجاد الضغط المتبقي من A (أي  $P^A$ )، وهما يكون:  $P^A = P_0^A - P_x$ :

$$P^A = P_0^A - P_x = P_0^A - \frac{P - P_0^A}{2} = \frac{3}{2}P_0^A - \frac{1}{2}P$$

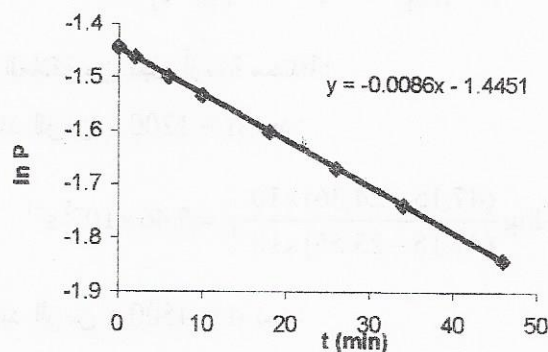
لنرتب النتائج السابقة على الشكل التالي:

t (min)	0	2	6	10	18	26	34	46
P(atm × 10 <sup>-2</sup> )	23.62	24.66	26.13	27.70	30.51	33.22	35.69	39.09
Ln P	-1.443	-1.461	-1.498	-1.533	1.601	-1.670	1.738	-1.840

ويظهر من الشكل أدناه أننا حصلنا على خط مستقيم ليؤكد أن التفاعل من المرتبة

الأولى، ميله يساوي  $k_A = tg\alpha = 8.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

15. تم دراسة التحلل المائي لخلات الميثيل بوجود 0.05 M HCl (كعامل محفز) بمعايرة المتفاعل مع أساس عياري، وندون أدناه النتائج التي تم الحصول عليها عند درجة حرارة 25 °C.



الزمن $t$ (sec)	0	1200	4500	7140	$\infty$
حجم الأساس $V(\text{dm}^3 \times 10^3)$	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

أثبت أن التفاعل من المرتبة الأولى.

الحل: نكتب معادلة التحلل المائي لخلات الميثيل:



لنرمز لحجم الأساس عند  $t = 0$  بالرمز  $V_0$ ، وهذا الحجم يكافئ حمض كلور الماء لوحده، ولنرمز لحجم الأساس عند  $t = \infty$  بالرمز  $V_\infty$ ، وهو يكافئ الحمض HCl، وحمض الخل المتكون. وبالتالي، فإن  $V_\infty - V_0$  يكافئ التركيز البدائي لخلات الميثيل  $[A]_0$ . وإذا كان  $V_t$  يمثل حجم الأساس بعد مرور زمن  $t$  من بدء التفاعل، فإن الفرق  $V_t - V_0$  يكافئ حمض الخل المتكون أو كمية خلالات الميثيل المتحللة بعد مرور زمن  $t$ ، وبناء على ذلك، فإن تركيز خلالات الميثيل المتبقية  $[A]$  تصبح مساوية لـ:

$$[A] = (V_\infty - V_0) - (V_t - V_0) = V_\infty - V_t$$



طالما أننا سنبرهن أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى، فلا بد من استخدام معادلة السرعة للتفاعلات من المرتبة الأولى، التي تكتب في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

ونطبق هذه العلاقة من أجل أزمنة مختلفة:

- عند الزمن  $t = 1200$  s، نجد:

$$k_A = \frac{2.303}{1200} \log \frac{(47.15 - 24.36) \times 10^{-3}}{(47.15 - 25.55) \times 10^{-3}} = 5.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- عند الزمن  $t = 4500$  s، نجد:

$$k_A = \frac{2.303}{4500} \log \frac{(47.15 - 24.36) \times 10^{-3}}{(47.15 - 29.32) \times 10^{-3}} = 5.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- وعند الزمن  $t = 7140$  s، نجد أيضا أن  $k_A = 5.44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

طالما ثابت السرعة يبقى ثابتا، فهذا دليل على أن التفاعل من المرتبة الأولى. تجدر الإشارة إلى أنه يمكن التأكد من صحة النتيجة ببيانها.

## أسئلة وتمارين

- 1-2 لماذا تتميز التفاعلات من المرتبة صفر عن بقية المراتب المختلفة؟
- 2-2 عرف ما يلي: التفاعل المباشر من المرتبة الأولى، والتفاعل العكوس من المرتبة الأولى، والتفاعل المباشر من المرتبة الثانية.
- 3-2 لماذا يتميز زمن النصف عن بقية أزمنة النصف للمراتب المتبقية؟
- 4-2 ما أهم الطرائق لقياس مرتبة التفاعل.
- 5-2 ما أهم العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي.
- 6-2 نعلم أن طبيعة المادة المتفاعلة تؤثر في سرعة التفاعل الكيميائي، أين يختبئ هذا التأثير في علاقة السرعة.
- 7-2 لماذا تزيد درجة الحرارة غالباً من سرعة التفاعل الكيميائي؟
- 8-2 ما تأثير العامل الحفاز في سرعة التفاعل الكيميائي؟
- 9-2 عند دراسة التفاعل الآتي تحت حجم ثابت، وجد أنه يخضع لقانون السرعة من الشكل التالي:



$$\frac{dP_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k P_{\text{NO}}^2 P_{\text{H}_2}$$

وتم الحصول على النتائج التالية:

التجربة	$P_{\text{N}_2\text{O}}^0$ (mm Hg)	$P_{\text{H}_2}^0$ (mm Hg)	$t_{1/2}$ (sec)	T, °C
1	600	10	19.2	820
2	600	20	-	820
3	10	600	830	820
4	20	600	-	820
5	600	10	10	840

المطلوب: حساب زمن النصف  $t_{1/2}$  للتجربتين 2، و 4، ثم احسب ثابت السرعة عند الدرجة 820 °C، وطاقة تنشيط التفاعل.

10-2 عند دراسة تفكك الماء الأكسجيني، وذلك بمعايرة حجوم متساوية من مزيج التفكك بمحلول قياسي ببرمنغنات البوتاسيوم، عند فترات زمنية مختلفة حصلنا على النتائج التالية:

$t$ (min)	0	10	20	30
$V$ (m lit)	25	16	10.5	7.1

المطلوب: أثبت أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى.

11-2 إذا كان لدينا التفاعل التالي:



وعند إجراء هذا التفاعل ثلاث مرات، في المرة الأولى كان التركيز الأولي لـ A نصف التركيز البدائي لما هو عليه في المرة الثانية، والثالثة، وسرعته في المرة الثانية، والثالثة ضعف سرعته عن المرة الأولى. وإذا كان التركيز البدائي لـ B ضعف التركيز عما هو عليه في المرة الأولى والثانية، والمطلوب تحديد مرتبة التفاعل.

12-2 عند تفاعل تصبن خلاص الإيتيل بهيدروكسيد الصوديوم وجد أنه من المرتبة الأولى بالنسبة إلى جميع المواد المتفاعلة. احسب حجم كلوريد الماء  $1/8 N$ ، اللازم لتعديل 100 ml من المزيج بعد مضي 45 min على التفاعل، مع العلم أن المزيج الأولي يحتوي 0.2 M من الخلايا، والقلوي، وأن حجم الحمض اللازم لتعديل 100 ml lit من المزيج بعد مرور 25 min على التفاعل يساوي 4.23 m lit.

13-2 إن قيمة ثابت سرعة التفكك من المرتبة الأولى لـ  $N_2O_5$  تساوي  $4.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ ، فما عمر النصف للتفاعل، وكم سيكون الضغط البدائي بعد: أ.  $t = 10$  ب.  $t = 10$  min من بدء التفاعل علماً أن الضغط البدائي يساوي 500 mm Hg.

الجواب: عمر النصف =  $1.4 \times 10^3 s$ ، أ.  $P = 503$  mm Hg، ب.  $P = 688$  mm Hg.



14-2 إذا عبرنا عن قوانين السرعات بدلالة: (a) التراكيز بـ  $M$  (مولاري)، و (b)

بـ  $atm$  (جو). فما واحداث ثابت السرعة في حالتي المرتبة الثانية والثالثة؟

الجواب: (a) الثانية:  $M^{-1} s^{-1}$ ، الثالثة:  $M^{-2} s^{-1}$ .

(b) الثانية:  $atm^{-1} s^{-1}$ ، الثالثة:  $atm^{-2} s^{-1}$ .

15-2 يتم الحصول على اليود (128)، وذلك من تشعيع يود الإيتيل بمصدر

نيوتروني، وقد فصل نظير اليود بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم، أما قياس العدات

(الكلمات) من هذا النظير عند فترات زمنية بواسطة عداد غايفر فكان كالآتي:

t (min)	17	29	50	60	76	105	123
العدادات بالدقيقة	6985	5111	2735	2117	1256	584	351

والمطلوب إيجاد: (a) عمر النصف، (b) ثابت انحلال اليود (128).

الجواب: عمر النصف:  $24.8 \text{ min}$ ،  $k = 2.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

16-2 إذا كان عمر النصف للكريبتون  $Kr^{85}$  هو  $10.6$  سنة، فكم الزمن اللازم لتحول

99% منه.

الجواب: سنة  $t = 70.4$ .

17-2 إن النتائج المدونة أدناه عائدة لتفكك الأمونيا فوق سلك التنغستن المسخن عند

الدرجة  $856^\circ C$ :

t (min)	0	10	20	30
V (m lit)	25	16	10.5	7.1

فما رتبة التفاعل، وكيف تتوقع أن يكون تأثير العمل عند الضغوط المنخفضة.

الجواب: من المرتبة صفر، وتقرب من المرتبة الأولى عند الضغوط المنخفضة،

و  $k = 1.59 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1}$ .

18-2 يبلغ زمن نصف التحول لتفاعل من الدرجة الأولى عشر دقائق، أوجد النسبة

المئوية للمادة الأولية التي ستبقى بعد مضي ساعة واحدة على بدء التفاعل.

الجواب: 1.56%.

19-2 عند دراسة تفاعل حلمة محلول مائي للسكرور تركيزه 17% بوجود حمض كلور الماء بتركيز  $0.099 \text{ mol lit}^{-1}$ ، حصلنا في الدرجة  $35^\circ \text{C}$  على النتائج التجريبية التالية:

t (min)	9.82	59.60	93.18	142.9	294.8	589.4
باقي السكرور %	96.5	80.3	71.0	59.1	32.8	11.1

حدد درجة التفاعل بالنسبة للسكرور، واحسب ثابت سرعة التفاعل.

الجواب: من الدرجة الأولى،  $k = 6.20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

20-2 تتحلل خلاص الايتيل في محلول لحمض كلور الماء تركيزه  $1 \text{ mol lit}^{-1}$  في الدرجة  $25^\circ \text{C}$ . أخذت حجوم متساوية من المزيج التفاعلي في فترات زمنية محددة، وجرت معايرتها بماءات الصوديوم:

t (sec)	339	1242	2745	4546	$\infty$
الحجم (m lit)	26.34	27.8	29.70	31.81	39.81

أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل المذكور. الجواب:  $k = 1.23 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

21-2 درس تفاعل البوتير ألدهيد مع حمض سيان الماء في محلول مائي في الدرجة  $25^\circ \text{C}$ ، وحصلنا على النتائج التالية:

t (sec)	2.78	5.33	8.17	15.23	19.80	$\infty$
( $\text{mol lit}^{-1} \times 10^2$ ) تركيز الحمض	9.90	9.06	8.30	7.06	6.53	4.24

حدد مرتبة التفاعل المدروس، وقيمة ثابت السرعة.

الجواب: من المرتبة الثانية،  $k = 0.676 \times 10^{-5} \text{ lit mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

22-2 يعد التفاعل بين نetro الايتان، وشوارد الهيدروكسيل تفاعلا من الدرجة الثانية،

وغير عكوس، يبلغ ثابت سرعته  $k = 39.1 \text{ lit mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  في الدرجة  $0^\circ \text{C}$ .

إذا علمت أن التركيزين الابتدائيين لنetro الايتان، وماءات الصوديوم يساويان

$0.004 \text{ mol lit}^{-1}$  و  $0.005 \text{ mol lit}^{-1}$  على الترتيب. حدد الزمن اللازم لكي

يتفاعل 90% من نetro الايتان. الجواب: 26.3 min.

23-2 عند مزج حجمين متساويين من محلولي المادتين A، و B المتساويين بالتركيز، يجري بينهما التفاعل التالي:  $A + B \rightarrow \text{product}$ ، ويتفاعل خلال ساعة واحدة 75% من المادة A. ما النسبة المئوية الباقية من A بعض مضي ساعتين في الحالات التالية:

- (a) التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لـ A، ومن المرتبة صفر بالنسبة لـ B.  
 (b) التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لكلتا المادتين.  
 (c) التفاعل من المرتبة صفر بالنسبة لكلتا المادتين.  
 (الجواب: (a) 6.25%، (b) 14.3%، (c) 0.00%.

24-2 يعد تفاعل غاما أوكسي حمض الزبدة إلى اللاكتون تفاعلا عكوسا من المرتبة الأولى، درس هذا التفاعل في الدرجة  $25^\circ\text{C}$  في محلول مائي للحمض الابتدائي تركيزه  $0.1832 \text{ mol lit}^{-1}$ ، فحصلنا على النتائج التالية:

t (min)	21	36	50	65	100	160	3600
$(\text{mol lit}^{-1} \times 10^2)$	2.41	3.73	4.99	6.10	8.11	10.35	13.62
تركيز اللاكتون							

حدد مجموع الثابتين  $k_1$  و  $k_{-1}$  من أجل كل نقطة من النقاط التجريبية، ثم حدد قيمة ثابت التوازن لهذا التفاعل، وكذلك قيمة كل من  $k_1$  و  $k_{-1}$  بشكل منفصل.

25-2 بعد تفاعل اليود الحر مع حمض بيتا فينيل البروبيونيك تفاعلات غير عكوس من الدرجة الثانية. درس هذا التفاعل عند تركيزين ابتدائيين متساويين للمادتين الأوليتين، يساوي كل منها  $2.51 \times 10^{-2} \text{ mol lit}^{-1}$  عن طريق تحديد تركيز اليود في المزيج التفاعلي بواسطة المعايرة بثيوسلفات الصوديوم، فتم الحصول على النتائج التالية:

t (min)	114	273	405	622	1388	1780	2790
$(\text{mol lit}^{-1} \times 10^2)$	2.13	1.77	1.55	1.24	0.79	0.66	0.46
تركيز اليود							

أوجد قيمة ثابت السرعة من أجل كل نقطة، واحسب القيمة الوسيطة.



26-2 درس تفاعل الحلمهة القلوية لحمض ألفا بروم البروبانويك عن طريق تحديد تركيز شوارد البروم الناتجة عن التفاعل. وتم الحصول على النتائج التالية:

t (min)	1.65	3.27	6.17	10.4	15.7	31.9	55.2
(mol lit <sup>-1</sup> × 10 <sup>2</sup> )							
تركيز شوارد البروم	1.2	2.0	4.0	6.2	8.3	13.3	16.8

إذا علمت أن التركيزين الابتدائيين للحمض، وشوارد الهيدروكسيل يساويان 0.2، و 1.07 mol lit<sup>-1</sup> على الترتيب. بين أن التفاعل هو تفاعل غير عكوس من المرتبة الثانية، ثم احسب ثابت السرعة من أجل كل نقطة تجريبية.

27-2 يجري تفاعل تفكك ثاني أكسيد الآزوت إلى أول أكسيد الآزوت، وأكسجين وفقا لتفاعل غير عكوس من الدرجة الثانية. درس التفاعل في الدرجة 546 °C، وتم الحصول على النتائج التالية:

t (min)	0	20	40	60	80	100
(mol lit <sup>-1</sup> × 10 <sup>2</sup> )						
تركيز NO <sub>2</sub>	4.0	4.8	5.7	7.4	10.6	18.0

أوجد قيمة ثابت السرعة من أجل كل نقطة تجريبية، واحسب قيمته الوسطية.

28-2 لدى دراسة تفاعل كلور ثلاثي فينيل الميثيل مع الكحول الإيثيلي في الدرجة 25 °C، في البنزن عن طريق تحديد تركيز حمض كلور الماء المتشكل، تم الحصول على النتائج التالية:

t (min)	186	418	444	1440	1660	2900	3120
(mol lit <sup>-1</sup> × 10 <sup>3</sup> )							
تركيز HCl	0.91	1.81	2.07	3.34	3.54	4.14	4.16

بين أن هذا التفاعل غير عكوس من الدرجة الثالثة (من الدرجة الأولى بالنسبة للمشتق الكلوري، ومن المرتبة الثانية بالنسبة للكحول)، إذا علمت أن التركيزين الابتدائيين للمشتق الكلوري، وللكحول يساويان 0.106، و 0.054 mol lit<sup>-1</sup> على الترتيب، ثم احسب قيمة ثابت السرعة من أجل كل نقطة تجريبية.