مثال 1: تفاعل من المرتبة الاولى يجري بدرجة 500K وجد ان ما يتفكك منه 0.50 خلال دقيقة واحدة اوجد ما يتفكك منه في ساعة واحدة ثم اوجد زمن عمر النصف لهذا التفاعل ؟

مثال 2: تفاعل من المرتبة الاولى وجد ان زمن عمر النصف = 100 sec احسب ثابت السرعة وتركيز المادة المتفاعلة بعد مرور 250 sec ؟

يمكن التعبير عن قانون سرعة التفاعل للمرتبة الاولى بدلالة الحجوم بدلا من التراكيز :

$$a = (V_\infty - V_o) \qquad x = (V_t - V_o) \qquad a - x = (V_\infty - V_t)$$

$$\ln(V_\infty - V_t) = -k_1 t + \ln(V_\infty - V_\circ)$$

مثال 3: تتحلل خلات المثيل في الماء في درجة حرارة 298 K ثم يسحح الناتج مع هيدروكسيد الصوديوم , احسب ثابت السرعة من الجدول التالي علما ان التفاعل من المرتبة الاولى ؟

t/sec	339	1242	2745	4546	∞
V/ml	26.3	27.8	29.7	31.81	40

مثال 4 : التفاعل التالي $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$

وجد ان 0.35 من SO_2Cl_2 يتفكك خلال 12 min اوجد الزمن اللازم لتفكك 0.97 من هذه المادة ثم اوجد ما يتبقى خلال ساعة واحدة علما ان التفاعل من المرتبة الاولى ؟

المرتبة الكاذبة

هى تفاعلات تحقق معادلة الرتبة الأولى مع اعتبار ان اكثر من مادة متفاعلة تكون في التفاعل وان وجود تركيز مادة أو أكثر من مواد التفاعل بكمية زائدة في حيز التفاعل يبقى تركيزها ثابتا تقريبا خلال التفاعل مما يؤدى إلى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بشكل ملحوظ بهذا التركيز أو التراكيز ,مثال التحلل المائي لخلات المثيل

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$$

تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز

equal concentration second order reactions

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_2[a-x]^2$$

الشكل التكاملي

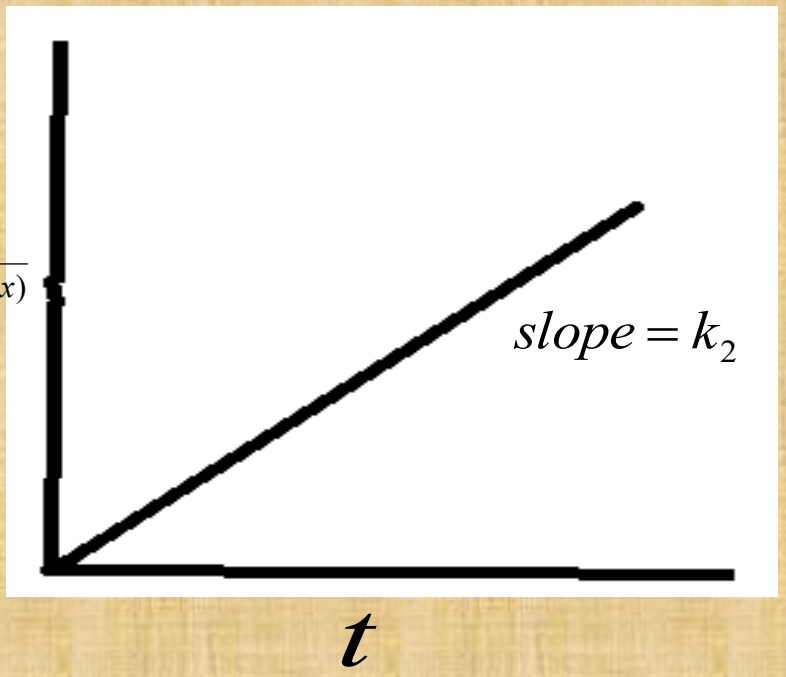
$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$$

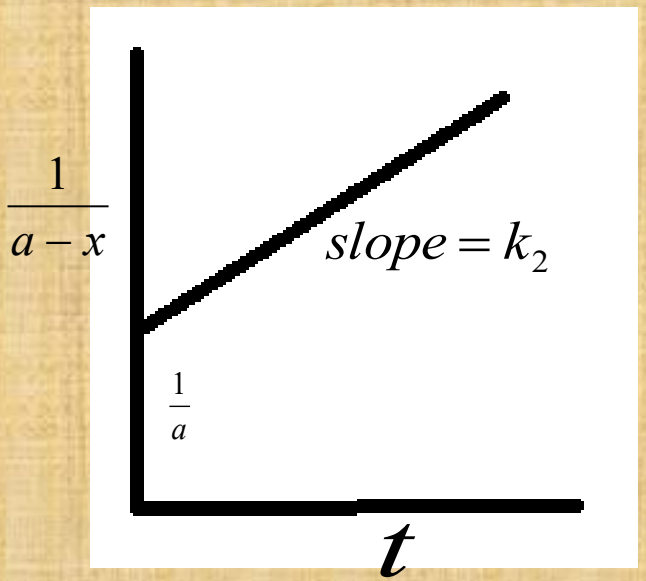
زمن عمر النصف $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak_2}$$

شكل اخر للمرتبة الثانية

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + \frac{1}{a}$$





وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الثانية متساوية التراكيز = $mol^{-1}.liter.time^{-1}$

مثال 1 : تحلل خلات الاثيل تفاعل من المرتبة الثانية مع 0.1M من الاستر والقاعدة وجد بعد مرور35 sec ان تحلل من الاستر 17 % ,جد ا) ثابت السرعة ب) الزمن اللازم لتحلل 50 % من الاستر ج) كمية الغير متحللة بعد مرور 30 min ?

مثال 2 : ما هو الزمن اللازم لاستهلاك 20% من متفاعلات التفاعل التالي $A+B \rightarrow P$ حيث تم خلط حجوم متساوية من 0.01 M من كل Aو B علما ان $K_2 = 10^{-5}\ M^{-1}.sec^{-1}$?

مثال 3: جد الزمن اللازم لاستهلاك ¾ من التركيز الابتدائي في تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز ثم جد العلاقة بين t1/2 وt3/4 لتفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز؟

تفاعلات المرتبة الثانية مختلفة التراكيز

different concentration second order reactions

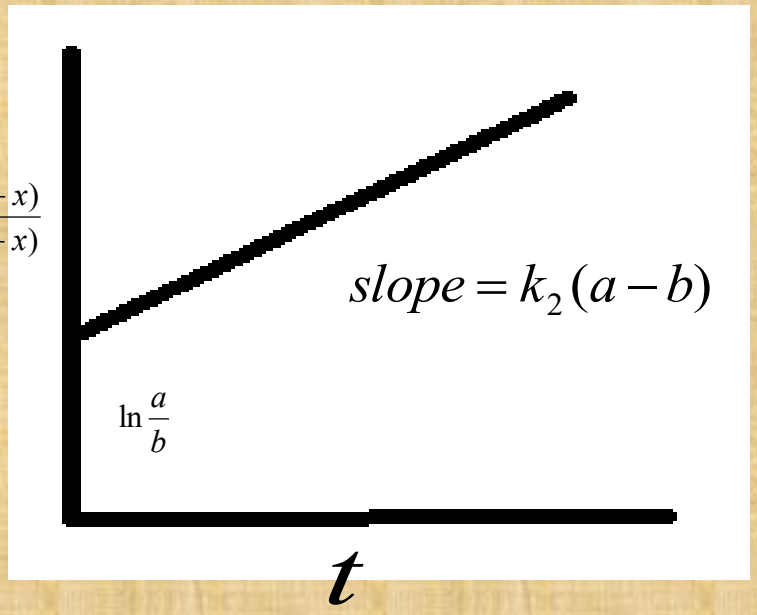
الشكل التفاضلي

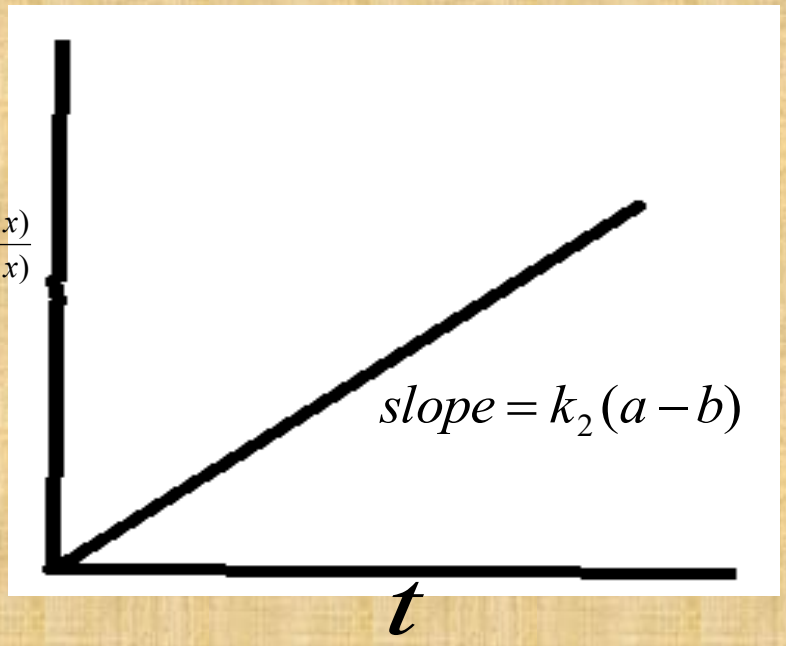
$$\frac{dx}{dt} = k_2[a-x]\ [b-x]$$

الشكل التكاملي

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$





وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الثانية مختلفة التراكيز = $mol^{-1}.liter\ .time^{-1}$

مثال 1: التحلل المائي لخلات الاثيل بوجود قاعدة قوية كعامل مساعد

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

في هذا التفاعل وضع 0.05 M من خلات الاثيل و 0.06M من القاعدة وبعد مرور 20 sec وجد ان ما تحلل كان بمقدار 30 %جد الزمن اللازم لتحلل 5 % من الاستر ؟

مثال 2 : برهن رياضيا بان التفاعل السابق (تحلل الخلات بوجود القاعدة) ينتحل صفة تفاعل مرتبة اولى كاذبة عندما تكون قيمة (b) كبيرة جدا ؟

مثال 3 : التفاعل الاتي $A+B \rightarrow P$ حيث تم مزج 0.05M من A و 0.08M من B ولقد وجد ان ما تبقى من 0.02M A بعد مرور ساعة واحدة ,احسب ا) ثابت سرعة التفاعل ب) ما هي كمية المتفاعلة من A بعد مرور ساعتين ج) ما هو الزمن اللازم لتفاعل 75 % من A ؟

third order reactions

تفاعلات المرتبة الثالثة

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_3[a-x]^3$$

الشكل التكاملي

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \frac{1}{2a^2}$$

$$\frac{1}{(a-x)^2} = 2k_3 t + \frac{1}{a^2}$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2}$$

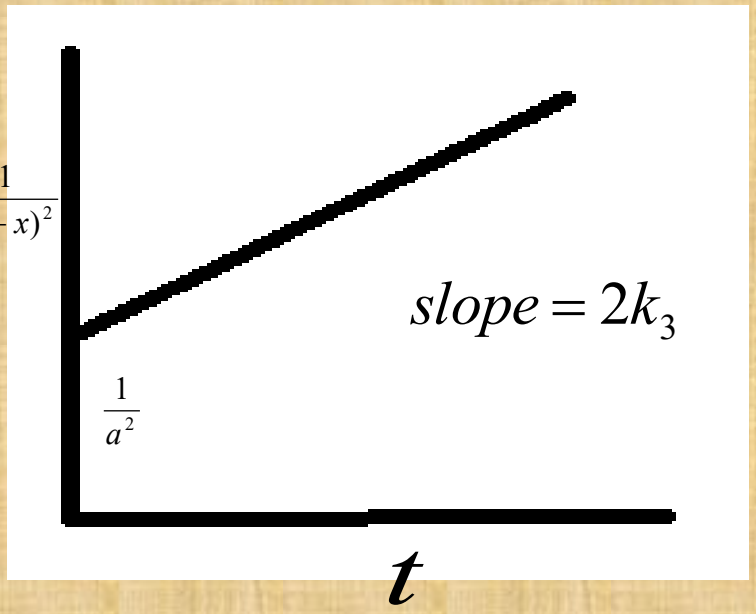
A=B=C-1

A≠B≠C -2

$$\frac{1}{(a-b)(a-c)}\ln\frac{a}{(a-x)^2} + \frac{1}{(b-a)(b-c)}\ln\frac{b}{(b-x)} + \frac{1}{(c-a)(c-b)}\ln\frac{c}{(c-x)} = k_3 t$$

A=B≠C -3

$$\frac{1}{(2c-a)^2}[\ln\frac{c(a-2x)}{a(c-x)} + \frac{2x(2c-a)}{a(a-2x)}] = k_3 t$$



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الثالثة متساوية التراكيز= $mol^{-2}.liter^2.time^{-1}$

مثال 1 : تفاعل ثلاثي الجزيئات تشترك فيه كل المواد المشاركة بالتفاعل بتركيز 0.02 M وبعد مرور 10 min وجد ان تركيز المواد الناتجة (0.005 M) اوجد تركيز المواد المتبقية بعد مرور 100min ؟

مثال 2: اوجد زمن t3/4 لتفاعلات المرتبة الثالثة وما علاقته مع زمن t1/2 انفس المرتبة ؟

مثال 3: اشتق المعدلة التكاملية لتفاعل المرتبة النصفية (½) واوجد طريقة بيانية لايجاد ثابت السرعة وزمن عمر النصف لها (اعد السؤال للمراتب (3/2) و (5/2) ؟

المرتبة	المعادلة التفاضلية	المعادلة التكاملية	زمن عمر النصف	وحدات K
0	$\frac{dX}{dt} = K_0$	$X = K_0 t$	$\frac{a}{2K_0}$	$mole^{1}.L^{-1}.t^{-1}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dX}{dt} = K_{\frac{1}{2}}(a-X)^{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{a} - \sqrt{a-X} = \frac{1}{2}K_{\frac{1}{2}}t,$	$\frac{0.585\sqrt{a}}{K_{\frac{1}{2}}}$	$mole^{+\frac{1}{2}}.L^{-\frac{1}{2}}.t^{-1}$
1	$\frac{dX}{dt} = K_1(a-X)^1$	$\ln\frac{a}{a-X} = K_1 t,$	$\frac{0.693}{K_1}$	t^{-1}
$\frac{3}{2}$	$\frac{dX}{dt}K_{\frac{3}{2}}(a-X)^{\frac{3}{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{1}{2}K_{\frac{3}{2}}t,$	$\frac{0.828}{K_{\frac{3}{2}}(a)^{\frac{1}{2}}}$	$mole^{-\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}.t^{-1}$
2	$\frac{dX}{dt} = K_2(a-X)^2$	$\frac{X}{a(a-X)} = K_2 t,$	$\frac{1}{K_2 a}$	$L.mol^{-1}.t^{-1}$
2	$\frac{dX}{dt} = k_2(a-X)(b-X)$	$\frac{1}{a-b}\left[\ln\frac{b(a-X)}{a(b-X)}\right] = K_2 t,$	/	$L-mole^{-1}.t^{-1}$
3	$\frac{dX}{dt} = K_3(a-X)^3$	$\frac{1}{(a-X)^2} - \frac{1}{a^2} = 2K_3 t$	$\frac{3}{2K_3 a^2}$	$L^2.mole^{-2}.L^{-1}$

اشتقاق معادلة سرعة التفاعل للمرتبة (n)

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_n [a - x]^n$$

الشكل التكاملي

$$\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{(n-1)a^{n-1}} = k_n t$$

مثال 1 : اشتق علاقة لايجاد ثابت السرعة وعمر النصف لتفاعل ذو مرتبة (n=3/2) ?

مثال 2: اوجد معادلة تفاعل المرتبة الثانية والثالثة من المعادلة ذو المرتبة (n)?

المعادلات التكاملية بدلالة الضغوط الجزئية:

قانون دالتون للضغوط: الضغط الكلي يساوي مجموع الضغوط الجزئية؟

$$PV = nRT \Rightarrow P = \left[\frac{n}{v}\right]RT$$

بثبوت درجة الحرارة [ ] Pα أي عندما نتكلم عن التركيز كأنما نتكلم عن الضغط لذلك يعبر عن السرعة بتغير (P) في وحدة الزمن وليس التركيز في وحدة الزمن بثبوت درجة الحرارة.

اذا فرضنا ان الضغط الجزئي الابتدائي للمادة المتفاعلة في t=0 هو P_0.

اذا فرضنا ان الضغط الجزئي الابتدائي للناتج من المادة المتفاعلة في t = t هو P.

∴ الضغط الجزئي المتبقي هو $(P_0 - P)$ ويكافئ (a-x)

وعلى هذا الاساس ما هي معادلة المرتبة الصفرية والاولى والثانية والثالثة بدلالة الضغوط؟

وها تكون وحدات ثابت معدل السرعة يعبر عنها بوحدات الضغط/ الزمن $p^{1-n}t^{-1}$

وحدات النظام الضغط:

الباسكال ويرمز له p_a، وحدة البار bar

SI النظام الدولي للوحدات

$$1bar = 10^5\ p_a$$
$$1atm = 101325 p_a$$
$$1atm = 760 mm.Hg$$
$$1torr = 1mm\ Hg$$
$$1atm = 760\ torr$$

مثال 1: لدينا التفاعل الغازي التالي:

$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$

$p_o - p$ p p

$$p_t = (p_o - p) + p + p$$
$$p_t = p_o + p$$

$$p = p_t + p_o$$
$$\ln \frac{p_o}{(p_o - p)} = k_1 t$$

$$\ln \frac{p_o}{p_o - (p_t - p_o)} = k_1 t$$
$$\ln \frac{p_o}{2p_o - p_t} = k_1 t$$

مثال 2: عند تفكك N_2O_5 وجد ان الضغط الابتدائي في بداية التفاعل 600 torr وبعد مرور 20 sec اصبح الضغط الكلي للمزيج 800torr اوجد ثابت السرعة التفاعل وكم سيصبح الضغط الكلي بعد مرور ساعة واحدة ؟ $N_2O_5 \rightarrow N_2O + 1/2O_2$

مثال 3: جد ثابت سرعة التفاعل الاتي $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$

اذا علمت ان الضغط الكلي 5 torr والضغط الابتدائي 3 torr علما ان التفاعل من المرتبة الاولى بعد مرور 100 sec على بدء التفاعل؟

مثال 4: في التفاعل التالي الذي يتضمن تفكك داي مثيل ايثر حسب المعادلة الاتية:

$(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + CO + H_2$

وجد الضغط يزداد طبقا للنتائج التالية:

T/SEC	0	390	665	1195	2246	3155
p/dine	312	408	468	562	714	779

اوجد مرتبة وثابت معدل السرعة