وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جـــــــــامعة تكريـــــــت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية الحركية

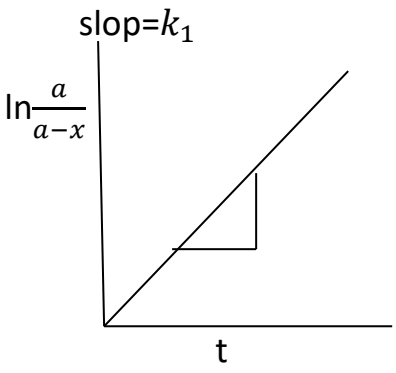
المرحلة الثالثة

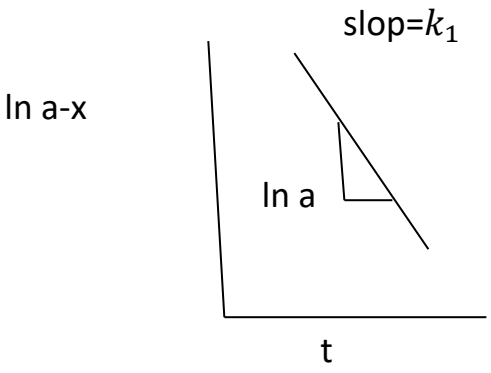
المحاضرة (2)

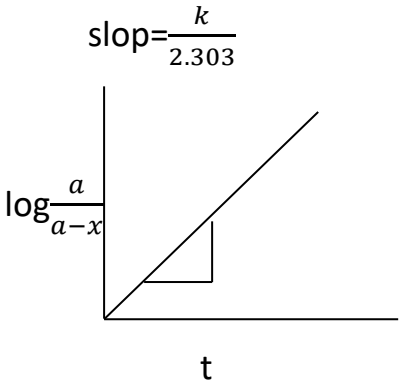
أ.م.د. عطاالله برجس دخيل

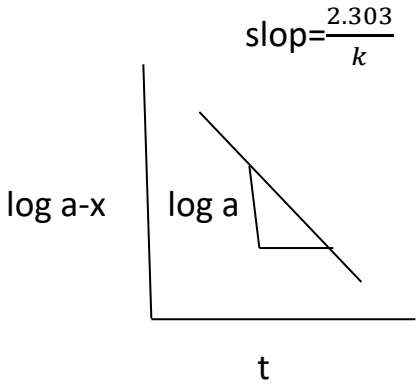
Atallah.b@tu.edu.com

2024









عمر النصف

نجد معادلة زمن عمر النصف لمعادلة المرتبة الاولى بتعويض

t=$\frac{1}{2}$a x=$\frac{1}{2}$a

$$\ln \frac{a}{a-\frac{1}{2}a} = k_1\ t_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln \frac{a}{\frac{a}{2}} = k_1\ t_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln \frac{2a}{a} = k_1\ t_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln 2 = k_1\ t_{\frac{1}{2}}$$

$0.623=k_1\ t_{\frac{1}{2}}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.623}{k_1}$$

ملاحظة \ في تفاعلات المرتبة الاولى زمن عمر النصف لاتعتمد على التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة

مثال على التفاعلات المرتبة الاولى مثل تفكيك بيروكسيد الهيدروجين

اكتب المعادلة هنا. $H_2O_2 \xrightarrow{Mno_2} \frac{1}{2}O_2 + H_2O$

مثال \ تفاعل ذو حركة احادية بعد مرور 35 دقيقة وجد ان 30% من التفاعل التفاعل قد تم فجد

1- ثابت سرعة التفاعل

$=2.303\log\frac{a}{a-x}k_1$

$k=\frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}$

$=\log\frac{100\quad 2.303}{100-30\quad 35}$

$=0.01min^{-1}$

2- ماهي النسبة المئوية التي تتم من هذا التفاعل بعد مرور خمس ساعات

t=5hour * 60min=300min

$kt = 2.303\log\frac{a}{a-x}$

$0.01 * 300 = 2.303\log\frac{a}{a-x}$

$1.3026 = \log\frac{a}{a-x}$

$20.072 = \frac{a}{a-x}$

$20.072 = \frac{100}{100-x}$

$100 - x = \frac{100}{20.072}$

$x = 100 - \frac{100}{20.072}$

$x = 100 - 4.981$

$x = 95.018$

على معادلة المرتبة الاولى

دلالة تركيز الى دلالة حجم او توصيل كهربائي او امتصاص هي معادلة بالتركيز وتحويلها الى دلاله الحجم او توصيل كهربائي

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

اذا كان التفاعل مصحوب بتحرير حامض اوقاعدة مثل تحلل المائي للاستر

$$CH_3COOCH_3 + H2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$$

حيث يمكن متابعة التفاعل حركيا وذلك بتسحيح مزيج التفاعل مع قاعدة وخلال ازمان مختلفة

اذا افترضنا ان V=0 هو حجم القاعدة عند زمن T=0

V_t= حجم القاعدة عند زمن Time=t

V_∞= حجم القاعدة عند زمن T= ∞

حيث $V_\infty > V_T > V_0$

تحوير المعادلة من الرتبة الاولى من دلالة التركيز الى دلالة الحجم لمادة المسححة

$$(a) \propto V_\infty - V_0 \cong V_\infty - V_0$$

$$x \propto V_t - V_0 \cong V_t - V_0$$

$$(a-x) \propto (V_\infty - V_0) \cong (V_t - V_0) \cong (V_\infty - V_t)$$

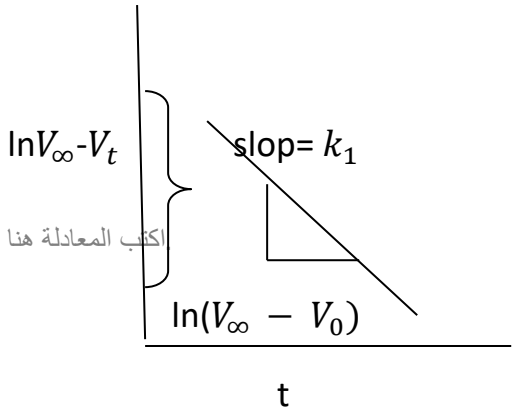
وبتعويض عن a و $a-x$ وبدلالة الحجم في في المعادلة المرتبة الاولى

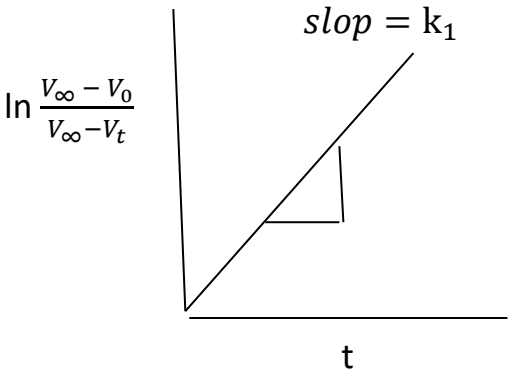
$$\ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} = k_1 t$$

لحساب k_1 يرسم $\ln\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$ مقابل t

$$\ln(V_\infty - V_0) - (\ln(V_\infty - V_t) = k_1 t$$

$$\ln (V_\infty - V_t) = k_1 t + \ln(V_\infty - V_0)$$





دلالة التركيز ⟵ دلالة توصيل كهربائي

اذا كان التفاعل يسبب في االللا في التوصيل الكهربائي (اي ان المواد المتفاعلة اقل توصيلية من المواد الناتجة او بالعكس) في هذه الحالة يمكن متابعة التفاعل حركيا من خلال قياس التوصيل الكهربائي للمحلول اي ان الحويل من دلالة تكيز الى دلالة توصيل كهربائي مثل (تفاعل الصوبنه) وهو تفاعل الاستر وخلات الاثيل مع هيدروكسيد الصوديوم لتكوين الصابون وكجول الاثيل

$$COOGt + NaOH \rightarrow C H_3 COONa + GtOH CH_3$$

اذا كان Λ_0=التوصيل البدائي للمحلول

Time = t التوصيل الكهربائي للمحلول بعد زمن معين=Λ_t

Time=∞ التوصيل الكهربائي للمحلول بعد زمن معين=Λ_∞

(ا) اذا كان التفاعل مصحوب بنقصان في التوصيل الكهربائي

$$\Lambda_0 > \Lambda_t > \Lambda_\infty$$

معادلة الرتبة الاولى بدلالة التركيز ←التوصيلية

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

$$a \propto \Lambda_0 - \Lambda_\infty \cong \Lambda_0 - \Lambda_\infty$$

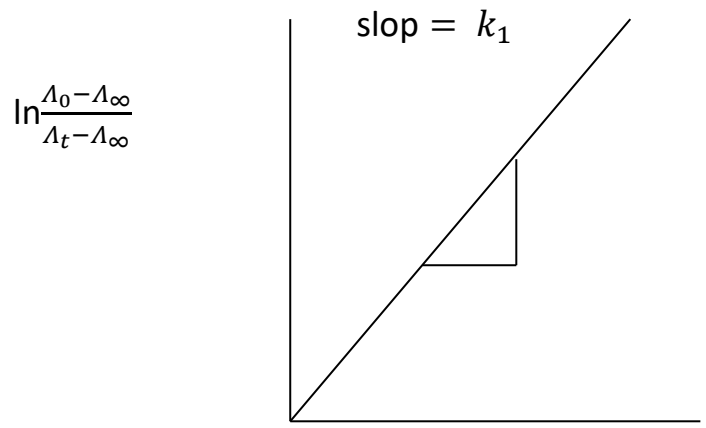
$$a\text{-}x \propto (\Lambda_0 - \Lambda_\infty) - (\Lambda_0 - \Lambda_t) \cong \Lambda_t - \Lambda_\infty$$

$$x \propto \Lambda_0 - \Lambda_t \cong \Lambda_0 - \Lambda_t$$

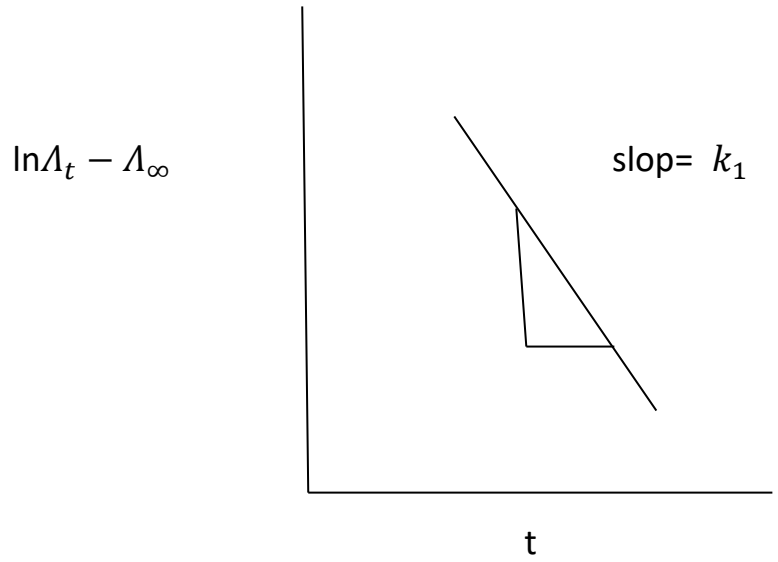
بالتعويض في قيم a,x,a-xبدلالة التوصيل الكهربائي في معادلة الرتبة الاولى نحصل على

$$\ln \frac{\Lambda_0 - \Lambda_\infty}{\Lambda_t - \Lambda_\infty} = k_1 \, t$$

لحساب k_1



$$\ln(\Lambda_t - \Lambda_\infty) = -\ k_1\ t + \ln(\Lambda_0 - \Lambda_\infty)$$



ب- اذا كان التفاعل مصحوب بزيادة في التوصيل الكهربائي

$$\Lambda_t > \Lambda_\infty > \Lambda_0$$