

**Half life for First Order Reaction** (٣-٢) عمر النصف لتفاعلات الدرجة الأولى

من المعادلة ٢٨ :

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \dots\dots\dots 28$$

عندما ينخفض التركيز الابتدائي a إلى النصف أي :

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

بالتعويض بالمعادلة ٢٨ عن قيمة x و يساويها:

$$\ln \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = kt_{\frac{1}{2}}$$

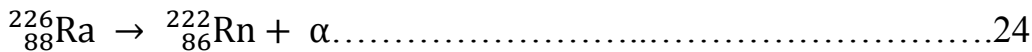
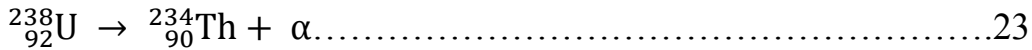
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \dots\dots\dots 30$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} \dots\dots\dots 31$$

تمثل المعادلة ٣١ معادلة حساب ثابت معدل سرعة التفاعل للتفاعلات من الدرجة الأولى بالاعتماد على عمر النصف. ونلاحظ من المعادلتين ٣٠ و ٣١ بان عمر النصف لا يعتمد على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة لتفاعلات الدرجة الأولى.

**(١-٣-٢) أمثلة أخرى على تفاعلات الدرجة الأولى وعمر النصف :**

أ- الانحلال الإشعاعي: تتحلل العناصر ذات النشاط الإشعاعي الطبيعي بتفاعلات متسلسلة، كل خطوة فيها تمثل تفاعل من الدرجة الأولى :



عدد ذرات العنصر المشع الابتدائي  $N_0$  تكافئ a أي التركيز الابتدائي ، أما عدد ذرات العنصر المشع بعد مرور زمن معين على الانحلال N يكافئ a-x بالتعويض عن القيم بما يكافئها في معادلة الدرجة الأولى:

$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t \dots\dots\dots 32$$

حيث  $\lambda$  ثابت الانحلال الإشعاعي وهو يكافئ k وعليه:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \dots\dots\dots 33$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\lambda} \dots\dots\dots 34$$

مثال ١٢: نموذج عمره ٣٠ سنة يحوي على  $^{14}\text{C}$ ، احسب عدد ذرات عنصر  $^{14}\text{C}$  المتبقية من انحلال  $6 \times 10^{25}$  ذرة كربون بعمر نصف قدره ٧٠٠ سنة:

الحل:

$$\lambda = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{700} = 0.00099 \text{ Year}^{-1}$$

$$N = 6 \times 10^{25} \times e^{-0.00099 \times 30} = 5.82 \times 10^{25}$$

ب- حساب وزن العنصر المشع بدلالة عدد ذراته:

إذا كان الوزن الكلي للعنصر المشع A، يكافئ a، والوزن المتبقي من العنصر المشع عند أية فترة زمنية A=a-x فان:

$$\ln \frac{A_0}{A} = \lambda t \dots\dots\dots 35$$

مثال ١٣: إذا كان عمر النصف لعنصر  $^{60}\text{Co}$  المشع يبلغ ٥,٢٧ سنة فكم سيبقى من نموذج من  $^{60}\text{Co}$  الذي يزن ٣,٤٢ مايكروغرام بعد مرور ٣٠ سنة؟

الحل:

$$\lambda = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{5.27} = 0.131 \text{ Year}^{-1}$$

$$\ln \frac{A_0}{A} = \lambda t$$

$$\ln \frac{3.42}{A} = 0.131 \times 30 \rightarrow \ln A = \ln 3.42 - 3.93 \rightarrow A = 0.067 \mu\text{g}$$

### (٢-٤) تفاعلات الدرجة الأولى المستعارة (الوهمية) Pseudo First Order Reaction:

للتفاعل التالي :



ممكن أن يكون التفاعل ٢٥ من الدرجة الثانية أي أن:

$$R = \frac{dx}{dt} = k[A][B] \dots\dots\dots 36$$

ولكن إذا كان تركيز احد المواد المتفاعلة عالي جدا مثلا  $[A]=0.30M$  و  $[B]=20M$  ممكن اعتبار التركيز العالي للمادة B ثابت لا يتغير ا وان مقدار التغير الحاصل له قليل جدا فذلك يدمج هذا التركيز مع قيمة ثابت معدل السرعة:

$$k' = k[B] \dots\dots\dots 37$$

حيث أن  $k'$  يمثل ثابت معدل سرعة التفاعل من الدرجة الأولى الظاهرية ووحداته كوحدة ثابت معدل سرعة التفاعل من المرتبة الأولى ، وبتعويض المعادلة ٣٧ في المعادلة ٣٦:

$$\frac{dx}{dt} = k'[A] \dots\dots\dots 38$$

وتنطبق المعادلة التكاملية على المعادلة التفاضلية ٣٨ بعد تكاملها مع ملاحظة أن ثابت معدل السرعة الحقيقي  $k$  ذي وحدة من وحدات تفاعلات الدرجة الثانية :

مثال ذلك التحلل المائي لخلات الاثيل في وسط حامضي :



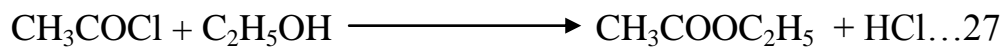
إن المعادلة التفاضلية لهذا التفاعل هي:

$$\frac{dx}{dt} = k[CH_3COOC_2H_5][H_2O] \dots\dots\dots 39$$

الماء يستعمل كمذيب وكمادة متفاعلة في نفس الوقت تركيزه  $55.6M$  ( لان كثافة الماء  $1000$  غرام/لتر ووزنه الجزيئي  $18$  غرام/مول) ، لذلك يمكن اعتبار تركيز الماء على وجه التقريب ثابت بسبب تركيزه العالي مقارنة بتركيز الخلات:

$$\frac{dx}{dt} = k'[CH_3COOC_2H_5]$$

مثال آخر تفاعل كلوريد الاستيل مع كمية كبيرة من الكحول الايثيلي :



حيث أن:

$$\frac{dx}{dt} = k'[CH_3COCl]$$

مثال ١٤ : يتحلل بيروكسيد الهيدروجين مائياً وتتم متابعة التحلل بتسحيحه مقابل برمنكنات البوتاسيوم وفقاً للمعلومات التالية برهن على أن التفاعل من المرتبة الأولى:

t(min)	0	5	10	20
V <sub>KMnO4</sub> (ml)	46.1	37.1	29.8	19.6

الحل: بما أن كمية الماء كبيرة مقارنة بتركيز البيروكسيد. إذن التفاعل من المرتبة الأولى. وان كمية البرمنكنات النازلة تكافئ تركيز البيروكسيد في أي لحظة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0}{V_t}$$

$$k = \frac{2.303}{5} \log \frac{46.1}{37.1} = 0.0435 \text{ min}^{-1}$$

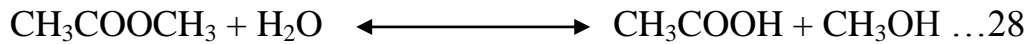
$$k = \frac{2.303}{10} \log \frac{46.1}{29.8} = 0.0438 \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{20} \log \frac{46.1}{19.6} = 0.0429 \text{ min}^{-1}$$

ثبوت قيمة k تدل على أن التفاعل من المرتبة الأولى.

### (٢-٤-١) طرق أخرى لحل الأمثلة بدل التركيز:

أ- ممكن متابعة التفاعلات التي تحرر حوامض أو قواعد مثل التحلل المائي لخلات المثيل.



ممكن متابعة هذا التفاعل من تقدير كمية حامض ألكليك (متابعة النواتج) المتكون في فترات زمنية معينة عن طريق التسحيح مع NaOH القياسي حيث أن:

$v_0 =$  (less than NaOH). حجم القاعدة اللازمة لمعادلة الحامض المتكون عند زمن بداية التفاعل

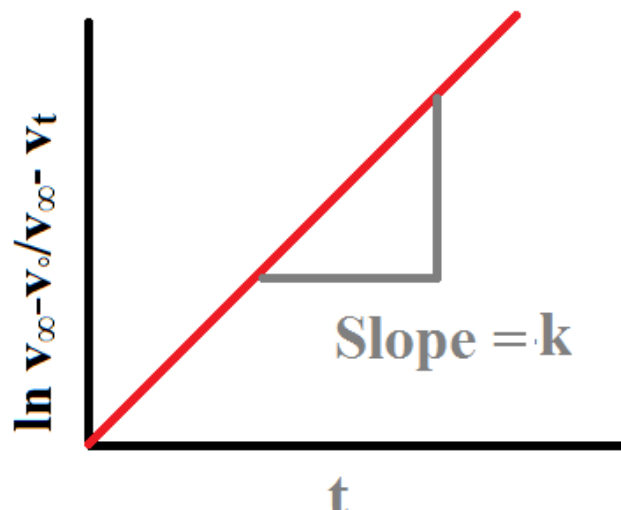
$v_t =$  (t=t). حجم القاعدة اللازمة لمعادلة الحامض المتكون في بداية التفاعل

$v_\infty =$  (greater than NaOH). (t=t). حجم القاعدة اللازمة لمعادلة الحامض المتكون في نهاية التفاعل

$$a \propto (v_\infty - v_0) \& x \propto (v_t - v_0)$$

$$kt = \ln \frac{v_\infty - v_0}{v_\infty - v_t} \dots \dots \dots 40$$

وبرسم العلاقة  $\ln \frac{v_\infty - v_0}{v_\infty - v_t}$  مقابل t نحصل على ميل يمثل ثابت معدل سرعة التفاعل:

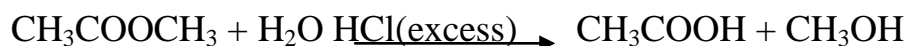


شكل رقم ٤: تمثيل تفاعل من المرتبة الأولى بدلالة الحجم (تحلل الاستر في وسط حامضي مائياً).

مثال ١٥: تحللت كمية معينة من Methyl acetate مائياً بوجود زيادة من حامض HCl(0.05)N عند درجة حرارة 25°C، وعند سحب 25mL من المحلول المائي لمزيج التفاعل وتبريده بالتلج قبل تسحيحه مع NaOH فان حجم القاعدة اللازم للتعاادل عند كل فترة زمنية t كالاتي:

t(min)	0	21	75	119	$\infty$
V(mL)	24.4	25.8	29.3	31.7	47.2
					$v_{\infty}$

احسب ثابت معدل سرعة التفاعل :



الحل: التفاعل من الدرجة الأولى الوهمية بدلالة النواتج

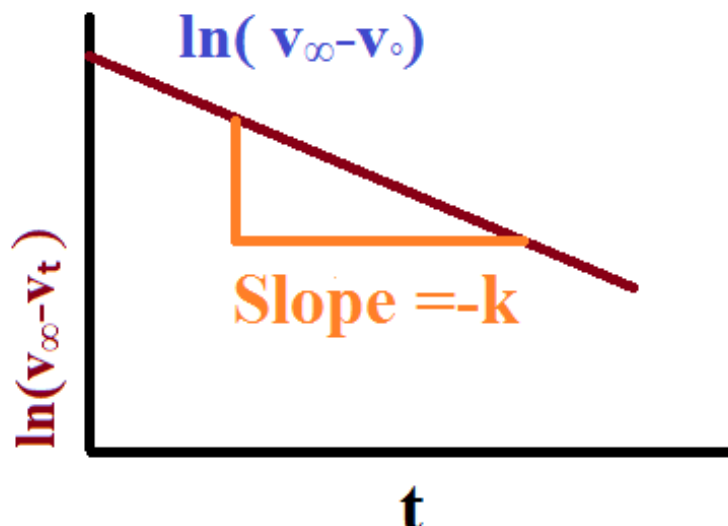
$$kt = \ln \frac{v_{\infty} - v_0}{v_{\infty} - v_t} \dots \dots \dots 40$$

يمكن كتابة المعادلة ٣٩ بصيغة أخرى:

$$\ln(v_{\infty} - v_0) - \ln(v_{\infty} - v_t) = kt \dots \dots \dots 41$$

وبرسم العلاقة  $\ln(v_{\infty} - v_t)$  مقابل t ينتج ميل الخط المستقيم (-k) والقطع الصادي

$\ln(v_{\infty} - v_0)$  وكما موضح في الرسم التالي:



ومن الرسم  $k=3.36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

ب- التفاعلات المصحوبة بارتفاع أو انخفاض قابلية التوصيل الكهربائي :

مثال ذلك التحلل المائي لكلوريد البيوتيل الثالثي حسب المعادلة التالية:



يمكن متابعة التفاعل أعلاه بعدة طرق منها:

١. طريقة التسحيح مع قاعدة لتقدير كمية حامض الهيدروكلوريك المتكون في فترات زمنية محددة ومنها نحدد كمية المتفاعل من كلوريد البيوتيل الثالثي حيث التفاعل من المرتبة الأولى الوهمية.

٢. طريقة التوصيل الكهربائي : وهذه لا تتم إلا إذا كان هناك فرق كبير في التوصيل الكهربائي بين بداية ونهاية التفاعل . وهذا يحصل عندما تكون إحدى المواد المتفاعلة بحالة غير أيونية والمادة الناتجة من التفاعل أو أحداها لها توصيلية بحالة أيونية . وللتفاعل أعلاه تكون المواد المتفاعلة لها توصيلية قليلة جدا في حين أن المواد الناتجة من التفاعل تكون لها توصيلية كهربائية عالية جدا .

تكون قابلية التوصيل الأيوني في بداية التفاعل (عند زمن  $t=0$ )  $G_0$  أو  $\Lambda_0$ .

تكون قابلية التوصيل الأيوني بعد مرور فترة زمنية معينة (عند زمن  $t=t$ )  $G_t$  أو  $\Lambda_t$ .

تكون قابلية التوصيل الأيوني في نهاية التفاعل  $G_\infty$  أو  $\Lambda_\infty$ .

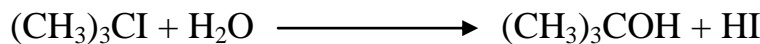
$$a = G_\infty - G_0, \quad x = G_t - G_0, \quad a - x = G_\infty - G_t$$

$$\ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G_t} = kt \dots \dots \dots 42$$

أو بدلالة التوصيل المولاري :

$$\ln \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda_0}{\Lambda_{\infty} - \Lambda_t} = kt \dots\dots\dots 43$$

مثال ١٦ : احسب ثابت معدل سرعة التفاعل للتحلل المائي ليوديد الاثيل الثلاثي من قياسات التوصيلية:



t(min)	0	1.5	4.5	16	$\infty$
G( $\Omega^{-1}$ ) $\times 10^{-3}$	0.39	1.78	4.09	8.36	10.5
	$G_0$	$G_t$			$G_{\infty}$

التفاعل من الدرجة الأولى (يلاحظ زيادة في التوصيلية مع الزمن)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{G_{\infty} - G_0}{G_{\infty} - G_t}$$

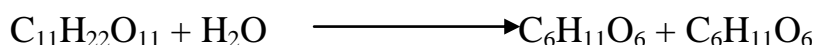
بتعويض قيم التوصيلية في المعادلة أعلاه يلاحظ أن القيم متقاربة إلى k أي أن التفاعل من الدرجة الأولى.

ت- ممكن الاستعاضة عن التركيز بزاوية الاستقطاب أو الدوران :

مثال ١٧ : في تجربة تحلل السكر مائيا تم الحصول على المعلومات التالية:

t(s)	0	432	1080	1620	$\infty$
$\alpha$	+24.09	+21.40	+17.73	+15.00	-10.79
	$\alpha_0$	$\alpha_t$			$\alpha_{\infty}$

حيث أن  $\alpha$  زاوية الدوران ،ممكن تحلل السكر مائيا بالمعادلة التالية:



Dextro (right rotate)                      glucose      fructose      Levo(left)

إن النقصان بتركيز السكر سوف يصاحبه نقصان بالتدوير الضوئي حيث:

$$a = (\alpha_0 - \alpha_{\infty}), \quad x = (\alpha_0 - \alpha_t), \quad a - x = (\alpha_t - \alpha_{\infty})$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}} \dots\dots\dots 44$$

بالتعويض عن القيم نجد أن قيم ثوابت السرعة في الأوقات المختلفة متساوية وعليه فإن التفاعل من المرتبة الأولى.

ث- طريقة الامتصاص: للتفاعلات البطيئة جدا والسريعة تستخدم طريقة دراسة أطيافها في مناطق الطيف المختلفة (UV, IR, Visible) ولا يتم ذلك إلا إذا كانت المادة الناتجة تمتص الضوء عند طول موجي معين يختلف عن طول الموجه التي تمتص بها المادة المتفاعلة.

مثال ١٨: في تفاعل البروم مع الأسيتون وجد أن معدل سرعة التفاعل تم قياسه من خلال تتبع الامتصاص للمحلول في أوقات مختلفة وكما يلي :

t(min)	0	18	57	130	240	337	398
A	1.39	1.26	1.03	0.706	0.398	0.250	0.180

احسب درجة التفاعل وثابت معدل سرعة التفاعل :

$a = A_0$  when  $t=0$  (Initial absorbance).

$a-x = A_t$  at  $t=t$  (absorbance at  $t=t$ ).

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = kt \dots\dots\dots 45$$

$$\log A_t = 2.303 \log A_0 - \frac{kt}{2.303} \dots\dots\dots 46$$

يمكن إجراء الطريقة الحسابية على أي من المعادلتين ٤٤ و ٤٥ لحساب ثابت معدل السرعة أو برسم أي منهما بيانيا فإذا رسمت العلاقة ٤٥ بيانيا نحصل على:

