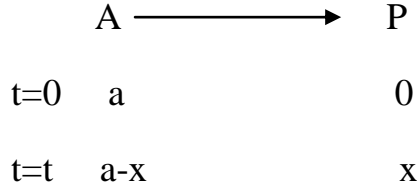


(٢-٢) التفاعلات من المرتبة الأولى:

وهي التفاعلات التي يعتمد فيها معدل سرعة التفاعل على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة أو احد تراكيز المواد المتفاعلة بصورة مباشرة.



a = التركيز الابتدائي للمادة A قبل بداية التفاعل أي عند t=0.

x = الكمية المضمحلة من المادة A أو المتكونة من الناتج بعد مرور زمن قدره t.

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \dots \dots \dots 23$$

تمثل المعادلة ٢٣ المعادلة التفاضلية لتفاعل من المرتبة الأولى علما بان k يمثل ثابت معدل سرعة التفاعل من المرتبة الأولى، وبإجراء عملية فصل المتغيرات للمعادلة ٢٣ مع التكامل نحصل على:

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = k \int dt \dots \dots \dots 24$$

$$-\ln(a - x) = kt + C \dots \dots \dots 25$$

ولإيجاد قيمة C نطبق الشروط الابتدائية عند t=0 فإن x=0

$$C = -\ln a \dots \dots \dots 26$$

وبتعويض المعادلة ٢٦ في ٢٥ :

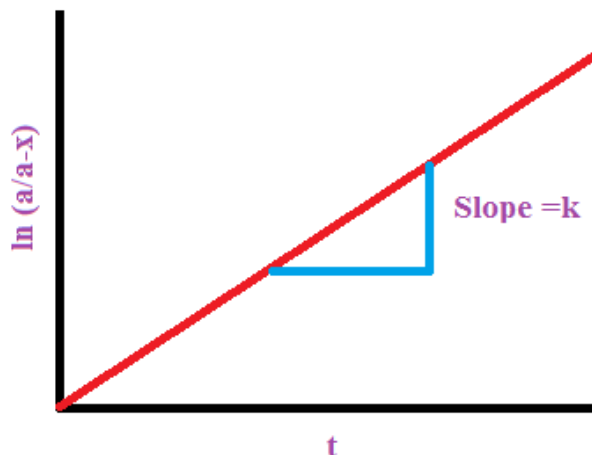
$$-\ln(a - x) = kt - \ln a$$

$$\ln a - \ln(a - x) = kt \dots \dots \dots 27$$

بتطبيق خواص اللوغاريتمات :

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

تمثل المعادلة ٢٨ المعادلة التكاملية لتفاعل من المرتبة الأولى وتمثل معادلة مستقيم يمر بنقطة الأصل ميله يساوي قيمة k برسم العلاقة (a/a-x) مقابل الزمن t :

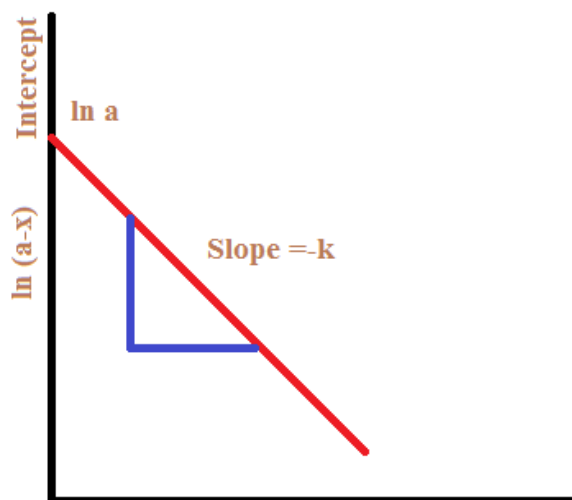


شكل رقم ٢: رسم المعادلة التكاملية لتفاعل من المرتبة الأولى بصيغتها الأولى.

وممكن كتابة المعادلة ٢٨ بالشكل التالي :

$$\ln(a - x) = \ln a - kt \dots \dots \dots 29$$

وتمثل المعادلة ٢٩ معادلة خط ذو ميل سالب يساوي $-k$ وقطع يساوي $\ln a$ وكما موضح في الشكل ٣:



شكل رقم ٣: رسم المعادلة التكاملية لتفاعل من المرتبة الأولى بصيغتها الثانية.

حيث يمكن إيجاد ثابت معدل سرعة التفاعل من ميل المستقيم وهذه المعادلة الأكثر تطبيقاً في القياسات العملية بسبب إمكانية متابعة الكمية المتبقية من المواد المتفاعلة عملياً مع الزمن. تكون وحدات ثابت معدل السرعة s^{-1} ومن الممكن الاستعاضة عن التركيز بدلالة الضغط، الامتصاص، الحجم، التوصيلية، زاوية الاستقطاب.

مثال ٧: تتحلل مادة بنسبة ١٨% بعد مرور زمن قدره ٢٥ دقيقة. اوجد درجة التفاعل لهذا التحلل، وما هو ثابت سرعة التفاعل بعد تحلل ٨٠% من نفس المادة بعد مرور زمن قدره ٢٠٣ دقيقة.

الحل:

بما أن التفاعل يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة فإن $a=100\%$ at $t=0$ وان $a-x=100-18$ at $t=25\text{min}$ إذن:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$k_1 = \frac{2.303}{25} \log \frac{100}{100-18} = 7.93 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{2.303}{25} \log \frac{100}{100-80} = 8.01 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$$

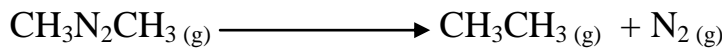
$$k_1 \approx k_2.$$

بما أن قيم k متقاربة فالتفاعل من المرتبة الأولى.

مثال ٨: قيست الضغوط الجزئية لتفكك الأيزوميثان $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ بمرور الزمن عند درجة حرارة ٦٠٠ كلفن وكما يلي:

Time(s)	0	1000	2000	3000	4000
$P \times 10^{-2}$ mmHg	8.20	5.72	3.99	2.76	1.94
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$	p_0	p			

التفاعل يمثل بالمعادلة الكيميائية التالية:



اثبت أن التفاعل أعلاه من المرتبة الأولى ثم احسب ثابت معدل سرعة التفاعل.

الحل : ممكن حل السؤال بطريقتين :

أ- حسابيا: عندما $a = p_0$ وان $a-x = p$ عند زمن $t = t$ (لان قيمة الضغط تتناقص بالرغم من إن النواتج غازات فمعناه أن قيم p تمثل ما يتبقى من غاز الأيزوميثان) إذن:

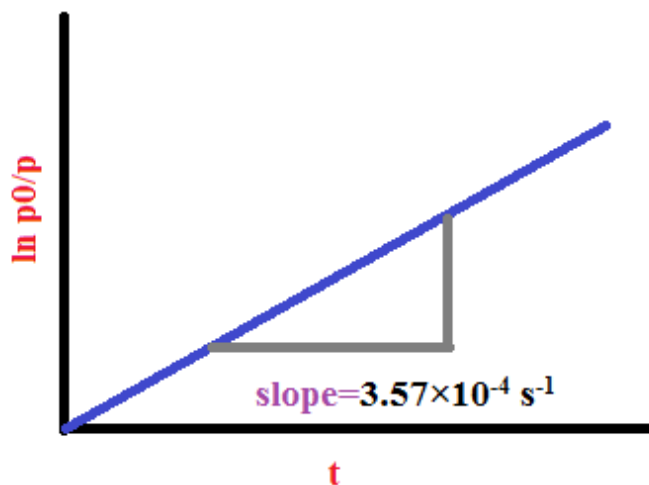
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p}$$

وبحساب قيم k لكل حالة فان كانت القيم متقاربة أو متساوية فان التفاعل من المرتبة الأولى حيث:

$$k = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}{4}$$

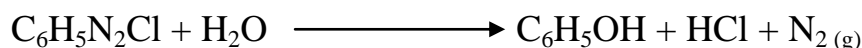
ب- بيانيا ترسم العلاقة بيانيا بين $\ln p_0/p$ مقابل الزمن t ومن الجدول التالي :

time(s)	0	1000	2000	3000	4000
ln p ₀ /p	0	0.36	0.72	1.08	1.44



علاقة خطية تمر بنقطة الأصل فإذن التفاعل من المرتبة الأولى.

مثال ٩: احسب ثابت معدل سرعة التفاعل التالي :



وفق البيانات التالية :

t (s)	0	2	4	8	20	40	60	∞
P(atm)	0	1.07	2.15	4.14	9.00	14.47	18.60	22.62
	p ₀	p _t						p _∞

علما بان التفاعل من الدرجة الأولى

الحل :

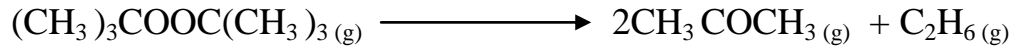
نلاحظ تزايد بالضغط حيث في بداية التفاعل لا توجد غازات أي أن p=0 عند زمن t=0 أي أن

$$a = p_{\infty} - p_0, \quad a-x = p_{\infty} - p_t$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p_t}$$

حيث يمثل a مقدار ما يتكون من غاز النيتروجين، وان a-x هو حصيلة طرح الضغط النهائي للنيتروجين عند انتهاء التفاعل مطروح من الضغط المتكون عند كل فترة زمنية. ثم يحل السؤال نظريا أو بيانيا نفس المثال السابق.

مثال ١٠ : التفاعل أدناه يحصل في الطور الغازي :

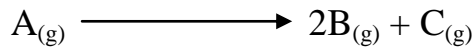


وجدت النتائج التالية:

t(min)	0	2	6	10	18	26	34	36
P(atm)	0.2362	0.2466	0.2613	0.2770	0.3051	0.3322	0.3564	0.3909
	p_0	p_t						

اثبت أن التفاعل من الدرجة الأولى ثم اوجد ثابت معدل سرعة التفاعل :

الحل: لنكتب المعادلة الكيميائية بالشكل التالي:



$$t=0 \quad p_0$$

$$t=t \quad p_0 - p_x \quad 2p_x \quad p_x$$

$$a = p_0$$

$$p_t = p_A + p_B + p_C \quad (\text{الضغط الكلي للغازات يساوي مجمع الضغوط الجزئية})$$

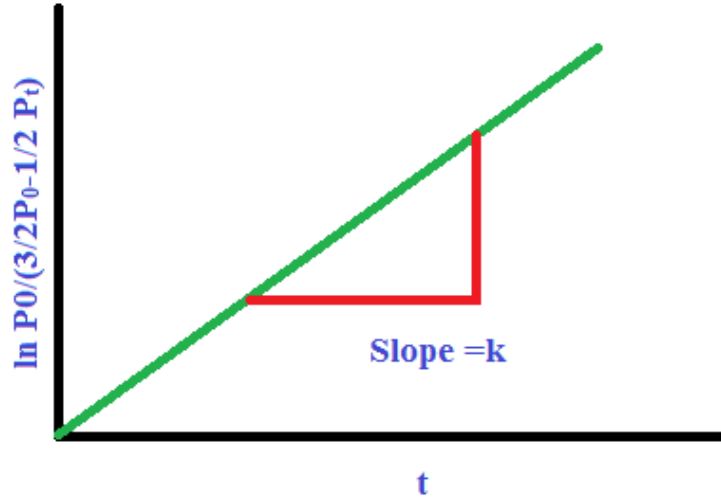
لان p_t يمثل الضغط الكلي لجميع الغازات المتفاعلة والمتكونة

$$P_t = (P_0 - P_x) + 2P_x + P_x \rightarrow P_x = \frac{P_t - P_0}{2}$$

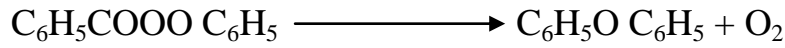
$$a - x = P_0 - (P_0 - P_x) = P_x = P_0 - \left(\frac{P_t - P_0}{2}\right)$$

$$a - x = \frac{3}{2}P_0 - \frac{P_t}{2}$$

$$\ln \frac{P_0}{\frac{3}{2}P_0 - \frac{P_t}{2}} = kt$$



مثال ١١ : يتفكك بيروكسيد البنزويك عند درجة حرارة ٣٣٠م° حسب المعادلة التالية :



بحيث يكتمل ٧٥,٥% من التفاعل في ١٠ دقائق، فإذا كان هذا التفاعل من الدرجة الأولى. احسب ثابت معدل سرعة التفاعل.

الحل:

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

$$\ln \frac{100}{100 - 75.5} = k \times 10 \rightarrow k = 0.14 \text{min}^{-1}$$