* تفاعلات الرتبة الاحادية "First order reactions"

في هذا النوع من التفاعلات تكون سرعة التفاعل ذات تناسب طردي مع تركيز المادة المتفاعلة ويمكن تمثيل التناسب رياضياً بالأتجاه لليمين

$$A \rightleftharpoons \text{product}$$

فإذا افترضنا بأن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة (A) عند زمن مقداره صفر ($t=0$) يساوي (a) فأن التركيز المتبقي لهذه المادة بعد فترة زمنية (dt) يساوي ($a-x$) وعليه فأن المعادلة التفاضلية للسرعة هي :-

	A	P
$t=0$	a	0
$t=t$	$a-x$	x

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (a-x) \quad \text{---(1)}$$

بأعادة ترتيب المعادلة (١) وأخذ التكامل لطرفي المعادلة نحصل :-

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = K_1 \int_0^t dt$$

$$-\ln(a-x) = K_1 t + \text{constant} \quad \text{---(2)}$$

حيث :-

Constant :- ثابت التكامل ويكون مساوي كالآتي :-

∴ تركيز المادة الناتجة (x) عند زمن مقداره ($t=0$) فأنه ($x=0$) بعد تعويضها في المعادلة (٢) نحصل على :-

$$-\ln(a-0) = K_1 \times 0 + \text{Constant}$$

$$-\ln a = \text{constant}$$

$$\therefore \text{Constant} = -\ln a \quad \text{---(3)}$$

بتعويض المعادلة (3) في معادلة (2) نحصل :

$$-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a \quad \text{---(4)}$$

بإعادة ترتيب المعادلة (4) نحصل على:

$$-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a$$

$$-\ln(a-x) + \ln a = k_1 t$$

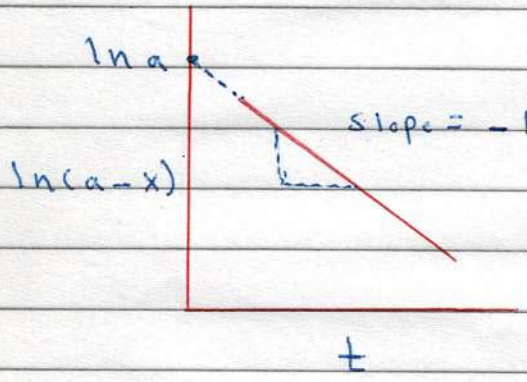
$$\ln a - \ln(a-x) = k_1 t$$

$$\therefore \ln \frac{a}{(a-x)} = k_1 t \quad \text{---(5)}$$

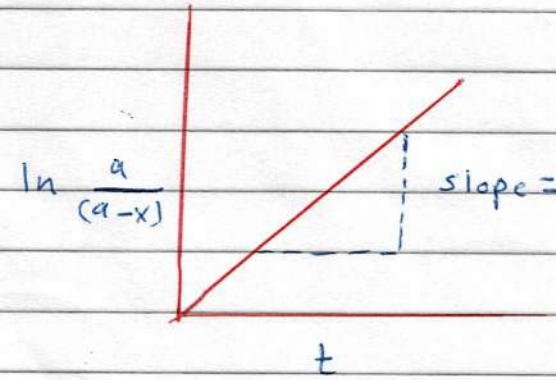
$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad \text{---(6)}$$

✕ حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل بيانياً:-

من المعادلة (4) بعد إعادة ترتيبها $(\ln(a-x) = \ln a - k_1 t)$ نقدر نرسم علاقة بيانية بين $\ln(a-x)$ والزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله سالب $(-k)$ ويقاطع المستقيم محور الصادات سالب عند $(\ln a)$.



من المعادلة (5) نقدر نرسم علاقة بيانية بين $\ln \frac{a}{(a-x)}$ والزمن (t) نحصل على خط مستقيم يمر عند نقطة الأصل ميله موجب (k).



ويمكن حساب قيمة (k_1) في تفاعلات المرتبة الأولى في الطور الغازي باستخدام المعادلة (7):-

$$\ln \frac{(P_A)_0}{(P_A)_t} = k_1 t \quad \ldots (7)$$

لذا تعتبر هذا النوع من التفاعلات من القوانين الشائعة في الكيمياء الحركية وتحدث غالباً عندما يكون الذي يتدخل أحد التفاعلات ويكثر استخدام هذه المرتبة في تفاعلات الغازية وتفاعلات تفكك المواد الصلبة ويمكن حصرها في الأمثلة السابقة.

* أمثلة عن تفاعلات المرتبة الأولى (الأولى):-

١- التفكك الكاذب للأزوميثان: $CH_3N=NCH_3 \rightarrow N_2 + C_2H_6$

٢- التكسر الحراري لكلوريد السلفوريل:- $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$

٣- تحلل ضرات ثنائي في محلول مائي، الذي يكون وسطاً، ويمكن زيادة سرعته بإستعمال عامل مساعد وهو حامض والذي يكون تركيزه ثابت في التفاعل. ويوجد الماء في التفاعل يكون في حالة زيادة عن الكمية اللازمة وأن تركيزه يبقى ثابتاً، وبالتالي فإن سرعة التفاعل تكتب بدلالة التغير بتركيز ضرات ثنائي لذا تعتبر هذا النوع من التفاعلات من المرتبة الأولى ويسمى بالتفاعل الكاذب.

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3OH$$

ملاحظة:- يمكن حساب قيمة ثابت السرعة بدلالة حجم الغاز المتصاعد وكما في التفاعل التالي:-

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5OH + HCl + N_2\uparrow_{(g)}$$

حيث يتفكك ملح كلوريد دايزونيوم البنزين محرراً غاز النايتروجين ($N_2\uparrow$) من التفاعل عند زمن (t) لذا يكون حجم الغاز في نهاية التفاعل عالي (V_∞) فيمكن إيجاد قيم (a) و (x) كما يلي:-

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad \ldots(6)$$ من المعادلة (6):

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$a = (V_\infty - V_0) \quad , \quad x = (V_t - V_0)$$

$$(a-x) = (V_\infty - V_0) - (V_t - V_0)$$
$$= V_\infty - V_0 - V_t + V_0$$
$$= (V_\infty - V_t) \quad \ldots(7)$$

بتعويض معادلة (7) في معادلة (6) نحصل:-

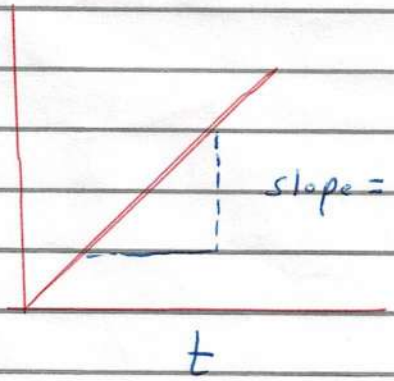
$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)} \quad \ldots(8)$$
$$t = \frac{1}{K_1} \ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)} \quad \ldots(9)$$

بدلالة مقلوب اللوغاريتم

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)}$$
$$t = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)}$$

بدلالة اللوغاريتم

لذا فعند رسم علاقة بيانية بين $\left(\log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right)$ مقابل (t) نحصل على علاقة خط مستقيم ميله يساوي $\left(\frac{2.303}{K_1}\right)$.



ومثال لهذا النوع من التفاعلات التي يمكن أجراؤها مخبرياً هي عملية تحلل الماء الأكسجين بوجود كاشف كما مر سابقاً حيث يمثل:

V_0 :- حجم القاعدة اللازم لمعادلة مقدار معين من كاشف بدون إضافة المحفز.

V_t ، V_∞ :- حجما القاعدة اللازمين لمعادلة نفس المقدار من مزيج التفاعل بعد فترة زمنية مقدارها (t) وبعد أنتهاء التفاعل.

* فترة عمر النصف لتفاعلات المرتبة الأولى:

من المعادلة (5) :-

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

عند زمن ($t = \frac{1}{2}$) فإن ($a - x = \frac{a}{2}$)

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

$$\ln 2 = k_1 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\therefore \boxed{t_{1/2} = \frac{0.693}{k}} \quad \ldots (10)$$

*

مثال :- تتحلل إحدى المركبات العضوية تفاعلات المرتبة الأولى (الأول) وبدرجة (600°م) ، حيث يبلغ زمن عمر النصف للتفاعل (80 ثانية) أحسب :-

① ثابت سرعة التفاعل.

② الزمن اللازم لتحلل (25٪) من المادة.

③ الزمن اللازم لتحلل (85٪) من المادة.

الحل :- ①

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$$

$$\therefore k_1 = \frac{0.693}{80} \Rightarrow k_1 = 8.66 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

② نفرض بأن التركيز الابتدائي (a) = 100
والمتبقي فأن (x) = 25

$\therefore a - x = 100 - 25 = 75$

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

$$t = \frac{2.303}{8.66 \times 10^{-3}\, s^{-1}} \log \frac{100}{75}$$

$$t = 33.22\ s$$

③ نفرض بأنه $a = 100$
$x = 85$

$(a - x) = 100 - 85 = 15$

$$t = \frac{2.303}{8.66 \times 10^{-3}\, s^{-1}} \log \frac{100}{15}$$

$$t = 219.11\ s$$

مثال واجب :- تفاعل ما رتبته الأولى يحدث بدرجة ($70^\circ C$) تم منه (20%) عند زمن (22 دقيقة) ، أحسب :-

① ثابت سرعة التفاعل
② نصف عمر التفاعل :-
③ نسبة ما يتبقى من المادة المتفاعلة بعد (5 ساعات).

الحل :- ① نفرض أنه التركيز الابتدائي للمادة (a) = 100
(x) = 20

$a - x = 100 - 20 = 80$

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

$$= \frac{2.303}{22\ min} \log \frac{100}{80}$$

17

$K_1 = 1.014 \times 10^{-2} \, min^{-1}$

ج)

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K_1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{1.014 \times 10^{-2} \, min^{-1}}$$

$$\therefore t_{1/2} = 68.34 \, min$$

د) المتبقي بعد (5) دقائق:

$$C = a - x$$

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{C}$$

$$1.014 \times 10^{-2} = \frac{2.303}{(5 \times 60)} \log \left(\frac{100}{C} \right)$$

$$\log \left(\frac{100}{C} \right) = \frac{1.014 \times 10^{-2} \times (5 \times 60)}{2.303}$$

$$\log \left(\frac{100}{C} \right) = 1.321$$

$$\left(\frac{100}{C} \right) = 20.94 \Rightarrow C = \frac{100}{20.94}$$

$$\therefore C = 4.77$$