

جامعة الشام الخاصة
Al-Sham Private University



مقرر: الكيمياء الفيزيائية الصيدلانية

كلية: الصيدلة

مدرس المقرر: د. زكي عجي

الرمز:

علم الحركية
و أهميته
في الصيدلة

سرعة
التفاعل
ورتبته

الكيمياء
الحركية

تفاعلات
الرتبة الثانية

الرتبة صفر
الكافذبة

تفاعلات
الرتبة صفر

تفاعلات
الرتبة الأولى



تمهيد:

* نعلم أن علم الترموديناميك ينبي بِإمكانية حدوث تفاعل ما أو عدم حدوثه، ويكون التفاعل قابلاً للحدث عندما تكون الطاقة الحرية سالبة $\Delta G < 0$ كتفاعل احتراق الكربون بالأوكسجين:



هذا التفاعل قابل للحدث لكنه بطيء جداً جداً في درجة الحرارة العادية بحيث أنه مهم ويتطلب تحفيز وإلى درجات حرارة عالية كي يتم الاحتراق.

* أما تفاعل الفوسفور الأبيض مع الأوكسجين فهو تفاعل انفجار سريع جداً (لذلك يحفظ الفوسفور الأبيض بأكياس من نايلون تحت الماء لأنه سينفجر بمجرد ملامسته للأوكسجين).

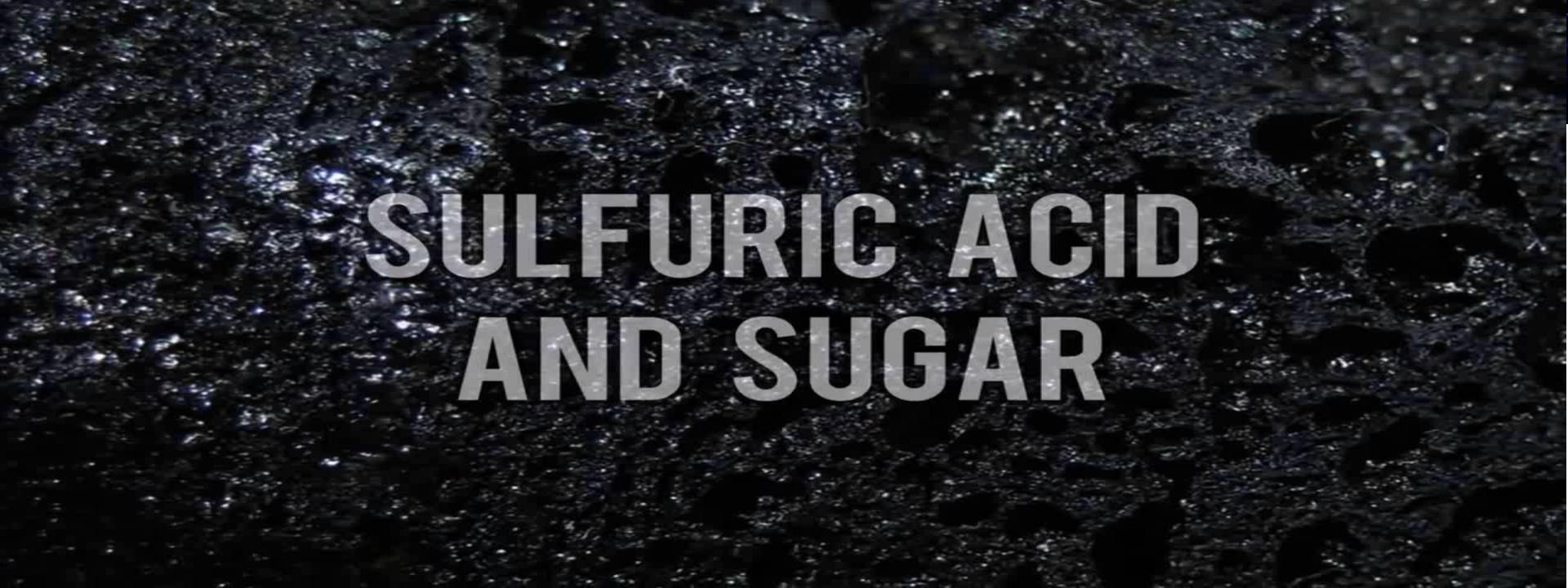
كلا التفاعلين من الناحية الترموديناميكية قابلان للحدوث بغض النظر عن الزمن اللازم لحدوثهما حيث أن ΔG غير مختلفة كثيراً في كليهما ولكننا لا نستطيع تحديد سرعة التفاعل عن طريق الـ ΔG .

هناك علم مختلف تماماً يهتم بدراسة سرعة التفاعل هو علم الحركية الكيميائية وهو من أهم أقسام الصيدلة الكيميائية و أسهلها . **Chemical Kinetics**

Chemical kinetics, also known as reaction kinetics, is the study of rates of chemical processes. Chemical kinetics includes investigations of how different experimental conditions can influence the speed of a chemical reaction and yield information about the reaction's mechanism and transition states, as well as the construction of mathematical models that can describe the characteristics of a chemical reaction



LUMINOL



**SULFURIC ACID
AND SUGAR**

بماذا يهمنا علم الحركية كصيادلة ؟

* نحتاج علم الحركية منذ البدء بعملية تحضير الدواء واجراء التفاعلات اللازمة لتصنيع المادة الأولية كي نعلم آلية التفاعل وسرعته والعوامل المؤثرة في سرعته، فيصبح بإمكاننا التدخل في أي مرحلة لتسريعه كي نحصل على المادة الدوائية بوفرة مما يزيد الإنتاج.

* بعد الحصول على المادة الدوائية تأتي مرحلة وضعها في المستحضر الصيدلاني المناسب مما يتوجب علينا معرفة **شروط الثبات المثلث** لهذه المادة ضمن هذا المستحضر كي لا تتفكك، مثل الـ pH، المحل المناسب، التركيز المناسب من المادة ... الخ.

* ثم بعد تحضير المادة الدوائية ووضعها في الشكل الصيدلاني المناسب تأتي مرحلة وضع هذا الدواء على الرف، فمن مهامنا كصيادلة معرفة تاريخ صلاحية الدواء (عمر الدواء على الرف shelf life)، العمر النصفى، معرفة العوامل الخارجية المؤثرة على تخرب الدواء (الحرارة، الرطوبة، الضوء، ... إلخ) حتى نعلم كيفية حفظه و تخزينه.

* ولنعرف عمر الدواء على الرف (تاريخ صلاحيته) يجب أن نعرف الزمن اللازم لتخربه **وآلية التخرب** ولكي نعي هذا الزمن يلزم معرفة رتبة التفاعل الحاصل، فلكل رتبة من الرتب قوانين خاصة لا يمكن تطبيقها على سواها (فمثلاً الأمبيسيلين يتخرّب بتفاعل من الرتبة الأولى و هذا يختلف عن مواد دوائية أخرى كثيرة).

أهمية الحركية الكيميائية في الصيدلة:

1. معرفة كيف ومتى تتحرب المادة الدوائية

2. معرفة آلية تفاعل التحرب وسرعته والعوامل المؤثرة عليه

3. معرفة العوامل المؤثرة على ثباتية الدواء

4. حساب عمر النصف Half life

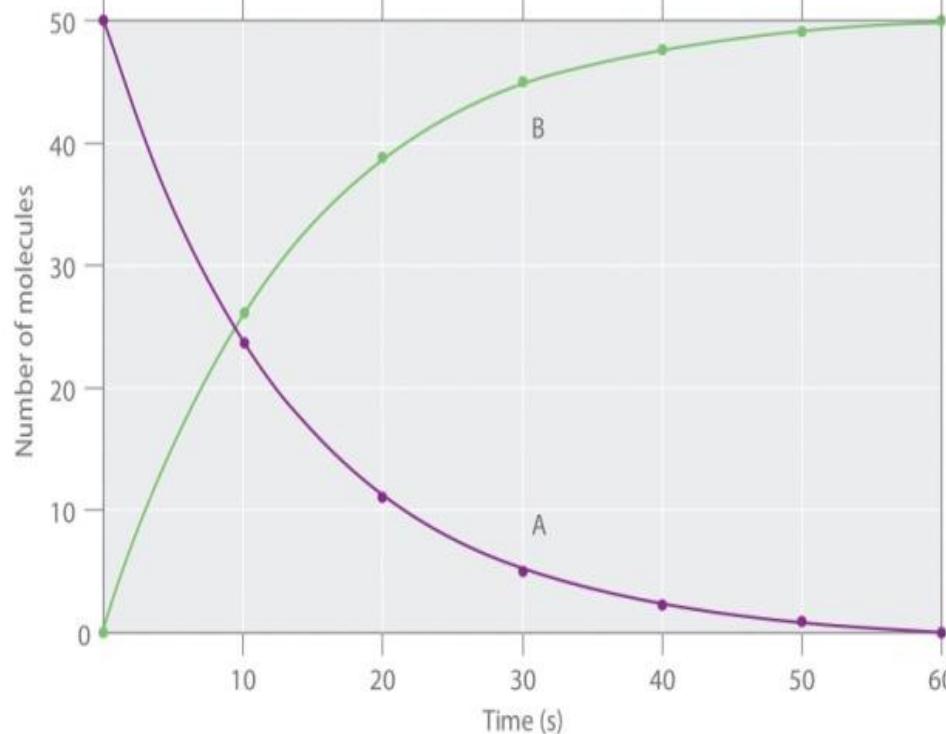
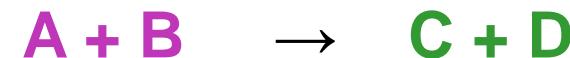
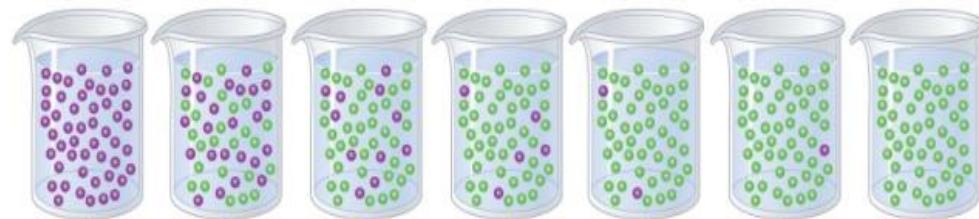
5. حساب عمر الدواء على الرف Shelf life

CHEMICAL KINETICS

INTRODUCTION

سرعة التفاعل Rate of reaction

من أهم الصفات التي تميز تفاعل عن آخر هي سرعة التفاعل فمثلاً تفاعل انفجار الديناميت سريع جداً على عكس تفاعل تشكيل الصدأ على الحديد والذي هو بطيء جداً. ليكن لدينا التفاعل :



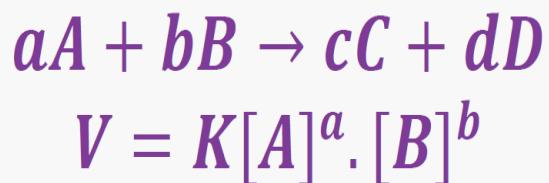
The rate of reaction is the speed at which reactants are converted into products

تكون سرعة هذا التفاعل عبارة عن تناقص تركيز المواد المتفاعلة أو تزايد تركيز المواد الناتجة خلال واحدة الزمن.

وبتعبير آخر: السرعة هي عدد الجزيئات الغرامية من A أو B المختفية او جزيئات C المتزايدة خلال واحدة الزمن.

$$\text{السرعة} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{+d[c]}{dt} = \frac{+d[D]}{dt}$$

± : تدل على النقصان أو الزيادة.



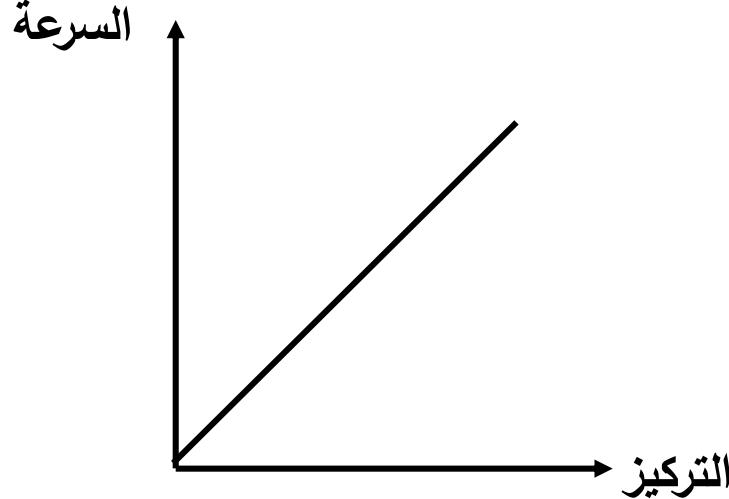
وبحسب قانون فعل الكتلة Mass Action Law فإن سرعة أي تفاعل تتناسب مع التركيز الجزيئي للمواد المتفاعلة مرفوعاً كل منها إلى قوة تعادل عدد

الجزيئات الداخلة في التفاعل.

$$\text{السرعة} = K [B]^b \cdot [A]^a$$

k : ثابتة سرعة التفاعل Rate Constant وهي ثابتة نوعية في حال كانت شروط التفاعل ثابتة، وتتغير بتغيير الشروط (المحل ودرجة الحرارة). وهي المؤشر الرئيسي الذي يدلنا على سرعة التفاعل فإذا كان كبير يكون التفاعل سريع والعكس صحيح.

رتبة التفاعل Order of Reaction



إذا رسمنا الخط البياني لتغيرات السرعة بتغيير التراكيز الداخلة في التفاعل ووجدنا أنها علاقة خطية، فجميع المواد التي تشكل معادلة المستقيم يكون لها علاقة برتبة التفاعل.

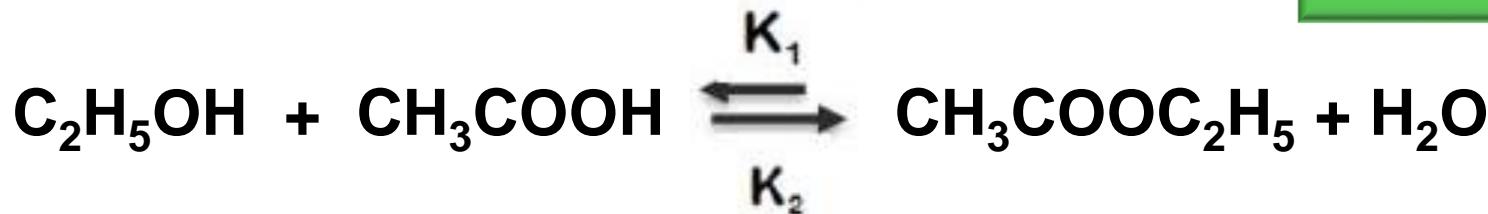
إذا كانت عبارة السرعة للتفاعل من الشكل

$$\text{السرعة} = k [B]^b \cdot [A]^a$$

نقول أن التفاعل من الرتبة a بالنسبة للمادة المتفاعلة A ومن الرتبة b بالنسبة لـ B ومن الرتبة $a+b$ بالنسبة للتفاعل ككل.

مثال:

تفاعل حمض الخل و الإيتانول و ينتج خلات الإيتيل:



له ثابتة k حسب الاتجاه وهو تفاعل عكوس.

ويكون: السرعة = k_1 [حمض الخل] . [الإيتانول]

ف تكون عبارة السرعة:

$$-\frac{d[CH_3COOH]}{dt} = -\frac{d[C_2H_5OH]}{dt} = +\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt}$$

(الماء لا يحسب تزايد تركيزه لأنها تعتبر كمية ثابتة):

أي أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لحمض الخل ومن الرتبة الأولى بالنسبة للإيتانول ومن الرتبة الثانية للتفاعل ككل.

What reaction rate is

تفاعلات الرتبة صفر Zero Order Reactions

أهم ما يميزها هو أن سرعة التفاعل فيها تكون ثابتة، وليس لتركيز المواد المتفاعلة أي علاقة بالسرعة بتاتاً :



$$\text{السرعة} = K$$

السرعة ثابتة مهما كان التركيز ولا علاقة لها بتركيز المواد المتفاعلة (أي لدينا مادة دوائية يتخرب منها 0.5 غ في اليوم الأول و كذلك 0.5 غ في اليوم الثاني و حتى عندما ما يبقى 0.5 غ من المادة فقط فإنه يحتاج إلى يوم واحد حتى يتخرب).

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad \longrightarrow \quad d[A] = -k \cdot dt$$

$$\int_{A_0}^A d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$A_0 - A = + kt$$

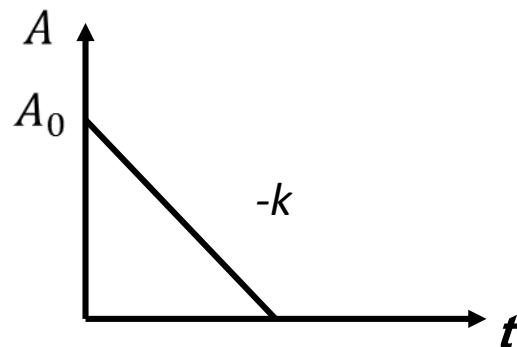
: حيث

استنتاج قانون لامبير بير
– وقوانين الدرجة 0 و 1
مطالبين بحفظها

- A_0 : التركيز الابتدائي .
- A : التركيز المتبقى بلحظة معينة t .
- k : ثابتة سرعة التفاعل النوعية .
- t : الزمن المتبقى للتفاعل .

يمكنا القانون السابق من حساب k حسابياً، أما لحسابها بيانياً نرى أن المعادلة السابقة يمكن كتابتها بالشكل :

$$A = A_0 - k \cdot t$$



الخط الوصفي للرتبة صفر

وهي معادلة مستقيم بين A و t لا يمر بالبداية $(0,0)$ وإنما يمر بالنقطة $(0, A_0)$ و ميله $-k$
الخط المستقيم يدل على تغيرات التركيز المتبقى بتغير الزمن.

ملاحظة : في علم الحركية عامل الزمن موجود دوماً في حين أنه يكون غائباً تماماً في الترموديناميك .

كيف نحسب نصف العمر half life للمادة ؟

وجد العلماء أن حساب الزمن اللازم لانتهاء التفاعل يكون بلا معنى بسبب الاضطرار أحياناً لالانتظار سنين طويلة كي ينتهي التفاعل (بعض التفاعلات بطيئة جداً) لذا أصبحوا يحسبون الأعمار الجزئية مثل العمر على الرف و **"نصف العمر"** وهو الزمن اللازم لتفاعل 50% من المادة المتفاعلة أو بمعنى آخر الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل.

وحتى أقارن بين تفاعل وأخر احسب نصف العمر.

ولحساب هذا الزمن: من القانون

$$A_0 - A = k \cdot t_{1/2}$$

(التركيز المتبقي يساوي نصف التركيز البدئي) ومنه:

$$A_0 - \frac{A_0}{2} = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$$

حيث العلاقة بين A_0 و $t_{1/2}$ علاقة طردية . أي ان عمر النصف في الرتبة صفر يتعلق بالتركيز البدئي.

مثال :

$$t_{1/2} = 6 \text{ أشهر}$$

$$t_{1/2} = 3 \text{ أشهر}$$

$$t_{1/2} = 1.5 \text{ أشهر}$$

تركيز شراب أطفال بدئي 1000 mg/5ml

 500 mg/5ml

 250 mg/5ml

 125 mg/5ml

استنتاج واحدة k في تفاعلات الرتبة صفر:

$$-d[A] = K \cdot dt \rightarrow K = \frac{-d[A]}{dt} \rightarrow K = \frac{\text{mol/L}}{\text{Sec}}$$

واحدة k هي مول. ل⁻¹. ثا⁻¹

إن واحدة ثابت السرعة تتغير من رتبة لأخرى

ملاحظة هامة : لا نحول في مسائل الحركية بين الوحدات

يقصد بـ مول.ل⁻¹ واحدة التركيز أي أنها يمكن أن تكون (g/100mlmg/100ml الخ).

يقصد بـ ثا⁻¹ واحدة الزمن أي أنها يمكن أن تكون (شهر ، يوم ، سنة ، الخ).

أهم تفاعلات الرتبة صفر :

أغلب التفاعلات التي تجري على سطوح الأجسام الصلبة هي تفاعلات من الرتبة صفر (مثل تفكك N_2O_2 ليعطي O_2 و N_2 على مسحوق من الذهب).

تفاعلات الدرجة الأولى First order reaction

هو التفاعل الذي تتناسب سرعته مباشرة مع تركيز مادة واحدة فقط من المواد المتفاعلة، أي أن المواد الأخرى لا تؤثر في السرعة مهما تغير تركيزها.



فمثلاً إذا أردنا زيادة سرعة التفاعل نزيد تركيز المادة A حيث أنها مهما زدنا تركيز المادة B لا تتأثر السرعة، (أي أن التفاعل من الدرجة صفر بالنسبة لـ

(B

$$\text{السرعة} = k [A]$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt \rightarrow -\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = k \cdot \int_0^t dt$$

$$-\ln \frac{[A]}{[A_0]} = kt$$

(إلغاء إشارة الناقص نقلب الكسر)

$$\rightarrow \ln \frac{A_0}{A} = kt$$

قسمنا على 2.303 للتحويل الى لوغاریتم عشري

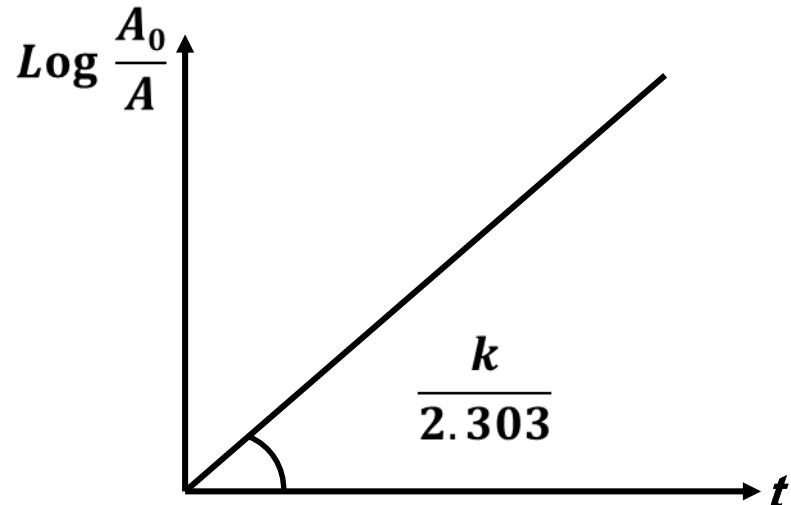
$$\log \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303}$$

نستطيع من خلال هذا القانون حساب k وهي الطريقة الحسابية لايجاد k .

ولحساب k بيانياً:

• هذه المعادلة هي معادلة مستقيم يمر من المبدأ $\text{Log} \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303}$

($\text{Log} \frac{A_0}{A}$ تعبّر عن العلاقة بين t و $\frac{k}{2.303}$ وميله)



الخط الوصفي لتفاعلات الرتبة الأولى

كيف نحسب نصف العمر؟

انطلاقاً من القانون $A = \frac{A_0}{2}$ و حيث $Kt = \ln \frac{A_0}{A}$

$$\ln \frac{A_0}{A_0/2} = Kt_{1/2} \rightarrow Kt_{1/2} = \ln 2 \rightarrow$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \rightarrow t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \text{ثابت}$$

إذا : أهم ما يميز تفاعلات الرتبة الأولى أن نصف العمر ثابت وليس له علاقة بالتركيز البدئي.

مثال : نفس المثال السابق

تركيز شراب دوائي بدئي $1000\text{mg}/5\text{ml}$

$t_{1/2} = 6$ شهر



$500\text{mg}/5\text{ml}$

$t_{1/2} = 6$ شهر



$250 \text{ mg}/5\text{ml}$

$t_{1/2} = 6$ شهر



$125\text{mg}/5\text{ml}$



$t_{1/2} = 6$ شهر



$t_{1/2} = 3$ شهر



$t_{1/2} = 1.5$ شهر

الرتبة الأولى

الرتبة صفر

مداخلة : دائمًا عندما نتحدث عن أي عنصر بالطبيعة و نذكر له عمر نصف ثابت يكون تفكك هذا العنصر من الرتبة الأولى و من العناصر المعروفة أن لها عمر نصف ثابت هي العناصر المشعة و واحدة النشاط الاشعاعي هي الكوري.

استنتاج واحدة k في تفاعلات الرتبة الأولى:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k [A] \quad \rightarrow \quad K = \frac{d[A]}{[A].t} = \frac{1}{t} \left(\frac{mol/l}{\frac{mol}{l}.t} \right)$$

واحدة k لتفاعلات الرتبة الأولى هي **مقلوب الزمن** (min^{-1} , day^{-1} , sec^{-1})

ملاحظة :

من المؤشرات التي تدل على رتبة التفاعل التي ترد في مسألة الامتحان :

- تذكر رتبة التفاعل صراحة .
- يذكر نصف العمر أنه ثابت و بالتالي التفاعل يكون من الرتبة الأولى .
- من خلال واحدة k المعطاة في المسألة .
- وكذلك إذا كانت المسألة عن عنصر مشع يتفكك فهي حتماً رتبة أولى .

مثال على تفاعلات الرتبة الأولى :

يتفكك الماء الأوكسجيني H_2O_2 وفق المعادلة التالية (التفاعل هنا رتبة أولى):



فإذا كانت كمية الماء الأوكسجيني بالبداية 72.6ml و خلال 50min بقي منه

10.6ml و المطلوب:

1. احسب k للتفاعل.

2. احسب كمية الماء الأوكسجيني غير المتفكك بعد 30min.

3. كم يحتاج من الزمن لهبوط كمية الماء الأوكسجيني للنصف (عمر النصف).

ملاحظة: أسهل طريقة لتفكك الماء هنا هي قياس حجم الأوكسجين الناتج وبهذا المثال اعتبرنا الحجم نفسه التركيز "عندما عوضنا بالقوانين" وكذلك الوحدات تكون حسب معطيات المسألة.

الحل :



$$1. \quad \text{Log} \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303} \quad \rightarrow \quad \log \frac{72.6}{10.6} = \frac{k.50}{2.303}$$
$$k = 0.0385 \text{ min}^{-1}$$

$$2. \quad \text{Log} \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303} \quad \rightarrow \quad \log \frac{72.6}{A} = \frac{0.0385*30}{2.303}$$
$$A = 22.85 \text{ ml}$$

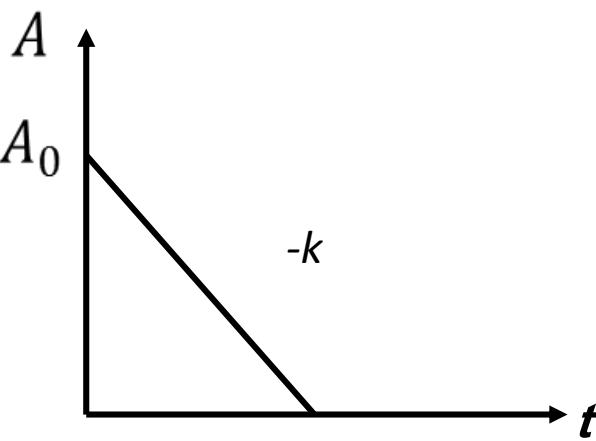
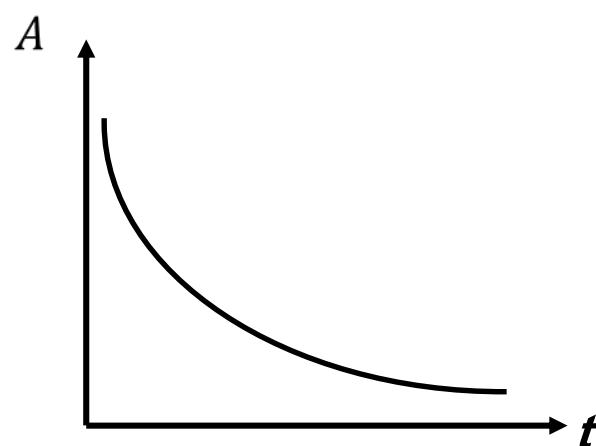
$$3. \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.0385} = 18 \text{ min}$$

مثال توضيحي:

لدينا مستحضر دوائي يتربّب بتفاعلين أحدهما من الرتبة صفر والآخر من الرتبة الأولى، ففي أيهما يكون عمر الدواء أطول؟

□ يكون عمر الدواء أطول بتفاعل تربّب من الدرجة الأولى حيث أن عمر النصف ثابت و لا يتناقض بتناقض التركيز.

ملاحظة هامة :



□ تناقص التركيز مع الزمن في تفاعلات الرتبة الأولى أسي (علاقة لوغاريمية) فيكون الخط البياني بين التركيز والزمن بشكل قطع ناقص، والتفاعل يتباطأ كلما قل التركيز بمرور الزمن، (أي أن التفاعل بطيء جداً لا ينتهي بسهولة).

□ في حين أن تناقص التركيز مع الزمن في تفاعلات الرتبة صفر هو تناقص خطى (أي أن التفاعل ينتهي بسهولة).

الرتبة صفر الكاذبة Pseudo zero order reaction

تنطبق هذه التفاعلات على حالة واحدة فقط وهي المعلقات .

متى نلجأ إلى صنع المعلقات؟

نلجأ إلى صنع المعلقات في حال كانت المادة:

- ذات احلالية ضعيفة.
- تتحلل بسرعة عند الانحلال (عند تعليقها نخفف من تخربها أي نزيد الثباتية).
- في المعلقات يتخرّب الجزء المنحل من المادة بتفاعل من **الرتبة الأولى**، وينحل جزء من المادة المعلقة **ليغوص الجزء** الذي تخرب من المادة **وكان تركيز المادة المنحلة أصبح ثابتاً** (كمية المادة المنحلة تبقى ثابتة بالرغم من تفككها وتخربها مع الزمن وذلك لأن **المادة المعلقة** في محلول تعمل عمل خزان أو مستودع مسؤول عن هذا الثبات).

لدينا في تفاعلات الرتبة الأولى:

$$[A] \cdot k = \text{السرعة}$$

ويمـا أن التركيز أصبح ثابتاً فإن الجداء $k \cdot [A]$ يـصبح ثابتاً وتسـمى k_{app} الظـاهـرـية (Apparent) أو تـدعـى $\cdot k$.

$$k_{app} = \text{السرعة}$$

لذلك نطبق عليها قوانـين تـفاعـلاتـ الرـتـبـة صـفـر.

توضـيـح: التـخـربـ الذي يـحـصـلـ دـاخـلـياًـ يـكـونـ فيـ الحـرـكيـةـ منـ الرـتـبـةـ الأولىـ وـ لـكـنـ بـمـاـ أنـ المـادـةـ Aـ تـتـعـوـضـ بـشـكـلـ دـائـمـ فـهـيـ ثـابـتـةـ وـ مـنـهـ السـرـعـةـ ثـابـتـةـ فالـتـفـاعـلـ يـسـلكـ سـلـوكـ الرـتـبـةـ صـفـرـ فـنـسـمـيـهاـ الرـتـبـةـ صـفـرـ الكـاذـبـةـ.

ولحساب k_{app} نطبق القانون:

$$k_{app} = k \cdot [A]$$

حيث :

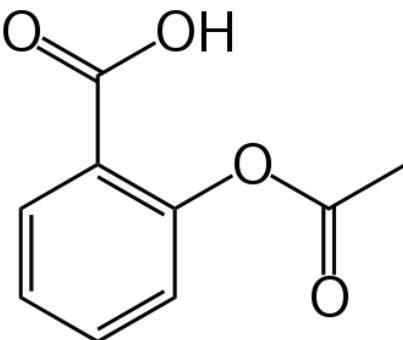
k : ثابتة السرعة لتفاعل **الرتبة الأولى**.

$[A]$: تركيز المادة المنحللة (التي تتخرّب).

وبالتالي هي تفاعلات تسلك سلوكية الرتبة 0 ولكن عملياً هي تفاعلات من الرتبة 1

مسألة :

في وصفة لتحضير الأسبرين السائل تركيزه $6.5\text{g}/100\text{ml}$ علماً أن احلال الأسبرين بالدرجة 25°C هي $0.33\text{g}/100\text{ml}$ وثبت سرعة تخريه من الرتبة الأولى $k = 4.5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ والمطلوب:



- (a) احسب ثابت سرعة التفاعل من الرتبة صفر (k_{app}) .
- (b) حدد عمر الدواء على الرف مع افتراض أنه سوف بتخرب من 10% ويتبقي 90% من التركيز البدئي في الدرجة 25°C (عمر الدواء على الرف).

ملاحظة عامة: اذا طلب عمر الدواء على الرف فنعتبر ان المتبقى 90% إلا اذا طلب في المسألة غير ذلك.

a) $k_{app} = k [A]$

$$k_{app} = 4.5 \times 10^{-6} \times 0.33$$

$$= 1.5 \times 10^{-6} \text{ g/100ml . Sec}^{-1}$$

b) $A_0 - A = k \cdot t_{90}$

$$A_0 - 0.9 A_0 = 0.1 A_0 = k t_{90}$$

$$0.1 \times 6.5 = 1.5 \times 10^{-6} \times t$$

$$t = 4.3 \times 10^5 \text{ Sec}$$

تفاعلات الرتبة الثانية Second order reaction

تفاعل الرتبة الثانية هو التفاعل الذي تتناسب سرعته مع تركيز مادتين من المواد المتفاعلة، فإذا كان لدينا التفاعل التالي:



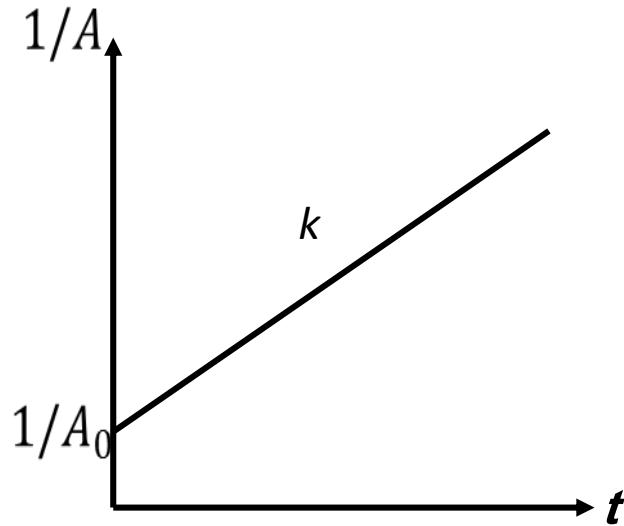
نميز حالتين :

$$\text{[B]} \cdot \text{[A]}.k = \text{[B]} \cdot \text{[A]} \cdot \text{السرعة} \quad .1$$

فتكون السرعة متعلقة بكل من A و B ، هذه الحالة قوانينها معقدة (لن ندرسها الآن).

$$\text{[A]}^2 \cdot k = \text{[B]} = \text{[A]} \cdot \text{السرعة} \quad .2$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \rightarrow -\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$



$$-\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]}\right) = k \cdot t$$

المعادلة :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + k \cdot t$$

الخط الوصفي للرتبة الثانية

يُعبر عن العلاقة **الطردية** بين مقلوب التركيز المتبقى $1/A$ و الزمن t وهي معادلة مستقيم لا يمر من المبدأ ميله $k+$ و يمر من مقلوب التركيز البدئي $1/A_0$.

كيف نحسب نصف العمر؟

حيث ($A = A_0 / 2$)

$$\frac{1}{\frac{A_0}{2}} - \frac{1}{A_0} = k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{1}{A_0} = k \cdot t_{1/2} \quad \rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{1}{K[A_0]}$$

تتميز تفاعلات الرتبة الثانية بأن :

زمن نصفي يتناسب عكساً مع التركيز البدئي.

تذكرة سريعة :

يتناسب طرداً مع التركيز البدئي.

$t_{1/2}$ في الرتبة صفر :

ثابت (مستقل عن التركيز) .

$t_{1/2}$ في الرتبة الأولى:

يتناسب عكساً مع التركيز البدئي .

$t_{1/2}$ في الرتبة الثانية:

الرتبة صفر

الرتبة الأولى

الرتبة الثانية

تركيز بدئي:

1000mg/100ml

$t_{1/2} = 6$ أشهر

500 mg/100ml

$t_{1/2} = 3$ أشهر

250mg/100ml

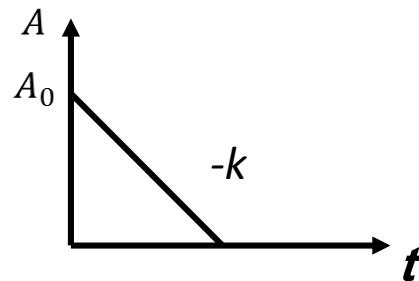
الرتبة الأولى

$t_{1/2} = 6$ أشهر

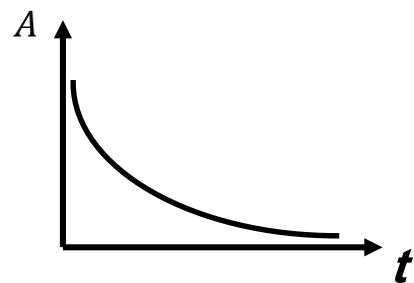
$t_{1/2} = 6$ أشهر

$t_{1/2} = 12$ أشهر

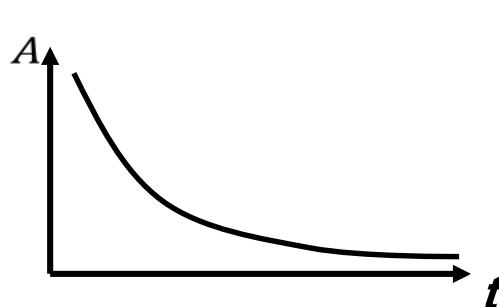
تناقض التركيز مع الزمن:



① تناقض التركيز مع الزمن في الرتبة صفر خطى (نلاحظ خط مستقيم) و يدل على أن التفاعل ينتهي بسرعة.



② تناقض التركيز مع الزمن في الرتبة الأولى أسي (نلاحظ قطع ناقص) و هو تفاعل طويل.



③ تناقض التركيز مع الزمن في الرتبة الثانية منحنى مناسب ليس أسي ويدل على أن التفاعل طويل ويمكن أن يحتاج لسنوات لينتهي وقد لا ينتهي نهائياً.

استنتاج و احدة k في تفاعلات الرتبة الثانية:

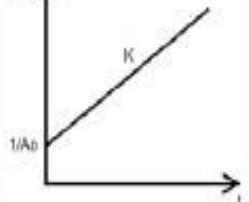
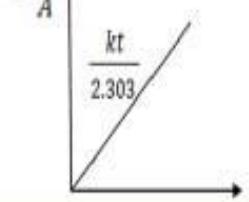
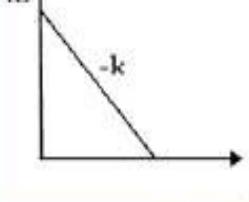
$$\frac{-d[A]}{dt} = k [A]^2 \rightarrow$$

$$K = \frac{-d[A]}{[A]^2 dt} = \frac{mol/l}{\left[\frac{mol}{l}\right]^2 \cdot sec}$$

$$k = L \cdot mol^{-1} \cdot Sec^{-1}$$

يمكنا تلخيص ما سبق بالجدول التالي:

تفاعلات الرتبة الثانية	تفاعلات الرتبة الأولى	تفاعلات الرتبة صفر	
تناسب السرعة مع تركيز مادتين من المواد المتفاعلة	تناسب السرعة مع تركيز مادة واحدة فقط من المواد المتفاعلة	السرعة ثابتة مهما كان التركيز ولا علاقة لها بتركيز المواد المتفاعلة	علاقة السرعة بالتركيز
$K.[A]^2$	$K.[A]$	K (ثابتة)	السرعة =
$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = K.t$	$\log \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303}$	$A_0 - A = K.t$	حساب K حسابياً:
من الخط البياني الذي يمثل العلاقة بين مقلوب التركيز $\frac{1}{A}$ و ميله $k + t$	من الخط البياني الذي يمثل العلاقة بين t و $\log A_0/A$ و يمر من المبدأ و ميله $\frac{k}{2.303}$	من الخط البياني الذي يمثل تغيرات التركيز المتبقى بدالة الزمن و لا يمر من المبدأ و ميله $-K$	حساب K بيانياً:

 <p>الخط الوصفي للرتبة الثانية</p>			<p>الخط الوصفي:</p>
$t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$ نصف العمر يتناسب عكساً مع التركيز البدئي	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ نصف العمر ثابت و ليس له علاقة بالتركيز	$t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$ نصف العمر يتناسب طرداً مع التركيز البدئي	العمر النصفي: واحدة K:
$K = L \cdot mol^{-1} \cdot Sec^{-1}$	$K = Sec^{-1}$	$K = mol \cdot L^{-1} \cdot Sec^{-1}$	
الزمن النصفي يتناسب عكساً مع التركيز البدئي.	نصف العمر ثابت و ليس له علاقة بالتركيز	سرعة التفاعل فيها تكون ثابتة و ليس لتركيز المواد المتفاعلة أي علاقة بالسرعة	أهم ما يميز: أي

تطبيقات

تطبيق 1:

محلول لمادة دوائية حضرناه بتركيز 500 وحدة دولية/مل (غالباً تفاصيل أدوية الالتهاب خاصة البنسلينات والهرمونات والفيتامينات والمضادات الحيوية والمعادن **بالوحدة الدولية**)، تم القياس بعد 40 يوم فوجد أن التركيز أصبح 300 وحدة دولية / مل . فإذا كان التخرب من الرتبة الأولى في أي وقت سوف يتخرّب نصف التركيز الأساسي (أي نصف العمر).

تطبيق 2:

يتخرّب حمض الأسكوربيك (Vit C) في شكل دوائي سائل بتفاعل من الرتبة الأولى، عند التخزين بدرجة حرارة 25 درجة بعد 26 أسبوع يتبقى 92% من الفيتامين، احسب نصف الحياة لهذا الفيتامين في هذا المستحضر.

تطبيق 3:

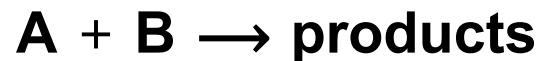
تفاعل دي ايتيل أسيتات مع KOH وفق المعادلة:



التفاعل من الرتبة الثانية و التركيز البدئي للمادتين $A_0 = 0.05 \text{ mol/l}$
و خلال فترة 35 دقيقة تناقص تركيز KOH بمقدار 0.0088 mol/l ، احسب
ثابتة سرعة التفاعل النوعية و عمر النصف $t_{1/2}$.

تطبيق 4 :

أضيف العدد نفسه من جزيئات المادة A و المادة B إلى ليتر من محل مناسب، و بعد مرور 500s تفاعلت نصف كمية المادة A وفق التفاعل:



و المطلوب:

كم يتفاعل من المادة بعد مرور 800s في كل من الحالات التالية:

1) إذا كان التفاعل المذكور من الرتبة (0) بالنسبة لـ A و بالنسبة لـ B .
(التفاعل من الرتبة صفر ككل)

2) إذا كان التفاعل المذكور من الرتبة (1) بالنسبة لـ A و من الرتبة (0)
بالنسبة لـ B . (التفاعل من الرتبة الأولى ككل)

3) إذا كان التفاعل المذكور من الرتبة (1) بالنسبة لـ A و من الرتبة (1)
بالنسبة لـ B . (التفاعل من الرتبة الثانية ككل)

من المهم عند حل هذا التمرين مقارنة النتائج مع بعضها.

تطبيق 5:

ارسم محورين متعامدين، سُمِّي المحور العمودي منها (سرعة التفاعل) والأفقي (تركيز المادة المتفاعلة)، ثم ارسم ثلاثة خطوط بيانية تبين فيها كيف تتغير السرعة مع التركيز في كل من تفاعلات الرتبة صفر، والرتبة الأولى، والرتبة الثانية.

مصطلحات المحاضرة:

English	عربي	English	عربي
Shelf life	عمر الدواء على الرف	Rate of reaction	سرعة التفاعل
Order of reaction	رتبة التفاعل	Mass law	قانون فعل الكتلة
Zero order reaction	تفاعلات الرتبة صفر	Rate constsnt	ثابتة سرعة التفاعل النوعية
Half life	نصف العمر	First order reactions	تفاعلات الرتبة الأولى
Second order reaction	تفاعلات الرتبة الثانية	Pseudo zero order reaction	الرتبة صفر الكاذبة

THANK YOU

شكراً لاستماعكم

