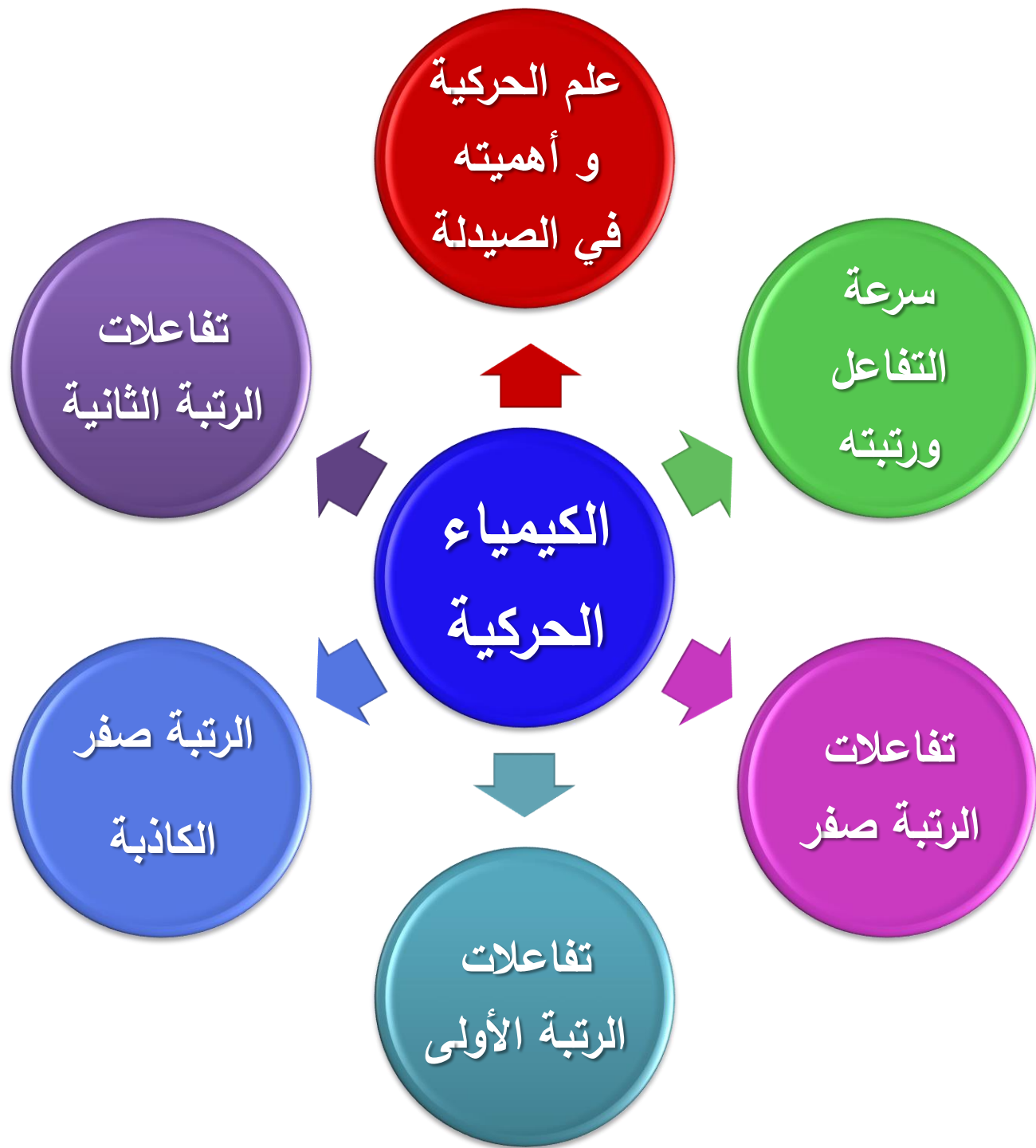




كلية: الصيدلة	مقرر: الكيمياء الفيزيائية الصيدلانية
الرمز:	مدرس المقرر: د. زكي عجي



تمهيد:

✳ نعلم أن علم الترموديناميك ينبئ بإمكانية حدوث تفاعل ما أو عدم حدوثه،

ويكون التفاعل قابلاً للحدوث عندما تكون الطاقة الحرة سالبة $\Delta G < 0$

كتفاعل احتراق الكربون بالأوكسجين:



هذا التفاعل قابل للحدوث لكنه بطيء جداً جداً في درجة الحرارة العادية بحيث

أنه مهمل ويحتاج إلى 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).

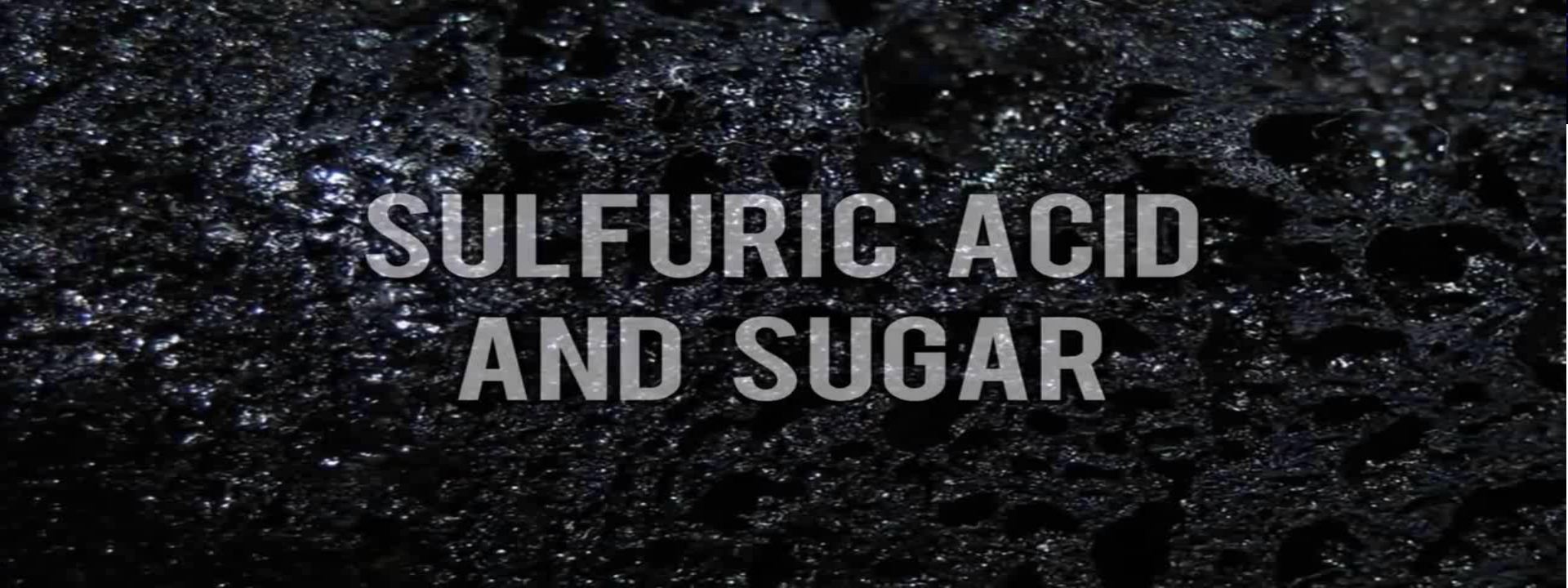
كلا التفاعلين من الناحية الترموديناميكية قابلان للحدوث بغض النظر عن الزمن
اللازم لحدوثهما حيث أن ΔG غير مختلفة كثيراً في كليهما ولكننا لا نستطيع
تحديد سرعة التفاعل عن طريق الـ ΔG .

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

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 يهَمُّنا علم الحركة كصيادلة ؟

★ نحتاج علم الحركة منذ البدء بعملية تحضير الدواء وإجراء 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 المثلى** 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 تخرّب الدواء** (الحرارة، الرطوبة، **الضوء**، ... إلخ) حتى نعلم كيفية حفظه و تخزينه.

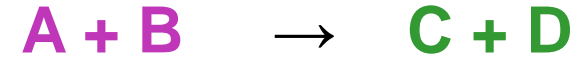
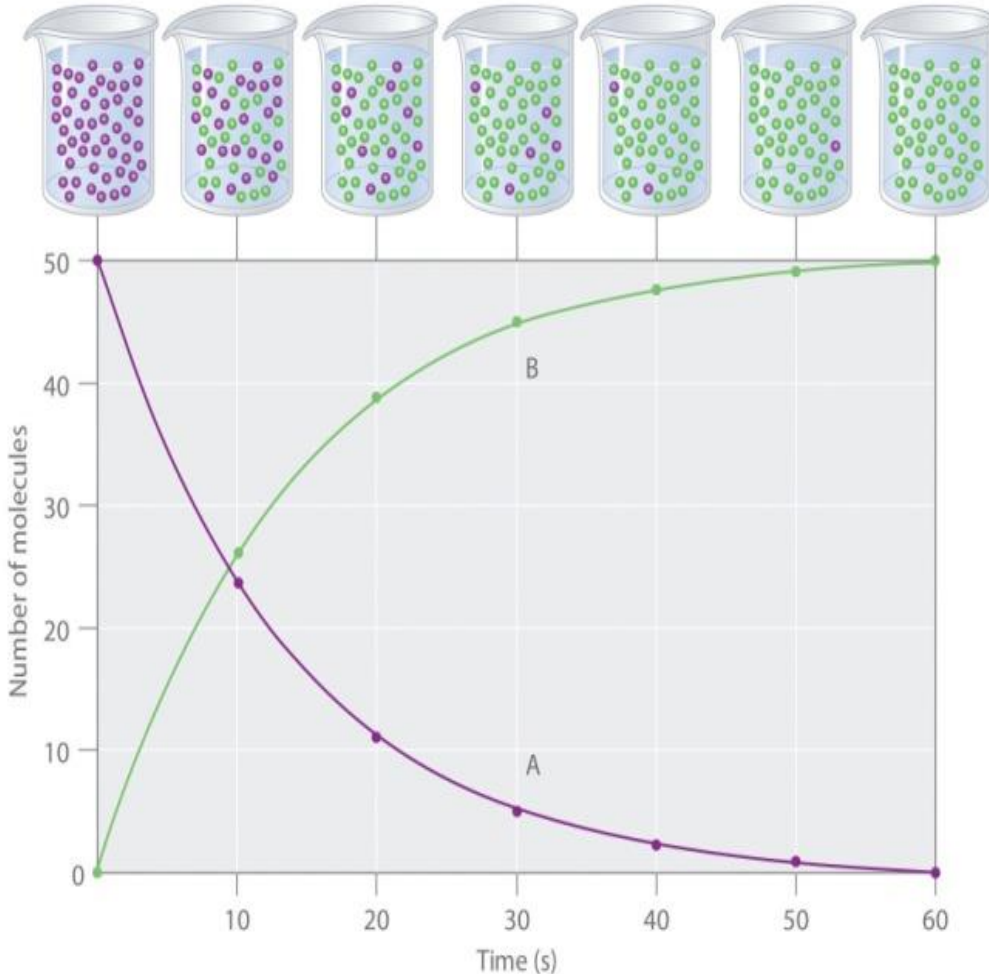
★ ولنعرف **عمر الدواء على الرف** (تاريخ صلاحيته) يجب أن نعرف **الزمن اللازم لتخرّبه وآلية التخرّب** ولكي نعين هذا الزمن يلزم معرفة **رتبة التفاعل** الحاصل، فلكل رتبة من الرتب قوانين خاصة لا يمكن تطبيقها على سواها (فمثلاً الأمبيسللين يتخرّب بتفاعل من الرتبة الأولى و هذا يختلف عن مواد دوائية أخرى كثيرة).

أهمية الحركية الكيميائية في الصيدلة:

1. معرفة كيف ومتى تتخرب المادة الدوائية
2. معرفة آلية تفاعل التخرب 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

Rate of reaction سرعة التفاعل

من أهم الصفات التي تميز تفاعل عن آخر هي سرعة التفاعل فمثلاً تفاعل انفجار الديناميت سريع جداً على عكس تفاعل تشكل 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.

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

\pm : تدل على النقصان أو الزيادة.



$$V = K[A]^a \cdot [B]^b$$

وحسب قانون فعل الكتلة Mass Action Law

فإن سرعة أي تفاعل تتناسب مع التركيز الجزيئي للمواد المتفاعلة مرفوعاً كل منها إلى قوة تعادل عدد

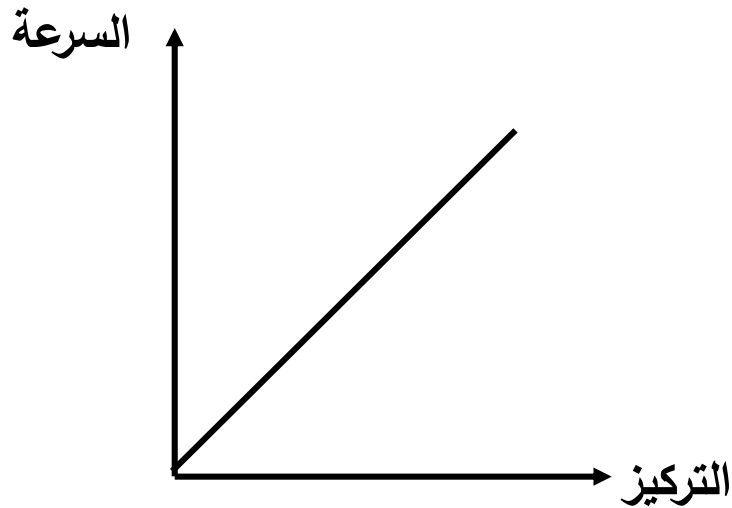
الجزيئات الداخلة في

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** بتغير الشروط (**المحل** و**درجة 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 بتغير التراكيز الداخلة في التفاعل ووجدنا أنها علاقة خطية، فجميع المواد التي تشكل معادلة المستقيم يكون لها علاقة برتبة التفاعل.

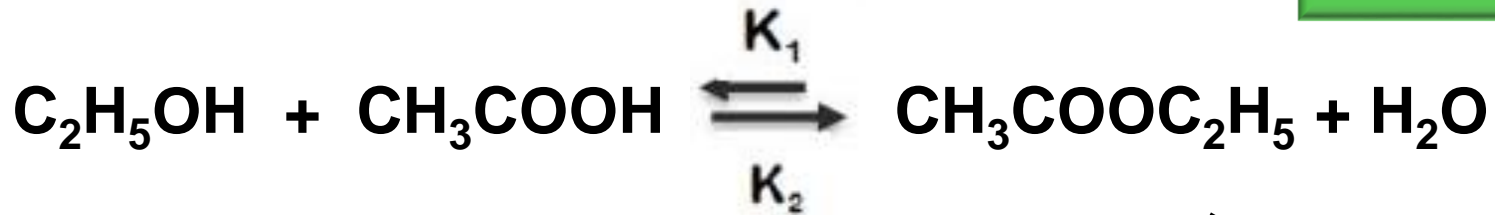
إذا كانت عبارة السرعة للتفاعل من الشكل

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

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 الإيثانول و ينتج خلات الإيثيل:



له ثابتة k حسب الاتجاه وهو تفاعل عكوس.

ويكون: السرعة $= k_1 [\text{حمض الخل}] \cdot [\text{الإيثانول}]$

فتكون عبارة السرعة:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = +\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt}$$

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

أي أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لحمض الخل ومن الرتبة الأولى بالنسبة للإيثانول 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 :



$$K = \text{السرعة}$$

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 :

A_0 : التركيز الابتدائي .

A : التركيز المتبقي لحظة معينة t .

k : ثابتة سرعة التفاعل النوعية .

t : الزمن المتبقي للتفاعل .

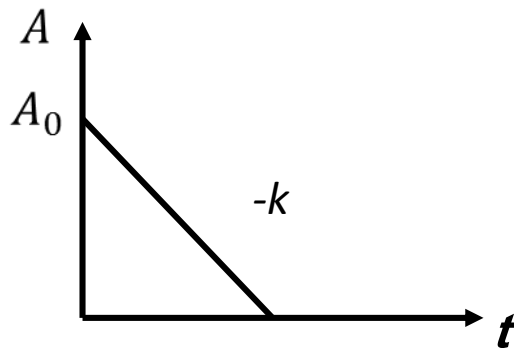
استنتاج قانون لامبير بير

- وقوانين الرتبة 0 و 1

مطالين بحفظها

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

$$A = A_0 - k.t$$



الخط الوصفي للرتبة صفر

وهي معادلة مستقيم بين A و t لا يمر بالمبدأ
ويمر بالنقطة A_0 و ميله $-k$
الخط المستقيم يدل على تغيرات التركيز المتبقي
بتغير الزمن.

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

كيف نحسب نصف العمر half life للمادة ؟

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

⊕ وحتى أقارن بين تفاعل وآخر احسب نصف العمر.

⊕ ولحساب هذا الزمن: من القانون

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

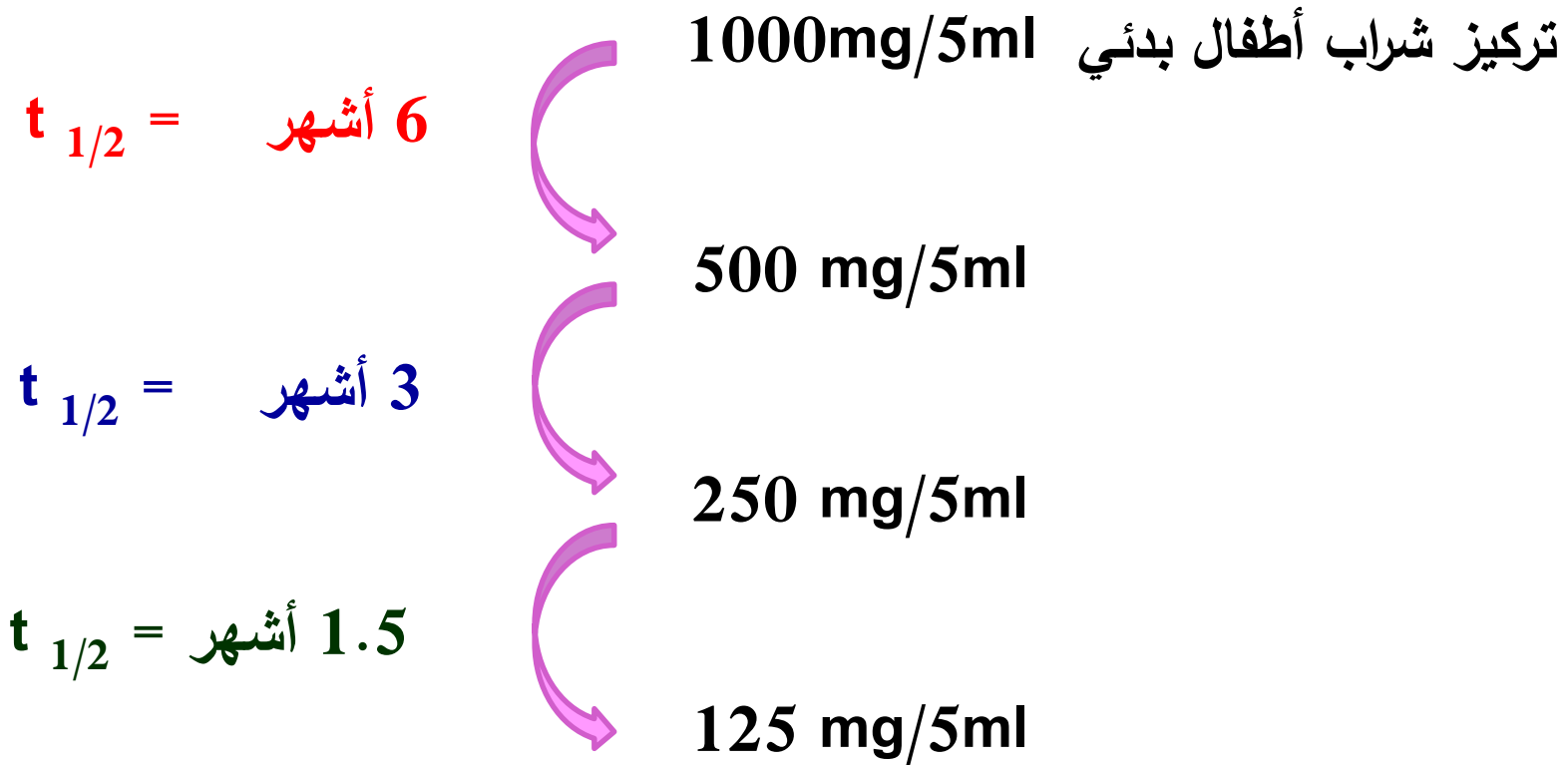
(التركيز المتبقي يساوي نصف التركيز البدئي) ومنه:

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

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

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

مثال :



استنتاج وحدة k في تفاعلات الرتبة صفر:

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

وحدة k هي مول.ل⁻¹.ثا⁻¹

إن وحدة ثابت السرعة تتغير من رتبة لأخرى

ملاحظة هامة : لا نحول في مسائل الحركية بين الواحدات

يقصد بـ مول.ل⁻¹ وحدة التركيز أي أنها يمكن أن تكون (g/100ml
mg/100ml..... إلخ).

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

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 الرتبة الأولى First order reaction

هو التفاعل الذي **تناسب 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 أننا مهما زدنا تركيز المادة B لا تتأثر السرعة، (أي أن التفاعل من الرتبة صفر بالنسبة لـ B)

$$\text{السرعة} = k [A]$$

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

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

(لإلغاء إشارة الناقص نقرب الكسر)

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

قسمنا على 2.303 للتحويل الى لوغاريتم عشري

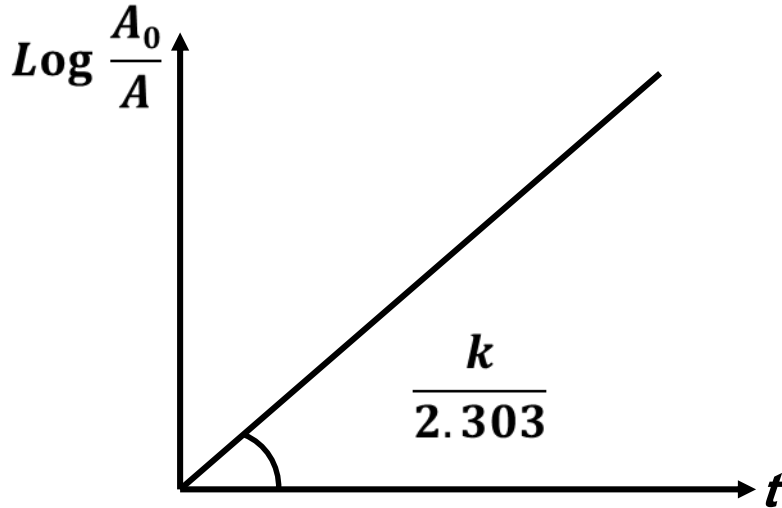
$$\text{Log} \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303}$$

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

ولحساب k بيانياً:

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

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



الخط الوصفي لتفاعلات الرتبة الأولى

كيف نحسب نصف العمر؟

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

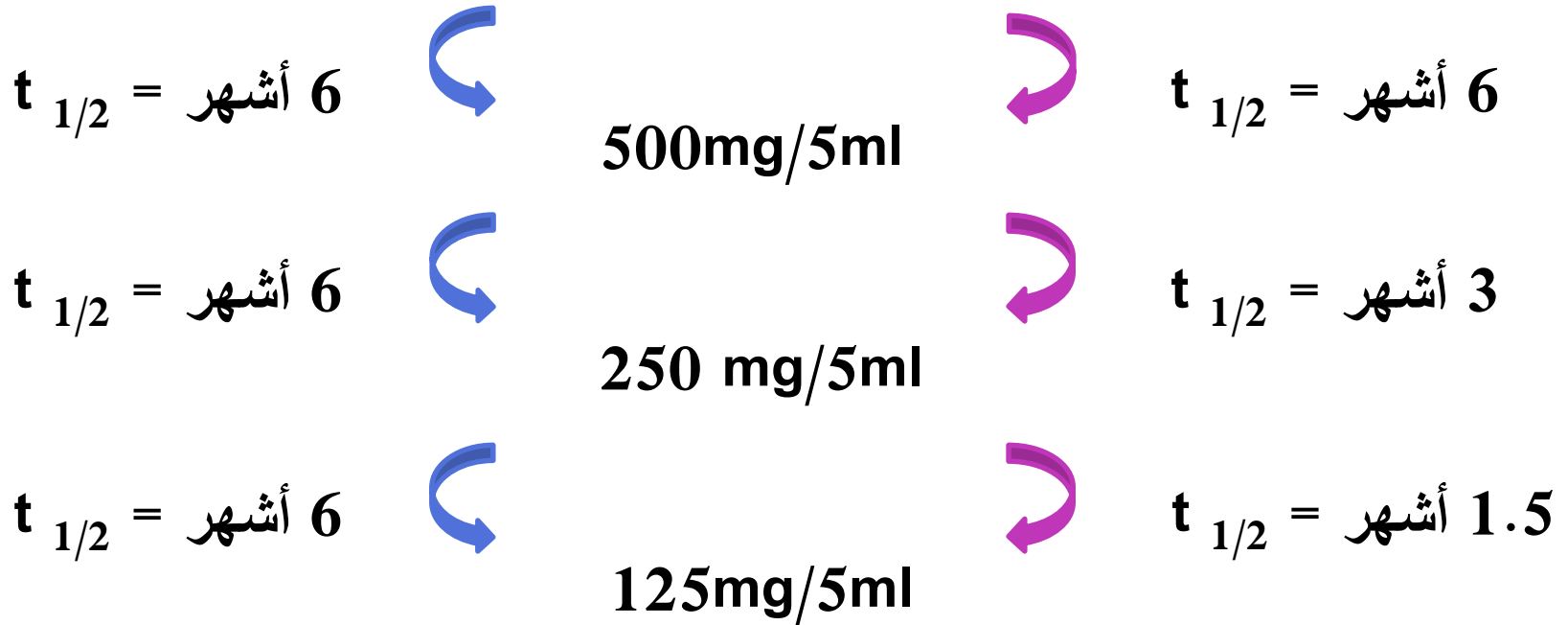
$$\ln \frac{A_0}{A_0/2} = Kt_{1/2} \quad \rightarrow \quad Kt_{1/2} = \ln 2 \quad \rightarrow$$

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

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

مثال : نفس المثال السابق

تركيز شراب دوائي بدئي 1000mg/5ml



الرتبة الأولى

الرتبة صفر

مداخلة : دائماً 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 وواحدة النشاط الإشعاعي هي الكوري.

استنتاج واحدة k في تفاعلات الرتبة الأولى:

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

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 الأوكسيجين الناتج وبهذا المثال اعتبرنا الحجم نفسه التركيز "عندما عوضنا بالقوانين" وكذلك الواحدات تكون حسب معطيات المسألة.

الحل :



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

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

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

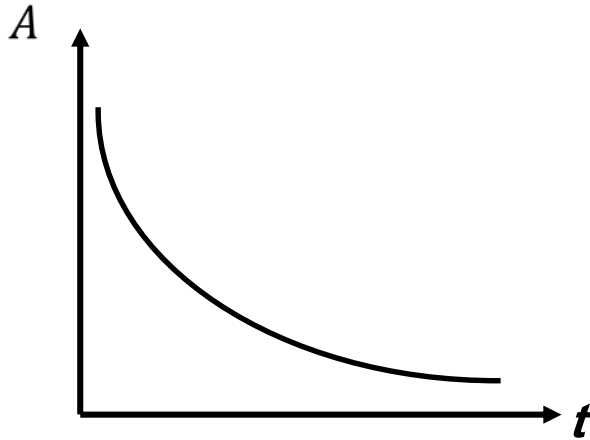
مثال توضيحي:

لدينا مستحضر دوائي يتخرب بتفاعلين أحدهما من الرتبة صفر و الآخر من الرتبة الأولى، ففي أيهما يكون عمر الدواء أطول؟

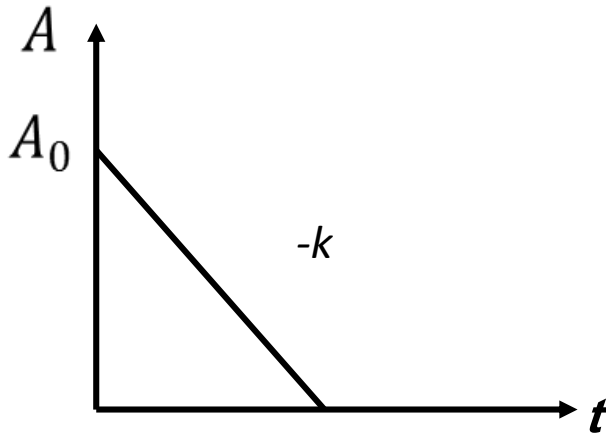
□ يكون عمر الدواء أطول بتفاعل تخرب من الدرجة الأولى حيث أن عمر النصف ثابت و لا يتناقص بتناقص التركيز.

ملاحظة هامة :

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



□ في حين أن تناقص التركيز مع الزمن في تفاعلات الرتبة صفر هو تناقص خطي (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 انحلالية ضعيفة.

● تتخرب بسرعة عند الانحلال (عند تعليقها نخفف من تخريبها أي نزيد الثباتية).

في المعلقات **يتخرب الجزء المنحل** من المادة بتفاعل من **الرتبة الأولى**، وينحل جزء

من المادة المعلقة **ليعوض الجزء** الذي تخرب من المادة **وكان تركيز المادة المنحلة**

أصبح ثابتاً (كمية المادة المنحلة تبقى ثابتة بالرغم من تفككها وتخريبها مع الزمن

وذلك لأن **المادة المعلقة** في المحلول تعمل عمل خزان أو مستودع **مسؤول عن هذا**

الثبات).

لدينا في تفاعلات الرتبة الأولى:

$$\text{السرعة} = k \cdot [A]$$

وبما أن التركيز أصبح ثابتاً فإن الجداء $k \cdot [A]$ يُصبح ثابتاً وتسمى k_{app} الظاهرية (Apparent) أو تدعى k_o .

$$\text{السرعة} = k_{app}$$

لذلك نطبق عليها قوانين تفاعلات الرتبة صفر .

توضيح: التخرب الذي يحصل داخلياً يكون في الحركية من الرتبة الأولى و لكن بما أن المادة A تتعوض بشكل دائم فهي ثابتة و منه السرعة ثابتة فالتفاعل يسلك سلوك الرتبة صفر فنسميها الرتبة صفر الكاذبة.

ولحساب k_{app} نطبق القانون:

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

حيث :

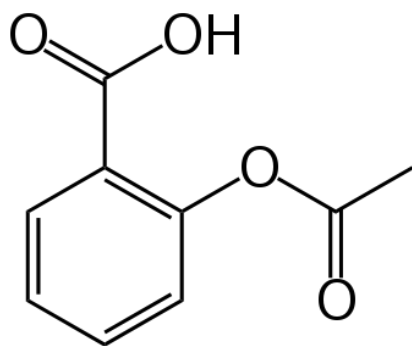
k : ثابتة السرعة لتفاعل **الرتبة الأولى** .

$[A]$: تركيز المادة المنحلة (التي تتخرب) .

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

مسألة :

في وصفة لتحضير الأسبرين السائل تركيزه 6.5g/100ml علماً أن انحلال الأسبرين بالدرجة 25°C هي 0.33g/100ml وثابت سرعة تخربه 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 يتخرب من 10% ويتبقى 90% من التركيز البدئي في الدرجة 25°C (عمر الدواء على الرف).

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

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

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

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

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:



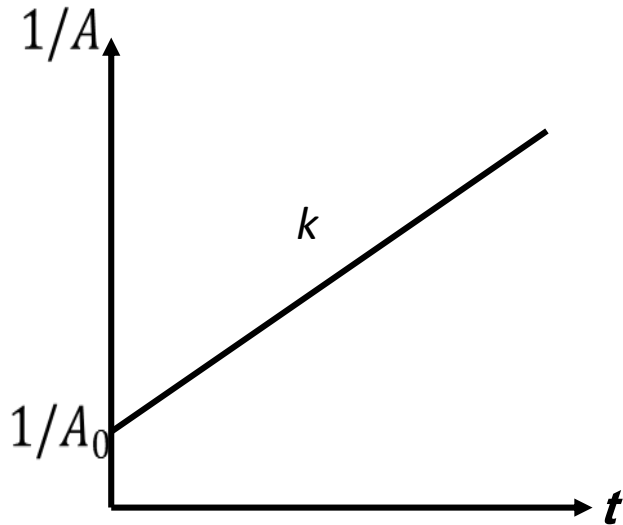
نميز حالتين :

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

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

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

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



الخط الوصفي للرتبة الثانية

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

المعادلة :

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

يُعبّر عن العلاقة **الطردية** بين مقلوب التركيز المتبقي $1/A$ 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 طرذاً مع التركيز البدئي.
- ثابت (مستقل عن التركيز) .
- يتناسب عكساً مع التركيز البدئي .
- $t_{1/2}$ في الرتبة صفر :
- $t_{1/2}$ في الرتبة الأولى:
- $t_{1/2}$ 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

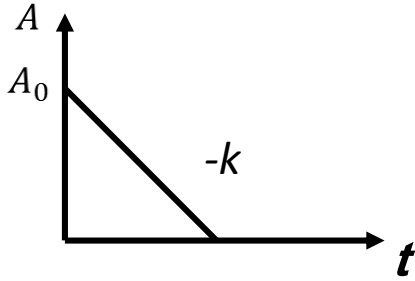
$t_{1/2} = 6$ أشهر

$t_{1/2} = 6$ أشهر

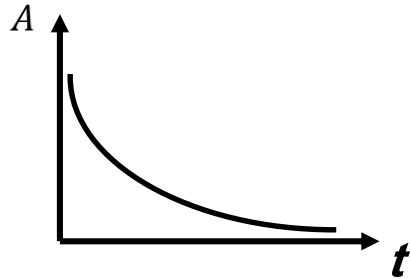
$t_{1/2} = 6$ أشهر

$t_{1/2} = 12$ أشهر

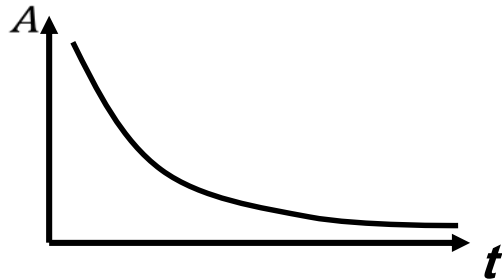
تناقص التركيز مع الزمن:



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



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



③ تناقص 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:

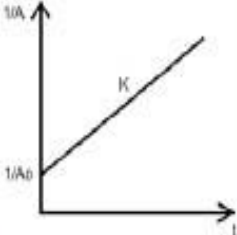
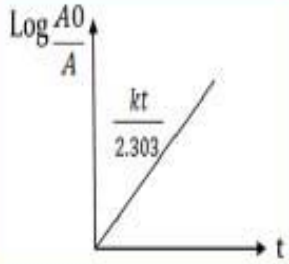
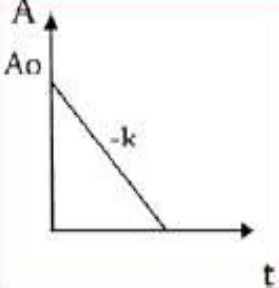
$$\frac{-d[A]}{dt} = k [A]^2 \rightarrow$$

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

$$k = L.mol^{-1}.Sec^{-1}$$

يمكننا 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 و لا علاقة لها بتركيز المواد المتفاعلة	علاقة السرعة بالتركيز
$K \cdot [A]^2$	$K \cdot [A]$	K (ثابتة)	السرعة =
$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = K \cdot t$	$\log \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303}$	$A_0 - A = K \cdot t$	حساب K حسابياً:
من الخط البياني الذي يمثل العلاقة بين مقلوب التركيز $\frac{1}{A}$ و الزمن t ميله $+k$	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 المتبقي بدلالة الزمن و لا يمر من المبدأ و ميله $-K$	حساب K بيانياً:

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

تطبيقات

تطبيق 1:

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

تطبيق 2:

يتخرب 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:

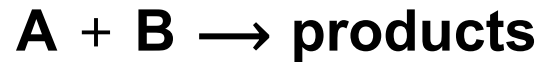
يتفاعل دي إيتيل أسيتات مع KOH وفق المعادلة:



التفاعل من الرتبة الثانية و التركيز البدئي للمادتين $A_0 = 0.05 \text{ mol/l}$ ،
وخلال فترة 35 دقيقة تناقص تركيز الـ 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 لتر 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، سم 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 constants	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

