31

لديك التفاعل المتعاكس من الرتبة الاولى في الاتجاهين التالي:

$$\underset{(A)}{CH_2OHCH_2CH_2COOH} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{(B)}{\overset{CH2-CH2-CO}{CH2-O}} + H2O$$

احسب k_1 و k_2 وثابت التوازن .

t(min)	0	23	50	100	160	300	∞
(a−x) [A] g L⁻¹	18.5	16.1	13.5	10.2	[illegible]	5.7	5.0

الحل : التفاعل من الرتبة الأولى في الاتجاهين لذا فإن المعادلة المستخدمة هي:

$$\therefore \ln\left(\frac{x_e}{x_e-x}\right) = (k_1+k_2)t$$

الآن : يجب إيجاد قيم x . أما x_e [illegible]

[illegible] 23 min [illegible] $x =$ $18.5 - 16.1 = 2.4$ [illegible]

t (min)	0	23	50	100	160	300	∞
[X] g L⁻¹	0	2.4	5.0	8.3	10.6	12.8	$\boxed{13.5}$
$\frac{x_e}{x_e-x}$	1	1.22	1.59	2.60	4.66	19.29	
$\ln\left(\frac{x_e}{x_e-x}\right)$	0	0.20	0.46	0.95	1.54	3.00	

$$k_1+k_2 = 0.01\ (\text{min}^{-1}) = \frac{k_1\, a}{x_e}$$

$$\therefore k_1 = \frac{(0.01\ \text{min}^{-1})(13.5\ \cancel{g\,L^{-1}})}{18.5\ \cancel{g\,L^{-1}}} \quad \boxed{7.30 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}}$$

$$\therefore k_1+k_2 = 0.01(\text{min}^{-1})$$

$$(7.3\times10^{-3}\ \text{min}^{-1}) + k_2 = 0.01\ \text{min}^{-1}$$

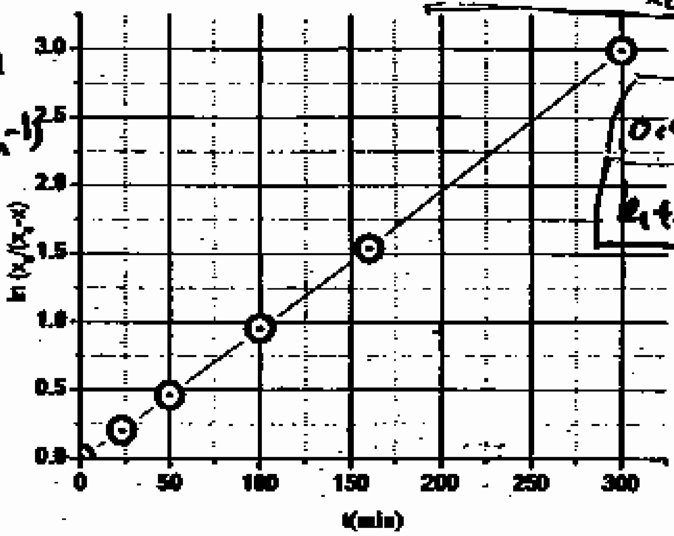
$$\therefore k_2 = (0.01\ \text{min}^{-1}) - 7.30\times10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

$$\boxed{k_2 = 2.70\times10^{-3}\ \text{min}^{-1}}$$

$$\therefore K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{7.3\times10^{-3}\ \cancel{\text{min}^{-1}}}{2.70\times10^{-3}\ \cancel{\text{min}^{-1}}}$$

$$\boxed{K = 2.70}$$

تغير $\ln\frac{x_e}{x_e-x}$ مع الزمن



الميل = $0.01\ \text{min}^{-1}$ = k_1+k_2

(32)

عند $t=0$ ، $[A]=a$ ، $[B]=b$

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$t=0$	a	b
t	$a-x$	$b+x$
بالاتزان	$a-x_e$	$b+x_e$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x)$$

$$= k_1 a - \underline{k_1 x} - k_{-1} b - \underline{k_{-1} x} \quad \text{—— } (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_{-1} b - x(k_1 + k_{-1}) \qquad \times \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$ بالضرب في

$$\therefore \frac{dx}{dt} = \frac{(k_1 a - k_{-1} b)(k_1 + k_{-1})}{k_1 + k_{-1}} - x(k_1 + k_{-1})$$

نأخذ عامل مشترك $(k_1 + k_{-1})$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})\left[\frac{(k_1 a - k_{-1} b)}{(k_1 + k_{-1})} - x\right]$$

نفرض أن $\frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} = Y$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})[Y - x]$$

$$\frac{dx}{(Y-x)} = (k_1 + k_{-1})\, dt$$

بالتكامل بين $t=0$ ، t

$$\int_{x_0}^{x_t} \frac{dx}{Y-x} = (k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt$$

(33) $-\ln(y-x) = (k_1+k_{-1})t + I$

عند $t=0$ ← $x=0$ ∴

$\therefore I = -\ln y$

$\therefore -\ln(y-x) = (k_1+k_{-1})t + \ln y$

$$\boxed{\therefore \ln\left(\frac{y}{y-x}\right) = (k_1+k_{-1})t}$$

بالتعويض عن y

$$\boxed{\ln\left(\frac{\frac{k_1a-k_{-1}b}{k_1+k_{-1}}}{\frac{k_1a-k_{-1}b}{k_1+k_{-1}}-x}\right) = (k_1+k_{-1})t} \longleftarrow (٩)$$

عند الاتزان $0 = \frac{dx}{dt}$

$x \Leftarrow x_e$ الاتزان العلاقة ①

$$\therefore \frac{dx}{dt} = 0 = k_1a - k_{-1}b - x_e(k_1+k_{-1})$$

$$\therefore x_e = \frac{(k_1a - k_{-1}b)}{(k_1+k_{-1})}$$

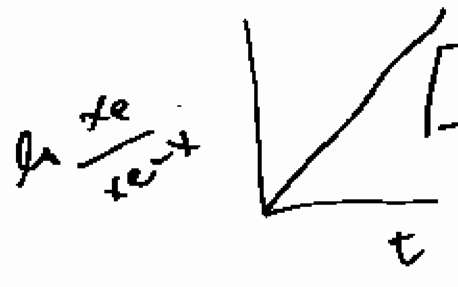
بالتعويض بـ x_e في (٩)

$$\ln\frac{x_e}{x_e-x} = (k_1+k_{-1})t$$

$$\therefore (k_1+k_{-1}) = \frac{1}{t}\ln\frac{x_e}{x_e-x}$$

أي أن العلاقة تساوي العلاقة لحالة [A] نقية عند $t=0$

وهي علاقة رتبة أولى



$$\boxed{k_1+k_{-1} = \text{الميل}}$$

34

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

$t=0$	a	b	$-$	$-$
t	$a-\frac{1}{2}x$	$b-\frac{1}{2}x$	x	x

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-\tfrac{1}{2}x)(b-\tfrac{1}{2}x) - k_{-1}x^2$$

$$= k_1\left(\tfrac{1}{4}x^2 - \tfrac{1}{2}x(a+b) + ab\right) - k_{-1}x^2 \qquad \times 4$$

$$\therefore 4\frac{dx}{dt} = k_1\left(x^2 - 2x(a+b) + 4ab\right) - 4k_{-1}x^2$$

عند التوازن $K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \therefore \quad \frac{k_1}{K} = k_{-1}$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{4}\left(x^2 - 2x(a+b) + 4ab\right) - 4\frac{k_1 x^2}{K}$$

بأخذ العامل المشترك k_1

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{4}\left(x^2 - 2x(a+b) + 4ab - \frac{4x^2}{K}\right)$$

$$= \frac{k_1}{4}\left(x^2\left(1-\frac{4}{K}\right) - 2x(a+b) + 4ab\right)$$

باعتبار $\left(1-\frac{4}{K}\right)$ عامل مشترك

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{4}\left(1-\frac{4}{K}\right)\left(x^2 - \frac{2(a+b)x}{\left(1-\frac{4}{K}\right)} + \frac{4ab}{1-\frac{4}{K}}\right)$$

لنعتبر

$$y = \frac{k_1}{4}\left(1-\frac{4}{K}\right), \quad Z = \frac{2(a+b)}{1-\frac{4}{K}}, \quad G = \frac{4ab}{1-\frac{4}{K}}$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = y\left(x^2 - Zx + G\right)$$

$$\therefore \frac{dx}{x^2 - Zx + G} = y\,dt$$

بالتكامل بين t_0 ، t نجد 0 ، G المساواة الآتية

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{b-a}\ln\left(\frac{b-x}{b}\cdot\frac{a}{a-x}\right)\right)$$

معادلة رتبة الثانية مع الاعتبار $k = \frac{k_1}{k_{-1}}$ ثابت السرعة للتوازن العكسي

عند التوازن $x \leftarrow x_e$ حيث معلوم k_1 ، k_{-1} ، t ......