محاضرات

في

الكيمياء الفيزيائية

Chemical kinetics

المحاضرة((الخامسة))

أستاذة المادة

د. شهباء فياض بديوي

الفصل الثاني

Determination of – Reaction order

يمكننا باستخدام علاقة بسيطة وهي وحدات الـ K لايجاد مرتبة التفاعل وهي ليست طريقة انما استنتاج او فكرة.

$$K = \left(\frac{mole}{L}\right)^{1-n} (t)^{-1}$$

$$\therefore K = L\ mole^{-1}.S^{-1} \qquad n = 2 \Rightarrow 1 - 2 = -1$$

$$\therefore K = L^{\frac{1}{2}}\ mole^{-\frac{1}{2}}\ S^{-1} \qquad n = \frac{3}{2} \Rightarrow 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2}$$

س/ اشتق المعادلة التكاملية لتفاعل ثابت سرعته $K = 0.06 L^{\frac{1}{2}}.mole^{-\frac{1}{2}}.S^{-1}$ يعني ان هذا التفاعل من المرتبة $\frac{3}{2}$؟

هنالك أربعة طرق لا يجاد مرتبة التفاعل؟

الطريقة الاولى: طريقة المحاولة والخطأ Trial and Error Method

وهذه الطريقة يمكن استخدامها بطريقتين فرعية:

أ. طريقة التعويض: substitution method

تستخدم هذه الطريقة عندما نعطي قيمتين لـ x وقيمتين لـ t . كيف؟

*هذه الطريقة تنطبق على مرتبة التفاعل ذات الاعداد الصحيحة (صفر، 1، 2، 3).

إذا كانت قيمتي K متساويتين أو متقاربتين لحد كبير $X=K_o\ t$ مثلاً فهو من المرتبة الصفرية وإذا اختلفتا فهو ليس من المرتبة الصفرية ونحاول على مرتبة أخرى.

الاستنتاج: قيمتين لـ X مع قيمة لـt نستخرج قيمتين لـt ان كانت هاتان القيمتين متساويتين فهو من تلك المرتبة التي تتساوى فيه قيمتين ثابت السرعة k.

مثال: التفاعل ماوجد ان الزمن اللازم لتفاعل 50% من متفاعلات يساوي 2 ثانية بينما يستغرق تفاعل 75% من متفاعلاته زمن يساوي 4 ثواني جد مرتبة هذا التفاعل وثابت سرعته؟

X	t	$x = K_0 t$
$\frac{50}{100}$	2	
$\frac{75}{100}$	4	$\frac{50}{100} = K_o * 2 \Rightarrow K_0 = 0.25$
		$\frac{75}{100} = K_0 * 4 \Rightarrow K_0 = 0.1875$

المرتبة الأولى $\ln \frac{a}{a - X} = K_1 t$

حيث ان التركيز الابتدائي (a) هو 100 لانه اعطي في السؤال نسبة مئوية

$$\ln \frac{100}{100 - 75} = K_1 * 2 \Rightarrow K_1 = 0.3466$$

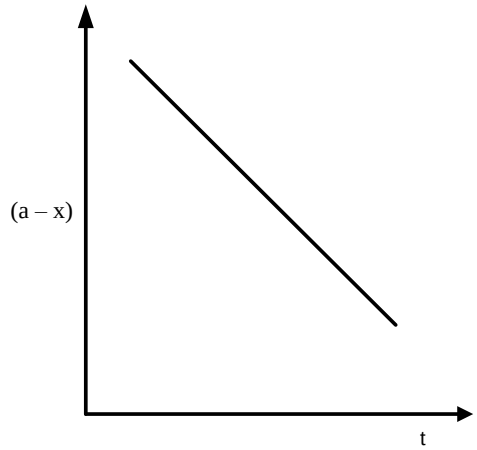
متساوي ان التفاعل من المرتبة الاولى.

$$\ln \frac{100}{100 - 75} K_1 * 4 \Rightarrow K_1 = 0.3466$$

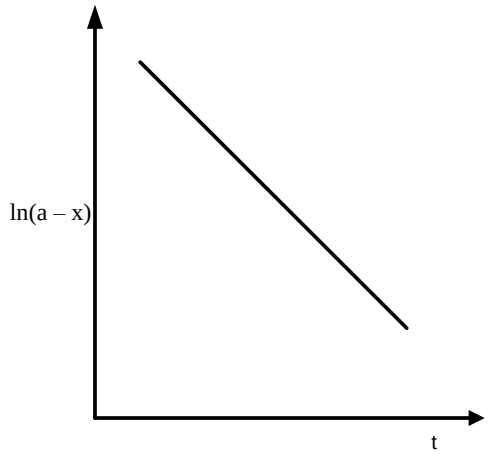
ب. طريقة الرسوم البيانية:

في هذه الطريقة نحتاج الى قيم مختلفة لـ a- X و t وتكون هذه القيم اكثر من أثنين (أي ثلاثة قيم على الاقل):

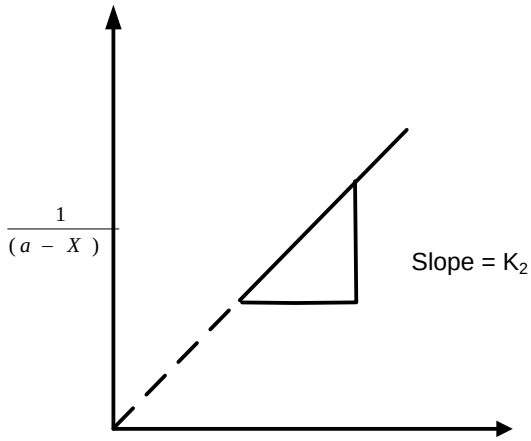
اذا رسمنا (a-X) مع (t) واعطى لنلاحظ مستقيم بميل سالب يكون تفاعل من المرتبة الصفرية.



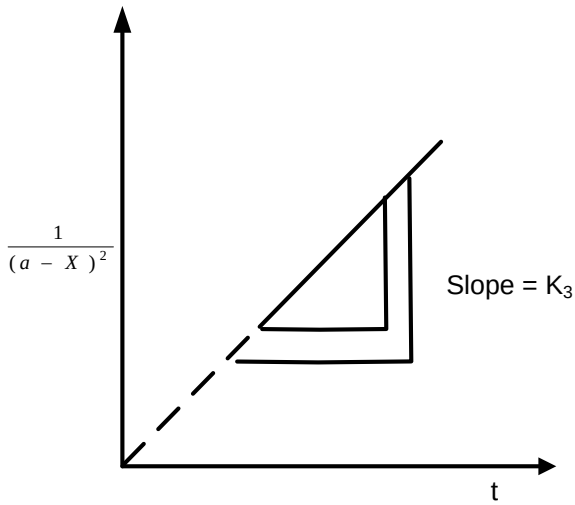
اذا لم يعطي قيم بميل سالب نرسم بين $\ln(a-X)$ و t اذا اعطى خط مستقيم بميل سالب يعني مرتبة اولى.



اذا رسمنا $\frac{}{(a-X)}$ مع t واعطى خط مستقيم بميل موجب فهو من المرتبة الثانية.



اذا رسمنا $\frac{1}{(a-X)^2}$ مع t واعطى لنا خط مستقيم يميل موجب فهو من المرتبة الثالثة.



الطريقتان السابقة (التعويض والرسوم البانية) لاتنطبق على المرتبة الثانية غير متساوية التراكيز.

س/ لتفاعل تفكك خماسي اوكسيد النتروجين (N_2O_5) حصلنا على النتائج التالية.

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

جد مرتبة هذا التفاعل وثابت سرعته.

$(a-X)mole/L$	t s
13.47	339
12.01	1242
10.11	2745
8	4546

الجواب: بما ان تفكك N_2O_5 هو تفاعل من المرتبة الأولى إذ أن فأن ln لقيم (a – X).

$(a-X)mole/L$	t s
2.600	339

5.485	1242
2.313	2745
2.079	4546

الطريقة الثانية: Half – life time method

سؤال للتفاعل الاتي $A \rightarrow P$ جد زمن عمر نصف اذا علمت ان التركيز الابتدائي في الزمن t = 0 = [A] $[A_0]$.

$$\frac{d[A]}{dt} = K_n [A]^n \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]^n} = K_n \int dt \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

$$\frac{[A]^{-n+1}}{-n+1} = K_n t + I \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

عند الشرط $[A] = [A_0] t = 0$ نعوض بالمعادلة لايجاد قيمة I

$$\frac{[A_0]^{-n+1}}{-n+1} = I \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

نعوض (4) في (3)

$$\frac{[A]^{-n+1}}{-n+1} = K_n t + \frac{[A_0]^{-n+1}}{-n+1}$$

$$\frac{[A]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[A_0]^{-n+1}}{-n+1} = K_n t \ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

لايجاد عمر النصف نعوض $t = t_{\frac{1}{2}}$ و $\frac{1}{2}[A_0] = [A]$ نعوض في (5).

$$\frac{\left(\frac{1}{2}\right)^{-n+1} [A_0]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[A_0]^{-n+1}}{-n+1} = K_n t_{\frac{1}{2}}$$

$$[A]^{-n+1} \quad \text{[ثابته]} \quad = K_n t_{\frac{1}{2}}$$

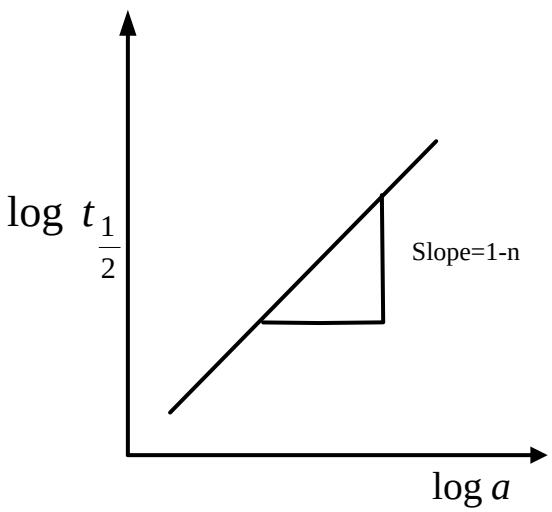
$$[a]^{1-n} \qquad [\text{ثابته}] = K_n t_{\frac{1}{2}}$$

لقد وجد ان زمن عمر النصف لتفاعل مرتبة (n) يتناسب مع التركيز الابتدائي طردياً وحسب المعادلة السابقة.

$$t_{\frac{1}{2}} \alpha (a)^{1-n} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = cons\tan t * (a)^{1-n} \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$\underset{Y}{\log t_{\frac{1}{2}}} = \underset{b}{\log cons\tan t} + \underset{slope}{(1-n)} \underset{x}{\log a} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$



اذا اعطي اكثر قيمتين يحل السؤال بالرسم كما ذكر سابقاً اما اذا اعطي قيمتين لـ a وقيمتين لـ $t_{\frac{1}{2}}$ فنعوض بالمعادلة

رقم (3) وتطرح الاولى من الثانية وبالترتيب نحصل على

$$\log\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 = \log cons\tan t + (1-N)\log(a)_1$$

$$\log\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 = \log cons\tan t + (1-N)\log(a)_2$$

ترتب المعادليتين

$$\log\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 - (1-N)\log(a)_1 = \log\ cons\tan t$$

$$\log\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 - (1-N)\log(a)_2 = \log\ cons\tan t$$

$$\log\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 - (1-N)\log(a)_1 = \log\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 - (1-N)\log(a)_2$$

$$(1-N)\log(a)_2 - (1-N)\log(a)_1 = \log\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 - \log\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1$$

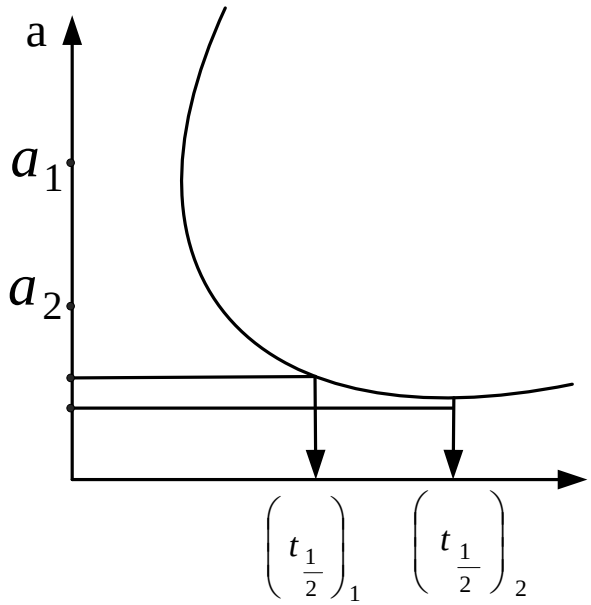
$$(1-N)\left[\log(a)_2 - \log(a)_1\right] = \log\frac{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2}{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1}$$

$$(1-N)\log\left(\frac{a_2}{a_1}\right) = \log\frac{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2}{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1}$$

$$(N-1)\log\left(\frac{a_1}{a_2}\right) = \log\frac{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2}{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1}$$

$$\therefore N = \frac{\log\frac{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2}{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1}}{\log\left(\frac{a_1}{a_2}\right)} + 1$$

المعادلة السابقة اذا كانت هناك قيمتين.



مثال: لتفاعل تفكك الاستالديهايد في درجة 600°c وجد ان زمن النصف له 410sec عندما يكون ضغطه الابتدائي 363 torr بينما يكون 880sec عندما يكون ضغطه الابتدائي 169 torr؟

$$n = \frac{\log \frac{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2}{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1}}{\log \frac{(a)_1}{(a)_2}} + 1$$

$$n \frac{\log \frac{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2}{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)}}{\log \frac{po_1}{po_2}} + 1$$

$$n = \frac{\log \frac{880}{410}}{\log \frac{363}{164}} + 1$$

$$n = \frac{0.33169}{0.3320} + 1 \Rightarrow n = +1 \Rightarrow \therefore n = 1.99$$

$$\therefore \approx n = 2$$

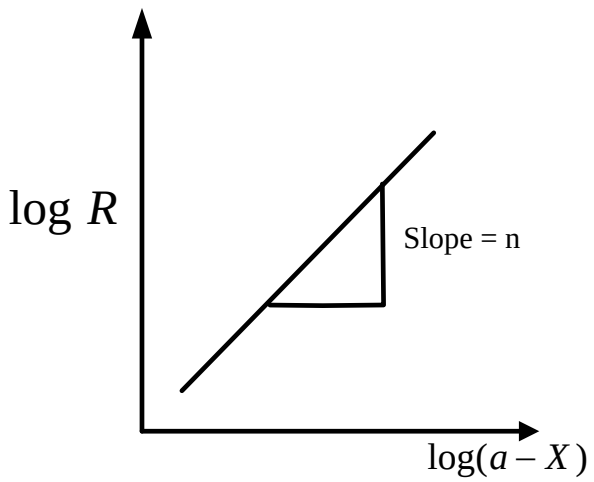
الطريقة الثاثلة: differential method الطريقة التفاضيلية:

في هذه الطريقة تأخذ مايسمى بالـ Rate:

$$R = Rate = \frac{dx}{dt} = K_n (a - X)^n \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

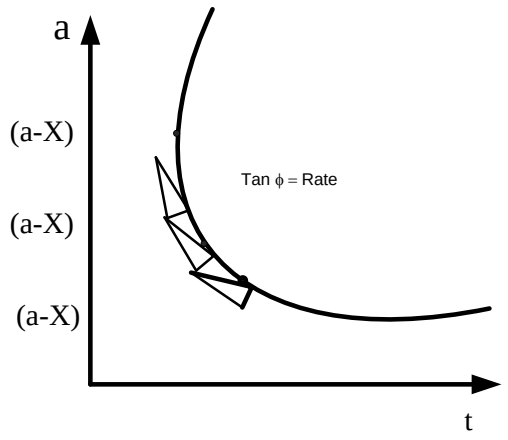
$$\log R = \log K_n + n \log(a - X) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

اذا كان لدينا R مختلف مع تركيز متبقي (a-X) مختلف.

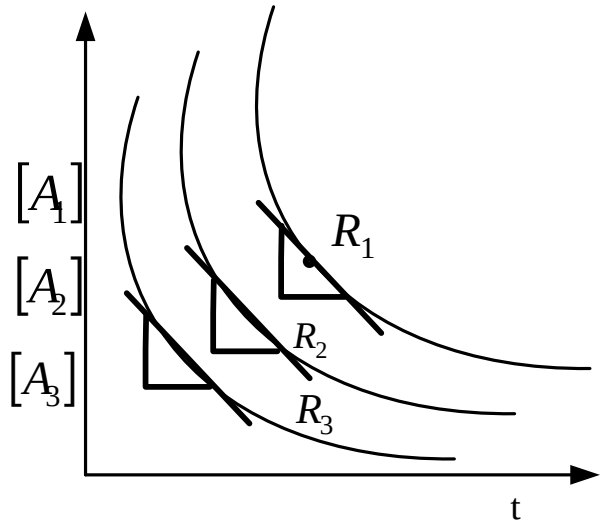


ج. تفاعل واحد بتركيز معين مثلاً (a) في التفاعل الواحد كيف يكون شكل الرسم البياني.

عند نقطة التماس قيم (a-X) مختلفة وR مختلفة.



د. تفاعل واحد بتراكيز مختلفة:



مثال: في بعض الاحيان يعطي في السؤال قيمتين للسرعة وقيمتين لتركيزين متبقين يعني R_2 وR_1 و $(a-X)_1$ و $(a-X)_2$

$$\log R_1 = \log\ K_n + n\ \log(a-X)_1$$
$$\log R_2 = \log\ K_n + n\ \log(a-X)_2$$
$$\log R_1 - n\ \log(a-X)_1 = \log\ R_2 - n\ \log(a-X)_2$$
$$\log\ R_2 - \log\ R_1 = n[\log(a-X)_2 - \log(a-X)_1]$$
$$n = \frac{\log\frac{R_2}{R_1}}{\log\frac{(a-X)_2}{(a-X)_1}}$$

مثال: في تفكك الاستالديهايد كان الضغط الابتدائي للاستالديهايد 363 تور ووجدان سرعة التفاعل 1.07 تور/ ثانية عند تفاعل 20% من الاستالديهايد بينما وجد ان السرعة 0.76 تور/ ثانية عندما يتفاعل95% من الاستالديهايد جد مرتبة التفاعل؟

الطريقة الرابعة: Isolation method طريقة العزل او الفصل.

هذه الطريقة موجودة في كتاب السادس العلمي

للتفاعل العام: $A+B+C \rightarrow P$ حسب قانون سرعة التفاعل $Rate = K_n[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[B]^{\gamma}$ لايجاد قيمة

α نجعل تركيز C,B اكبر بكثير من تركيز A فيكون لدينا.

$$[B],[C] > [A]$$

$$\therefore Rate = K_1[A]^{\alpha}$$

يعني لايجاد اس متغير ما (مرتبة متفاعل ما) نضع تراكيز عالية من المتغيرات الاخرى باستثناء متغير ما وبذلك

يتمكن ايجاد قيمة الاس الموضوع المتغير لها وهو ما يمثل مرتبة وبنفس الطريقة نجد الاس الاخرى.

$$[A][C] >> [B]^{\beta}$$

فعندما نجد قيمة كل من α,γ,β نجد n.

$$n = \alpha + \beta + \gamma$$

يعني لإيجاد أس متغير ما (مرتبة لتفاعل ما) نضع تراكيز عالية من المتغيرات الاخرى باستثناء متغير ما وبذلك

يمكن ايجاد قيمة اس الموضوع المتغير لها وما يمثل مرتبة وبنفس الطريقة نجد الاس الاخرى.

$$[A][B] >> [B]^{\beta}$$

فعندما نجد قيمة كل من α وγ وβ نجد n

$$n = \alpha + \beta + \gamma$$

ملاحظة: أي مادة يتغير تركيزها مع بقاء السرعة ثابتة هذا يعني ان مرتبة التفاعل تساوي صفر.

$mole/L.\sec\ R$	$[C]$	$[B]$	$[A]$	تجربة
1×10^{-3}	0.1	0.1	0.1	1
1×10^{-3}	0.2	0.1	0.1	2
2×10^{-3}	0.3	0.1	0.2	3
4×10^{-3}	0.4	0.2	0.1	4

$$\frac{1\times10^{-3}}{4\times10^{-3}}=\frac{[0.1]^{\beta}}{[0.2]^{\beta}}$$

$$0.25=1^{\beta}$$

$$\left(\frac{1}{4}\right)=\left(\frac{1}{2}\right)^{\beta}$$

$$\left(\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}\right)$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{2}=\left(\frac{1}{2}\right)^{\beta}$$

$$\beta=2$$

$$\frac{1\times10^{-3}}{2\times10^{-3}}=\frac{[0.1]^{\beta}}{[0.1]^{\beta}}$$

$$\frac{1}{2}=1^{\beta}$$

$$1=2^{\beta}$$

$[C]$ السرعة الثابتة والتركيز متغير أذن المرتبة صفرية.

$$\beta=\frac{\log 4\times10^{-3}/1\times10^{-3}}{\log 0.2/0.1}$$

$$\beta=2$$

س/ تفاعل معين كان عمر النصف لتفكك مركب عضوي 14 دقيقة وبعد مرور عشرين دقيقة تم تفكك 60% من المركب علما أن الضغط الأولي كان 0.03 اوجد مرتبة.

لايحل بطريقة الفصل الأول $t_{\frac{1}{2}}=14$

لا يحل بطريقة عمر النصف

ولابالرسم يحل

يحل بالتعويض