

* طرق تعيين مرتبة التفاعل (n) :-

١- الطريقة لتفاضلية :- هي عبارة عن معادلات تفاضلية ولقد اقترح هذه الطريقة العالم فانت هوف (Vant Hoff) في عام (1884) وذلك بأخذ المعادلة

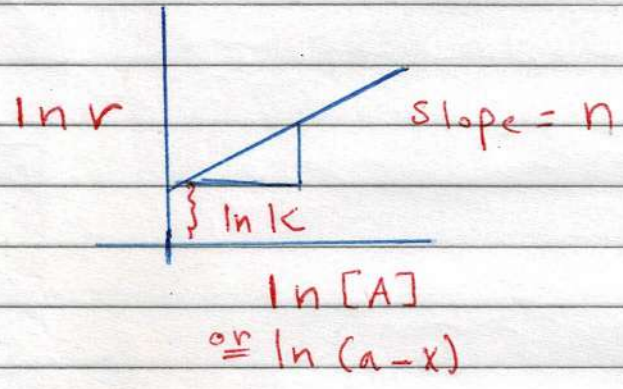
$$r = k [A]^n$$

قانون سرعة عامة

$$\ln r = \ln k + n \ln [A]$$

حيث [A] :- تمثل التركيز المتبقي (a-x).

لذا عند رسم علاقة بيانية بين المقادير (ln r) مع المتغير المتزايد (a-x) أو [A] نحصل على علاقة خط مستقيم ميله يساوي مرتبة التفاعل (n) والقطع مع محور الصادات يمثل (ln k).



٢- طريقة لمباراة :- الصحيحة من ثبوت قيم ثابتة لسرعة عند التعرض عند قيم a و (a-x) في معادلة التفاعل (معادلة لسرعة تناسبية) ، فإذا كانت قيم (k) متساوية أو متقاربة جداً عند تعرضها في معادلات لمرتبة الاولى

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{(a-x)} \right)$$

فإن التفاعل من المرتبة الاولى أما إذا كانت القيم مختلفة فمختلفت متناول التعرض في معادلات لمرتبة لثانية أو لثالثة :-

٣- طريقة فترة عمر النصف ($t_{1/2}$)

كما سبق ذكره في المحاضرات السابقة نستطيع الآن :-

① أن عمر النصف لعمر إذا كانت تتناسب طردياً مع التركيز حسب المعادلة ($t_{1/2} = \frac{a}{2K}$) فإن التفاعل يكون من الرتبة (صفر).

② إذا كانت عمر النصف لعمر لا تتغير مع التركيز حسب المعادلة ($t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$) فإن التفاعل من الرتبة (الأولى).

③ إذا كانت عمر النصف لعمر تتناسب عكسياً مع التركيز لاجتماعي حسب المعادلة ($t_{1/2} = \frac{1}{Ka}$) فإن التفاعل من الرتبة (الثانية).

④ إذا كانت عمر النصف لعمر تتناسب عكسياً مع مربع التركيز لاجتماعي فإن التفاعل من الرتبة (الثالثة) حسب معادلة التفاعل ($t_{1/2} = \frac{3}{2a^2K}$)

ملاحظة / كما يمكن أن يجاد عمر النصف لتفاعل في حالة وجود تآخير بين مختلفتين للتأخير الابتدائية (a_1) و (a_2) مقابل فترات عمر النصف ($t_{1/2}$) و ($t_{1/2}$) وبالاعتماد على العلاقة (7)

$$n = 1 + \frac{\log \left(\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} \right)}{\log \left(\frac{a_2}{a_1} \right)} \quad (7)$$

٤- طريقة إغزل

استمر للتفاعلات البعثة الجزيئية حيث يتم فيها حساب رتبة التفاعل بالاعتماد على المواد المتفاعلة كالأمر الذي تم في المثال السابق. استخدام تراكيز عالية من المواد المتفاعلة عند البداية بالتفاعل المراد حساب رتبة التفاعل بها. مثالاً على ذلك التفاعل التالي:



نقبة معادلة سرعة التفاعل

$$\frac{dx}{dt} = k_n [A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3}$$

$$n_t = n_1 + n_2 + n_3$$

لذا فعند حساب رتبة التفاعل بهذه الطريقة للمادة (B) تأخذ تراكيز عالية من المواد المتفاعلة (A و C) التي تعبر عن تراكيز المادة (B) وبالتالي فإن



حيث تكون [A] و [C] ثابتة أثناء حدوث التفاعل

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k_n [B]^{n_2}$$

نفرض بأن $n_2 = 1$ أي أن التفاعل من الرتبة الأولى.

نقاد نفس العملية لحساب n_1 و n_3 وذلك بجعل تراكيز [B], [C] أكبر بكثير منه تراكيز [A] وجعل تراكيز [A] و [B] أكبر منه تراكيز [C].



نفرض بأن $n_1 = 0$



$$\frac{dx}{dt} = k_n [C]^{n_3}$$

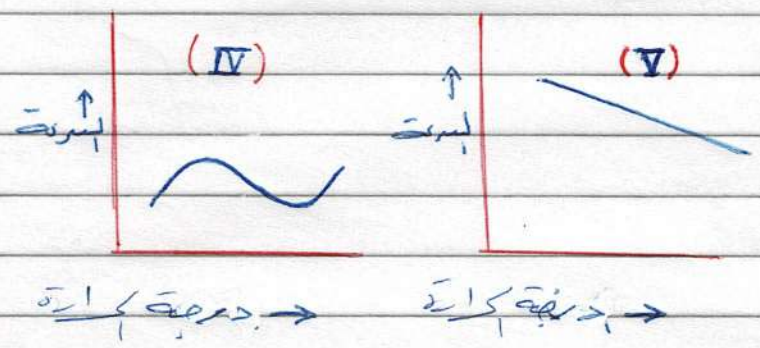
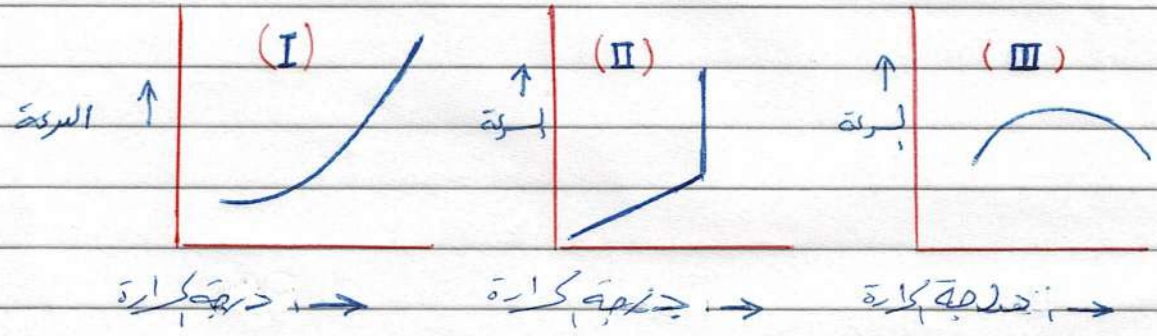
نفرض بأن $n_3 = 2$

$$\therefore n_t = n_1 + n_2 + n_3$$

$$= 0 + 1 + 2 = 3 \text{ الرتبة الثالثة}$$

* تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل -

أنت لدرجات الحرارة تأثيراً ملحوظاً على سرعة التفاعل ، أذكر لماذا تجريبياً أنت الزيادة بدرجة الحرارة تؤدي إلى زيادة كبيرة جداً في سرعة التفاعل الكيميائي .
 ومن ذلك هناك أنواع من المتفاعلات التي ترتبط العلاقة بين سرعة التفاعل ودرجة الحرارة .



أنت المتفني (I) يمكن الحصول عليه لعظم التفاعلات ، بينما يحصل مع المتفني (II) بالتفلالان الخاصة بالانقلابات حيث يرتفع المفاجئ بدرجة الحرارة .
 المتفني (III) يتم الحصول عليه في تفاعلات الهدرجة للمنفردة .
 المتفني (IV) يتم الحصول عليه في تفاعلات الانترميته (أكسدة الكاربون) .
 بينما المتفني (V) يتم الحصول عليه فقط للتفاعل التالي والذي يظهر فيه تأثير درجة الحرارة البلاء .
 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

لذا فقط المتفني (I) يتفق مع مبدأ أرهينيوس عند دراسة التغير الجانبي معدل السرعة مع درجة الحرارة لذا سحر هذا المتفني بتبعية درجة الحرارة أما المتفنيات من (II) إلى (V) نبقا كما يصدق في حرارة أرهينيوس .

بصورة عامة في التفاعلات الكيميائية أخصرت التفاعل تتضاف أو تبطأ ثلاث
 أصناف لكل ارتفاع في درجة الحرارة وهذا يتفق مع ما سبق (I) وصي
 المعادلة التي تم اقتراحها من قبل العالم (Hood)

$$\log K = A' - \frac{B}{T} \quad (\text{معادلة هود})$$

حيث: A' و B ثوابت
 T - درجة الحرارة المطلقة

وكانت حقيقة هذه المعادلات عند الرسم البياني بين $(\log K)$ مع مقلوب درجة
 الحرارة (التي تطلق) $(\frac{1}{T})$ تقريباً يكون خطاً مستقيماً (التي) معظم التفاعلات.

لقد تم تبرير هذه المعادلات نظرياً من قبل فانت هوف عام (1884) حيث أوضحت
 مناقشات الأتغير ثابت الأثران مع درجة الحرارة وكذلك الذي وضع معهم هذا
 التبرير هو العالم آر هنري عام (1889) حيث اقترح معادلة مشابهة لوضع
 التغير ثابت السرعة مع درجة الحرارة.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-E_a}{RT^2} \quad (1)$$

حيث K - ثابت السرعة
 T - درجة الحرارة المطلقة
 R - ثابت الغازات
 E_a - طاقة التنشيط

فإذا كانت E_a ثابتة بدلاً من درجة الحرارة فإن تفاعل المعادلات
 أعلاه يعطي المنحنى التالي:

$$\ln K = \frac{-E_a}{RT} + \text{Constant} \quad (2)$$

دأت ثابتة، والثابت في المعادلة (2) هو $(\ln A)$

$$\ln K = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

بإعادة ترتيب المعادلات أعلاه

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \dots (3) \quad \text{دستوراً ثابتاً}$$

$$2.303 \log k = 2.303 \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad \dots (4) \quad \text{دستوراً ثابتاً}$$

أما معادلتين أرهينوس ولديهم حرارة واحدة تصفان بالصفة لاسية

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \dots (5)$$

A - ثابت (عامل التردد)

أما بدلتين درميتية حراريتين فقط يتم استخدام المعادلتين (6) :-

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right] \quad \dots (6)$$

مثال :- تفكك دايازونيوم كلوريد النيتروجين يوجد في الماء وفقاً لتركيبه بالسرعة الأولى
 مع قاذأ يبلغ ثابت السرعة عند 25°C ($2.8 \times 10^{-3} \text{ دقيقة}^{-1}$) وضمان
 الشريط 11.9 كيلوجول/مول $^{-1}$ ، أجب عن ثابت السرعة عند
 35°C .

الحل :- السؤال ينوب عن درميتية حراريتين

نستخدم المعادلتين (6)

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

$$T_1 = 25^\circ\text{C} + 273 = 298\text{K} \quad k_1 = 2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$T_2 = 35^\circ\text{C} + 273 = 308\text{K} \quad k_2 = ?$$

$$E_a = 11.9 \text{ Kcal/mol} = 11900 \text{ cal/mol}$$

$$R = 1.987 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

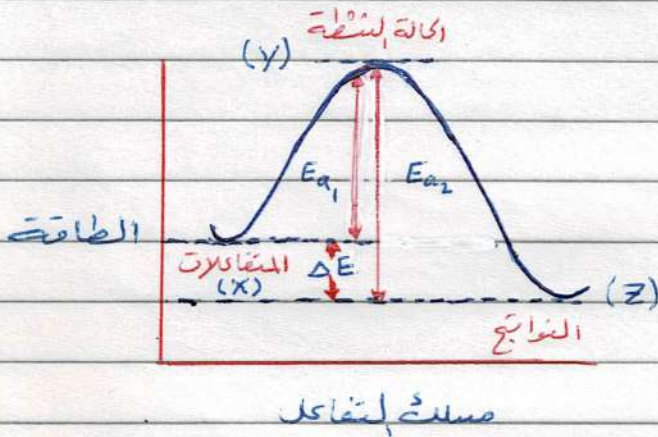
$$\log \frac{k_2}{2.8 \times 10^{-3}} = \frac{11900}{2.303 \times 1.987} \left[\frac{308 - 298}{308 \times 298} \right] \quad k_2 = 5.37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

طاقة التنشيط

تعرف على أنها الطاقة الدنيا التي يجب أن تمتلكها الجزيئات قبل حدوث التفاعل.

وهذا ما يقودنا، ظهور لمعامل (E_a) في معادلات أرهنيوس (المصيبة وهي أنه قبل حدوث التفاعل يجب أن تنشط الجزيئات أي تمتلك طاقة تزيد لطاقتها المحددة عندئذ وتستخدم هذه الجزيئات لتنشيط وتؤدي كالتفاعل. التصادمات بين الجزيئات غير المنشطة تكون دسيرة لفائدة ولا ينتج عن ذلك تفاعل.

لذا ينتج من مبدأ التنشيط هذا أن المواد المتفاعلة لا تتحول بصورة مباشرة (نواتج أي تتسبب الجزيئات أولاً طاقة لتتكون المعقد المنشط (activated complex) وبعدئذ يتفكك هذا المعقد المنشط (نواتج عند سرعة معينة كما سيترى بالمنظور التالي).



نواتج \rightarrow حالة نشطة \rightarrow المواد المتفاعلة

من طرفنا نستنتج بأن لطاقتنا مساوية ل (E_{a1}) يجب أن تمتص من قبل المواد المتفاعلة (X) لتصل إلى الحالة النشطة (Y) ، هي الطاقة المستعمرة عند تفكك المعقد المنشط ، نواتج (Z) وعليه أن (ΔE) للتفاعل تكون مساوية ل

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{a1} - E_{a2} \\ &= (E_y - E_x) - (E_y - E_z) \\ &= E_y - E_x - E_y + E_z \Rightarrow \boxed{\Delta E = E_z - E_x} \end{aligned}$$

فإذا كانت $(E_{a_1} > E_{a_2})$ عندئذ تكون (ΔE) مقدار موجب، المتفاعل يكون حاصله حرارة أما إذا كانت $(E_{a_1} < E_{a_2})$ فإن (ΔE) تكون مقداراً سالباً، المتفاعل باعث للحرارة ومثال ذلك المتفاعل التالي الذي يكون وفقاً لمفهوم ليندبيرغ كما يلي:

