

تعيين رتبة التفاعل وثابت السرعة

determination of order of reaction and rate constant

- طريقة التفاضل
- أ- طريقة السرعة اللحظية
- ب- طريقة السرعة الابتدائية
- ج- طريقة العزل

الطريقة التفاضلية

Differential Method

تعتمد الطريقة التفاضلية على التعامل مع سرعة التفاعل مباشرة حيث يتم تقديرها عن طريق قياس ميول مماسات على منحنيات التركيز-الزمن , اي على العبارات **التفاضلية** للسرعة فإذا كان

لدينا تفاعل من النوع :



فإن قانون السرعة يكون بالصورة :

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

وعلى كل حال فإنه لا يمكن التعامل مع المعادلة السابقة مادام أنه يوجد أكثر من مادة من المواد المتفاعلة تؤثر على سرعة التفاعل, ولكن في هذه الحالة يمكن التغلب على هذه المشكلة إذا استطعنا متابعة تأثير تركيز كل مادة من المواد المتفاعلة بشكل مستقل على سرعه التفاعل , ويمكن إجراء ذلك فقط أما بإبقاء تراكيز المواد المتفاعلة ثابتة ماعدا واحدة منها أو أن توجد تراكيزها جميعها بكميات زائدة فيما عدا واحدة منها

ثم ترسم تغيرات لوغاريتم السرعة **[Log(Rate)]** مع لوغاريتم تركيز أحد المتفاعلات مع تثبيت تراكيز المتفاعلات الأخرى: .

$$\text{Log(Rate)} = \text{Log}(k [B]^{\beta} [C]^{\gamma} \dots) + \alpha \text{Log}([A])$$

اولاً : طريقة السرعة اللحظية :

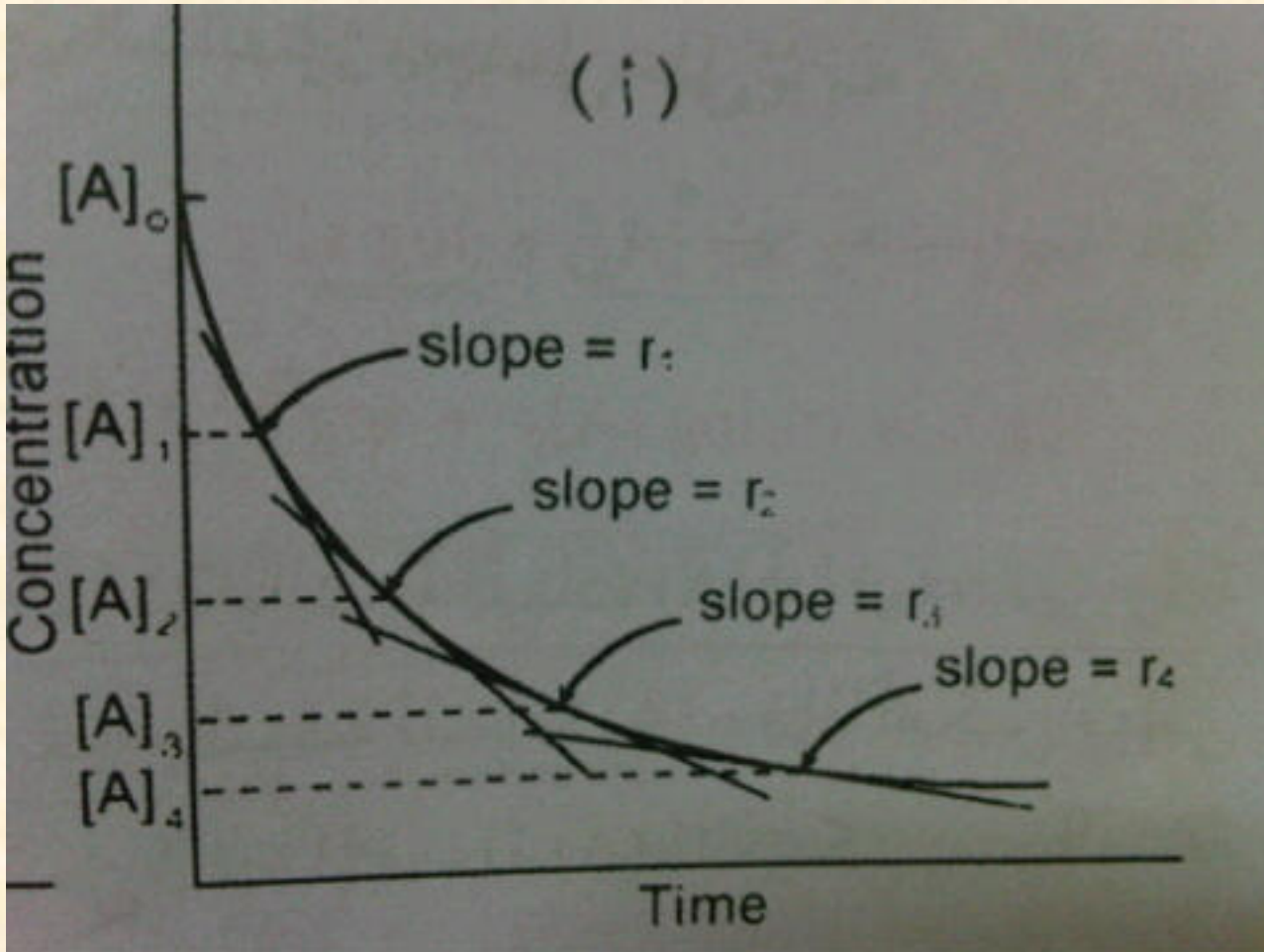
تعتمد هذه الطريقة على إجراء تجربة واحدة تم من خلالها تسجيل تغير التركيز وليكن التركيز [A] مع الزمن وترسم العلاقة بينهما بشرط أن يكون تركيز كل من المادتين (D و B) زيادة اي ثابتاً. ثم ترسم مماسات متعددة عند نقاط مختلفه على منحنى التركيز-الزمن , تمثل تراكيز مختلفه عند ازمته متعددة كما في شكل (أ) , حيث تمثل ميول هذه المماسات سرعة التفاعل اللحظيه عند تلك التراكيز ومن ثم ترسم العلاقة بين $(\log r)$ و $(\log [A])$ كما في شكل (ب) حيث إن ميل الخط المستقيم يساوي رتبة (α) , ولإيجاد الرتبة (β) تعاد الطريقة نفسها ولكن بشرط أن يكون تركيز كل من المادتين (C و A) ثابتاً أما بالنسبه لإيجاد (δ) فيكون تركيز كل من المادتين (B و A)

$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$$

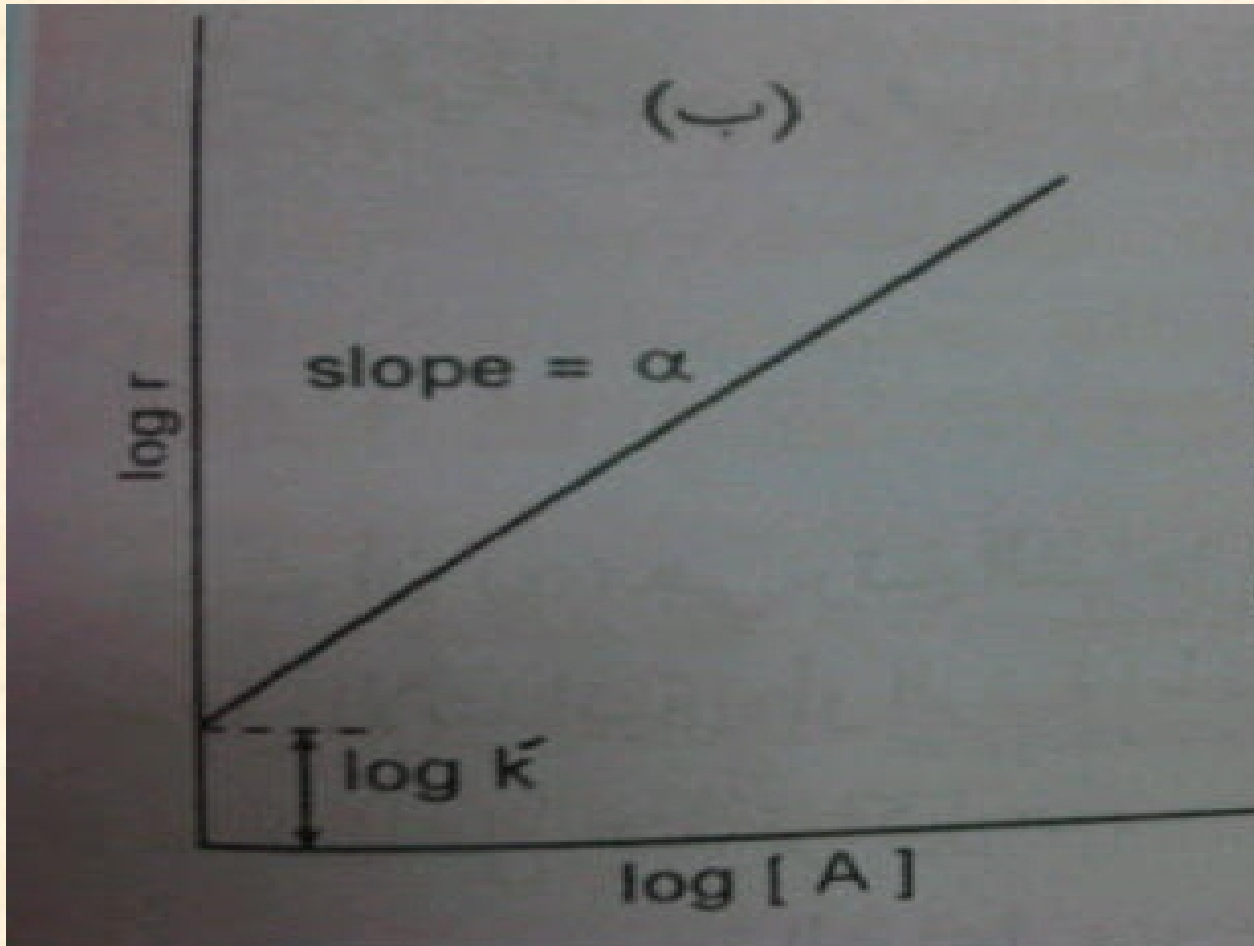
ثابتاً ..

$$r = \bar{k}[A]^{\alpha}$$

$$\bar{k} = k[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$$



طريقة السرعة اللحظية لإيجاد ثابت سرعة التفاعل ..



طريقة السرعة اللحظية لإيجاد رتبة التفاعل ..

ثانيا : طريقة السرعة الابتدائية

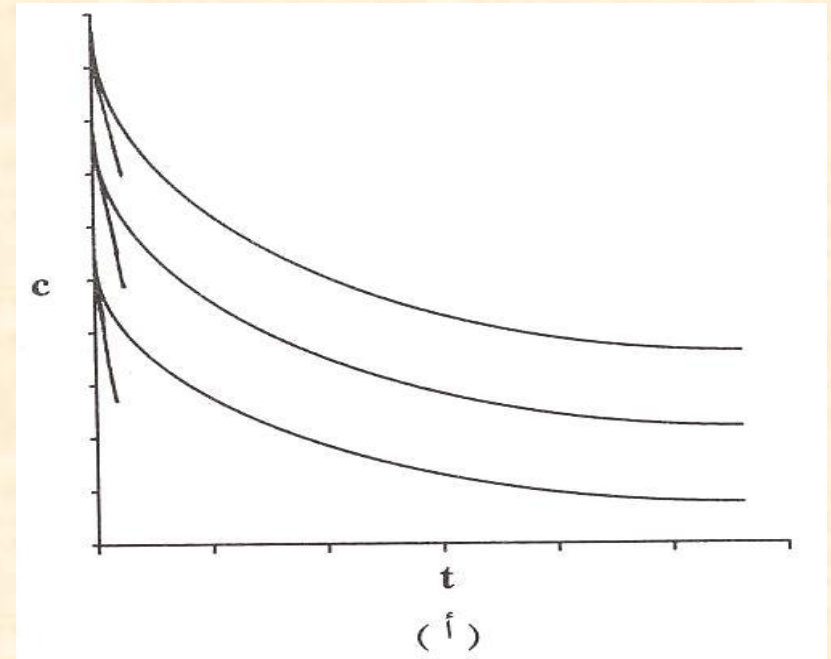
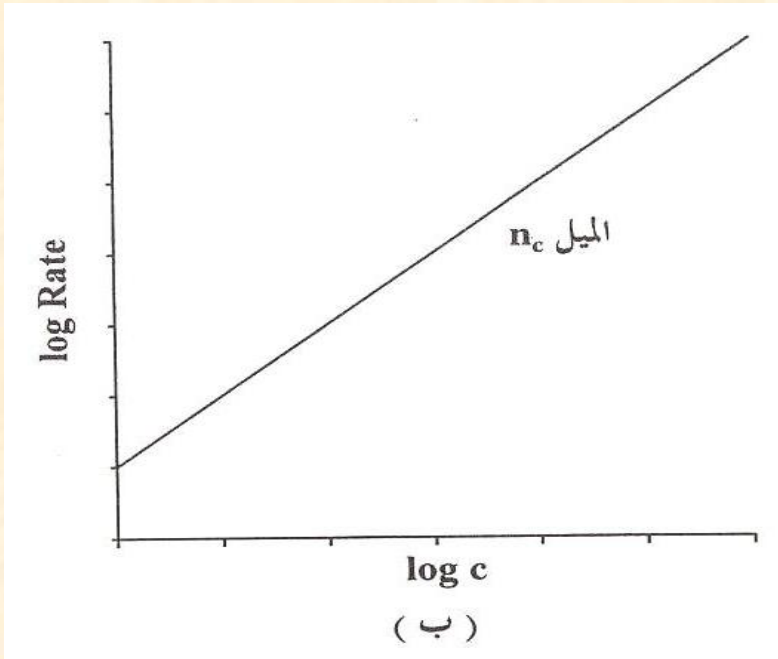
تعتمد هذه الطريقة على تطبيق المعادلة السابقة

$$\log r_0 = \alpha_0 \log (A)_0 + \log K''$$

وذلك بإجراء التفاعل عدة مرات باستخدام - تراكيز ابتدائية مختلفة ، ويقاس تغير التركيز مع الزمن في كل تجربة وترسم منحنيات التراكيز- الزمن , ثم ترسم مماسات لهذه المنحنيات عند بداية التفاعل أي عندما يساوي الزمن صفرا تقريبا كما في الشكل (أ) حيث تمثل ميول هذه المماسات السرعات الابتدائية (r_0) المرافقة للتراكيز الابتدائية ،

طريقة السرعة الابتدائية

ومن ثم ترسم العلاقة بين لوغاريتم السرعات الابتدائية $\log (r_0)$ ولوغاريتم التراكيز الابتدائية $(\log [A]_0)$ كما في الشكل (ب) حيث يمثل ميل الخط المستقيم رتبة التفاعل (α_0) ، ويمكن إعادة هذه الطريقة لإيجاد كل من $(\beta_0$ و $\delta_0)$.



طريقة السرعة الابتدائية لإيجاد رتبة وثابت سرعة التفاعل

مثال:



لدينا تفاعل قد اجري في الطور الغازي عند (1100 K) عدة مرات باستخدام ضغوط ابتدائية مختلقة من المركب (NO) مع ابقاء ضغط (H₂) ثابت ثم اعيدت التجربه باستخدام ضغوط ابتدائية مختلفه من (H₂) مع ابقاء ضغط المركب (NO) ثابت كما في الجدول :

Initial pressure of H ₂ (P ^o _{H2} \mm Hg)	Initial pressure of NO(P ^o _{H2} \mm Hg)	Initial rate (r _o \mm Hg s ⁻¹)
200	400	1.6
300	400	2.4
400	400	3.2
400	200	0.8
400	100	0.2

$$r = K [\text{NO}] [\text{H}_2]$$

بما أن :

لايجاد البيتا و الالفا نستخدم القوانين التالي :

$$\text{Log } r = \text{Log } K_A + \beta \text{ Log } [B]$$

$$\text{Log } K_A = \text{Log } K + \alpha \text{ Log } [A]$$

نخرج من الجدول **Log** تركيز ال **H** وال **NO**
و **Log** ال **r** :

Log [H₂]	Log [NO]	Log r
2.30	2.602	0.20
2.477	2.602	0.380
2.602	2.602	0.505
2.602	2.30	-0.096
2.602	2	-0.698

- الصفوف الثلاثة الأولى من الجدول تكون ال **NO** ثابتة و ال **H** متغيره نعين اذا هنا البيتا :

$$\beta = \frac{\Delta \text{Log } r}{\Delta \text{Log} [\text{H}]}$$

- يخرج بالتقريب = 1

- الصفوف الأربع الأخرى نلاحظ أن ال **H** ثابت و ال **NO** متغير نعين بذلك الالفا:

$$\alpha = \frac{\Delta \text{Log } K}{\Delta \text{Log} [\text{NO}]}$$

- يخرج بالتقريب = 2
- اذا: $r = K [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$
- اذا التفاعل من الرتبة الثالثة .

ويمكن حساب ثابت سرعة التفاعل من أي صف في الجدول السابق حيث ان هذه المعلومات الواردة في الجدول السابق تعتبر نموذجية ، وقد تم اختيارها فقط لتوضيح مبدأ استنتاج قانون سرعة التفاعل في هذا النوع من المعلومات ، أما في حالة وجود معلومات تجريبية حقيقية فإنه لابد أن يؤخذ في الحسبان الأخطاء التجريبية ، الأمر الذي يستدعي أخذ متوسط القيم الناتجة من الحسابات ، ولحساب (K) في هذه الحالة نستخدم على سبيل المثال المعلومات الواردة في الصف الثاني كما يلي :

$$K = \frac{r_o}{(P^o_{No})^2 (P^o_{H2})} = \frac{2.4}{(400)^2 (300)} = 5.0 \times 10^{-8} \text{ (mm Hg)}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

- الحركة الكيميائية
- الفصل الخامس صفحة 120-125