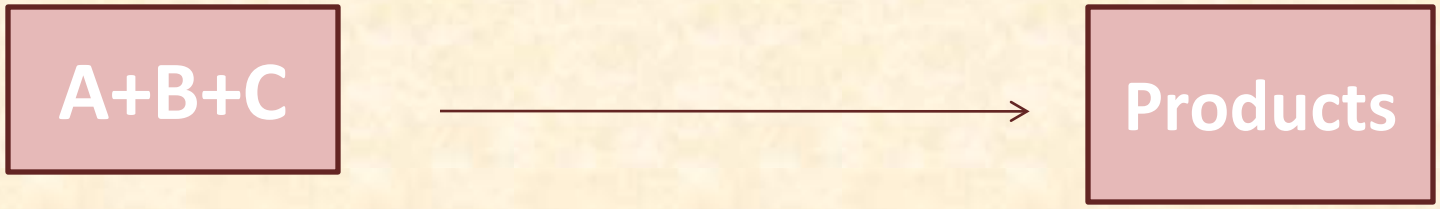
الطريقة التكاملية
تفاعلات من الرتبة الثالثة
Third Order Reactions

يعتمد هذا النوع من التفاعلات على تفاعل 3 مواد



وهي نادرة الحدوث وهناك امثلة قليلة منها

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

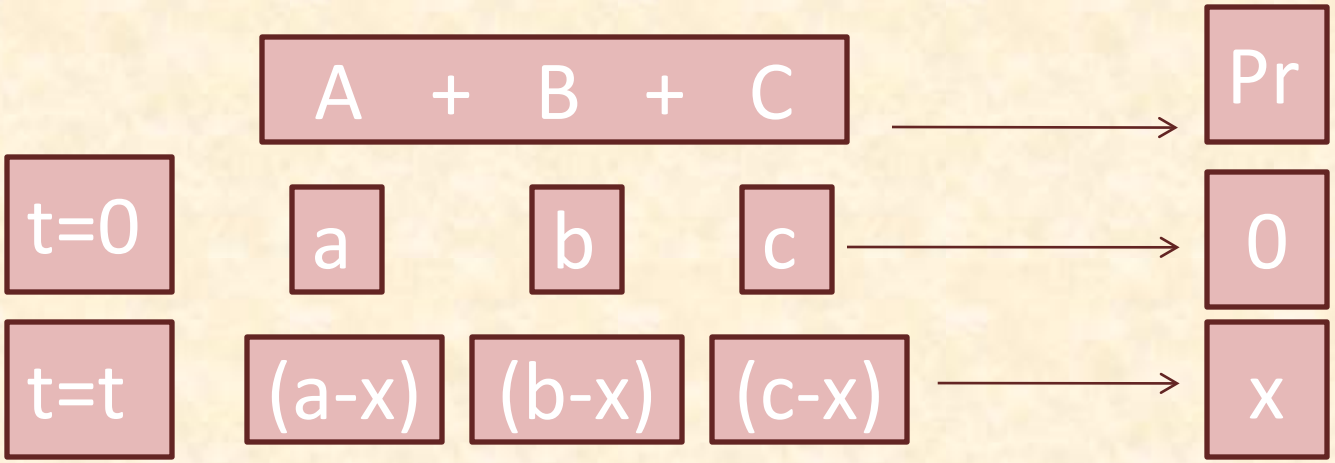
$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$ Nitrosyl chloride

$$2NO + H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

ولتفاعلات الرتبة الثالثة ثلاث حالات مختلفة

الحالة الأولى:

عندما يكون تركيز المواد المتفاعلة مختلفة [A]≠[B] ≠ [C]



$$r = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = -\frac{d(c-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

إعادة الترتيب المعادلة

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = kdt$$

نقوم بمكاملة المعادلة
بطريقه تكاملية

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k\int_0^t dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \int_0^x \frac{\alpha\, dx}{(a-x)} + \int_0^x \frac{\beta dx}{(b-x)} + \int_0^x \frac{\gamma dx}{(c-x)}$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \frac{\alpha}{(a-x)} + \frac{\beta}{(b-x)} + \frac{\gamma}{(c-x)}$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)(c-X)} = \frac{\alpha(b-x)(c-x) + \beta(a-x)(c-x) + \gamma(a-x)(b-x)}{(a-x)(b-x)(c-x)}$$

$$1 = \alpha(b-x)(c-x) + \beta(a-x)(c-x) + \gamma(a-x)(b-x)$$

If X=a

$$1 = \alpha(b-x)(c-x) + \beta(a-a)(c-x) + \gamma(a-a)(b-x)$$

$$1 = \alpha(b-a)(c-a) + 0 + 0$$

$$1 = \alpha(b-x)(c-x)$$

$$\alpha = \frac{1}{(b-x)(c-x)}$$

If x=b

$$1=\alpha(b-x)(c-x)+\beta(a-x)(c-x)+\gamma(a-x)(b-x)$$

$$1=\alpha(b-b)(c-x+\beta(a-x)(c-x)+\gamma(a-x)(b-b)$$

$$1=0+\beta(a-x)(c-x)+0$$

$$1=\beta(a-x)(c-x)$$

$$\beta=\frac{1}{(a-x)(c-x)}$$

If x=c

$$1=\alpha(b-x)(c-x)+\beta(a-x)(c-x)+\gamma(a-x)(b-x)$$

$$1=\alpha(b-x)(c-c)+\beta(a-x)(c-c)+\gamma(a-x)(b-x)$$

$$1=0+0+\gamma(a-x)(b-x)$$

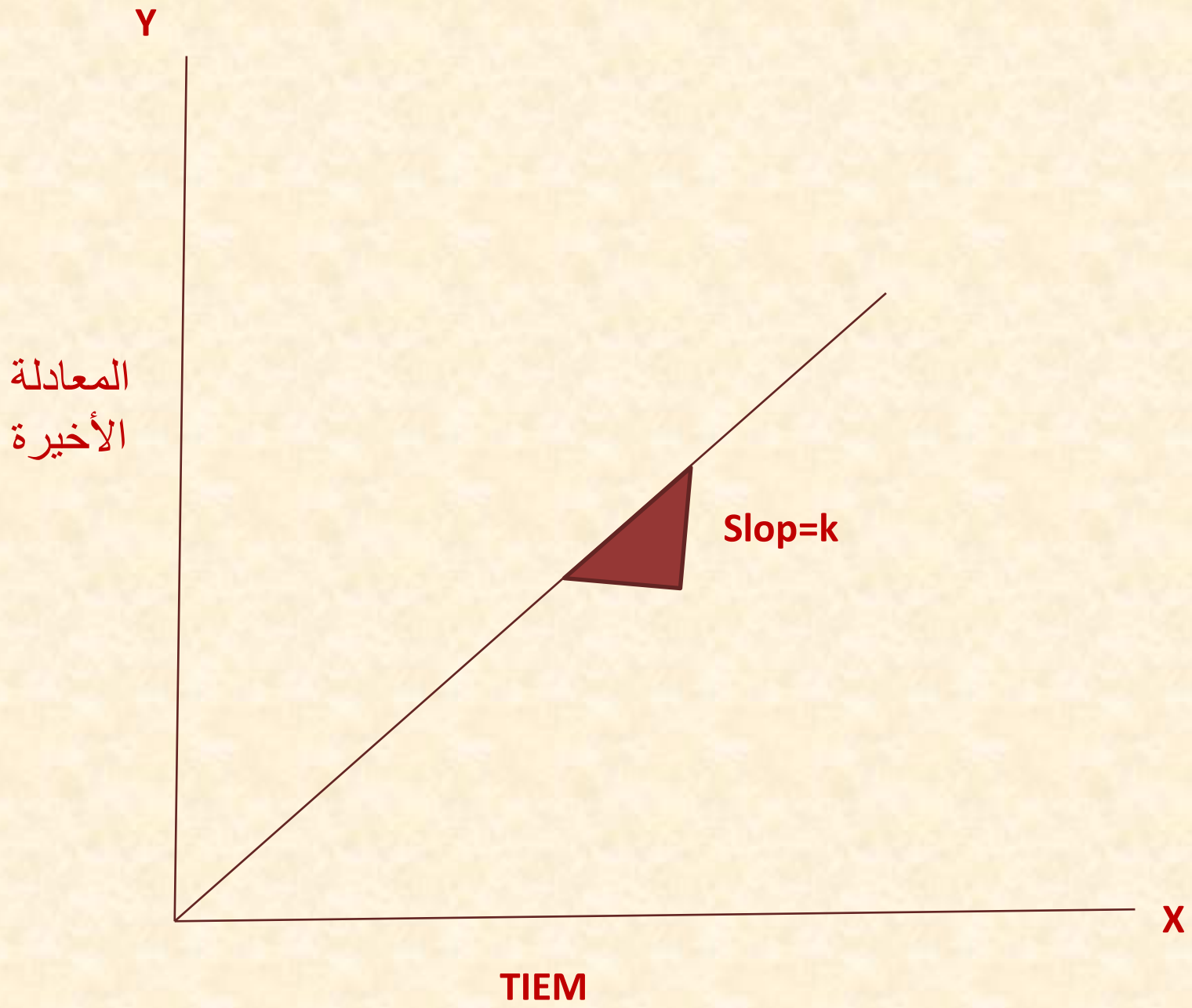
$$1=\gamma(a-x)(b-x)$$

$$\gamma=\frac{1}{(a-x)(b-x)}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \int_0^x \frac{\alpha\, dx}{(a-x)} + \int_0^x \frac{\beta dx}{(b-x)} + \int_0^x \frac{\gamma dx}{(c-x)}$$

$$\int_0^x \frac{1}{(b-a)(c-a)} \cdot \frac{dx}{(a-x)} + \int_0^x \frac{1}{(a-b)(c-b)} \cdot \frac{dx}{(b-x)} + \int_0^x \frac{1}{(a-b)(c-b)} \cdot \frac{dx}{(c-x)}$$

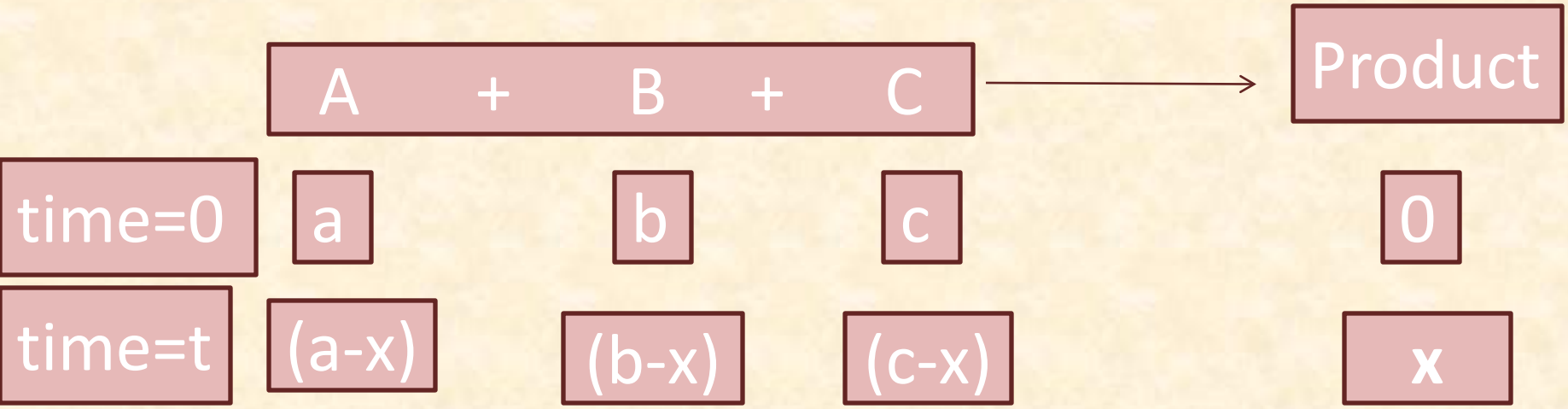
$$kt = -\frac{1}{(b-c)(b-c)} \cdot ln\frac{a-x}{a} - \frac{1}{(a-b)(c-b)} \cdot ln\frac{b-x}{b} - \frac{1}{(a-c)(b-c)} \cdot ln\frac{c-x}{c}$$


Y
المعادلة
الأخيرة
Slop=k
X
TIEM

الحالة الثانيه:

عندما يكون تركيز الاول مساو لتركيز المادة الثالث ويختلف عن التركيز الثاني

$$(A=C\neq B)$$



$$r = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{-d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2(b-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2(b-x)$$

بالترتيب المعادلة

$$\frac{dx}{(b-x)(a-x)^2} = kdt$$

بتوحـيد المقامات

$$\frac{dx}{(b-x)(a-x)^2} = \frac{\propto dx}{(a-x)} + \frac{\beta dx}{(a-x)} + \frac{\gamma dx}{(b-x)} \longrightarrow 1$$

$$\frac{\alpha(a-x)(b-x) + \beta(b-x) + \gamma(a-x)^2}{(b-x)(a-x)^2} = \frac{1}{(b-x)(a-x)^2}$$

من التســـــاوي

$$\alpha(a-x)(b-x) + \beta(b-x) + \gamma(a-x)^2 = 1$$

1- نفرض أن

X=0

$$\alpha(a-x)(b-x)+\beta(b-x)+\gamma(a-x)^2=1$$

$$\alpha ab+\beta b+\gamma a^2=1 \longrightarrow (2)$$

2- نفرض أن X=a

$$\alpha(a-x)(b-x)+\beta(b-x)+\gamma(a-x)^2=1$$

$$\beta(b-a)=1$$

$$\beta=\frac{1}{b-a}$$

3-نفرض أن X=b

$$\alpha(a-x)(b-x)+\beta(b-x)+\gamma(a-x)^2=1$$

$$\gamma(a-b)^2=1$$

$$\gamma=\frac{1}{(b-a)^2}$$

بالتعويض عن قيم β و ɣفي 2

$$\alpha ab + \beta b + \gamma a^2 = 1 \longrightarrow (2)$$

$$1 = \alpha ba + \frac{b}{b-a} + \frac{a^2}{(b-a)^2}$$

بتوحـــيد المقامات

$$1 = \frac{\alpha ba(b-a)^2 + b(b-a) + a^2}{(b-a)^2}$$

بضرب وسطين
بطرفين نحصل علي
التالي

$$\alpha = \frac{-1}{(b-a)^2}$$

بالتعويض عن قيم α وβ وγ في 1 ونكامل

$$kdt = \frac{dx}{(b-x)(a-x)^2} = \frac{\propto dx}{(a-x)} + \frac{\beta dx}{(a-x)} + \frac{\gamma dx}{(b-x)} \longrightarrow 1$$

$$\int_0^x \frac{-1}{(b-a)^2} * \frac{dx}{(a-x)} + \int_0^x \frac{1}{(b-a)} * \frac{dx}{(a-x)^2} + \int_0^x \frac{1}{(b-a)^2} * \frac{dx}{(b-x)} = k\int_0^x dt$$

$$\frac{1}{(b-a)^2} = \int \frac{-dx}{(a-x)} + \int \frac{(b-a)dx}{(a-x)^2} + -\int -\frac{dx}{(b-x)} = kt$$

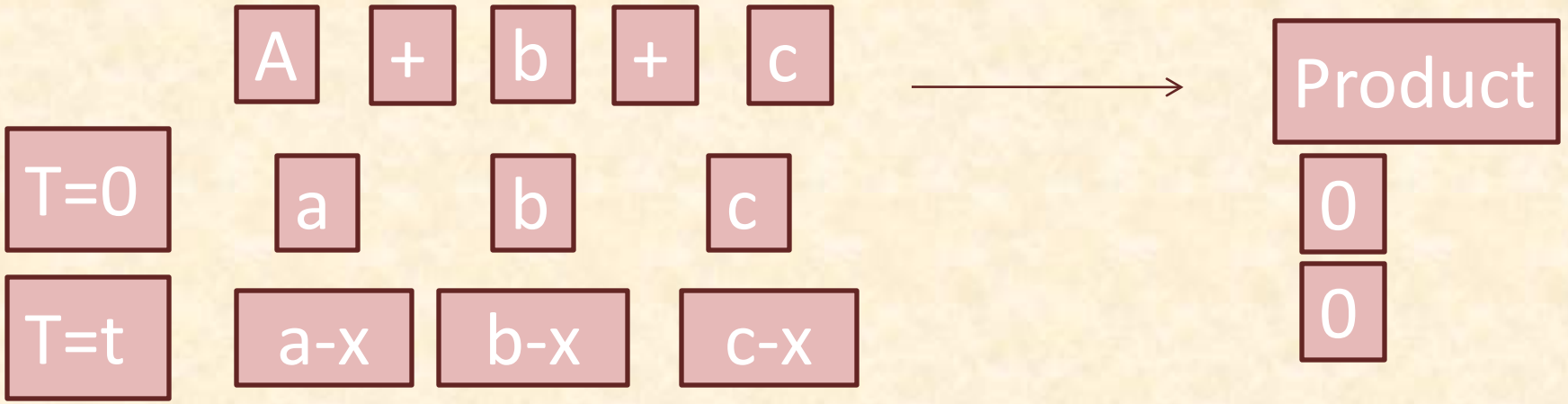
$$kt = \frac{1}{(b-a)^2}[In(a-x) - Ina - In(b-x) + Inb] + \left((b-a)\left[\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}\right]\right)$$

المعادله الاخيره وهي :

$$kt = \frac{1}{(b-a)^2}\left|In\frac{b(a-x)}{a(b-x)} + \frac{x(b-a)}{a(a-x)}\right|$$

الحالة الثالثة:

عندما يكون التراكيز المواد متساوية A=B=C



$$r = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

$$r = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

بالتـــــــــــرتيب و التكامل

$$-\int_0^x -\frac{dx}{(a-x)^3} = k\int_0^t dt$$

$$-\int_0^x -(a-x)^{-3}\,dx = k\int_0^t dt$$

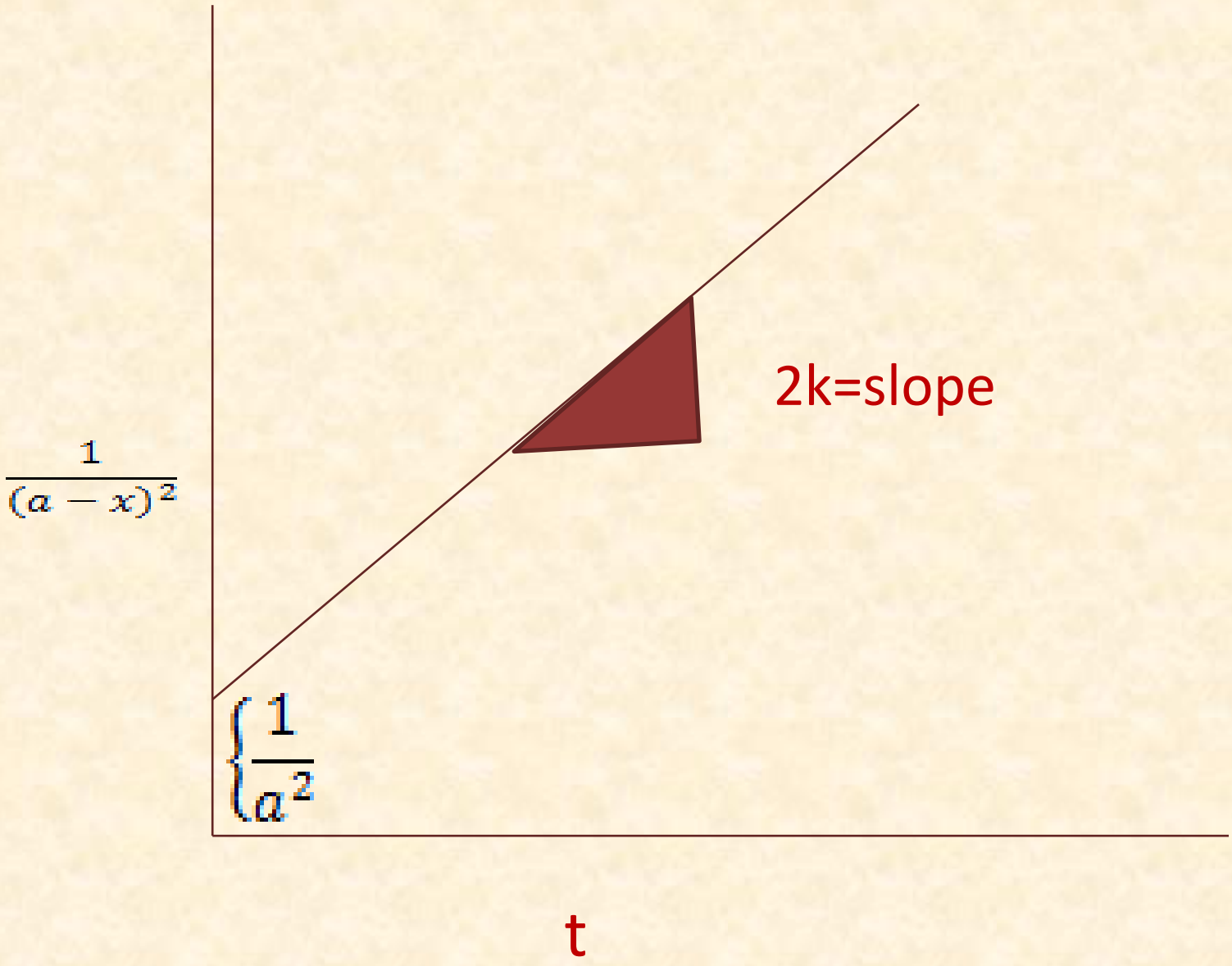
$$-\left|\frac{(a-x)^{-3+1}}{-3+1}\right|_0^x = kt$$

$$-\left|\frac{(a-x)^{-2}}{-2}\right|_0^x = kt$$

$$-\left|\frac{(a-x)^{-2}}{-2}\right|_0^x = kt$$

$$\frac{1}{2}\left|\frac{1}{(a-x)^2}\right|_0^x = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = kt$$

$$2kt = \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}$$


$\frac{1}{(a-x)^2}$
2k=slope
$\int \frac{1}{a^2}$
t

مسألة :

- تم دراسة حركية تفاعل الاكسدة –الاختزال التالي:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

- وذلك بأخذ تراكيز متساوية من المواد المتفاعلة
- وعند فترات زمنية متساوية تم معايرة ايون الحديدوز المتكون مقابل محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم وكانت النتائج كالاتي

t(min)	1	3	7	40
تركيز ايون الحديدوز M	0.01434	0.02664	0.03612	0.05058
(a-x)				

- اثبتي ان التفاعل من الرتبة الثالثة

$$k = 87 L^2 mol^{-2} \min^{-1}$$

- الحركية الكيميائية صفحة 88-94