الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

المحاضرة السابعة

تفاعلات المرتبة الثالثة : Third order reaction

يعتبر هذا النوع من التفاعلات نادر الحدوث في الحالة الغازية لصعوبة اصطدام ثلاث جزيئات في نفس الوقت ويحدث بقلة في حالة المحاليل (الطور السائل)

هناك ثلاث احتمالات لهذه المرتبة :

A + B + C → product

اولاً : التراكيز متساوية

$$[A] = [B] = [C]$$

ثانياً: $[A] = [B] \neq [C]$

ثالثاً: $[A] \neq [B] \neq [C]$

اولاً: **A + B + C → p**

نكتب المعادلة التفاضلية :

$dx / dt = K_3 . (a-x) (b-x) (c-x)$

$dx/dx = K_3 . (a-x)^3$ ---------- (1)

$\int dx/(a-x)^3 = K_3 . \int dt$ ---------- (2)

$-(a-x)^{-3+1} / -2 = k_3.t + I$ ---------- (3)

$(a-x)^{-2} / 2 = k_3.t + I$ ---------- (3)

نجد قيمة ثابت التكامل باستخدام شروط التكامل

$x = 0 , t=0$

نعوض في معادلة (3)

$(a-0)^{-2}/2 = K_3.0 + I$ ---------- (4)

$I = (a)^{-2} /2$ ---------- (5) اذا

$(a-x)^{-2} / 2 = k_3.t + (a)^{-2} /2$ -------- (5)

$1/ 2(a-x)^2 = K_3.t + 1/2a^2$ ---------- (6)

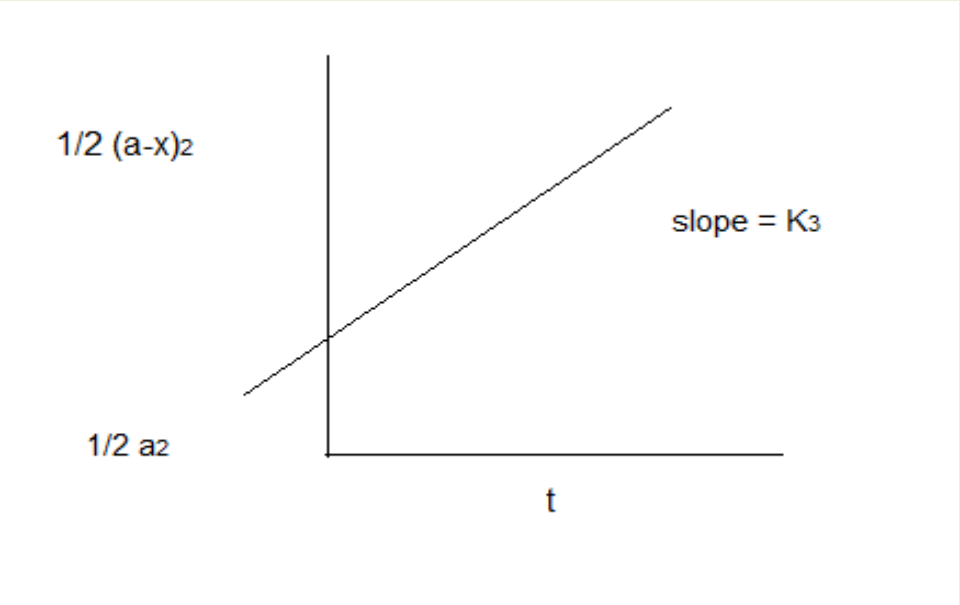
لتبسيط المعادلة الاخيرة نضرب في (2) تصبح المعادلة

$1/ (a-x)^2 = 2K_3.t + 1/a^2$ ---------- (7)

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

y = ax + b



نجد زمن عمر النصف $t_{1/2}$

(7) نعوض في معادلة $t = t_{1/2}$, $x = 1/2\ a$

$1/(a-1/2a)^2 = 2K_3.t_{1/2} + 1/a^2$ ---------- (8)

$1/(a-1/2a)^2 - 1/a^2 = 2\ k_3.t_{1/2}$ ---------- (9)

$1/1/4a^2 - 1/a^2 = 2\ k_3.t_{1/2} \rightarrow 4/a^2 - 1/a^2 = 2k_3.t_{1/2}$

$3/a^2 = 2k_3.t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = 3/2\ K_3.a^2$ -------- (10)

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

ملاحظات عامة :

1- في تفاعلات المرتبة الصفرية تكون العلاقة بين $t_{1/2}$ والتركيز الابتدائية علاقة طردية .

2-اما في تفاعلات المرتبة الاولى العلاقة بين $t_{1/2}$ و a لا توجد علاقة لان عمر النصف لا يعتمد على التراكيز الابتدائية والنهائية للمواد المتفاعلة .

3- في تفاعلات المرتبة الثانية العلاقة عكسية .

4- في تفاعلات المرتبة الثالثة العلاقة بين $t_{1/2}$ عكسية مع مربع التركيز الابتدائي .

5-لا يوجد زمن عمر النصف للمرتبة الثانية مختلفة التراكيز لأننا لا يمكننا تحديد ايهما يستهلك اولا.

Note:

دائما a= يأخذ التركيز الاكبر

X= الناتج دائما يعتمد على التركيز الاصغر لأنه يكتمل اولا وينتهي التفاعل .

Note : القوانين السابقة لحساب ثابت معدل سرعة التفاعل للمراتب السابقة جميعها بدلالة التراكيز او المواد التي لها تراكيز اما للتفاعلات الغازية فنتابع سير التفاعلات بدلالة الضغوط الجزيئية للمواد الغازية .

امثلة //

(1) وجد عمليا ان التفاعل التالي :

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

$$2NO + Cl \rightarrow 2NOCl$$

يتبع معدل يتناسب مع $[Cl]$ & $[NO]^2$ كيف يمكن التعبير عن معدل اختفاء المواد الداخلة في التفاعل $-d[cl_2]/dx$, $-d[NO]/dx$– او بظهور الناتج $d[NOCl]/dx$ ؟

الجواب /

$$-d[NO]/dx = -2d[cl_2]/dx = d[NOCl]/dx$$

وبما ان المعدل يتناسب مع $[NO]^2 . [Cl]$ اذا فالتفاعل من الرتبة الثالثة فيمكن كتابة المعادلة باحدى الطرق التالية :

$$-d[NO]/dx = K_{NO}.[NO]^2.[Cl_2]$$

$$-d[Cl_2]/dt = K_{CL2}.[NO]^2[Cl_2]$$

$$+ d[NOCl]/dx = K_{NOCl}[NO]^2.[Cl_2]$$

وترتبط ثوابت معدل التفاعل مع بعضها كالاتي

$$K_{NO} = K_{Cl_2} = K_{NOCl}$$

(2) يتفاعل كلوريد الحديديك مع كلوريد القصديروز طبقا للمعادلة الكيميائية التالية

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

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

فاذا علمت ا تركيز كل منهما عند بداية التفاعل يساوي (0.0625 M) وكان تركيز كلورد الحديدوز يتغير مع الزمن كما يلي

Time	0	1	3	7	11	30	40
$[FeCl_2]$/ M	0	0.014	0.026	0.036	0.041	0.047	0.050

A) اثبت ان التفاعل من الرتبة الثالثة ؟

B) احسب عمر نصف التفاعل ؟

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

الجواب //