

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

المحاضرة التاسعة

Activation Energy

Arrhenius: Molecules must possess a minimum amount of energy to react. Why?

- (1) In order to form products, bonds must be broken in the reactants.
- (2) Bond breakage requires energy.
- (3) Molecules moving too slowly, with too little kinetic energy, don't react when they collide.

The Activation energy, E_a , is the minimum energy required to initiate a chemical reaction.

E_a is specific to a particular reaction.

The Arrhenius Equation

Arrhenius discovered that most reaction-rate data obeyed an equation based on three factors:

- (1) The number of collisions per unit time.
- (2) The fraction of collisions that occur with the correct orientation.
- (3) The fraction of the colliding molecules that have an energy greater than or equal to E_a .

From these observations Arrhenius developed the aptly named **Arrhenius equation**.

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

Arrhenius equation

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

k is the rate constant

T is the temperature in K

E_a is the activation energy

R is the ideal-gas constant (8.314 J/Kmol)

A is known the *frequency or pre-exponential factor*

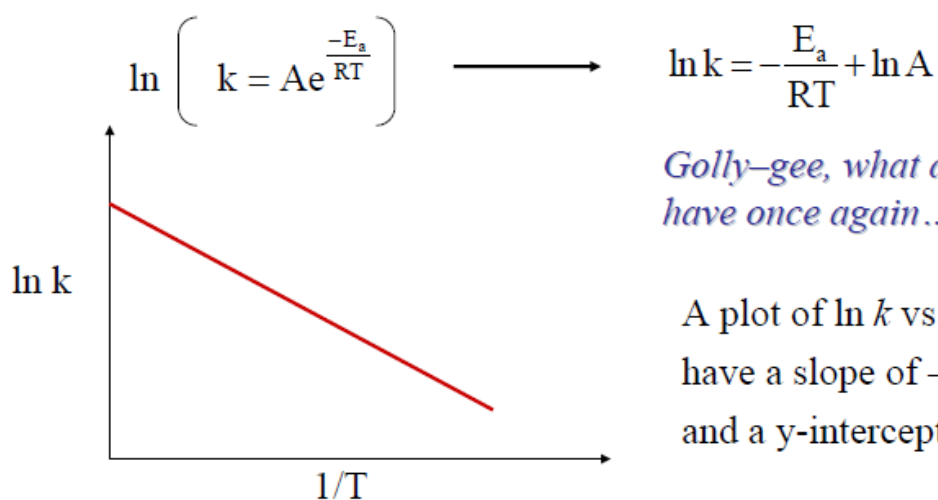
In addition to carrying the units of the rate constant, “**A**” relates to the frequency of collisions and the orientation of a favorable collision probability

Both A and E_a are *specific to a given reaction*.

Determining the Activation Energy

E_a may be determined experimentally.

First take natural log of both sides of the Arrhenius equation:



Golly-gee, what do we have once again...

A plot of $\ln k$ vs $1/T$ will have a slope of $-E_a/R$ and a y-intercept of $\ln A$.

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

Determining the Activation Energy

One can determine the activation energy of a reaction by measuring the rate constant at two temperatures:

Writing the Arrhenius equation for each temperature:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

If one takes the natural log of the ratio of k_2 over k_1 we find that:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \ln k_2 - \ln k_1$$

Substituting in the values for E_a into the equation:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \left(-\frac{E_a}{RT_2} + \ln A\right) - \left(-\frac{E_a}{RT_1} + \ln A\right)$$

Lookie what happens...



Knowing the rate at two temps yields the rate constant.

or

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Knowing the E_a and the rate constant at one temp allows one to find $k(T_2)$

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

Example: The activation energy of a first order reaction is 50.2 kJ/mol at 25°C. At what temperature will the rate constant double?

$$(1) \quad k_2 = 2k_1 \qquad (2) \quad \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \ln\left(\frac{2k_1}{k_1}\right) = \ln(2) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$(3) \quad \frac{E_a}{R} = \frac{50.2 \text{ kJ/mol} \times \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 6.04 \times 10^3 \text{ K}$$

$$(4) \quad \ln(2) = 0.693 = 6.04 \times 10^3 \text{ K} \times \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \text{A } 10^\circ\text{C change of temperature doubles the rate!!}$$

$$(5) \quad \frac{1}{T_2} = 3.24 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \longrightarrow \boxed{T_2 = 308 \text{ K}}$$

Molecularity and Order of Reaction

A chemical reaction that takes place in one with only one step i.e., all that occurs in a single step is called elementary reaction (simple reaction) while a chemical reaction occurring in the sequence of two or more steps is called complicated reaction (complex reaction). The sequence of steps through which a complicated reaction takes place is called reaction – mechanism. Each step in a mechanism is an elementary step reaction.

The molecularity: of an elementary reaction is defined as

The minimum number of molecules, atoms or ions of the reactants(s) required for the reaction to occur and is equal to the sum of the stoichiometric coefficients of the reactants in the chemical equation of the reaction.

In general, molecularity of simple reactions is equal to the sum of the number of molecules of reactants involved in the balanced stoichiometric equation. or The molecularity of a reaction is the

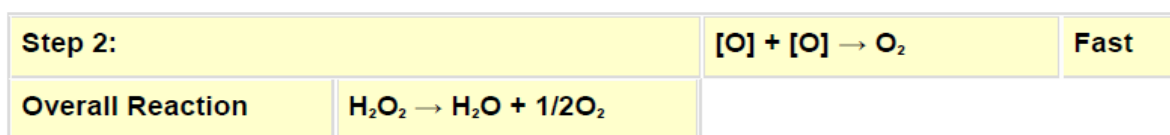
الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

number of reactant molecules taking part in every step of the reaction.

The minimum number of reacting particles that come together or collide in **a rate determining step** to form product or products is called **the molecularity of a reaction**.

For example, decomposition of H_2O_2 takes place in the following two steps:



The slowest step is rate-determining. Thus from step 1, reaction appears to be unimolecular.

- Molecularity is a theoretical concept.
- Molecularity cannot be zero, -ve, fractional, infinite and imaginary.
- Molecularity cannot be greater than three because more than three molecules may not mutually collide with each other.

There are some chemical reactions whose molecularity appears to be more than three from stoichiometric equations, e.g.

- $4\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$
- $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

In the first reaction molecularity seems to be '5' and in the second reaction molecularity seems to be '23'. Such reactions involve two or more steps; each step has its own molecularity not greater than three.

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

The main differences between molecularity and order of reaction:

Molecularity	Order of Reaction
It is the total number of reacting species (molecules, atoms or ions) which bring the chemical change.	It is the sum of powers of molar concentration of the reacting species in the rate equation of the reaction.
It is always a whole number.	It may be a whole number, zero, fractional,
It is a theoretical concept.	It is experimentally determined.
It is meaningful only for simple reactions or individual steps of a complex reaction. It is meaningless for overall complex reaction.	It is meant for the reaction and not for its individual steps

طرق ايجاد مرتبة التفاعل Determination of reaction order

توجد اربع طرق عملية لإيجاد مرتبة التفاعل :

- 1- طريقة المحاولة والخطأ وتسم الى : بياني و تعويضي
- 2- عن طريق زمن عمر النصف
- 3- الطريقة التفاضلية
- 4- طريقة الفصل

اولا : طريقة المحاولة والخطأ Trial and error method

وتتضمن :

اولا : طريقة التعويض : substitution method

وتستخدم هذه الطريقة اذا كان هناك قيمتين للتركيز في زمنين مختلفين .

مثال // في تفاعل ما وجد الزمن اللازم لتفاعل 50% لمتفاعلاته يساوي 2 ثانية بينما يستغرق تفاعل 75 % من متفاعلاته زمن 4 ثانية جد مرتبة هذا التفاعل؟

الكيمياء الحركية Kinetic chemistry

Note : طريقة التعويض تصح على المراتب ذات الاعداد الصحيحة فقط اي (0,1,2,3) وعند الحل نطبق جميع قوانين هذه المراتب فاذا كانت قيمة ال k متساوية عندها تثبت المرتبة .

// الجواب

$$1)- x = k_0.t \rightarrow 50/100*100 = k_0 * 2$$

$$K_0 = 50/2 = 25 \text{ mole} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$2)- x = k_0.t \rightarrow 75/100*100 = k_0 * 4$$

$$K_0 = 75/4 = 18.75 \text{ mole} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

اذا التفاعل ليس من المرتبة الصفرية

نطبق قانون المرتبة الاولى :

$$\ln a / a-x = k_1.t \rightarrow \ln 100 / 100 - 50/100 * 100 = k_1 * 2$$

$$k_1 = 1 \text{ sec}^{-1}$$

$$\ln a / a-x = k_1.t \rightarrow \ln 100 / 100 - 75/100 * 100 = k_1 * 4$$

$$k_1 = 1 \text{ sec}^{-1}$$

اذا التفاعل ينتمي للرتبة الاولى .

ثانيا : طريقة الرسم البياني او الطريقة التكاملية

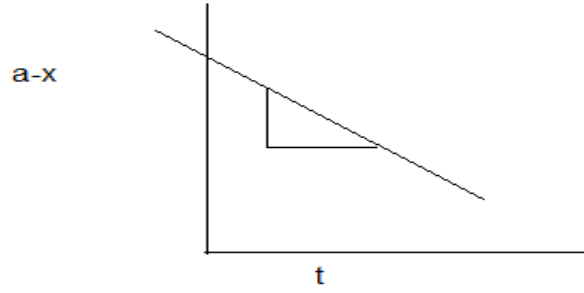
هذه الطريقة تحتاج الى قيم (a-x) متعددة وقيم زمن متعددة .

ونقوم بعمل جدول كالآتي :

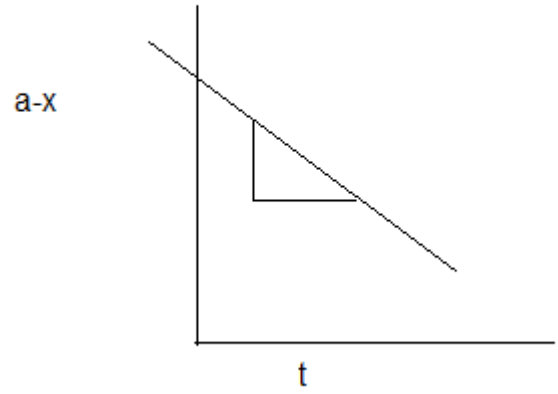
Time	X	a-x	Ln(a-x)	1/ a-x	1/(a-x) ²

اذا اعطانا بالرسم خط مستقيم بميل سالب معنى ذلك ان التفاعل من المرتبة الصفرية (-a)

الكيمياء الحركية Kinetic chemistry

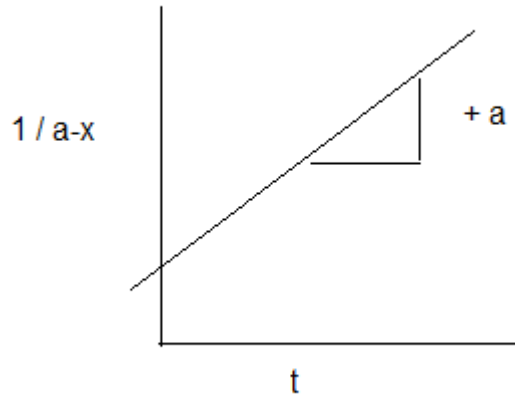


اما اذا اعطانا خط منحنى نستخرج اولا قيمة $\ln(a-x)$ ثم نرسم بين $\ln(a-x)$ والزمن سوف يعطي خط مستقيم بميل سالب يعني ان التفاعل من المرتبة الاولى

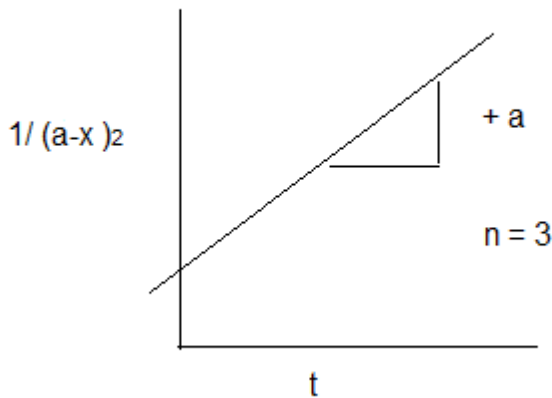


اذا لم يعطي خط مستقيم بميل موجب هذا يعني ان التفاعل من المرتبة الثانية

الكيمياء الحركية Kinetic chemistry



إذا لم يعطي نستخرج قيم $1/(a-x)^2$ ونرسم بينه وبين الزمن فيعطي خط مستقيم ميله موجب هذا يعني ان التفاعل من المرتبة الثالثة



الطريقة الثانية : طريقة زمن عمر النصف :

تعتبر هذه الطريقة مهمة جدا

$$t_{1/2} \propto (a)^{1-n} \text{ ----- (1)}$$

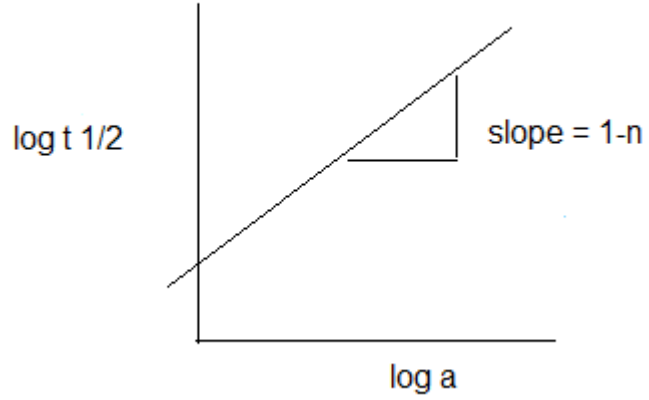
$$t_{1/2} = \text{constant } (a)^{1-n} \text{ ----- (2)}$$

بأخذ اللوغاريتم للطرفين

$$\text{Log } t_{1/2} = \text{log constant} + (1-n) \text{ log } a \text{ ----- (3)}$$

الكيمياء الحركية Kinetic chemistry

نستخدم هذه المعادلة اذا اتى في السؤال قيم متعددة ل $t_{1/2}$,



Note : اذا اتى بالسؤال قيمتين فقط لكل من a , $t_{1/2}$ نجد المرتبة من القانون التالي

$$\text{Log } (t_{1/2})_1 = \text{log constant} + (1-n) \text{ log } a_1 \text{ ----- (3)}$$

$$\text{Log } (t_{1/2})_2 = \text{log constant} + (1-n) \text{ log } a_2 \text{ ----- (3)}$$

$$\text{Log } (t_{1/2})_1 - (1-n) \text{ log } a_1 = \text{log constant}$$

$$\text{Log } (t_{1/2})_2 - (1-n) \text{ log } a_2 = \text{log constant}$$

$$\text{Log } (t_{1/2})_1 - (1-n) \text{ log } a_1 = \text{Log } (t_{1/2})_2 - (1-n) \text{ log } a_2$$

$$\text{Log } (t_{1/2})_1 - \text{Log } (t_{1/2})_2 = (1-n) \text{ log } a_2 - (1-n) \text{ log } a_1$$

$$\text{Log } (t_{1/2})_2 / \text{Log } (t_{1/2})_1 = (1-n) [\text{log } a_2 - \text{log } a_1]$$

$$n = [\text{Log } (t_{1/2})_2 / \text{Log } (t_{1/2})_1 / \text{log } a_1 / a_2] + 1$$

الكيمياء الحركية Kinetic chemistry

مثال // التفاعل التالي $A \rightarrow B$ قانون السرعة له

$$d[A] / dt = K_n [A]^n$$

جد زمن عمر النصف لهذا التفاعل علما ان التركيز الابتدائي عند زمن $t = 0$ هو $[A_0]$

// الجواب

مثال // تفاعل تفكك الاستلديهايد في درجة 600 درجة مئوية وجد ان ال $t_{1/2}$ 410 ثانية عندما يكون ضغطه الابتدائي 363 torr بينما زمن عمر النصف 880 ثانية عندما يكون الضغط الابتدائي 169 torr جد مرتبة التفاعل ؟

$$\begin{aligned} n &= \text{Log} [(t_{1/2})_2 / (t_{1/2})_1] / \log [p_{01} / p_{02}] + 1 // \text{الجواب} \\ &= \log 880 / 410 / \log 363/169 + 1 = 0.3316 / 0.3320 + 1 \\ &0.99 = 1 \end{aligned}$$

إذا المرتبة الاولى .

الطريقة الثالثة : الطريقة التفاضلية differential method

هذه الطريقة تعتمد بالأساس على السرعة Rate

ونستخدم هذه الطريقة عندما يوجد عدة قيم ل R و $(a-x)$

$$R = dx/dt = k_n (a-x)^n \text{ ----- (1)}$$

بأخذ اللوغاريتم للطرفين

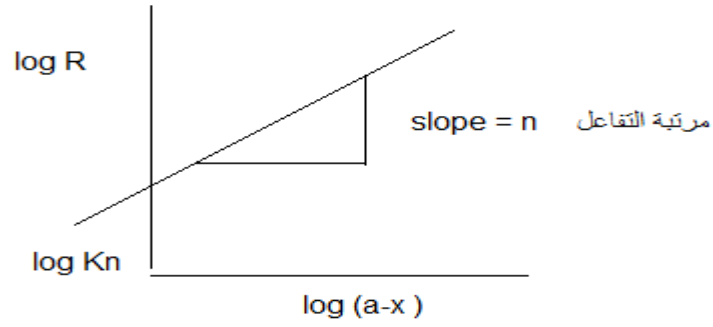
$$\text{Log } R = \log k_n + n \log (a-x) \text{ ----- (2)}$$

المعادلة اعلاه تعتبر المعادلة الاساسية لهذه الطريقة

$$Y = b + ax$$

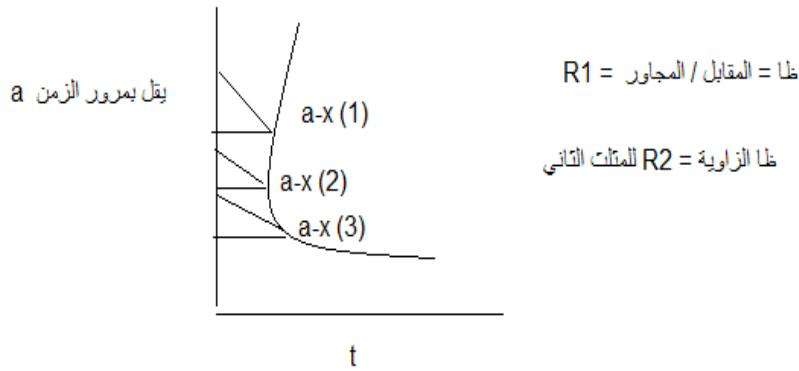
R	a-x	Log R	log R -x

الكيمياء الحركية Kinetic chemistry

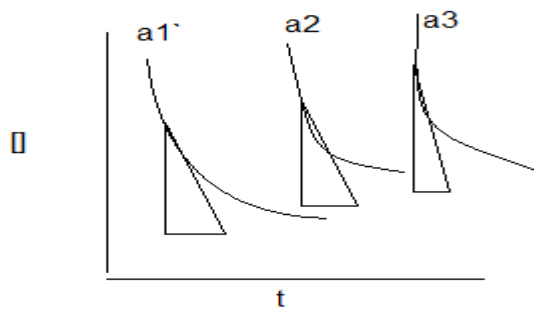


ثم نرسم هذه الطريقة نتبعها في المختبر بطريقتين

1- لدينا تركيز ابتدائي واحد a عندما $t = 0$



لدينا قيم a_1 , a_2 , a_3



الكيمياء الحركية Kinetic chemistry

ولكن المسائل التي تأتي بها 2 قيم للسرعة مع 2 قيم a

$$\log R_1 = \log K_n + n \log (a-x)_1$$

$$\log R_2 = \log k_n + n \log (a-x)_2$$

$$\log R_1 - n \log (a-x)_1 = \log K_n$$

$$\log R_2 - n \log (a-x)_2 = \log K_n$$

$$\log R_1 - n \log (a-x)_1 = \log R_2 - n \log (a-x)_2$$

$$n [\log (a-x)_2 / \log (a-x)_1] = \log R_2 / R_1$$

$$n = \log R_2 / R_1 / \log (a-x)_2 / (a-x)_1$$

مثال // في تفاعل تفكك الاستلديهايد كان الضغط الابتدائي 363 torr وجد ان سرعة التفاعل R1 تساوي 1.07 , تفاعل 20% من الاستلديهايد بينما وجد ان السرعة R2 تساوي 0.76 torr / sec عندما يتفاعل 95 % جد مرتبة هذا التفاعل ؟

// الجواب

$$n = \log R_2 / R_1 / \log (a-x)_2 / (a-x)_1$$

20% تفاعل

80 % متبقي

$$(a-x)_1 = 80/100 * 363$$

$$= 290.4$$

تفاعل 95%

المتبقي 5%

$$(a-x)_2 = 5/100 * 363$$

$$= 18.15$$

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

$$= \log 0.76 / 1.07 / \log 18.15 / 290.4$$
$$= - 0.148 / - 1.204 = 0.122$$

الطريقة الرابعة // طريقة التجربة



// مثال

Exp.NO	[A] M	[B] M	[C] M	R mole ⁻¹ . L .min ⁻¹
1	0.02	0.02	0.02	2.08*10 ⁻³
2	0.01	0.02	0.02	1.04 * 10 ⁻³
3	0.02	0.04	0.02	4.16 * 10 ⁻³
4	0.02	0.02	0.04	8.32 * 10 ⁻³

$$\text{Rate} = K_n [A]^a . [B]^b . [C]^c$$

نجد قيم الاسس وعند جمعهم نعرف مرتبة التفاعل العامة

$$r_1/r_2 = K [A]_1 / K [A]_2 = 2.08 * 10^{-3} / 1.04 * 10^{-3} = [0.02] / [0.01]$$

$$2^1 = 2^a \rightarrow a = 1$$

مرتبة A = 1 ثم نجد مرتبة ال B

NOTE

إذا السرعة ثابتة عندما تختار تجربتين معناها المرتبة صفرية لهذه المواد المراد إيجاد مرتبتها .

مثال // لتفاعل معين كان عمر النصف لتفكك مركب عضوي 14 دقيقة تم تفكك 60 % من المركب

علما ان الضغط الابتدائي كان 0.03 جد مرتبة هذا التفاعل ؟

// الجواب

$$t_{1/2} = a / 2 k_0 \rightarrow 14 = 0.03 / 2 k_0 \rightarrow k_0 = 0.03 / 28 = 0.0010$$

$$x = k_0 . t \rightarrow 60 / 100 * 0.03 = k_0 * 20$$

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

$$k_o = 0.018 / 20 = 0.009$$

القيمتان متقاربتان