

ثالثاً- طرق إيجاد التفاعل:

تعتمد طرق إيجاد درجة التفاعل على طبيعة ذلك التفاعل والكميات التي يمكن قياسها لمتابعة التفاعل وهذه الطرق هي:

١. طريقة تغيير النسب.
٢. طريقة التكامل.
٣. طريقة عمر النصف.
٤. طريقة التفاضل.
٥. طريقة السرعة الابتدائية.
٦. طريقة العزل.

(١-٣) طريقة تغيير النسب:

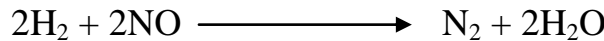
$$\frac{dx}{dt} = k[A]^x[B]^y \dots\dots\dots 1$$

$$n = x + y \dots\dots\dots 2$$

حيث n درجة التفاعل.

١. نختار أي تجربتين فيهما تركيزي احد المواد المتفاعلة مختلفين بينما تركيز المادة الأخرى ثابت ،ومعدلي سرعتي التفاعل مختلفة.
٢. نطبق قانون سرعة التفاعل على هاتين التجربتين ثم نقسم قيم إحدى التجربتين على القيم الأخرى (يفضل تقسيم القيمة الكبرى على الصغرى لتجنب الكسور).
٣. نعيد نفس الخطوات على تجربتين لمادة متفاعلة أخرى ثم نكتب قانون سرعة التفاعل بالتعويض عن الأسس المستخرجة y و x وجمعهما نحصل على المرتبة العامة للتفاعل.

مثال ١: للتفاعل الغازي التالي:



وجدت النتائج التالية الموضحة في الجدول:

Exp.No	$[NO] \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$[H_2] \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$d[N_2]/dt \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
1	1	6	0.03
2	2	6	0.12
3	3	6	0.27
4	6	1	0.20
5	6	2	0.40
6	6	3	0.60

١. استنتج قانون سرعة التفاعل ومراتب التفاعل.

٢. احسب ثابت سرعة التفاعل.

٣. احسب معدل سرعة التفاعل في اللحظة التي يكون فيها $[NO] = 1.50 \times 10^{-3} M$ و $[H_2] = 4.20 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$.

الحل:

١.

$$R = k[NO]^x[H_2]^y$$

من التجربة ١ و ٢:

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{k[NO]^{x2}[H_2]^{y2}}{k[NO]^{x1}[H_2]^{y1}} \rightarrow \frac{0.12}{0.03} = \frac{(2 \times 10^{-3})^x}{(1 \times 10^{-3})^x} \rightarrow 2^2 = 2^x \rightarrow x = 2$$

التفاعل من المرتبة الثانية بدلالة NO.

من التجربة ٤ و ٥:

$$\frac{R_5}{R_4} = \frac{k[NO]^{x5}[H_2]^{y5}}{k[NO]^{x4}[H_2]^{y4}} \rightarrow \frac{0.40}{0.20} = \frac{(2 \times 10^{-3})^y}{(1 \times 10^{-3})^y} \rightarrow 2^1 = 2^y \rightarrow y = 1$$

التفاعل من المرتبة الأولى = بدلالة NO.

٢. التفاعل إذن من المرتبة الثالثة من التجربة الأولى :

$$R = k[NO]^2[H_2] \rightarrow 0.03 = k(1 \times 10^{-3})^2(6 \times 10^{-3})$$

$$k = 5 \times 10^6 mol^{-2}.L^2.min^{-1}$$

٣. نجد معدل سرعة التفاعل في اللحظة التي يكون فيها $[NO] = 1.50 \times 10^{-3} M$ و $[H_2] = 4.20 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$.

$$R = k[NO]^2[H_2] \rightarrow R = 5 \times 10^6 (1.5 \times 10^{-3})^2 (4.2 \times 10^{-3})$$

$$R = 47.25 \times 10^{-3} mol.L^{-1}.min^{-1}$$

(٢-٣) طريقة التكامل (طريقة المحاولة) Integration method

وتدعى هذه الطريقة بطريقة المحاولة وتستخدم في التفاعلات البسيطة وهناك تطبيق نظري وآخر بياني لهذه الطريقة :

أ- التطبيق النظري: ويتم بالتعويض عن قيم التركيز خلال فترات التفاعل المختلفة والتعويض عن الزمن كذلك في المعادلة التكاملية لاستخراج قيمة k . ابتداء من المعادلة ذات الدرجة الصفر ثم بقية الدرجات. فالمعادلة التي تعطي قيمة أكثر ثبوتاً لثابت معدل سرعة التفاعل k عند فترات زمنية مختلفة، تكون هي المعادلة للدرجة الصحيحة للتفاعل.

مثال ٢: تم دراسة التحلل المائي للاستر (خلات الميثيل) بوجود $0.05M$ من حامض HCl كعامل محفز، وبمعايرة المحلول المتفاعل مع قاعدة قياسية كانت النتائج التي تم الحصول عليها عند درجة حرارة $25^\circ C$ كالآتي:

t(s)	0	1200	4500	7140	∞
$V_{NaOH}(L) \times 10^{-3}$	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

اوجد درجة هذا التفاعل.

الحل:

١. إذا كان التفاعل من المرتبة صفر:

$$k = \frac{x}{t} \text{ where } x = v_t$$

$$k_1 = \frac{25.85 \times 10^{-3}}{1200} = 2.145 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{29.32 \times 10^{-3}}{4500} = 6.515 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

عم ثبوت قيمة k يدل على أن التفاعل ليس من المرتبة صفر.

٢. إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى:

$$t=0 \rightarrow v = v_0 \equiv [HCl] \text{ (العامل المحفز)}$$

$$t=\infty \rightarrow v = v_\infty \equiv [HCl] + [HAC]$$

$$a \propto (v_\infty - v_0), x \propto (v_t - v_0), (a-x) \propto (v_\infty - v_t)$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{v_\infty - v_0}{v_\infty - v_t}$$

$$k_1 = \frac{1}{1200} \ln \frac{(47.15 - 24.36) \times 10^{-3}}{(47.15 - 25.85) \times 10^{-3}} \rightarrow k_1 = 5.62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{4500} \ln \frac{(47.15 - 24.36) \times 10^{-3}}{(47.15 - 29.32) \times 10^{-3}} \rightarrow k_2 = 5.46 \times 10^{-5} s^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{7140} \ln \frac{(47.15 - 24.36) \times 10^{-3}}{(47.15 - 31.72) \times 10^{-3}} \rightarrow k_3 = 5.44 \times 10^{-5} s^{-1}$$

ثبوت قيم k دلالة على أن التفاعل من المرتبة الأولى:

ب- الطريقة البيانية : بإتباع الخطوات التالية:

١. نرسم بين x مقابل t فعند الحصول على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل فالتفاعل من المرتبة صفر وإلا نتبع الخطوة التالية
٢. نرسم بين $\ln(a/a-x)$ مقابل t ،الحصول على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل دلالة على إن التفاعل من المرتبة الأولى وإلا نتبع الخطوة الثانية.
٣. نرسم بين $(x/a(a-x))$ مقابل t أو بين $1/(a-b)\ln(b(a-x)/a(a-x))$ فأيهما يعطي خط مستقيم يمر بنقطة الأصل فالتفاعل من المرتبة الثانية وحسب الرسمين أما المختلفة أو من التراكيز أمتشابهه. وإلا نتبع الخطوة التالية.
٤. نرسم بين $1/(n-1)[(1/(a-x))^{n-1}-1/a^{n-1}]$ مقابل t فإذا حصل على خط مستقيم فالتفاعل من المرتبة n حيث (n=2,3,4....).

(٣-٣) طريقة عمر النصف للتفاعل:

وتستخدم هذه الطريقة لإيجاد درجة التفاعل للتفاعلات البسيطة وكالاتي:

١. الطريقة البيانية Graphical method:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{(2^{n-1}-1)}{k(n-1)a^{n-1}} \dots \dots \dots 3$$

بصورة عامة عمر النصف يتناسب مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة أي:

$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{a^{n-1}} \dots \dots \dots 4$$

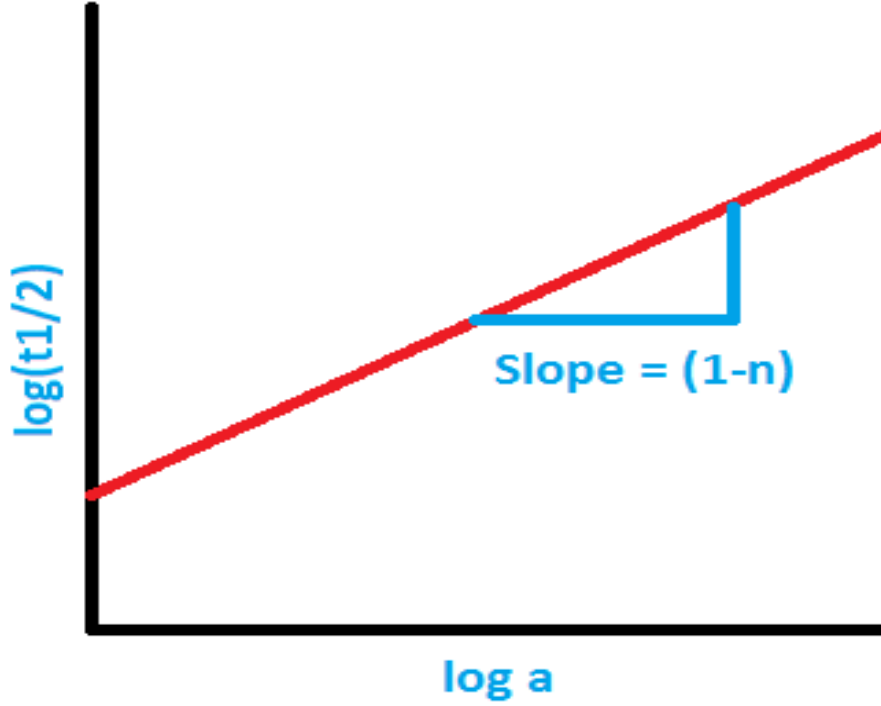
$$t_{\frac{1}{2}} = C \cdot \frac{1}{a^{n-1}} \dots \dots \dots 5$$

حيث C ثابت التناسب وبأخذ لوغاريتم الطرفين.

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log C - \log a^{n-1} \dots \dots \dots 6$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log C + (1 - n) \log a \dots \dots \dots 7$$

برسم العلاقة بيانيا نستخرج درجة التفاعل أي:



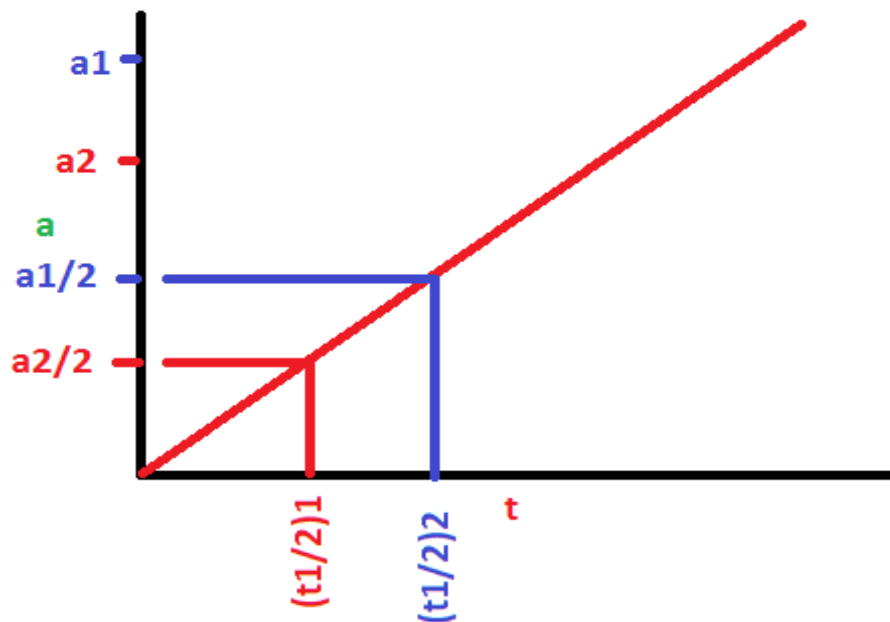
شكل ١٠: تعيين مرتبة التفاعل بطريقة عمر النصف.

٢. من العلاقة بين عمر النصف وثابت معدل سرعة التفاعل:
 - أ- نجد علاقة مناسبة بين عمر النصف وثابت معدل السرعة للتفاعل المعين من قوانين درجات التفاعل.
 - ب- نلاحظ من العلاقة إذا انطبقت على التفاعل كيفية اعتماد أو عدم اعتماد دالة عمر النصف على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة. وباستخراج قيم k لأعمار نصف مختلفة للتفاعل نستنتج درجة ذلك التفاعل عند ثبوت قيم k وكما يلي:

القانون	الحسابات	رتبة التفاعل
$t_{1/2} = a/2k$	$k_1 \text{ at } (t_{1/2})_1 = k_2 \text{ at } (t_{1/2})_2 = k_3 \text{ at } (t_{1/2})_3 = \dots k_n \text{ at } (t_{1/2})_n$	صفر
$t_{1/2} = \ln 2/k$	$k_1 \text{ at } (t_{1/2})_1 = k_2 \text{ at } (t_{1/2})_2 = k_3 \text{ at } (t_{1/2})_3 = \dots k_n \text{ at } (t_{1/2})_n$	الأولى
$t_{1/2} = 1/ka$	$k_1 \text{ at } (t_{1/2})_1 = k_2 \text{ at } (t_{1/2})_2 = k_3 \text{ at } (t_{1/2})_3 = \dots k_n \text{ at } (t_{1/2})_n$	الثانية
$t_{1/2} = 2^{n-1} - 1 / (n-1) k a^{n-1}$	$k_1 \text{ at } (t_{1/2})_1 = k_2 \text{ at } (t_{1/2})_2 = k_3 \text{ at } (t_{1/2})_3 = \dots k_n \text{ at } (t_{1/2})_n$	n

٣. الطريقة العملية :

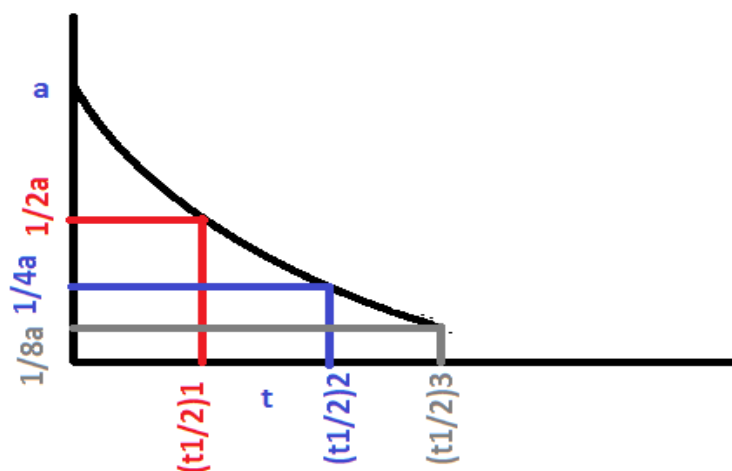
- أ- ممكن حساب مرتبة التفاعل بعد إجراء التجربة عدة مرات مبتدئين بتراكيز ابتدائية a مختلفة في كل مرة مقابل الزمن t . برسم العلاقة بين a مقابل t فإذا كانت العلاقة خطية يمر فيها المستقيم بنقطة الأصل فالتفاعل من المرتبة صفر.



شكل ١١ : تعيين مرتبة التفاعل بالطريقة العملية وبالاعتماد على عمر النصف.

ب- ممكن إجراء الخطوة (ا) أو إيجاد تراكيز المواد المتبقية من التفاعل في فترات زمنية مختلفة وعند الرسم بين a مقابل t أو $(a-x)$ مقابل t فإذا كانت العلاقة اسية exponential فهناك احتمالين:

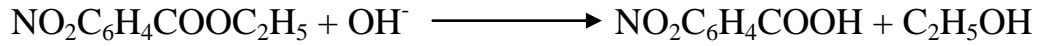
الاحتمال الأول : إذا كان عمر النصف للتفاعل عند أية مرحلة زمنية مساويا للذي قبله رغم تغير تركيز المادة المتفاعلة بمرور الزمن فالتفاعل من المرتبة الأولى لان عمر النصف لتفاعل المرتبة الأولى لا يعتمد على التركيز الابتدائي.



شكل ١٢ : حساب مرتبة التفاعل بالاعتماد على أعمار أنصاف مختلفة بالطريقة العملية .

الاحتمال الثاني: إذا كان عمر النصف للتفاعل عند أية مرحلة زمنية يختلف عن الذي قبله بتغير تركيز ألماده المتفاعلة بمرور الزمن فالتفاعل من المرتبة n أي أن عمر النصف لا يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة أي: $(t_{1/2})_1 \neq (t_{1/2})_2 \neq (t_{1/2})_3$

مثال ٣: التفاعل التالي يمثل التحلل المائي لنترو بنزوات الاثيل في الوسط القاعدي:



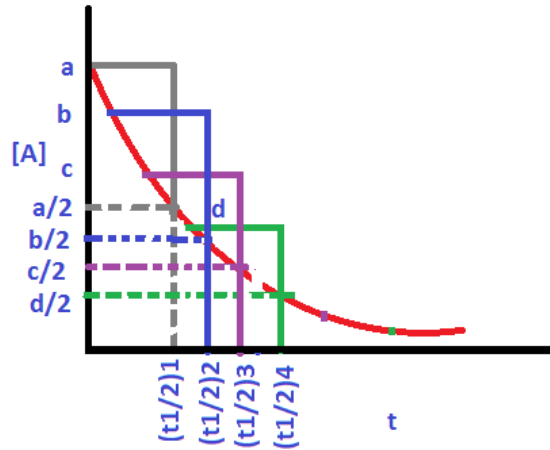
بمرور الزمن حصل على النتائج التالية:

t(s)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
(a-x)M×10 ⁻²	5.00	3.55	2.75	2.25	1.85	1.60	1.48	1.40	1.38

احسب رتبة التفاعل باستخدام طريقة عمر النصف ثم اوجد ثابت معدل سرعة التفاعل.

الحل:

1. نرسم العلاقة بين (a-x) مقابل t ثم يتم اختيار t_{1/2} لتراكيز ابتدائية مفترضة من تجربة واحدة كما يلي:
2. ثم يتم تعيين عمر النصف مقابل نصف كل تركيز كما موضح في الرسم أدناه:

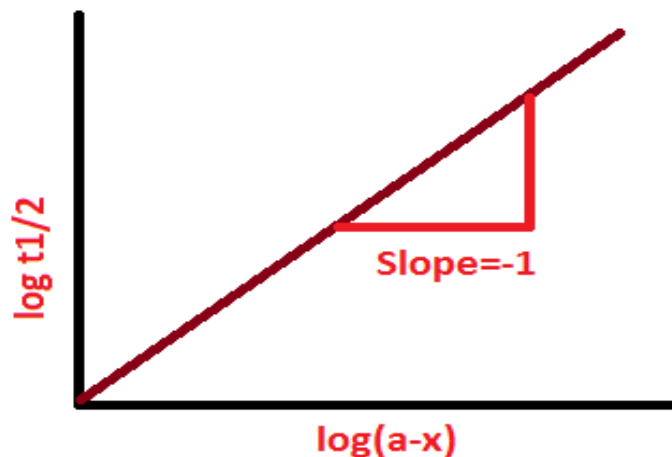


٣. نحصل على الجدول التالي:

t _{1/2} (s)	240	300	345	425	520
(a)M×10 ⁻²	5.00	4.50	4.00	3.50	3.00

4. من الجدول أعلاه نلاحظ اعتماد عمر النصف على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة فإن التفاعل من الرتبة n.
5. وعند رسم العلاقة بين log(a-x) مقابل log t_{1/2} حسب العلاقة التالية:

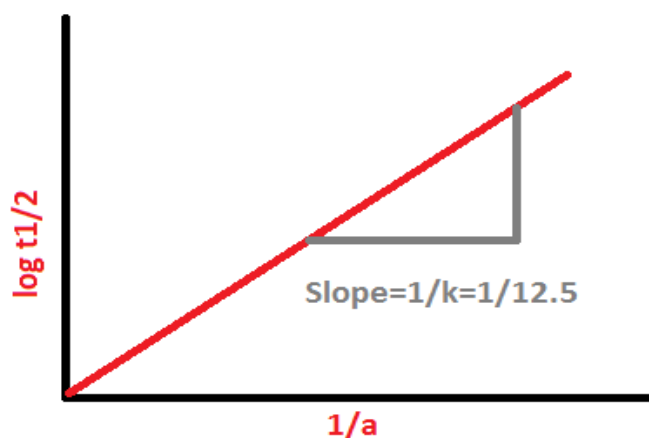
$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log C + (1 - n) \log(a - x)$$



وبما أن الميل $1-n=-1$ فإن التفاعل من المرتبة الثانية. وبما أن التفاعل من المرتبة الثانية فيحسب ثابت معدل السرعة بدلالة العلاقة بين عمر النصف لتفاعل من المرتبة الثانية والتركيز الابتدائي كما يلي:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}$$

ترسم العلاقة بين أعمار النصف مقابل مقلوب التراكيز الابتدائية :



ومن الميل $k = 8 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. إذا كان التفاعل من المرتبة n نرسم عمر النصف (عدة قيم كما في أعلاه) مقابل $1/a^{n-1}$ فيكون الميل :

$$\text{Slope} = \frac{1}{k} \cdot \frac{(2^{n-1} - 1)}{n - 1}$$

٤. من العلاقة بين التركيز الابتدائي وعمر النصف: ويمكن ذلك بقياس عمر نصف التفاعل لتركيزين ابتدائيين مختلفين فقط.

$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{a^{n-1}} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = C \times \frac{1}{a^{n-1}}$$

$$(t_{\frac{1}{2}})_1 = C \times \frac{1}{a_1^{n-1}} \text{ at first initial concentration.....}8$$

$$(t_{\frac{1}{2}})_2 = C \times \frac{1}{a_2^{n-1}} \text{ at second initial concentration.....}9$$

قسمة المعادلة ٨ على المعادلة ٩ نحصل على :

$$\frac{(t_{\frac{1}{2}})_1}{(t_{\frac{1}{2}})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \text{.....}10$$

بأخذ لوغاريتم طرفي المعادلة ١٠ مع الترتيب:

$$n = 1 + \frac{\log \frac{(t_{\frac{1}{2}})_1}{(t_{\frac{1}{2}})_2}}{\log \frac{a_2}{a_1}} \text{.....}11$$

من الممكن إيجاد درجة التفاعل مباشرة بهذه المعادلة.

مثال ٤: تحلل مائي لمركب عضوي بوجود حامض كعامل محفز عند درجة 30°C عند عمر نصف تفاعل مقداره 100min عند pH=5 ، وعندما بلغ عمر النصف 10min فان pH=4 . احسب رتبة التفاعل.

الحل:

$$pH = -\log[H^+] \rightarrow [H^+]_1 = 10^{-5} \text{ at } (t_{\frac{1}{2}})_1 = 100min.$$

$$[H^+]_2 = 10^{-4} \text{ at } (t_{\frac{1}{2}})_2 = 10min.$$

$$n = 1 + \frac{\log \frac{(t_{\frac{1}{2}})_1}{(t_{\frac{1}{2}})_2}}{\log \frac{a_2}{a_1}} \rightarrow n = 1 + \frac{\log \frac{100}{10}}{\log \frac{10^{-5}}{10^{-4}}} \rightarrow n = 2$$

إذن التفاعل من المرتبة الثانية.