(٢-٨) تفاعلات الدرجة الثالثة Third order reactions:

هذا النوع من التفاعلات يشير إلى اعتماد التفاعل على تراكيز ثلاث مواد متفاعلة أي أن :

$$A + B + C \longrightarrow \text{Product} \quad \ldots\ldots 34$$

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B][C] \quad \ldots\ldots 79$$

وتفاعلات المرتبة الثالثة تكون على الأنواع التالية:

١. عندما تكون التراكيز للمواد المتفاعلة متساوية مثل :

$$3A \longrightarrow \text{Product} \quad \ldots\ldots 35$$

$$A + B + C \longrightarrow \text{Product} \quad \ldots\ldots 34$$

أي أن تراكيز المواد المتفاعلة متشابهه :

$$[A_\circ] = [B_\circ] = [C_\circ] = a \quad \ldots\ldots 80$$

$$R = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \quad \ldots\ldots 81$$

بإعادة ترتيب المعادلة ٣٧ مع التكامل:

$$\int \frac{dx}{(a-x)^3} = k \int dt \quad \ldots\ldots 82$$

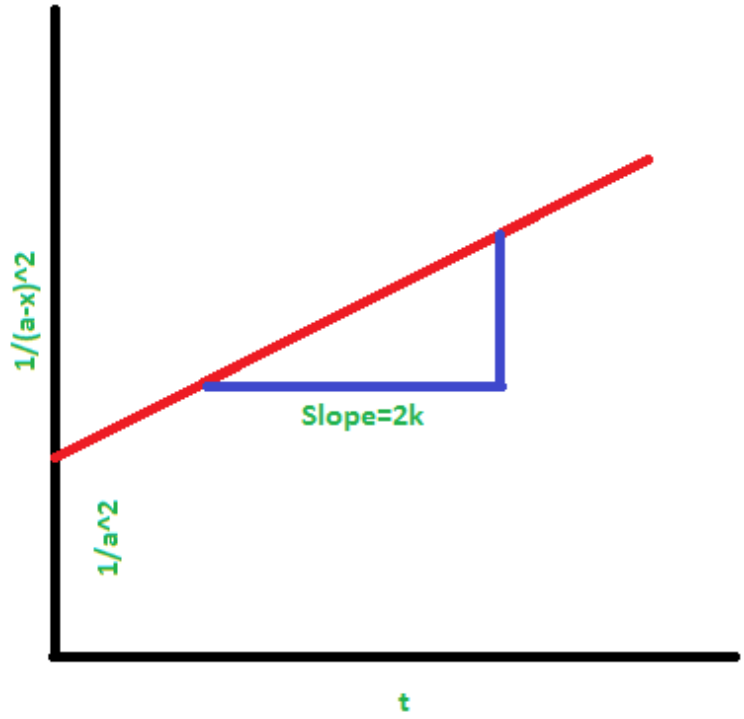
$$\frac{1}{2(a-x)^2} + C = kt \quad \ldots\ldots 83$$

بتطبيق الشروط الابتدائية: t=o at x=0

$$C = \frac{-1}{2a^2} \quad \ldots\ldots 84$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \quad \ldots\ldots 85$$

تمثل المعادلة ٨٥ ممكن رسمها وكما يلي:



شكل رقم ٩ : رسم تفاعلات المرتبة الثالثة ذات التراكيز ألمتشابهه.

بالنسبة لوحدة ثابت معدل سرعة التفاعل من المرتبة الثالثة $mol^{-2}.dm^6.s^{-1}$ أو $mol^{-2}.L^2.s^{-1}$.

(٢-٩) حساب عمر النصف لتفاعلات الدرجة الثالثة:

عندما تكون التراكيز لتفاعل من المرتبة الثالثة متساوية فان عمر النصف له يكون:

$$kt_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2(a-\frac{a}{2})^2} - \frac{1}{2a^2} = \frac{4}{2a^2} - \frac{1}{2a^2} \quad \ldots\ldots 86$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2ka^2} \quad \ldots\ldots 87$$

يلاحظ أن عمر النصف لتفاعل من المرتبة الثالثة يتناسب عكسيا مع مربع التركيز الابتدائي.

٢. عندما تكون تراكيز المواد غير متساوية والتفاعل يحتوي على مادتين فقط أوان معدل سرعة التفاعل يعتمد على تراكيزها.

$$2A + B \longrightarrow \text{Product} \quad \ldots\ldots 35$$

وهذه الحالة تكون معقدة فإذا كان A=a ، B=b الكمية المتفاعلة والمتبقية بعد مرور زمن معين ممكن أن توضح كالآتي:

$2A + B \longrightarrow Product$……..35

t=0	a	b		0
t=t	a-2x	b-x		x

فإذا كان معدل سرعة التفاعل يعتمد على مربع التركيز المتبقي من المادة a والتركيز المتبقي من المادة b فالتفاعل من المرتبة الثالثة. فالمعادلة التفاضلية لهذا التفاعل:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^2\,(b-x) \quad \text{.....88}$$

وتكامل هذه المعادلة بتجزئة الكسور ينتج:

$$kt = \left[\ln\left(\frac{b(a-2x)}{a(b-x)} + \frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)}\right)\right] \quad \text{.....89}$$

٣. عندما تعتمد معدل سرعة التفاعل على تراكيز ثلاث مواد متساوية في تركيزها الابتدائية:

$A + B + C \longrightarrow Product$ ……36

Where : $[A] \neq [B] \neq [C]$

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)(b-x)(c-x) \quad \text{.....90}$$

وبعد التكامل بتجزئة الكسور :

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

$$kt = \frac{(b-c)\ln\frac{(a-x)}{a} + (c-a)\ln\frac{(b-x)}{b} + (a-b)\ln\frac{(c-x)}{c}}{(a-b)(b-c)(c-a)} \quad \text{.....91}$$

من الأمثلة على التفاعلات من المرتبة الثالثة تفاعلات الحالة الغازية التالية:

$2NO + O_2 \longleftrightarrow 2NO_2$……37

$2NO + Br_2 \longleftrightarrow 2NOBr$……..38

$2NO + Cl_2 \longleftrightarrow 2NOCl$……..……39

$2NO + 2H_2 \longleftrightarrow 2H_2O + N_2$……40

مثال ٢٨: عند إجراء التفاعل التالي بتراكيز متساوية من المواد المتفاعلة (0.0625M):

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

تمت معايرة آيون الحديدوز المتكون مقابل ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي وكانت النتائج كالآتي :

t(min)	1	3	7	40
$[Fe^{2+}]mol.L^{-1}$ (x)	0.0143	0.0266	0.0361	0.0506

اثبت أن التفاعل من المرتبة الثالثة.

الحل: إذا كان التفاعل من المرتبة الثالثة ولتساوي التراكيز للمواد المتفاعلة نستخدم العلاقة :

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

At t=1min $\longrightarrow k=\frac{1}{2\times1}\left(\frac{1}{(0.0482)^2}-\frac{1}{(0.0625)^2}\right)=87.2mol^2.L^2.s^{-1}$

At t=3min $\longrightarrow k=\frac{1}{2\times3}\left(\frac{1}{(0.0359)^2}-\frac{1}{(0.0625)^2}\right)=86.7mol^2.L^2.s^{-1}$

At t=1min $\longrightarrow k=\frac{1}{2\times7}\left(\frac{1}{(0.0264)^2}-\frac{1}{(0.0625)^2}\right)=84.2mol^2.L^2.s^{-1}$

At t=1min $\longrightarrow k=\frac{1}{2\times40}\left(\frac{1}{(0.0119)^2}-\frac{1}{(0.0625)^2}\right)=85.0mol^2.L^2.s^{-1}$

إن ثبوت قيم k تدل على أن التفاعل من المرتبة الثالثة:

(٢-٩) التفاعلات من المرتبة n:

بالنسبة للتفاعلات ذات الرتب الأعلى والحالات السابقة للتفاعلات ذوات الرتب المختلفة ممكن كتابة معادلة عامة خاصة بها وكالاتي:

إذا كانت التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة متساوية وان رتبة التفاعل n فان المعادلة التفاضلية لحساب معدل سرعة التفاعل التالي:

n A $\longrightarrow$ Product ……..……..41

$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^n$ ……92

بإجراء التكامل وتطبيق الشروط الابتدائية:

$kt=\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}\right]$ ……93

المعادلة ٩٣ ممكن تطبيقها لإيجاد ثابت معدل سرعة التفاعل لأي درجة ماعدا الدرجة الأولى شرط تساوي التراكيز. أما بالنسبة لعمر نصف التفاعل ممكن إيجاده بنفس الطريقة السابقة.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{(2^{n-1}-1)}{k(n-1)a^{n-1}} \quad \ldots\ldots 94$$

أما وحدات ثابت السرعة:

$$k = (C)^{1-n}.s^{-1} \; or \; mol^{1-n}.dm^{3n-3}.s^{-1} \quad \ldots\ldots 95$$

ممكن تلخيص القوانين بالجدول التالي:

رتبة التفاعل	المعادلة التفاضلية	المعادلة التكاملية	وحدات ثابت السرعة	عمر النصف
٠	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$	$mol.dm^{-3}.s^{-1}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}$
٢/١	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\frac{1}{2}}$	$k = \frac{2}{t}\left[\sqrt[2]{a} - \sqrt[2]{(a-x)}\right]$	$mol^{1/2}.dm^{-3/2}.s^{-1}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.515\sqrt[2]{a}}{k}$
١	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1}$	$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$	s^{-1}	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$
٢/٣	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\frac{3}{2}}$	$k = \frac{2}{t}\left[\frac{1}{\sqrt[2]{(a-x)}} - \frac{1}{\sqrt[2]{a}}\right]$	$mol^{-1/2}.dm^{3/2}.s^{-1}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.828}{k\sqrt[2]{a}}$
٢	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{2}$	$k = \frac{1}{t}.\frac{x}{a(a-x)}$	$mol.dm^{3}.s^{-1}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak}$
٢	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^{1}$	$k = \frac{1}{t(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$mol^{-1}.dm^{3}.s^{-1}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak}$
٣	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3}$	$k = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]$	$mol^{-2}.dm^{6}.s^{-1}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2ka^2}$
٣	$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^{2}(b-x)^{1}$	$k = \frac{1}{(2b-a)^2 t}\left[\ln\frac{b(a-2x)}{a(b-x)} + \frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)}\right]$	$mol^{-2}.dm^{6}.s^{-1}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2ka^2}$