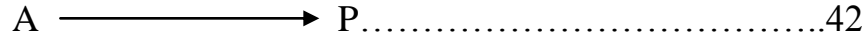


طريقة التفاضل Differential Method (٤-٣):

١. حساب معدل سرعة التفاعل عند زمنين مختلفين لتفاعل بسيط :



$$\text{At } t_1 \quad (a-x_1) \quad x_1$$

$$\text{At } t_2 \quad (a-x_2) \quad x_2$$

$$R_1 = \frac{dx}{dt} = k(a-x_1)^n \dots\dots\dots 8$$

$$R_2 = \frac{dx}{dt} = k(a-x_2)^n \dots\dots\dots 9$$

بقسمة المعادلة ٨ على ٩ :

$$\frac{R_1}{R_2} = \left(\frac{a-x_1}{a-x_2}\right)^n \dots\dots\dots 10$$

$$\log \frac{R_1}{R_2} = n \log \left(\frac{a-x_1}{a-x_2}\right) \dots\dots\dots 11$$

$$n = \frac{\log \frac{R_1}{R_2}}{\log \left(\frac{a-x_1}{a-x_2}\right)} \dots\dots\dots 12$$

$$n = \frac{\log R_1 - \log R_2}{\log (a-x_1) - \log (a-x_2)} \dots\dots\dots 13$$

مثال ٥: درست حركية التفاعل لغاز معين بدلالة الضغوط الجزئية احسب رتبة التفاعل وفق النتائج التالية:

P (mm Hg)	359	150
R(mmHg.s ⁻¹)	1.50	0.25

الحل:

$$n = \frac{\log R_1 - \log R_2}{\log (a-x_1) - \log (a-x_2)} = \frac{1.50 - 0.25}{359 - 150} = 2$$

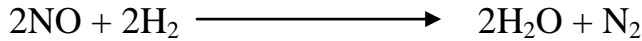
مثال ٦: درست حركية التفاعل بين غازي الهيدروجين وأحادي اوكسيد النيتروجين بدلالة الضغوط الجزئية وحسب النتائج التالية:

١. عند بقاء ضغط غاز الهيدروجين ثابت:

P (mm Hg)	354	150
R(mmHg.s ⁻¹)	1.50	0.25

٢. عند بقاء ضغط أحادي اوكسيد النيتروجين ثابت:

P (mm Hg)	298	147
R(mmHg.s ⁻¹)	1.60	0.79



احسب رتبة التفاعل للتفاعل أعلاه:

$$R = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad n = \alpha + \beta$$

$$\alpha = \frac{\log R_1 - \log R_2}{\log(a - x_1) - \log(a - x_2)} = \frac{\log 1.50 - \log 0.25}{\log 354 - \log 150} = 2$$

$$\beta = \frac{\log R_1 - \log R_2}{\log(a - x_1) - \log(a - x_2)} = \frac{\log 1.60 - \log 0.79}{\log 283 - \log 14} = 1$$

$$n = \alpha + \beta = 2 + 1 = 3$$

٢. الطريقة التفاضلية بيانياً:

في حالة وجود عدة قراءات بين الزمن والتركيز المتبقي ينتج مايلي:



$$R = \frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \text{ if } C = a - x$$

$$R = kC^n \dots\dots\dots 14$$

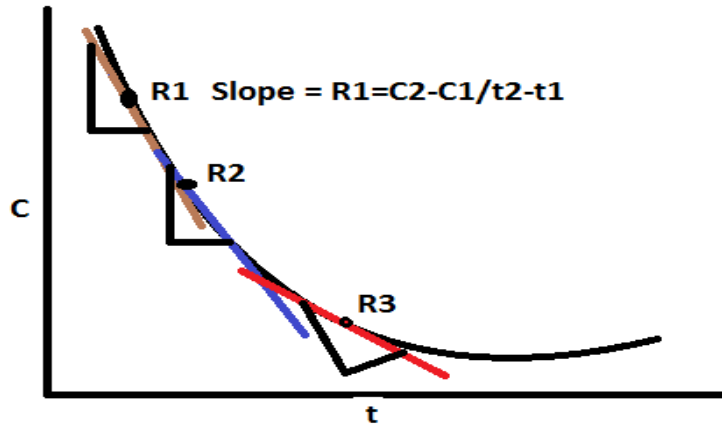
حيث n رتبة التفاعل ، C التركيز المتبقي من المادة المتفاعلة:

- أ- نرسم العلاقة بين C مقابل t
- ب- نرسم مماسات للمنحني في أكثر من نقطتين للحصول على قيمة R التي تمثل معدل سرعة التفاعل لكل نقطة.
- ت- نضع جدول للقيم المستحصلة حسب العلاقة التالية:

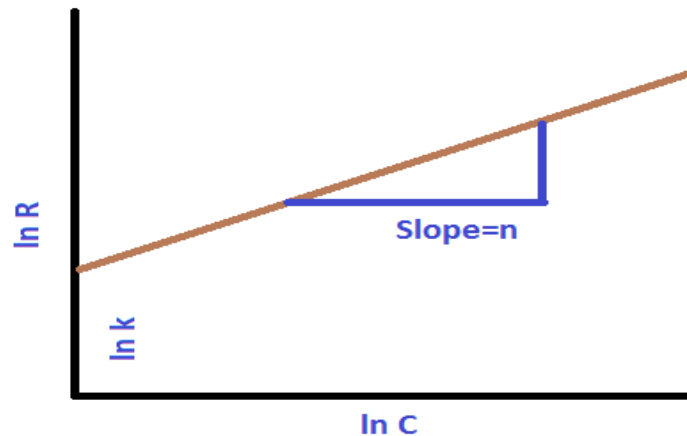
$$\ln R = \ln k + n \ln C \dots\dots\dots 15$$

t									
ln R									
ln C									

ث- نرسم العلاقة بين $\ln R$ و $\ln C$:

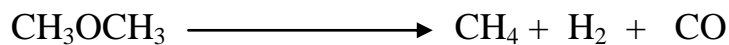


شكل ١٢: الطريقة التفاضلية البيانية لإيجاد رتبة التفاعل.



شكل ١٣: الطريقة التفاضلية البيانية لإيجاد رتبة التفاعل فيها الميل يمثل رتبة التفاعل.

مثال ٧: تحت ظروف معينة يتفكك الايثر ثنائي الميثيل حسب المعادلة التالية:



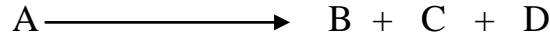
عند درجة حرارة 504°C وجد أن الضغط يتغير مع الزمن وفق الجدول التالي:

t(sec)	0	390	665	1195	2240	3155
P(mmHg)	312	408	468	562	714	776
	p_0	p_t	p_t	p_t		

- أ- ارسم هذه القراءات مستخدماً الطريقة التفاضلية وجد رتبة التفاعل لأقرب نصف عشري.
- ب- إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى، احسب ثابت معدل السرعة للتفاعل بطريقة التكامل. علماً بأن $t_{\infty}=931\text{mmHg}$:

الحل:

- أ- نكتب التفاعل بالشكل :



$$t=0 \quad p_0 \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

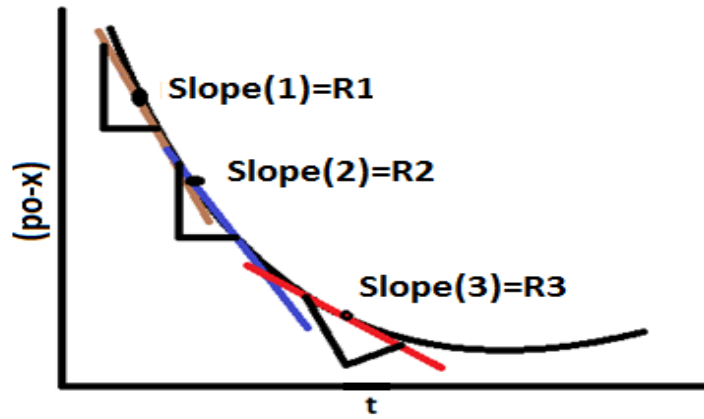
$$t=t \quad p_0-x \quad x \quad x \quad x$$

$$a \equiv p_0, \quad a-x \equiv p_0-x$$

$$p_{\text{total}} \equiv p_t = p_0-x+3x = p_0+2x \rightarrow x = \frac{p_t-p_0}{2}$$

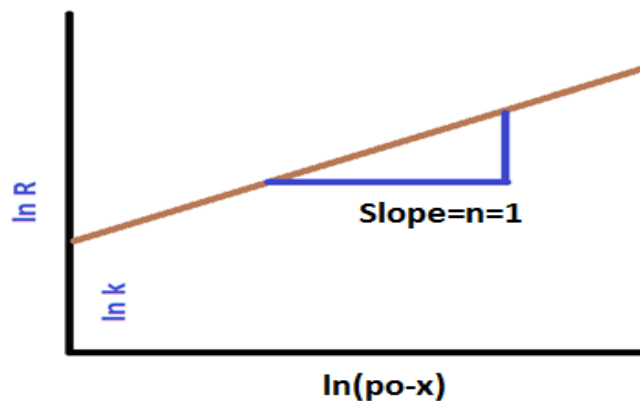
t(sec)	0	390	665	1195	2240	3155
x (mmHg)	0	48	78	125	201	233.5
p_0-x (mmHg)	312	264	234	187	111	78.5

نرسم العلاقة بين p_0-x مقابل الزمن لاستخراج الميل:



نضع جدولاً بين $\ln(p_0-x)$ و $\ln R$ وكالاتي:

t(sec)	0	1400	2400
Slope (R)	0.1444	0.0833	0.05
$\ln R$	-1.94	-2.49	-3
$\ln(p_0-x)$	5.74	5.08	4.61



إذن التفاعل من المرتبة الأولى.

ب- لنفس التفاعل: بما أن القيم تنتهي عند المالا نهاية

t(sec)	0	390	665	1195	2240	3155	∞
P(mmHg)	312	408	468	562	714	776	931

$$a \equiv p_{\infty} - p_0, \quad a-x \equiv p_{\infty} - p_t$$

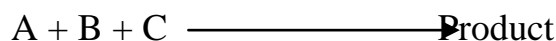
وبما أن التفاعل من المرتبة الأولى:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p_t}$$

أو بالرسم البياني بعد عمل جدول نرسم العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي مقابل الزمن.

(٥-٣) طريقة معدل السرعة الابتدائية للتفاعلات المعقدة:

عندما يشترك في تفاعل أكثر من مادة واحدة فيكون معدل سرعة التفاعل معتمدا على تراكيز تلك المواد مجتمعة مع بعضها حيث تتغير هذه التراكيز مع الزمن فتصبح هذه التفاعلات معقدة. طريقة معدل السرعة الابتدائية للتفاعل هي احد الطرق التفاضلية للتفاعل التالي:



نفرض أن التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة هي: a ، b ، c على التوالي فان:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{n_1}(b-x)^{n_2}(c-x)^{n_3} \dots \dots \dots 16$$

حيث أن n_1 ، n_2 ، n_3 درجة التفاعل بدلالة المواد المتفاعلة A، B، C على التوالي وفي بداية التفاعل تكون قيمة x قليلة جدا ممكن إهمالها أي:

$$\frac{dx}{dt} = k(a)^{n_1}(b)^{n_2}(c)^{n_3} \dots\dots\dots 17$$

عند تثبيت تركيز كلا من b ، c فان:

$$\frac{dx}{dt} = R = k'(a)^{n_1} \dots\dots\dots 18$$

حيث أن:

$$k' = k(b)^{n_2}(c)^{n_3} \dots\dots\dots 19$$

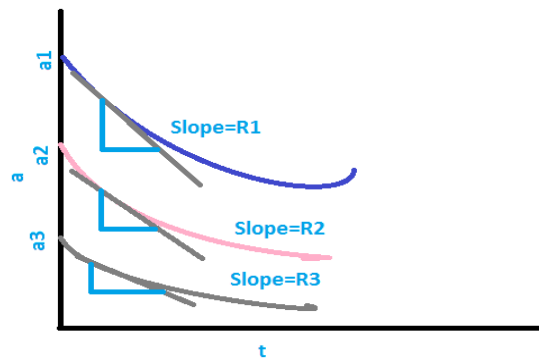
بأخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة ١٨:

$$\log R = \log k' + n_1 \log a \dots\dots\dots 20$$

وهناك طريقتين لحساب درجة التفاعل من المعادلة ٢٠:

الطريقة الأولى: باستخدام تراكيز ابتدائية مختلفة للمادة A وفي بداية كل تفاعل نرسم المماس للمنحني ونستخرج الميل لذلك المنحني حيث أن الميل = معدل سرعة التفاعل الابتدائي. ونعمل جدول:

a	R
a_1	R_1
a_2	R_2
a_3	R_3

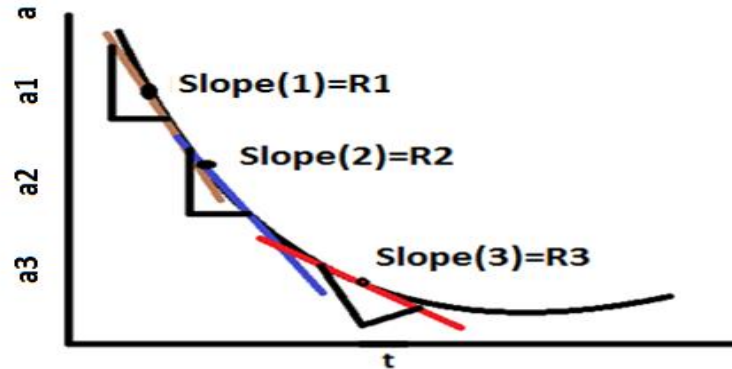


شكل ١٤: طريقة السرعة الابتدائية لإيجاد مرتبة التفاعل.

الطريقة الثانية: يتم تعيين قيمة معدل سرعة التفاعل R بإجراء تجربة واحدة بتركيز ابتدائي معلوم معين ومن رسم العلاقة بين a و t فنحصل على منحني، ثم برسم مماسات عند نقاط

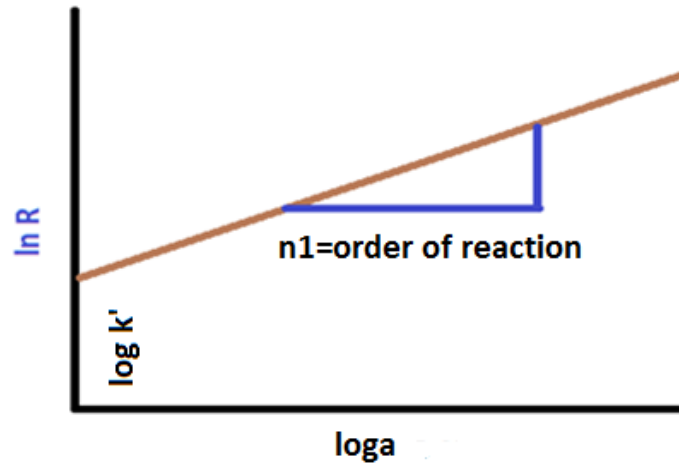
مختلفة على المنحني واستخراج ميل كل مماس فنحصل على قيم مختلفة من معدل السرعة حيث ميل المماس = معدل سرعة التفاعل.

a	R
a ₁	R ₁
a ₂	R ₂
a ₃	R ₃



شكل ١٥: الطريقة الثانية للسرعة الابتدائية لإيجاد مرتبة التفاعل.

وبعد الحصول على قيم السرعة والتركيز الابتدائي بأحد الطريقتين أعلاه نأخذ اللوغاريتم الطبيعي لكل قيم سرعة التفاعل والتركيز الابتدائي ونرسم بين $\log R$ مقابل $\log a$ للمعادلة ٢٠.



شكل ١٦: الطريقة الثانية للسرعة الابتدائية لإيجاد مرتبة التفاعل اعتمادا على التركيز الابتدائي لأحد المواد المتفاعلة.

وبتطبيق إحدى الطريقتين أعلاه على بقية المواد المتفاعلة نحصل على n_2 ، n_3 ثم نجد رتبة التفاعل الكلية بجمع قيم n الثلاث.