كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الخامسة /نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

قوانين السرعة للتفاعلات من المرتبة n: The n^{th}- order rate laws

درسنا في الحالات السابقة قوانين السرعة للتفاعلات الكيميائية وذكرنا أنّ سرعة التفاعلات تتعلق بتراكيز المواد المتفاعلة تبعاً لمرتبة التفاعل والأمثال الستيكيومترية. الآن إذا كان لدينا تفاعل ما وكانت الأمثال الستيكيومترية متساوية والتراكيز البدائية للمواد المتفاعلة أيضاً متساوية فإنّ علاقة السرعة التفاضلية يمكن التعبير عنها بالعلاقة البسيطة التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \qquad (78\text{-}2)$$

حيث تُمثّل n المرتبة الكلّية للتفاعل. يكون تكامل هذه العلاقة **بشرط أن يكون $n \neq 1$** بالشكل التالي:

$$-\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = k\int_0^t dt \Rightarrow$$

$$kt = \frac{1}{(n-1)}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}}\right) \qquad (79\text{-}2)$$

تُعَدُّ هذه العلاقة عامة وتُطبق على أيّ تفاعل مهما كانت مرتبته عدداً صحيحاً عدا المرتبة الأولى، $n = 1$، أو كسرياً أو سالباً.

ناقشنا في الحالات السابقة علاقات السرعة عندما تكون المرتبة عدداً صحيحاً مثل المرتبة الثانية والثالثة والمرتبة صفر، ولم نناقش الحالات التي تكون المرتبة كسرية. يمكن بسهولة استنتاج علاقة السرعة عندما تكون المرتبة كسرية بدءاً من العلاقة (79-2).

يمكن استنتاج علاقة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ أو أيّ زمن ومن أجل أيّ مرتبة عدا $n = 1$ من العلاقة (79-2)، وذلك بالتعويض عن [A] الموافق فيها، فمثلاً من أجل $t_{1/2}$ يكون $[A] = [A]_o/2$ وبالتعويض في العلاقة (79-2) وبالاختصار نحصل على ما يلي:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k_n(n-1)}\frac{1}{[A]_o^{n-1}} \qquad (83\text{-}2)$$

2-6: قوانين السرعة لتفاعلات الحفز الذاتي: The autocatalysis rate laws

لوحظ في بعض التفاعلات المعيّنة بأنّ سرعة التفاعل تزداد أثناء سير التفاعل. تحدث أمثال هذه الحالات عندما يعمل الناتج حفازاً للتفاعل، أو عندما يتم التفاعل بوجود حفاز والذي ينتج عن التفاعل فيزداد تركيزه أثناء سير التفاعل، كما في تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع حمض الحماض بوجود حمض الكبريت حيث تلعب الشاردة الناتجة Mn^{2+} دور الحفاز،

وكذلك في تفاعل يوددة الأسـيتون بوجود حمض (حفز حمضـي خاص) حيث ينتج عن التفاعل حمض يـود المـاء كامـل التشـرد فـيزداد تـركـيز H^+ فتزداد سرعة التفاعل، وكذلك في تفاعلات حلمهة الأميدات في وسط حمضي وغيرها من التفاعلات. تُدعى أمثال هذه التفاعلات بتفاعلات الحفز الذاتي.

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + H^+ + I^-$$

يمكن استنتاج قانون السرعة لهذه التفاعلات بسهولة، لنأخذ تفاعل المرتبة الأولى بالنسبة للمادة A والذي يحفز بالناتج B.

$$A \rightarrow B$$

تزداد سرعة التفاعل نتيجة تشكل B وسينحرف رسم تفاعل من المرتبة الأولى عن الخطية، مع ازدياد ميل الخط كما يتضح من الشكل (2−13).

يمكن وصف الجملة السابقة رياضياً بقانون السرعة التالي:

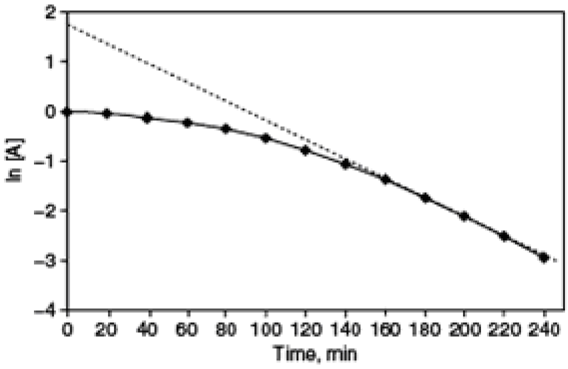
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \qquad (87\text{-}2)$$

وحيث إنّ الأمثال الستيكيومترية متساوية فإنّ تركيز A المتفاعلة بعد مضي الزمن t يساوي مقدار ازدياد تركيز B الناتجة في الزمن عينه، أي:

$$x = [A]_o - [A] = [B] - [B]_o \qquad (88\text{-}2)$$

فإذا كان $[A]_o = a$ و $[B]_o = b$ فإنّ العلاقة (2-87) تؤول إلى ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x) \qquad (89\text{-}2)$$



الشكل (2−13) يبيّن رسم ln [A] بدلالة t لعملية الحفز الذاتي $A \rightarrow B$،
عندما $[A]_o = 1$ M و $k = 0.02\ min^{-1}$.

ويكون تكاملها بالتجزئة كما يلي:

$$kdt = \frac{dx}{(a-x)(b+x)} = \frac{1}{(a+b)}\left[\frac{1}{(b+x)} + \frac{1}{(a-x)}\right]dx$$

$$k\int_0^t dt = \frac{1}{(a+b)}\int_0^x\left[\frac{1}{(b+x)} + \frac{1}{(a-x)}\right]dx \Rightarrow$$

$$kt = \frac{1}{(a+b)} \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)} \qquad (90\text{-}2)$$

أو بالشكل التالي:

$$kt = \frac{1}{[A]_o + [B]_o} \ln \frac{[A]_o[B]}{[B]_o[A]} \qquad (91\text{-}2)$$

وهي علاقة تفاعل من المرتبة الثانية حيث واحدة k هي $M^{-1}.s^{-1}$.

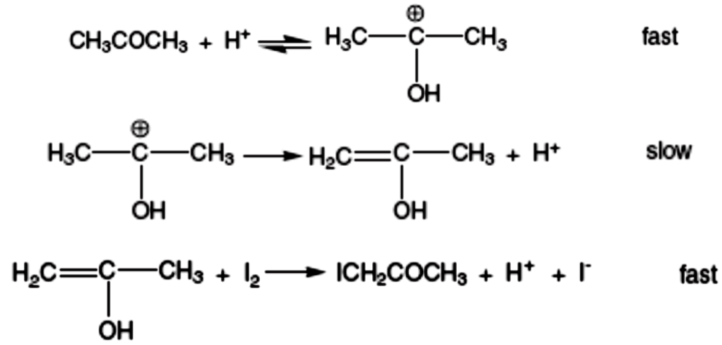
إذا تم التفاعل بوجود حفاز مثل H^+، كما في تفاعل يوددة الأسـيتون وحلمهة الأميدات وغيرها، فإنّ تركيز H^+ بعد مضـي زمن t يصـبح $[H^+] = c + x$، على اعتبار أنّ $[H^+]_o = c$، وتُعطى سـرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(c+x) \qquad (92\text{-}2)$$

حيث تكون مرتبة التفاعل بالنسـبة لليود صـفراً، وهذه العلاقة مماثلة للعلاقة (2-89)، ويُعطى تكاملها بالتجزئة ما يلي:

$$kt = \frac{1}{(a+c)} \ln \frac{a(c+x)}{c(a-x)} \qquad (93\text{-}2)$$

تكون آلية تفاعل يوددة الأسيتون هي التالية:



لاحظ أنّ اليود يدخل في المرحلة السـريعة بينما الحفاز والأسـيتون في المرحلة البطيئة (مجموع الخطوتين الأولى والثانية).

2-7: الطرائق التجريبية لتحديد قوانين السرعات:

Experimental methods used for determining the rate laws

تناولنا في الفقرات السـابقة قوانين السـرعة للتفاعلات التامة وذلك بافتراض المرتبة والشـروط المسـتخدمة، ورأينا كيف نسـتخدم الأشـكال التكاملية لهذه القوانين للتحقق من مرتبة التفاعل وإيجاد ثابت السـرعة. ولكن يحدث تجريبياً العكس تماماً إذ لابد من إيجاد المراتب الجزئية والمرتبة الكلّية للتفاعل المدروس ومن ثم نوجد ثابت السرعة. سنتناول في هذه الفقرة أهم الطرائق التجريبية المتبعة لتعيين مرتبة التفاعل وقانون السرعة.

2-7-1: طريقة السرعات الأولية: The initial rate method

يتم في هذه الطريقة مقارنة النتائج مباشـرةً مع قوانين السـرعة التفاضـلية، وتمتاز هذه الطريقة بـمـيـزتـيـن: الأولـى لـيـس مـن الضـروري مـكـامـلـة قـانـون السـرعـة، والـثـانـيـة لا

يكون هناك تأثير للتفاعل العكسي أو التفاعلات الجانبية. يُتتبع التفاعل في هذه الطريقة في أزمنة صغيرة في بداية التفاعل، Δt، وبحيث يوافقها تغيّر صغير في تركيز المادة المتفاعلة، $\Delta[A]$:

$$\Delta[A] = [A]_{\Delta t} - [A]_o$$

ويجب أن يكون Δt صغيراً بشكل كافٍ بحيث يكون $[A] >> \Delta[A]$، عندئذٍ تكون السرعة الأولية تقارب التغيّرات المحدودة، أي:

$$v_o = -\frac{d[A]}{dt} \approx -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad (2\text{-}97)$$

إذا كان قانون السرعة من الشكل:

$$v = k[A]^x[B]^y \qquad (2\text{-}98)$$

تُحدّد السرعة الأولية للتفاعل عند درجة حرارة ثابتة باستخدام تراكيز مختلفة للمواد المتفاعلة، ثم يقارن بين القيّم بالتعويض في قانون السرعة، ويمكن عندئذٍ معرفة المراتب الجزئية والمرتبة الكلّية وثابت السرعة.

مثال: دُرس التفاعل الغازي عند درجة حرارة ثابتة:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

بطريقة السرعات الأولية، باستخدام تراكيز بدائية مختلفة لكلٍ من NO و Cl_2 فحصل على النتائج التالية:

التجربة	$[NO]_o$, M	$[Cl_2]_o$, M	v_o, $M.s^{-1}$
1	0.02	0.02	$7.1x10^{-5}$
2	0.04	0.02	$2.8x10^{-4}$
3	0.02	0.04	$1.4x10^{-4}$

ويخضع لقانون السرعة التالي:

$$v_o = k[NO]_o^x[Cl_2]_o^y$$

فأوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلّية للتفاعل ثم احسب ثابت السرعة.

الحل: من التجربة الأولى والثانية يكون:

$$\frac{v_{o,2}}{v_{o,1}} = \frac{2.8x10^{-4}}{7.1x10^{-5}} = 4$$

$$\frac{v_{0,2}}{v_{o,1}} = \frac{k[NO]_2^x[Cl_2]_2^y}{k[NO]_1^x[Cl_2]_1^y} = \frac{[NO]_2^x}{[NO]_1^x} = \left(\frac{0.04}{0.02}\right)^x = 2^x$$

ومن ثم فإن:

$$4 = 2^x \quad \Rightarrow \quad x = 2$$

أي أنّ المرتبة الجزئية بالنسبة لغاز NO هي الثانية.

نحصل من التجربتين الثالثة والأولى على ما يلي:

$$\frac{v_{o,3}}{v_{o,1}} = \frac{1.4x10^{-4}}{7.1x10^{-5}} = 2$$

$$\frac{v_{0.3}}{v_{o,1}} = \frac{k[NO]_3^x[Cl_2]_3^y}{k[NO]_1^x[Cl_2]_1^y} = \frac{[Cl_2]_3^y}{[Cl_2]_1^y} = \left(\frac{0.04}{0.02}\right)^y = 2^y$$

ومن ثم فإنّ: $2 = 2^y \quad \Rightarrow \quad y = 1$

أي أنّ المرتبة الجزئية بالنسبة لغاز الكلور هي الأولى. وتكون المرتبة الكلّية هي الثالثة:

$$n = x + y = 2 + 1 = 3$$

ويكون ثابت السرعة، من أيّ تجربة، هو:

$$k = \frac{v_o}{[NO]^2[Cl_2]} = \frac{7.1x10^{-5}}{(0.02)^2(0.02)} = 8.875 M^{-2}.s^{-1}$$

يمكن تحديد المراتب الجزئية وثابت السرعة باستخدام طريقة السرعات الأولية بإتباع ما يلي:

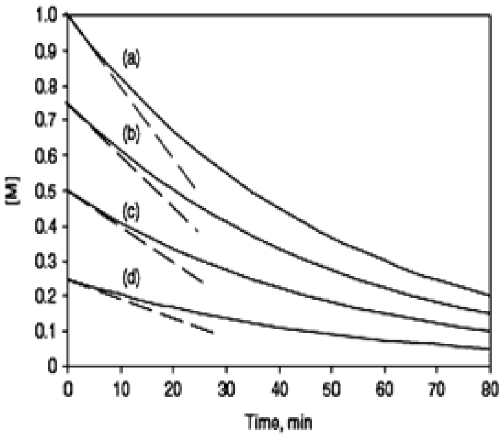
– إذا كان التفاعل يتضمن مادة متفاعلة واحدة، فإنّ قانون السرعة يأخذ الشكل التالي:

$$v_o = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_o^x \qquad (99\ \text{-}2)$$

ينتج لدينا بأخذ لوغاريتم الطرفين ما يلي:

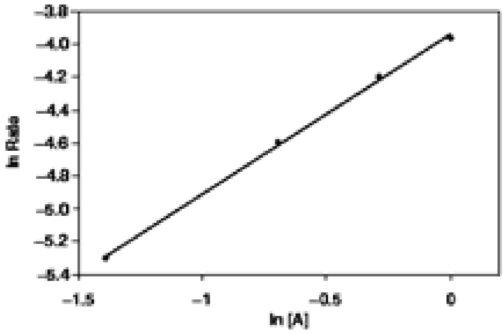
$$\ln v_o = \ln k + x \ln [A]_o \qquad (100\ \text{-}2)$$

عند تحديد v_o من أجل تراكيز بدائية مختلفة عند درجة الحرارة عينها، نحسب $\ln v_o$ و$\ln [A]_o$ ثم نرسم قيّم $\ln v_o$ بدلالة قيّم $\ln [A]_o$ فينتج خط مستقيم ميله $m = x$ وتقاطعه $i = \ln k$ ومنهما نعرف المرتبة وثابت السرعة. فمثلاً من أجل تفاعل المرتبة الأولى وعندما $k = 0.02\ min^{-1}$ وبأخذ التراكيز البدائية $[A]_o$ مساوية $1\ M$ و$0.75\ M$ و$0.5\ M$ و$0.25\ M$ تكون منحنيات تغيّرات $[A]$ مع الزمن كما في الشكل (15–2) ومنها نحدّد السرعة البدائية من المماس عند الزمن $t = 0$ والتي تكون $0.019\ M.min^{-1}$ و0.015 و0.0101 و0.005 على التوالي.



الشكل (15–2) طريقة السرعات الأولية لتفاعل من المرتبة الأولى، $k = 0.02\ min^{-1}$ عندما $[A]_o$ يساوي $1\ M$ و$0.75\ M$ و$0.5M$ و$0.25\ M$

نرسم قيّم $\ln v_o$ بدلالة قيم $\ln [A]_o$ فنحصل على خط مستقيم ميله يساوي مرتبة التفاعل كما في الشكل (16–2)، $m = 0.97$ أي أنّ $n = 1$ وهي المفروضة أصلاً.



الشكل (2–16) رسم $\ln v_o$ بدلالة $\ln [A]_o$.

مثال: حُصل من أجل تفكك C_2H_5Cl عند الدرجة $500\ ^oC$ على النتائج التالية:

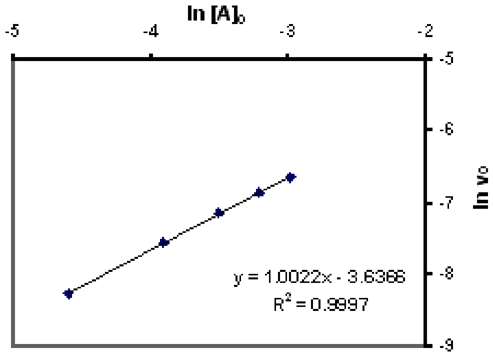
$[A]_o$, M	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
v_o, M.h^{-1}	0.00130	0.00104	0.00080	0.00052	0.00026

أوجد مرتبة التفاعل وقيمة ثابت السرعة.

الحل: نحسب أولاً $\ln [A]_o$ و $\ln v_o$، كما في الجدول التالي:

$\ln v_o$	–6.6454	–6.8685	–7.1309	–7.5617	–8.2548
$\ln [A]_o$	–2.9957	–3.2189	–3.5066	–3.9120	–4.6052

نرسم $\ln v_o$ بدلالة $\ln [A]_o$، كما في الشكل (2–17)، ومن الخط المستقيم الناتج نجد أنّ الميل $m = x = 1$ والتقاطع $i = \ln k = -3.6366$، أي أنّ تفاعل تفكك C_2H_5Cl من المرتبة الأولى وثابت سرعته تساوي $k = e^{-3.6366} = 0.02634\ h^{-1}$.



الشكل (2–17) تحديد مرتبة التفاعل وثابت السرعة لتفكك كلور الايتيل بطريقة السرعات الأولية.

– إذا تضمن التفاعل أكثر من مادة متفاعلة كما في التفاعل العام التالي:

$$aA + bB + cC \rightarrow P$$

فإنّ علاقة سرعته التفاضلية هي:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^x[B]^y[C]^z \qquad (101\text{-}2)$$

يتم في هذه الحالة إجراء عدة تجارب عند درجة حرارة ثابتة ونأخذ قيّم ثابتة من $[B]_o$ و $[C]_o$ وقيّم مختلفة لتركيز A، وبأخذ لوغاريتم العلاقة (2-101) نحصل على ما يلي:

$$\ln v_o = \ln (k[B]^y[C]^z) + x\ln [A]_o \qquad (102\text{-}2)$$

تكون قيمة الحد الأول من الطرف الأيمن هي عينها في التجارب المجراة، نرســـم $\ln v_o$ بدلالة $\ln [A]_o$ فينتج خطاً مستقيماً ميلـــــــه $m = x$ وتقاطعه $i = \ln (k[B]^y[C]^z)$، وبذلك تُعرف المرتبة الجزئية للمادة A. تجرى تجارب أخرى عند درجة الحرارة ذاتها ولكن بتغيير $[B]_o$ مع تثبيت تراكيز $[A]_o$ و$[C]_o$ ونتبع الـــطـــريـــقـــة عـــيـــنـــهـــا لـــمـــعـــرفـــة الـــمـــرتـــبـــة الجزئية y، وبالطريقة عينها نوجد المرتبة الجزئية الجزئية z.

يؤخـذ علـى هـذه الطريقـة أنّـه يجـب إجراء عـدة تجـارب، ومن التعـديلات المُهمـة على هذه الطريقة هو تحديد قيمة $\Delta[A]/\Delta t$ وقيمة [A] عند أزمنة مختلفة من تجربة واحدة، وتعويضـــها في العلاقة (97-2).

2-7-2: الطريقة اللوغارتمية: The logarithmic method

نفترض التفاعل العام التالي: $aA + bB \rightarrow P$ وبحيث تكون سرعته من الشكل الآتي:

$$v = k[A]^f[B]^g$$

– إذا أجري التفاعل عند تركيزين أوليين مختلفين للمركب A مع ثبات تركيز B، $[B]_o$، فإنّه يكون عند درجة حرارة ثابتة ما يلي:

$$\frac{v_{o,1}}{v_{o,2}} = \frac{k`[A]_1^f}{k`[A]_2^f} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)^f \qquad (103\text{-}2)$$

بأخذ لوغاريتم هذه العلاقة ينتج لدينا ما يلي:

$$\log \frac{v_{o,1}}{v_{o,2}} = f \log \frac{[A]_1}{[A]_2} \qquad (104\text{-}2)$$

نلاحظ من هذه العلاقة أنّ رسـم $\log v_{o,1} / v_{o,2}$ بدلالة $\log[A]_1 /[A]_2$ سـيعطي خطاً مسـتقيماً ميله يساوي f المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة A، أو يكون:

$$f = \frac{\log v_{o,1} / v_{o,2}}{\log[A]_1 /[A]_2} \qquad (105\text{-}2)$$

– إذا أُنجز التفاعل عند تركيزين أوليين مختلفين للمركب B مع ثبات تركيز A، $[A]_o$، فإنّه يكون عند درجة حرارة ثابتة ما يلي:

$$\frac{v_{o,3}}{v_{o,4}} = \frac{k``[B]_1^g}{k``[B]_2^g} = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2}\right)^g \qquad (106\text{-}2)$$

بأخذ لوغاريتم هذه العلاقة ينتج لدينا ما يلي:

$$\log \frac{v_{o,3}}{v_{o,4}} = g \log \frac{[B]_1}{[B]_2} \qquad (107\text{-}2)$$

يتضـح من هذه العلاقة أنّ رسـم $\log v_{o,3} / v_{o,4}$ بدلالة $\log[B]_1 /[B]_2$ سـيعطي خطاً مسـتقيماً ميله يساوي g المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة B، أو يكون:

$$g = \frac{\log v_{o,3} / v_{o,4}}{\log[B]_1 /[B]_2} \qquad (108\text{-}2)$$

مثال: تكون سرعة التفاعل: $S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow I_3^- + 2SO_4^{2-}$

$$v_o = k[I^-]_o^f [S_2O_8^{2-}]_o^g$$

تُتبعت حركيّة التفاعل بتحديد كمية I_3^- بواسطة معايرتها بمحلول قياسي من ثيو كبريتات الصوديوم بوجود مشعر النشاء، حيث يختفي اللون الأزرق المميّز للشاردة المعقدة I_3^- مع النشاء، حيث يحدث التفاعل التالي:

$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$$

عند استخدام التراكيز $[S_2O_8^{2-}]_o = [I^-]_o = 0.05M$ وجد أنّ السرعة الابتدائية لاستهلاك $S_2O_8^{2-}$ تساوي $v_{o,1} = 4.4x10^{-5}$ M.s^{-1}، وعند استخدام التراكيز $[S_2O_8^{2-}]_o = 0.05M$ و $[I^-]_o = 0.1$ M وُجد أنّ $v_{o,2} = 8.6x10^{-5}$ M.s^{-1}، وعند استخدام $[S_2O_8^{2-}]_o = 0.1M$ و $[I^-]_o = 0.05$ M وُجد أنّ $v_{o,3} = 8.9x10^{-5}$ M.s^{-1}.

والمطلوب أوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلّية للتفاعل ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

الحل: باستخدام العلاقة (2-105) وباعتبار أنّ تركيز $S_2O_8^{2-}$ ثابت، نحصل على المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة لشاردة اليوديد:

$$f = \frac{\log v_{o,1} / v_{o,3}}{\log [A]_1 / [A]_3} = \frac{\log 4.4x10^{-5} / 8.9x10^{-5}}{\log 0.05/0.1} = 1.016 \approx 1$$

وباستخدام العلاقة (2-108)، وباعتبار أنّ تركيز شاردة اليوديد ثابت، نحصل على المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للشاردة $S_2O_8^{2-}$:

$$g = \frac{\log v_{o,1} / v_{o,2}}{\log [B]_1 / [B]_2} = \frac{\log 4.4x10^{-5} / 8.6x10^{-5}}{\log 0.05/0.1} = 0.967 \approx 1$$

وهكذا تكون مرتبة التفاعل هي المرتبة الثانية، وتكون علاقة السرعة من الشكل:

$$v_o = k[I^-][S_2O_8^{2-}]$$

يُحسب ثابت سرعة التفاعل من العلاقة السابقة كما يلي:

$$k = \frac{v_o}{[S_2O_8^{2-}]_o [I^-]_o}$$

وبالتعويض من المعطيات التجريبية نحصل على ما يلي:

$k_1 = 4.4x10^{-5}/(0.05)^2 = 1.76x10^{-2}$ M^{-1}.s^{-1}

$k_2 = 8.6x10^{-5}/(0.05)(0.1) = 1.72x10^{-2}$ M^{-1}.s^{-1}

$k_3 = 8.9x10^{-5}/(0.1)(0.05) = 1.78x10^{-2}$ M^{-1}.s^{-1}

ويكون المتوسط الحسابي هو: $k = 1.753x10^{-2}$ M^{-1}.s^{-1}

2-7-3: طريقة أزمنة نصف التفاعل: The half-life method

تُعدّ هذه الطريقة من الطرائق الهامة لتحديد مراتب التفاعل، وتعتمد على مدى اعتماد حياة نصف التفاعل على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة أو إحدى المواد المتفاعلة، أي يجب تعيين الزمن اللازم

لاســــتهلاك نصـــف إحدى المواد المتفاعلة بصـــورة متتالية، أي $[A]_o/2$ و$[A]_o/4$ و$[A]_o/8$ والموافقة للأزمنة $t_{1/2}$ و$t_{3/4}$ و$t_{7/8}$ على التوالي، بشـــرط أن تكون الأمثال الســـتيكيومترية والتراكيز البدائية للمواد المتفاعلة متساوية، وهنا نُميّز الحالات التالية:

أ- إذا كـانـت حيـاة النصـــف لتفـاعـل مســـتقلـة عن التركيز البـدائي للمـادة المتفـاعلـة، فالتفاعل من المرتبة الأولى، وفي هذه الحالة تكون الفروقات $t_{3/4} - t_{1/2}$ و$t_{7/8} - t_{3/4}$ متساوية وتساوي حياة النصف $t_{1/2}$.

ب- إذا كانت حياة النصف لتفاعل تتناسب عكساً مع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، فالتفاعـــل مـــن المرتبـــــــــة الثانيـــــــــة، وفي هذه الحالـــــــــة تكـــــــــون $t_{3/4} - t_{1/2} = 2t_{1/2}$ و $t_{7/8} - t_{3/4}= 4t_{1/2}$.

ج- إذا كانت حياة النصــف لتفاعل تتناســب عكســاً مع مربع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، فالتفاعل مـــن الـــمـــرتـــبـــة الـــثـــالـــثـــة، وفـــي هـــذه الـــحـــالـــة تـــكـــون $t_{3/4} - t_{1/2} = 4t_{1/2}$ و $t_{7/8} - t_{3/4} = 16t_{1/2}$.

د- إذا كـانـت حيـاة النصـــف لا توافق الحـالات الســـابقـة فنســـتخـدم عنـدئـذٍ العلاقـة العـامـة لزمن حياة نصف التفاعل، العلاقة (2-83) التالية:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k_n(n-1)}\frac{1}{[A]_o^{n-1}} \qquad (83\text{-}2)$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على:

$$\log t_{1/2} = \log\frac{2^{n-1}-1}{k_n(n-1)} - (n-1)\log[A]_o \qquad (109\text{-}2)$$

تُمثّل هذه العلاقة علاقة خطية بين $\log t_{1/2}$ و$\log [A]_o$. وهنا يجب إجراء التفاعل بأخذ تراكيز بدائية مختلفة وتحديد $t_{1/2}$ من أجل كل تركيز بدائي وعند درجة الحرارة ذاتهـــا، ثم نرسم $\log t_{1/2}$ بدلالـــة $\log [A]_o$ فينتج مستقيم ميلـــــه $m = -(n-1)$ وتقاطعه $i = \log[(2^{n-1}-1)/k(n-1)]$، ومن الميل نحسب مرتبة التفاعل n وعندئذٍ يمكن بسهولة حساب k من التقاطع بعد تبديل n بقيمتها.

يمكن تطبيق العلاقـة (2-109) من أجـل تركيزين بـدائيين مختلفين وتحـديـد $t_{1/2}$ من أجل كل تركيز، ويكون عندها:

$$\log (t_{1/2})_1 = Co - (n-1) \log [A]_{o,1}$$
$$\log (t_{1/2})_2 = Co - (n-1) \log [A]_{o,2}$$

وبطرح العلاقتين السابقتين والترتيب تنتج العلاقة التالية:

$$n = \frac{\log(t_{1/2})_1 - \log(t_{1/2})_2}{\log[A]_{o,2} - \log[A]_{o,1}} + 1 \qquad (110\text{-}2)$$

بعد الحصـــول على مرتبة التفاعل من هذه العلاقة نُعوّضـــها في العلاقة (2-109) أو في علاقة زمن نصف التفاعل وفق المرتبة فنحصل على قيمة ثابت السرعة.

يمكن أيضـــــاً معرفــة المرتبــة بســـهولــة من منحني تغيّر التركيز بــدلالــة الزمن، أي من بيــانــات تجربــة واحــدة فقط، واعتبــار أزمنــة مختلفــة من المنحني كــأزمنــة بــدائيــة والتركيز الموافق هو التركيز البدائي، ونحدّد في كل حالة من المنحني زمن نصـــف التفاعل الموافق، وعندها يمكن معرفة مرتبة التفاعل بسهولة.

مثال: حُصل من أجل التفاعل الغازي عند الدرجة $300\ ^oC$:

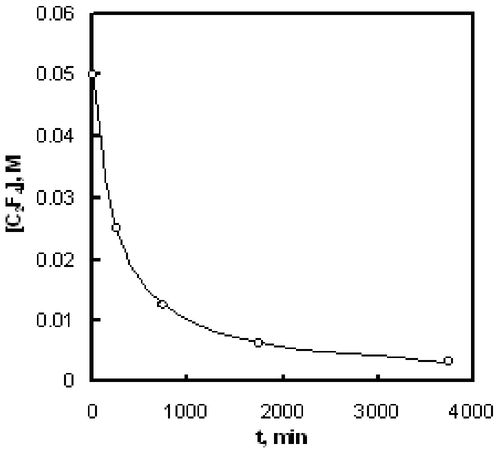
$$2C_2F_4 \rightarrow cyclo\text{-}C_4F_8$$

على البيانات التالية:

t, min	0	250	750	1750	3750
$[C_2F_4]$, M	0.05	0.025	0.0125	0.00625	0.00312

أوجد مرتبة التفاعل وثابت سرعته عند الدرجة $300\ ^oC$.

الحل: نلاحظ من المعطيات أنّ كل تركيز يكون نصـف التركيز الذي قبله، ومن ثم فإنّ الفروقات الزمنية من نقطة معطاة إلى التي تليها ما هي إلا حياة النصـــف للتفاعل باتخاذ النقطة كحالة بدائية، الشـــكل (2−18).



الشكل (2−18) يبيّن رسم تغيّر تركيز C_2F_4 مع الزمن.

نـلاحـظ مـثـلاً عـنـد الـزمـن 250 min يصـــبـح الـتـركـيـز نصـــف الـتـركـيـز الأولـي 0.05 M ومـن ثـم فـإنّ الـزمـن 250 min هـو حيــاة النصـــف بــالنســبــة للـتركيز الأولـي 0.05 M، وهكذا يكون من أجل بقية النقاط، كما في الجدول التالي:

$t_{1/2}$, min	250	500	1000	2000
$[C_2F_4]_o$, M	0.050	0.025	0.0125	0.00625
$\log t_{1/2}$	2.398	2.699	3.000	3.301
$\log [C_2F_4]_o$	–1.301	–1.602	–1.903	–2.204

نجد أنّ قيّم حياة النصـف تتضـاعف كل مرة عندما يتناقص التركيز الابتدائي إلى نصـف التركيز الســابق، يدل هذا على أنّ زمن حياة النصــف يتناســب عكســاً مع التركيز البدائي وبالتالي التفاعل من الـمـرتـبـة الـثـانـيـة. يُـمـكـن الـتـحـقـق مـن ذلـك وحســـاب ثـابـت الســـرعـة أيضـــاً من رســـم $\log t_{1/2}$ بـدلالـة $\log [C_2F_4]_o$، لـذلـك تحســـب قيمهـا كمـا في

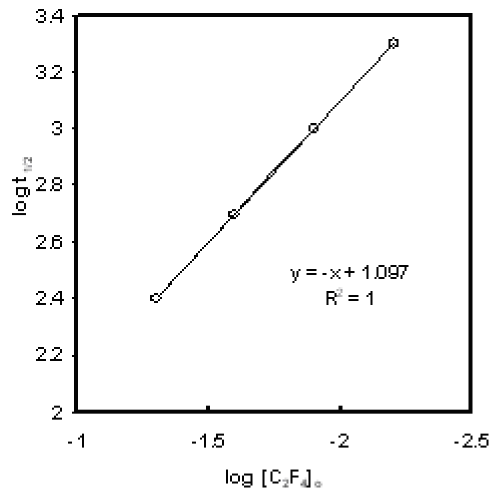
الجدول السابق، الشكل (2−19)، نجد أنّ m = −1 وبالتالي تكون مرتبة التفاعل هي n = 1− m = 2، ومن التقاطع يحسب ثابت السرعة كما يلي:

$$i = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} = 1.097$$

وحيث إنّ n = 2 فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى ما يلي:

$$i = 1.097 = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} = \log \frac{2^{2-1} - 1}{(2-1)k} = \log \frac{1}{k} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{k} = 10^{i} \Rightarrow k = 10^{-i} = 10^{-1.097} = 0.08 M^{-1}.\min^{-1} = 1.3x10^{-3} M^{-1}.s^{-1}$$



الشكل (2−19) يبيّن رسم $\log t_{1/2}$ بدلالة $\log [C_2F_4]_o$