

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

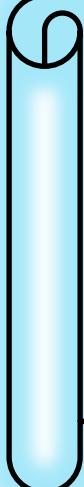
السنة : الرابعة



١

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الخامسة/نظري/د . مروة



{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960





تمارين وسائل محلولة

1- يتبع تفكك غاز أكسيد الأزوت عند الدرجة K 986 التالي:



حركيّة تفاعل من المرتبة الثانية بثابت سرعة $6.72 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ، فإذا علمت أن التفاعل تام وأن الغازات تسلك سلوكاً مثاليّاً، فأُوجِد ثابت السرعة بدلالة الفعالية.

الحل:

بما أن التفاعل من المرتبة الثانية فإن:

$$v = k_c [\text{N}_2\text{O}]^2 \quad (i)$$

وحيث إنّ المواد غازية ومثالية فإنّ $P = \gamma P = a$ ، ويكون أيضاً:

$$v = k_p P_{\text{N}_2\text{O}}^2 \quad (ii)$$

ومن معادلة الغاز المثالي يمكن أن نكتب ما يلي:

$$P_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}}}{V} RT = [\text{N}_2\text{O}]RT \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}] = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{RT}$$

وبالتبديل في العلاقة (i) نحصل على ما يلي:

$$v = k_c \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{RT} \right)^2 = \frac{k_c}{(RT)^2} P_{\text{N}_2\text{O}}^2 \quad (iii)$$

وبالمقارنة مع العلاقة (ii) نجد أن:

$$k_p = \frac{k_c}{(RT)^2} = \frac{6.72 \times 10^{-3}}{(0.082 \times 986)^2} = 1.028 \times 10^{-6} \text{ mol/l.atm}^2 \cdot \text{s}$$

2- وُجد أن التفاعل الغازي عند شروط معينة: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ يخضع لقانون السرعة التالي:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k[\text{H}_2]^x [\text{Br}_2]^y [\text{HBr}]^z$$

وعند درجة معينة وُجدت النتائج التالية:

التجربة	[H ₂], M	[Br ₂], M	[HBr], M	السرعة
1	0.1	0.1	2	v
2	0.1	0.4	2	8v
3	0.2	0.4	2	16v
4	0.1	0.2	3	1.88v

أوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية للتفاعل.

الحل:

$$\frac{1}{2} \frac{d(HBr)}{dt} = k[H_2]^x[Br_2]^y[HBr]^z \quad \text{من معادلة التفاعل يكون:}$$

$$v = 2k[H_2]^x[Br_2]^y[HBr]^z$$

نطبق هذه العلاقة على التجارب الأربع فنحصل على:

$$v = 2k[0.1]^x[0.1]^y[2]^z \quad \dots \dots (1)$$

$$8v = 2k[0.1]^x[0.4]^y[2]^z \quad \dots \dots (2)$$

$$16v = 2k[0.2]^x[0.4]^y[2]^z \quad \dots \dots (3)$$

$$1.88v = 2k[0.1]^x[0.2]^y[3]^z \quad \dots \dots (4)$$

من (1) و (2) ينبع لدينا:

$$\frac{8v}{v} = \frac{(0.1)^x(0.4)^y(2)^z}{(0.1)^x(0.1)^y(2)^z} = 8 \Rightarrow 4^y = 8 \Rightarrow y = \frac{3}{2}$$

من (3) و (2) ينبع لدينا:

$$\frac{16v}{8v} = \frac{(0.2)^x(0.4)^y(2)^z}{(0.1)^x(0.4)^y(2)^z} = 2 \Rightarrow 2^x = 2 \Rightarrow x = 1$$

من (4) و (1) ينبع لدينا:

$$\frac{1.88v}{v} = \frac{(0.1)^x(0.2)^y(3)^z}{(0.1)^x(0.1)^y(2)^z} = 1.88 \Rightarrow 2^y(1.5)^z = 1.88 \Rightarrow z = -1$$

وبالتالي تكون المرتبة الكلية هي:

$$n = x + y + z = 1 + 1.5 - 1 = 1.5$$

3- درس التفاعل الغازي التالي: 4A_(g) → B_(g) + 6C_(g) فوجدت النتائج التالية عند الدرجة T:

P, Torr	500	687.5	781.5
t, s	0	60	120

ويفرض أنه في بداية التفاعل لا يوجد إلا المادة A وأن P يعبر عن الضغط الكلي، فأوجد مرتبة التفاعل وثابت سرعته وحياة النصف.

الحل:

نلاحظ أن 4 مول من المادة المتفاعلة تعطي 7 مول من النواتج أي أن:

$$\frac{P_\infty}{P_o} = \frac{7}{4} = 1.75$$

و بما أن الضغط خاصة جمعية فإن:

$$\frac{P - P_\infty}{P_o - P_\infty} = \frac{[A]}{[A]_o} \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_o} = \frac{(P_\infty / P_o) - (P / P_o)}{(P_\infty / P_o) - 1} = \frac{1.75 - (P / P_o)}{0.75}$$

عندما $t = 60$ s يكون الضغط الكلي $P = 687.5$ Torr عندئذ يكون:

$$\left(\frac{[A]}{[A]_o} \right)_{60} = \frac{1.75 - 687.5/500}{0.75} = \frac{1.75 - 1.375}{0.75} = 0.5$$

أي أنه بعد مضي 60 s شُتُّهلك نصف المادة المتفاعلة أي أن $t_{60} = t_{1/2} = 60$ s.

عندما $t = 120$ s يكون الضغط الكلي $P = 781.5$ Torr وبالتعويض يكون:

$$\left(\frac{[A]}{[A]_o} \right)_{120} = \frac{1.75 - 781.5/500}{0.75} = \frac{1.75 - 1.563}{0.75} = 0.25$$

أي أنه بعد مضي 120 s شُتُّهلك ثلاثة أرباع المادة المتفاعلة أي أن $t_{3/4} = 120$ s، نلاحظ أن $t_{3/4} = 2t_{1/2}$ فالتفاعل من المرتبة الأولى.

ومن أجل التفاعل من المرتبة الأولى يكون: $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ ، أي:

$$k = 0.693/t_{1/2} = 0.693/60 = 0.0116 \text{ s}^{-1}$$

4- يتطلب تفاعل من المرتبة الأولى، عند درجة حرارة معينة، 10 min حتى يحدث بمقدار 20% فأوجد ثابت السرعة للتفاعل k_1 و $t_{1/2}$ ، وكم يتطلب من الزمن حتى يحدث التفاعل بمقدار 75% نحو التمام؟

الحل:

عندما يسير التفاعل مقدار 20% فإن تركيز المادة المتفاعلة يكون 80% بعد 10 min، وبما أن التفاعل من المرتبة الأولى فإن ثابت السرعة يحسب من الشكل التكاملى الذى يكتب بالشكل التالى:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{10} \ln \frac{100}{80} = 0.02231 \text{ min}^{-1}$$

و يكون زمن نصف التفاعل هو:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.6931}{0.02231} = 31.06 \text{ min}$$

وعندما يسير التفاعل بمقدار 75% يبقى من المادة المتفاعلة 25% ومن ثم يكون الزمن اللازم هو:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{0.02231} \ln \frac{100}{25} = 62.12 \text{ min}$$

5- درس تفاعل التبادل التالي: $2\text{HD} = \text{H}_2 + \text{D}_2$ عند درجات الحرارة العالية وعند استخدام مزاج متساوية التركيز من H_2 و D_2 فحصل على النتائج التالية:

T, K	1008	1008	946	946
P_o , Torr	4.0	8.0	4.5	8.0
$t_{1/2}$, s	196	135	1330	1038

فأوجد مرتبة التفاعل واحسب ثابت السرعة عند الدرجتين K 1008 و K 946 ثم احسب الطاقة الننشيطية للتفاعل وعامل التواتر A.

الحل:

تلحظ من المعطيات أنَّ تغيير التركيز البدائي يتراافق بتغيير في أزمنة نصف التفاعل وهذا يعني أنَّ التفاعل ليس من المرتبة الأولى، كذلك يلاحظ أنَّ مضاعفة التركيز البدائي لا يُقلل من زمن نصف التفاعل إلى النصف حيث ينخفض من 196 s عندما يكون الضغط البدائي 4.0 Torr إلى 135 s عندما يتضاعف الضغط البدائي وهذا يدل على أنَّ المرتبة محصورة بين المرتبة الأولى والمرتبة الثانية، أي كسرية، لذلك لمعرفة المرتبة الصحيحة نطبق العلاقة التالية:

$$n = \frac{\log(t_{1/2})_1 - \log(t_{1/2})_2}{\log(P_o)_2 - \log(P_o)_1} + 1 \quad (i)$$

عند الدرجتين K 1008 و K 946 فحصل على ما يلي:

$$n = \frac{\log 1330 - \log 1038}{\log 8 - \log 4.5} + 1 \approx 1.5$$

$$n = \frac{\log 196 - \log 135}{\log 8 - \log 4} + 1 \approx 1.5$$

أي أنَّ مرتبة التفاعل هي 1.5.

لحساب ثابت السرعة نأخذ العلاقة:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \frac{1}{P_o^{n-1}} \quad (ii)$$

وبإعادة الترتيب ووضع $n = 1.5$ وعزل k ينتج لدينا ما يلي:

$$k = \frac{0.8284}{t_{1/2}} \frac{1}{P_o^{1/2}} \quad (iii)$$

نحسب k_{1008} وذلك بتعويض قيم P_o و $t_{1/2}$ في العلاقة (iii) فينتج:

$$k = \frac{0.8284}{196} \frac{1}{4^{1/2}} = 2.112 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{0.8284}{135} \frac{1}{8^{1/2}} = 2.168 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{1008} = 2.14 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{ويكون المتوسط:}$$

وكذلك عند الدرجة K 946 فيكون:

$$k = \frac{0.8284}{1330} \frac{1}{4.5^{1/2}} = 2.935 \times 10^{-4} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{0.8284}{1038} \frac{1}{8^{1/2}} = 2.82 \times 10^{-4} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

ويكون المتوسط عند الدرجة K 946:

$$k_{946} = 2.785 \times 10^{-4} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

تحسب الطاقة التنشيطية من العلاقة التالية:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

وبالتبديل ينتج لدينا ما يلي:

$$E_a = \frac{(8.314 \times 10^{-3})(1008)(946)}{1008 - 946} \ln \frac{2.14 \times 10^{-3}}{2.785 \times 10^{-4}} = 260.75 \text{ kJ}$$

نوجد الثابت السابق للأس من علاقة أرينيوس حيث يكون:

$$A = k e^{E_a / RT} \quad (\text{iv})$$

وبالتعويض عند الدرجتين K 946 و 1008 نحصل على ما يلي:

$$A_{946} = 2.785 \times 10^{-4} e^{260750.8314 \times 946} = 6.963 \times 10^{10} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_{1008} = 2.14 \times 10^{-3} e^{260750.8314 \times 1008} = 6.963 \times 10^{10} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

لاحظ أنَّ قيمة A عند الدرجتين تكون متساوية.

6- درس التفاعل الغازي التالي: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ فوجد أنَّ السرعة البدائية

من أجل ضغوط بدائية مختلفة كانت على النحو التالي:

$v_0, \text{ Torr.h}^{-1}$	$P_0(\text{N}_2), \text{ Torr}$	$P_0(\text{H}_2), \text{ Torr}$	التجربة
0.01	1.0	100	1
0.04	1.0	200	2
0.08	0.5	400	3

والمطلوب: أ- أوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية للتفاعل

ب- احسب k عند الدرجة 450 °C.

ج- إذا كانت mol E_a = 188.28 kJ/mol، فاحسب k و A عند الدرجة 500 °C

الحل:

أ- بما أنَّ $v = k P_{\text{H}_2}^x P_{\text{N}_2}^y$ نعرض المعطيات من الجدول في هذه العلاقة فنحصل على ما يلي:

$$0.01 = k(100)^x(1)^y \quad (1)$$

$$0.04 = k(200)^x(1)^y \quad (2)$$

$$0.08 = k(400)^x(0.5)^y \quad (3)$$

ويَنْتَجُ مِنَ الْعَلَاقَتَيْنِ (1) وَ(2) مَا يَلِي:

$$\frac{0.04}{0.01} = \frac{(200)^x (1)^y}{(100)^x (1)^y} = 4 \Rightarrow 4 = 2^x \Rightarrow x = 2$$

ويَنْتَجُ مِنَ الْعَلَاقَتَيْنِ (1) وَ(3) مَا يَلِي:

$$\frac{0.08}{0.01} = \frac{(400)^x (0.5)^y}{(100)^x (1)^y} = 8 \Rightarrow 8 = 4^x (0.5)^y \Rightarrow 8 = 4^2 (0.5)^y \Rightarrow y = 1$$

وَتَكُونُ الْمَرْتَبَةُ الْكُلِّيَّةُ:

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

أَيْ أَنَّ التَّفَاعُلَ مِنَ الْمَرْتَبَةِ الْثَالِثَةِ، وَيَكُونُ قَانُونُ السُّرْعَةِ مِنَ الشَّكْلِ:

$$v = k P_{H_2}^2 P_{N_2} \quad (4)$$

ب- لِإِيجَادِ قِيمَةِ ثَابِتِ السُّرْعَةِ ثُعُوضٍ فِي الْعَلَاقَةِ (4) الْقِيمَ الْمُعْطَى مِنَ الْجَدُولِ فَيَنْتَجُ لَدِينَا مَا يَلِي:

$$(k_3)_1 = \frac{0.01}{(100)^2 (1)} = 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1} \quad (5)$$

$$(k_3)_2 = \frac{0.04}{(200)^2 (1)} = 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1} \quad (6)$$

$$(k_3)_3 = \frac{0.08}{(400)^2 (0.5)} = 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1} \quad (7)$$

وَإِذَا عَدَدْنَا أَنَّ الْهِيْدِرُوجِينَ يُوجَدُ بِكَمِيَّاتٍ زَائِدَةٍ فَإِنَّ ثَابِتَ السُّرْعَةِ الظَّاهِرِيَّةِ تَكُونُ كَمَا يَلِي:

$$(k_{app})_1 = k_3 P_{H_2}^2 = 10^{-6} (100)^2 = 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$$

$$(k_{app})_2 = k_3 P_{H_2}^2 = 10^{-6} (200)^2 = 4 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$$

$$(k_{app})_3 = k_3 P_{H_2}^2 = 10^{-6} (400)^2 = 16 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$$

لَاحِظُ أَنَّ ثَابِتَ السُّرْعَةِ الظَّاهِرِيَّ غَيْرَ ثَابِتٍ وَإِنَّمَا يَعْتَمِدُ عَلَى ضَغْطِ الْهِيْدِرُوجِينِ.

ج- لِحَسَابِ ثَابِتِ السُّرْعَةِ عَنْ الدَّرْجَةِ 500 °C نَطْبِقُ عَلَاقَةَ أَرِينِيُوسَ بِالشَّكْلِ التَّالِيِّ:

$$k_2 = k_1 \exp \left[\frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \right]$$

وَبِالْتَّعْوِيْضِ يَنْتَجُ لَدِينَا:

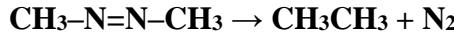
$$k_2 = 10^{-6} \exp \left[\frac{188280(773 - 723)}{8.314 \times 773 \times 723} \right] = 7.585 \times 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$$

وَلِحَسَابِ عَامِلِ التَّوَافِرِ نَكْتُبُ مِنَ عَلَاقَةِ أَرِينِيُوسِ مَا يَلِي:

$$A = k e^{E_a / RT}$$

$$A_{773} = 7.585 \times 10^{-6} e^{188280 / 8.314 \times 773} = 4.016 \times 10^7 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$$

7- دُرُسْ تَفَاعُلَ تَفَكُكِ آزُو مِيْتَانِ عَنْ الدَّرْجَةِ 600 K وَفِي حَجمِ ثَابِتٍ:



فَحُصُلَ عَلَى النَّتَائِجِ التَّالِيَّةِ:

$t, \text{ s}$	0	1000	2000	3000	4000
$P_{CH_3N_2CH_3}, \text{Torr}$	0.0830	0.0572	0.0399	0.0278	0.0194

أثبت أن التفاعل حركياً من المرتبة الأولى، ثم أوجد ثابت السرعة k_1 حسابياً وبيانياً، ثم احسب $t_{7/8}$ و $t_{1/2}$.

الحل:

لإثبات أن التفاعل من المرتبة الأولى نطبق العلاقة الحركية للمرتبة الأولى:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P}$$

أي يجب حساب $\ln P_0/P$ ونرسمها بدلالة الزمن فإذا نتج خط مستقيم يمر من المبدأ فالتفاعل يكون من المرتبة الأولى وميل الخط المستقيم يساوي قيمة ثابت السرعة. أو نحسب k من العلاقة السابقة عند كل الأزمنة ويجب أن يكون هناك ثبات في قيمة k ونأخذ المتوسط. لذلك نحسب $\ln P_0/P$ ونرتيب النتائج في الجدول التالي:

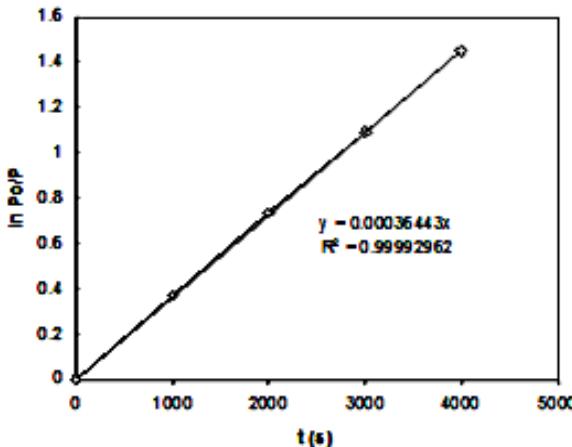
$t, \text{ s}$	0	1000	2000	3000	4000
$P_{CH_3N_2CH_3}, \text{Torr}$	0.0830	0.0572	0.0399	0.0278	0.0194
$\ln P_0/P$		0.3723	0.7325	1.0938	1.45357
$k \times 10^4, \text{ s}^{-1}$		3.7229	3.6623	3.6460	3.6339

نلاحظ من السطر الأخير أن هناك ثبات في قيمة k فالتفاعل من المرتبة الأولى ويكون المتوسط الحسابي هو:

$$k_{\text{av}} = 3.6663 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

أما بيانياً فرسم $\ln P_0/P$ بدلالة الزمن، فينتج خط مستقيم، كما في الشكل (1)، وتكون معادلة الخط: $y = 0.00036443x$ ومعامل ارتباط $R^2 = 0.9999$ ، وتكون قيمة ثابت السرعة هي:

$$k = 3.6443 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$



الشكل (1) يبين رسم $\ln P_0/P$ بدلالة الزمن للتفاعل المدروس.

نلاحظ أن هناك تطابقاً جيداً بين القيمة البيانية والقيمة الحسابية. ويكون زمن نصف التفاعل:

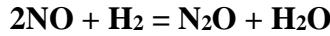
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.6931}{3.6443 \times 10^{-4}} = 1901.87 \text{ s}$$

وتكون $t_{3/4}$ و $t_{7/8}$ هي:

$$t_{3/4} = 2t_{1/2} = 2 \times 1901.87 = 3803.75 \text{ s}$$

$$t_{7/8} = 3t_{1/2} = 3 \times 1901.87 = 5705.62 \text{ s}$$

8- درس التفاعل التالي:



عند حجم ثابت والدرجة 820°C وغيت السرعات الأولية من أجل تراكيز أولية مختلفة فحصل على النتائج التالية:

التجربة	$P_{\text{o,NO}}$ (Torr)	$P_{\text{o,H}_2}$ (Torr)	v_{o} (Torr/s)
1	600	10	0.36
2	600	20	0.72
3	300	10	0.09

فإذا كان قانون السرعة من الشكل التالي:

$$v = k[\text{NO}]^x[\text{H}_2]^y$$

فأوجد كل من x و y و k (المرتبة الكلية للتفاعل) و k .

الحل:

بما أن قانون السرعة هو:

$$v = k[\text{NO}]^x[\text{H}_2]^y$$

فإننا نطبقها على المعطيات:

$$v_1 = k[600]^x[10]^y = 0.36 \quad (i)$$

$$v_2 = k[600]^x[20]^y = 0.72 \quad (ii)$$

$$v_3 = k[300]^x[10]^y = 0.09 \quad (iii)$$

نجد من العلاقتين (i) و (ii) أن:

$$\frac{0.72}{0.36} = \frac{k(600)^x(20)^y}{k(600)^x(10)^y} = 2^y = 2 \Rightarrow y = 1$$

أي أن المرتبة الجزئية بالنسبة لليهيدروجين تساوي الواحدة.

ونجد من العلاقتين (i) و (iii) أن:

$$\frac{0.36}{0.09} = \frac{k(600)^x(10)^y}{k(300)^x(10)^y} = 2^x = 4 \Rightarrow x = 2$$

أي أن المرتبة الجزئية بالنسبة لغاز NO تكون الثانية، ومن ثم تكون المرتبة الكلية للتفاعل هي:

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

ويأخذ قانون السرعة الشكل التالي:

$$v = k[NO]^2[H_2]$$

تحسب قيمة ثابت السرعة من إحدى العلاقات (i) أو (ii) أو (iii) حيث يكون:

$$k = \frac{0.36}{(600)^2(10)} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

9- يتفك 3- ميتييل سايكلو بوتانون حرارياً وفق تفاعل من المرتبة الأولى، وحصل عند درجات حرارة مختلفة على النتائج التالية:

T, K	552.24	561.81	570.41	579.35	589.05	596.96	606.14
$k \times 10^4, \text{ s}^{-1}$	0.4259	0.8936	1.707	3.207	6.459	11.201	20.83

- والمطلوب: أ- احسب عوامل أرينيوس A_e و E_a
 ب- احسب k عند الدرجة K 600 ثم أوجد الزمن حتى يتفاعل 80% من المادة المتفاعلة عند الدرجة K 600

الحل:

أ- تعطى علاقة أرينيوس بالشكل:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

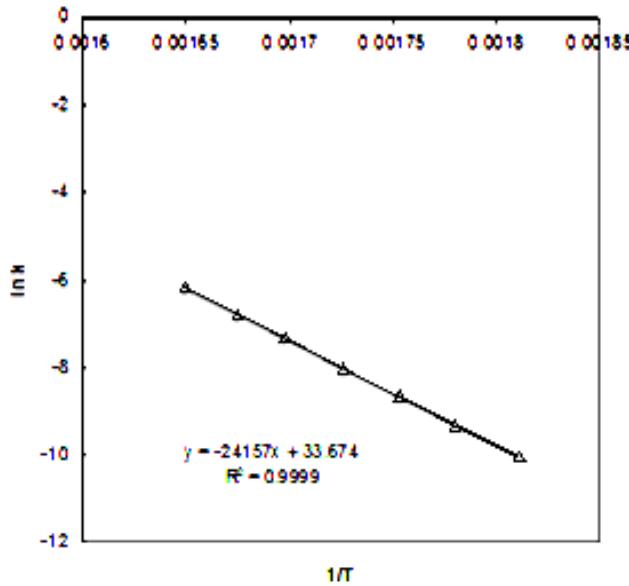
وبأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على ما يلي:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (i)$$

يتضح من هذه العلاقة أن رسم $\ln k$ بدلالة $1/T$ سيعطي خطًا مستقيماً ميله يساوي $-E_a/R$ وتقاطعه يساوي $\ln A = i$ ، ومن الميل والتقاطع تحسب E_a و A ، لذلك نحسب $\ln k$ و $1/T$ ونرتب في الجدول التالي:

T, K	552.24	561.81	570.41	579.35	589.05	596.96	606.14
$10^4 \times k, \text{ s}^{-1}$	0.4259	0.8936	1.707	3.207	6.459	11.201	20.83
$1/T$	0.001811	0.001780	0.001753	0.001726	0.001698	0.001675	0.001650
$\ln k$	-10.0639	-9.3228	-8.6756	-8.0450	-7.3449	-6.7864	-6.17395

نرسم $\ln k$ بدلالة $1/T$ فنحصل على الخط المستقيم، كما في الشكل (2).



الشكل (2) تطبيق علاقة أرينيوس (i).

نلاحظ من معادلة الخط المستقيم أنّ:

$$m = -24157 = -E_a / R \Rightarrow E_a = -mR = 24157 \times 8.314 = 200841.3 \text{ J}$$

$$i = \ln A = 33.674 \Rightarrow A = e^i = e^{33.674} = 4.211 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

ب- تحسب قيمة ثابت السرعة عند الدرجة K 600 من علاقة أرينيوس التالية:

$$k_{600} = k_{58905} e^{E_a \Delta T / RT_1 T_2}$$

$$k_{600} = 6.459 \times 10^{-4} e^{2008413 \times 10.95 / 8.314 \times 600 \times 58905} = 13.6523 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

أو من تطبيق علاقة أرينيوس العامة:

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

$$k_{600} = 4.211 \times 10^{14} e^{-2008413 / 8.314 \times 600} = 13.771 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

ويكون الزمن اللازم حتى يتفاعل 80% من المادة المتفاعلة هو:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[A]_o}{[A]} = \frac{10^4}{13.771} \ln \frac{100}{80} = 162.04 \text{ s}$$

10- درس تفاعل تفكك الإيتانال في المجال 700-1000 K



فحصل على النتائج التالية:

T, K	700	730	760	790	810	840	910	1000
k, M ⁻¹ s ⁻¹	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

احسب عوامل أرينيوس E_a و A ، ثم احسب ثابت السرعة عند الدرجة K 870.

الحل:

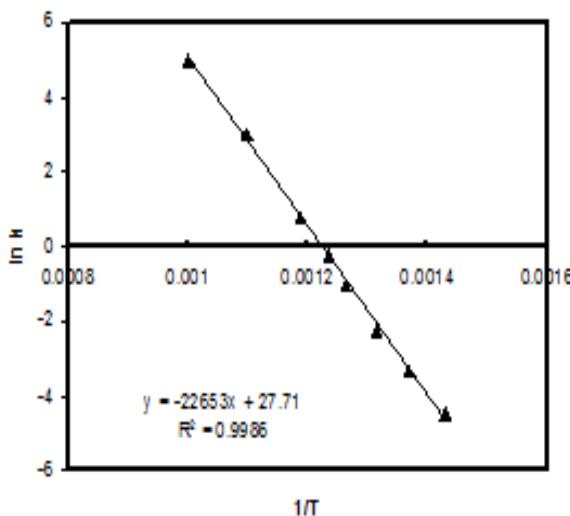
لحساب عوامل أرينيوس E_a و A و k نحسب $\ln k$ و ذلك من تطبيق علاقة أرينيوس التالية:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

ونرتب النتائج في الجدول التالي:

T (K)	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	1/T	ln k
710	0.011	0.00142857	-4.50986
730	0.035	0.00136986	-3.35241
760	0.105	0.00131579	-2.253795
790	0.343	0.00126582	-1.070025
810	0.789	0.00123457	-0.23699
840	2.170	0.00119048	0.774727
910	20.000	0.00109890	2.945732
1000	145.000	0.00100000	4.976733

نرسم $\ln k$ بدلالة $1/T$ فنحصل على الشكل (4) التالي:



الشكل (4) يوضح كيفية حساب عوامل أرينيوس.

نلاحظ من الرسم أن العلاقة خطية تماماً وبمعامل ارتباط $R^2 = 0.9986$ وأن $m = -22653$ و $i = 27.71$ ، ومن ثم يكون:

$$m = -22653 = -E_a / R \Rightarrow E_a = -mR = 22653 \times 8.314 = 188337.04 J$$

$$i = \ln A = 27.71 \Rightarrow A = e^i = e^{27.71} = 1.0822 \times 10^{12} M^{-1} s^{-1}$$

تحسب قيمة ثابت السرعة عند الدرجة K 870 من علاقه أرينيوس التالية:

$$k_{870} = k_{840} e^{E_a \Delta T / RT_1 T_2}$$

$$k_{870} = 2.17 e^{18833704 \times 30 / 8.314 \times 840 \times 870} = 5.4995 M^{-1} s^{-1}$$

انتهت المحاضرة الخامسة

د: مروة رباح