Reaction of the Third order: تفاعلات المرتبة الثالثة (4.5.3)

يقال أن التفاعل الثلاثي الجزيئة من المرتبة الثالثة عند اعتماد سرعة التفاعل على ثلاثة حدود تركيز متغيرة . لنأخذ الصيغة الأكثر عمومية للتفاعل الثلاثي الجزيئة الذي فيه تتفاعل ثلاث جزيئات مختلفة مثل :-

$$A + B + C \longrightarrow \text{Products}$$

تعطى سرعة التفاعل عند كل فترة على النحو الآتي :-

$$- d C_A /dt = - d C_B /dt = - d C_C /dt$$
$$= k_3 C_A C_B C_C$$

وهنا تنشأ ثلاث حالات:

أولا": تراكيز المواد المتفاعلة متساوية

إذا كانت a, b, c التراكيز الابتدائية للمواد A, B, C على التوالي و x هو النقص في تركيز كل منها عند أي زمن t عندئذ تختزل معادلة سرعة التفاعل إلى الصيغة

$$dx /dt = k_3(a – x) (b – x) (c – x) \qquad (20.3)$$

للحالة الخاصة عند كون $a = b= c$ وهي الحالة التي يكون حدوث النواتج فيها من مادة متفاعلة واحدة (جميع الجزيئات المتفاعلة الثلاث هي نفسها) بمعنى آخر.

$$3A \longrightarrow \text{Products}$$

تصبح معادلة السرعة

$$dx / dt = k_3 (a – x)^3 \qquad (21.3)$$

بفصل المتغيرات والتكامل بين الحدود $x = 0$ عند $t = 0$ و $x = x$ عند $t = t$ (عند أي زمن t) .

$$\int_0^t k_3 t = \int_0^x dx / (a – x)^3$$

$$k_3 [t]_0^t = \left[\frac{1}{2 (a – x)^2} \right]_0^x$$

أو

$$k_3t = \frac{1}{2(a – x)^2} - \frac{1}{2a^2}$$

ويمكن كتابة ذلك أيضا" على الوجه الأتي:-

$$k_3 = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right) \qquad (22.3)$$

المعادلة (22.3) يمكن أن تكتب بالصيغة الآتية

$$\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = k_3 t$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \frac{1}{2a^2}$$

والمعادلة أعلاه هي معادلة خط مستقيم ميله k_3 والجزء المقطوع مع محور الصادات هو ($1/2a^2$) عند رسم قيم t على محور السينات و[$1/2(a-x)^2$] على محور الصادات. ورسم المعادلة $x(2a-x)/2a^2(a-x)^2 = k_3 t$ بتمثيل الزمن t على محور السينات و $x(2a-x)/2a^2(a-x)^2$ على محور الصادات فتعطي خطا" مستقيما" يمر بنقطة الأصل يساوي (k_3).

فإذا قيس التركيز بوحدات (mol / L) والزمن بالثواني فان وحدات ثابت السرعة لتفاعل من المرتبة الثالثة تكون كما يلي:

$$(\text{concentration})^{-2}\ (\text{time})^{-1} = (\text{mol.L}^{-1})^{-2}\ (\text{s})^{-1} = L^2\ \text{mol}^{-2}\ S^{-1}$$

من المعادلة (22.3) وذلك بالتعويض عن ($x = a/2$) عندما ($t = t_{½}$) تعطى فترة عمر النصف بالمعادلة الآتية :-

$$t_{½} = 3/2k_3 a^2 \qquad (23.3)$$

أو

$$t_{½}\, a^2 = 3/2k_3$$

ويلاحظ هنا أن عمر النصف يعتمد على ثابت السرعة k_3 وعلى مربع التركيز الابتدائي . والتي هي على وفاق تام مع التعريف العام لفترة عمر النصف .ولإثبات ذلك

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = k_3 t$$

$$t = \frac{1}{k_3}\left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}\right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_3}\left(\frac{1}{2\,(a - a/2)^2} - \frac{1}{2\,a^2}\right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_3}\left(\frac{1}{2\,(a/2)^2} - \frac{1}{2\,a^2}\right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_3}\left(\frac{1}{2\,(a^2/4)} - \frac{1}{2\,a^2}\right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_3}\left(\frac{4}{2\,a^2} - \frac{1}{2\,a^2}\right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_3}\left(\frac{3}{2\,a^2}\right)$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2\,k_3\,a^2}$$

أيضا بنفس الطرق التي تم التطرق إليها لتفاعلات المرتبة الأولى والثانية وهي طريقة التكامل وطريقة الرسم البياني وطريقة العمر الجزيئي يمكن تحديد قيمة ثابت السرعة k_3 .

ثانيا": الحالة $a \neq b = c$

$$dx / dt = k\,(a - x)\,(b - x)^2$$

$$k\int_0^t dt = \int_0^x dx / (a - x)\,(b - x)^2$$

$$k\,t = \frac{1}{(2b - x)}\left(\frac{(2\,b - a)\,2x}{a\,(\,a - x\,)} + \ln\frac{b(a - 2x\,)}{a\,(\,b - x\,)}\right) \qquad (24.3)$$

هناك أمثلة قليلة جدا لهذا النوع من التفاعلات في الطور الغازي لصعوبة اصطدام ثلاث جزيئات في نفس الوقت وكل مثال يشمل جزيئتين من اوكسيد النتريك مع جزيئه أخرى من بعض الغازات مثل الأوكسجين والكلور والبروم والهيدروجين واليوتيريوم كما يلي :

$$2NO + x_2 \longrightarrow 2NOx$$

حيث $x = H_2, O_2, Br_2, CI_2$

ويكون قانون سرعة التفاعل في كل حالة كما يلي :

$$-\tfrac{1}{2}\, d[\,NO\,]/dt = -\, d[\,x_2\,]/dt$$

ومعادلة السرعة لهذا النوع من التفاعلات هي

$$dx/dt = k_3\,(\,a - 2x\,)^2\,(\,b - x\,)$$

إذ إن b, a تراكيز x وNO الابتدائية على التوالي وx النقص في التركيز لكل منهما عند أي زمن t .
بتكامل هذه المعادلة عند الحدود التي عندما $x = 0$, $t = 0$ وعند $t = t$, $x = x$ نحصل على النتائج الآتية:-

$$k_3 t = \frac{1}{(2\,b - a)^2}\left(\frac{2x\,(2b - a)}{a\,(a - 2x\,)} + \ln\frac{b\,(\,a - 2x)}{a\,(\,b - x)}\right) \qquad (\ 25.3)$$

وبالإمكان إيجاد قيمة الثابت k بيانيا كما سبق وكذلك حسابيا"
إذ إن العلاقة (24.3) علاقة خط مستقيم وبرسمها بيانيا " بتمثيل الزمن (t) على محور السينات و المقدار في يمين المعادلة على محور الصادات نحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل وميله يساوي (k) .

ثالثا": الحالة $a \neq b \neq c$

$$dx/dt = k\,(a - x\,)\,(\,b - x\,)\,(c - x\,)$$

$$k\int_0^t dt = \int_0^x dx/(a - x\,)\,(\,b - x\,)\,(c - x\,)$$

$$kt = \frac{1}{(c-b)(a-c)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{c-x} \qquad (26.3)$$

بعض الأمثلة لتفاعل المرتبة الثالثة في المحاليل (الطور السائل) مثل اكسدة كبريتات الحديدوز في الماء وتفاعل ايونات اليود مع ايونات الحديديك في المحلول المائي والتفاعل بين كلوريد البنزويل والكحول في محلول الايثر وتفاعل كلوريد ثلاثي فينيل المثيل (تراتيل) مع الميثانول في البنزين والتفاعل بين كلوريد الحديديك وكلوريد القصديروز في وسط مائي :

مسألة (20.3): تمت متابعة اختزال كلوريد الحديديك بوساطة كلوريد القصديروز بأخذ كميات متكافئة (التركيز = 0.0625) من المواد المتفاعلة في دورق محفوظ في الثرموستات ،وتم سحب كميات من وقت إلى آخر في أزمنة معينة وتم إمرارها في كلوريد الزئبقيك لإزالة الزيادة من كلوريد القصديروز ومن ثم تعيين ايون الحديدوز بالتسحيح مقابل محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي وتم الحصول على النتائج التالية:-

time (min)	1	3	7	40
x	0.01434	0.02664	0.03612	0.05058

بين أن التفاعل من المرتبة الثالثة.ثم احسب عمر نصف التفاعل

الحل : يكتب التفاعل على الوجه الآتي :-

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

بما أن المواد المتفاعلة متكافئة المقادير نطبق المعادلة (22.3) .

$$k_3 = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right)$$

لهذا التفاعل a = 0.0625

نحسب قيمة k_3 كما هو مبين أدناه:-

Time	x	a – x	$\frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right)$	
1	0.01434	0.04816	$1/2 \times 1.\ [1/(0.04816)^2 - 1/(0.0625)^2]$	= 87
3	0.02664	0.03586	$1/2 \times 3.\ [1/(0.03586)^2 - 1/(0.0625)^2]$	= 87
7	0.03612	0.02638	$1/2 \times 7.\ [1/(0.02638)^2 - 1/(0.0625)^2]$	= 84
40	0.05058	0.01192	$1/2 \times 40.\ [1/(0.01192)^2 - 1/(0.0625)^2]$	= 85

ثبوت قيمة k_3 لحد ما تبين أن التفاعل من المرتبة الثالثة.
لحساب عمر النصف للتفاعل نستخدم العلاقة :

$$t_{1/2} = 3/2\ k\ a^2 = 3/2 \times 86.13 \times (0.0625)^2 = 4.46\ \text{min}$$

تفاعلات لمراتب أخرى Reactions of other orders

التفاعلات من المرتبة n ،حيث n أي رقم موجب أو سالب باستثناء 1+. قانون السرعة يساوي عندئذ

$$\nu = k\,[A]^n$$

الذي يمكن أن يتكامل لإعطاء

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{\,n-1}}\right) = k\,t \qquad n \neq 1 \qquad (27.3)$$

نصف العمر ستكون

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)\,k\,[A]_0^{\,n-1}} \qquad (28.3)$$

على سبيل المثال ، التفكك الحراري للاستلديهايد من المرتبة (3/ 2) لانتهاء معظم التفاعل طبقا" للمعادلة (27.3) نحصل على خط مستقيم عند رسم $1/\sqrt{[A]}$ مقابل الزمن. عمر النصف سيعطى بالعلاقة الآتية

$$t_{1/2} = \frac{\sqrt{2} - 1}{\tfrac{1}{2}\,k[A]_0^{1/2}}$$