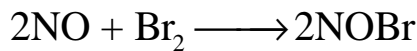
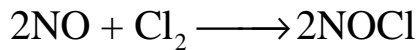
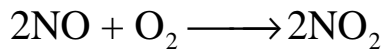
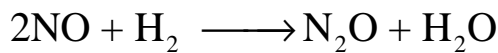
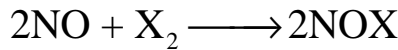


**الرتبة الثالثة (third order)****المعادلات التكاملية للتفاعلات ثلاثية الرتبة**

يعتبر هذا النوع من التفاعلات نادر الحدوث في الحالة الغازية لصعوبة اصطدام ثلاث جزيئات في نفس الوقت ويحدث بقلّة في حالة المحاليل (الطور السائل) مثل : أكسدة كبريتات الحديدوز في الماء، وتفاعل أيونات اليود مع أيونات الحديديك في المحلول المائي. ومن أمثلة الرتبة الثالثة في الطور الغازي تفاعلات أول أكسيد النيتروجين (أكسيد النيتريك) مع بعض الغازات مثل الأكسجين والكلور والبروم والهيدروجين في الطور الغازي المتجانس حيث يتفاعل جزيئان من أكسيد النيتريك مع جزيء آخر من أي من الغازات السابقة كما يلي :



حيث  $\text{X} = \text{H}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2, \text{O}_2$

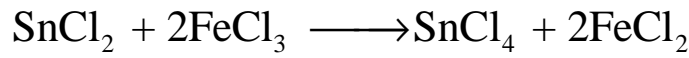
ويكون قانون سرعة التفاعل في كل حالة كما يلي :

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

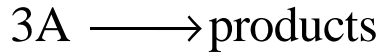
$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{X}_2]}{dt} = k [\text{NO}]^2 [\text{X}_2]$$

ومن الأمثلة أيضاً لتفاعل ثلاثي الرتبة التفاعل بين كلوريد الحديدك وكلوريد القصديروز في وسط مائي :



## أولاً : تراكيز المواد المتفاعلة متساوية

وتعد هذه أبسط الحالات. وهي الحالة التي يكون حدوث النواتج فيها من مادة متفاعلة واحدة كما في التفاعل



أو أكثر من مادة ([A], [B], [C]) لكن لها جميعاً نفس التركيز وهو (a) حيث : (a = b = c).

ويكون قانون سرعة التفاعل عبارة عن الصورة التفاضلية التالية :

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

وبتنظيم المعادلة  $\left( \frac{dx}{dt} = k(a - x)^3 \right)$  نحصل على :

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

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبمكاملة العلاقة  $\left( \frac{dx}{(a-x)^3} = k dt \right)$  بين  $(t = 0 \longrightarrow t_x)$

(بين  $(x = 0)$  عندما  $(t = 0)$  و  $(x = x)$  عندما  $(t = t)$  كما يلي :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = k \int_0^t dt$$

ونتيجة التكامل تكون :

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

وتكون قيمة الثابت  $(I)$  عند  $(x = 0, t = 0)$  :

$$I = \frac{1}{2a^2}$$

وبالتعويض عن  $(I)$  في العلاقة  $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} = kt + I \right)$  نحصل على :

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

وبترتيب العلاقة بدليل التراكيز نحصل على :

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

أو

$$\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt$$

والمعادلة  $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$  يمكن ، تؤول بعد توحيد المقامات

إلى :

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

$$\frac{\cancel{2} (a^2 - (a-x)^2)}{\cancel{2} a^2 \times 2(a-x)^2} = kt$$

$$\frac{a^2 - (a^2 - 2ax + x^2)}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

$$\frac{\cancel{a}^2 - \cancel{a}^2 + 2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

$$\frac{2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt$$

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

إن المعادلات :  $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$  ،  $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$  ،

تمثل المعادلات  $\left( \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$  ،  $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$

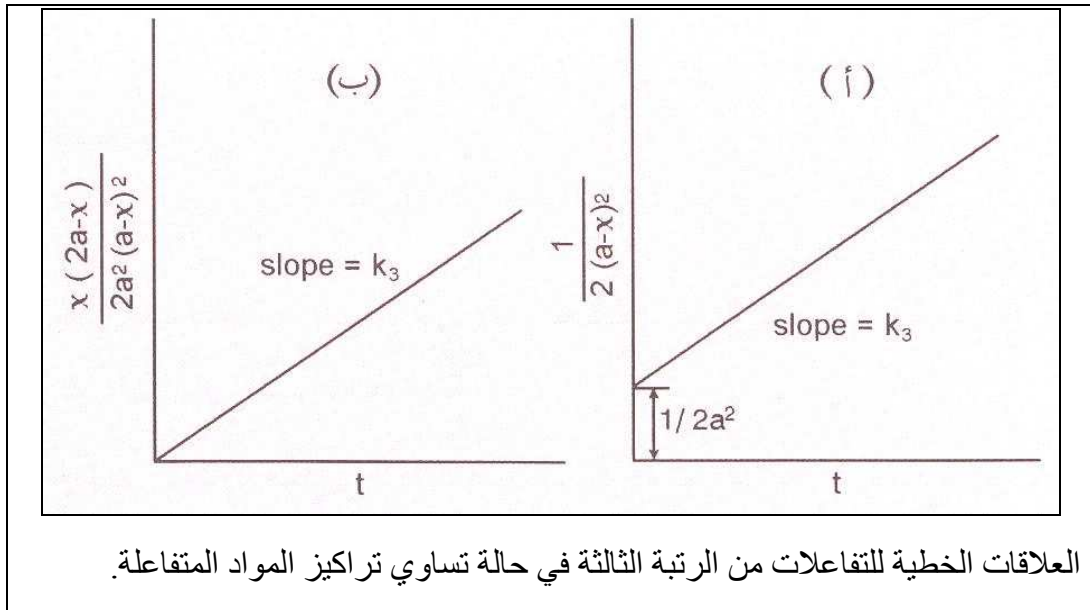
التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة، وهي تمثل صوراً مختلفة لمعادلة واحدة .

والمعادلة  $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$  هي معادلة خط مستقيم ميله  $k$

والجزء المقطوع من محور الصادات هو  $\left( \frac{1}{2a^2} \right)$ .

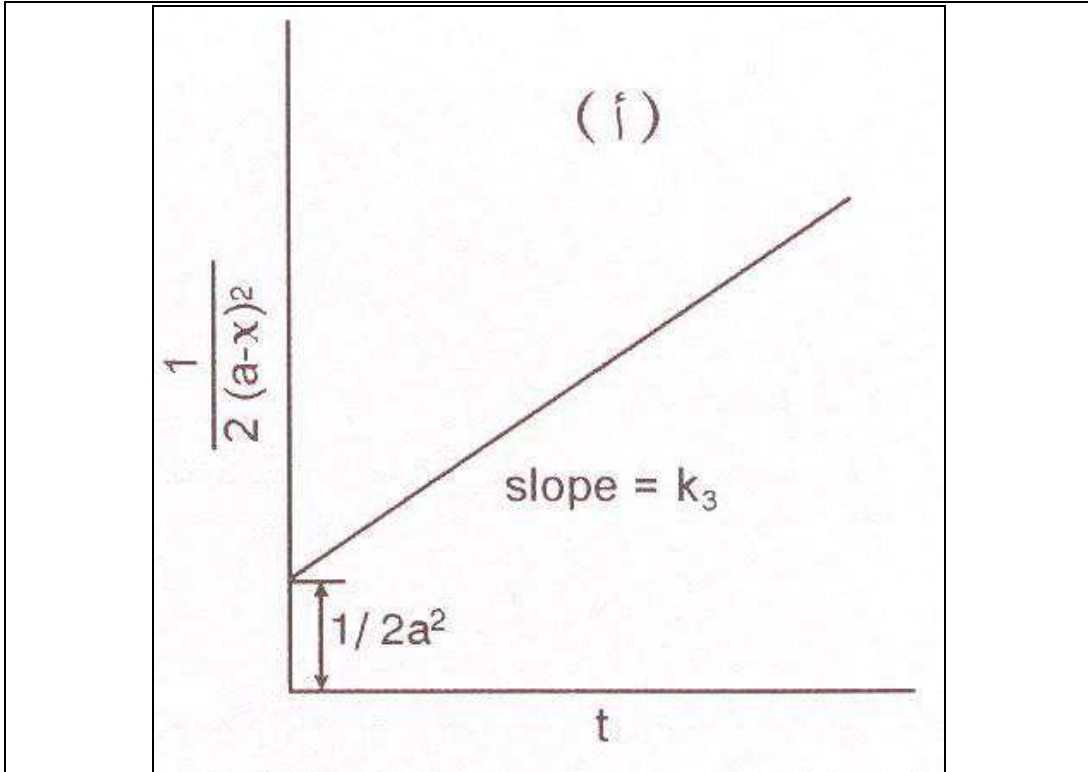
ويمكن الحصول على هذا الخط بتمثيل  $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} \right)$  على محور

الصادات و (t) على محور السينات.



## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



العلاقة الخطية لمعادلة  $\left(\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2}\right)$  لتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

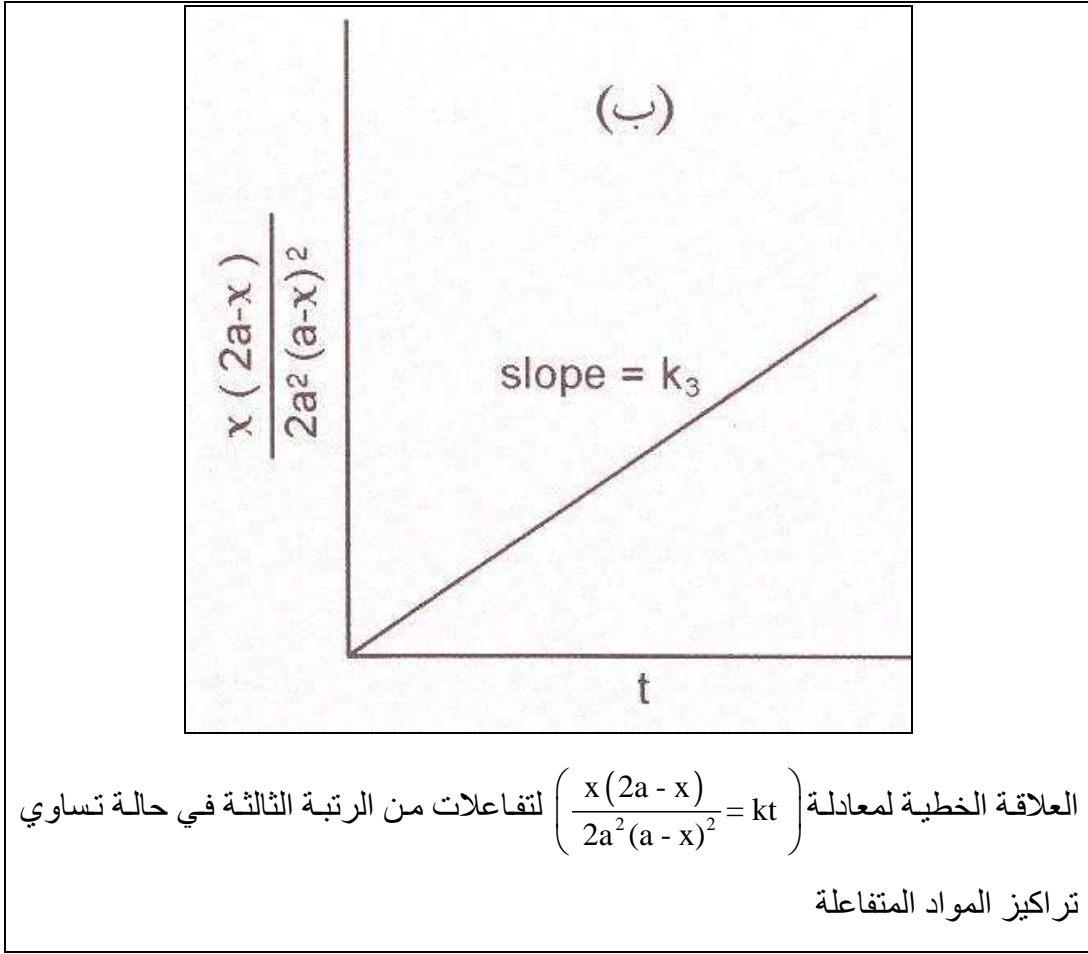
ورسم المعادلة  $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt\right)$  بتمثيل  $\left(\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}\right)$  على محور

الصادات والزمن (t) على محور السينات فتعطي خطاً مستقيماً يمر

بنقطة الأصل ميله يساوي (k) كما في الشكل :

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري



ويمكن حساب  $k$  وفقاً للعلاقة  $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$  كما يلي :

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

ونلاحظ من العلاقة  $\left( k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \right)$  أو العلاقة

أن وحدات الثابت  $k$  هي مربع مقلوب التركيز  $\left( k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right)$

مضروباً في مقلوب الزمن:  $(\text{concentration})^{-2} (\text{time})^{-1}$

**مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة****إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي**

فإذا قيس التركيز بوحدات  $(\text{mol dm}^{-3})$  والزمن بالثواني (s) فإن وحدات ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الثالثة تكون كما يلي :

$$(\text{concentration})^{-2} (\text{time})^{-1}$$

$$(\text{mol dm}^{-3})^{-2} (\text{s})^{-1} = (\text{dm}^3)^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1} = \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

وهذه أيضاً تختلف عن وحدات ثابت سرعة التفاعل في حالة التفاعلات من الرتبة الأولى والثانية.

### فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثالثة في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة

كما هي الحال في التفاعلات من الرتبة الثانية لا نستطيع استنتاج فترة نصف العمر (أو فترة عمر النصف) في حالة عدم تساوي تراكيز المواد المتفاعلة، ولكن يمكن استنتاجها في حالة تساوي التراكيز من المعادلة

$$\left( \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right) \text{ أو } \left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt \right)$$
 وذلك بالتعويض

$$\text{عن: } (x = a/2) \text{ عندما } (t = t_{1/2}) \text{ لنحصل على } \left( t_{1/2} = \frac{3}{2a^2k} \right)$$

### الإثبات :

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

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

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

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

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

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left( \frac{3}{2a^2} \right) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}$$

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

ويمكن حساب ثابت السرعة  $k$  لهذه الحالة إما بـ :

(١) التعويض عن القراءات التجريبية في العلاقة

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right) \text{ ، أو العلاقة } k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \text{ لنحصل على}$$

قيمة ثابتة تقريباً نأخذ متوسطها بعد ذلك والذي يعبر عن ثابت سرعة التفاعل.

(٢) برسم العلاقة  $\left( \frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2} \right)$  بيانياً وذلك بتمثيلعلى محور الصادات و  $\left( \frac{1}{2a^2} \right)$  على محور السيناتفنحصل على خط مستقيم ميله يمثل  $k$ ويمكن كذلك الحصول على قيمة  $k$  برسم العلاقة  $\left( \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \right)$ بيانياً وذلك بتمثيل  $\left( \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \right)$  على محور الصادات مقابل الزمن

(t) على محور السينات. فنحصل على خط مستقيم يمر من نقطة الأصل

وميله يساوي (k).

٣- من قياس فترة نصف العمر للتفاعل وذلك بالتعويض في المعادلة :

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

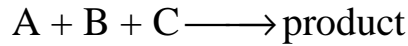
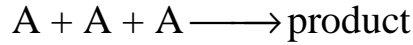
$$\Rightarrow k = \frac{3}{2t_{\frac{1}{2}}a^2}$$

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

**طريقة تكامل أخرى لتفاعلات الرتبة الثالثة ذات المتفاعلات  
المتساوية التركيز باستخدام تراكيز المتفاعلات**

بفرض تفاعل ثلاثة جزيئات من مادة واحدة أو ثلاثة جزيئات من ثلاثة مواد مختلفة ولكنها بنفس التركيز الابتدائي، ونمثلها بالمعادلات التالية :



فإن معدل التفاعل يكون :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k [A]^3$$

$$- \frac{d[A]}{[A]^3} = k dt$$

وبالتكامل ما بين  $(t = 0)$  و  $t$  :

$$- \frac{d[A]}{[A]^3} = k dt$$

$$- \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^3} = k \int_{t=0}^t dt$$

$$- \int_{A_0}^A [A]^{-3} d[A] = k \int_{t=0}^t dt$$

$$- \left[ \frac{1}{-2[A]^2} \right]_{[A]_0}^{[A]} = k [t]_0^t \Rightarrow \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] = k t$$

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

أو :

$$\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] = k t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t$$

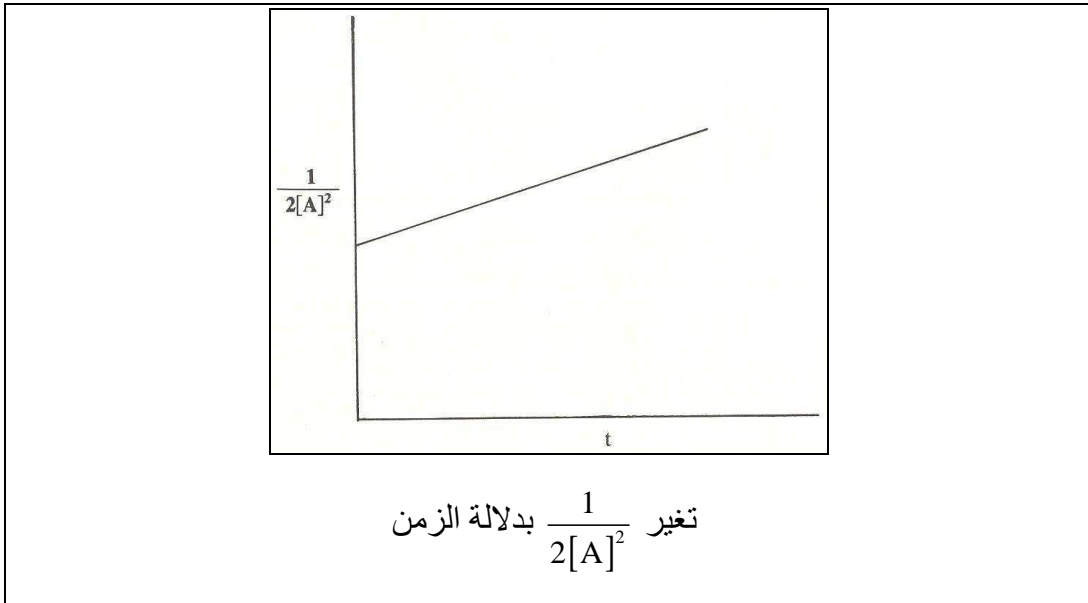
وبترتيب المعادلة  $\left( \frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t \right)$  لتأخذ معادلة خط مستقيم

كالتالي :

$$\frac{1}{2[A]^2} = k t + \frac{1}{2[A]_0^2}$$

وتمثيل المعادلة  $\left( \frac{1}{2[A]^2} = k t + \frac{1}{2[A]_0^2} \right)$  برسم  $\left( \frac{1}{2[A]^2} \right)$  بدلالة  $t$

يعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي  $(k)$  وتقاطعته  $\left( \frac{1}{2[A]_0^2} \right)$  كما في الشكل



**فترة نصف العمر Half-life period**

بالتعويض عن  $[A]$  بـ  $\left(\frac{[A]_0}{2}\right)$  في معادلة الرتبة الثالثة :

$$\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t$$

$$\frac{1}{2\left[\frac{[A]_0}{2}\right]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

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

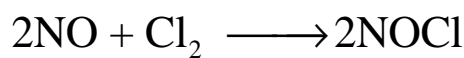
$$\frac{4}{2[A]_0^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{4-1}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{3}{2[A]_0^2} = k t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 k [A]_0^2}$$

**مثال (١)**

وجد عملياً أن التفاعل التالي :



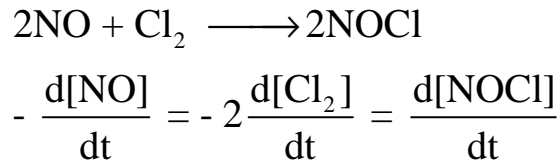
## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

يتبع معدل يتناسب مع  $[NO]^2[Cl]$ . كيف يمكن التعبير عن معدل اختفاء المواد الداخلة في التفاعل  $-\frac{d[NO]}{dt}$ ,  $-\frac{d[Cl_2]}{dt}$ ، أو بظهور الناتج  $\frac{d[NOCl]}{dt}$

## الحل

من المعادلة الموزونة :  $(2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl)$  يمكن أن نكتب الآتي :



وبما أن المعدل يتناسب مع  $[NO]^2[Cl]$  إذاً فالتفاعل من الرتبة الثالثة. ويمكن كتابة معادلة المعدل بإحدى الطرق التالية :

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k_{NO}[NO]^2[Cl_2]$$

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k_{Cl_2}[NO]^2[Cl_2]$$

$$+\frac{d[NOCl]}{dt} = k_{NOCl}[NO]^2[Cl_2]$$

حيث  $k_{NOCl}$ ,  $k_{Cl_2}$ ,  $k_{NO}$  هي ثوابت معدل التفاعل المقابلة للطرق المختلفة لكتابة معدل التفاعل. وترتبط ثوابت معدل التفاعل مع بعضها

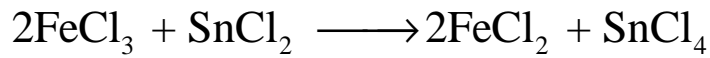
$$k_{NO} = 2k_{Cl_2} = k_{NOCl} \text{ : كالاتي}$$

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

## مثال (٢)

يتفاعل كلوريد الحديدك ( $\text{FeCl}_3$ ) مع كلوريد القصديروز ( $\text{SnCl}_2$ ) طبقاً للمعادلة الكيميائية التالية :



فإذا علمت أن تركيز كل منهما عند بداية التفاعل يساوي ( $0.0625 \text{ M}$ ) وكان تركيز كلوريد الحديدوز ( $\text{FeCl}_2$ ) يتغير مع الزمن كما يلي :

Time	0	1	3	7	11	40
$[\text{FeCl}_2] / \text{M}$	0	0.01434	0.02664	0.03612	0.04102	0.05058

(أ) أثبت أن التفاعل من الرتبة الثالثة.

(ب) احسب عمر نصف التفاعل (فترة نصف العمر).

## الحل

لكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثالثة نحسب قيم  $k$  عند أزمنة مختلفة بالتعويض في العلاقة :

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

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

وإذا اخترنا العلاقة  $k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$  مثلاً فإن قيم  $k$  يجب أن

تكون متساوية أو على الأقل متقاربة حتى نحكم على التفاعل أنه ثلاثي الرتبة.

بعمل الجدول اللازم:

a = 0.0625 M					
$\frac{1}{2a^2} = \frac{1}{2(0.0625)^2} = 128$					
Time/min.	1	3	7	11	40
[FeCl <sub>2</sub> ] / M = x	0.01434	0.02664	0.03612	0.04102	0.05058
(a - x)	0.04816	0.03586	0.02638	0.02148	0.01192
(a - x) <sup>2</sup>	2.319 × 10 <sup>-3</sup>	1.286 × 10 <sup>-3</sup>	6.959 × 10 <sup>-4</sup>	4.614 × 10 <sup>-4</sup>	1.421 × 10 <sup>-4</sup>
2(a - x) <sup>2</sup>	4.638 × 10 <sup>-3</sup>	2.572 × 10 <sup>-3</sup>	1.392 × 10 <sup>-3</sup>	9.228 × 10 <sup>-4</sup>	2.842 × 10 <sup>-4</sup>
$\frac{1}{2(a-x)^2}$	215.61	388.80	718.390	1083.66	3518.65
$\left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$	87.61	260.8	590.39	955.66	3390.65
$\left( \frac{1}{t} \right)$	1	0.333	0.143	0.091	0.025
$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$	87.61	86.85	84.43	86.96	84.80
متوسط ثابت سرعة التفاعل يساوي (k = 86.13 M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )					

(١٤٠)

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وحيث أن قيم ( $k$ ) تقريباً ثابتة فإن التفاعل من الرتبة الثالثة.ويمكن استخدام العلاقة الأخرى  $k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$  وهي نفسها لكنها

أقل في الحسابات كما يظهر من الجدول التالي :

$$a = 0.0625 \text{ M}$$

$$\frac{1}{a^2} = \frac{1}{(0.0625)^2} = 256$$

Time/min.	1	3	7	11	40
$[\text{FeCl}_2] / \text{M} = x$	0.01434	0.02664	0.03612	0.04102	0.05058
$(a - x)$	0.04816	0.03586	0.02638	0.02148	0.01192
$(a - x)^2$	$2.319 \times 10^{-3}$	$1.286 \times 10^{-3}$	$6.959 \times 10^{-4}$	$4.614 \times 10^{-4}$	$1.421 \times 10^{-4}$
$\frac{1}{(a - x)^2}$	431.22	777.6	1436.78	2167.32	7037.3
$\left( \frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$	175.22	521.6	1180.78	1911.32	6781.3
$\left( \frac{1}{2t} \right)$	0.5	0.1665	0.0715	0.0455	0.0125
$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$	87.61	86.85	84.43	86.96	84.8

متوسط ثابت سرعة التفاعل يساوي ( $k = 86.13 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )

(ب) لحساب عمر نصف التفاعل نستخدم العلاقة :

(١٤٠)

(١٤١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

---

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 k a^2}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 \times 86.13 \times (0.0625)^2}$$

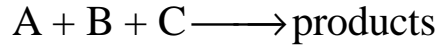
$$t_{\frac{1}{2}} = 4.46 \text{ min.}$$

(١٤١)

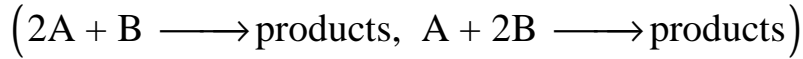
**الحالة الثانية**

**أ) عندما يكون تركيز المادة (A) مساو لتركيز المادة (B) ويختلف  
عن تركيز المادة (C) حيث  $a = b \neq c$**

وتمثله المعادلة التالية :



أو



وتكون الصورة التفاضلية لقانون سرعة التفاعل هي :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x)$$

$$\because a = b$$

$$\Rightarrow (a - x) = (b - x)$$

$$\Rightarrow (a - x)(b - x) = (a - x)^2$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x) = k(a - x)^2(c - x)$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(c - x)$$

$$: \left( \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(c - x) \right) \text{ بتنظيم المعادلة الأخيرة}$$

$$\therefore \frac{dx}{(a - x)^2(c - x)} = kdt$$

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبتكامل المعادلة التفاضلية  $\left( \frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = kdt \right)$  :

$$\frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = \int_0^t kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = k \int_0^t dt$$

وبمكاملة المعادلة  $\left( \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2(c-x)} = k \int_0^t dt \right)$  بطريقة تجزئة

الكسور نحصل على :

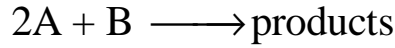
$$\frac{1}{(c-a)^2} \left[ \frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \left( \frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right) \right] = kt$$

والمعادلة  $\left( \frac{1}{(c-a)^2} \left[ \frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \left( \frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right) \right] = kt \right)$  تمثل المعادلات

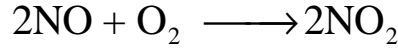
التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة تساوي تركيز مادتين من المواد المتفاعلة.

**ب) تفاعل بين جزيئين من نفس النوع وجزئي ثالث يختلف.**

الذي تمثله المعادلة الرمزية التالية :



وخير مثال على هذا النوع من التفاعلات هو تفاعل أكسيد النيتروجين والأكسجين لتكوين ثاني أكسيد النيتروجين :



وعلى الرغم من أن التفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثي الجزيئية إلا أن قانون سرعة التفاعل يختلف عما سبق، حيث أننا في هذه الحالة نجد أن انخفاض تركيز المادة (B) بمقدار (x) يرافقه انخفاض في تركيز المادة (A) بمقدار (2x)، الأمر الذي يجعلنا نكتب قانون سرعة التفاعل في هذه الحالة على الصورة التفاضلية التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - 2x)^2 (b - x)$$

بعد زمن (t) تكون تراكيز النواتج هي (x) والمتفاعلات A و B تراكيزها بعد ذلك الزمن تساوي (a - 2x) و (b - x) على التوالي.

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وبتنظيم المعادلة :  $\left( \frac{dx}{dt} = k(a - 2x)^2(b - x) \right)$  تصبح :

$$\frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = kdt$$

وبمكاملة المعادلة  $\left( \frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = kdt \right)$  بين  $(t = 0)$  عند  $(x = 0)$  و  $(x = x)$  عند  $(t = t)$  :

$$\frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = \int_0^t kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = k \int_0^t dt$$

وبمكاملة المعادلة  $\left( \int_0^x \frac{dx}{(a - 2x)^2(b - x)} = k \int_0^t dt \right)$  بطريقة تجزئة

الكسور نحصل على :

والتي تؤول الى :

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{1}{(2b - a)^2} \left[ \frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left( \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right] = kt$$

وبالإمكان إيجاد قيمة الثابت  $k$  بيانياً كما سبق وكذلك إيجاد قيمة  $k$  حسابياً.

حيث أن العلاقة  $\left( \frac{1}{(2b - a)^2} \left[ \frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left( \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right] = kt \right)$  هي

علاقة خط مستقيم وبرسمها بيانياً بتمثيل

على محور الصادات  $\left( \frac{1}{(2b - a)^2} \left[ \frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left( \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right] \right)$

والزمن  $(t)$  على محور السينات نحصل على خط مستقيم يمر من نقطة

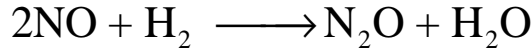
الأصل وميله يساوي  $(k)$ .

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

## مثال توضيحي :

التفاعل التالي من الرتبة الثالثة :



ويمكن حساب قيمة (k) من العلاقة :

$$kt = \frac{1}{(2b - a)^2} \left[ \frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left( \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right]$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t(2b - a)^2} \left[ \frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left( \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right]$$

وعند زمن مقداره (t) فإن (NO) يستهلك نصفه أي (x = a/2)

وبالتالي فإن المعادلة  $\left( k = \frac{1}{t(2b - a)^2} \left[ \frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left( \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right] \right)$ 

تؤول الى :

$$k = \frac{1}{t(2b - a)^2} \left[ \frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \left( \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right) \right]$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t(2b - a)^2} \left[ \frac{2b - a}{a} + \frac{2b}{4b - a} \right]$$

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

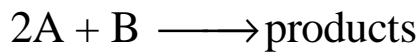
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

حيث يمكن قياس سرعة التفاعل ( $k$ ) من الضغوط الابتدائية المختلفة لأوكسيد النيتروجين ( $a = P_{NO}$ ) وللهيدروجين ( $b = P_{H_2}$ ) وعند الزمن ( $t$ ) لنصف تحلل ( $NO$ ) فإن النتائج مبينة في الجدول التالي ومن قيم ثابت السرعة نستدل على أن التفاعل من الرتبة الثالثة :

جدول سرعة التفاعل $2NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$ عند درجة حرارة (1099 K)			
$k$	$t$ sec	$P_{H_2}$	$P_{NO}$
$1.76 \times 10^{-9}$	270	$4.16 \times 10^4$	$1.45 \times 10^4$
$1.6 \times 10^{-9}$	204	$5.32 \times 10^4$	$2 \times 10^4$
-	89	$5.26 \times 10^4$	$4.72 \times 10^4$
-	227	$4.26 \times 10^4$	$1.89 \times 10^4$
-	264	$2.7 \times 10^4$	$2.38 \times 10^4$
-	92	$4.95 \times 10^4$	$4.87 \times 10^4$
-	100	$5.32 \times 10^4$	$3.95 \times 10^4$
-	152	$4.12 \times 10^4$	$3.05 \times 10^4$

ويمكن إجراء التكامل بصورة أخرى كالتالي :

المعادلة الرمزية :



## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

تأخذ المعادلة التفاضلية الشكل :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$$

وبتكامل هذه المعادلة نحصل على :

$$\left(\frac{2}{2[B]_0 - [A]_0}\right) \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right) + \frac{2}{(2[B]_0 - [A]_0)^2} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} = kt$$

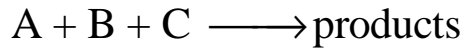
$$\Rightarrow \frac{1}{(2[B]_0 - [A]_0)} \left[ \frac{2(2[B]_0 - [A]_0)}{[A]_0 [A]} + \ln \left( \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} \right) \right] = kt$$

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

**ثالثاً : إذا كانت تراكيز المواد المتفاعلة مختلفة** **$a \neq b \neq c$  حيث  $[A] = a, [B] = b, [C] = c$** 

ويمكن أن تمثله المعادلة الرمزية التالية :



وتكون سرعة التفاعل بالنسبة لكل منها عند كل لحظة كما يلي :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k [A] [B] [C]$$

وإذا كانت (a)، (b) و (c) هي التراكيز الابتدائية للمواد (A)، (B) و (C) على التوالي، و (x) هي مقدار الإنخفاض في تركيز كل منها عند أي زمن مقداره (t) فإن قانون سرعة التفاعل

$$\left( -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k [A] [B] [C] \right) \text{ يمكن أن يختزل الى :}$$

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x)(c - x)$$

وبتنظيم المعادلة التفاضلية  $\left( \frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x)(c - x) \right)$  نحصل

على :

## مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k dt$$

وبمكاملة المعادلة  $\left( \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k dt \right)$  بين  $(t=0, x=0)$  و

:  $(t=t, x=x)$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \int_0^t k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k \int_0^t dt$$

وبمكاملة المعادلة  $\left( \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = k \int_0^t dt \right)$  بطريقة تجزئة

الكسور نحصل على :

$$\left( \frac{1}{(c-a)^2} \left[ \frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln \left( \frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right) \right] = kt \right)$$

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

**مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثالثة**

**إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي**

---

وهذه المعادلة هي المعادلة التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثالثة في حالة

اختلاف تراكيز المواد المتفاعلة