

Chemical Kinetics الكيمياء الحركية

المصادر الانكليزية المعتمدة لدراسة المادة:

1-P.W.Atkinus "physical chemistry" oxford landon 1980, 1990, 1998, 2004, 2014.

2-P.W.Atkinus "solution manual for physical chemistry" oxford landon 2014.

3-F.Daniel and R.A. Alberty "physical chemistry" Wily New Yourk (1967, 1990, 2001, 2012)

المصادر العربية:

١ - الكيمياء الحركية لطلبة كلية التربية تأليف الدكتور عمار هاني الدجيلي والدكتور نوري يوسف خليفة ١٩٨٨ .

٢ - الكيمياء الفيزيائية تأليف الدكتور صفاء العمري ونوري يوسف خليفة ١٩٨٩ .

Chemical kinetics: the study of *reaction rate*, in addition to the conditions affecting speed and the mechanism of the reaction

We study in chemical reactions:

Reaction rate: changes in a concentration of a product or a reactant per unit time. *Mathematically*

$$\text{Reaction rate} = \frac{\Delta[\]}{\Delta t}$$

concentration

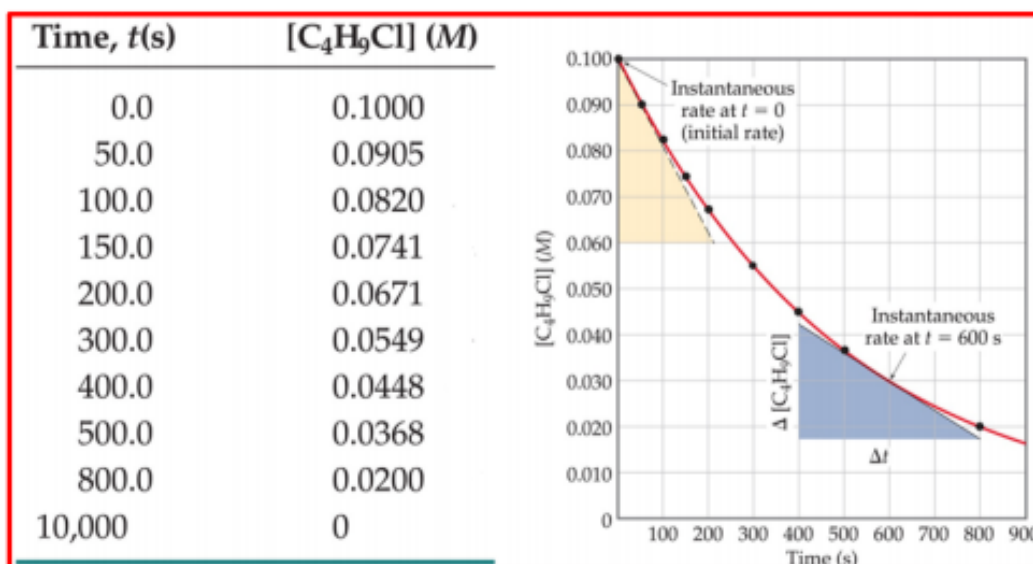
change

We use the experiments data for the forming of Butanol from butane chloride when studies the change of concentration for butane chloride with the time.



The **average rate** of the reaction is the change in concentration divided by the change in time:

$$\text{average rate} = \frac{\Delta [C_4H_9]}{\Delta t} = \frac{0.1000 - 0.0905 \text{ M}}{50.0 - 0.0 \text{ s}}$$



Average Rate (M/s)

1.9×10^{-4}
 1.7×10^{-4}
 1.6×10^{-4}
 1.4×10^{-4}
 1.22×10^{-4}
 1.01×10^{-4}
 0.80×10^{-4}
 0.560×10^{-4}

-Note that the average rate decreases as the reaction proceeds.

-This is because as the reaction goes forward, there are fewer collisions between reactant molecules.

يمكن ملاحظة ان سرعة استهلاك المتفاعل تساوي سرعة تكون الناتج:

$$\text{Rate} = \frac{-\Delta [C_4H_9Cl]}{\Delta t} = \frac{\Delta [C_4H_9OH]}{\Delta t}$$

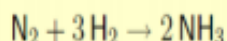
Example: find the ratios between the rate of reactant and product for the reaction:



Answer:

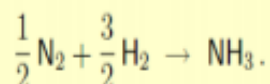
$$\text{rate} = -\frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{HI}]}{\Delta t}$$

The reaction



proceeded in a closed autoclave of the volume $V = 5 \text{ dm}^3$. In the course of 1 s, 0.01 moles of nitrogen reacted.

- Estimate the rates of consumption of nitrogen and hydrogen, the rate of formation of ammonia, and the rate of the reaction.
- Find out how these rates will change if we write the reaction in the form



Solution

a) The change in the concentration of nitrogen is

$$\Delta c_{\text{N}_2} = \Delta n_{\text{N}_2}/V = -0.01/5 = -0.002 \text{ mol dm}^{-3}.$$

The rate of consumption of nitrogen is

$$r_{\text{N}_2} = -\frac{d c_{\text{N}_2}}{d \tau} = -\frac{\Delta c_{\text{N}_2}}{\Delta \tau} = -\frac{-0.002}{1} = 0.002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

According to

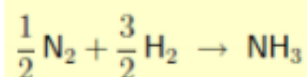
$$r = -\frac{1}{a} \frac{d c_A}{d \tau} = -\frac{1}{b} \frac{d c_B}{d \tau} = \dots = \frac{1}{s} \frac{d c_S}{d \tau} = \frac{1}{t} \frac{d c_T}{d \tau}$$

$$r_{\text{N}_2} = r = 0.002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$r_{\text{H}_2} = 3 r = 0.006 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$r_{\text{NH}_3} = 2 r = 0.004 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b) For the same reaction written in the form



The rate of reaction will be double, the rates r_{N_2} , r_{H_2} , r_{NH_3} will not change

Kinetic equation

A differential equation representing the relation between the concentrations of substances and time.

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = f(c_A, c_B, \dots, c_S, c_T, \dots)$$

The rate of formation of the product or the rate of reaction appearing on the left side of the equation. By solving kinetic equations we obtain the time dependence of the reactants concentrations. The "simple" reaction refer to for such a chemical reaction whose kinetic equation has the form:

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

where A, B, . . . are the reactants. The exponent α is called the order of reaction with respect to component A, β is the order of reaction with respect to B, etc.

The sum of the exponents $n = \alpha + \beta + \dots$ is called the (overall) order of reaction.

The constant k_A in the kinetic equation is called the **rate constant**. It is the function of temperature. The dimension of the rate constant depends on the reaction order. Main unit: $s^{-1} (molm^{-3})^{1-n}$, where n is the order of reaction.

من المتقدم سلفا نجد اننا نبحث في الكيمياء الحركية على العلاقة الرياضية التي تفسر او تضع علاقة بين التركيز للمتفاعل او الناتج مع الزمن بما يعطي تفسيراً كاملاً للتفاعل من الناحية الكمية والنوعية من خلال تحديد الميكانيكية المحتملة لحصول التفاعل.

قبل ان نبدأ بتصنيف التفاعلات الكيميائية حسب مدلولاتها الرياضية او ما يسمى مرتبتها المؤثرة على سير التفاعل نلحق مجموعة من الاسئلة الاثرانية التي تزيد من فهم العلاقات المذكورة سابقاً:

Example" Estimate the **orders** and *rate constant* k from the results observed for the reaction? What is the rate when $[H_2O_2] = [I^-] = [H^+] = 1.0 \text{ M}$ if you have the results for many runs of reaction?"

| | H_2O_2 | + | 3I^- | + | 2H^+ | \rightarrow | I_3^- | + | $2\text{H}_2\text{O}$ | |
|-----|------------------------|---|---------------|---|---------------|---------------|----------------|---|-----------------------|------------------------|
| Run | | | | | | | | | | Rate M s^{-1} |
| 1 | 0.010 | | 0.010 | | 0.0050 | | | | | 1.15e-6 |
| 2 | 0.020 | | 0.010 | | 0.0050 | | | | | 2.30e-6 |
| 3 | 0.010 | | 0.020 | | 0.0050 | | | | | 2.30e-6 |
| 4 | 0.010 | | 0.010 | | 0.0100 | | | | | 1.15e-6 |

Answer:

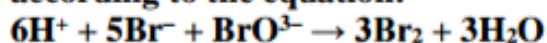
FROM run 1 and 2 we can divided it to find one of them

$$\begin{array}{rclcl}
 1.15\text{e-}6 & k (0.010)^x(0.010)^y(0.0050)^z & \leftarrow \text{exprmt 1} & 1 \\
 \text{-----} & = \text{-----} & & = \\
 2.30\text{e-}6 & k (0.020)^x(0.010)^y(0.0050)^z & \leftarrow \text{exprmt 2} & 2
 \end{array}$$

Then $X = 1$

Question:

Bromide ions and bromate ions react in acid solution to give bromine according to the equation:



Rate measurements on four different reaction mixtures gave the following data.

| Mixture | $[\text{H}^+]$ (mol l^{-1}) | $[\text{Br}^-]$ (mol l^{-1}) | $[\text{BrO}_3^-]$ (mol l^{-1}) | Relative rate |
|---------|--|---|--|------------------|
| 1 | 0.45 | 0.375 | 0.075 | 1 |
| 2 | 0.45 | 0.75 | 0.075 | 2 |
| 3 | 0.9 | 0.375 | 0.075 | 4 |
| 4 | 0.45 | 0.375 | 0.15 | 4 |

- What is the rate expression for the reaction?
- What is the order of the reaction with respect to each of the reactants?
- What is the overall order of the reaction?
- Explain why the rate equation and the overall equation are different.

1) Chemical kinetics is the branch of chemistry which deals with the study of:

- a) Speed or rate of chemical reaction.
- b) The factors affecting the rates of the reaction.
- c) The mechanism by which the reactions proceed.
- d) All of these. ((ANSWER : All of these))

2) The unit of the rate of reaction is:

- a) $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$
- b) $\text{mol}^{-1} \text{L min}^{-1}$
- c) Both a and b
- d) none of these.

((ANSWER : $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$))

3) The rate of reaction depends upon the molar concentration of reactants which:

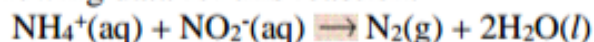
- a) Keep on increasing with passage of time.
- b) Keep on decreasing with passage of time.
- c) Remains same with passage of time.
- d) Does not depend upon the time.

((ANSWER : Keep on decreasing with passage of time.

4) The factors on which the rate of reaction depends is:

- a) Temperature.
- b) Presence of catalyst.
- c) Presence of light.
- d) All of these. ((ANSWER : All of these.

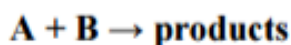
Given the following data for this reaction:



| <u>EXPT</u> | <u>[NH₄⁺]</u> | <u>[NO₂⁻]</u> | <u>RATE</u> |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------|
| 1 | 0.010 M | 0.020 M | 0.020 M/s |
| 2 | 0.015 M | 0.020 M | 0.030 M/s |
| 3 | 0.010 M | 0.010 M | 0.005 M/s |

Find the rate law for the reaction.

For simple reaction:



The rate of the forward reaction at any time can be related to the concentration of A

And B at different time which can be expressed as follows:

rate $\propto [A][B]$

when substituted the Proportion mark \propto we obtain the equation:

rate = $k[A][B]$

where k is the rate constant.

In more general terms, for a simple reaction:

$nA + mB \rightarrow \text{products}$

rate = $k[A]^n[B]^m$

This equation is **the rate law**. The quantities n and m are termed the orders with respect to the reactants A and B respectively. The overall order of reaction is given as the sum of the powers of the concentration terms that occur in the rate equation, i.e. in the above example the overall order is $n + m$.

من هذا يمكن ان نصنف التفاعلات حسب المرتبة الى التصنيفات الاتية:

Rate law **Order of reaction**

rate $\propto [A]^0$ 0

rate $\propto [A]^1$ 1

rate $\propto [A]^2$ 2

rate $\propto [A]^1[B]^1$ 2

rate $\propto [A]^1[B]^2$ 3

Example

Calculate the rate constant for the reaction between nitrogen monoxide and oxygen:



| Experiment | Initial concentrations (mol l ⁻¹) | | Initial rate of NO ₂ formed (mol l ⁻¹ s ⁻¹) |
|------------|---|----------------------|---|
| | [NO] | [O ₂] | |
| 1 | 2.0×10^{-5} | 4.0×10^{-5} | 1.4×10^{-10} |
| 2 | 2.0×10^{-5} | 8.0×10^{-5} | 2.8×10^{-10} |
| 3 | 4.0×10^{-5} | 4.0×10^{-5} | 5.6×10^{-10} |

Kinetics and reaction mechanism

يمكن استخدام قانون سرعة التفاعل لوضع ميكانيكية محتملة للتفاعلات البسيطة المدروسة من خلال الاستعانة بالملاحظات الآتية:

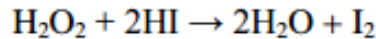
١- بما ان قانون سرعة التفاعل يمثل تقدير المكونات كما ونوعا التي تسيطر على سير التفاعل لذلك يمكن اعتبارها الخطوة المحددة للسرعة وهي على الاغلب اول خطوة للتفاعل.

٢- الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تمثل ابطاء خطوة في الخطوات المفترضة لميكانيكية التفاعل وهنا تتمثل بالخطوة المذكورة سلفا في النقطة رقم ١.

٣- يتكون في الخطوة البطيئة مركب وسطي الذي يمهد لتكوين الناتج.

٤- الخطوة الثانية يتفاعل المركب الوسطي مع مع تبقى من مواد متفاعلة مقارنة بمقارنتنا بقانون سرعة التفاعل. هذه الخطوة وان وجدت خطوات اخرى تكون سريعة وهي لا تؤثر على سرعة التفاعل.

Example:



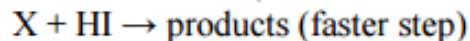
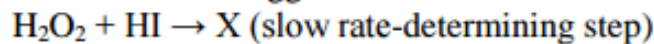
Experimentally the rate equation is of the form:

$$\text{rate} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HI}]$$

Suggest the mechanism for these reaction if the intermediate that produces in determination step is X.

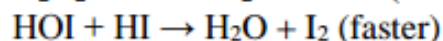
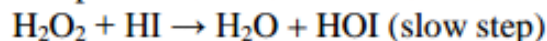
Answer:

This tells us that the rate must be controlled by a step in which one molecule of hydrogen peroxide reacts with one molecule of hydrogen iodide. We can suggest that:



where X is an intermediate formed in the reaction.

However, the kinetics themselves give us no direct information about either the nature of X or about the total number of steps involved. These must be deduced by other means, such as spectroscopy. The generally accepted mechanism for this reaction is:



اشتقاق معادلة تعبر عن سرعة التفاعل من المرتبة الصفرية

Zero order reaction (n=0)

للتفاعل الآتي :



هذا التفاعل اذا كان يمتلك المرتبة الصفرية يعني ان المواد المتفاعل المبينة على يسار المعادلة لا تتفاعل من مع بعضها لتكون الناتج على اليمين ابدا الا في حالة وجود مؤثر خارجي هو المسبب لحصول التفاعل على سبيل المثال العامل المساعد ، الضوء ، التفريغ الكهربائي...الخ. ولهذا فان التعبير الرياضي لسرعة التفاعل يمثل بالمعادلة التفاضلية الآتية:

$$dx/dt \propto [A]^n \quad \text{or} \quad dx/dt \propto (a-x)^n$$

المعبر عن السرعة هنا هو التغير الحاصل في تركيز الناتج x او المتفاعل مع الزمن وهما يعطيان نفس التعبير الفيزيائي او الرياضي للحالة عند مرتبة التفاعل n ولهذا يمكن ان يكتب بالشكل الآتي :

$$dx/dt = dA_0/dt \propto [A_0]^n$$

بعد رفع علامة التناسب تصبح العلاقة بالشكل الآتي:

$$dx/dt = k_n [A_0]^n$$

هنا ثابت التناسب وكما بينا سابقا يسمى ثابت سرعة التفاعل k_n عند المرتبة n . كما بينا سابقا ففي الحالة التي يكون فيها مرتبة التفاعل صفرية يصبح الحد الايمن مرفوع للقوة صفر وبالتالي فهذا الحد يصبح مساوي للواحد الصحيح وعندها:

$$dx/dt = k_n$$

بعد اعادة ترتيب المعادلة لاجراء التكامل المحدد

$$dx = k_n \int dt$$

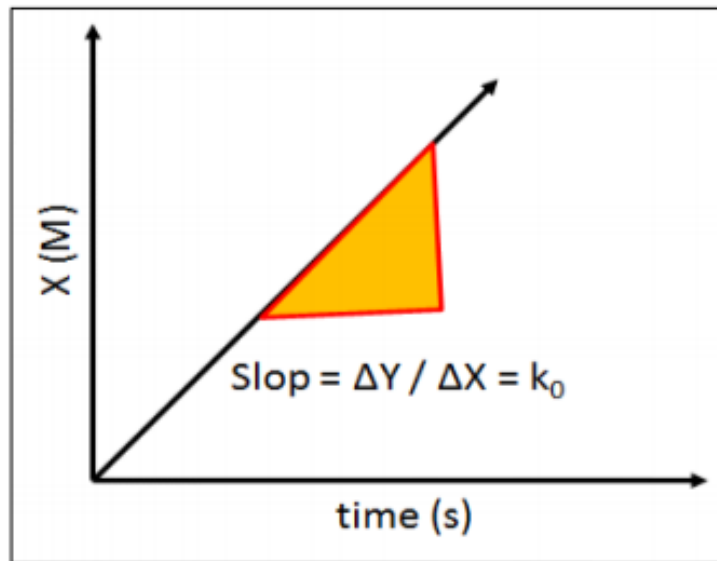
حدود التكامل يكون من الزمن صفر الى الزمن المعني لدراسة او متابعة التركيز عند الزمن الآخر وبشكل عام t. فيصبح قانون المرتبة الصفرية كالآتي :

$$x = k_0 t + c$$

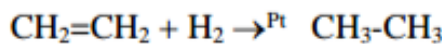
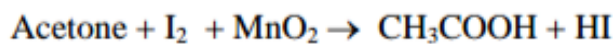
حيث c تمثل ثابت التكامل والتي تحسب من خلال تعويض الشروط الابتدائية للتكامل وهي في الزمن صفر تكون قيمة الناتج مساوي هو الآخر الى الصفر فيصبح القانون بالشكل الآتي :

$$x = k_0 t$$

التمثيل البياني للمعادلة الأخيرة يمثل بالشكل الآتي :



من التفاعلات التي تسلك المرتبة الصفرية:



اشتقاق معادلة تعبر عن سرعة التفاعل من المرتبة الاولى

First order reaction [n = 1]



للتفاعل الاتي

وعلى فرض ان هذا التفاعل يسلك تفاعلا من المرتبة الاولى ، نفرض ان التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة A_0 اما تركيز المادة المتبقية من المادة المتفاعلة بعد t من الزمن فيعبر عنها بالرمز A او $(a-x)$ وهناك بعض المصادر تشير لها بالرمز A_t والمعنى نفسه في كلا الحالتين:

التعبير الرياضي للسرعة كما مبين في المعادلة:

$$dx/dt = k_1 [A] = k_1 (a-x)$$

How much A is left after time t

$$dx/(a-x) = k_1 dt$$

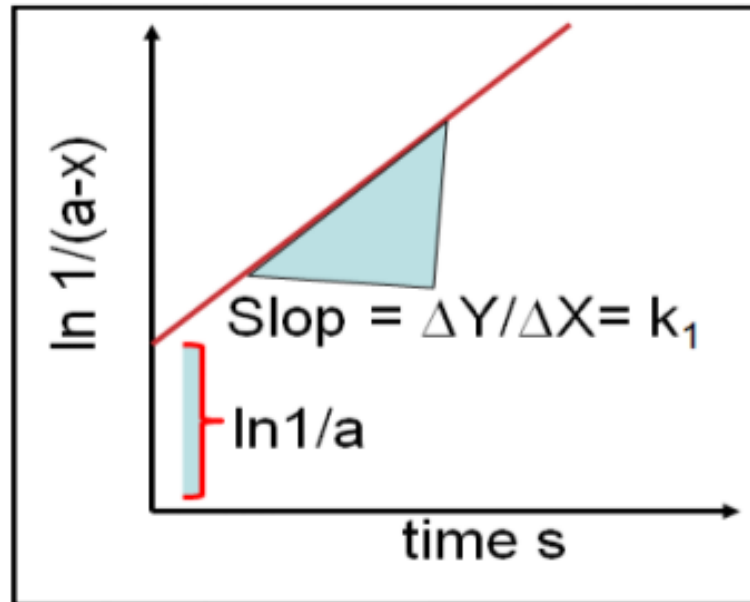
عند اخذ التكامل لطرفي المعادلة وباستخدام التكامل المحدد من الزمن صفر الى الزمن الذي ينهي وبصورة كاملة تحول المتفاعل الى ناتج.

$$\int dx/(a-x) = k_1 \int dt$$

$$\ln 1/(a-x) = k_1 t + c$$

لايجاد ثابت التكامل نطبق الشروط الابتدائية للتكامل والمتمثلة بان التركيز للناتج x يكون صفرا عند بدء التفاعل اي ان $t = 0$. بالتالي يكون ثابت التكامل $c = \ln a$
بعد التعويض في المعادلة الاخيرة لقانون اشكل الاتي :

$$\ln 1/(a-x) = k_1 t + \ln 1/a$$



يمكن التعبير عن المعادلة الاخيرة بعدة اشكال اهمها واكثرها استخداما المعادلة الاتية:

$$\ln (a/a-x) = k_1 t$$

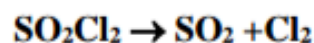
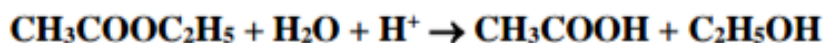
$$\ln(a-x/a) = -k_1 t$$

او يمكن التعبير عنة بالمعادلة الاتية:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$[A]_0$ is the initial concentration of A ($t=0$), while $[A]_t$ is the concentration of A at some time, t , during the course of the reaction.

امثلة على تفاعلات تسلك هذه المرتبة:



اشتقاق معادلة تعبر عن سرعة التفاعل من المرتبة الثانية

Second order reaction [n =2] with [A] = [B]



للتفاعل الآتي

وعلى فرض ان هذا التفاعل يسلك تفاعلا من المرتبة الثانية ويتراكيز متساوية للمادتين المتفاعلتين ، لذلك سنتكلم عن احد المكونين للدلالة على المادتين معا، وكما بينا سلفا بان يكون التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة A_0 و تركيز المادة المتبقية من المادة المتفاعلة بعد t من الزمن A او $(a-x)$ او A_t التعبير الرياضي للسرعة :

$$dx/dt = k_n [A]^n = k_2 (a-x)^n = k_2 (a-x)^2$$

وكما تم العمل لاشتقاق تفاعل المرتبة الاولى نقوم بنفس المعاملات الرياضية لاكمال ايجاد معادلة تعبر عن المرتبة الثانية:

$$dx/(a-x)^2 = k_2 dt$$

$$\int dx/(a-x)^2 = k_2 \int dt$$

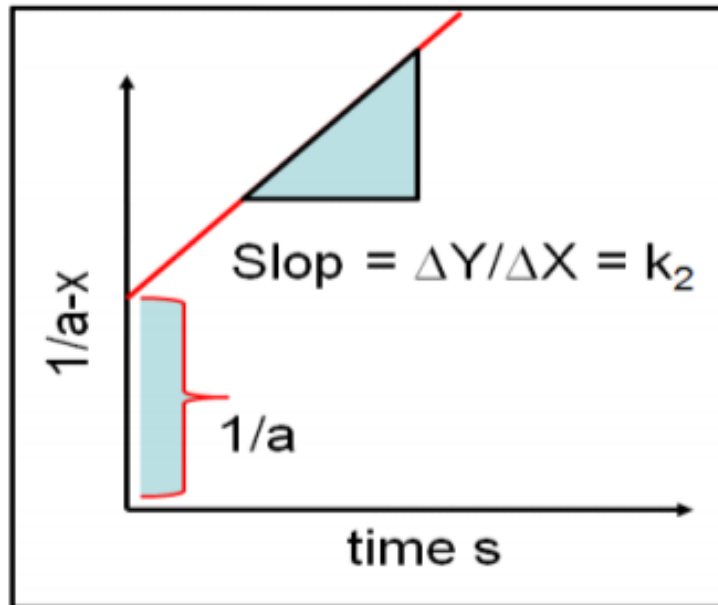
$$1/(a-x) = k_2 t + c$$

لايجاد ثابت التكامل نطبق الشروط الابتدائية للتكامل فيكون x صفرا عند بدء التفاعل اي ان $t = 0$. بالتالي يكون ثابت التكامل $c = 1/a$ وبالتالي تصبح المعادلة كالآتي :

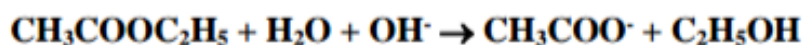
$$1/(a-x) = k_2 t + 1/a$$

$$\frac{1}{[A]_t} = k_2 t + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{او}$$

والتمثيل البياني لها يكون بالشكل الآتي:



كمثال على هذا النوع من التفاعلات :



والذي يسمى تفاعل الصوبنة

اختبار:

اوجد الزمن الزمن اللازم لاستهلاك ٩٩% من مادة تحلل كتفاعل من المرتبة الاولى علما ان ثابت السرعة لها 2 s^{-1} .

اختبار:

اوجد الزمن الزمن اللازم لاستهلاك ٧٠% من مادة تحلل كتفاعل من المرتبة الثانية علما ان ثابت السرعة لها 2 s^{-1} .

Example:

The decomposition of NO_2 at 300°C is described by the equation



And studies by measuring the concentration of reactant with time as shown in the table below:

| Time (s) | $[\text{NO}_2], M$ |
|----------|--------------------|
| 0.0 | 0.01000 |
| 50.0 | 0.00787 |
| 100.0 | 0.00649 |
| 200.0 | 0.00481 |
| 300.0 | 0.00380 |

Determine the order of decomposition of NO_2 .

Chemical Kinetics الكيمياء الحركية

Example:

The decomposition of NO_2 at 300°C is described by the equation



And studies by measuring the concentration of reactant with time as shown in the table below:

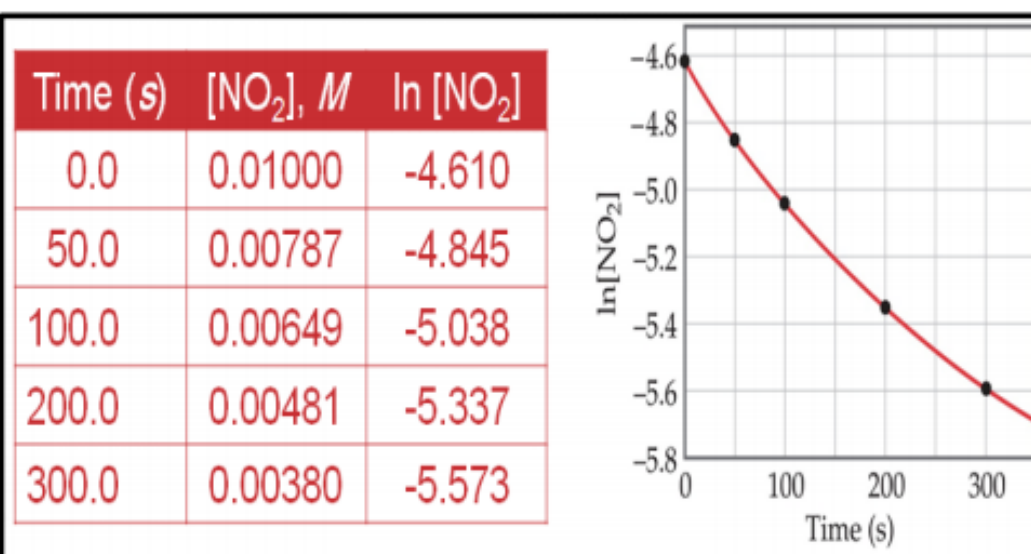
| Time (s) | $[\text{NO}_2], M$ |
|----------|--------------------|
| 0.0 | 0.01000 |
| 50.0 | 0.00787 |
| 100.0 | 0.00649 |
| 200.0 | 0.00481 |
| 300.0 | 0.00380 |

Determine the order of decomposition of NO_2 .

ANSWER:

We should try to find the order of the reaction as shown

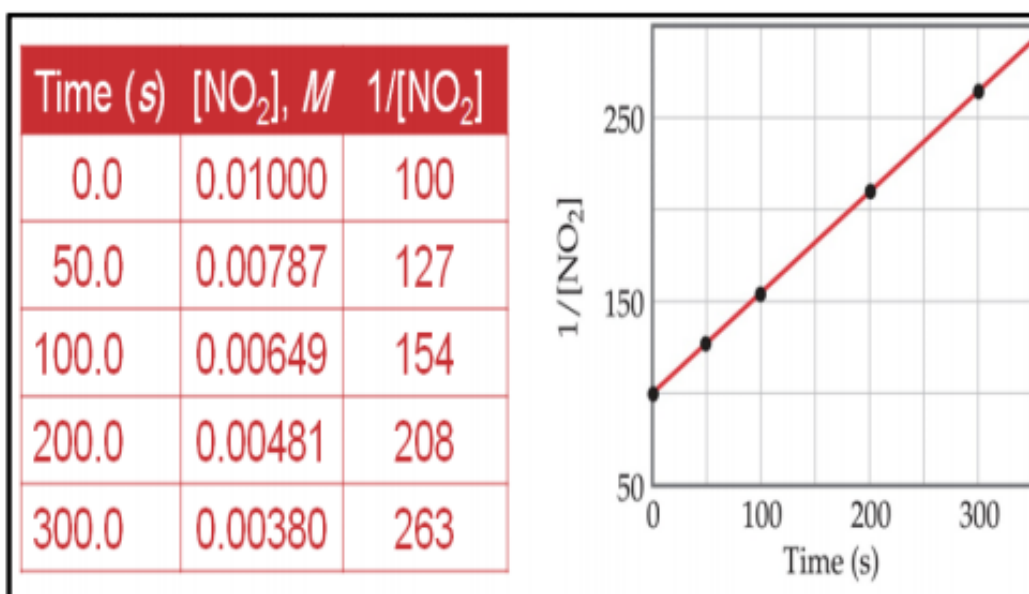
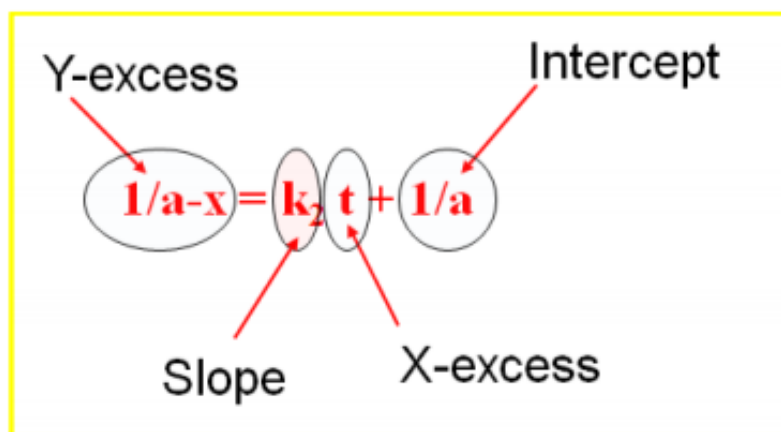
Graphing $\ln [\text{NO}_2]$ vs. t yields (if the order was first)



Does not fit: thus $\ln(a-x) = -k_1 t + \ln a$ cannot explain the behavior of the reaction.

Now let us try with second order by A graph of $1/[\text{NO}_2]$ vs. t gives this plot.

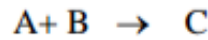
$$1/a-x = k_2 t + 1/a$$



This is a straight line. Therefore, the process is second-order in $[\text{NO}_2]$. As we show that second order equation can explain the reaction.

اشتقاق معادلة تعبر عن سرعة التفاعل من المرتبة الثانية ولتركيز مختلفة

Second order reaction [n =2] with [A] ≠ [B]



للتفاعل الآتي

وعلى فرض ان هذا التفاعل يسلك تفاعلا من المرتبة الثانية وبتراكيز مختلفة للمادتين المتفاعلتين ، لذلك سنتكلم عن المكونين معا، ونشركهما في معادلة السرعة وكما بينا سلفا بان يكون التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة A_0 و B_0 وتركيز المادة المتبقية من المادة المتفاعلة بعد t من الزمن A او $(a-x)$ او A_t وكذلك B و $(b-x)$ التعبير الرياضي للسرعة :

$$dx/dt = k_n [A]^n [B]^n = k_2 (a-x)^n (b-x)^n$$

وكما تم العمل لاشتقاق تفاعل المرتبة الاولى نقوم بنفس المعاملات الرياضية لاكمال ايجاد معادلة تعبر عن المرتبة الثانية:

$$dx/(a-x)(b-x) = k_2 dt$$

$$\int dx/(a-x)(b-x) = k_2 \int dt$$

يتم تكامل الطرف الايسر من المعادلة باستخدام طريقة الكسور الجزئية من خلال فصل الكسور الى مكوناتها الاصلية:

$$1/(a-x)(b-x) = A/(a-x) + B/(b-x)$$

بعد اجراء معاملات رياضية بسيطة متمثلة بتوحيد المقامات واعادة ترتيبها نحصل على الآتي:

$$1/(a-x)(b-x) = b A - x A + a B - x B / (a-x)(b-x)$$

لكون طبيعة العلاقة بين الطرفين هي معادلة من الدرجة الاولى اذا اليمين يساوي اليسار ولهذا يكون البسط على اليمين مساوي الى الواحد الصحيح في بسط اليسار فيكون:

$$(b A + a B) - (A + B)x = 1$$

$$\text{Thus } (A + B)x = 0 \text{ and } b A + a B = 1$$

$$A = -B \quad \text{and} \quad B = 1/a-b \quad \text{thus} \quad A = -1/a-b$$

$$\text{Then : } A/(a-x) dx + B/(b-x) dx = k_2 dt$$

$$A \int 1/(a-x) dx + B \int 1/(b-x) dx = k_2 \int dt$$

By substitution the value of A and B we obtained:

$$(-1/a-b) \int 1/(a-x) dx + (1/a-b) \int 1/(b-x) dx = k_2 \int dt$$

$$(-1/a-b) [-\ln(a-x)] + (1/a-b) [-\ln(b-x)] = k_2 t + c$$

$$1/a-b \ln(a-x) - 1/a-b \ln(b-x) = k_2 t + c$$

By rearrange the last equation: $1/a-b [\ln (a-x)/(b-x)] = k_2 t + c$

لايجاد ثابت التكامل نطبق الشروط الابتدائية للتكامل فيكون x صفرا عند بدء التفاعل اي ان $t = 0$. بالتالي يكون ثابت التكامل

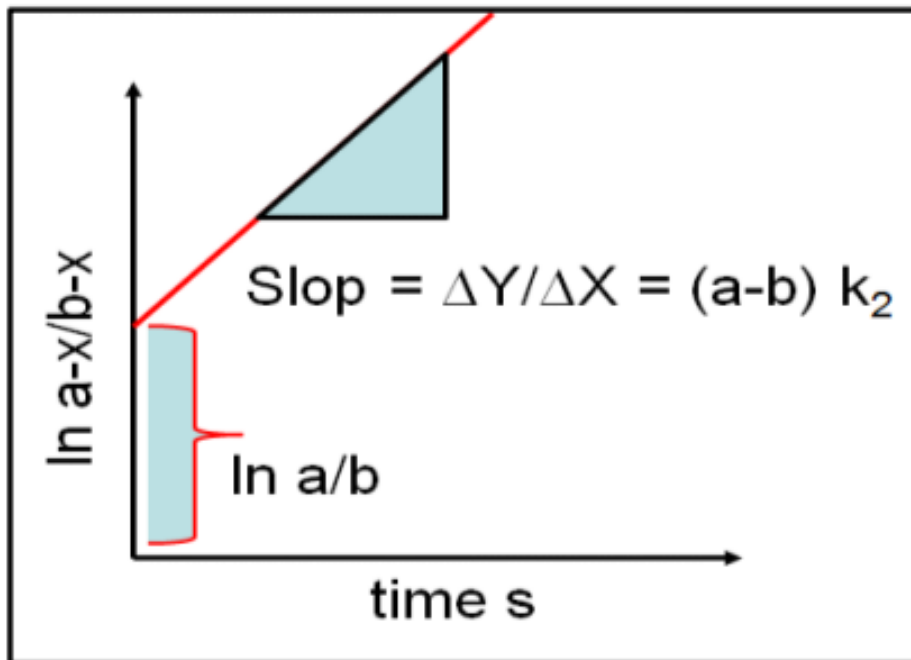
$$c = 1/(a-b) \ln a/b$$

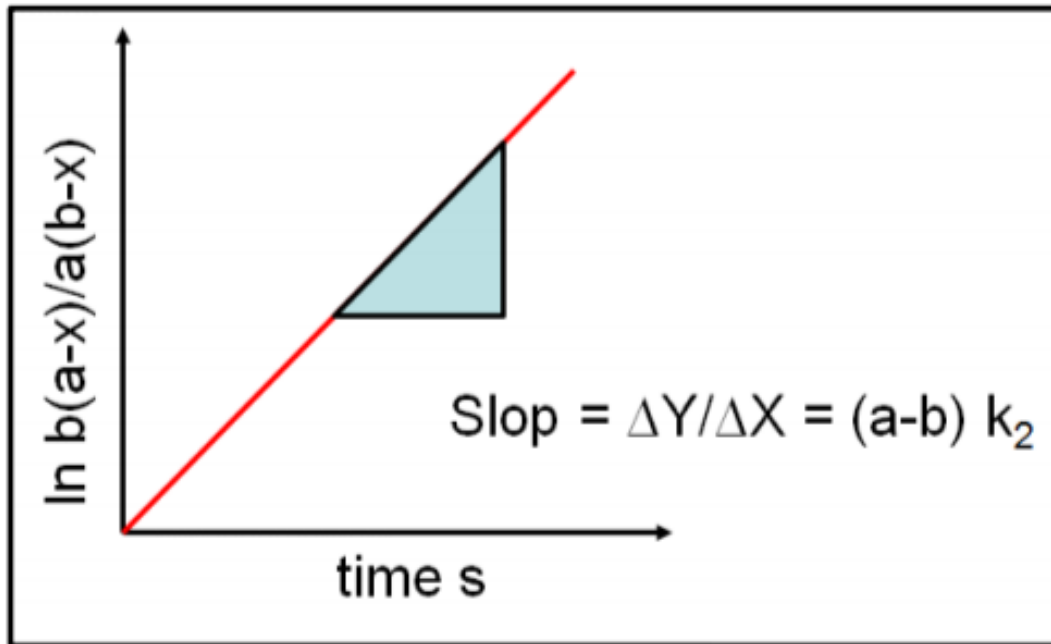
وبالتالي تصبح المعادلة كالآتي :

$$1/a-b [\ln (a-x)/(b-x)] = k_2 t + 1/a-b \ln a/b$$

$$1/a-b [\ln b(a-x)/a(b-x)] = k_2 t$$

التمثيل البياني





اختبار:

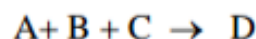
اشتق رياضيا لتفاعل من المرتبة الثانية غير متساوية التراكيز يتحول الى مرتبة اولى عند وجود احد المتفاعلات بكمية كبيرة جدا مقارنة بالمكون الاخر.



اشتقاق معادلة تعبر عن سرعة التفاعل من المرتبة الثالثة ولتراكيز متساوية

[Third order reaction [n=3] with [A] ≠ [B]

هذه التفاعلات من التفاعلات القليلة بل وحتى نادرة ولسبب بسيط وهو يتمثل بصعوبة اجتماع ثلاث مجاميع للتفاعل مرة واحدة الا لتفاعلات محدودة



الاكثر شيوعا لهذا النوع من التفاعلات هو تفاعل NO مع الكلور او البروم او الاوكسجين. ومعادلتة الرياضية التي تعبر عن هذا التفاعل ثلاث انواع وهي :

$$1-[A] = [B] = [C]$$

$$2-[A] = [B] \neq [C]$$

$$3-[A] \neq [B] \neq [C]$$

الذي يهمنا هنا النوع الاول حيث التركيز للمواد المتفاعلة متساوية: والتي يعبر عنها كما بين سلفا عند ايجاد قانون سرعة التفاعل للمرتبة الثانية

$$dx/dt = k_3 (a-x)^3$$

$$\int dx / (a-x)^3 = k_3 \int dt$$

$$1/2(a-x)^2 = k_3 t + c$$

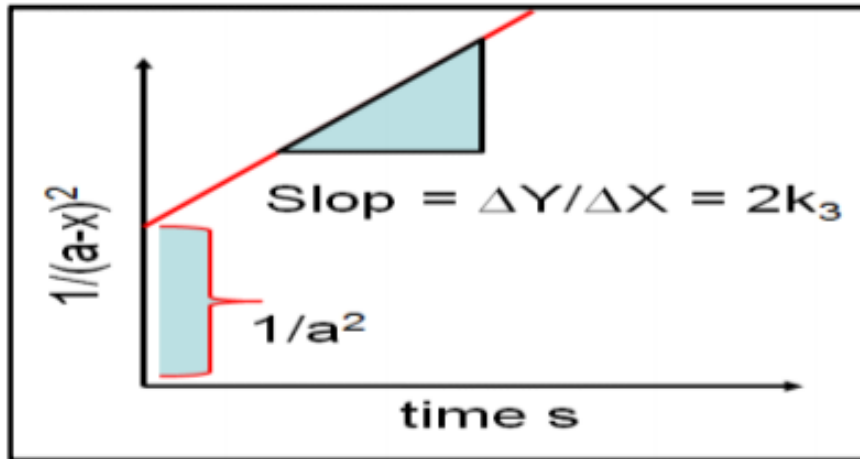
يحسب بعدها ثابت التكامل كما بينا سلفا بتطبيق الشروط الابتدائية فيكون ثابت التكامل مساوي الى المقدار الاتي :

$$c = 1/2a^2$$

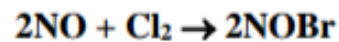
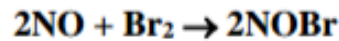
فيصبح القانون للمرتبة الثالثة كما في المعادلة:

$$1/2(a-x)^2 = k_3 t + 1/2a^2$$

التمثيل البياني



من التفاعلات النادرة والتي تسلك المرتبة الثالثة:



Unite of Rate Constant k

What are the units of k?

Assuming time is measured in seconds, the rate of a reaction is always expressed in terms of M/s.

Zero Order

If the reaction is zero order, the rate law is, $\text{Rate} = k$

The units of k must be the same as that of rate, M/s.

First Order

In a first order reaction, the rate law is, $\text{Rate} = k[A]$

In terms of units, this is $M/s = k * M$. The units of k must be 1/s, or s^{-1} .

Second Order

In a second order reaction, the rate law is,

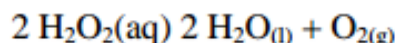
$$\text{Rate} = k[A]^2$$

In terms of units, this is $M/s = k * M^2$

The units of k must be 1/Ms, or $M^{-1}s^{-1}$.

Question:

For the decomposition of hydrogen peroxide in dilute sodium hydroxide at 20 °C



The average rate of disappearance of H_2O_2 over the time period from $t = 0$ to $t = 516$ min is found to be $8.08 \times 10^{-5} \text{ M/min}$. What is the rate of appearance of O_2 over the same time period?

Answer:

The reaction equation shows that for every two moles of H_2O_2 that react, one mole of O_2 is formed. Therefore the rate of formation of O_2 is half the rate of H_2O_2 consumption.

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \times \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \times \frac{8.08 \times 10^{-5} \text{ M}}{\text{min}} = 4.04 \times 10^{-5} \text{ M / min}$$

Chapter_14_Kinetics_2_7_BV

Problems:

1-The isomerization of methyl isonitrile to acetonitrile in the gas phase at 250 °C $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$

is first order with a rate constant of $3.00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. If the initial concentration of CH_3NC is 0.107M, how much time must pass for the concentration of CH_3NC to drop to 0.0142 M?

2- Consider the table of initial rate for the reaction between hemoglobin (Hb) and carbon monoxide.

| Experiment | [HB] ₀ , μmol/L | [CO] ₀ , μmol/L | Initial Rate, μmol/(L · s) |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 2.21 | 1.00 | 0.619 |
| 2 | 4.42 | 1.00 | 1.24 |
| 3 | 3.36 | 2.40 | 2.26 |

- Order with respect to HB:
- Order with respect to CO:
- Rate law for this reaction:
- Value and units for the rate constant:

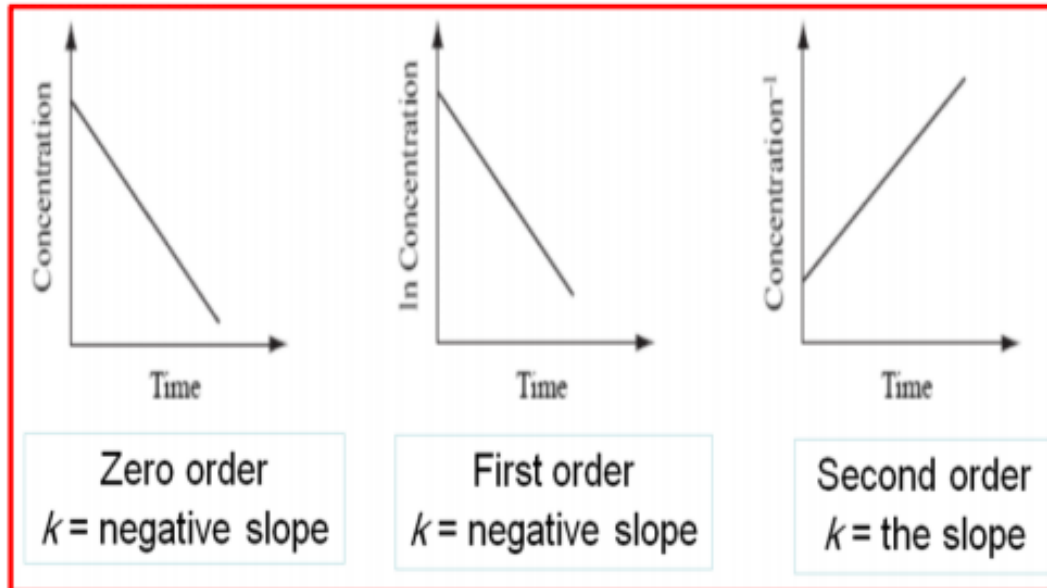
Find the half time of reaction [$t_{1/2}$]

This terms refer to the time which required to consume the half amount of reactant. Thus to find that we can suppose the value of $x=1/2a$ and t replace by $t_{1/2}$:

| <u>The order</u> | <u>rate law</u> | <u>half time</u> |
|------------------|--|---------------------------------------|
| n = 0 | $x = k_0 t$ | $t_{1/2} = a/2k_0$ |
| n = 1 | $\ln (a/a-x) = k_1 t$ | $t_{1/2} = 0.693/k$ |
| n = 2 | $1/ (a-x) = k_2 t + 1/a$ | $t_{1/2} = 1/a k_2$ |

Mathematical treatment of rate law

You can derive the integrated rate law equations using $[y = mx + b]$



ينبغي الانتباه الى العلاقة بين سرعة التفاعل او ثابت سرعة التفاعل والتركيز من حيث العلاقة الرياضية فيما لو كانت مباشرة او بدلالة اللوغارتم او معكوس التركيز ومدلولاتها على قيمة ثابت السرعة مع الزمن.

المعادلات التكاملية بدلالة الضغوط الجزئية

تفاعلات الغازات تقتضي استخدام القانون العام للغازات $PV = nRT$ وهنا يمكن ان نستبدل التراكيز للمواد المتفاعلة بالضغوط الجزئية وبالاغتماد على قانون دالتون للضغوط الجزئية) والذي ينص على ان الضغط الكلي لمزيج من الغازات يساوي مجموعة الضغوط الجزئية (

$$P_t = \sum P_i$$

وفي نفس الوقت

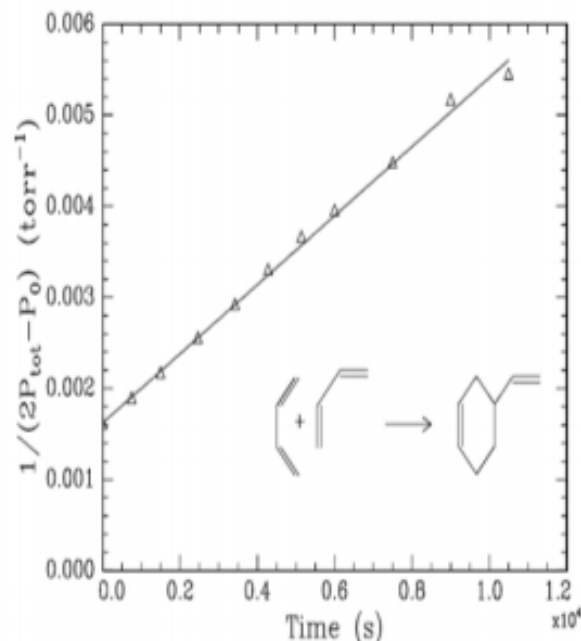
$$P_0 = a \quad \text{and} \quad P = x \quad \text{thus} \quad a - x = P_0 - P$$

ملاحظة : المثال المحلول الاتي يتضمن تفاعل غازي يتم متابعة سير التفاعل من خلال التغير في ضغط الضغط الكلي للغازات الناتجة من التفاعل فيصبح المزيج عبارة عن ضغط المادة المتفاعلة وضغط المواد الناتجة . لذلك سنلاحظ معاملات رياضية بسيطة لايجاد الضغط بعد فترات زمنية مختلفة.

Specific problem:

Butadiene, C_4H_6 , dimerizes in a Diels-Alder condensation to yield a substituted cyclohexene, C_8H_{12} . Given the data on the 400 K gas phase reaction below, show that the dimerization occurs as a second order process and find the rate constant.

| Time (s) | Tot. Press. (torr) |
|----------|-----------------------|
| 0 | 626 |
| 750 | 579 |
| 1500 | 545 |
| 2460 | 510 |
| 3425 | 485 |
| 4280 | 465 |
| 5140 | 450 |
| 6000 | 440 |
| 7500 | 425 |
| 9000 | 410 |
| 10500 | 405 |



The complication here is that we are given the *total* pressure rather than the *reactant* pressure as a function of time.

The reactant pressure is related to the total pressure through the stoichiometry of the reaction $2 \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$.

Let $2x$ be the pressure of C_4H_6 that has reacted;
then $P(\text{C}_8\text{H}_{12}) = x$, and $P(\text{C}_4\text{H}_6) = P_0 - 2x$, where P_0 is the initial pressure. The total pressure is thus

$$P_{\text{tot}} = P(\text{C}_4\text{H}_6) + P(\text{C}_8\text{H}_{12}) = P_0 - x, \text{ or } x = P_0 - P_{\text{tot}}.$$

$$\text{Consequently, } P(\text{C}_4\text{H}_6) = P_0 - 2(P_0 - P_{\text{tot}}) = 2P_{\text{tot}} - P_0.$$

A plot of $1/(2P_{\text{tot}} - P_0)$ vs. time a least squares fit gives the slope of the line as $k = 3.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$.

Recalling that $1 \text{ torr} = (1/760) \text{ atm}$ and assuming ideal gas behavior, we can express k in more conventional units:

$$k = (3.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}) \times (760 \text{ torr}/1 \text{ atm}) \times (82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (400 \text{ K})$$

$$= 9.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$\text{Thus, } -d[\text{A}]/dt = (9.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) [\text{A}]^2.$$

اختبار :

١- جد العلاقة بين الضغط الجزئي والضغط الكلي لتفكك الامونيا؟

٢- لتفاعل تفكك الامونيا اوجد قيمة غاز الهيدروجين والنيتروجين بعد فترات زمنية مختلفة؟

Pseudo - Order Reactions

المرتبة الكاذبة للتفاعل الكيميائي

المقصود بهذا المصطلح امتلاك التفاعل لمرتبة منتحلة او غير حقيقية اخذت مرتبة جديدة بفعل تغيير ظروف التفاعل الكيميائي . على سبيل المثال تفاعل من المرتبة الثانية ياخذ مرتبة اولى عندما يتواجد احد المواد المتفاعلة بتركيز عالي بحيث ان التغير الذي يحصل فيه لا يغير من تركيزة طول فترة التفاعل اي انه من المرتبة صفر لهذا المكون. لهذا يسمى تفاعل من المرتبة الاولى الكاذبة.

It often occurs for second-order reactions that the experimental conditions can be adjusted to make the reaction appear to be first order in one of the reactants and zero order in the other.

Molecularity and Order of Reaction

A chemical reaction that takes place in one with only one step i.e., all that occurs in a single step is called elementary reaction (simple reaction) while a chemical reaction occurring in the sequence of two or more steps is called complicated reaction (complex reaction). The sequence of steps through which a complicated reaction takes place is called reaction – mechanism. Each step in a mechanism is an elementary step reaction.

The molecularity: of an elementary reaction is defined as

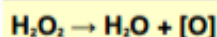
The minimum number of molecules, atoms or ions of the reactants(s) required for the reaction to occur and is equal to the sum of the stoichiometric coefficients of the reactants in the chemical equation of the reaction.

In general, molecularity of simple reactions is equal to the sum of the number of molecules of reactants involved in the balanced stoichiometric equation. or The molecularity of a reaction is the number of reactant molecules taking part in every step of the reaction.

The minimum number of reacting particles that come together or collide in **a rate determining step** to form product or products is called **the molecularity of a reaction**.

For example, decomposition of H_2O_2 takes place in the following two steps:

Step 1:



Slow

| | | | |
|-------------------------|---|----------------------------------|-------------|
| Step 2: | | [O] + [O] → O₂ | Fast |
| Overall Reaction | H₂O₂ → H₂O + 1/2O₂ | | |

The slowest step is rate-determining. Thus from step 1, reaction appears to be unimolecular.

Note:

- Molecularity is a theoretical concept.
- Molecularity cannot be zero, -ve, fractional, infinite and imaginary.
- Molecularity cannot be greater than three because more than three molecules may not mutually collide with each other.

There are some chemical reactions whose molecularity appears to be more than three from stoichiometric equations, e.g.

- $4\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$
- $2\text{MnI}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

In the first reaction molecularity seems to be '5' and in the second reaction molecularity seems to be '23'. Such reactions involve two or more steps; each step has its own molecularity not greater than three.

The main differences between molecularity and order of reaction:

| Molecularity | Order of Reaction |
|---|--|
| It is the total number of reacting species (molecules, atoms or ions) which bring the chemical change. | It is the sum of powers of molar concentration of the reacting species in the rate equation of the reaction. |
| It is always a whole number. | It may be a whole number, zero, fractional, |
| It is a theoretical concept. | It is experimentally determined. |
| It is meaningful only for simple reactions or individual steps of a complex reaction. It is meaningless for overall complex reaction. | It is meant for the reaction and not for its individual steps |

<http://www.askiitians.com/iit-jee-physical-chemistry/chemical-kinetics/molecularity-of-reaction.aspx>

Methods for Determination the Order of Reaction

1-by using the unite of rate constant (k)

كما بينا مسبقا ان وحدة ثابت سرعة التفاعل تتغير بتغير مرتبة التفاعل ويمكن ايجادها من العلاقة الاتية:

$$\text{Unite of } k = (M)^{1-n} * s^{-1}$$

2- Initial Rate Method or isolation methods

In this method initial rate of reaction is determined by varying the concentration of one of the reactants while others are kept constant

$$R = k[A]^x[B]^y[C]^z$$

if [B] & [C] = Constant then for two different initial concentrations of A we have

$$R_{0_1} = k[A_0]_1^a \quad \text{and} \quad R_{0_2} = k[A_0]_2^a$$

$$\Rightarrow \frac{R_{0_1}}{R_{0_2}} = \left(\frac{[A_0]_1}{[A_0]_2} \right)^n$$

2- Graphical Method

This method can be used when there is only one reactant. If the plot of $\log [A]$ vs t is a straight line, the reaction follows first-order. If the plot of $1/[A]$ vs t is a straight line, the reaction follows second order. If the plot of $1/[A]^2$ is a straight line, the reaction follows third order. Generally, for a reaction of n th order, a graph of $1/[A]^{n-1}$ vs t must be a straight line.

Here $[A]$ is the concentration of reactant at any given time of the reaction (other $t=0$). $[A] = (a-x)$ where a is the initial concentration and x is the extent of reaction at time t .

3- Half life method

- This method is used only when the rate law involved by only one concentration term.

$$t_{(1/2)} \propto a^{1-n}$$

$$t_{(1/2)} = k \cdot 1/a^{n-1}$$

$$\log t_{(1/2)} = \log k + (1-n)a$$

- Graph of $\log t_{1/2}$ vs $\log a$, gives a straight line with slope $(1-n)$, where 'n' is the order of the reaction.

- Determining the slope we can find the order n.
- If half life at different concentrations is given then.

$$(t_{1/2})_1 \propto \frac{1}{a_1^{n-1}}$$

and

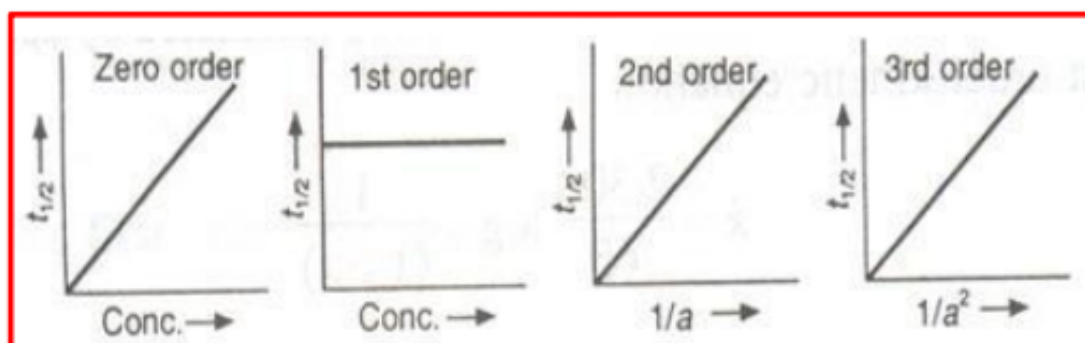
$$(t_{1/2})_2 \propto \frac{1}{a_2^{n-1}}$$

$$\therefore \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

Taking logarithm and rearranging

$$n = 1 + \frac{\log(t_{1/2})_1 - \log(t_{1/2})_2}{\log a_2 - \log a_1}$$

- Plots of half-lives concentration ($t_{1/2} \propto a^{1-n}$):



This relation can be used to determine order of reaction 'n'

Question:

From the following data show that the decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solution is a first - order reaction. What is the value of the rate constant?

| Time in minutes | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|-----------------|------|------|------|------|-----|
| Volume V in ml | 25.0 | 20.0 | 15.7 | 12.5 | 9.6 |

where V is the number of ml of potassium permanganate required to decompose a definite volume of hydrogen peroxide solution.

Solution:

The equation for a first order reaction is the volume of KMnO_4 used, evidently corresponds to the undecomposed hydrogen peroxide.

Hence the volume of KMnO_4 used, at zero time corresponds to the initial concentration a and the volume used after time t , corresponds to $(a - x)$ at that time. Inserting these values in the above equation, we get

when $t = 10 \text{ min.}$

$$k_1 = 2.23/10 \log (25/20) = 0.022318 \text{ min}^{-1} = 0.000372 \text{ s}^{-1}$$

when $t = 20 \text{ min.}$

$$k_1 = 2.23/20 \log (25/12) = 0.023265 \text{ min}^{-1} = 0.0003871 \text{ s}^{-1}$$

when $t = 30 \text{ min.}$

$$k_1 = 2.23/30 \log (25/12.5) = 0.02311 \text{ min}^{-1} = 0.000385 \text{ s}^{-1}$$

when $t = 40 \text{ min.}$

$$k_1 = 2.23/40 \log (25/19.6) = 0.023932 \text{ min}^{-1} = 0.0003983 \text{ s}^{-1}$$

The constancy of k , shows that the decomposition of H_2O_2 in aqueous solution is a **first order** reaction.

The average value of the rate constant is **0.0003879 s^{-1}** .

4-differeantioal method:

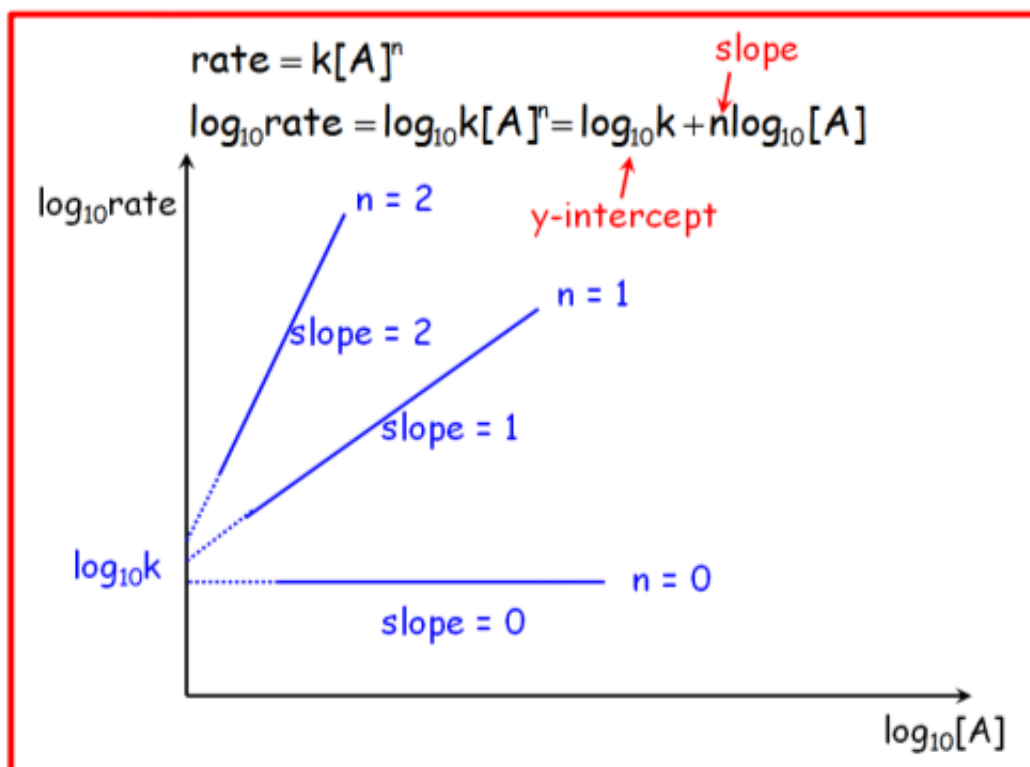
هذه الطريقة يمكن ان تتحقق بشكلين الاول اخذ تركيز واحد من المادة المتفاعلة ونرسم خط برابولي لفترات زمنية مختلفة من خلال رسم مماسات للعلاقة بين التغير في التركيز او التركيز للمتفاعل مع الزمن . الطريقة الثانية تتضمن اخذ تراكيز مختلفة من المادة المتفاعلة ويدرس التغير في تراكيزها مع الزمن وبنفس الترتيب تحسب السرعة وتطبق علاقة السرعة مع التركيز الابتدائي وكما مبين في العلاقات الرياضية الاتية:

$$R = kn [A]^n$$

By take the log for the two sides of equation we can obtained

$$\text{Log } R = \log kn + n \log [A]$$

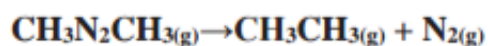
Than we plot $\log R$ vs $\log [A]$ the slop from this process give us the value of order n .



The temperature dependence of reaction rates

Question from Atkins

The variation in the partial pressure of azomethane with time was followed at 600 K, with the results given below. Confirm that the decomposition



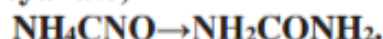
is first-order in azomethane, and find the rate constant at 600 K.

| | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|
| t/s | 0 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 |
| p/Pa | 10.9 | 7.63 | 5.32 | 3.71 | 2.59 |

22.1b The rate of the reaction $\text{A} + 3 \text{B} \rightarrow \text{C} + 2 \text{D}$ was reported as $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. State the rates of formation and consumption of the participants.

22.10a The second-order rate constant for the reaction
 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$
 is $0.11 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. What is the concentration of ester after (a) 10 s,
 (b) 10 min when ethyl acetate is added to sodium hydroxide so that
 the initial concentrations are $[\text{NaOH}] = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ and
 $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$?

22.1 The data below apply to the formation of urea from ammonium cyanate,



Initially 22.9 g of ammonium cyanate was dissolved in enough water to prepare 1.00 dm^3 of solution. Determine the order of the reaction, the rate constant, and the mass of ammonium cyanate left after 300 min.

| | | | | | |
|---------------------------|---|------|------|------|------|
| t/min | 0 | 20.0 | 50.0 | 65.0 | 150 |
| $m(\text{urea})/\text{g}$ | 0 | 7.0 | 12.1 | 13.8 | 17.7 |