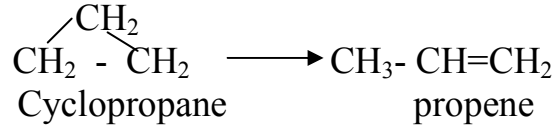


مثال (15.3): التحول للسايكلوبروبان إلى البروبين في الطور الغازي تفاعل أحادي المرتبة وبثابت سرعة  $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  عند  $500^\circ \text{C}$ .



- 1- إذا كان التركيز الابتدائي للسايكلوبروبان  $0.25 \text{ M}$ ، ما التركيز بعد مرور  $8.8 \text{ min}$  ؟
- 2- ما الزمن اللازم لنقصان تركيز السايكلوبروبان من  $0.25 \text{ M}$  إلى  $0.15 \text{ M}$  ؟
- 3- ما الزمن اللازم لتحويل  $74\%$  من المادة البادئة (السايكلوبروبان) ؟

الحل

1- نطبق قانون المرتبة الأولى ، وبما إن وحدات ثابت السرعة  $\text{s}^{-1}$  لذا يجب تحويل الدقائق إلى ثواني .

$$\begin{aligned} \ln [A] / [A_0] &= -k t \\ \ln [A] / 0.25 \text{ M} &= - ( 6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} ) ( 8.8 \text{ min} \times 60 \text{ s} / 1 \text{ min} ) \\ &= - 0.354 \\ [A] / 0.25 \text{ M} &= e^{-0.354} \\ [A] &= 0.18 \text{ M} \end{aligned}$$

2- مرة ثانية نستخدم قانون المرتبة الأولى ، نحصل

$$\begin{aligned} \ln 0.15 \text{ M} / 0.25 \text{ M} &= - ( 6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} ) t \\ t &= 7.6 \times 10^2 \text{ s} = 13 \text{ min} \end{aligned}$$

3- في الحسابات لهذا النوع ، لا نحتاج لمعرفة التركيز المضبوط للمادة البادئة . إذا  $74\%$  من المادة البادئة تفاعلت ، عندئذ كمية المادة المتبقية بعد مرور  $t$  من الزمن  $(100\% - 74\%) = 26\%$  ، أو  $26\%$  . لذلك  $[A] / [A_0] = 26\%$  ، أو  $0.26$  . قانون المرتبة الأولى يمكن إعادة ترتيبه بالشكل الآتي لحساب الزمن

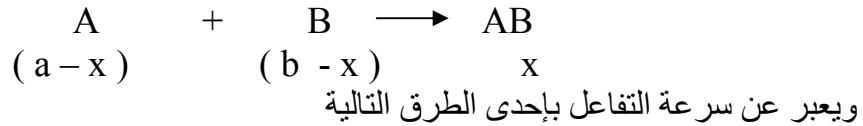
$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{k} \ln \frac{[A_0]}{[A]} \\ &= \frac{1}{6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{1.0}{0.26} \\ &= 33 \text{ min} \end{aligned}$$

تمرين 2.3 :

التفاعل  $2A \longrightarrow B$  أحادي المرتبة بالنسبة لـ  $A$  وبثابت سرعة  $2.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  عند  $80^\circ \text{C}$  . كم الزمن اللازم الذي تتطلبه المادة  $A$  لنقصان التركيز من  $0.88 \text{ M}$  إلى  $0.14 \text{ M}$  ؟

### 3.5.3) تفاعلات المرتبة الثانية Second Order Reactions

في التفاعل الآتي :-  
 $A + B \longrightarrow AB$   
 يكون التفاعل من المرتبة الثانية إذا كان من المرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين B و A بافتراض أن تركيز المادة المتفاعلة في بداية التفاعل (بالمول في اللتر) هو a بالنسبة للمادة A و b بالنسبة للمادة B ، فإذا كان x يعبر عن مقدار التفاعل في t من الزمن ، وهو يعبر عن مقدار ناتج التفاعل AB ، فتكون الحالة كما في :-



$$-\frac{d(a-x)}{dt} \quad \text{أو} \quad -\frac{d(b-x)}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{dx}{dt}$$

وباستخدام  $dx / dt$  لسهولة التعامل معه رياضياً يتم التوصل إلى حالتين :

الحالة (I) :

عندما تكون تراكيز الجزيئات المتفاعلة نفسها أي إن  $a = b$  ، يكون  $(a - x) = (b - x)$  تحت هذه الظروف ، تكتب سرعة التفاعل عند الزمن t على الوجه الآتي :-

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (16.3)$$

بفصل المتغيرات والتكامل بين الحدود  $x = 0$  عند  $t = 0$  و  $x = x$  عند  $t = t$  .

$$\int_0^t k_2 dt = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2}$$

$$k_2 [t]_0^t = \left[ \frac{1}{(a-x)} \right]_0^x$$

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

$$k_2 t = \frac{x}{a(a-x)}$$

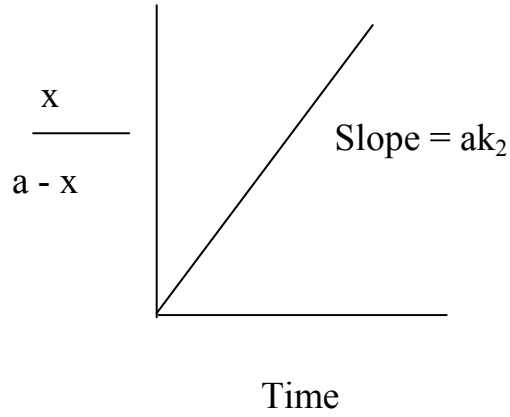
أو

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

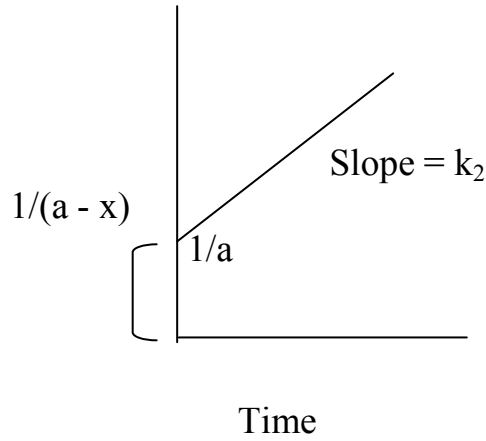
ويمكن كتابتها بالشكل

$$k_2 t + \frac{1}{a} = \frac{1}{a-x} \quad (17.3)$$

وتكون علاقة قيم المقدار  $x / (a - x)$  (على المحور الصادي) بالزمن  $t$  خطية كما في الشكل (4.3) وان ميل المستقيم الناتج يساوي  $ak_2$  ومنه يمكن الحصول على قيمة ثابت السرعة النوعي  $k_2$ . أو يكون الرسم البياني  $1 / a-x$  مقابل  $t$  خطاً "مستقيماً" بالميل  $k_2$  والتقاطع على محور التركيز يكون  $1/a$  كما في الشكل (5.3).



الشكل (4.3) : العلاقة الخطية لتفاعل المرتبة الثانية بدلالة المقدار  $x / a - x$  مقابل  $t$



الشكل (5.3) : العلاقة الخطية لتفاعل المرتبة الثانية بدلالة المقدار  $1 / (a - x)$  مقابل  $t$

الحالة (II) عندما تكون  $a \neq b$  فتكون سرعة التفاعل :-

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

بفصل المتغيرات

$$k_2 dt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)} \quad (18.3)$$

والآن  $\frac{1}{(a-x)(b-x)}$  على يمين المعادلة (18.3) يجزأ إلى كسور جزئية كما مبين أدناه:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{(b-x)}$$

أو  
 عندما  $x = a$  عندئذ  $A(b-x) + B(a-x) = 1$   
 $A(b-a) = 1$  or  $A = 1/b-a$   
 وعندما  $x = b$  بعدئذ  
 $B(a-b) = 1$  or  $B = 1/a-b$   
 وبالتالي

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(b-a)(a-x)} + \frac{1}{(a-b)(b-x)}$$

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

عندئذ تصبح المعادلة (18.3) كما يلي

$$k_2 dt = \frac{1}{a-b} \left( \frac{1}{(b-x)} + \frac{1}{(a-x)} \right) dx$$

بتكامل هذا المقدار الجبري في الحدود من  $x = 0$  عند  $t = 0$  و  $x = x$  عند  $t = t$

$$k_2 \int_0^{t=t} dt = \frac{1}{a-b} \int_0^x \left( \frac{1}{(b-x)} + \frac{1}{(a-x)} \right) dx$$

$$k_2 [t]_0^t = \frac{1}{a-b} [-\ln(b-x) + \ln(a-x)]_0^x$$

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

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

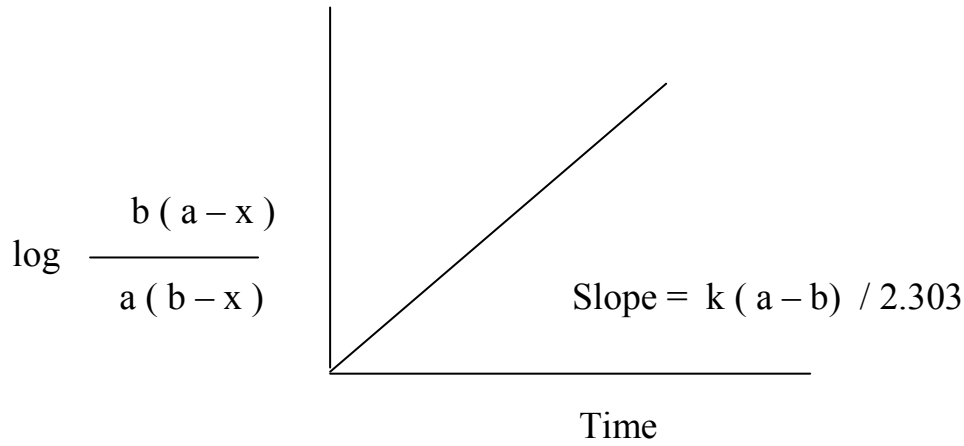
أو

$$k_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (19.3)$$

إن الشكل (6.3) يعبر عن تطبيق معادلة المرتبة الثانية وفق الحالة (II) أنفة الذكر، وعند رسم الحد

$$\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

على محور الصادات مقابل  $t$  يصبح الميل الناتج  $k(a-b)/2.303$ .



الشكل (6.3): يمثل الرسم البياني لتفاعل المرتبة الثانية  $a \neq b$  ويكون ميل المستقيم موجبا في حالة  $a$  اكبر من  $b$ .

وعند رسم الحد  $\log (a-x) / (b-x)$  مقابل الزمن يكون مقطع المستقيم الناتج مساويا المقدار  $\log (b/a)$ .

### اختبارات تفاعل المرتبة الثانية Tests for a second order reactions

تكون مشابهة لتلك التي استخدمت لتفاعلات المرتبة الأولى

#### (1) طريقة التكامل

يمكن حساب القيم للثابت بتعويض مقادير المواد المتفاعلة (المستهلكة) بعد فترات زمنية مختلفة وقيم  $a$  ,  $b$  في أي من المعادلة (17.3) أو (19.3) ، قيم  $k$  المحسوبة لسلسلة من فترات الزمن ستكون نفسها أو متقاربة لتفاعل المرتبة الثانية .

## (2) طريقة الرسم البياني

يمكن كتابة المعادلة (19.3) على الوجه الآتي :-

$$\frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{(a-x)}{(b-x)} = k_2 t - \frac{2.303}{a-b} \log \frac{b}{a}$$

وهذا يكون مشابها لمعادلة الخط المستقيم ، عندئذ ، لتفاعل المرتبة الثانية يجب أن يكون الرسم البياني بين  $\frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  مقابل الزمن خطا مستقيما بميل  $k_2$  وخط التقاطع

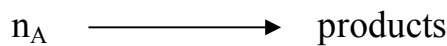
$(-2.303/a - b) \log a/b$  وبصورة مشابهة بالنسبة للتفاعلات متساوية التركيز كما ذكرنا أعلاه إن الرسم البياني بين  $1/(a-x)$  مقابل الزمن . خطا مستقيما بالميل  $k_2$  والتقاطع  $1/a$ .

## (3) طريقة العمر الجزئي :-

تستخدم هذه فقط لتفاعلات تكون فيها التراكيز للجزيئين المتفاعلتين متشابهة أو تكون الجزيئتان المتفاعلتين متشابهتين عندئذ باستخدام المعادلة (17.3) تعطي فترة عمر النصف  $t_{1/2}$  ، بجعل  $x = a/2$ .

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{a/2}{a(a/2)} = 1/k_2 a$$

يتضح أن  $t_{1/2}$  لتفاعل المرتبة الثانية يتغير عكسيا مع التركيز الابتدائي . وعموماً أن فترة عمر النصف لأي تفاعل من المرتبة  $n^{\text{th}}$  تتغير عكسيا كتغير الأس  $(n-1)$  للتركيز الابتدائي بمعنى آخر للتفاعل .



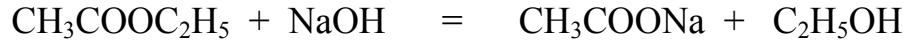
$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

$$t_{1/2} = \text{constant} \frac{1}{a^{n-1}}$$

يعتمد مقدار الثابت على مرتبة التفاعل . في تفاعل المرتبة الأولى  $n=1$  والثابت  $(0.693/k_1)$  وفي تفاعل المرتبة الثانية  $n=2$  والثابت  $1/k_2$  وفي تفاعل المرتبة الثالثة ،  $n=3$  فان الثابت هو  $(3/2 \cdot k_3)$  .

### أمثلة لتفاعلات المرتبة الثانية :

من الأمثلة لتفاعلات المرتبة الثانية هي تفاعل هاليدات الألكيل مع أمينات ثلاثية ، تميؤ الأميدات والأسيتيل وتكثيف البنزوين .... الخ . والمثال النموذجي لهذه التفاعلات هو تميؤ أو صوبنة خلات الأثيل مع القاعدة القوية NaOH .



وتتوقف سرعة التفاعل على تركيز كل من خلات الأثيل والقاعدة ، ليكن  $a$  ،  $b$  التراكيز الابتدائية لخلات الأثيل والقاعدة على التوالي ويمكن متابعة التفاعل عمليا بسحب نموذج من مزيج التفاعل من حين إلى آخر وتسحيحه مع حامض قياسي لمعرفة تركيز NaOH المتبقي . وكما يتضح من التفاعل فإن تركيز NaOH سيقبل بازدياد زمن التفاعل. وبافتراض إن  $V_0$  ،  $V_t$  ،  $V_\infty$  تمثل حجوم حامض HCl اللازمة لمعادلة نماذج ثابتة الحجم من مزيج التفاعل وذلك في بداية التفاعل ، وبعد  $t$  من الزمن وعند اكتمال التفاعل . فالمقدار  $V_0$  يعبر عن التركيز الأصلي للقاعدة أي (b) و  $V_0 - V_\infty$  يتناسب مع التركيز الأصلي لخلات الأثيل أي (a) ، أما  $V_0 - V_t$  فإنه يمثل الجزء المتحلل من خلات الأثيل في  $t$  من الزمن أي (x) ولذا :

$$\begin{aligned} (a - x) &= (V_0 - V_\infty) - (V_0 - V_t) = V_t - V_\infty \\ (b - x) &= V_0 - (V_0 - V_t) = V_t \end{aligned}$$

وتصبح المعادلة (19.3) إلى الشكل التالي :

$$k = \frac{2.303}{t(a-x)} \log \frac{V_0(V_t - V_\infty)}{(V_0 - V_\infty)V_t}$$

يمكن رسم  $\log(V_t - V_\infty) / V_t$  مقابل الزمن  $t$  للحصول على ثابت السرعة  $k_2$  . وعندما يكون تركيز خلات الأثيل (a) مساويا للتركيز الأصلي للقاعدة (b) ، فإنه يصبح بالإمكان متابعة سير التفاعل بين الخلات والقاعدة من قياسات التوصيل الكهربائي . ونعبر عن التوصيل الكهربائي لمزيج التفاعل في بداية التفاعل ، وبعد  $t$  من الزمن وعقب انتهاء التفاعل بـ  $L_0$  ،  $L_t$  ،  $L_\infty$  على التوالي يكون :-

$$\begin{aligned} (L_0 - L_\infty) &\propto a = b \\ (L_0 - L_t) &\propto x \\ (b - x) &= (a - x) \propto (L_0 - L_\infty) - (L_0 - L_t) = (L_t - L_\infty) \end{aligned}$$

وتتحول المعادلة (17.3) إلى الصيغة الآتية :-

$$t = \frac{1}{k a} \frac{(L_0 - L_t)}{(L_t - L_\infty)}$$

**مثال (16.3):** في تميؤ خلات الاثيل باستخدام تراكيز متساوية من الاستر و NaOH ، تم الحصول على النتائج الآتية:

t (دقائق)	0	5	15	25	35
HCl (مليتر)	16.0	10.24	6.13	4.32	3.41

اثبت أن التفاعل من المرتبة الثانية ؟

الحل:-

المعادلة لتفاعلات المرتبة الثانية ، باستخدام تراكيز متساوية من المواد المتفاعلة هي

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

في هذه الحالة

$a \propto V_0$  (حجم الحامض المستخدم عند الزمن صفر)

$a - x \propto V_t$  ،  $x \propto V_0 - V_t$  (حجم الحامض المستخدم عند الزمن t)

تحسب قيمة  $k_2$  على النحو الآتي :  $a = 16$

Time	a - x	x	$k_2 = 1/t \cdot (x/a(a-x))$
5	10.24	5.66	$= 1/5 \cdot (5.66/16 \times 10.24) = 0.00698$
15	6.13	9.87	$= 1/15 \cdot (9.87/16 \times 6.13) = 0.0067$
25	4.32	11.68	$= 1/25 \cdot (11.68/16 \times 4.32) = 0.0069$
35	3.41	12.59	$= 1/35 \cdot (12.59/16 \times 3.41) = 0.0066$

بما أن قيمة  $k_2$  ثابتة يكون التفاعل من المرتبة الثانية .

**مثال (17.3):** عند تميؤ نتروروبنزويت الاثيل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم المائي عند  $25^\circ\text{C}$  وتبع ذلك تسحيح الهيدروكسيد مقابل الحامض القياسي عند مراحل مختلفة من التفاعل . بين من القيم المعطاة أدناه إن التفاعل من المرتبة الثانية .

الزمن (الثواني)	0	95	140	222	334	805	1364
مليتر من الحامض	10	9.3	9.0	8.5	7.9	6.1	4.8

الحل : في هذا المثال  $a = 10$  تحسب  $k_2$  كالاتي :-

Time	a - x	x	$K_2 = 1/t \cdot (x/a(a-x))$
95	9.3	0.7	$1/95 \cdot (0.7/10 \times 9.3) = 7.92 \times 10^{-2}$
140	9	1.0	$1/140 \cdot (1.0/10 \times 9.0) = 7.93 \times 10^{-2}$
222	8.5	1.5	$1/222 \cdot (1.5/10 \times 8.5) = 7.94 \times 10^{-2}$
334	7.9	2.1	$1/334 \cdot (2.1/10 \times 7.9) = 7.95 \times 10^{-2}$
805	6.1	3.9	$1/805 \cdot (3.9/10 \times 6.1) = 8.05 \times 10^{-2}$
1364	4.8	5.2	$1/1364 \cdot (5.2/10 \times 4.8) = 7.93 \times 10^{-2}$

بما إن قيمة  $k_2$  ثابتة يكون التفاعل من المرتبة الثانية .



**مثال (18.3) :** مادة كيميائية تمتص الضوء عند (400 nm) وثابت امتصاصها المولاري 500 مولار<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup> وثابت معدل سرعة انحلالها يساوي 0.65 مول ديسيمتر<sup>-3</sup> ثانية<sup>-1</sup>. إذا كانت الكثافة الضوئية تساوي 0.185 بعد دقيقتين من بدء التفاعل، فاحسب التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة علماً بأن التفاعل من الدرجة الثانية وطول المسار الضوئي في خلية الامتصاص يساوي سنتيمتر واحد.

الحل : بما أن التفاعل من المرتبة الثانية فإن

$$\frac{1}{OD_t} = \frac{t k_2}{\epsilon L} + \frac{1}{OD_0}$$

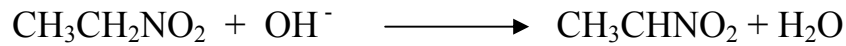
$$\frac{1}{0.185} = \frac{0.56 \times 2 \times 60}{500 \times 1} + \frac{1}{OD_0}$$

$$OD_0 = 0.1905$$

$$\frac{0.1905}{1 \times 500} = \frac{\text{كثافة الضوء الممتص}}{\text{ثابت الامتصاص} \times \text{طول المسار الضوئي}} = \text{التركيز}$$

$$= 0.00038 \text{ مول ديسيمتر}^{-3}$$

**مثال (19.3) :** تتفاعل مادة النايتر وايثان مع هيدروكسيد الصوديوم بدرجة الصفر المئوي وكما يلي :



يختزل تركيز القاعدة إلى (0.0026) مول ديسيمتر<sup>-3</sup> بعد مرور خمس دقائق من بدء التفاعل وإلى (0.0017) بعد مرور عشرة دقائق وإلى (0.0013) بعد مرور خمس عشرة دقيقة. أثبت أن التفاعل من المرتبة الثانية ثم احسب ثابت معدل سرعته إذا علمت أن تركيز كل من المادتين المتفاعلتين مساوياً إلى (0.005) مول ديسيمتر<sup>-3</sup>.

الحل : يتضح من تعويض التركيز بالفترات الزمنية المطابقة في المعادلات المتكاملة لبعض درجات التفاعل أن التفاعل يخضع لتفاعلات المرتبة الثانية بسبب الحصول على قيم ثابتة لثابت معدل السرعة في كل من حالة وكما هو مبين في أدناه .

Time	a - x	x	x / a ( a - x)	k
5	0.0026	0.0024	184.6	36.9
10	0.0017	0.0033	388.2	38.8
15	0.0013	0.0037	569.2	38.0

وتحسب قيمة k بأخذ متوسط القيم أعلاه وهي 37.9 مول ديسيمتر<sup>-3</sup> دقيقة<sup>-1</sup> وللتأكد من هذه النتيجة تعين الكمية ( x / a ( a - x ) ) بيانياً على المحور الصادي والزمن على المحور السيني إذ يحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل ذي ميل مساوٍ إلى 38.3 وهذه القيمة قريبة من قيمة المتوسط وتمثل قيمة الميل ثابت معدل السرعة.