(٢-٦) تفاعلات الدرجة الثانية ذات التراكيز المختلفة:

$$A + B \longrightarrow P \quad \ldots\ldots 32$$

t=0	a	b	0	a not equal with b
t=t	a-x	b-x	x	

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad \ldots\ldots 63$$

المعادلة ٦٣ تمثل المعادلة التفاضلية من الدرجة الثانية لمواد ذات تراكيز مختلفة . وبإعادة الترتيب مع التكامل للمعادلة أعلاه:

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k \int dt \quad \ldots\ldots 64$$

تجرى عملية تكامل بالتجزئة:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{(b-x)} = \frac{A(b-x)+B(a-x)}{(a-x)(b-x)} \quad \ldots\ldots 65$$

بمساواة طرفي البسط للمعادلة ٦٥

$$A(a-x) + B(b-x) = 1 \rightarrow Aa - Ax + Bb - Bx = 1$$
$$\rightarrow (Aa + bB) - x(A+B) = 1$$

نحصل على معادلتين آنيتين:

$$A + B = 0 \quad \ldots\ldots 66$$

$$aA + bB = 1 \quad \ldots\ldots 67$$

من المعادلة ٦٦ نحصل على

$$A = -B \quad \ldots\ldots 68$$

نعوض المعادلة ٦٨ في المعادلة ٦٧

$$-aA + bA = 1 \rightarrow A = \frac{1}{(b-a)} \rightarrow A = -\frac{1}{(a-b)} \rightarrow B = \frac{1}{(a-b)} \quad \ldots\ldots 69$$

نعوض عن قيم A وB في المعادلة ٦٥:

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int \frac{(\frac{-1}{a-b})}{a-x} dx + \int \frac{(\frac{1}{a-b})}{b-x} dx = k \int dt$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)}\left[\int \frac{-dx}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x}\right] = k\int dt$$

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

$$\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{a-x}{b-x} = kt + C \quad \text{.....70}$$

عند تطبيق الشروط الابتدائية أي x=0 عندما t=0 نحصل من المعادلة ٧٠ على قيمة ثابت التكامل أي :

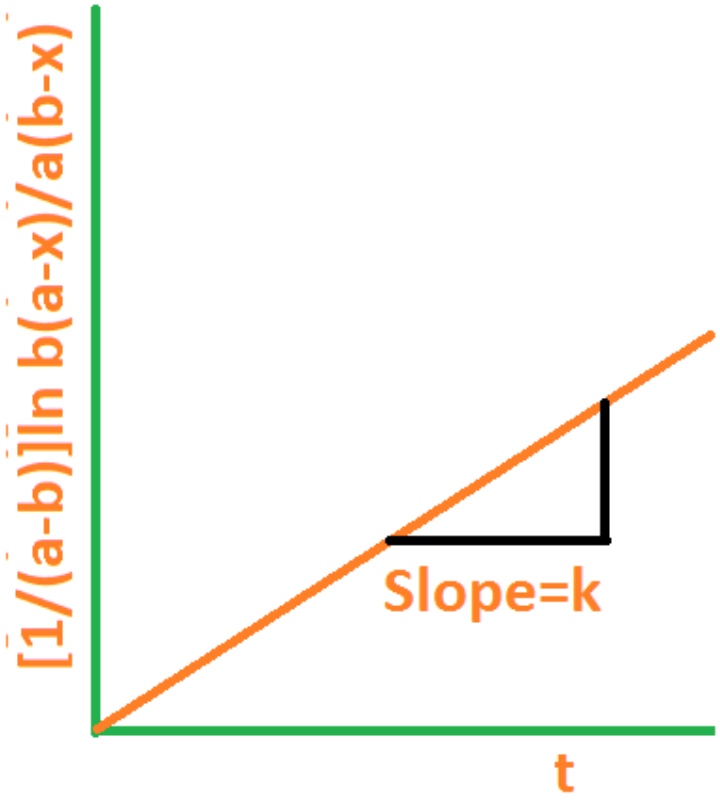
$$C = \frac{1}{a-b}\ln\frac{a}{b} \quad \text{.....71}$$

بتعويض ٧١ في ٧٠ مع إعادة الترتيب:

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{a-x}{b-x} - \frac{1}{a-b}\ln\frac{a}{b} = kt \quad \text{.....72}$$

$$\left(\frac{1}{a-b}\right)\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad \text{.....73}$$

تمثل المعادلة ٧٣ المعادلة التكاملية لتفاعل من الدرجة الثانية لتراكيز مختلفة، وعند رسمها بيانيا:



شكل رقم ٧: المعادلة التكاملية من الدرجة الثانية ذات التراكيز المختلفة.

مثال٢٤: للتفاعل التالي:

$$NaClO_4 + KBr \longrightarrow NaBr\ O_4 + KCl$$

وجد مايلي:

t(min)	0	3.65	7.65	76	90.6
$x(mol.L^{-1}\times10^{-2})$	0	0.05	0.095	0.181	0.2367

فإذا كان تركيز البركلورات 0.00323M وبروميد البوتاسيوم 0.00250M على التوالي.
احسب ثابت معدل سرعة التفاعل:

الحل:

ممكن أن يكون التفاعل من الدرجة الثانية ذات التراكيز المختلفة (دائما a يكون هو التركيز الأكبر):

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

أما يحل السؤال بالطريقة الحسابية فإذا كانت القيم ثابت هاو متقاربة فان التفاعل من الدرجة الثانية ذات التراكيز المختلفة أو بالرسم البياني.

مثال ٢٥: احسب ثابت معدل تحلل خلات الاثيل في وسط قاعدي:

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH \longrightarrow CH_3COOR + C_2H_5OH$$

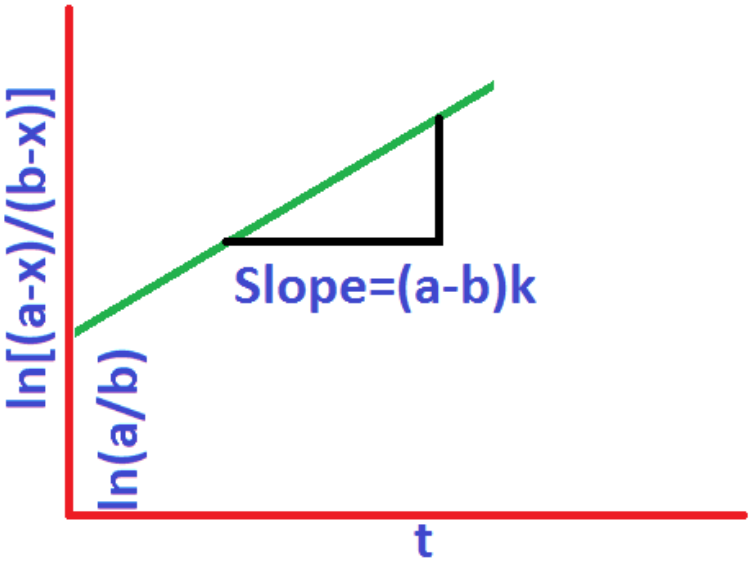
علما أن:

t(s)	224	377	629	816
(a-x)	0.00889	0.00734	0.00554	0.00454
(b-x)	0.02258	0.02101	0.01921	0.01821

الحل بنفس الطريقة للمثال السابق

ممكن إعادة صياغة المعادلة ٧٣ بالشكل التالي:

$$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = \ln \frac{a}{b} + (a-b)kt \quad \ldots\ldots 74$$



شكل رقم ٨: المعادلة التكاملية من الدرجة الثانية ذات التراكيز المختلفة بصيغة أخرى.

مثال ٢٦: للتفاعل التالي:

$$A + B \longrightarrow \text{Product}$$

إذا كان التركيز الابتدائي إلى A يبلغ $0.1\ mol.dm^{-3}$ وتركيز الابتدائي ضعف تركيز A فإذا كان ثابت معدل سرعة التفاعل يساوي $5.21 dm^3.mol^{-1}$. احسب الزمن اللازم ليتبقى ٧٥% من A دون أن يتفاعل:

الحل:

من وحدات ثابت السرعة فان التفاعل من المرتبة الثانية ومن تراكيز A وB فان التراكيز مختلفة وعليه:

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

$$a = 0.1M \ \& \ (a-x) = \frac{0.1 \times 75}{100} = 7 \times 10^{-2} mol.dm^{-3}$$

تمثل (a-x) المتبقي من A فعليه المتفاعل من A = $0.1\text{-}7\times 10^{-2}$ = $3\times 10^{-2} mol.dm^{-3}$
حيث يتفاعل مول من A مع مول من B حسب المعادلة أعلاه أي يتفاعل $3\times 10^{-2} mol.dm^{-3}$ من A مع $3\times 10^{-2} mol.dm^{-3}$ من B

$$b = 2 \times 0.1 = 0.2 mol.dm^{-3}$$

لان B ضعف التركيز الابتدائي إلى A أي أن:

$$(b-x) = 0.20 - 3 \times 10^{-2} = 0.17 mol.dm^{-3}$$

بالتعويض في معادلة الدرجة الثانية التكاملية للتفاعل:

$$\frac{1}{0.1-0.2}\ln\frac{7\times10^{-2}\times0.2}{0.1\times0.17} = 5.21t$$
$$\rightarrow \ln 0.8235 = -0.52t \rightarrow t = 0.373min$$

مثال ٢٧: عند دراسة التفاعل بين ن-بروميد البروبيل وثايوسلفات الصوديوم:

$$C_3H_7Br + S_2O_3^{2-} \longrightarrow C_3H_7S_2O_3^- + Br^-$$

تم تتبع سير التفاعل عن طريق سحب 10mL من مزيج التفاعل في فترات زمنية مختلفة وإضافة اليود لإيقاف التفاعل . ولمعرفة كمية الثايوسلفات المتبقية عند أية فترة زمنية تم التسحيح مقابل اليود في درجة حرارة 37°C وكانت النتائج:

t(min)	0	18	33	53	84	123	187	∞
V(mL) حجم اليود المسحح	37.6	35.2	33.6	31.9	29.9	28	26	22.2

$v_\circ$ v_t v_∞

فإذا علمت بان التركيز الابتدائي لثايوسلفات الصوديوم هو 0.097M والتركيز الابتدائي إلى ن-بروميد البروبيل 0.0397 اثبت أن التفاعل أعلاه من المرتبة الثانية عند درجة 37°C .ثم احسب ثابت معدل سرعة التفاعل:

الحل:

١. إذا كان التفاعل من الدرجة الثانية ذات التراكيز المختلفة :

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

وبالإمكان إيجاد قيمة k من معرفة حجم اليود اللازم لمعادلة الثايوسلفات غير المتفاعلة دون الحاجة لمعرفة تركيز اليود.

٢. قبل بداية التفاعل عند t=0 فان كمية اليود النازلة ستعادل أعلى تركيز من الثايوسلفات (التركيز الابتدائي للثايوسلفات a)

$a = [S_2O_3^{=}]_\circ \ \alpha\ v_\circ = 37.6mL \text{ or } 0.097M$

٣. عند أية فترة زمنية t = t فان كمية اليود المسححة ستكافئ التركيز المتبقي من الثايوسلفات غير المتفاعل $[S_2O_3^{=}]_t$

$a-x = [S_2O_3^{=}]_t \ \alpha\ v_t$ (كمية اليود المسححة في تلك الفترة)

٤. عند نهاية التفاعل $t = \infty$ فان كمية اليود المسححة عند نهاية التفاعل ستكافئ تركيز الثايوسلفات غير المتفاعل .

(كمية اليود المسححة في نهاية التفاعل) $v_\infty \alpha [S_2O_3^{=}]_\infty$ المتبقي من الثايوسلفات غير المتفاعل عند مالانهاية

٥. بما أن الثايوسلفات يتفاعل مع ن-بروميد البروبيل . إذن ممكن معرفة تركيز ن-بروميد البروبيل الذي يكافئ تركيز الثايوسلفات المتفاعل عند كل فترة زمنية وكالاتي:

a) $V_\circ - V_\infty \alpha [S_2O_3^{=}] \alpha [C_3H_7Br]_\circ = b = 0.0397M$

حيث تمثل $(V_\circ - V_\infty)$ كمية اليود النازلة في فترة $t=0 \longrightarrow t=\infty$ إذن

$[C_3H_7Br]_\circ = V_\circ - V_\infty$ between $t=0 \longrightarrow t=\infty$.

b) Between $t=t \longrightarrow t=\infty$

كمية اليود النازلة $(V_t - V_\infty)$ تحسب كالآتي :

$V_t - V_\infty \alpha [S_2O_3^{=}] \alpha [C_3H_7Br]_t \alpha (b-x)$

هنا الثايوسلفات أعلاه تمثل المتفاعلة عند زمن t

Or $[C_3H_7Br]_\circ \equiv (b-x) \equiv V_t - V_\infty$

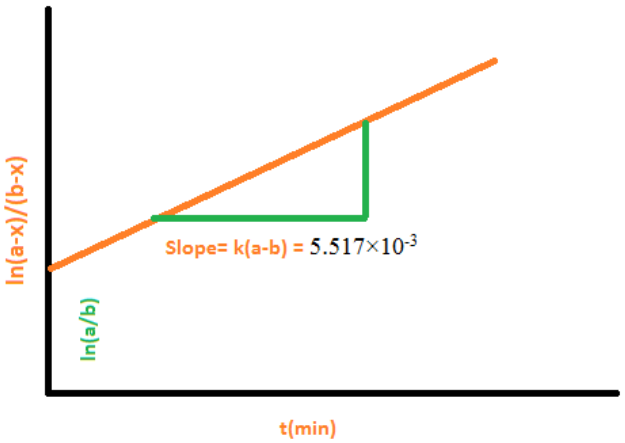
٦. نعمل جدول كالآتي:

t(min)	v_t or (a-x)	$(V_t - V_\infty)$ or (b-x)	ln(a-x/b-x	ln a/b	a-b
0	37.60	15.40	0.893		
18	35.20	13.00	0.946		
33	33.60	11.40	1.081		
53	31.90	9.70	1.190		
84	29.90	7.70	1.357		
123	28.00	5.80	1.574		
187	26.00	3.80	1.923		
∞	22.20	0	-		

٧. ممكن البرهنة على أن التفاعل من الدرجة الثانية عند ثبوت قيم k أو تقاربها.

٨. إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية ممكن رسم العلاقة التالية:

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



$$k = \frac{Slope}{a-b} = \frac{5.52 \times 10^{-3}}{0.097 - 0.0397} = 9.63 \times 10^{-2} L.mol^{-1}min^{-1}$$

(٢-٧) حالة خاصة لتفاعلات الدرجة الثانية:

$2A + B \longrightarrow$ Product.....33

وجد أن معدل سرعة التفاعل أعلاه هي :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)(b-x) \text{.....74}$$

إذن التفاعل من الدرجة الثانية وفقا للأسس ومجموعها وبإعادة الترتيب مع التكامل بالتجزئة:

$$\int \frac{dx}{(a-2x)(b-x)} = k \int dt \text{.....75}$$

$$\int \frac{1}{(a-2b)} \left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-2x}\right] dx = k \int dt \text{.....76}$$

ممكن كتابة المعادلة :

$mA + n B \longrightarrow$ Product.....33

$$(na - mb)kt = \ln \frac{b(a-mx)}{a(b-nx)} \text{.....77}$$

حيث أن m معامل A في المعادلة الموزونة (عدد مولات A في المعادلة).

حيث أن n معامل B في المعادلة الموزونة (عدد مولات B في المعادلة).

وعليه تكامل المعادلة ٧٦ تصبح:

$$(a-2b)kt = \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \text{.....78}$$