(٢-٤) تفاعلات الدرجة الثانية Second Order Reactions:

في هكذا نوع من التفاعلات تتناسب معدل سرعة التفاعل أما مع حصل ضرب تراكيز مادتين مختلفتين، أو مع حاصل ضرب مادتين مختلفتين ذات تراكيز متشابهة أو حاصل ضرب مربع تركيز مادة واحدة إذا كان التفاعل يعتمد على تركيز مادة واحدة وان المادة تتفاعل مع نفسها:

$A + B \longrightarrow$ product.....30

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B] \text{.....47}$$

Or:

$$\frac{dx}{dt} = [A]^x[B]^y \text{.....48}$$

Where x + y =2(أي أن مجموع التراكيز أو الاسسس في معادلة السرعة=٢)

$A \longrightarrow$ product.....31

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^2 \text{.....49}$$

وعليه ممكن توضيح الصنفين لاعتماد معدل سرعة التفاعل على تراكيز المواد المتفاعلة التي تظهر في معادلة سرعة التفاعل وحسب النتائج التجريبية وليست على المعادلة الكيميائية الموزونة:

١. تفاعلات الدرجة الثانية ذات التراكيز المتشابهة : أي أن التراكيز الابتدائية للمادتين Aو B متشابهة وهي حالة خاصة لتفاعلات من الدرجة الثانية :

	A + B ⟶	product
t = 0	a a	0
t = t	a a	x

where: $[A]_\circ = [B]_\circ = a$

حيث a التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة، x تمثل كمية المواد المتفاعلة أو كمية المادة الناتجة بعد مرور زمن معين مقداره t . ، a-x تمثل الكمية المتبقية من المواد المتفاعلة بعد مرور نفس الزمن t .

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(a-x) = (a-x)^2 \text{.....50}$$

تمثل المعادلة ٥٠ المعادلة التفاضلية لتفاعل من الدرجة الثانية ذات التراكيز المتشابهة، بفصل المتغيرات وإجراء التكامل:

$$\int \frac{d}{(a-x)^2} = k \int dt \quad \text{.....51}$$

$$\frac{1}{a-x} = kt + C \quad \text{.....52}$$

$$\frac{1}{a-x} - C = kt \quad \text{.....53}$$

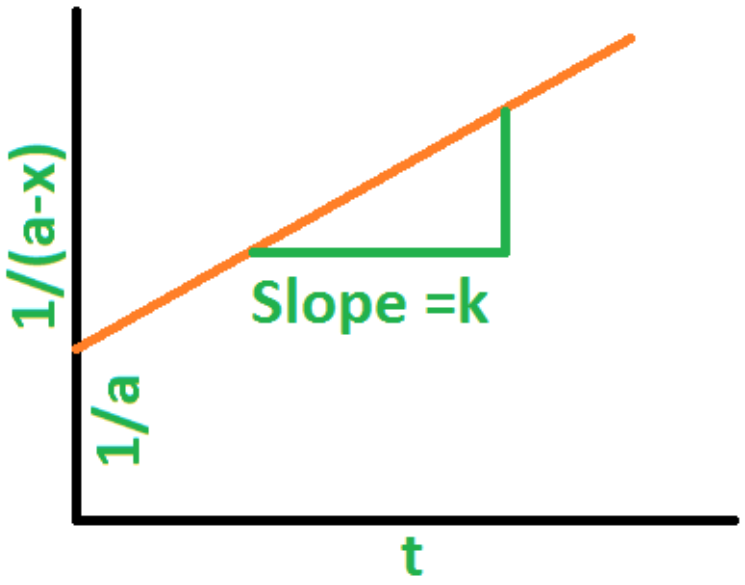
ولإيجاد ثابت التكامل بتطبيق الشروط الابتدائية أي t=0 then x=0 :

$$C = \frac{1}{a} \quad \text{.....54}$$

بتعويض المعادلة ٥٤ في المعادلة ٥٣:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad \text{.....55}$$

وممكن إيجاد ثابت معدل سرعة التفاعل بيانيا برسم المعادلة ٥٥ بيانيا :

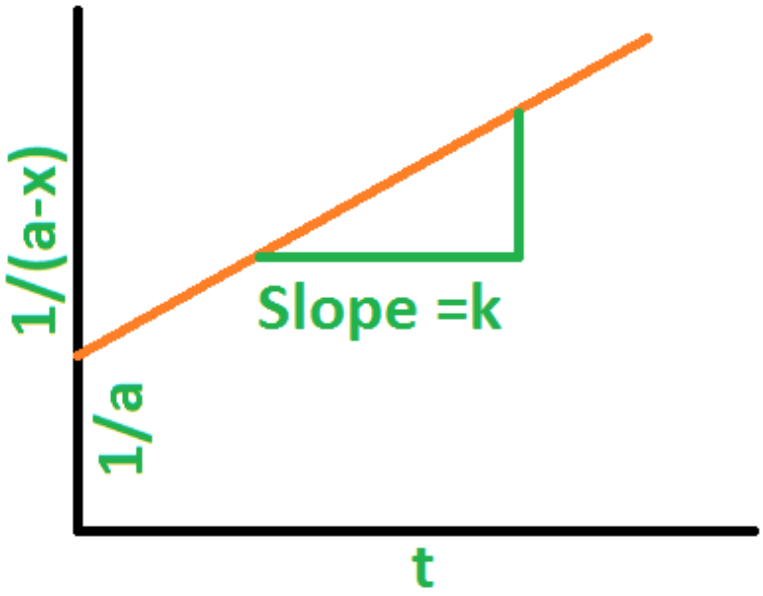


شكل رقم ٥: رسم المعادلة التكاملية لتفاعلات الرتبة الثانية ذات التراكيز المتشابهة بالصيغة الاولى.

المعادلة ٥٥ ممكن كتابتها بشكل آخر:

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad \text{.....56}$$

رسم المعادلة ٥٦ موضح بالشكل التالي:



شكل رقم ٦: تفاعلات المرتبة الثانية ذات التراكيز المتشابهة بالصيغة الثانية.

أما وحدات ثابت معدل سرعة التفاعل للدرجة الثانية ممكن إيجاده من المعادلة التالية:

$$k = \frac{x}{ta(a-x)} \quad \text{.....57}$$

$$k = \frac{mol.dm^{-3}}{s.mol.dm^{-3}.mol.dm^{-3}} = dm^{-3}.mol^{-1}.s^{-1}$$

مثال ١٩: احسب ثابت معدل سرعة التفاعل التالي:

$$(C_2H_5)_3N + CH_3I \longrightarrow [(C_2H_5)_3N(CH)_3]I$$

علما أن التركيز الابتدائي لكل من الأمين ويوديد المثيل يبلغ $0.0198\ mol.L^{-1}$ وتم الحصول على القيم التالية من التفاعل:

t(s)	1200	1800	3600	4500	5400
x ($mol.L^{-1}$)	8.76	10.66	13.92	14.76	15.38

الحل : بما أن التراكيز متشابهه :

$$k = \frac{x}{ta(a-x)}$$

تستخرج قيمة k لكل زمن ،فإذا كانت القيم متقاربة فالتفاعل من المرتبة الثانية

ملاحظة: للتفاعلات من الدرجة الثانية للحالة الغازية نشتق المعادلة الخاصة بحساب ثابت معدل سرعة التفاعل طبقا للمعادلة الكيميائية للتفاعل.

مثال ٢٠: احسب رتبة التفاعل و ثابت معدل سرعة التفاعل لاتحاد جزيئتين من البيوتان في الطور الغازي بالاعتماد على قياس الضغط الكلي للتفاعل وبأوقات مختلفة وفق البيانات التالية:

t(min)	0	20.78	49.50	77.57	103.58
P_t (mmHg)	632.00	556.90	448.10	464.80	442.60

الحل:

$2CH_2=CH-CH=CH_{2\ (g)} \longrightarrow$ Dimmer of Butadiene

$2A \longrightarrow B$

$A \longrightarrow 1/2\ B$ For 1 mole of A

t=0	$p_\circ$	0
t=t	$p_\circ - x$	1/2x

$a = P_\circ$ at t=0, $P_t = P_A + P_B$ (الضغط الكلي)

$$P_t = (P_\circ - x) + \frac{1}{2}x \rightarrow x = 2P_\circ - 2P_t$$

$$a - x = P_\circ - 2P_\circ + 2P_t = 2P_t - P_\circ$$

للتفاعلات من الدرجة الثانية المتشابهة :

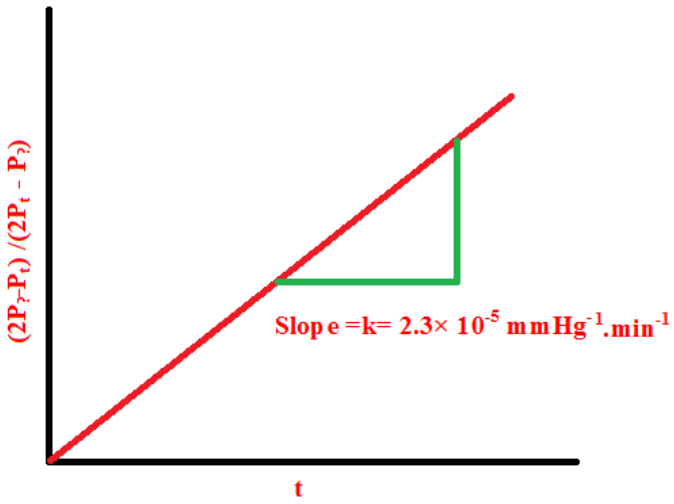
$$kt = \frac{x}{a(a-x)} \quad \text{.....57}$$

$$kt = \frac{2P_\circ - 2P_t}{P_\circ(2P_t - P_\circ)} \quad \text{.....58}$$

$$k = \frac{1}{P_\circ t}\left[\frac{2P_\circ - 2P_t}{P_\circ(2P_t - P_\circ)}\right] \quad \text{.....59}$$

t(min)	0	20.78	49.50	77.57	103.58
$2P_\circ - 2P_t$	0	150.20	267.80	334.40	378.80
$2P_t - P_\circ$	632	481.80	364.20	297.60	253.20
$\frac{2P_\circ - 2P_t}{P_\circ(2P_t - P_\circ)}$	0	0.3118	0.7353	1.123	1.496

نعوض بالعلاقة ٥٩ لإيجاد ثابت السرعة k أو من الرسم البياني:



مثال ٢١:

A + B ⟶ C + D + E

t=0 $P_\circ$ $P_\circ$ 0 0 0

t= t $(P_\circ-x)$ $(P_\circ-x)$ x x x

بما أن التراكيز متشابهة ممكن كتابة المعادلة أعلاه بالشكل:

2 A ⟶ C + D + E

ولمول واحد ممكن كتابة المعادلة أعلاه:

A ⟶ 1/2 C + 1/2 D + 1/2 E

t= t $(P_\circ-x)$ 1/2 x 1/2 x 1/2 x or 3/2x

$$a = P_\circ, P_t = P_\circ - x + \frac{3}{2}x = P_\circ + \frac{1}{2}x \rightarrow x = 2P_t - 2P_\circ$$

$$(a - x) = P_\circ - 2P_t + 2P_\circ = 3P_\circ - 2P_t$$

$$kt = \frac{x}{a(a-x)} \quad \text{.....57}$$

$$kt = \frac{2P_t - 2P_\circ}{P_\circ(3P_\circ - 2P_t)} \quad \text{.....60}$$

$$k = \frac{1}{P_\circ t}\left[\frac{2P_t - 2P_\circ}{P_\circ(3P_\circ - 2P_t)}\right] \quad \text{.....61}$$

(٢-٥) حساب عمر النصف لتفاعلات الدرجة الثانية متشابهه:

من المعادلة :

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad \text{.....56}$$

عند $t = t_{1/2}$ فان $x=a/2$ وبالتعويض في المعادلة ٥٦:

$$\frac{\frac{a}{2}}{a(a-\frac{a}{2})} = kt_{\frac{1}{2}} \rightarrow \frac{\frac{a}{2}}{a(\frac{a}{2})} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak} \quad \text{.....62}$$

عمر النصف لتفاعلات الدرجة الثانية حيث يتناسب عمر النصف عكسيا مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة مع مراعاة أن المعادلة ٦٢ تطبق لتفاعلات الدرجة الثانية سواء ذات التراكيز المختلفة أو المتشابهة. حيث أن

a = التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة (في حالة التراكيز المتشابهة).

a = التركيز الابتدائي للمادة التي تتحكم بوقف التفاعل (في حالة التراكيز المختلفة).

مثال٢٢: تفاعل من الدرجة الثانية فيه التركيز الأولي للمواد المتفاعلة 0.20 M من المحلول. وجد أن 25% من التركيز الأولي يتفاعل ليعطي النواتج بعد مرور 50 min على بدء التفاعل احسب ثابت معدل سرعة التفاعل ثم احسب عمر النصف لهذا التفاعل .

الحل:

يلاحظ أن التراكيز متشابهه:

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

$$x = 0.2 \times \frac{25}{100} = 0.05\ mol.L^{-1}$$

يمثل x تركيز المواد بعد مرور ٥٠ دقيقة

$$k = \frac{1}{50} \times \frac{0.05}{0.02(0.2-0.05)} = 0.033 L.mol^{-1}.min^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak} = \frac{1}{0.2 \times 0.033} = 166.6\ min$$

مثال ٢٣ : للتفاعل التالي:

$$A + B \longrightarrow C$$

تفاعل 0.50M من A مع نفس التركيز من B وبعد مرور ٢٥ دقيقة استهلك ٢٥% من المواد المتفاعلة:

١. احسب ثابت معدل سرعة التفاعل وعمر النصف للتفاعل.
٢. إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية (أو الأولى لكل من A و B) احسب الزمن اللازم ليتبقى ٢٥% من المتفاعلات.

الحل:

١.

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$0.5 \times \frac{25}{100} = 0.375M$$

تمثل القيمة أعلاه التركيز المتبقي:

$$\frac{1}{0.375} - \frac{1}{0.5} = k \times 25 \times 60 \rightarrow 2.666 = k \times 1500 \rightarrow k$$
$$= 4.44 \times 10^{-4} dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$$

٢. عندما يكون التركيز المتبقي ٢٥% معناه التركيز المتبقي:

$$0.5 \div 4 = 0.125M$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$\frac{1}{0.125} - \frac{1}{0.5} = 4.44 \times 10^{-4} t$$

$$t = 1.35 \times 10^4 s$$