التجربة الثالثة : دراسة حركية تفاعل ثنائي الرتبة

مقدمة نظرية (من صفحة ٥٤ – ١٠٧)

تفاعلات الرتبة الثانية (Second Order Reactions)

معادلات السرعة التكاملية للتفاعلات ثنائية الرتبة

تعتبر تفاعلات الرتبة الثانية الأكثر شيوعاً حيث تكثر في تفاعلات الحالة الغازية والمحاليل السائلة وخصوصاً في التفاعلات العضوية.

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة الغازية

- تفاعل تكوين أو تفكك حمض اليود (يوديد الهيدروجين) :

$$2HI \xrightarrow{\text{تفكك}} H_2 + I_2$$

$$H_2 + I_2 \xrightarrow{\text{تكوين}} 2HI$$

- التكسير الحراري للأوزون :

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة السائلة

أما تفاعلات الحالة السائلة فالأمثلة كثيرة منها

- **تصبن خلات الإيثيل (تحلل الإستر) في وسط قاعدي :**

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

- تفاعل بروميد الإيثيلين **(C_2H_4Br)** ويوديد البوتاسيوم **(KI)** بوجود محلول تركيزه **(99 %)** من الكحول الميثيلي.

$$C_2H_4Br_2 + 3KI \longrightarrow C_2H_4 + 2KBr + KI_3$$

وفي هذا النوع من التفاعلات تعتمد سرعة التفاعل على حدين متغيرين للتركيز **(a, b)**، هذان الحدان يمكن أن يكونا :

- متساويين **(a = b)** (حالة متجانسة)
- أو مختلفين **(a ≠ b)** (حالة غير متجانسة)،
- ويمكن أن يكون حد التركيز تابعاً لمادة **(A + A)** أو مادتين مختلفتين **(A + B)**.

أولاً : الحالة المتجانسة : تركيز المواد المتفاعلة متساوي

يعنى بالحالة المتجانسة هنا أن الجزيئات تكون من نفس المادة وفي هذه الحالة يتناسب معدل سرعة التفاعل مع مربع تركيز المادة المتفاعلة كما هو الحال في تخثر الغروانيات. وتنطبق نفس الصيغ التكاملية في الحالتين التاليتين :

١) (تفاعلات تشتمل على جزيئين من متفاعل واحد (مثلاً A) أي أن المادة المتفاعلة واحدة

ويكون لهذا النوع من التفاعلات المعادلة التالية :

$$A + A \longrightarrow products$$

أو تكتب اختصاراً :

$$2A \longrightarrow products$$

بحيث أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز هذه المادة مرفوعاً لأس اثنين.

ب) أو متفاعلين (A, B) لهما نفس التركيز الابتدائي :

حيث $[A] = a,\ [B] = b$ **لكن** $(a = b)$

ويكون لهذا النوع من التفاعلات المعادلة التالية :

$$A + B \longrightarrow products$$

ويمثل التحلل (التفكك، التحطم) الحراري للأسيتالدهيد الى ميثان وأول أكسيد الكربون هذا النوع من التفاعلات.

$$2CH_3CHO \longrightarrow 2CH_4 + 2CO$$

ولهذا النوع من التفاعلات العلاقة التفاضلية التالية :

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

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

وبمكاملة العلاقة التفاضلية $\left(\frac{dx}{(a - x)^2} = k\,dt\right)$ عند زمن $\left(t = 0 \longrightarrow t_x\right)$

(حيث $x = 0$ عندما $t = 0$ و $x = x$ عندما $t = t$) :

فتصبح العلاقة :

$$\int_{0}^{x_t} \frac{dx}{(a - x)^2} = k\int_{0}^{t} dt$$

أو بمعنى آخر :

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

حيث **I** = ثابت التكامل **(constant)** .

وعند زمن **(t = 0)** فإن **(x = 0)** وبالتالي فإن قيمة **(I)** تساوي :

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

$$\frac{1}{(a - 0)} = k(0) + I$$

$$\Rightarrow I = \frac{1}{a}$$

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

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

وبترتيب العلاقة بدلالة التركيز :

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

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

$$kt = \frac{a - (a - x)}{a\,(a - x)}$$

$$kt = \frac{\cancel{a} - \cancel{a} + x}{a\,(a - x)}$$

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

والعلاقة $\left(kt = \frac{x}{a\,(a - x)} \right)$ هي لتفاعلات الرتبة الثانية عندما تكون المادتان المتفاعلتان من نفس المادة ويمكن ترتيبها (كما سيمر معنا) لتصبح على الصورة التالية :

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

- ويمكن إيجاد قيمة الثابت حسابياً بترتيب العلاقة $\left(kt = \frac{x}{a\,(a - x)} \right)$ بحيث تصبح :

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

والتي يمكن كتابتها على الصورة :

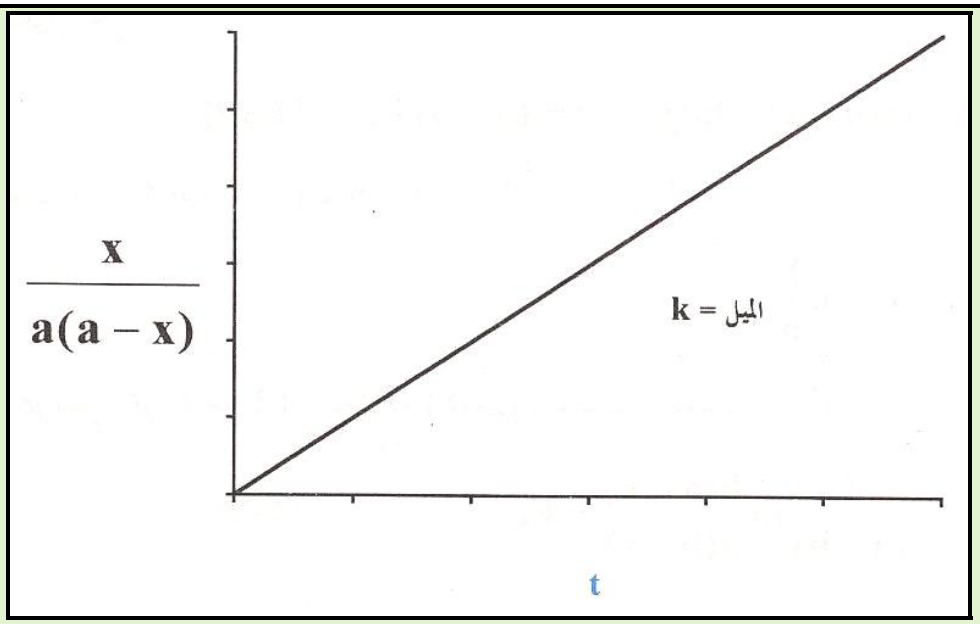
$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right)$$

or

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}\right)$$

ومن ثم توجد القيمة الحسابية للثابت **(k)** عند أزمنة **(t)** مختلفة، **فإذا كان الناتج متساوياً** (مع الأخذ بعين الاعتبار نسبة الخطأ في التجربة) فإن التفاعل من الرتبة الثانية أما إذا حدث العكس فيجب تطبيق رتبة أخرى.

- **والعلاقة** $\left(\frac{x}{a\,(a - x)} = kt\right)$ هي علاقة خط مستقيم ميله يساوي ثابت السرعة k، ويمكن الحصول عليه من تمثيل $\left(\frac{x}{a\,(a - x)}\right)$ **على محور الصادات و** (t) **على محور السينات كما في الشكل (١).**

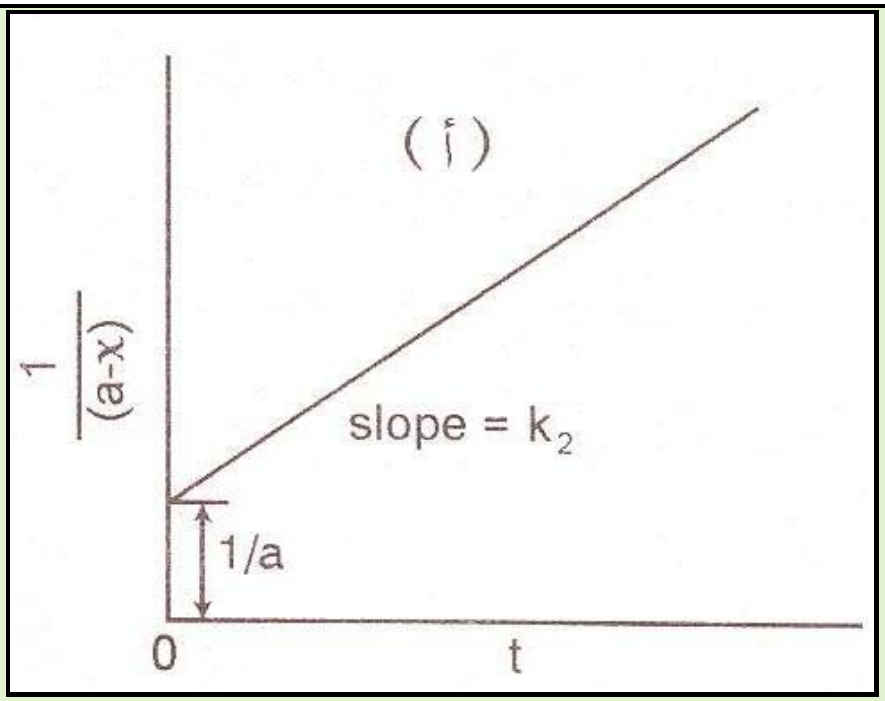


شكل (١) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ لتفاعل من الرتبة الثانية في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

وتمثل العلاقتان $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ **و** $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ **المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة تستوي تراكيز المواد المتفاعل.**

رسم العلاقة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بيانياً

عند رسم العلاقة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ **بين** $(1/(a-x))$ **على محور الصادات والزمن** (t) **على محور السينات، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي**(k) **ويقطع محور الصادات بمقدار** $(1/a)$ **كما في الشكل (٢).**



شكل (٢) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

ملحوظة

يمكن إجراء التكامل لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة المتجانسة بدلالة تركيز المتفاعلات حيث $[A]_0$ تركيز المتفاعل عند زمن **(t = 0)** بمعنى التركيز الابتدائي، و **[A]** تركيز المتفاعل عند زمن **(t)** :

$$A + A \longrightarrow products$$

معدل سرعة التفاعل :

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

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

وبإجراء التكامل :

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k\int_{t=0}^{t} dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-2}\, d[A] = k\int_{t=0}^{t} dt$$

$$-\left[\frac{1}{-[A]}\right]_{[A]_0}^{[A]} = k(t)_{t=0}^{t}$$

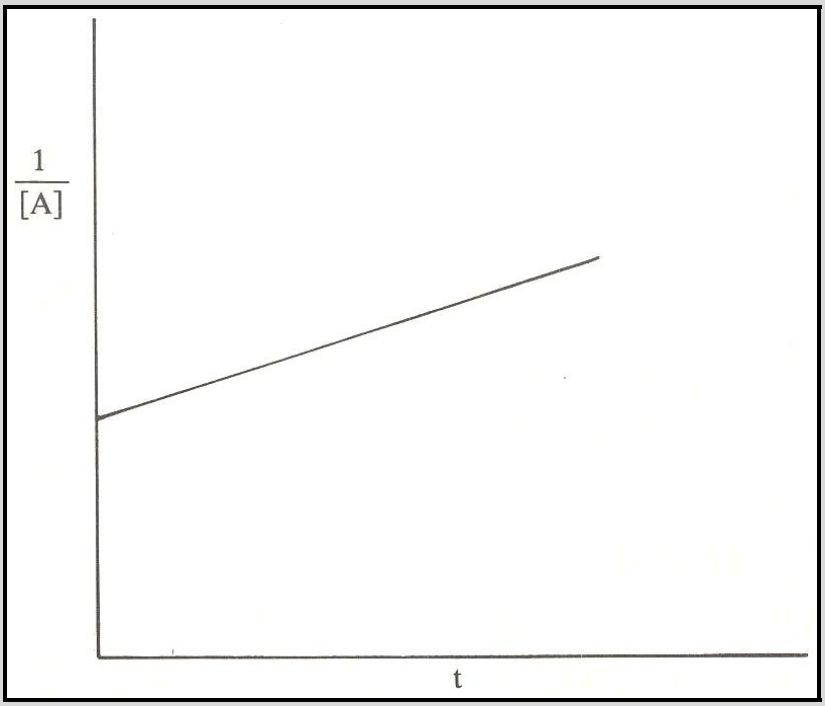
$$-\left[\frac{1}{-[A]} - \frac{1}{-[A]_0}\right] = k(t-0)$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

or

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_o} + kt$$

وبتمثيل العلاقة $\left(\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_o}\right)$ **برسم** $\left(\frac{1}{[A]}\right)$ **بدلالة** (t) **كما في الشكل (٣) نحصل على خط مستقيم ميله** (k) **وتقاطعه** $\left(\frac{1}{[A]_o}\right)$.



شكل (٣) : تغير **(1/A)** بدلالة الزمن.

وحدات ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة

من العلاقة $\left(k = \frac{1}{a \cdot t}\left(\frac{x}{a-x}\right)\right)$ نلاحظ أن وحدات ثابت السرعة (k) يساوي مقلوب التركيز مضروباً في مقلوب الزمن

- فإذا قيس التركيز بالوحدات ($mol\ dm^{-3}$) والزمن بالثواني فإن وحدات ثابت السرعة تكون ($dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$).
- **وإذا قيس التركيز بوحدة** ($mol\ \ L^{-1}$) **والزمن بالدقائق مثلاً فإن وحدات ثابت السرعة تكون** ($L.\ mol^{-1}\ min^{-1}$).
- **علماً بأن** ($1\ L = 1\ dm^3$)

مثال توضيحي لتفاعل من الرتبة الثانية من النوع (a = b)

التحلل بالماء لإستر خلات الإيثيل في وجود قاعدة حيث **(a = b)**. والجدول التالي (جدول ١) يبين نتائج تجربة عن هذا التفاعل.

جدول (١)

الزمن **(s)**	$[OH^-] = [CH_3COOC_2H_5] = [A]_t$	ثابت السرعة (الرتبة الثانية) **(k) L mol^{-1} s^{-1}** $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$ **or** $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}\right)$	ثابت السرعة (الرتبة الأولى) **(k) s^{-1}** $k = \frac{2.303}{t}\log\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)$
0	0.0500	-	-
240	0.0441	1.12	5.23
540	0.0386	1.09	4.79
900	0.0337	1.07	4.38
1440	0.0279	1.10	4.05
2220	0.0228	1.07	3.54
3180	0.0185	1.07	3.13
4980	0.0136	1.07	2.61
8580	0.00895	1.07	2.00

يلاحظ ثبات قيم **(k)** المحتوية في الجدول (العمود الرأسي الثالث) مؤكدة بذلك انتماء التفاعل الى الرتبة الثانية. كما يلاحظ أيضاً عدم ثبات قيم **(k)** (العمود الرأسي الرابع) عندما طبقت معادلة السرعة لتفاعلات الرتبة الأولى وهو دليل ثان على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

- وتبين المعادلة $\left(k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}\right)\right)$ أن مقلوب تركيز المادة المتفاعلة وهو $\left(\frac{1}{[A]_t}\right)$ يتغير على خط مستقيم مع الزمن.
- ويستفاد من الرسم البياني للعلاقة $\left(\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_o} + kt\right)$ لحساب ثابت السرعة **(k)**، حيث ميل الخط البياني يمثل ثابت سرعة التفاعل.
- ويحسب ميل الخط المستقيم لتفاعلات خلات الإيثيل مع هيدروكسيد الصوديوم من تركيز المادة عند فترات زمنية حددت في هذا المثال عند **(t = 0)** و **(t = 6000 s)** :

$$k = \frac{(84.0 - 20.0)\,L \cdot mol^{-1}}{(6000 - 0)\,(s)} = 1.07 \times 10^{-2}\ L\ mol^{-1}s^{-1}$$

حساب فترة نصف العمر لتفاعل الرتبة الثانية للمواد المتفاعلة المتساوية التركيز

ولحساب فترة نصف العمر لهذا التفاعل نطبق العلاقة :

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.07 \times 10^{-2} \times 0.0500}$$

$$t_{1/2} = 1869.16\ s$$

ويلاحظ احتواء معادلة نصف زمن التفاعل $\left(t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}\right)$ على تركيز المادة المتفاعلة على عكس الرتبة الأولى، إذ تتناسب عكسياً مع تركيز المادة فيكون التفاعل أكثر سرعة

عند زيادة التركيز. وقد وجد في التفاعل السابق أن **($t_{1/2}$ = 1869.16 s)** عندما يكون التركيز الابتدائي **($[A]_0$ = 0.0500 M)**، لكنه عند تركيز ابتدائي **($[A]_0$ = 0.0250 M)** يصبح :

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.07 \times 10^{-2} \times 0.0250}$$

$$t_{1/2} = 3738.32 \text{ s}$$

مثال توضيحي :

احسب ثابت السرعة **(k)** لتحلل خلات الإيثيل في الماء في وجود قاعدة، مستعيناً بتراكيز المادة بالجدول السابق في الأوقات التالية :

(t = 2220 s, t = 0)

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right)$$

$$k = \frac{1}{2220}\left(\frac{1}{0.0228} - \frac{1}{0.0500}\right)$$

$$k = 0.0107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مثال توضيحي :

يتفكك الأسيتالدهيد حرارياً وفقاً للتفاعل التالي :

$$2CH_3CHO(g) \longrightarrow 2CH_4(g) + 2CO(g)$$

وفي هذا التفاعل نلاحظ ازدياد الضغط عند حجم ثابت أثناء عملية التحلل هذه، ومن تغير الضغط هذا يمكننا حساب ثابت السرعة **(k)** بالطريقة التالية :

نفرض أن **(P_0)** يمثل الضغط الابتدائي للأسيتالدهيد

و **(x)** يمثل الانخفاض في الضغط بعد مضي زمن **(t)**.

وأن ضغط المتفاعلات بزمن **(t)** هو **($P_0 - x$)**.

وفي حالة انخفاض ضغط الأسيتالدهيد بمقدار **(x)** فإن ضغط الميثان وأول أكسيد الكربون يزداد بمقدار **(x)** وبالتالي فإن الضغط الكلي للنظام هو :

$$P = P_{CH_3CHO} + P_{CH_4} + P_{CO}$$

$$P = (P_0 - x) + x + x$$

$$P = P_0 - \cancel{x} + \cancel{x} + x$$

$$P = P_0 + x$$

$$\Rightarrow x = P - P_0$$

وحيث أن :

$$(P_0 - x) \alpha (a - x)$$

وبالتالي فإن :

$$P_0 \ \alpha \ a$$

وبالتعويض في معادلة الدرجة الثانية :

$$k = \frac{1}{at}\left(\frac{x}{a - x}\right)$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{x}{P_0 - x}\right)$$

وبالتعويض بقيمة $(x = P - P_0)$

$$k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{x}{P_0 - x}\right)$$

$$k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{P - P_0}{P_0 - (P - P_0)}\right)$$

$$k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{P - P_0}{P_0 - P + P_0}\right)$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{P - P_0}{2P_0 - P}\right)$$

والجدول التالي (جدول ٢) يبين نتائج تجربة تفكك الأسيتالدهيد عند درجة حرارة **(791 K)** وضغط ابتدائي مقداره **($P_0 = 0.47 \times 106\ N/m^2 = 0.47 \times 10^o\ Pa$)**.

جدول (٢)

$k = \frac{1}{P_0 t}\left(\frac{x}{P_0 - x}\right)$	$(x = P - P_0)\ N/m^2$	الزمن (ثانية)
8.934×10^{-4}	4.47×10^{3}	42
8.67×10^{-4}	7.11×10^{3}	73
8.82×10^{-4}	9.74×10^{3}	105
8.74×10^{-4}	1.5×10^{3}	190
8.76×10^{-4}	1.76×10^{3}	242
8.62×10^{-4}	2.03×10^{3}	310
8.70×10^{-4}	2.29×10^{3}	384
8.67×10^{-4}	2.55×10^{3}	480
8.79×10^{-4}	2.95×10^{3}	665
8.84×10^{-4}	3.21×10^{3}	840
9.03×10^{-4}	3.47×10^{3}	1070
9.05×10^{-4}	3.74×10^{3}	1440
$k = 8.802 \times 10^{-4}\ m^2\ N^{-1}\ s^{-1}$		

كما وأن رسم العلاقة بين معكوس التركيز والزمن تكون خطية لهذا النوع من تفاعلات المرتبة الثنائية.

ثانياً : الحالة الغير متجانسة لتفاعلات الرتبة الثانية ($a \neq b$)

ويعنى بالحالة غير المتجانسة هنا هو أن الجزيئات تكون لمادتين مختلفتين **(A, B)** مختلفتي التركيز ($[A] = a, [B] = b , a \neq b$) (**وهو مثال تجربتنا**)

تفاعل مادتين (A, B) مختلفتي التركيز ($[A] \neq [B]$) : حيث ($[A] = a, [B] = b$)

نفرض أن لدينا تفاعلاً ممثلاً بالمعادلة التالية :

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

وحيث أن التركيزات الإبتدائية للمتفاعلين **(A, B)** هما **(a, b)** على التوالي. و**(x)** سنستخدمها للتعبير عن النقص في تركيز كل من **(B, A)** عند زمن قدره **"t"**.

ويكون قانون سرعة التفاعل بدلالة تركيزي المادتين المتفاعلتين يكون كما يلي :

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

ولمكاملة المعادلة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k\,[A][B]\right)$ سوف يعبر عن **[A]** و **[B]** بدلالة متغير واحد وهو عبارة عن النقصان في تركيز كل من المادتين الذي اعتدنا أن نرمز له بالحرف **(x)**. فإذا افترضنا أن **(a)** و**(b)** هما التركيزان الابتدائيان عندما **(t = 0)** للمادتين **(A)** و **(B)** على التوالي، وبعد مرور فترة زمنية مقدارها **(t)** يتفاعل تركيز

مقداره **(x)** من المادة **(A)** مع تركيز مقداره **(x)** من المادة **(B)** لتتحول الى نواتج فإن تركيز كل من المادتين المتفاعلتين عند الزمن **(t)** يصبح كما يلي :

$$[A] = a - x$$
$$[B] = b - x$$

وبالاعتماد على ما سبق يمكن كتابة المعادلة $\left(-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k\,[A][B]\right)$ بالعلاقة التفاضلية التالية :

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

وبتنظيم هذه المعادلة :

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

وباستخدام طريقة **تجزئة** الكسور (partial fractions) فإن المعادلة التفاضلية تصبح :

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

وبترتيب العلاقة $\left(\frac{1}{(a - b)}\left[\frac{1}{(b - x)} - \frac{1}{(a - x)}\right]dx = k\,dt\right)$ ومكاملتها :

$$\frac{1}{(a - b)}\left[\frac{1}{(b - x)} - \frac{1}{(a - x)}\right]\int_{x_0}^{x_t} dx = k\,dt$$

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

وتكون قيمة **(I)** عند **(t = 0)** و **(x = 0)** :

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

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

$$I = k (0) - \left(\frac{\ln (a - 0) - \ln (b - 0)}{(a - b)} \right)$$

$$I = - \left(\frac{\ln a - \ln b}{(a - b)} \right)$$

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

$$I = \frac{\ln b - \ln a}{(a - b)}$$

$$\Rightarrow I = \frac{\ln (b/a)}{a - b}$$

وبالتعويض عن قيمة **(I)** في العلاقة $\left(\frac{\ln (a - x) - \ln (b - x)}{(a - b)} + I = kt \right)$ وترتيبها :

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

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

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

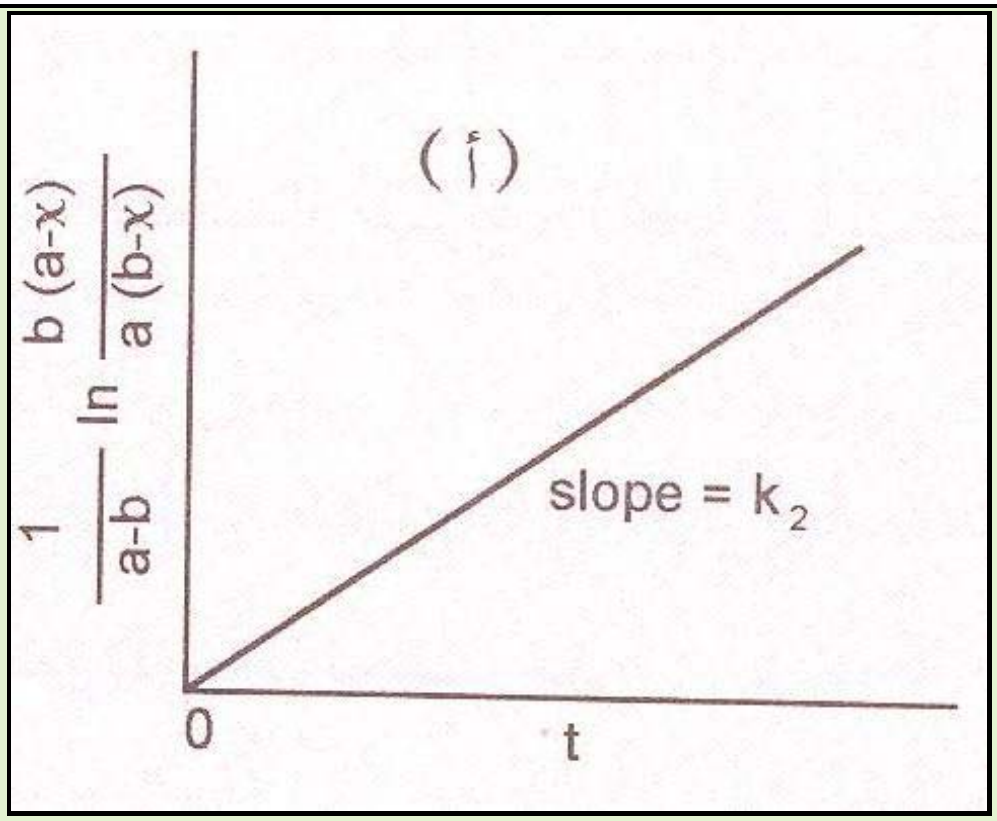
$$\Rightarrow \frac{1}{(a - b)} \ln \left[\frac{b (a - x)}{a (b - x)} \right] = kt$$

وعند التعبير باللوغاريتم العشري (الطبيعي) تؤول هذه العلاقة الى :

$$\frac{2.303}{(a - b)} \log \left[\frac{b (a - x)}{a (b - x)} \right] = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a - b)} \log \left[\frac{b (a - x)}{a (b - x)} \right] = \frac{k}{2.303} t$$

- والعلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right]=kt\right)$ هي علاقة خط مستقيم ميله **(k)**.
- ويمكن الحصول على **(k)** بتمثيل $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right)$ على محور الصادات والزمن **(t)** على محور السينات كما في الشكل (٤).



شكل (٤) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right]=kt\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة عدم تساوي التراكيز

ويمكن تمثيل العلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)}\log\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right]=\frac{k}{2.303}t\right)$ كذلك بنفس الطريقة :

$\left(\frac{1}{(a-b)}\log\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right]\right)$ على محور الصادات ، و **(t)** على محور السينات فنحصل على خط مستقيم ميله **(k/2.303)**.

والعلاقة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right]=kt\right)$ يمكن كتابتها على الصورة :

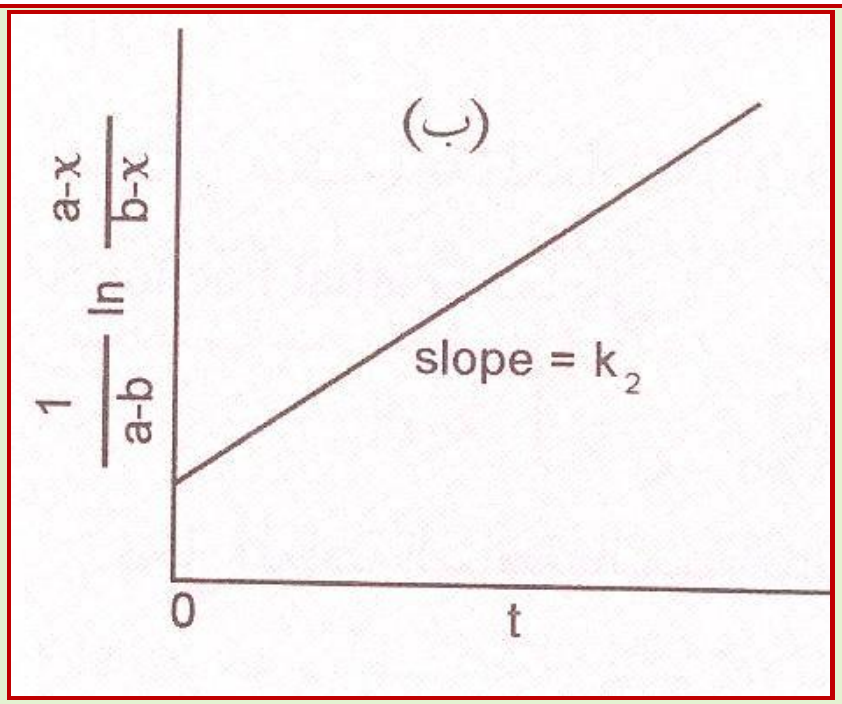
$$\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right]=kt$$

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

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

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

وعند رسم العلاقة وفقاً للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)}=kt+\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{a}{b}\right)$ بين الحد $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)}\right)$ والزمن **(t)** نحصل على خط مستقيم ميله يساوي **(k)** ويقطع محور الصادات بالمقدار $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{a}{b}\right)$ كما في الشكل (٥).



شكل (٥) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)} = kt + \frac{1}{(a-b)}\ln\frac{a}{b}\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة عدم تساوي التراكيز.

ويمكن إيجاد **"k"** من العلاقة : $\left(\frac{2.303}{(a-b)}\log\left[\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right] = kt\right)$ كالتالي :

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

ويمكن أن نلاحظ من العلاقة $\left(k = \frac{2.303}{t(a-b)}\log\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}\right)$ أن وحدات ثابت السرعة **(k)** هي مقلوب الزمن مضروباً في مقلوب التركيز وهذا يتوافق مع الحالة الأولى.

إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية

ويمكن إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية بإيجاد قيمة **(k)** عند أزمنة مختلفة من العلاقة :

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

أو العلاقة :

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

وتعتبر المعادلة $\left(\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right) = kt$ أو $\left(\frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right) = kt$ الحالة المثالية لتفاعل مادتين من الرتبة الثانية حيث أن نسب الإتحاد العنصري من المتفاعلات متساو.

مثال لتفاعلات الرتبة الثانية

ومن الأمثلة المعروفة على هذه التفاعلات تميؤ أو تصبن **(saponification)** خلات الإيثيل **(Ethyl Acetate)** مع قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم في حالة عدم تساوي تركيز الخلات مع هيدروكسيد الصوديوم.

$$CH_2COOC_2H_5 + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

وفي حالة اختلاف تركيزي الإستر والقاعدة **(a, b)** فإن تراكيز المواد المتفاعلة تختلف مع الزمن وبذلك تؤثر على سرعة التفاعل ويمكن تتبع سرعة التفاعل بطرق عديدة

- منها إزالة الهيدروكسيد وإبدالها بأيونات الإستر والمصحوبة بانخفاض في التوصيلية الكهربية للمواد المتفاعلة. ومن هذا الانخفاض يمكن بيان سرعة التفاعل،
- أو أن يتم سحب كميات محددة من المواد المتفاعلة ومن وقت لآخر وإن كمية القاعدة المتبقية **(b – x)** تحسب من عملية التسحيح الإعتيادية. وفي حالة معرفة التراكيز الإبتدائية لإيستر **(a)** و الهيدروكسيد **(b)** فإن قيم **(a – x)** يمكن حسابها ومنه نحسب ثابت السرعة النوعية.

والجدول التالي (جدول ٣) يبين بعض القيم المخبرية لتفاعل خلات الإيثيل **(A)** مع هيدروكسيد الصوديوم **(NaOH)** والممثلة بالرمز **(B)** وعند الدرجة **(288.8 K)**.

جدول (٣) : تحلل خلات الإيثيل بوجود قاعدة وعند درجة (288.8 K)
(a = 0.01211 mol/L, b = 0.02578 mol/L)

$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ $L.\ mol^{-1}\ s^{-1}$	(b – x)	(a – x)	الزمن (ثانية)
5.74×10^{-2}	0.02256	0.00889	224
5.74×10^{-2}	0.02101	0.00734	337
5.68×10^{-2}	0.01921	0.00554	629
5.68×10^{-2}	0.01821	0.00454	816

وتجدر الملاحظة أن تفاعلات الرتبة الثانية السابقة تنطبق فقط عندما يتفاعل جزيء من المادة **(A)** مع جزيء من المادة **(B)**

قوانين الرتبة الثانية في حالة اختلفت نسب الإتحاد العنصري حسب المعادلة التالية

$$A + qB \longrightarrow products$$

فستكون العلاقة التفاضلية للسرعة كما يلي :

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

وستكون العلاقة التكاملية النهائية لها مساوية :

$$\frac{1}{(qa - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - qx)} = kt$$

وبنفس الطريقة إذا كانت المعادلة من النوع الثاني :

$$qA + B \longrightarrow products$$

فستكون العلاقة التفاضلية للسرعة كما يلي :

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

وستكون العلاقة التكاملية النهائية لها مساوية :

$$\frac{1}{(a - qb)} \ln \frac{b\,(a - qx)}{a(b - x)} = kt$$

مثال توضيحي :

عندما يتفاعل جزيء من المادة **(A)** مع ثلاث جزيئات من المادة **(B)** مثل :

$$A + 3B \longrightarrow products$$

فإن قانون سرعة التفاعل يكون :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

وحيث أنه إذا اختفى **(x)** من **(A)** يختفي **(3 x)** من **(B)** فإن :

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

وبإجراء التكامل للمعادلة $\left(\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - 3x)\right)$ نحصل على :

$$\frac{1}{(3a - b)} \ln \left[\frac{b\,(a - x)}{a\,(b - 3x)}\right] = kt$$

ومن الأمثلة المعروفة التي تتبع المعادلة $\frac{1}{(3a - b)} \ln \left[\frac{b\,(a - x)}{a\,(b - 3x)} \right] = kt$ تفاعل بروميد الإيثيلين مع يوديد البوتاسيوم في وجود الكحول الميثيلي النقي :

$$C_2H_4Br_2 + 3KI \longrightarrow C_2H_4 + 2KBr + KI_3$$

يتضح مما سبق أن المعادلات التكاملية لتفاعلات الرتبة الثانية تختلف حسب المعادلة الكيميائية للتفاعل.

مثال توضيحي :

تفاعل بروميد الإيثيلين ويوديد البوتاسيوم بوجود محلول تركيزه **(99 %)** من الكحول الميثيلي يمثل تفاعلاً من الدرجة الثانية.

$$C_2H_4Br_2 + 3KI \longrightarrow C_2H_4 + 2KBr + KI_3$$

وتكون معادلة الرتبة الثانية لهذا التفاعل على الصورة :

$$kt = \frac{1}{(3a - b)} \ln \left[\frac{b\,(a - x)}{a\,(b - 3x)} \right]$$

س) استنتج معادلة السرعة للتفاعلات ثنائية الرتبة في الحالات التالية :

أ- إذا كان المتفاعلين مختلفي التركيز الابتدائي

ب- إذا كان للمتفاعلين نفس التركيز الابتدائي.

مزيد من القراءة

يمكن الحصول على الصورة التكاملية لتفاعلات الدرجة الثانية في الحالة الغير متجانسة بطريقة أخرى :

$$A + B \longrightarrow product$$

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

لو أخذنا **B** كدالة لـ **[A]** فإن :

$$[A]_o - [A] = [B]_o - [B]$$

وتصبح :

$$[B] = [B]_0 - [A]_0 + [A]$$

أي أن المعدل :

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

$$\because [B] = [B]_0 - [A]_0 + [A]$$

$$\Rightarrow - \frac{d[A]}{dt} = k\,[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)$$

وبالترتيب نحصل على :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k\,[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)$$

$$- \frac{d[A]}{[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)} = k\,dt$$

وباستعمال طريقة الكسر الجزئي **(Partial Fraction)** لتسهيل عملية التكامل بتحويل المعادلة $\left(-\frac{d[A]}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = k\,dt \right)$ الصعبة الى معادلتين سهلتين كما يلي :

$$\frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{([B]_0 - [A]_0 + [A])}$$

حيث **P** و **q** هما ثوابت.

وبضرب طرفي المعادلة $\left(\frac{1}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{([B]_0 - [A]_0 + [A])} \right)$ في $([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))$

نحصل على :

$$\frac{1([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = \frac{P([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))}{[A]} + \frac{q([A]([B]_0 - [A]_0 + [A]))}{([B]_0 - [A]_0 + [A])}$$

$$\Rightarrow 1 = P(([B]_0 - [A]_0 + [A])) + q[A]$$

وبأخذ :

$$[A] = [A]_0 - [B]_0$$

تصبح :

$$\Rightarrow 1 = P(([B]_0 - [A]_0 + [A])) + q[A]$$

$$\because [A] = [A]_0 - [B]_0$$

$$1 = P(([B]_0 - [A]_0 + [A]_0 - [B]_0)) + q([A]_0 - [B]_0)$$

$$1 = P(0) + q([A]_0 - [B]_0)$$

$$\Rightarrow 1 = q([A]_0 - [B]_0)$$

أي :

$$1 = q\left([A]_0 - [B]_0\right)$$

$$\Rightarrow q = \frac{1}{\left([A]_0 - [B]_0\right)}$$

وبأخذ

$$[A] = 0$$

فإن :

$$P = \frac{1}{\left([B]_0 - [A]_0\right)}$$

وبالتعويض عن **q** و **p** في المعادلة $\left(\frac{1}{[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)}\right)$ نحصل على :

$$\frac{1}{[A]\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)} = \frac{P}{[A]} + \frac{q}{\left([B]_0 - [A]_0 + [A]\right)}$$

$$\because q = \frac{1}{\left([A]_0 - [B]_0\right)} \text{ and } P = \frac{1}{\left([B]_0 - [A]_0\right)}$$

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

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

$$\left(\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\right)\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} - \left(\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\right)\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{\left([A] + [B]_0 - [A]_0\right)} = k\int_{t=0}^{t} dt$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln\frac{[A]}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln\frac{[A] + [B]_0 - [A]_0}{[B]_0} = kt$$

أي :

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A]}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A]+[B]_0-[A]_0}{[B]_0} = kt$$

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

$$[A]+[B]-[A]_0 = [B]_0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

هذا ويمكن كتابة المعادلة بصورة عامة كما يلي :

$$aA + bB \longrightarrow product$$

أي أن :

$$\nu = k\,[A]^a\,[B]^b$$

وتكاملها يعطي :

$$\frac{a}{\left(b[A]_0 - a[B]_0\right)}.\ln\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = kt$$

وفي هذه الحالة لا نرسم العلاقة وإنما نعوض بالأرقام لنحصل على قيمة ثابتة لثابت سرعة التفاعل إذا ما كنا نريد معرفة رتبة التفاعل.

مثال توضيحي :

وجد أن تصبن خلات الإيثيل في محلول قلوي من الرتبة الثانية يتم عند درجة حرارة (30 ºC) حسب المعادلة التالية :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

فإذا علمت أن تركيز عينة من الخلات والمحلول القلوي يساوي (0.05 M) وكان تركيز خلات الصوديوم يزداد مع الزمن كما في الجدول التالي (جدول ٤).

جدول (٤)

Time/min.	4	9	15	24	37	53
$[CH_3COONA] \times 10^3$ (M)	5.91	11.42	16.3	22.07	27.17	31.47

فاحسب :

أ) ثابت سرعة التفاعل
ب) عمر نصف التفاعل

الحل

- بما أن التفاعل من الرتبة الثانية وتركيز المادتين المتفاعلتين متساوياً فإنه يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل من رسم العلاقة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بتمثيل $(1/(a - x))$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات، فنحصل على خط مستقيم يقطع محور الصادات بمقدار $(1/a)$ وميله يساوي ثابت السرعة (k).

- كما يمكن إيجاد ثابت السرعة من الرسم البياني للعلاقة $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بتمثيل $(x/a(a-x))$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات فنحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله ثابت السرعة (k). ونحصل على قيمة (x) من العلاقة :

$$\left(x = [A]_o - [A]_t\right)$$

إلا أنه في مثل هذا السؤال لا نحتاج لمثل هذه المعادلة $\left(x = [A]_o - [A]_t\right)$ لأن قيمة (x) معطاة في الجدول حيث $([CH_3COON_A] = x)$

وبعمل الجدول اللازم (جدول ٥) لتمثيل $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ و $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$

جدول (٥)

$[A]_o = a = 0.05$ M						
$\frac{1}{a} = \frac{1}{0.05} = 20$						
Time/min.	4	9	15	24	37	53
$[CH_3COONA] \times 10^3$ (M) = x	5.91	11.42	16.3	22.07	27.17	31.47
(a – x)	0.0441	0.03858	0.0337	0.02793	0.02283	0.01853
$\left(\frac{1}{a-x}\right)$	22.68	25.92	29.67	35.80	43.80	53.97
a (a - x)	2.205×10^{-3}	1.929×10^{-3}	1.685×10^{-3}	1.3965×10^{-3}	1.1415×10^{-3}	9.265×10^{-4}
$\left(\frac{x}{a\,(a-x)}\right)$	2.68	5.92	9.67	15.80	23.80	33.97

ومن الجدول يمكن أن نمثل كلا المعادلتين $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ و $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$:

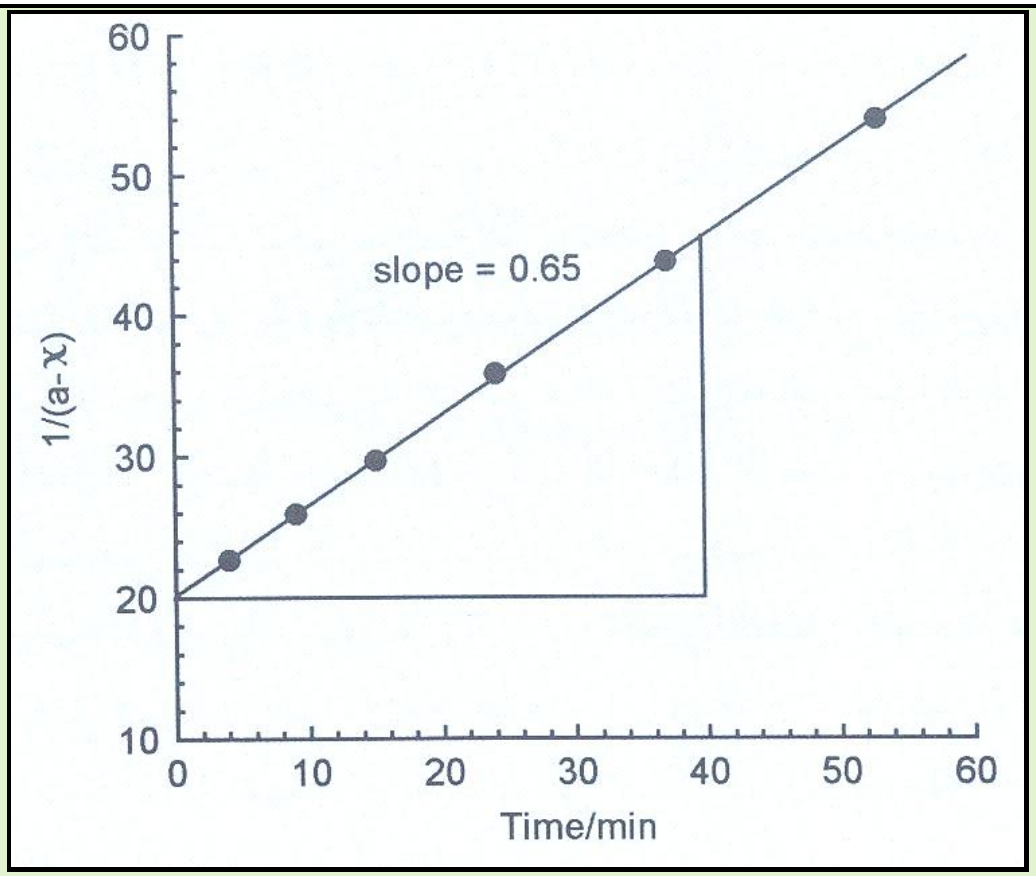
ولنأخذ المعادلة الأولى $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بتمثيل قيم $\left(\frac{1}{a-x}\right)$ التالية على محور الصادات :

$\left(\frac{1}{a-x}\right)$	22.68	25.92	29.67	35.80	43.80	53.97

وتمثيل قيم الزمن على محور السينات :

Time/min.	4	9	15	24	37	53

فنحصل على الشكل (٦).



شكل (٦)

ومنه فإن الميل :

$$\text{slope} = \frac{46 - 20}{40 - 0} = 0.65$$

$$\Rightarrow k = 0.65\ M^{-1}\ min^{-1}$$

ب) حساب فترة نصف العمر من العلاقة :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{a\,k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0.05 \times 0.65}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 30.77\ min.$$

ومن الأمثلة المشهورة على تفاعلات الرتبة الثانية تفاعل خلات الإيثيل مع قاعدة قوية (وأخذنا لها مثالاً أعلاه) وكذلك تفكك مركب الأسيتالدهيد (acetaldehyde) حرارياً في الطور الغازي وسوف نناقش هذين التفاعلين بشيء من التفصيل، وذلك بالاعتماد على الحجم والضغط على التوالي كما فعلنا في تفاعلات الرتبة الأولى.

أ) قانون الرتبة الثانية $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بدلالة الحجم

تفاعل خلات الميثيل مع قاعدة قوية

سوف نناقش هذا التفاعل عندما يحدث التفاعل نتيجة لمزج تراكيز متساوية من الخلات والقاعدة.

كيف يمكن متابعة هذا التفاعل؟

يمكن متابعة هذا التفاعل بأخذ عينة محددة من مزيج التفاعل عند فترات زمنية مختلفة ومعايرتها بواسطة حمض قياسي، في هذه الحالة يكون حجم الحامض (V_t) المستخدم في المعايرة مكافئاً لما تبقى من تركيز القاعدة في العينة، فإذا كان تركيز القاعدة الابتدائي يساوي (a) و (x) مقدار الانخفاض في التركيز فإن ما يتبقى من تركيز القاعدة $(a - x)$ يكون مكافئاً لحجم الحمض المستخدم (V_t)، أما حجم الحمض المستخدم في بداية التفاعل (V_o) عندما $(t = 0)$ تقريباً فإنه يكافيء التركيز الابتدائي (a) للقاعدة.

من ذلك نستنتج أن الانخفاض في التركيز (x) يكافيء $(V_o - V_t)$، وإذا عوضنا ذلك في المعادلة التكاملية $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ تتحول بدلالة الحجوم الى ما يلي :

$$\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$$

$$\Rightarrow \frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)} = k\,t$$

ومنها يمكن حساب ثابت السرعة كما يلي :

$$k = \frac{1}{t}\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)}$$

وتمثل المعادلة $\left(\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)} = k\ t\right)$ المعادلة التكاملية من الرتبة الثانية لهذا التفاعل بدلالة حجوم المواد المتفاعلة. كما نؤكد أن شكل المعادلة التكاملية بدلالة الحجوم **يمكن أن يختلف باختلاف التفاعل المدروس** كما هو الحال في تفاعلات الرتبة الأولى.

مثال توضيحي :

يحتوي الجدول التالي (جدول ٦) على بعض المعلومات الحركية عن تميؤ خلات الإيثيل عند درجة حرارة (25 ^oC) في وجود تراكيز متساوية من الإستر والهيدروكسيد.

جدول (٦)

Time/min.	0	5	15	25	35
Volume of acid used cm^3	16.0	10.24	6.13	4.32	3.41

برهن مستعيناً بالمعلومات السابقة على أن تميؤ خلات الإيثيل تفاعل من الرتبة الثانية.

الحل

توصلنا عند مناقشة تميؤ خلات الإيثيل الى أن قانون سرعة التفاعل $\left(\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)} = k\ t\right)$ وأنه يمكن حساب ثابت السرعة منه $\left(k = \frac{1}{t}\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)}\right)$، وبحساب (k) عند أزمنة مختلفة فإنه

يمكن إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية إذا حصلنا على قيمة ثابتة (تقريباً) لقيم (k)، بعمل الجدول اللازم (جدول ٧) :

جدول (٧)

$Vo = 16.0\ cm^3$				
Time/min.	5	15	25	35
Volume of acid used cm^3 (V_t)	10.24	6.13	4.32	3.41
$V_o - V_t$	5.76	9.87	11.68	12.59
V_oV_t	163.84	98.08	69.12	54.56
$\left(\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)}\right)$	0.0352	0.1006	0.1690	0.2310
$\left(\frac{1}{t}\right)$	0.2	0.067	0.04	0.029
$k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{V_o - V_t}{V_o\ (V_t)}\right)$	7.04×10^{-3}	6.74×10^{-3}	6.76×10^{-3}	6.70×10^{-3}

وحيث أن قيمة (k) تقريباً ثابتة، فإن هذا يدل على أن تفاعل تميؤ خلات الإيثيل من الرتبة الثانية.

ب) قانون الرتبة الثانية $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بدلالة الضغط

مثاله : تفكك الأسيتالدهيد حرارياً

يتفكك مركب الأسيتالدهيد حرارياً في الطور الغازي حسب المعادلة :

$$2CH_3CHO \longrightarrow 2CH_4 + 2CO$$

لقد أجري هذا التفاعل في حجم ثابت، وتمت متابعة تغير الضغط الكلي (P_t) مع الزمن، ولتحويل المعادلة التكاملية $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ بدلالة الضغوط نفترض أن :

P_o : الضغط الإبتدائي للأسيتالدهيد وهو يكافيء التركيز الإبتدائي (a).

P_A : ضغط ما تبقى من الأسيتالدهيد وهو يكافيء ما تبقى من تركيز الأسيتالدهيد (a – x)

P_t : الضغط الكلي للنظام عند أي زمن (t)

$(P_o - P_A)$: مقدار الإنخفاض في التركيز ويكافيء (x)

بناء على ما سبق تصبح المعادلة $\left(\frac{x}{a\,(a-x)} = kt\right)$ كما يلي :

$$\frac{x}{a\,(a-x)} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{P_o - P_A}{P_o\,(P_A)} = kt$$

وحيث أنه لا يمكن قياس ضغط ما تبقى من الأسيتالدهيد بمفرده (P_A) فإنه لا بد من استخدام الضغط الكلي حيث يمكن قياسه بسهولة لمتابعة هذا التفاعل، في هذه الحالة يكون :

$$2CH_3CHO \longrightarrow 2CH_4 + 2CO$$

$$P_A \qquad\qquad P_{CH_4} \quad P_{CO}$$

$$P_t = P_A + \underbrace{\underbrace{P_{CH_4}}_{x} + \underbrace{P_{CO}}_{x}}_{2x}$$

$$P_t = P_A + 2x$$

وحيث أن ($x = P_o - P_A$) فإن المعادلة ($P_t = P_A + 2x$) تؤول الى :

$$P_t = P_A + 2x$$
$$P_t = P_A + 2\,(P_o - P_A)$$
$$P_t = P_A + 2P_o - 2P_A$$
$$P_t = -P_A + 2P_o$$
$$\Rightarrow P_A = 2P_o - P_t$$

وبالتالي أوجدنا علاقة لحساب P_A التي يصعب حسابها مباشرة. وبالتعويض بها في القيمة ($P_o - P_A$) الموجودة في العلاقة $\left(\frac{P_o - P_A}{P_o\,(P_A)} = kt\right)$ نحصل على :

$$P_o - P_A = P_o - (2P_o - P_t)$$
$$P_o - P_A = P_o - 2P_o + P_t$$
$$P_o - P_A = -P_o + P_t$$
$$\Rightarrow P_o - P_A = P_t - P_o$$

وبـالتعويض بهـذه القـيم : $P_A = 2P_o - P_t$ و $P_o - P_A = P_t - P_o$ فـي المعادلـة $\left(\frac{P_o - P_A}{P_o\ (P_A)} = kt\right)$

نحصل على :

$$P_A = 2P_o - P_t$$

$$P_o - P_A = P_t - P_o$$

$$\frac{P_o - P_A}{P_o\ (P_A)} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)} = kt$$

والمعادلـة $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)} = kt\right)$ معادلـة خـط مستقيم يمـر بنقطـة الأصـل وميلـه (k) ويمكـن رسـمه بتمثيـل قـيم $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$ علـى محـور الصـادات مقابـل الـزمن (t) علـى محـور السينات.

ولحساب قيمة ثابت السرعة من المعادلة $\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)} = kt\right)$فإن :

$$k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$$

وهذه هـي المعادلـة التكامليـة للتفاعـل $(2CH_3CHO \longrightarrow 2CH_4 + 2CO)$ بدلالـة الضـغط حيـث يمكن حساب قيمة (k) عن طريـق قيـاس الضـغط الكلـي(P_t)، ومعرفـة الضـغط الإبتـدائي (P_o) لمركب الأسيتالدهيد، وذلك برسم العلاقات البيانية المناسبة بين الضـغط والـزمن أو بالحساب.

مثال توضيحي :

بالاعتماد على المعلومات الواردة في الجدول التالي (جدول ٨) برهن أن تفكك مركب الأسيتالدهيد حرارياً في الطور الغازي عند درجة حرارة (518 ºC) تفاعل من الرتبة الثانية.

جدول (٨)

Time/ min.	0	42	73	105	190
Pressure mmHg	363	397	417	437	477

الحل

عند مناقشة تفكك مركب الأسيتالدهيد حرارياً توصلنا الى قانون حساب ثابت سرعة التفاعل (k) من الرتبة الثانية بدلالة الضغط كما يلي :

$$k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$$

حيث :

P_o : الضغط في بداية التفاعل أي عند $(t = 0)$

P_t : الضغط الكلي (للمتفاعلات والنواتج) عند زمن (t).

ولكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية نحسب قيمة (k) عند أزمنة مختلفة باستخدام المعادلة $k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$. وبعمل الجدول اللازم (جدول ٩) للحسابات سنلاحظ أن إن قيمة (k) الثابتة تقريباً تدل على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

جدول (٩)

$(P_o = 363\ mmHg)$				
$(2P_o = 2 \times 363 = 726\ mmHg)$				
Time/ min.	42	73	105	190
Pressure mmHg (P_t)	397	417	437	477
$(P_t - P_o)$	34	54	74	114
$(2P_o - P_t)$	329	309	289	249
$P_o\ (2P_o - P_t)$	119427	112167	104907	90387
$\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$	2.85×10^{-4}	4.81×10^{-4}	7.05×10^{-4}	12.6×10^{-4}
$\left(\frac{1}{t}\right)$	0.0238	0.0137	0.0095	0.0053
$k = \left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{P_t - P_o}{P_o\ (2P_o - P_t)}\right)$	6.78×10^{-6}	6.59×10^{-6}	6.70×10^{-6}	6.68×10^{-6}

طرق تعيين ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة

١) طريقة التعويض :

يمكن تعيين ثابت السرعة للتفاعل بالتعويض عن القيم التي حصلنا عليها بالتجربة عن كل من **(a – x)** ، **(b – x)** عند مختلف الأزمنة وذلك في المعادلة $\left(k=\frac{2.303}{t(a-b)}\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right)$ أو المعادلة $\left(k=\frac{1}{t(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right)$. وإذا كانت قيم **(k)** المحسوبة ثابتة في مدى من الخطأ التجريبي المسموح به لمجموعة التجارب يكون التفاعل ثنائي الرتبة وتكون متوسط القيمة للثابت **(k)** هي ثابت السرعة للتفاعل.

٢) الطريقة البيانية :

في التفاعلات ثنائية الرتبة **(a ≠ b)** يمكن كتابة المعادلة $\left(k=\frac{2.303}{t(a-b)}\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right)$ في صورة خط مستقيم كالتالي :

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

$$k\,t=\frac{2.303}{(a-b)}\log\frac{b}{a}\times\frac{(a-x)}{(b-x)}$$

$$k\,t=\frac{2.303}{(a-b)}\log\frac{b}{a}+\log\frac{(a-x)}{(b-x)}$$

$$\Rightarrow \log\frac{(a-x)}{(b-x)}=\frac{k(a-b)}{2.303}t-\log\left(\frac{b}{a}\right)$$

ومن العلاقة $\left(\log\frac{(a-x)}{(b-x)}=\frac{k(a-b)}{2.303}t-\log\left(\frac{b}{a}\right)\right)$ نرسم $\left(\log\frac{(a-x)}{(b-x)}\right)$ على محور الصادات والزمن **(t)** على محور السينات، نحصل على خط مستقيم يكون ميله هو : $\left(\frac{k(a-b)}{2.303}\right)$، ومنها يمكن تعيين قيمة (k).

٣) طريقة الكسر من عمر التفاعل :

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية لا يمكن استخدامها في حالة عدم تساوي تركيزي المادتين **(A)** و **(B)** لأن كلاً منهما يحتاج وقتاً يختلف عن الآخر لكي يكتمل تفكك نصف تركيز كل منهما، ولكن يمكن استخدام فترة نصف العمر إذا كانت التراكيز متساوية **(a = b)** للمادتين المختلفتين أو في حالة وجود مادة متفاعلة واحدة **(A)** مثلاً.

إن **فترة نصف العمر هي الفترة الزمنية اللازمة لإنقاص تركيز المتفاعل الى نصف قيمته الإبتدائية** فيكون حينئذ **($t = t_{1/2}$)** و **($x = a/2$)** وبالتعويض في المعادلة $\left(k=\frac{1}{at}\left(\frac{x}{a-x}\right)\right)$ نحصل على :

$$k=\frac{1}{at}\left(\frac{x}{a-x}\right)$$

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

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

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

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

$$\Rightarrow t_{1/2}=\frac{1}{k\,a}$$

وبالتالي ففي هذا النوع من التفاعلات تتناسب فترة نصف العمر عكسياً مع التركيز الابتدائي للمتفاعل. ويمكن تعيين ثابت السرعة مباشرة من قياس فترة نصف العمر وبمعلومية التركيز الابتدائي للمتفاعل.

وإذا أمكن تعيين فترة نصف العمر في تجربتين مختلفتين حيث تكون التركيزات الإبتدائية مختلفة أي عند **(a_1، a_2)** نحصل على العلاقة التالية :

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{\frac{1}{k\,a_1}}{\frac{1}{k\,a_2}} \right)$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{1}{\cancel{k}\,a_1} \times \frac{\cancel{k}\,a_2}{1}$$

$$\Rightarrow \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{a_2}{a_1}$$

مثال توضيحي :

إذا كان تركيز **(A)** و **(B)** في التفاعل $(A + B \longrightarrow C)$ واحداً ويساوي **(0.5 M)** وبعد **(25 Min.)** من خلط المادتين كان التفاعل **(25 %)** تاماً، احسب ثابت سرعة التفاعل وفترة نصف العمر؟ وإذا ما كان التفاعل السابق من الرتبة الأولى في كل من **(A)** و **(B)** فكم من الزمن يمضي حتى يتبقى **(25 %)** من المتفاعلات.

الحل

حيث أن التركيز الابتدائي متساو فيجب إذا استعمال القانون :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

وبما أن التفاعل **(25 %)** تام إذاً **([A] = 75 %)** من التركيز الأصلي الذي هو **(0.5 M)** ويساوي :

$$[A] = \frac{75}{100} \times 0.5 = 0.375 \text{ M}$$

وبالتعويض عن **[A] = 0.375** في المعادلة $\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt\right)$:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

$$\frac{1}{0.375} - \frac{1}{0.500} = k \times (25 \times 60)$$

$$\frac{0.500 - 0.375}{0.375 \times 0.500} = 1500\ k$$

$$\frac{0.125}{0.1875} = 1500\ k$$

$$k = \frac{0.125}{0.1875 \times 1500}$$

$$k = 4.44 \times 10^{-4} dm^{-3} mol^{-1} s^{-1}$$

حساب فترة نصف العمر :

وحيث أن معادلة نصف العمر هي :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_o\, k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0.500 \times 4.44 \times 10^{-4}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 4.504 \times 10^{3} s$$

حساب الزمن الذي يمضي حتى يتبقى (25 %) من المتفاعلات :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

$$\frac{1}{0.125} - \frac{1}{0.500} = 4.44 \times 10^{-4}\ t$$

$$\frac{0.500 - 0.125}{0.125 \times 0.500} = 4.44 \times 10^{-4}\ t$$

$$\frac{0.375}{0.0625} = 4.44 \times 10^{-4} t$$

$$t = \frac{0.375}{0.0625 \times 4.44 \times 10^{-4}}$$

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

ويمكن تطبيق الكسر العمري للتفاعل من أي رتبة **بشرط أن تكون المتفاعلات لها نفس التركيزات الإبتدائية** . وعموماً ترتبط فترة نصف العمر (لتفاعل رتبته **n**) مع التركيز الابتدائي بالعلاقة التالية :

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

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

وبأخذ لوغاريتمات العلاقة $\left(t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}}\right)$ نحصل على :

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

$$\log t_{1/2} = \log \frac{k}{a^{n-1}}$$

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

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

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

والعلاقة $\left(\log t_{1/2} = (n-1)\log a + \log k\right)$ هي علاقة خط مستقيم. وبرسمها بيانياً بتمثيل $(\log t_{1/2})$ على محور الصادات، و **(log a)** على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي **(n – 1)** والجزء المقطوع من المحور الصادي هو ثابت السرعة للتفاعل **(k)**.

وبالنسبة للعلاقة $\left(t_{1/2} = \frac{k}{a^{n-1}}\right)$، فإذا افترضنا أنه لدينا $(t_{1/2})_1$ عندما كان التركيز الابتدائي **(a_1)**، وأن $(t_{1/2})_2$ هي فترة نصف العمر عندما يكون التركيز الابتدائي **(a_2)**، وبالتالي فإن :

$$(t_{1/2})_1 = \frac{k}{(a^{n-1})_1}$$

$$(t_{1/2})_2 = \frac{k}{(a^{n-1})_2}$$

وبقسمة (a_1) على (a_2) نحصل على :

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{\frac{k}{(a^{n-1})_1}}{\frac{k}{(a^{n-1})_2}}$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{\not{k}}{(a^{n-1})_1} \times \frac{(a^{n-1})_2}{\not{k}}$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{(a^{n-1})_2}{(a^{n-1})_1}$$

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

وبأخذ اللوغاريتمات للعلاقة $\left(\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}\right)$ نحصل على :

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

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

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

ومنها يمكن حساب قيمة الرتبة **(n)**.

س) عرف فترة نصف العمر **($t_{0.5}$)** للتفاعل.

س) تكلم بإيجاز عن طريقة الكسر من عمر التفاعل والمستخدمة لتعيين ثابت السرعة للتفاعلات من الرتبة الثانية.

مثال توضيحي :

عندما تغير التركيز الابتدائي للمتفاعل **(A)** في التفاعل $A \longrightarrow B$، من ($0.51\ mol\ L^{-1}$) الى ($1.03\ mol\ L^{-1}$)، فإن فترة نصف العمر للتفاعل تغيرت من **(150 s)** الى **(75 s)** عند **(25 ºC)**. احسب رتبة التفاعل وكذلك قيمة ثابت السرعة عند **(25 ºC)**.

الحل

المعطيات :

$$\left(a_1 = 0.51\ mol/L,\ a_2 = 1.03\ mol/L,\ \left(t_{0.5}\right)_1 = 150\ s,\ \left(t_{0.5}\right)_2 = 75\ s\right)$$

بالتعويض في المعادلة : $\left(\log\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (n-1)\log\left(\frac{a_2}{a_1}\right)\right)$ نحصل على :

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

$$\log\frac{150}{75} = (n-1)\log\left(\frac{1.03}{0.5}\right)$$

$$\log 2 = (n-1)\log 2.06$$

$$\frac{\log 2}{\log 2.06} = n - 1$$

$$0.959 + 1 = n$$

$$n = 1.959 \simeq 2$$

ومن هنا فإن التفاعل ثنائي الرتبة ، وبالتالي يمكن حساب (k) من العلاقة $\left(t_{1/2} = \frac{1}{k\,a}\right)$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\ a}$$

$$k = \frac{1}{t_{1/2}\ a}$$

$$k = \frac{1}{150 \times 0.51}$$

$$k = 0.0131\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

ويمكن حل المسألة كذلك عند التعويض بقيمة التركيز (1.03 mol/L) الذي له نصف عمر (75 s) :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\ a}$$

$$k = \frac{1}{t_{1/2}\ a}$$

$$k = \frac{1}{75 \times 1.03}$$

$$k = 0.013\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

مثال توضيحي

حصلنا على النتائج التالية (بجدول ١٠) لتفكك الأمونيا على سطح التنجستن الساخن.

جدول (١٠)

Initial pressure /torr	65	105	150	185
Half life/s	290	460	670	820

احسب رتبة التفاعل.

٤) طريقة العزل

هذه الطريقة تستخدم لإيجاد رتبة المتفاعل، وذلك بالتحكم في ظروف التفاعل بحيث أن واحداً فقط من المتفاعلات هو الذي يتغير تركيزه مع الزمن لمجموعة واحدة من التجارب. ويمكن أخذ المثال التالي في الاعتبار، ويتضمن أكسدة اليوديد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محلول حامض كما في المعادلة التالية :

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4H_2O$$

وتعطى سرعة التفاعل بالمعادلة :

$$V = \frac{d[I_2]}{dt} = k[H_2O_2]^a\ [I^-]^b\ [H_3O^+]^c$$

حيث **(c, b, a)** هي الرتب بالنسبة للمتفاعلات، **(k)** هي ثابت السرعة للتفاعل ككل. وفي وجود زيادة من الحمض يكون تركيز الحمض **$[H_3O^+]$** ثابتاً، وإذا أضيفت ثيوكبريتات الصوديوم لتحويل اليود المتكون الى اليوديد فإن **$[I^-]$** تكون أيضاً قيمتها ثابتة. وتحت هذه الظروف تصير المعادلة السابقة كالتالي :

$$\nu = k\ [H_2O_2]^a$$

فإذا كانت **(a = 2)** كان المتفاعل ثنائي الرتبة، وإذا كانت **(a = 1)** كان المتفاعل أحادي الرتبة. وإذا كررنا التجربة وكانت الظروف مهيأة بحيث كان تركيز **(H_2O_2)** عالياً فإنه يمكن حساب قيمة **(b)**. وبطريقة مشابهة يمكن حساب قيمة **(c)**.

س) تكلم بإيجاز عن طريقة العزل المستخدمة لتعيين ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الثانية.

التجربة الثالثة

أدواتها ـ موادها ـ خطواتها ـ نتائجها ـ تطبيقاتها الحسابية

الهدف من التجربة وأساسها النظري

١) الهدف الأول للتجربة

حساب قيمة (k) "ثابت سرعة التفاعل بيانياً" عند درجات حرارة مختلفة

في هذه التجربة سنستخدم تراكيز متساوية من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) وخلات الإيثيل ($CH_3COOC_2H_5$) وتكون معادلة التفاعل كما يلي :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + C_2H_5OH$$

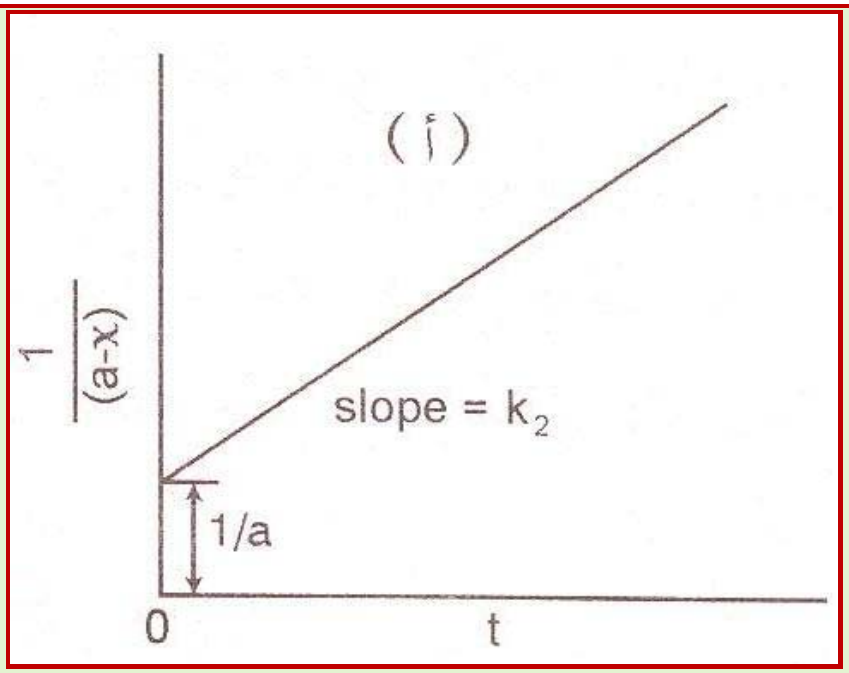
وسنستخدم تراكيز متساوية من المادتين أي سنستخدم العلاقة التي فيها (a = b)، وتكون العلاقة لتفاعلات الرتبة الثانية التي تتساوى فيها التراكيز الإبتدائية كما يلي :

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

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

$$\underbrace{\frac{1}{(a - x)}}_{y} = \underbrace{k}_{slope}\ \underbrace{t}_{x} + \frac{1}{a}$$

وبرسم العلاقة بين $\left(\frac{1}{(a - x)}\right)$ مقابل الزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله يساوي ثابت سرعة التفاعل الذي وحدته ($L\ mol^{-1}\ S^{-1}$) (الشكل ٧)



شكل (٧) : العلاقة الخطية للمعادلة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ لتفاعلات من الرتبة الثانية في حالة تساوي تراكيز المواد المتفاعلة.

٢) الهدف الثاني من التجربة :

حساب قيمة طاقة التنشيط (E) **برسم العلاقة بين** (log K) **و** (1/T) .

وذلك باستخدام معادلة أرهينيوس، حيث يتم رسم العلاقة بين (log k) الذي يحسب عند درجات حرارة مختلفة مقابل مقلوب درجة الحرارة بالكالفن (1/T) فنحصل على خط مستقيم ميله $\left(-\frac{\Delta E^*_a}{2.303\ RT}\right)$**، ومن قيمة الميل نحسب قيمة طاقة التنشيط.**

$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta E^*_a}{RT}$$

$$2.303 \log K = 2.303 \log A - \frac{\Delta E^*_a}{RT}$$

$$\frac{2.303}{2.303} \log K = \frac{2.303}{2.303} \log A - \frac{\Delta E^*_a}{2.303RT}$$

$$\log K = \log A - \frac{\Delta E^*_a}{2.303\ RT}$$

$$\log K = -\left(\frac{\Delta E^*_a}{2.303\ R}\right)\frac{1}{T} + \log A$$

$$Slope = -\left(\frac{\Delta E^*_a}{2.303\ R}\right)$$

$$\Delta E^*_a = Slope\ (-2.303 \times R)$$

$$\Delta E^*_a = S\ (-2.303 \times 8.314)\ \ J/mol$$

الأدوات والمواد المطلوبة في التجربة

- **أولاً/ الكيماويات والمحاليل**

١) (0.1 N NaOH) في حجم قدره لتر

٢) (0.1 N $CH_3COOC_2H_5$) في حجم قدره لتر

٣) (0.05 N HCl) في حجم قدره لتر

٤) دليل الفينولفثالين Ph.Ph

- **ثانياً / الأدوات المستخدمة**

١) ميزان حساس

٢) سحاحة

٣) ماصة

٤) دورق مخروطي

٥) "قنينة تفاعل"

٦) قنينة حجمية (Volumetric flask) ذات أحجام (250 ml, 1000 ml).

الحسابات اللازمة لتحضير المحاليل المطلوبة

أولاً/ تحضير (0.1 N) **من** (NaOH) :

$$m_{NaOH} = N \cdot Ew \cdot V_L$$

$$m_{NaOH} = 0.1\ N\ (eq\ L^{-1}) \times \left(\frac{40\ g\ mol^{-1}}{1\ eq\ mol^{-1}} \right) \times 1\ L$$

$$m_{NaOH} = 4\ g$$

ثالثاً / الحجم اللازم أخذه من ($CH_3COOC_2H_5$) **لتحضير محلول تركيزه** (0.1 N) **في حجم قدره** (1000 ml) :

$$V_{CH_3COOC_2H_5}(ml) = \frac{N \cdot Ew \cdot V_{ml}}{\% \times d \times 1000}$$

$$V_{CH_3COOC_2H_5}(ml) = \frac{0.1 \times (88.11) \times 1000}{\left(\frac{99}{100}\% \right) \times 0.899 \times 1000}$$

$$V_{CH_3COOC_2H_5}(ml) = 9.9\ ml$$

ثانياً) الحجم اللازم أخذه من قارورة حمض (HCl) **المركزة لتحضير محلول تركيزه** (0.05 N) **في حجم قدره** (1000 ml) :

$$V_{HCl}(ml) = \frac{N \cdot Ew \cdot V_{ml}}{\% \times d \times 1000}$$

$$V_{HCl}(ml) = \frac{0.05 \times \left(\frac{36.5}{1} \right) \times 1000}{\left(\frac{35.4}{100}\% \right) \times 1.18 \times 1000}$$

$$V_{HCl} = 4.37\ ml$$

خطوات التجربة

خطوة (١)

ضع (20 ml) من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في قنينة تفاعل ثم ضعها في حمام مائي (عند 35 °C) لمدة (10 Min.).

خطوة (٢)

ضع (20 ml) من خلات الإيثيل ($CH_3COOC_2H_5$) في قنينة تفاعل ثم ضعها في حمام مائي لمدة (10 Min.).

خطوة (٣)

اخلط (NaOH) مع ($CH_3COOC_2H_5$) في قنينة تفاعل واحدة وابدأ حساب الزمن للتفاعل مع بقاء قنينة التفاعل في الحمام المائي، أثناء حساب الزمن.

خطوة (٤)

من زمن لآخر اسحب (5 ml) من خليط التفاعل وضعه في دورق مخروطي.

خطوة (٥)

أضف بضعة قطرات من دليل الفينول فثالين الى المخلوط بالدورق المخروطي حيث سيظهر اللون الأحمر الوردي الذي يدل على وجود كمية من (NaOH) التي لم تتفاعل بعد مع خلات الإيثيل ($CH_3COOC_2H_5$).

خطوة (٦)

املأ سحاحة بحمض الهيدروكلوريك (HCl) ذي التركيز (0.05 N) ثم ابدأ المعايرة حتى نقطة النهاية (يصبح اللون وردي خفيف جداً أو بالأصح والأدق للعين أن يقال : يصبح المحلول عديم اللون).

خطوة (٧)

كرر عملية السحب من المخلوط ومعايرته بالحمض في أزمنة مختلفة وسجل النتائج في جداول تجدها في جزء النتائج.

خطوة (٨)

تكرر الخطوات السابقة (١-٧) في درجات حرارة مختلفة (45 °C, 55 °C).

- ويمكن أن تؤدي هذه التجربة على مدى أسبوعين أو ثلاثة، كل أسبوع تؤخذ درجة حرارة.
- ويمكن أن تؤدى في أسبوع واحد بحيث يقسم الطلاب الى مجموعات كل مجموعة تأخذ درجة حرارة **وهذا هو الأفضل** لتكون المحاليل المستخدمة هي نفسها، فربما حضرت مرة أخرى بتفاوت في التركيز.

النتائج والحسابات

أولاً : حساب المقدار $(a - x)$ وفقًا لحجم الحمض المستهلك في كل معايرة

١-١) عند درجة الحرارة $(35\ ^oC)$

t (min)	$(a - x) = V_{HCl}$ (at time = t)	X V_{HCl} (at t = 0) – V_{HCl} (at t)	$\frac{1}{(a - x)}$
5			
10			
20			
30			
40			
50			
60			

١-٢) عند درجة الحرارة $(45\ ^oC)$

t (min)	$(a - x) = V_{HCl}$ (at time = t)	X V_{HCl} (at t = 0) – V_{HCl} (at t)	$\frac{1}{(a - x)}$
5			
10			
20			
30			
40			
50			
60			

١-٣) عند درجة الحرارة (55 ºC)

t (min)	(a – x) = V_{HCl} (at time = t)	X V_{HCl} (at t = 0) – V_{HCl} (at t)	$\frac{1}{(a - x)}$
5			
10			
20			
30			
40			
50			
60			

ثانياً : حساب المقدار $(a - x)$ وفقاً $(N\,V)_{HCl} = (N\,V)_{NaOH}$

٢-١) عند درجة الحرارة $(35\ ^oC)$

$a_{(NaOH)} = a(CH_3COOC_2H_5)$ at (time = 0) = 0.1 N			
t (min)	V (HCl) ml المستهلك في معايرة الخليط في أزمنة مختلفة	$(N\,V)_{HCl} = (N\,V)_{NaOH}$ $N_{NaOH} = \frac{(N\,V)_{HCl}}{V_{NaOH}} \Rightarrow N_{NaOH} = \frac{(0.05\,V)_{HCl}}{5}$ where $N_{NaOH} = (a - x)$	$\frac{1}{(a - x)}$
5			
10			
20			
30			
40			
50			
60			

٢-٢) عند درجة الحرارة $(45\ ^oC)$

$a_{(NaOH)} = a(CH_3COOC_2H_5)$ at (time = 0) = 0.1 N			
t (min)	V (HCl) ml المستهلك في معايرة الخليط في أزمنة مختلفة	$(N\,V)_{HCl} = (N\,V)_{NaOH}$ $N_{NaOH} = \frac{(N\,V)_{HCl}}{V_{NaOH}} \Rightarrow N_{NaOH} = \frac{(0.05\,V)_{HCl}}{5}$ where $N_{NaOH} = (a - x)$	$\frac{1}{(a - x)}$
5			
10			
20			
30			
40			
50			
60			

٢-٣) عند درجة الحرارة (55 ºC)

$a_{(NaOH)} = a(CH_3COOC_2H_5)$ at (time = 0) = 0.1 N			
t (min)	V (HCl) ml المستهلك في معايرة الخليط في أزمنة مختلفة	$(N\,V)_{HCl} = (N\,V)_{NaOH}$ $N_{NaOH} = \frac{(N\,V)_{HCl}}{V_{NaOH}} \Rightarrow N_{NaOH} = \frac{(0.05\,V)_{HCl}}{5}$ where $N_{NaOH} = (a - x)$	$\frac{1}{(a - x)}$
5			
10			
20			
30			
40			
50			
60			

ملحوظة

يمكنك رسم العلاقات في الفقرة أدناه (فقرة ثالثاً) وفقاً لأولاً أو ثانياً أعلاه ويفضل ثانياً، ويمكن عمل الرسومات البيانية على أولاً وثانياً والمقارنة بينها.

ثالثاً : الرسومات البيانية

٣-١) أرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات عند درجة حرارة (35 °C) وفقاً للفقرة أولاً.

٣-٢) أرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات عند درجة حرارة (35 °C) وفقاً للفقرة ثانياً.

٣-٣) أرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات عند درجة حرارة (45 °C) وفقاً للفقرة أولاً.

٣-٤) أرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات عند درجة حرارة (45 °C) وفقاً للفقرة ثانياً.

٣-٥) أرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات عند درجة حرارة (55 °C) وفقاً للفقرة أولاً.

٣-٦) أرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ على محور الصادات والزمن (t) على محور السينات عند درجة حرارة (55 °C) وفقاً للفقرة ثانياً.

رابعاً

عمل جدول لدرجات الحرارة والثابت (k) الذي عرف من خلال الرسومات البيانية السابقة

Temp. (°C)	Temp. (T K)	1/T	lnk	log k
35				
45				
55				

خامساً

٥-١) ارسم العلاقة البيانية بين (log k) بتمثيله على محور الصادات و (1/T) بتمثيله على محور السينات وفقاً للجدول في الفقرة السابقة (رابعاً)

٥-٢) وفقاً للرسم البياني بالفقرة (٥-١) السابقة أوجد الميل الذي سيستخدم في فقرة (سادساً) لحساب طاقة التنشيط.

.....

.....

.....

سادساً

حساب طاقة التنشيط وفقاً للعلاقات الرياضية التالية :

$$\log k = \log A - \frac{\Delta E^*_a}{2.303\ RT}$$

$$\log k = -\left(\frac{\Delta E^*_a}{2.303\ R}\right)\frac{1}{T} + \log A$$

$$\text{Slope} = -\left(\frac{\Delta E^*_a}{2.303\ R}\right)$$

$$\Delta E^*_a = \text{Slope}\ (-2.303 \times R)$$

$$\Delta E^*_a = S\ (-2.303 \times 8.314)$$

$$\Delta E^*_a = \ldots\ldots\ldots\ldots \times\ (-2.303 \times 8.314)$$

$$\Delta E^*_a = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\text{J/mol}$$

تطبيقات على تفاعلات الرتبة الثانية

مثال (١)

إن التفاعل بين ثلاثي ميثيل أمين وبروموبروبان في محلول حامض الخليك تمثله المعادلة التالية :

$$(CH_3)_3\,N_{(acid)} + C_3H_7Br_{(acid)} \longrightarrow (CH_3)_3\,N^+C_3H_{7(acid)} + Br^-_{(acid)}$$

حيث تمت متابعة التفاعل في درجة حرارة ثابتة، وكانت المواد المتفاعلة موجودة في نفس التركيز وكان استهلاكها كما يلي :

Time , sec.	0	780	2040	3540	7200
$C = [A]_t = (a - x)$ mol/L	0.100	0.0888	0.0743	0.0633	0.0448

أثبت من خلال المعادلات أن التفاعل من الرتبة الثانية، واحسب ثابت سرعة التفاعل.

الحل

بتطبيق قانون الرتبة الثانية في حالة تساوي التراكيز الإبتدائية $(2A \longrightarrow products)$ للمواد المتفاعلة :

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

$$\Rightarrow k = \frac{a - (a - x)}{a\,t\,(a - x)}$$

				a = 0.100
Time , sec.	780	2040	3540	7200
C = (a – x) mol/L	0.0888	0.0743	0.0633	0.0448
$k = \frac{a - (a - x)}{a\,t\,(a - x)}$	1.62×10^{-3}	1.70×10^{-3}	1.64×10^{-3}	1.71×10^{-3}

وبما أن القيم متقاربة جداً فإن التفاعل من الرتبة الثانية ، وثابت السرعة يمثل معدل القراءات أعلاه

مثال (٢)

إن النتائج التالية قد تم الحصول عليها لصوبنة خلات الإيثيل باستخدام تراكيز متساوية من الإستر والقاعدة :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

time, min	0	4.89	10.07	23.66	∞
V acid cm^3	47.65	38.92	32.62	22.58	11.84

بين أن التفاعل من الرتبة الثانية؟

الحل

من المعادلة :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

فإن مول من القاعدة **(NaOH)** تختفي مع كل مول من الإستر المتفاعل **($CH_3COOC_2H_5$)** فإنه يمكن تتبع التفاعل بسحب كميات بسيطة من المحلول بفترات

مختلفة وتسحيحها مع حامض. إن كمية الحامض المستخدم في التسحيح يمثل مقياساً لكمية القاعدة غير المتفاعلة.

لذا فإن الانخفاض في كمية الحامض المستخدم في أي زمن **(t)** يمثل القيمة **(x)**. وإن تركيز الحامض في زمن صفر يمثل التركيز الابتدائي **(a)**.

ومعادلة الرتبة الثانية : $k = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$

حيث التركيز الابتدائي لخلات الإيثيل يكافيء التركيز الابتدائي لقاعدة (NaOH) قبل بدء التفاعل أي عند زمن $(t = 0)$ وحجم الحمض المكافئ للقاعدة قبل تفاعلها يعبر عن تركيز الإستر، ومن الجدول فإن : $(a = 47.65)$.

وعند المعايرة بالحمض عند أزمنة مختلفة فإن الحجم المكافيء من الحمض يعبر عن كمية **(NaOH)** الغير متفاعلة أي يعبر عن **(a – x)**.

وبالتالي لحساب قيمة **(x)** نتبع العلاقة : **(x = a – (a – x))**. ويمكن عمل الجدول التالي :

$a = [CH_3COOC_2H_5] = [NaOH] = V_{t=0} = 47.65$			
time, min	4.89	10.07	23.66
$(a - x) = [CH_3COOC_2H_5]_t = [NaOH]_t = V_t\ (HCl)$	38.92	32.62	22.58
$x = a - (a - x)$	8.73	15.03	25.07
$k = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$	$\mathbf{9.63 \times 10^{-4}}$	$\mathbf{9.60 \times 10^{-4}}$	$\mathbf{9.85 \times 10^{-4}}$

وبما أن قيمة ثابت السرعة ثابتة تقريباً فإن التفاعل من الرتبة.

مثال (٣)

مادتان **(A)** و **(B)** تتبع تفاعل ثنائي الرتبة. والجدول التالي يعطي تركيز المادة **(A)** بأزمان مختلفة والتي جرت عند درجة حرارة ثابتة مقدارها **(17 °C)**.

time, min.	0	10	20	30	40
Conc. A × 10^4 mol/L	10.0	7.94	6.31	5.01	3.98

والتركيز الابتدائي لـ **(B)** هو **(2.5 mol/L)**. احسب قيمة ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الثانية.

الحل النهائي

الجواب : $k = (1.54 \times 10^{-4}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1})$

مثال (٤)

إن عملية صوبنة خلات الإيثيل بوجود هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة **(30 °C)** هي :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

فإذا كان التركيز الابتدائي للإستر (خلات الإيثيل) والقاعدة متساوياً **(0.05 mol/L)** وإن الانخفاض في تركيز الإستر **(x)** قد تم دراسته في أزمنة مختلفة كما يلي :

time, min.	4	9	15	24	37	53	83
x × 10^3, mol/L	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44

احسب ثابت السرعة للتفاعل.

الحل النهائي : $(k = 1.08 \times 10^{-2}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1})$

مثال (٥)

يحدث تفاعل تصبن خلات الإيثيل بالصورة التالية :

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2HOH$$

فإذا بلغ نصف زمن التفاعل **($t_{1/2}$ = 925 s)** عند درجة حرارة **(30 °C)** وتركيز من خلات الإيثيل و **(OH^-)** مساوياً **(0.100 M)**.

فما هو عدد الثواني اللازم لتفاعل **(75 %)** من خلات الإيثيل؟

الحل النهائي

الجواب : **2780 s**

مثال (٦)

إذا مزج تركيزان متساويان من خلات الإيثيل وهيدروكسيد الصوديوم وتم **(25 %)** من التفاعل بعد زمن قدره **(5 min.)** فأثبت أن **(50 %)** من التفاعل يتم بعد **(15 min)**، ثم احسب الانخفاض في تركيز كل من الخلات والهيدروكسيد بعد زمن قدره **(10 min.)**

الحل

الانخفاض في التركيز بعد عشر دقائق يساوي **(40 %)** من تركيز كل من الخلات والهيدروكسيد.

مثال (٧)

في عملية تصبن خلات الإيثيل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم عند **(30 °C)** :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

فإذا علمت أن التركيز الابتدائي لكل من الإستر والقلوي هو **($0.05\ mol\ dm^{-3}$)** وكان النقص في تركيز الإستر عند أزمنة مختلفة هو

Time (min.)	4	9	15	24	37	53	83
$x \times 10^{-3}$ mol L^{-1}	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44

احسب قيمة **k** للتفاعل.

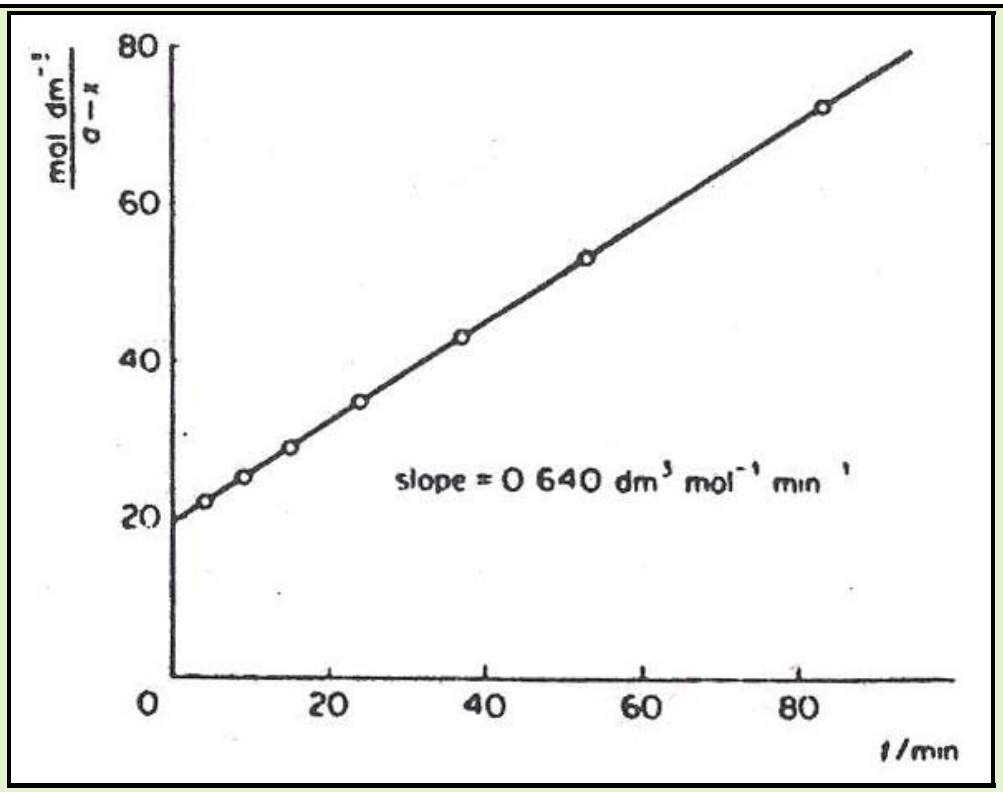
الحل

بما أن تركيز المتفاعلات متساو **$[CH_3COOC_2H_5] = [NaOH] = a$** وإذا كان التفاعل ثنائي الرتبة فإنه يمكن تطبيق المعادلة $\left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بتمثيل $\left(\frac{1}{(a-x)}\right)$ على محور الصادات والزمن **(t)** على محور السينات، ونحصل على خط مستقيم ميله **(k)** ويقطع محور الصادات عند النقطة $\left(\frac{1}{a}\right)$.

وبعمل الجدول اللازم :

$[CH_3COOC_2H_5] = [NaOH] = a = 0.05$ mol L^{-1}							
Time (min.)	4	9	15	24	37	53	83
$x \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44
$(a - x)$	0.044	0.0386	0.0337	0.0279	0.0228	0.0185	0.01356
$\frac{1}{(a-x)}$	22.73	25.91	29.67	35.84	43.86	54.05	73.75

وبرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ والزمن **(t)** كما هو موضح بالشكل (٨).



شكل (٨) : العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل تصبن خلات الإيثيل

وحيث حصلنا على خط مستقيم فإن التفاعل يكون ثنائي الرتبة، وميله هو :

$$\mathbf{Slope = k = 0.640\ dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}}$$