المحاضرة الخامسة

تفاعلات المرتبة الثانية : Second order reactions

اولا : ان تكون التراكيز متساوية : [A] = [B]

اي ان المتفاعلات تراكيزها متساوية

$A + B \rightarrow P$

اي ان $[A] = [B] = a$ عندما $(t = 0)$

المعادلة التفاضلية لهذا التفاعل

$$dx/dt = K_2 (a-x)^2 \text{ ---------- (1)}$$

نكامل المعادلة :

$$\int dx / (a-x)^2 = K_2 . \int dt \text{ ---------- (2)}$$

$$- (a-x)^{-2+1} / -1 = K_2 . t + I \text{ ---------- (3)}$$

$$(a-x)^{-1} = K_2 . t + I \text{ ---------- (4)}$$

نجد قيمة ثابت التكامل : I شروط التكامل تركيز الناتج $x = 0$ عندما الزمن $t = 0$

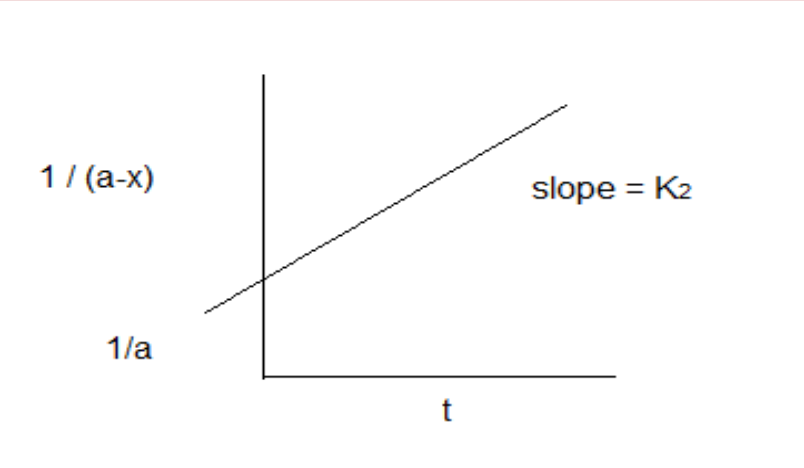
نعوض في معادلة (4)

$$(a-0)^{-1} = K_2 . 0 + I \rightarrow (a)^{-1} = 1/a = I \text{ ---------- (5)}$$

نعوض في معادلة (4) ايضاً

المعادلة التكاملية للمرتبة الثانية $(a-x)^{-1} = K_2 . t + 1/a$ ---------- (6)

$y = ax + b$



لإيجاد معادلة لحل مسائل المرتبة الثانية نرتب المعادلة رقم (6)

$1/(a-x) - 1/a = K_2 .t$ توحيد المقامات

$a - (a-x) / a.(a-x) = K_2.t$

$x / a(a-x) = K_2.t$ ---------- (7)

ايجاد زمن عمر النصف لتفاعلات المرتبة الثانية :

$t = t_{1/2}$, $x = 1/2a$

نعوض هذه القيم بمعادلة رقم (7)

$1/2\ a / a(a-1/2\ a) = K_2 . t_{1/2}$

$1/2\ a / a^2-1/2\ a^2 = K_2 . t_{1/2}$ ---------- (8) → $1/2\ a / 1/2\ a^2 = K_2 . t$

$1/a = K_2.t_{1/2}$ → **$t_{1/2} = 1/ a.k_2$ ---------- (9)**

يتضح من معادلة حساب زمن عمر النصف ان زمن عمر النصف يتناسب عكسيا مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

مثال / جد الزمن اللازم لاستهلاك 3/4 من التركيز الابتدائي في تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز ثم جد العلاقة بين زمن $t_{1/2}$, $t_{3/4}$ لتفاعلات هذه المرتبة المتساوية التراكيز ؟

الجواب /

$$x / a (a-x) = K_2 . t$$

عندما $x = 3/4\ a$, $t = t_{3/4}$

$$3/4\ a / a (a-3/4\ a) = K_2 . t_{3/4}$$

$$3/4\ a / a (1/4\ a) = K_2 . t_{3/4} \rightarrow 3/4\ a / 1/4\ a^2 = K_2 . t_{3/4}$$

$$3/a = K_2 . t_{3/4} \rightarrow \mathbf{t_{3/4} = 3/ a. k_2}$$

لا يجاد العلاقة بين $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ للمرتبة الثانية :

من المعادلة التالية $t_{3/4} = 3/ a. k_2$ نستطيع ان نحصل على

$$K_2 = 3/ a. t_{3/4} \text{ ---------- (1)}$$

ويمكننا ان نحصل على معادلة ال $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = 1/ a.K_2 \rightarrow K_2 = 1/ a. t_{1/2} \text{ ---------- (2)}$$

نلاحظ ان الطرف الايسر من كلا المعادلتين متساوي اذاً تصبح العلاقة

$$3/ a.t_{3/4} = 1/ a.t_{1/2}$$

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry
$t_{3/4} = 3\ t_{1/2}$

مثال / جد الزمن اللازم لاستهلاك 3/4 من التركيز الابتدائي لتفاعلات المرتبة الاولى والصفرية اوجد العلاقة بين $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ لهذين المرتبتين؟

الجواب / (1) المرتبة الصفرية (المعادلة التكاملية)

$x = K_o . t$ ------- (1)

$t = t_{3/4}$, $x = 3/4\ a$

$3/4\ a = K_o . t_{3/4}$ → $t_{3/4} = 3a / 4\ K_o$ → $K_o = 3a / 4\ t_{3/4}$ --------- (1)

$t_{1/2} = a / 2\ k_o$ → $K_o = a / 2\ t_{1/2}$ ---------- (2)

نلاحظ الطرفان متساويان

$$\mathbf{3a / 4.t_{3/4} = a / 2\ t_{1/2}}$$

$$\mathbf{3/4\ t_{3/4} = 1 / 2\ t_{1/2}}$$

اذا

$$\mathbf{2t_{3/4} = 3\ t_{1/2}}$$

للمرتبة الصفرية

للمرتبة الاولى المعادلة التكاملية :

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

نعوض $t = t_{3/4}$, $x = 3/4\ a$

$\ln a / a-3/4\ a = k_1 . t_{3/4}$ → $\ln a / 1/4a = k_1 . t_{3/4}$

$\ln 4 = k_1 . t_{3/4}$

$$\mathbf{t_{3/4} = \ln 4 / k_1}$$

لإيجاد علاقة بين $t_{3/4}$, $t_{1/2}$

$t_{3/4} = \ln 4 / k_1 \rightarrow k_1 = \ln 4 / t_{3/4}$ ------ (1)

$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 \rightarrow k_1 = \ln 2 / t_{1/2}$ ------- (2)

الطرف الايسر متساوي لكلا المعادلتين

$\ln 2 / t_{1/2} = \ln 4 / t_{3/4}$

$t_{3/4} = \ln 4 . t_{1/2} / \ln 2$ → $t_{3/4} = 1.945 . t_{1/2}$ للمرتبة الاولى

ملاحظة :- $\ln 4 = 1.348$, $\ln 2 = 0.693$

ملاحظة : هناك زمن $t_{1/5}$ ويعرف بانه الزمن اللازم لاستهلاك 1/5من التركيز الابتدائي من المواد المتفاعلة وتحويلها الى ناتج .

مثال / جد الزمن اللازم لاستهلاك 20% من متفاعلات التفاعل $A + B \rightarrow P$ بخلط حجوم متساوية من (0.01 M) من كل من (A , B) اذا علمت ان $K_2 = 10^{-5}\ M^{-1}.\ sec^{-1}$

الجواب /

$0.01 / 2 = 0.005\ M$

$x / a\ (a-x) = K_2\ .\ t$

$20/\ 100 * 0.005\ /0.01\ (\ 0.01-20/100 * 0.005\ ) = 10^{-5}\ .\ t$

$0.01 / 0.00009 = 10^{-5}\ .\ t$

$0.001 = 9 * 10^{-10}\ .$

$t= 1*10^{6}$ sec