

الكيمياء الحركية Kinetic study

المحاضرة السادسة

تفاعلات المرتبة الثانية مختلفة التراكيز : Second order reaction



$$t = 0 \quad a \quad b \quad 0$$

$$t = t \quad a-x \quad b-x \quad x$$

المعادلة التفاضلية لتفاعلات الرتبة الثانية مختلفة التراكيز

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

حيث ان (a , b) هي التراكيز الاولية لكل من المواد A , B

X هي تركيز المادة الناتجة عند زمن يساوي t k هو ثابت السرعة للتفاعل :

$$dx / (a-x) (b-x) = K . dt \text{ ----- (2)}$$

نأخذ التكامل للمعادلة اعلاه :

$$\int dx / (a-x) (b-x) = k \int dt \text{ ----- (3)}$$

نجري عملية التكامل بالتجزئة

$$1/ (a-x) (b-x) = A/(a-x) + B / (b-x) = A(b-x)+ B (a-x) / (a-x) (b-x) \text{ ----- (4)}$$

بمساوات طرفي البسط

الكيمياء الحركية Kinetic study

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

$$(Aa + Bb) - x(A+B) = 1$$

نحصل على معادلتين اثبتين :

$$A+B = 0 \text{ ----- (5)}$$

$$aA + bB = 1 \text{ ----- (6)}$$

من المعادلة (5) نحصل على

$$A = -B \text{ ---- (7)}$$

نعوضها في معادلة (6)

$$-aA + bA = 1 \rightarrow A = 1/(b-a)$$

$$A = -1/(a-b) \rightarrow B = 1/(a-b) \text{ ----- (8)}$$

نعوض عن قيم A, B في معادلة (4)

$$1/(a-x)(b-x) = A/(a-x) + B/(b-x) = A(b-x) + B(a-x) / (a-x)(b-x)$$

$$\int dx / (a-x)(b-x) = \int (-1/a-b) / a-x dx + \int (1/a-b) / b-x dx = k \int dt$$

$$\int dx / (a-x)(b-x) = 1/(a-b) [\int -dx/a-x + \int dx/b-x] = K. \int dt$$

$$1/(a-b) [\ln(a-x) - \ln(b-x)] = k.t + I \text{ ----- (9)}$$

$$1/(a-b) \ln(a-x) / b-x = k.t + I \text{ ----- (10)}$$

الكيمياء الحركية Kinetic study

لإيجاد ثابت التكامل نطبق شروط التكامل $x = 0 , t = 0$

نعوض في معادلة (10)

$$1/(a-b) \ln a - 0/b - 0 = k \cdot 0 + I$$

$$I = 1/(a-b) \ln a/b \text{ ----- (11)}$$

بتعويض معادلة (11) في معادلة (10) نحصل على :

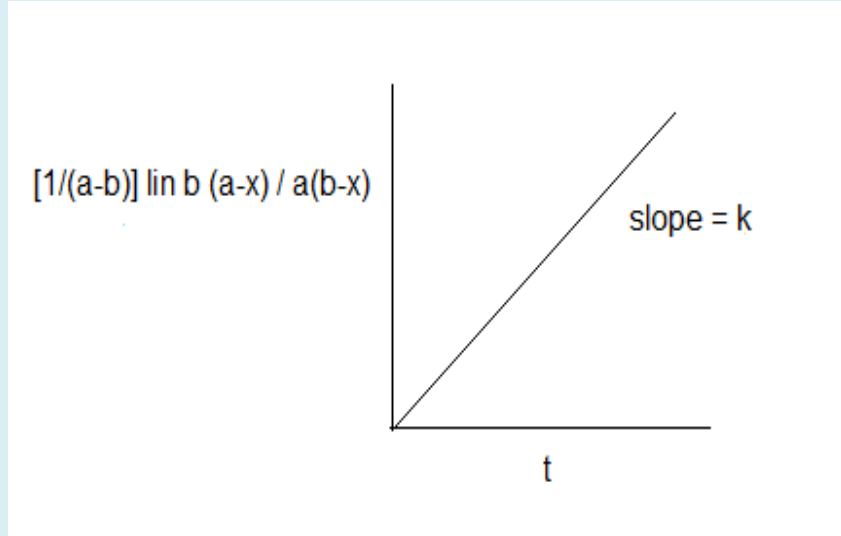
$$1/(a-b) \ln a - x / b - x = k \cdot t + 1/(a-b) \ln a/b$$

$$1/(a-b) \ln a - x / b - x - 1/(a-b) \ln a/b = k \cdot t \text{ ----- (12)}$$

$$(1/a-b) \ln b(a-x) / a(b-x) = k \cdot t \text{ ----- (13)}$$

نمثل المعادلة الأخيرة بيانيا :

الكيمياء الحركية Kinetic study

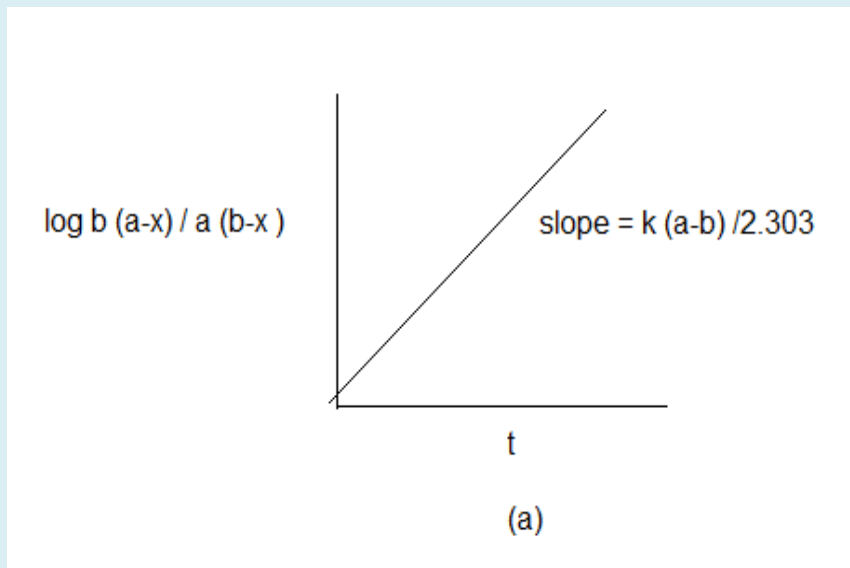


$$1/(a-b) \log b(a-x) / a(b-x) = k / 2.303 \cdot t \text{ ----- (14)}$$

وهذه هي المعادلة الحركية لتفاعل من الرتبة الثانية يتكون من مادتين مختلفتين ويتضح

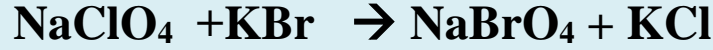
منها ان رسم العلاقة بين $\log b(a-x) / a(b-x)$ و الزمن t يعطي خطا مستقيما مارا

بنقطة الاصل وميله يساوي $k(a-b) / 2.303$



الكيمياء الحركية Kinetic study

مثال 1/ التفاعل التالي



وجد ما يلي :

t (min) 0 - 3.65 - 7.65 - 76 - 90.6

X (mole.L⁻¹* 10⁻²) 0 - 0.05 - 0.095- 0.181- 0.2367

فاذا كان تركيز البركلورات 0.00323 M وبروميدي البوتاسيوم 0.00250 M على التوالي احسب ثابت معدل سرعة التفاعل ؟

// الجواب //

$$K = 1/t(a-b) \ln b(a-x) / a(b-x)$$

اما يحل السؤال بالطريقة الحسابية فاذا كانت القيم ثابتة او متقاربة فان التفاعل من الدرجة الثانية ذات التراكيز المختلفة او يحل بطريقة الرسم البياني .

الكيمياء الحركية Kinetic study



مثال /2

إذا كان التركيز الابتدائي ل A يبلغ $0.1 \text{ mole. dm}^{-3}$ والتركيز الابتدائي ل B ضعف تركيز A فإذا كان ثابت معدل سرعة التفاعل يساوي $5.21 \text{ dm}^3.\text{mole}^{-1}$ احسب الزمن اللازم ليتبقى 75% من A دون ان يتفاعل ؟

الجواب //

من وحدات ثابت السرعة فان التفاعل من الرتبة الثانية ومن ملاحظة التراكيز فان التراكيز مختلفة وعليه :

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

$$a = 0.1 \text{ M} \quad \& \quad (a-x) = 0.1 * 75 / 100 = 7 * 10^{-2} \text{ mole. dm}^{-3}$$

$$A = 0.1 - (7 * 10^{-2}) \quad \text{تمثل (a-x) المتبقي من A فعليه}$$
$$= 3 * 10^{-2} \text{ mole. dm}^{-3}$$

حيث يتفاعل مول A مع مول من B حسب المعادلة اعلاه اي يتفاعل

$$B \text{ مع } 3 * 10^{-2} \text{ mole. dm}^{-3} \text{ من A}$$

$$b = 2 * 0.1 = 0.2 \text{ mole. dm}^{-3}$$

لان B ضعف التركيز الابتدائي ل A اي ان :

$$(b-x) = 0.20 - 3 * 10^{-2} = 0.17 \text{ mole.dm}^{-3}$$

بالتعويض في معادلة الدرجة الثانية التكاملية للتفاعل :

$$1 / (0.1 - 0.2) \ln 7 * 10^{-2} * 0.2 / 0.1 * 0.17 = 5.2 * t$$

$$-\ln 0.8235 = -0.52 t \rightarrow t = 0.373 \text{ min}$$