

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

أولاً : تفاعلات الرتبة الثانية من النوع (a = b) :

من أمثلتها : التحلل بالماء لإستر خلات الإيثيل في وجود قاعدة حيث

(a = b).

الجدول التالي يبين نتائج تجربة عن هذا التفاعل :

ثابت السرعة (الرتبة الأولى) (k) s ⁻¹	ثابت السرعة (الرتبة الثانية) (k) L mol ⁻¹ s ⁻¹	[OH] = [CH ₃ COOC ₂ H ₅] = [A] _t	الزمن (s)
$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right)$	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$		
-	-	0.0500	0
5.23	1.12	0.0441	240
4.79	1.09	0.0386	540
4.38	1.07	0.0337	900
4.05	1.10	0.0279	1440
3.54	1.07	0.0228	2220
3.13	1.07	0.0185	3180
2.61	1.07	0.0136	4980
2.00	1.07	0.00895	8580

يلاحظ من الجدول 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.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (١)

احسب ثابت السرعة k لتحلل خلاات الإيثيل في الماء في وجود قاعدة، مستعيناً بتركيز المادة بالجدول السابق في الأوقات التالية :
 $(t = 2220 \text{ s}, t = 0)$

الحل

بتطبيق العلاقة :

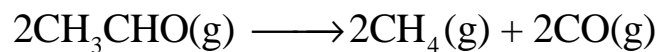
$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

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

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

مثال توضيحي :

يتفكك الأسيتالدهيد حرارياً وفقاً للتفاعل التالي :



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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

نفرض أن (P_0) يمثل الضغط الابتدائي للأسيتالدهيد، و (x) يمثل الإنخفاض 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 :

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

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

$$P = P_0 - x + x + x$$

$$P = P_0 + x$$

$$\Rightarrow x = P - P_0$$

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 $x = P - P_0$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

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

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

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

والجدول التالي يبين نتائج تجربة تفكك الأسييتالدهيد عند درجة حرارة (791 K) وضغط ابتدائي مقداره :

$$(P_0 = 0.47 \times 10^6 \text{ N/m}^2 = 0.47 \times 10^0 \text{ Pa})$$

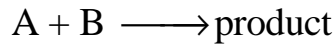
$k = \frac{1}{P_0 t} \left(\frac{x}{P_0 - x} \right)$	$(x = P - P_0) \text{ N/m}^2$	الزمن (ثانية)
8.934×10^{-4}	4.47×10^3	42
8.67×10^{-4}	7.11×10^3	73
8.82×10^{-4}	9.74×10^3	105
8.74×10^{-4}	1.5×10^3	190
8.76×10^{-4}	1.76×10^3	242
8.62×10^{-4}	2.03×10^3	310
8.70×10^{-4}	2.29×10^3	384
8.67×10^{-4}	2.55×10^3	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
$k = 8.802 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$		

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

ثانياً : الحالة الغير متجانسة لتفاعلات الرتبة الثانية (a ≠ b)

مثال (٢)

قانون معدل التفاعل :



هو :

$$v = k [A] [B]$$

وثابت معدله يساوي $(0.521 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$ فإذا ما كان تركيز A الابتدائي هو $(0.1 \text{ mol dm}^{-3})$ وتركيز B الابتدائي ضعف تركيز A فبعد كم من الوقت يكون قد تبقى (70 %) من A دون أن يتفاعل.

الحل

حيث أن التركيز الابتدائي للمتفاعلين كان مختلفاً من البداية فيجب أن نستعمل المعادلة :

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

وحيث أن معامل A = معامل B = 1 إذا من الممكن كتابة المعادلة كالاتي :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

من السؤال :

$$[A]_0 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[B]_0 = 2[A]_0 = 2 \times 0.1 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[A] = \frac{70}{100} \times 0.1 = 0.07 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[B] = 0.2 - 0.03 = 0.170 \text{ mol dm}^{-3}$$

كمية A المتبقية هي (0.07 mol dm^{-3}) وهذا يعني أنه قد تفاعل منها :

$$(0.1 - 0.07 = 0.03 \text{ mol dm}^{-3})$$

وبسبب أنه يتفاعل واحد مول من A مع واحد مول من B ، لذلك فإنه

يتفاعل (0.03 mol) من A مع 0.03 mol من B، وهذا يعني أن

$$[B] = 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$$

وبالتعويض في المعادلة :

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

$$\frac{1}{0.1 - 0.2} \ln \frac{0.07 \times 0.2}{0.1 \times 0.170} = (0.521) t$$

$$1.942 = 0.521 t$$

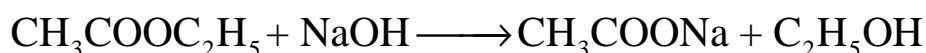
$$t = 3.73 \text{ min.}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣)

وجد أن تصبن خلاات الإيثيل في محلول قلوي من الرتبة الثانية ويتم عند درجة حرارة (30 °C) حسب المعادلة التالية :



فإذا علمت أن تركيز من الخلاات والمحلول القلوي يساوي (0.05 M) وكان تركيز خلاات الصوديوم يزداد مع الزمن كما في الجدول التالي :

Time/min.	4	9	15	24	37	53
$[\text{CH}_3\text{COONa}] \times 10^3 \text{ (M)}$	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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

السيئات، 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 السيئات فنحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله ثابت السرعة k. ونحصل على قيمة x من العلاقة :

$$(x = [A]_0 - [A]_t)$$

إلا أنه في مثل هذا السؤال لا نحتاج لمثل هذه المعادلة $(x = [A]_0 - [A]_t)$

لأن قيمة x معطاة في الجدول حيث $([CH_3COON_A] = x)$.

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

$[A]_0 = a = 0.05 \text{ M}$						
$\frac{1}{a} = \frac{1}{0.05} = 20$						
Time/min.	4	9	15	24	37	53
$[CH_3COON_A] \times 10^3 \text{ (M)} = x$	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	1.929	1.685	1.3965	1.1415	9.265
	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$
$\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$	2.68	5.92	9.67	15.80	23.80	33.97

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

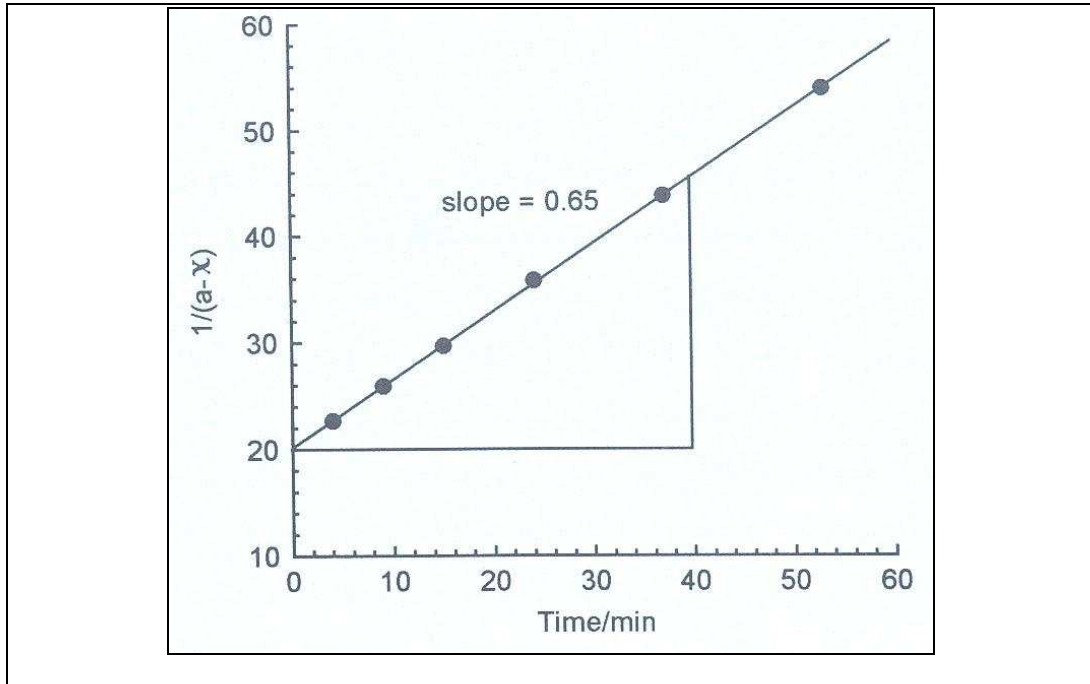
ولنأخذ الأولى $\left(\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}\right)$ بتمثيل القيم :

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

على محور الصادات وقيم الزمن على محور السينات :

Time/min.	4	9	15	24	37	53
-----------	---	---	----	----	----	----

فحصل على الشكل التالي :



مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ومنه فإن الميل :

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

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

(ب) حساب فترة نصف العمر من العلاقة :

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

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

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

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

مثاله : تفاعل خلات الميثيل مع قاعدة قوية

مثال (٤)

يحتوي الجدول التالي على بعض المعلومات الحركية عن تميؤ خلات الإيثيل عند درجة حرارة (25 °C) في وجود تراكيز متساوية من الإستر والهيدروكسيد :

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

$$\left(\frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} = k t \right) \text{ وأنه يمكن حساب ثابت السرعة منه } \left(k = \frac{1}{t} \frac{V_o - V_t}{V_o (V_t)} \right),$$

وبحساب k عند أزمنة مختلفة فإنه يمكن إثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية إذا حصلنا على قيمة ثابتة (تقريباً) لقيم k، بعمل الجدول اللازم :

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

$V_o = 16.0 \text{ cm}^3$				
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
$V_o V_t$	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.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

مثاله : تفكك الأستالدهيد حرارياً

مثال (٥)

بالاعتماد على المعلومات الواردة في الجدول التالي برهن أن تفكك مركب الأستالدهيد حرارياً في الطور الغازي عند درجة حرارة (518 °C) تفاعل من الرتبة الثانية.

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

الحل

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

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

حيث :

P_0 : الضغط في بداية التفاعل أي عند (t = 0)

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ولكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية نحسب قيمة k عند أزمنة

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

وبعمل الجدول اللازم للحسابات :

$(P_o = 363 \text{ mmHg})$				
$(2P_o = 2 \times 363 = 726 \text{ mmHg})$				
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}

إن قيمة k الثابتة تقريباً تدل على أن التفاعل من الرتبة الثانية.

مثال (٦)

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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 :

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

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

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

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

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

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

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

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

حساب فترة نصف العمر :

وحيث أن معادلة نصف العمر هي :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

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

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 $(\log t_{1/2} = (n - 1) \log a + \log k)$ هي علاقة خط مستقيم.

وبرسمها بيانياً بتمثيل $(\log t_{1/2})$ على محور الصادات، و $(\log a)$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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 :

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

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

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

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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 .

مثال (٧)

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

المعطيات :

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

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 :

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

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

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

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

$$0.959 + 1 = n$$

$$n = 1.959 \approx 2$$

ومن هنا فإن التفاعل ثنائي الرتبة ، وبالتالي يمكن حساب k من العلاقة

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

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

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

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

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

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

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

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

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

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

مثال (٨)

حصلنا على النتائج التالية لتفكك الأمونيا على سطح التنجستن الساخن.

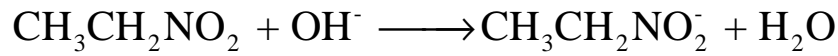
Initial pressure /torr	65	105	150	185
Half life/s	290	460	670	820

احسب رتبة التفاعل.

تطبيقات إضافية على حسابات تفاعلات الرتبة الثانية

مثال (٩)

في تفاعل النيتروإيثان مع القاعدة كما في التفاعل الكيميائي التالي :



فقد وجد أنه من الرتبة الثنائية وفيه ثابت السرعة عند الصفر المئوي هو $(39.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$ في محلول مكون من $(0.004 \text{ mol L}^{-1})$ من النيترو إيثان، و $(0.005 \text{ mol L}^{-1})$ من هيدروكسيد الصوديوم فكم الزمن اللازم لتفاعل (90 %) من النيتروإيثان.

الحل

تركيز النيتروإيثان المتفاعل هو :

$$0.004 \times \frac{90}{100} = 0.0036 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإن الكمية غير المتفاعلة من النيتروإيثان :

$$0.004 - 0.0036 = 0.0004 \text{ mol/L}$$

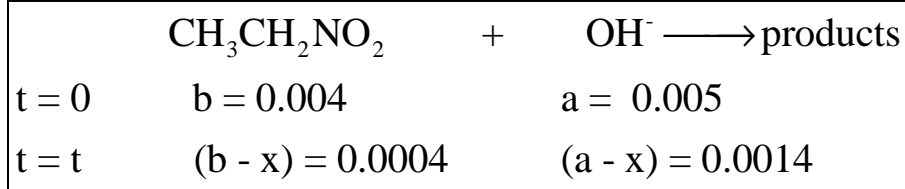
وتصبح كمية القاعدة غير المتفاعلة هي :

$$0.005 - 0.0036 = 0.0014 \text{ mol/L}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن توضيح ذلك كما يلي :



وبتطبيق المعادلة :

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

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

$$t = \frac{2.303}{39.1(0.005 - 0.004)} \log \frac{0.004(0.0014)}{0.005(0.0004)}$$

$$t = 26.34 \text{ min.}$$

مثال (١٠)

تم خلط محلول من (A) مع حجم مساو له من (B) ويحتوي على نفس عدد مولاته. وقد وجد أنه بعد مرور ساعة فإن (75 %) من (A) قد تفاعل. فكم يبقى من (A) غير متفاعل في نهاية الساعة الثانية في حال كون التفاعل :

أ) مرتبة أحادية بالنسبة لـ (A) ومرتبة صفرية بالنسبة لـ (B)

ب) مرتبة أحادية بالنسبة لكليهما

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

ج) مرتبة صفرية بالنسبة لكليهما.

الحل

أ) التفاعل هو :

	A	+	B	→	products
t = 0	a				0
t = 1 h	(a - x ₁) = (a - 0.75 a)				x ₁ = 0.75a
t = 2 h	(a - x ₂)				x ₂

وبما أن التفاعل من الرتبة الأحادية بالنسبة لـ (A) ومرتبة صفرية بالنسبة لـ (B) فإن التفاعل من الرتبة الأولى. وبتطبيق معادلة الرتبة الأولى في زمن (t = 1) :

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

$$k = \frac{2.303}{(1 - 0)} \log \frac{a}{0.25a}$$

$$k = \frac{2.303}{1} \log \frac{1}{0.25}$$

$$k = 1.3865 \text{h}^{-1}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وبتطبيق المعادلة مرة ثانية لحساب كمية المادة غير المتفاعلة من (A) في نهاية الساعة الثانية :

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

$$1.3865 = \frac{2.303}{2} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$\log \frac{a}{(a-x)} = 1.2041$$

$$\frac{a}{(a-x)} = 16.0$$

وبفرض أن تركيز (a = 1 mol/L) فإن كمية المادة غير المتفاعلة : (a - x)

$$\frac{a}{(a-x)} = 16.0$$

$$(a-x) = \frac{1}{16} = 0.0625 \text{ mol/L}$$

(ب) بما أن التفاعل مرتبة أحادية لكليهما فإن التفاعل رتبته الكلية هي الثنائية، وبتطبيق قانون الرتبة الثنائية مع افتراض أن : (a = 1 mol/L)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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

$$k = \frac{1}{1} \left(\frac{1}{(0.25)} - \frac{1}{1} \right)$$

$$k = 3 \text{ L mol}^{-1}\text{h}^{-1}$$

ولحساب قيمة المتبقي من (A) (غير المتفاعل) وهو (a - x) بعد زمن

: (2 h)

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

$$3 \times 2 = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{1}$$

$$6 = \frac{1}{(a-x)} - 1$$

$$\frac{1}{(a-x)} = 7$$

$$(a-x) = \frac{1}{7} = 0.1428$$

(ج) وفي حالة الرتبة الصفرية لكلا المتفاعلين فإن التفاعل العام من

الرتبة الصفرية وقانونها هو :

(١٠١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

$$k t = a - (a - x)$$

$$k t = a - (a - 0.74a)$$

$$k \times 1 = 1 - (1 - 0.75)$$

$$k = 1 - 0.25$$

$$k = 0.75 \text{ mol /L}$$

وبإعادة تطبيق المعادلة ($k t = a - (a - x)$) لإيجاد تركيز (A) غير

المتفاعل ($a - x$) في نهاية الساعة الثانية :

$$k t = a - (a - x)$$

$$0.75 \times 2 = 1 - (a - x)$$

$$(a - x) = -(0.75 \times 2) + 1$$

$$(a - x) = - 0.5 \text{ mol/L}$$

وبالطبع لا يوجد تركيز بالسالب، وبالتالي فإن هذا يعني أن جميع

المركب (A) يتفاعل قبل الوصول الى نهاية الساعة الثانية. ولمعرفة

الزمن اللازم لانتهاء المادة (A) أي عند ($a - x = 0$) فإن :

$$k t = a - (a - x)$$

$$0.75 \times t = 1 - 0$$

$$t = \frac{1}{0.75}$$

$$t = 1.33 \text{ h}$$

وهو الزمن اللازم لتفاعل المادة (A).

(١٠١)

مثال (١١)

وجد أنه عند تحلل (HI) الى (H₂) و (I₂) عند درجة حرارة (781 K)، بأن فترة نصف العمر هي (135 min.) عندما يكون الضغط الابتدائي لـ (HI) هو (1 × 10⁴ N/m²)، وفترة نصف العمر هي (1.3.5 min) عندما يكون الضغط الابتدائي لـ (HI) مساوياً للضغط الجوي الإعتيادي.

(أ) بين أن التفاعل من الرتبة الثانية.

(ب) احسب ثابت السرعة (k) بوحدة (m³ mol⁻¹ s⁻¹).

الحل

(أ) لكي نثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية فإننا نحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل للرتبة الثانية بدلال زمن نصف العمر في كلا الضغطين، فإذا كان الناتج واحداً فإن هذا يدل على أن التفاعل من الرتبة الثانية. عندما يكون الضغط (التركيز) مساوياً (P_{HI} = 1 × 10⁴ N/m²) وزمن نصف العمر (134 min) فإن ثابت سرعة التفاعل يحسب كما يلي :

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

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

$$k = \frac{1}{(135 \times 60 \text{ s}) \times (1 \times 10^4 \text{ N/m}^2)} = 1.234 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(١٠٣)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

عندما يكون الضغط (التركيز) مساوياً :

($P_{HI} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$) وزمن نصف العمر (13.5 min)

فإن ثابت سرعة التفاعل يحسب كما يلي :

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

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

$$k = \frac{1}{(13.5 \times 60 \text{ s}) \times (1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2)}$$

$$k = 1.218 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(ب) حساب ثابت سرعة التفاعل بوحدة ($\text{m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$) :

بفرض أن الغاز مثالي السلوك، وباستخدام قانون الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT$$

$$P = CRT$$

$$C = \frac{P}{RT}$$

$$C = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 781 \text{ K}}$$

$$C = \frac{1.01325 \times 10^5 \cancel{\text{N}} \text{ m}^{-2}}{8.314 \cancel{\text{J}} \cdot \text{m} \cancel{\text{K}}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 781 \cancel{\text{K}}}$$

$$C = 15.605 \text{ mol/m}^3$$

(١٠٣)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق معادلة الرتبة الثانية لحساب ثابت السرعة للتفاعل :

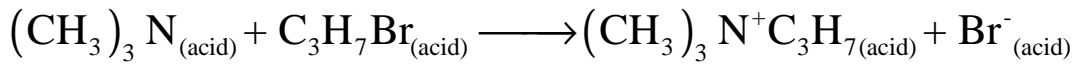
$$k = \frac{1}{t_{1/2}a}$$

$$k = \frac{1}{135 \times 60 \times 15.605}$$

$$k = 7.9 \times 10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

مثال (١٢)

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



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
$C = [A]_t = (a - x) \text{ mol/L}$	0.100	0.0888	0.0743	0.0633	0.0448

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

(١٠٥)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

بتطبيق قانون الرتبة الثانية في حالة تساوي التراكيز الابتدائية
($2A \longrightarrow \text{products}$) للمواد المتفاعلة :

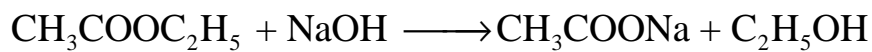
$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$
$$\Rightarrow k = \frac{a - (a-x)}{a t (a-x)}$$

$a = 0.100$				
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 (١٣)

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



(١٠٥)

(١٠٦)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

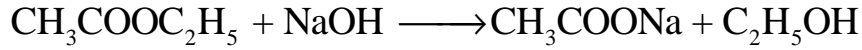
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

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 :



فإن ١ مول من القاعدة (NaOH) تختفي مع كل مول من الإستر المتفاعل (CH₃COOC₂H₅) 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 الإنخفاض في كمية الحامض المستخدم في أي زمن (t) يمثل القيمة (x). وإن تركيز الحامض في زمن صفر يمثل التركيز الابتدائي (a).

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

(١٠٦)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

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 المكافئ 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:

$a = [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{NaOH}] = V_{t=0} = 47.65$			
time, min	4.89	10.07	23.66
$(a - x) = [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_t = [\text{NaOH}]_t = V_t (\text{HCl})$	38.92	32.62	22.58
$x = a - (a - x)$	8.73	15.03	25.07
$k = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$	9.63×10^{-4}	9.60×10^{-4}	9.85×10^{-4}

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

مثال (١٤)

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 $\times 10^4$ mol/L	10.0	7.94	6.31	5.01	3.98

(١٠٨)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

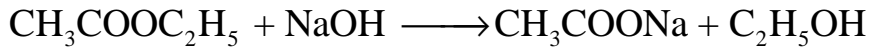
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

مثال (١٥)

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



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

time, min.	4	9	15	24	37	53	83
$x \times 10^3, \text{ mol/L}$	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44

احسب ثابت السرعة للتفاعل.

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

(١٠٨)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

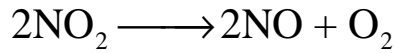
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٦)

أكتب معادلة السرعة لتفاعل، $(2A \longrightarrow \text{products})$ من الرتبة الثانية
ثم استنتج معادلة تعبر بها عن نصف زمن التفاعل $(t_{1/2})$.

مثال (١٧)

يتحطم ثاني أكسيد النيتروجين بتفاعل من الرتبة الثانية :



ويبلغ ثابت السرعة $(k = 2.00 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ ، فإذا كان
تركيز NO_2 في بداية التفاعل (0.500 M) ، فكم ثانية تلزم لكي ينقص
تركيز NO_2 إلى (0.12 M) ؟

الحل : $3.00 \times 10^8 \text{ s}$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٨)

يتفاعل اليود I_2 والهيدروجين (H_2) لإعطاء يوديد الهيدروجين (HI) .
ويتبع التفاعل قانون السرعة التالي :

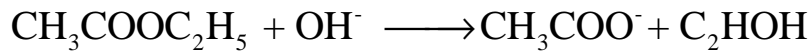
$$\text{rate} = k [H_2][I_2]$$

- وبلغت قيمة ثابت السرعة $(k = 2.0 \times 10^{-6} \text{ L. mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$
- (أ) ما هو نصف زمن التفاعل $(t_{1/2})$ إذا كان تركيز المواد المتفاعلة في بداية التفاعل (0.50 M) لكل منها.
- (ب) ما الزمن اللازم لتفاعل (75%) من H_2 و I_2 لإعطاء HI ؟
- (ج) ما العلاقة بين $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ ؟

الحل : أ) $1.0 \times 10^6 \text{ s}$ (ب) $3.0 \times 10^6 \text{ s}$ (ج) $t_{3/4} = 3t_{1/2}$

مثال (١٩)

يحدث تفاعل تصبن خلاات الإيثيل بالصورة التالية :



- فإذا بلغ نصف زمن التفاعل $(t_{1/2} = 925 \text{ s})$ عند درجة حرارة (30°C) وتركيز من خلاات الإيثيل و OH^- مساوياً (0.100 M) .
- فما هو عدد الثواني اللازم لتفاعل (75%) من خلاات الإيثيل؟

(١١)

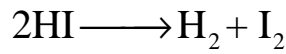
مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

الحل : 2780 s

مثال (٢٠)

إذا كان قانون سرعة التفاعل :



هو عبارة عن :

$$r = k [\text{HI}]^2$$

فكيف تتغير سرعة تفاعله عندما ينخفض تركيز (HI) الى ثلث قيمته الأصلية.

الحل

بفرض أن تركيز [HI] يساوي واحد وتركيزه الثاني (1/3). وبقسمة قانوني سرعة التفاعل :

$$\frac{r'}{r} = \frac{k \left[\frac{1}{3} \right]^2}{k [1]^2}$$

$$\frac{r'}{r} = \frac{1}{9} = \frac{1}{9}$$

$$r' = \frac{1}{9} r$$

$$r = 9 r'$$

(١١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

تتغير سرعة التفاعل بنسبة 1 : 9 أي $r'/r = 1/9$ حيث (r') هي سرعة التفاعل عندما ينخفض التركيز.

مثال (٢١)

تفاعل من الرتبة الثانية، يتم منه (20 %) في زمن قدره (40) دقيقة عندما بدأ التفاعل بتركيز يساوي (0.1 M) احسب ما يلي :

(أ) ثابت سرعة التفاعل. (ب) فترة عمر النصف.

(ج) الوقت اللازم لإتمام (20 %) من التفاعل عندما يكون التركيز الابتدائي يساوي (0.01 M)

الحل :

(أ) ثابت سرعة التفاعل : $k = 6.25 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

(ب) عمر النصف : $t_{1/2} = 160 \text{ min}$

(ج) الوقت اللازم لإتمام (20 %) من التفاعل $t = 400 \text{ min}$.

مثال (٢٢)

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

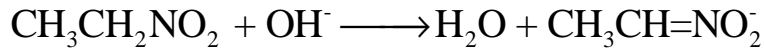
مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

الجواب : الإنخفاض في التركيز بعد عشر دقائق يساوي (40 %) من تركيز كل من الخلايا والهيدروكسيد.

مثال (٢٣)

إذا كان ثابت سرعة التفاعل بين مركب النيتروإيثان وهيدروكسيد الصوديوم :



يساوي ($k = 39.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) عند درجة الصفر المئوي، وكانت التراكيز الابتدائية لهما :

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2] = 0.004 \text{ M}, [\text{OH}^-] = 0.005 \text{ M}$$

فاحسب الزمن اللازم لتفاعل (90%) من مركب النيتروإيثان.

الحل : الزمن اللازم لتفاعل (90 %) من النيتروإيثان $t = 26.33 \text{ min.}$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٢٤)

في تفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم ويوديد الميثيل عند $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ كانت تركيزات المتفاعلات عند مختلف الأزمنة كالتالي بالوحدات المعروفة :

Time/min.	0.00	4.75	10.00	20.00	35.00	55.00	∞
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	$a = 35.35$	30.50	27.00	23.20	20.30	18.60	17.10
$[\text{CH}_3\text{I}]$	$b = 18.25$	13.40	9.90	6.10	3.20	1.50	0.00

أثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة.

الحل

بسبب أن تركيز المتفاعلات الابتدائية مختلفة، فإذا كان التفاعل ثنائي

الرتبة فإن المعادلة $\left(\log \frac{(a-x)}{(b-x)} = \frac{k(a-b)}{2.303} t - \log \left(\frac{b}{a} \right) \right)$ تكون

صحيحة، وتكون $(a-x)$ هي تركيز $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ و $(b-x)$ هي

تركيز $[\text{CH}_3\text{I}]$. وبالتالي يمكن عمل الجدول التالي :

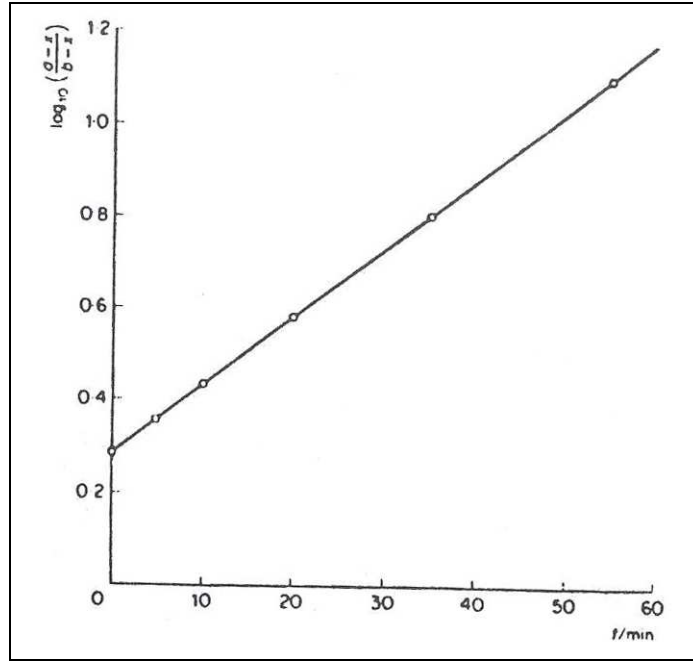
Time/min.	4.75	10.00	20.00	35.00	55.00
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = (a-x)$	30.50	27.00	23.20	20.30	18.60
$[\text{CH}_3\text{I}] = (b-x)$	13.40	9.90	6.10	3.20	1.50
$\log \frac{(a-x)}{(b-x)}$	0.357	0.436	0.580	0.802	1.093

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

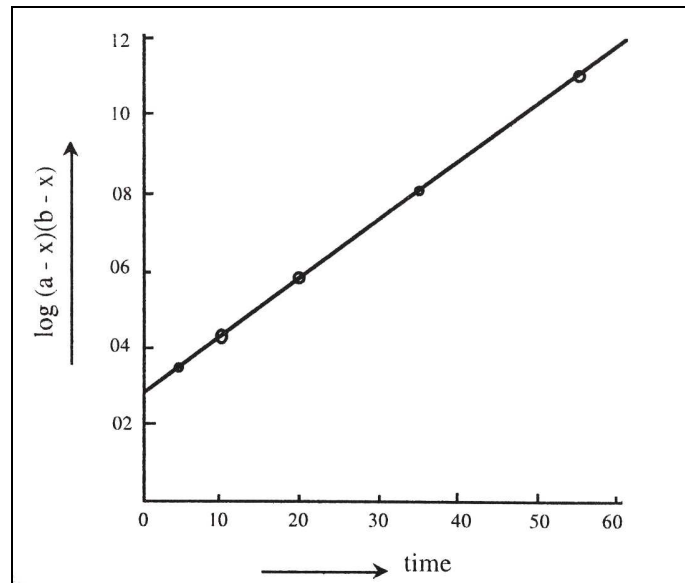
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

وبرسم العلاقة بين $\left(\log \frac{(a-x)}{(b-x)} \right)$ على محور الصادات، و (t) على

محور السينات نحصل على خط مستقيم كما في الشكل



العلاقة بين التركيز والزمن لتفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع يوديد الميثيل



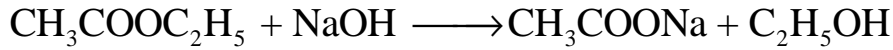
مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

وبذلك يكون التفاعل ثنائي الرتبة.

مثال (٢٥)

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



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
$x \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44

احسب قيمة k للتفاعل.

الحل

بما أن تركيز المتفاعلات متساو:

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{NaOH}] = a$$

وإذا كان التفاعل ثنائي الرتبة فإنه يمكن تطبيق المعادلة

$$\left(\frac{1}{(a-x)} \right) \text{ على محور الصادات والزمن يتمثل } \left(\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a} \right)$$

(١١٧)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

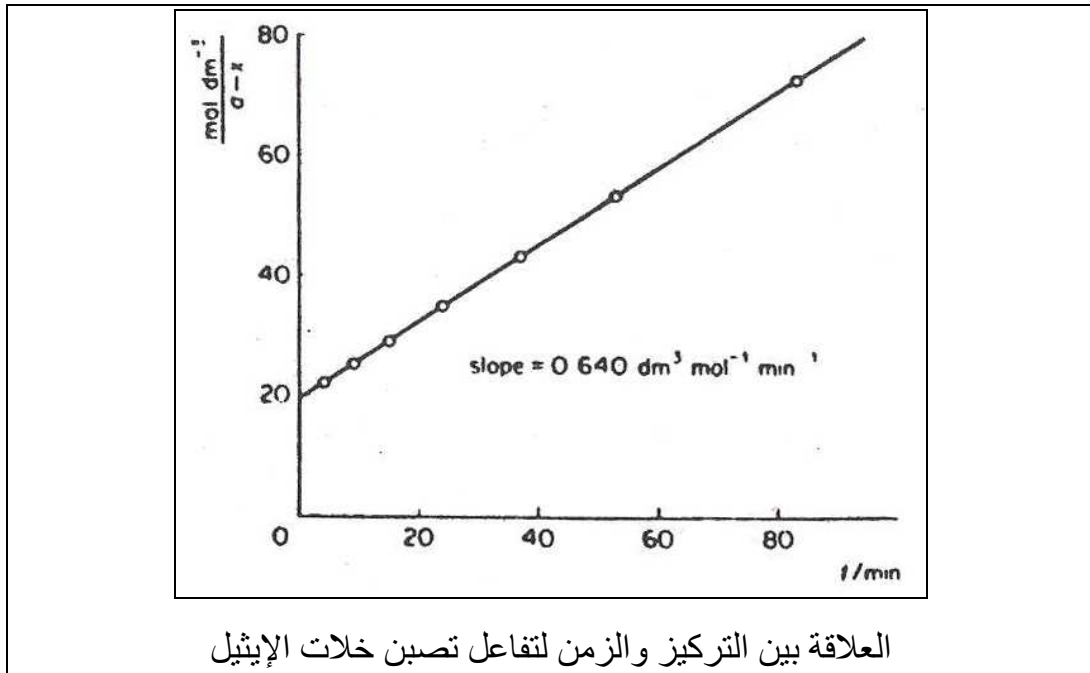
(t) على محور السينات، ونحصل على خط مستقيم ميله (k) ويقطع

محور الصادات عند النقطة $\left(\frac{1}{a}\right)$.

وبعمل الجدول اللازم :

$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{NaOH}] = a = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$							
Time (min.)	4	9	15	24	37	53	83
$x \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	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

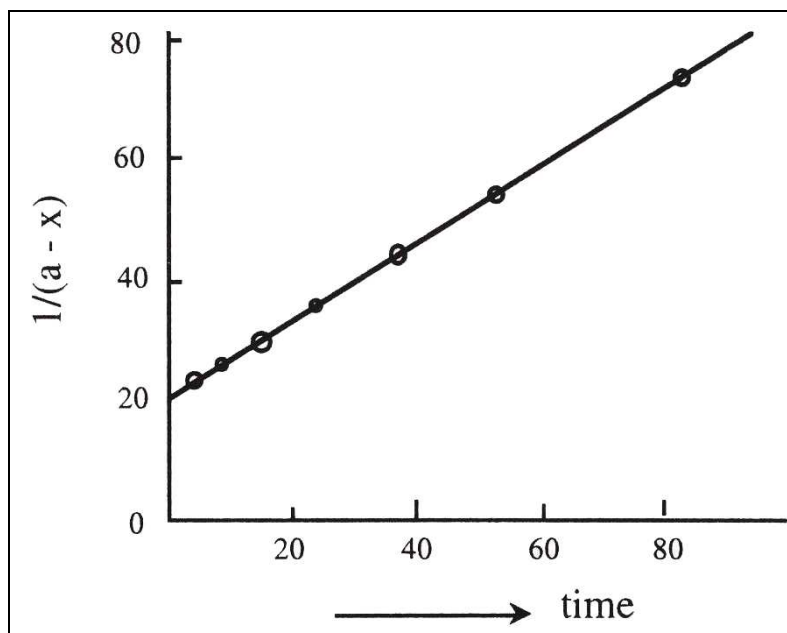
وبرسم العلاقة بين $\frac{1}{(a - x)}$ والزمن (t) كما هو موضح بالشكل :



(١١٧)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزاري

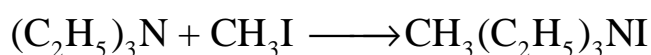


وحيث حصلنا على خط مستقيم فإن التفاعل يكون ثنائي الرتبة، وميله هو :

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

مثال (٢٦)

في تفاعل بين ثلاثي إيثيل الأمين ويوديد الميثيل تكون رباعي الأمين :



وعند 20°C كانت التركيزات الابتدائية كالآتي :

$$[\text{amine}]_0 = [\text{CH}_3\text{I}]_0 = 0.224 \text{ mol dm}^{-3}$$

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

وذلك في محلول رابع كلوريد الكربون. وقد أمكن تتبع التفاعل وذلك من خلال تقدير تركيز الأمين الغير متفاعل عن طريق مقياس الجهد ووجدت النتائج التالية :

time/min	10	40	90	150	300
Amine conc./mol dm ⁻³	0.212	0.183	0.149	0.122	0.084

أثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة ثم احسب ثابت السرعة للتفاعل.

مثال (٢٧)

تفاعل كل من A, B في خطوة ثنائية الجزيئية والجدول التالي يبين تركيزات A عند مختلف الأزمنة وذلك في تجربة أجريت عند 17 °C

10 [A]/mol dm ⁻³	10.00	7.94	6.31	5.01	3.98
time/min	0	10	20	30	40

فإذا كان التركيز الابتدائي للمتفاعل B هو 25 mol dm⁻³ ، فاحسب ثابت سرعة التفاعل للتفاعل ثنائي الرتبة.

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٨)

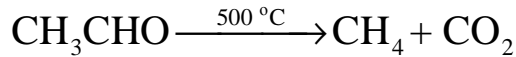
في تفاعل ثنائي الرتبة بين بروميد الأيزوبيوتيل وأيثوكسيد الصوديوم عند $95\text{ }^\circ\text{C}$ ، كان التركيز الابتدائي للبروميد هو $0.0505\text{ mol dm}^{-3}$ والتركيز الابتدائي للأيثوكسيد هو $0.0762\text{ mol dm}^{-3}$ ، وكان النقص (x) في تركيز كل من المتفاعلين في مختلف الأزمنة كالتالي :

$10 \times \text{mol dm}^{-3}$	0	5.9	10.7	16.6	23.0	27.7	33.5
time/min	0	5	10	17	30	40	60

احسب ثابت سرعة التفاعل.

مثال (٢٩)

يتفكك الأسيتالدهيد CH_3CHO عند $500\text{ }^\circ\text{C}$ معطياً غازي الميثان وثنائي أكسيد الكربون حسب المعادلة التالية :



تعتمد سرعة التفاعل على نسبة التفكك حسب الجدول التالي :

نسبة التفكك	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
سرعة التفكك mmHg. min^{-1}	8.53	7.49	6.74	5.9	5.14	4.69	4.31	3.75	3.11	2.67	2.29

أوجد رتبة التفاعل؟

(١٢١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

الحل : الرتبة الثانية.

مثال (٣٠)

درست فاعلية الأنزيم A بوجود تراكيز مختلفة من المادة B حسب الجدول التالي :

t (min)	[B] M			
	50	100	200	300
	فاعلية A			
0	100	100	100	100
10	97	94	89	84
20	94	89	79	71
40	89	79	63	50
60	84	71	50	35
80	79	63	40	25
100	75	56	31	18
150	64	42	18	7.5
200	56	31	10	3

احسب ثابت سرعة التفاعل ؟

الحل : $k = 5.75 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$

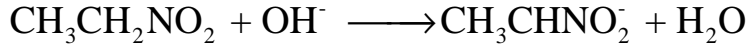
(١٢١)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣١)

أجري التفاعل التالي :



في درجة حرارة (273 K) حيث كان التركيز الابتدائي لكلا المتفاعلين يساوي $(0.005 \text{ mol dm}^{-3})$. وقد وجد أن تركيز أيون الهيدروكسيد يتغير مع الزمن كما يلي :

Time(second)	5	10	15
[OH-] mol dm ⁻³	2.60×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}

بين عن طريق الرسم البياني أن التفاعل من الرتبة الثانية وأوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل.

مثال (٣٢)

حصل على المعلومات التالية من تفاعل ما بين ثلاثي إيثيل أمين وميثيل اليود في محلول النيتروبنزين. وقد كانت كل من المادتين موجودة بتركيز ابتدائي قدره $(0.02 \text{ mol dm}^{-3})$.

Time (Sec.)	325	1295	1530	1975
المتفاعل %	31.4	64.9	68.8	73.7

احسب ثابت سرعة التفاعل للرتبة الثانية باستعمال طريقة التكامل.

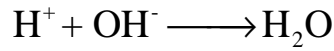
(١٢٣)

مسائل حسابية على قانون تفاعلات الرتبة الثانية

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣٣)

ثابت معدل التفاعل :



يساوي $(k = 1.3 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

احسب فترة نصف العمر لهذا التفاعل إذا علمت أن :

$$\text{أ) } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{ب) } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

(١٢٣)