* تفاعلات الرتبة الثانية (الثانية) (Second order Reactions)

تعتبر هذه الرتبة الأكثر شيوعاً حيث تكثر في تفاعلات الحالة الغازية وبعض المحاليل السائلة وخصوصاً في التفاعلات العضوية.

* أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة الغازية:-

① تفاعل تكوين أو تفكك يوديد الهيدروجين

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

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

② التكسير الحراري للأوزون

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

* أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية في الحالة السائلة

① تحلل الاستر بالوسط القاعدي

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

(أستر — هيدروكسيد الصوديوم)

② تفاعل يوديد الإثيلين ويوديد البوتاسيوم بوجود محلول تركيزه (1.99) من الكحول الإيثيلي.

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

حيث تعتبر سرعة التفاعل على حدين متغيرين للتركيز (a, b) فإذا كان ($a = b$) تسمى بالحالة البسيطة (حالة خاصة) أو ($a \neq b$) تسمى بالحالة غير البسيطة (حالة عامة).

① الحالة البسيطة:- هي الحالة التي تكون فيها تراكيز المواد المتفاعلة متساوية وتكون على حالتين:-

الأولى:- تفاعل كيميائي من نفس النوع من الجزيئات مثل

$$A + A \longrightarrow \text{Products}$$

$$2A \longrightarrow \text{Products}$$

الثانية :- تفاعل يحتوي على نوعين مختلفين من الجزيئات ، ولكنها متساوية في التركيز مثل :-

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

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

$t = o$	a	b	o
$t = t$	$(a-x)$	$(b-x)$	x

$$\therefore \quad a = b \quad , \quad (a-x) = (b-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a-x)^2 \quad \ldots (1)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = K_2 \int_0^t dt$$

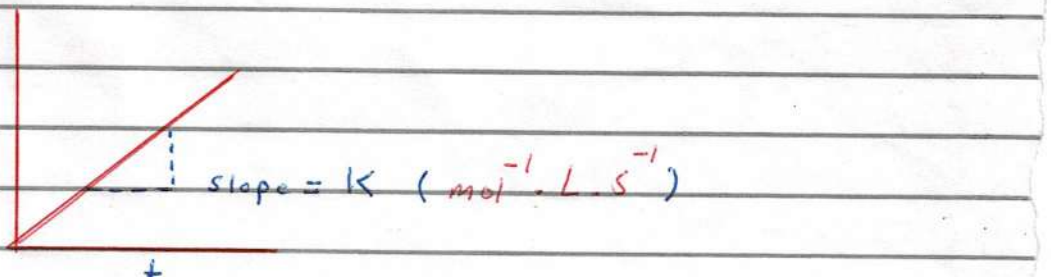
$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = K_2 t \quad \ldots (2)$$

$$\frac{a-(a-x)}{a(a-x)} = K_2 t \Rightarrow \frac{a-a+x}{a(a-x)} = K_2 t$$

$$\therefore K_2 t = \frac{x}{a(a-x)} \quad \ldots (3)$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad \ldots (3')$$

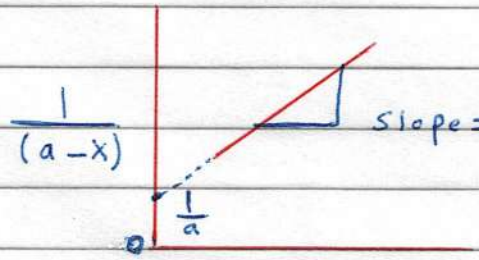
* من المعادلة (3) نجد أن العلاقة بيانية بين المقدار $\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$ مقابل الزمن (t) يعطي لنا علاقة خط مستقيم يمر بنقطة الأصل وميله يساوي (K).



من المعادلة (2) نرسم علاقة بيانية بين المقدار $\frac{1}{(a-x)}$ مقابل الزمن (t) فنحصل على علاقة خط مستقيم ميله يساوي (K) ويقطع محور الصادات بمقدار $(\frac{1}{a})$.

بعد إعادة ترتيب المعادلة (2)

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



* حساب فترة عمر النصف $(t_{1/2})$ للتفاعلة البسيطة من الرتبة الثانية:

عندما $t = \frac{1}{2}$ فإن $(a-x) = \frac{a}{2}$

من المعادلة $\frac{a-(a-x)}{a(a-x)} = K_2 t_{1/2}$

$$\frac{a - \frac{a}{2}}{a \cdot (\frac{a}{2})} = K_2 t_{1/2} \Rightarrow \frac{\frac{2a-a}{2}}{\frac{a^2}{2}} = K_2 t_{1/2}$$

$$\frac{a}{a^2} = K_2 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{K_2 a} \quad \ldots (4)$$

(ج) الحالة غير البسيطة $(a \neq b)$

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

	A	B		
$t=0$	a	b		0
$t=t$	$(a-x)$	$(b-x)$		x

$\therefore a \neq b$

$(a-x) \neq (b-x)$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = K_2 [A][B]$$

بأخذ التفاضل للمعادلة أعلاه

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a-x)(b-x)$$

بإعادة ترتيب المعادلة أعلاه

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K_2 dt \quad \ldots (1)$$

بتجزئة الكسور للمعادلة (1)

$$\frac{1}{(a-b)}\left[\frac{1}{(b-x)}-\frac{1}{(a-x)}\right]dx = K_2\,dt \quad \ldots(2)$$

بإعادة ترتيب المعادلة (2) بضرب وبأخذ التكامل

$$\frac{1}{(a-b)}\left[\frac{1}{(b-x)}-\frac{1}{(a-x)}\right]\int_0^x dx = K_2\int_0^t dt$$

$$\frac{\ln(a-x)-\ln(b-x)}{(a-b)} + \frac{\ln\left(\frac{b}{a}\right)}{(a-b)} = K_2 t$$

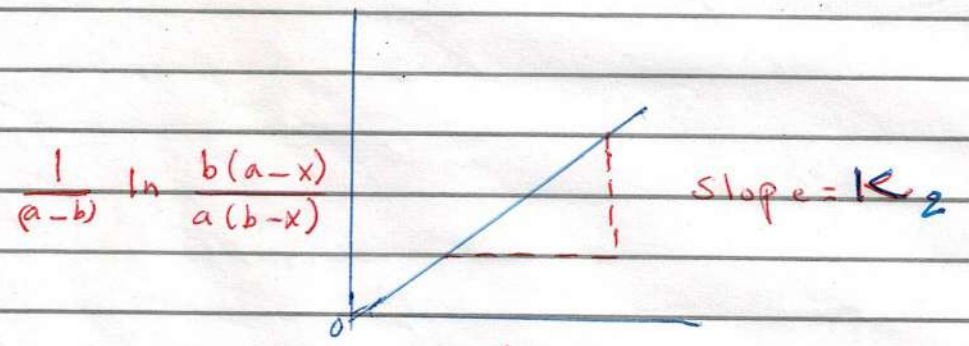
$$\frac{\ln(a-x)-\ln(b-x)+\ln\left(\frac{b}{a}\right)}{(a-b)} = K_2 t$$

$$\frac{1}{(a-b)}\ln\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] = K_2 t \quad \ldots(3)$$

$$\frac{2.303}{(a-b)}\log\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] = K_2 t \quad \ldots(4)$$

$$\frac{1}{(a-b)}\log\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] = \frac{K_2 t}{2.303} \quad \ldots(5)$$

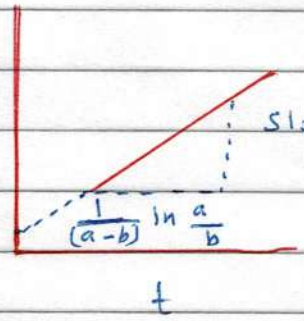
من المعادلة (3) عند رسم علاقة بيانية بين $\left(\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right)$ مقابل الزمن (t) يعطي خط مستقيم ينقطع من الأصل وميله يساوي (K).



كذلك عند رسم العلاقة بين لوغاريتم $\left(\frac{1}{(a-b)}\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right)$ والزمن (t) من المعادلة (5) يعطي خط نفس الرسم أعلاه لكن الميل يساوي $\left(\frac{K_2}{2.303}\right)$.

بإعادة ترتيب المعادلة (3) نحصل على:-

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = k_2 t + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b} \quad \ldots (5)$$



* لحساب ثابت السرعة بدلالة الضغوط الجزئية نستخدم العلاقة:-

$$k_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{P_t - P_0}{P_0(2P_0 - P_t)} \right] \quad \ldots (6)$$

* لحساب ثابت السرعة بدلالة الحجوم نستخدم العلاقة:-

$$k_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{V_t - V_0}{V_0(2V_0 - V_t)} \right] \quad \ldots (7)$$

* فترة عمر النصف للحالة غير المتماثلة $(a \neq b)$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} \quad \ldots (8)$$

مثال:- في تفاعل إثنائي أيثان مع القاعدة كما في التفاعل الكيميائي التالي:-

$$CH_3CH_2NO_2 + OH^- \rightarrow CH_3CH_2NO_2^- + H_2O$$

فقد وجد بأن التفاعل من الرتبة الثنائية وفيه ثابت السرعة عند الصفر المئوي يساوي $(39.1\ mol^{-1}.L.min^{-1})$ في محلول مكون من $(0.004\ mol.L^{-1})$ من إثنائي أيثان مع $(0.005\ mol.L^{-1})$ من هيدروكسيد الصوديوم. أصبح الزمن اللازم لتفاعل (90%) من إثنائي أيثان.

الحل:- تركيز إثنائي أيثان المتفاعل $(x) = 0.004 \times \frac{90}{100} = 0.0036\ mol/L$

المتبقي من إثنائي أيثان $(b - x) = 0.004 - 0.0036 = 0.0004\ mol/L$

المتبقي من القاعدة $(a - x) = 0.005 - 0.0036 = 0.0014\ mol/L$

$CH_3CH_2NO_2 + OH^- \longrightarrow$ Products

$t = 0 \quad b = 0.004 \quad a = 0.005$

$t = t \quad (b-x) = 0.004 \quad (a-x) = 0.0014$

من المعادلة (4) $K_2 t = \frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$

$$t = \frac{2.303}{K_2(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

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

$t = 26.34$ min.

مثال:- أذيب إثيل بنزوات ثلاثي مثيل أمين وبروميد في محلول حامض كلوريك مرضع بالتفاعل التالي:-

$(CH_3)_3N_{(aq)} + C_3H_7Br_{(aq)} \rightarrow (CH_3)_3N^+C_3H_7{}_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$

حيث عينت متابعة التفاعل في درجة حرارة ثابتة وكانت القيم موجودة في نفس التركيز وكانت استهلاك I_2 موضح بالجدول التالي:-

Time (s)	0	780	2040	3540	7200
$(a-x)$ mol/L	0.100	0.0888	0.0743	0.0633	0.0448

أثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية واحسب ثابت السرعة.

الحل:-

- التراكيز متساوية، نستخدم العلاقة

من معادلة (2) $K_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}\right)$

$a = 0.100$ $\qquad K_2 = \frac{a-(a-x)}{t\,a(a-x)}$

Time (s)	780	2040	3540	7200
$(a-x)$ mol/L	0.0888	0.0743	0.0633	0.0448
$K_2 = \frac{a-(a-x)}{t\,a(a-x)}$	1.62×10^{-3}	1.70×10^{-3}	1.64×10^{-3}	1.71×10^{-3}

ب/

- القيم متقاربة جدا فإن التفاعل من الرتبة الثانية

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 a} \qquad K_2 = 1.667 \times 10^{-3}\ mol^{-1}.L.s^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.667 \times 10^{-3} \times 0.1} = 1.667 \times 10^{4}\ s$$

$$= 16670\ s$$

* تفاعلات الرتبة الثالثة "Third order reactions"

الحالة الأولى :- عندما تركيز المواد المتفاعلة متساوية (حالة خاصة)

$A + B + C \rightarrow$ products $\quad (a = b = c)$

$2A + B \rightarrow$ products $\quad (a = b)$

$3A \rightarrow$ products

$$\underset{a}{A} + \underset{b}{B} + \underset{c}{C} \rightarrow \text{products} \quad (a = b = c)$$

لذا فإن سرعة التفاعل يكون بالعلاقة التفاضلية التالية :-

$$\frac{dx}{dt} = K_3 (a - x)^3 \quad \text{---(1)}$$

بإعادة ترتيب المعادلة (1) نجد :-

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = K_3 \cdot dt \quad \text{---(2)}$$

بأخذ التكامل للمعادلة (2) نجد أن :-

$$\int_a^x \frac{dx}{(a-x)^3} = K_3 \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = K_3 t + \text{Constant} \quad \text{---(3)}$$

Constant :- ثابت التكامل

حيث أن عند بدء التفاعل عندما الزمن ($t = 0$) فإن تركيز المادة الناتجة ($x = 0$) عند تعويض هذه القيم في المعادلة (3) نجد أن

$$\frac{1}{2(a-0)^2} = K_3 \cdot 0 + \text{constant}$$

$$\therefore \text{Constant} = \frac{1}{2a^2} \quad \text{---(4)}$$

٩

بتعويض المعادلة (4) في المعادلة (3) نحصل على:-

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \frac{1}{2a^2}$$

$$\left[\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = k_3 t \right] \times 2$$

بيانياً $$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2k_3 t \quad \ldots (5)$$

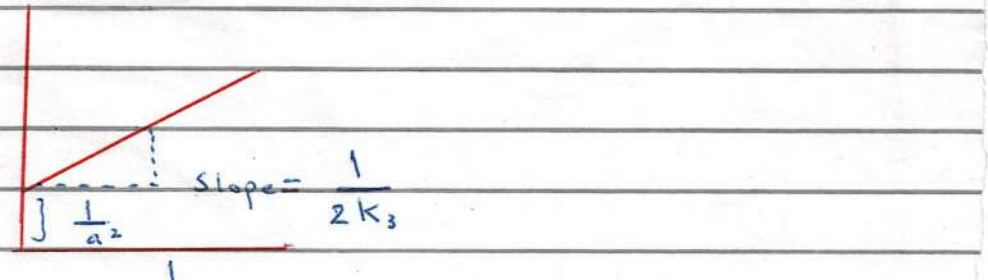
بيانياً $$\frac{1}{(a-x)^2} = \frac{1}{a^2} + 2k_3 t \quad \ldots (6)$$

تكاملياً $$k_3 = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad \ldots (7)$$

بيانياً $$t = \frac{1}{2k_3}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad \ldots (8)$$

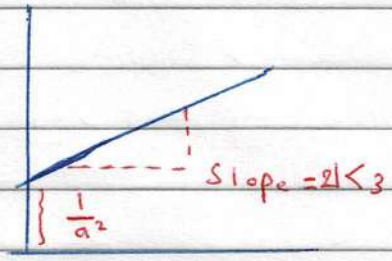
* يمكن حساب ثابت السرعة تكاملياً باستخدام المعادلة (7) وبأزمان مختلفة فإذا كانت القيم متقاربة فإن التفاعل من الرتبة الثالثة ومنه نحسب ثابت السرعة.

أما بيانياً فيمكن حساب ثابت السرعة باستخدام المعادلتين (6 & 8) حيث باستخدام المعادلة (8) نعيد ترتيبها كما في المعادلة (6) ونرسم علاقة بيانية بين المقدار $\left(\frac{1}{(a-x)^2}\right)$ مع الزمن (t) فنحصل على علاقة خط مستقيم ميله يمثل المقدار $\left(\frac{1}{2k_3}\right)$ ويلاحظ نقطة الأصل لوجود أكثر من حد في المعادلة:-



٢٠

أما بأستخدام المعادلة (٨) نأخذ علاقة بيانية بين المقدار $\left(\frac{1}{(a-x)^2}\right)$ والزمن (t) حيث تعطي علاقة خط مستقيم ميله يمثل $(2K_3)$ والمقطع يمثل $\left(\frac{1}{a^2}\right)$.



وحدات ثابت السرعة $K = (mol.L^{-1})^{1-n}.time^{-1}$

$K_3 = (mol.L^{-1})^{1-3}.time^{-1}$

$(K_3 = mol^{-2}.L^{+2}.time^{-1})$

* حساب فترة عمر النصف لتفاعلات الرتبة الثالثة:-

عندما يكون $t = t_{1/2}$ فإن $(a-x) = \frac{a}{2}$

نعوض في المعادلة (٨):-

$$t_{1/2} = \frac{1}{2K_3}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]$$

$$= \frac{1}{2K_3}\left[\frac{1}{(\frac{a}{2})^2} - \frac{1}{a^2}\right]$$

$$= \frac{1}{2K_3}\left[\frac{1}{\frac{a^2}{4}} - \frac{1}{a^2}\right]$$

$$= \frac{1}{2K_3}\left[\frac{4}{a^2} - \frac{1}{a^2}\right]$$

$$= \frac{1}{2K_3}\left[\frac{3}{a^2}\right]$$

$$= \frac{1}{2K_3}\cdot\frac{3}{a^2} \Rightarrow \left\{t_{1/2} = \frac{3}{2K_3a^2}\right\} \quad ...(9)$$

مثال/ يتفاعل كلوريد الحديديك ($FeCl_3$) مع كلوريد القصديروز ($SnCl_2$) بالاعتماد على معادلة التفاعل:-

$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2\,FeCl_2 + SnCl_4$$

فإذا علمت بأن تركيز كل منهما عند بداية التفاعل يساوي (0.062 M) وكان تركيز كلوريد الحديدوز ($FeCl_2$) الناتجة يتغير مع الزمن حسب الجدول التالي

Time (min):	0	1	3	7	11	40
$[FeCl_2]$ mol/L:	0.062	0.014	0.026	0.036	0.041	0.050
	a	x	x	x	x	x

١- أثبت بأن التفاعل من الرتبة الثالثة.
٢- أحسب عرضة التفاعل.

الحل:- لاثبات أن التفاعل من الرتبة الثالثة نحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل (K_3) عند أزمنة مختلفة فإذا كانت القيم متقاربة فإن التفاعل من الرتبة الثالثة ومن ثم يحسب معدل (K_3).

باستخدام العلاقة (7)

$$K_3 = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]$$

$$a = 0.062\ \text{mol/L}$$

Time (min)	1	3	7	11	40
$[FeCl_2]$ mol/L	0.014	0.026	0.036	0.041	0.050
$(a-x)$	0.048	0.035	0.026	0.021	0.012
$(a-x)^2$	2.31×10^{-3}	1.28×10^{-3}	6.95×10^{-3}	4.61×10^{-3}	1.42×10^{-3}
$\frac{1}{(a-x)^2}$	431.22	777.6	1436.78	2167.32	7037.3
$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}$	175.22	521.6	1180.78	1911.32	6781.3
$\frac{1}{2t}$	0.500	0.166	0.071	0.045	0.012
K_3	87.61	86.85	84.43	86.96	84.8

$$K_3 = 86.13\ mol^2 . L^{-2} . min^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2K_3 a^2}$$ ⑤

$$t_{1/2} = \frac{3}{2 \times 86.13 \times (0.062)}$$

$$\therefore t_{1/2} = 4.46\ min$$

⑥ الحالة الثالثة (حالة عامة):-

$$A + B + C \rightarrow products$$ ①

أ- شرط هذه الحالة أن تراكيز كل من (A ، B ، C) يتناقص مع الزمن.

ب- أن يكون التركيز الابتدائي لكل منهم (~~a≠b≠c~~) .

$$\frac{dX}{dt} = K_3 (a - x)(b - x)(c - x)$$

عند أخذ التكامل للمعادلة أعلاه ولفرض حجم ثابت لسرعة تفاعل معينة.

$$A + B + C \rightarrow products$$ ②

أ- a ، b ، c متغيرة.

ب- أن يكون $(a = b \neq c)$

$$(a - x) = (b - x) \neq (c - x)$$

$$\frac{dX}{dt} = K_3 (a - x)^2 (c - x)$$

بأخذ التكامل للمعادلة أعلاه:

$$K_3 = \frac{1}{t(c-a)^2} \left[\frac{X(c-a)}{a(a-x)} + \ln \frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right] \quad ...(10)$$

$$2A + B \rightarrow products$$ ③

$$(a \neq b)$$

$$\frac{dX}{dt} = K_3 (a - x)^2 (b - x)$$

بأخذ التكامل للمعادلة أعلاه:

$$k_3 = \frac{1}{t(2b-a)^2}\left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln\frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right] \quad \ldots (11)$$

* أن تفاعلات الرتبة الثالثة نادرة ، لأن حدوث التفاعل يكون عن طريق تصادم لجزيئات وأن تصادم ثلاث جزيئات في المحلول (الحالة السائلة) وفي آن واحد يكون صعب لذا يميل هذه التفاعلات في التحول من الرتبة الثالثة إلى الرتبة الثانية.

* وأن أمثلة وجود تفاعلات غازية (الحالة الغازية) يكون ضعيف جداً بسبب الطاقة الحركية العالية لجزيئات الغاز مما يجعل تصادم ثلاث جزيئات في آن واحد الكترونيت.

أذ وجد فقط ثمن تفاعلات متبادلة من الرتبة الثالثة في الحالة الغازية :-

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$
$$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$$
$$2NO_2 + O_2 \rightarrow 2NO_3$$
$$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$
$$2NO + X_2 \rightarrow 2NOX \qquad X = I_2$$

في الحالة السائلة وجد ثلاث تفاعلات هي :-

① أكسدة أملاح الحديوز في الماء .
② تفاعل أيون الحديدك مع أيود يوجد الماء كعامل
③ تفاعل كلوريد الزئبقيل مع الكحول يوجد الإثير.