كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الثالثة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الفصل الثاني

قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة (التامة)

RATE LAWS OF SIMPLE (FORWARD) REACTIONS

تحدُث التفاعلات الكيميائية نتيجة التفاعل بين المواد المتفاعلة لإعطاء المواد الناتجة (التفاعل المباشر) بسرعة محدّدة عند درجة حرارة معيّنة، إلا أنّ المواد الناتجة يمكن أيضاً أن تتفاعل مع بعضها بعضاً لإعطاء المواد المتفاعلة الأصلية (التفاعل العكسي) وبسرعة محدّدة ويكون لدينا تفاعل عكوسي. إذا كانت سرعة التفاعل العكسي مهملة بالنسبة لسرعة التفاعل المباشر فنقول إنّ **التفاعل تام**، وتُؤخذ في هذه الحالة سرعة التفاعل المباشر فقط. يُمثّل قانون السرعة لتفاعل من الشكل:

$$aA + bB \text{ -- } cC \rightarrow P$$

اصطلاحاً بعلاقة تفاضلية تأخذ الشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = kf([A],[B].....) \qquad (1\text{-}2)$$

سنهتم هنا بالميّزات الرياضية للتابع f([A], [B], ...) وتحويل العلاقة (1-2) إلى الشكل التكاملي، وسنعدُّ الحالات البسيطة التي يُمثّل فيها قانون السرعة بالشكل التالي:

$$v = k[A]^x[B]^y[C]^z \qquad (2\text{-}2)$$

حيث تُمثّل x و y و z المراتب الجزئية للتفاعل بالنسبة للمواد A و B و C على التوالي، ومجموعها يساوي المرتبة الكلّية للتفاعل، $n = x + y + z$، و k ثابت سرعة التفاعل. وسنبدأ بالحالات الأكثر أهمية وهي تفاعلات المرتبة الأولى وتفاعلات المرتبة الثانية ومن ثم سنتطرق إلى الحالات الأخرى.

2-1: قانون السرعة لتفاعل من المرتبة الأولى: The first-order rate law

يحدُث التفاعل حركيّاً من المرتبة الأولى إذا كانت سرعته تتعلق فقط بتركيز مادة واحدة، A، مرفوع إلى قوة تساوي الواحد. يتم ذلك إذا كان هناك فقط مادة متفاعلة واحدة أو كان هناك مواد أخرى ولكن بتركيز عالٍ بالنسبة للمادة A أو أنّها لا تؤثر في سرعة التفاعل، كما هي الحال في حلمهة الإستيرات والأميدات وهاليدات الألكيل وغيرها حيث يكون تركيز الماء عالياً جداً بالنسبة للاستر أو الأميد أو الهاليد.

يُمثّل التفاعل في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$A + B + \cdots \rightarrow P \quad \text{أو} \quad A \rightarrow B \qquad (3\text{-}2)$$

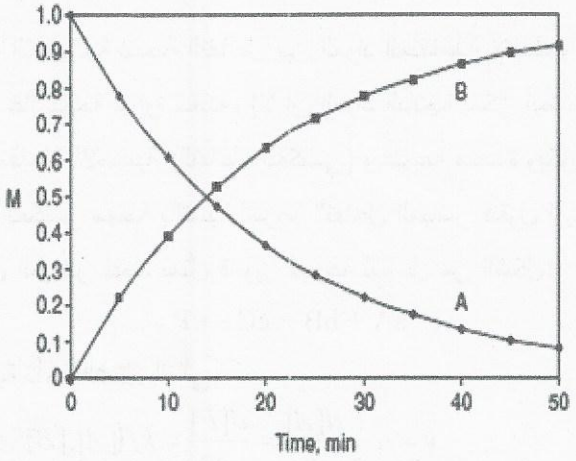
كما في التفاعلات التالية:

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2\ O_2$$
$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$
$$CH_3COCH_3 \rightarrow CO + C_2H_6$$
$$(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow HBr + (CH_3)_3COH$$

ويُعطى قانون السرعة بشكله التفاضلي بما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A] = k_1(a-x) \qquad (4\text{-}2)$$

حيث تُمثّل x مقدار تناقص تركيز A بعد مضي زمن قدره t أو تركيز المادة الناتجة B بعد مضي الزمن ذاته، و$a = [A]_o$ التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، و k_1 ثابت سرعة التفاعل، ويبيّن الشكل (2–1) تغيّر تركيز كلٍ من A وB مع الزمن.



الشكل (2–1) يمثل تغيّر تركيز A وB مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى عندما $[A]_o = 1.0\ M$ و$k = 0.05\ min^{-1}$.

بعزل المتغيّرات في العلاقة (2-4) ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt \quad \text{أو} \quad -\frac{d[A]}{[A]} = k_1 dt \qquad (5\text{-}2)$$

وبإجراء المكاملة نحصل على الآتي:

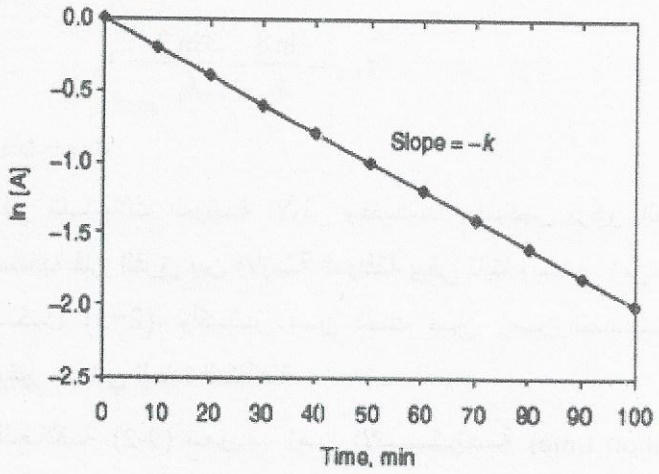
$$-\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k_1 \int_o^t dt \Rightarrow \ln\frac{[A]_o}{[A]} = k_1 t \qquad (6\text{-}2)$$

$$\int_{x=0}^{x} \frac{dx}{(a-x)} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln\frac{a}{(a-x)} = k_1 t \qquad (7\text{-}2)$$

تُبيّن هاتان العلاقتان أنّ رسم $\ln [A]_o/[A]$ بدلالة الزمن تُعطي خطاً مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي ثابت السرعة k_1. تُكتب العلاقة (2-6) بالشكل التالي:

$$\ln [A] = \ln [A]_o - k_1 t \qquad (8\text{-}2)$$

والتي تبيّن أنّ رسم $\ln [A]$ بدلالة الزمن t يعطي خطاً مستقيماً ميله $m = -k_1$ وتقاطعه $i = \ln [A]_o$، كما يوضّح الشكل (2–2)، ومن الميل يحسب k_1.



الشكل (2-2) يمثّل تغير ln [A] مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى عندما $[A]_o = 1.0\ M$.

يمكن حساب [A] عند أيّ زمن من العلاقة (2-7) بعد كتابتها بالشكل الأسي:

$$[A] = [A]_o e^{-k_1 t} \qquad (9\text{-}2)$$

ومن ثم يكون تركيز المادة الناتجة هو:

$$x = [A]_o - [A] = [B] = [A]_o(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (10\text{-}2)$$

تكون واحدة ثابت السرعة لتفاعل من المرتبة الأولى، كما توضح العلاقتان (2-5) و(2-6)، هي **مقلوب الزمن** أي s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1}، كما يتضح من العلاقة (2-4) والتي تكتب بالشكل التالي:

$$k_1 = -\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt} \qquad (11\text{-}2)$$

أنّ ثابت السرعة يساوي النسبة التي تتفكك أو تتفاعل من المادة المتفاعلة في واحدة الزمن، أي أنّه مقياس للفعالية الكيميائية.

يُميّز التفاعل الكيميائي بزمن مُميّز يدعى **زمن نصف التفاعل أو حياة النصف** (half-life) والذي يُرمز له بالرمز $t_{1/2}$ ويُعرّف بأنّه الزمن اللازم لاستهلاك نصف المادة المتفاعلة، أي $[A] = [A]_o/2$ عندما $t = t_{1/2}$. يلعب زمن حياة النصف في التفاعلات من المرتبة الأولى دوراً مهماً إذ يحدّد ثابت السرعة، فمن العلاقة (2-6) نجد بعد التعويض أنّ:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.69315}{k_1} \qquad (12\text{-}2)$$

عندما يتناقص التركيز إلى الربع، $[A] = [A]_o/4$، يدعى الزمن الموافق بزمن ثلاث أرباع التفاعل ويرمز له بالرمز $t_{3/4}$، ويساوي من العلاقة (2-6) ما يلي:

$$t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_1} = \frac{2\ln 2}{k_1} = 2t_{1/2} \qquad (13\text{-}2)$$

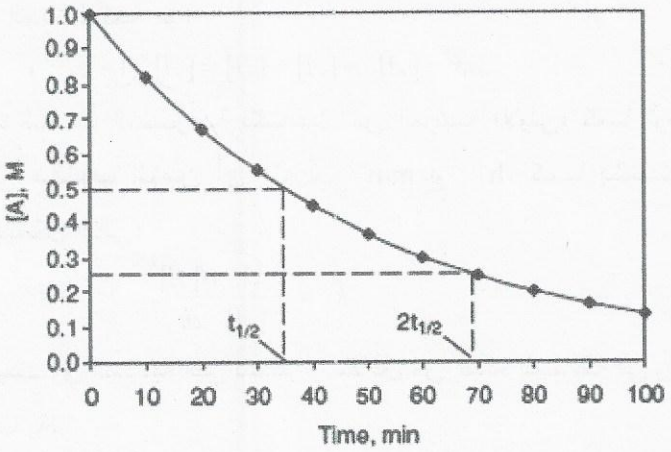
ومن ثم فإنّ: $t_{3/4} - t_{1/2} = t_{1/2}$، وكذلك عندما يتناقص التركيز إلى الثمن، $[A] = [A]_o/8$ فإنّ الزمن الموافق يكون $t_{7/8}$ ويكون:

$$t_{7/8} := \frac{\ln 8}{k_1} = \frac{3\ln 2}{k_1} = 3t_{1/2} \qquad (14\text{-}2)$$

ومن ثم يكون $t_{7/8} - t_{3/4} = t_{1/2}$.

نلاحظ أنّه في تفاعلات المرتبة الأولى وعندما يتناقص تركيز المادة المتفاعلة إلى النصف بصورةٍ متتالية **فإنّ الفرق بين الأزمنة الموافقة يبقى ثابتاً** ويساوي زمن حياة النصف، كما يوضح الشكل (3-2)، وأكثر من ذلك فإنّ زمن نصف التفاعل يكون **مستقلاً عن التركيز البدائي** للمادة المتفاعلة.

يمكن من العلاقة (9-2) تعريف **زمن الاستراحة** (relaxation time) τ بأنّه الزمن اللازم لانخفاض تركيز المادة المتفاعلة بالمقدار 1/e من تركيزها الأولي، أي عندما $\tau = 1/k_1$، تؤول العلاقة (9-2) إلى ما يلي: $[A]/[A]_o = 1/e$، ومن ثم فإنّه في حالة التفاعلات من المرتبة الأولى يكون:



الشكل (3-2) تعيين أزمنة حياة النصف لتفاعل من المرتبة الأولى

عندما $[A]_o = 1M$، $k_1 = 0.02\ min^{-1}$.

$$\tau = \frac{1}{k_1} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} = 1.4427t_{1/2} \qquad (15\text{-}2)$$

يستخدم قياس زمن الاستراحة عند إزاحة توازن تفاعل بصورة فجائية لتحديد ثوابت السرعة، وسنعود إليها عند التحدث عن التفاعلات العكوسية.

مثال: وُجد أنّ التفاعل الغازي: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ من المرتبة الأولى، ويبلغ ثابت السرعة عند الدرجة 337.6 K المقدار $5.12x10^{-3}\ s^{-1}$، فإذا كان الضغط البدائي لغاز N_2O_5 يساوي 0.5 atm، والمطلوب: أوجد لضغط الجزئي لغاز N_2O_5 بعد مضي زمنٍ وقدره $t = 60\ s$ بفرض أنّ التفاعل تام وأنّ التفكك يتم تحت حجم ثابت، ثم أوجد زمن نصف التفاعل و زمن الاستراحة.

الحل: نكتب من العلاقة (9-2) ما يلي:

$$P := P_o e^{-k_1 t} = (0.5atm)\exp(--5.12x10^{-3}\,x60) = 0.368atm$$

ويكون زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{0.69315}{k_1} = \frac{0.69315}{5.12x10^{-3}} = 135.38s$$

ويكون زمن الاستراحة:

$$\tau = 1/k_1 = 195.31\ s$$

مسألة محلولة:

دُرس التفاعل: $X \rightarrow Y$ عند درجة حرارة معيّنة فحصل على النتائج التالية:

t, min	0	10	20	40	60	80	90
[X], M	0.500	0.443	0.395	0.310	0.240	0.190	0.171

أثبت أنّ التفاعل حركيّاً من المرتبة الأولى حسابياً وبيانياً، ثم احسب زمن نصف التفاعل، والزمن اللازم حتى يتناقص تركيز X إلى 0.330 M.

الحل: إذا كان التفاعل يتبع حركيّة تفاعل من المرتبة الأولى فإنّ رسم $\ln [X]$ بدلالة t سيعطي خطاً مستقيماً ميله $m_1 = -k_1$، أو رسم $\ln [X]_o/[X]$ سيعطي خطاً مستقيماً أيضاً يمر من المبدأ ميله $m = k_1$. أما حسابياً فنحسب k_1 من العلاقة (2-6):

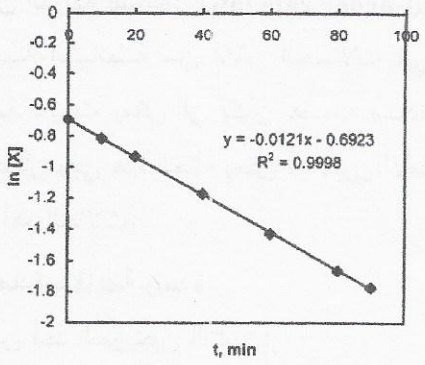
$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[X]_o}{[X]}$$

فإذا كان هناك ثبات في قيّم k_1 فالتفاعل حركياً من المرتبة الأولى. لذلك نحسب $\ln [X]$ و $\ln [X]_o/[X]$ و k_1 من العلاقة السابقة، ويبيّن الجدول التالي نتائج الحساب.

t, min	10	20	40	60	80	90
[X], M	0.443	0.395	0.310	0.240	0.190	0.171
ln [X]	−0.8142	−0.9289	−1.1712	−1.4271	−1.6607	−1.7709
$\ln [X]_o/[X]$	0.12104	0.23572	0.4780	0.7340	0.9676	1.0729
k_1, min^{-1}	0.01210	0.01179	0.01195	0.01223	0.01210	0.01192

نلاحظ أنّ هناك ثبات في قيّم k_1 فالتفاعل من المرتبة الأولى ويكون متوسط القيّم هو:

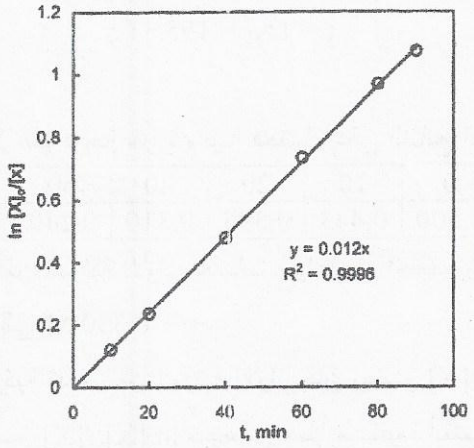
$$k_{1,\,ava} = 1.1894x10^{-2}\ min^{-1}$$



الشكل (4–2) يبيّن رسم $\ln [X]$ بدلالة t للتفاعل المعطى.

نرسم $\ln [X]$ بدلالة t و $\ln [X]_o/[X]$ بدلالة t ونوجد الميل في كل حالة. ويبيّن الشكلان (4–2) و(5–2) ذلك.

نلاحظ من الشكل (4-2) أنّ النقاط تقع على خطٍ مستقيم بمُعامل ارتباط $R^2 = 0.9998$، وميل الخط يساوي 0.0121- أي أنّ $k_1 = 0.0121\ min^{-1}$، وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة حسابياً.



الشكل (5-2) يبيّن رسم $\ln [X]_o/[X]$ بدلالة t للتفاعل المعطى.

يتضح من الشكل (5-2) أنّ النقاط تقع على خطٍ مستقيم بمُعامل ارتباط $R^2 = 0.9996$، وميل الخط يساوي 0.0120، أي أنّ $k_1 = 0.0120\ min^{-1}$، وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة حسابياً ومتطابقة مع القيمة المعيّنة من رسم $\ln [X]$ بدلالة t.

يكون زمن نصف التفاعل هو:

$$t_{1/2} = \frac{0.63915}{0.012} = 57.76\,\text{min}$$

ويكون الزمن اللازم حتى يصبح $[X] = 0.33\ M$ هو:

$$t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{[X]_o}{[X]} = \frac{1}{0.012}\ln\frac{0.50}{0.33} = 34.63\,\text{min}$$

2-2: قوانين السرعة للتفاعل من المرتبة الثانية: The second-order rate laws

تُعد تفاعلات المرتبة الثانية من أكثر الحالات في التفاعلات الكيميائية، وتصادف حالات متنوعة حيث يمكن أن يكون هناك مادة متفاعلة واحدة تؤثر في حركيّة التفاعل أو مادتان متفاعلتان وفي هذه الحالة يمكن أن تكون الأمثال الستيكيومترية متماثلة أو مختلفة، وسنعالج في هذه الفقرة أهم الحالات.

2-2-1: تفاعل المرتبة الثانية لمادة متفاعلة واحدة:

يمكن أن يكون التفاعل من أحد النموذجين التاليين:

$$A + \cdots \rightarrow P$$
$$2A \rightarrow P$$

أ- يُعبّر عن سرعة التفاعل في النموذج الأول بالشكل التالي:

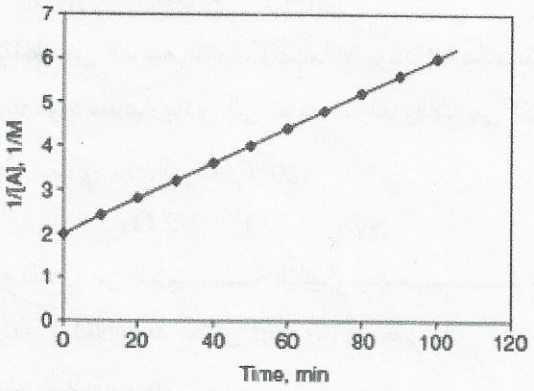
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(a-x)^2 \qquad (16\text{-}2)$$

حيث تُمثّل x مقدار ما يُستهلك من المادة المتفاعلة أو تركيز المادة الناتجة في اللحظة t، وk_2 ثابت سرعة التفاعل. يُلاحظ من العلاقة السابقة أنّ واحدة ثابت السرعة هي (تركيز)$^{-1}$(زمن)$^{-1}$ إذا قُدّر التركيز بواحدة M والزمن بالثانية فإنّ واحدة ثابت السرعة تكون $M^{-1}.s^{-1}$، أما إذا عُبّر عن التركيز في حالة الغازات بالجو أو Torr(مم زئبقي) فإنّ واحدة ثابت السرعة تكون $atm^{-1}.s^{-1}$ أو $Torr^{-1}.s^{-1}$.

نحصل على علاقة السرعة التكاملية بعزل المتغيّرات وإجراء المكاملة:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 dt \Rightarrow -\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 \int_o^t dt \Rightarrow$$

$$k_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_o} \qquad (17\text{-}2)$$



الشكل (6-2) يمثّل تغيّر 1/[A] مع الزمن لتفاعل من المرتبة الثانية
عندما $[A]_o = 0.5\ M$ و $k_2 = 0.04\ M^{-1}.min^{-1}$.

توضح هذه العلاقة أنّ رسم 1/[A] بدلالة الزمن تعطي خطاً مستقيماً ميله $m = k_2$ وتقاطعه $i = 1/[A]_o$، كما في الشكل (6-2).

يكون زمن نصف التفاعل في هذه الحالة، أي $[A] = [A]_o/2$ عندما $t = t_{1/2}$، وبالتعويض في العلاقة (17-2) نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{\frac{[A]_o}{2}} - \frac{1}{[A]_o} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[A]_o} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_o} \qquad (18\text{-}2)$$

يتبيّن من هذه العلاقة أنّ حياة النصف لتفاعل من المرتبة الثانية تتناسب دوماً عكساً مع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة.

عندما يتناقص التركيز البدائي للمادة المتفاعلة إلى الربع، أي $[A] = [A]_o/4$، يكون الزمن الموافق $t_{3/4}$، وبالتعويض في العلاقة (17-2) يكون:

$$\frac{1}{\frac{[A]_o}{4}} - \frac{1}{[A]_o} = k_2 t_{3/4} \Rightarrow \frac{3}{[A]_o} = k_2 t_{3/4} \Rightarrow t_{3/4} = \frac{3}{k_2 [A]_o} \qquad (19\text{-}2)$$

ومن ثم يكون الفرق:

$$t_{3/4} - t_{1/2} = \frac{3}{k_2[A]_o} - \frac{1}{k_2[A]_o} = \frac{2}{k_2[A]_o} = 2t_{1/2} \qquad (20\text{-}2)$$

وعندما يتناقص التركيز البدائي للمادة المتفاعلة إلى الثُمن، أي $[A] = [A]_o/8$، يكون الزمن الموافق $t_{7/8}$، وبالتعويض في العلاقة (2-17) يكون:

$$\frac{\frac{1}{[A]_o}}{8} - \frac{1}{[A]_o} = k_2 t_{7/8} \Rightarrow t_{7/8} = \frac{7}{k_2[A]_o} \qquad (21\text{-}2)$$

ومن ثم يكون الفرق $t_{7/8} - t_{3/4}$:

$$t_{7/8} - t_{3/4} = \frac{7}{k_2[A]_o} - \frac{3}{k_2[A]_o} = \frac{4}{k_2[A]_o} = 4t_{1/2} \qquad (22\text{-}2)$$

نجد أنّه في حالة التفاعل من المرتبة الثانية، وعندما لا يوجد إلا مادة متفاعلة واحدة، فإنّ تناقص التركيز البدائي إلى النصف بصورة متتالية يؤدي إلى تضاعف الفروقات بين الأزمنة الموافق.

مسألة محلولة: دُرس التفاعل الغازي عند الدرجة 20 °C:

$$NO_3 \rightarrow NO_2 + 1/2\ O_2$$

فوجد أنّه يتبع حركيّة تفاعل من المرتبة الثانية، وعندما كان $[NO_3]_o = 0.05\ M$ لوحظ أنّه يصبح $[NO_3] = 0.0358\ M$ بعد مضي 60 min والمطلوب:

أ- أوجد k_2 وزمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ب- أوجد الزمن اللازم حتى يتناقص تركيز NO_3 إلى 1/16 من تركيزه الأصلي.

ج- إذا تضاعف التركيز البدائي لغاز NO_3 فما هو $t_{1/2}$ في هذه الحالة؟ ثم أوجد $[NO_3]$ و $[NO_2]$ بعد مضي 145 min.

الحل:

أ- نستطيع أن نكتب من العلاقة (2-17) ما يلي:

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right) = \frac{1}{60x60}\left(\frac{1}{0.0358} - \frac{1}{0.05}\right) = 2.2036x10^{-3} M^{-1}.s^{-1}$$

ويكون زمن حياة النصف من العلاقة (2-18):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_o} = \frac{1}{2.2036x10^{-3}x0.05} = 9076s$$

ب- نستطيع أن نكتب من العلاقة (2-17) عندما يكون $[A] = [A]_o/16$ والموافق للزمن $t_{15/16}$ ما يلي:

$$t_{15/16} = \frac{1}{k_2}\left(\frac{1}{[A]_o/16} - \frac{1}{[A]_o}\right) = \frac{15}{k_2[A]_o} = 15t_{1/2}$$

$$t_{15/16} = 15x9076 = 136140\ s$$

ج- يتضح من علاقة زمن نصف التفاعل أنّه عند درجة حرارة ثابتة، لا يتغير k_2، ولكنه يتناسب عكساً مع التركيز البدائي، ومن ثم فإنّه عندما يتضاعف التركيز البدائي يتناقص $t_{1/2}$ إلى النصف، أي أنّ:

$$(t_{1/2})_{0.1} = \frac{1}{k_2[A]_o} = \frac{(t_{1/2})_{0.05}}{2} = 4538s$$

لحساب تركيز NO_3 بعد مضي 145 min نعود إلى العلاقة (17-2) ونكتب منها ما يلي:

$$\frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_o} = 2.2036x10^{-3}\,x145x60 + \frac{1}{0.1} = 29.17132$$

ومن ثم يكون [A] بعد مضي 145 min هو:

$$[A]_{145} = 1/29.17132 = 0.03428\ M$$

وبما أنّ $[NO_2] = [NO_3]_o - [NO_3]$ فإنّ $[NO_2]$ بعد مضي 145 min هو:

$$[NO_2]_{145} = 0.1 - 0.03428 = 0.06572\ M$$

ب- إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية من الشكل التالي:

$$2A \rightarrow P$$

فإنّه يعبّر عن سرعته بشكلها التفاضلي بالشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(a-2x)^2 \qquad (23\text{-}2)$$

ونحصل على علاقة السرعة التكاملية بعزل المتغيّرات وإجراء المكاملة:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k_2dt \Rightarrow -\int_{[A]_o}^{[A]}\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k_2\int_o^t dt \Rightarrow$$

$$2k_2t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = 2k_2t + \frac{1}{[A]_o} \qquad (24\text{-}2)$$

تبيّن هذه العلاقة أنّ رسم 1/[A] بدلالة الزمن تعطي خطاً مستقيماً ميله $m = 2k_2$. وتعطى أزمنة التفاعل $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ و $t_{7/8}$ بالعلاقات التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2[A]_o} \quad \text{و} \quad t_{3/4} = \frac{3}{2k_2[A]_o} \quad \text{و} \quad t_{7/8} = \frac{7}{2k_2[A]_o} \qquad (25\text{-}2)$$

2-2-2: تفاعل المرتبة الثانية لمادتين متفاعلتين:

نميّز في هذه الحالة نوعين من التفاعلات، تكون في النوع الأول الأمثال الستيكيومترية متماثلة وفي النوع الثاني لا تكون الأمثال الستيكيومترية متماثلة.

أ- الأمثال الستيكيومترية متماثلة: يمثّل التفاعل بالشكل التالي:

$$A + B \rightarrow P$$

تعطى علاقة السرعة التفاضلية بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] \qquad (26\text{-}2)$$

أو بالشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \qquad (27\text{-}2)$$

حيث تُمثّل $a = [A]_o$ و $b = [B]_o$ و $x = [P]$ في اللحظة t. وهنا نميّز الحالتين التاليتين:

1- إذا كانت التراكيز البدائية متساوية، أي $[A]_o = [B]_o$ فإنّ العلاقة (2-26) تؤول إلى العلاقة (2-16-

(2، أي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(a-x)^2 \qquad (16\text{-}2)$$

ويعطى تكاملها بالعلاقة (17-2)، أي:

$$k_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_o} \qquad (17\text{-}2)$$

2- إذا كانت التراكيز البدائية غير متساوية، أي $[A]_o \neq [B]_o$، فإنّ العلاقة (27-2) تكتب بعد عزل لمتغيّرات بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt \qquad (28\text{-}2)$$

وتُكامل بالتجزئة كما يلي:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \left(\frac{\alpha}{(a-x)} + \frac{\beta}{(b-x)}\right)dx = \left(\frac{\alpha(b-x)+\beta(a-x)}{(a-x)(b-x)}\right)dx$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a}\left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{(b-x)}\right)dx \qquad (29\text{-}2)$$

حيث $\alpha = -\beta = 1/(b-a)$، وبالتعويض في العلاقة (28-2) والمكاملة ينتج لدينا ما يلي:

$$k_2 \int_o^t dt = \frac{1}{b-a}\int\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x}\right]dx = -\frac{1}{(a-b)}\int\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x}\right)dx$$

$$k_2 t = \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad (30\text{-}2)$$

أو

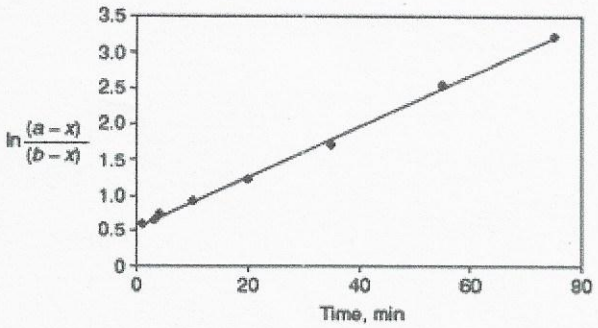
$$k_2 t = \frac{1}{([A]_o - [B]_o)} \ln \frac{[B]_o[A]}{[A]_o[B]} \qquad (31\text{-}2)$$

يمكن ترتيب العلاقة (30-2) فنحصل على ما يلي:

$$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = (a-b)k_2 t + \ln \frac{a}{b} \qquad (32\text{-}2)$$

توضح هذه العلاقة أنّه إذا كان التفاعل يتبع حركيّة تفاعل من المرتبة الثانية عند الشروط السابقة فإنّ رسم $\ln \frac{a-x}{b-x}$ بدلالة الزمن سيعطي خطاً مستقيماً ميله $m = (a-b)k_2$ وتقاطعه $i = \ln (a/b)$، ومن الميل يُحسب k_2. نذكر من الأمثلة الهامة عن هذه الحالة حلمهة خلات الميتيل في وسط قلوي (تفاعل التصبن)، فعندما تمزج المواد المتفاعلة عند الدرجة 30 °C وبحيث تكون التراكيز بعد المزج هي: $a = 0.010$ M و $b = 0.0058$ M للاستر والهيدروكسيد على التوالي، وجد أنّ رسم $\ln \frac{a-x}{b-x}$ بدلالة الزمن يعطي خطاً مستقيماً كما في الشكل (7-2)، ويكون الميل $m = 0.0356$ ومن ثم فإنّ قيمة ثابت السرعة:

$$k_2 = m/(a-b) = 0.0356/(0.01 - 0.0058) = 8.47\ M^{-1}.min^{-1} = 0.141\ M^{-1}.s^{-1}$$



الشكل (7-2) يبيّن دراسة حركيّة تفاعل حنمهة خلات الميتيل في وسط قلوي.