



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : السادسة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

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

8

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



## مقرر حركية التفاعلات الكيميائية

السنة الرابعة-المحاضرة السادسة

د: مروة رباح

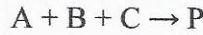
جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

### 4- طريقة العزل: The isolation method

تُعد هذه الطريقة، المعروفة بطريقة اوستوالد، من الطرائق الشائعة جداً لتحديد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية للتفاعل وبالتالي قانون السرعة. تُستخدم بشكلٍ مرضٍ ودقيق عندما تكون المراتب الجزئية أعداداً صحيحة. تعتمد هذه الطريقة على جعل تركيز المواد المتفاعلة عدا واحدة كبيرة جداً، وبهذا يتم عزل تأثير المادة ذات التركيز الصغير في سرعة التفاعل. لنوضح ذلك على التفاعل التالي:



وكانت علاقة السرعة الموافقة تأخذ الشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]^x[B]^y[C]^z \quad (111-2)$$

حيث تُمثل  $x$  و  $y$  و  $z$  المراتب الجزئية للتفاعل بالنسبة للمواد  $A$  و  $B$  و  $C$  على التوالي.

نجعل أولاً تركيز المادة  $A$  صغير جداً بالنسبة للمادتين  $B$  و  $C$  وبالتالي سيكون تغيير تراكيز  $B$  و  $C$  مهملًا، أي يُعدُّ ثابتًا، وتؤول العلاقة (111-2) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]^x[B]_o^y[C]_o^z = k_{app}[A]^x \quad (112-2)$$

حيث تُمثل  $k_{app} = k[B]_o^y[C]_o^z$  ثابت السرعة الظاهري، أي أنَّ سرعة التفاعل أصبحت تعتمد على تركيز المادة  $A$  ويمكن تحديد المرتبة الجزئية  $x$  بإحدى الطرائق السابقة، وهنا نلاحظ أنَّ التفاعل أصبح من المرتبة  $x$  الظاهرية بالنسبة للمادة  $A$ .

تحدّد المرتبة الجزئية  $y$  بالنسبة للمادة  $B$  بالطريقة ذاتها، وذلك بجعل تراكيز  $A$  و  $C$  كبيراً وبالتالي سيكون تغيير تراكيز  $B$  و  $C$  مهملًا، أي يُعدُّ ثابتًا، وتؤول العلاقة (111-2) إلى المرتبة  $y$  الظاهرية التالية:

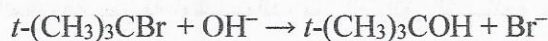
$$v = k[A]_o^x[B]^y[C]_o^z = k'_{app}[B]^y \quad (113-2)$$

حيث تُمثل  $k'_{app} = k[A]_o^x[C]_o^z$  ثابت السرعة الظاهري، أي أنَّ سرعة التفاعل أصبحت تعتمد على تركيز المادة  $B$  ويمكن تحديد المرتبة الجزئية  $y$  بإحدى الطرائق السابقة، وهنا نلاحظ أنَّ التفاعل أصبح من المرتبة  $y$  الظاهرية بالنسبة للمادة  $B$ . وأخيراً نجعل تركيز المادة  $C$  صغيراً بالنسبة لتراكيز المادتين  $A$  و  $B$  وتؤول العلاقة (111-2) إلى ما يلي:

$$v = k[A]_o^x[B]_o^y[C]^z = k''_{app}[C]^z \quad (114-2)$$

حيث تُمثَّل  $k''_{app} = k[A]_o^x[B]_o^y$  ثابت السرعة الظاهري، ويصبح التفاعل من المرتبة  $z$  ظاهرياً، ويمكن تحديد  $z$  بسهولة. حالما تُحدَّد المراتب الجزئية  $x$  و  $y$  و  $z$  تُعرف المرتبة الكلية ومن ثم قانون السرعة للتفاعل المدروس.

عندما تتم التفاعلات في المحاليل أو أن التفاعلات التي يكون فيها  $H^+$  أو  $OH^-$  بكميات كبيرة وتحقق الشروط السابقة تكون من المراتب الظاهرية، فمثلاً في تفاعل  $t-(CH_3)_3CBr$  مع  $OH^-$  في محلول قلوي:



يكون تركيز  $OH^-$  عالياً جداً وبحيث يظهر التفاعل أنه من المرتبة الأولى بالنسبة لبروم تريت- بوتيل، ولكنه حقيقة من المرتبة الأولى الكاذبة أو الظاهرية. كذلك في كثير من تفاعلات الحلمة تكون سرعة التفاعل مستقلة عن  $[H_2O]$  لأنه يوجد بكميات كبيرة ومن ثم تكون تفاعلات الحلمة من مرتبة المادة المتحللة ظاهرياً. ويجب التذكير بأنه ليس جميع التفاعلات يمكن دراستها بطريقة العزل لأن كمية كبيرة من مادة متفاعلة يمكن أن تسبب حدوث التفاعل في طريقة أخرى.

#### 5- طريقة نسب التفاعل:

تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما تكون الأمثال الستوكيومترية متساوية والتركيز البدائية متساوية. تعتمد هذه الطريقة على تحديد أزمنة محددة لاستهلاك كمية من المادة المتفاعلة مثل زمن ربع التفاعل  $t_{1/4}$  عندما يستهلك ربع كمية المادة المتفاعلة ويبقى منها  $[A] = 3[A]_o/4$ ، وزمن ثلث التفاعل  $t_{1/3}$  عندما  $[A] = 2[A]_o/3$ ، وزمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  عندما  $[A] = [A]_o/2$ ، وزمن ثلاثة أرباع التفاعل  $t_{3/4}$  عندما  $[A] = [A]_o/4$ ... الخ، ثم تُنسب هذه الأزمنة إلى زمن محدد مثل زمن نصف التفاعل، أي تُحسب النسب  $t_{1/2}/t_{1/4}$  و  $t_{1/2}/t_{1/3}$  و  $t_{1/2}/t_{3/4}$ ، ثم تُقارن هذه النسب مع النسب النظرية المحسوبة من قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة، العلاقات (2-6) و (2-17) و (2-55) و (2-74) ومن العلاقة العامة (2-79). يبين الجدول (2-2) قيم أزمنة التفاعل ونسبها للتفاعلات البسيطة.

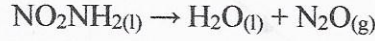
الجدول (2-2) يبين أزمنة التفاعل ونسبها للتفاعلات البسيطة.

n	$t_{1/4}$	$t_{1/3}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}}$
0	$\frac{a}{4k_o}$	$\frac{a}{3k_o}$	$\frac{a}{2k_o}$	$\frac{3a}{4k_o}$	2.000	1.500	0.666
1/2	$\frac{0.268[A]_o^{1/2}}{k_{1/2}}$	$\frac{0.367[A]_o^{1/2}}{k_{1/2}}$	$\frac{0.586[A]_o^{1/2}}{k_{1/2}}$	$\frac{[A]_o^{1/2}}{k_{1/2}}$	2.187	1.597	0.586
1	$\frac{\ln 3/4}{k_1}$	$\frac{\ln 3/2}{k_1}$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	$\frac{\ln 4}{k_1}$	2.409	1.710	0.500
3/2	$\frac{0.309}{k[A]_o^{1/2}}$	$\frac{0.450}{k[A]_o^{1/2}}$	$\frac{0.828}{k[A]_o^{1/2}}$	$\frac{2}{k[A]_o^{1/2}}$	2.677	1.843	0.414



2	$\frac{0.333}{k[A]_0}$	$\frac{0.5}{k[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$	$\frac{3}{k[A]_0}$	3.000	2.000	0.333
5/2	$\frac{0.360}{k[A]_0^{3/2}}$	$\frac{0.558}{k[A]_0^{3/2}}$	$\frac{1.219}{k[A]_0^{3/2}}$	$\frac{4.667}{k[A]_0^{3/2}}$	3.386	2.185	0.261
3	$\frac{0.389}{k[A]_0^2}$	$\frac{0.625}{k[A]_0^2}$	$\frac{1.5}{k[A]_0^2}$	$\frac{7.5}{k[A]_0^2}$	3.856	2.400	0.200

مثال: يتفكك نيترو أمين في وسط حمضي وفق التفاعل التالي:



ويمكن تتبع حركيته بقياس حجم  $\text{N}_2\text{O}$  المنطلق. عند حل 0.0503 g من  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  في ليتر من المحلول الحمضي خُدد حجم  $\text{N}_2\text{O}$  المنطلق مع مرور الزمن عند الضغط النظامي والدرجة 298 K فحصل على النتائج التالية:

t, min	0	100	200	300	460	640	1350	1424
V, ml	0	1.64	3.15	4.59	6.40	8.32	13.42	13.77

والمطلوب: أ- احسب حجم  $\text{N}_2\text{O}$  الموافق لتفكك  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  التام.

ب- ارسم المنحني بين V و t ثم أوجد  $t_{1/4}$  و  $t_{1/3}$  و  $t_{1/2}$  و  $t_{3/4}$  وعين مرتبة التفاعل وفقاً لطريقة نسب التفاعل ثم أوجد k.

الحل:

أ- نلاحظ من معادلة التفكك أنّ كل مول من  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  يعطي مولاً من  $\text{N}_2\text{O}$  في حالة التفكك الكامل، لذلك يجب معرفة عدد مولات المادة المتفاعلة الموجودة في 0.0503 g ويتم ذلك كما يلي:

$$n = m/M = 0.0503/62 = 8.113 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ويكون حجم  $\text{N}_2\text{O}$  المنطلق عند الشروط المعطاة من تفكك هذه الكمية هو:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{8.113 \times 10^{-4} \times 0.082 \times 298}{1} = 0.01982 \text{ l} = 19.82 \text{ ml}$$

ب- يبين الشكل (2-20) منحنى تغيّر V بدلالة t. لتحديد  $t_{1/4}$  و  $t_{1/3}$  و  $t_{1/2}$  و  $t_{3/4}$  نحسب أولاً الحجوم الموافقة لهذه الأزمنة، ثم من المنحني السابق نحدد الأزمنة الموافقة بالإسقاط:

$$V_{1/4} = 19.82/4 = 4.955 \text{ cm}^3 \Rightarrow t_{1/4} = 335 \text{ min}$$

$$V_{1/3} = 19.82/3 = 6.607 \text{ cm}^3 \Rightarrow t_{1/3} = 480 \text{ min}$$

$$V_{1/2} = 19.82/2 = 9.910 \text{ cm}^3 \Rightarrow t_{1/2} = 830 \text{ min}$$

$$V_{3/4} = 19.82 \times 3/4 = 14.865 \text{ cm}^3 \Rightarrow t_{3/4} = 1650 \text{ min}$$

نحسب الآن النسب التالية:

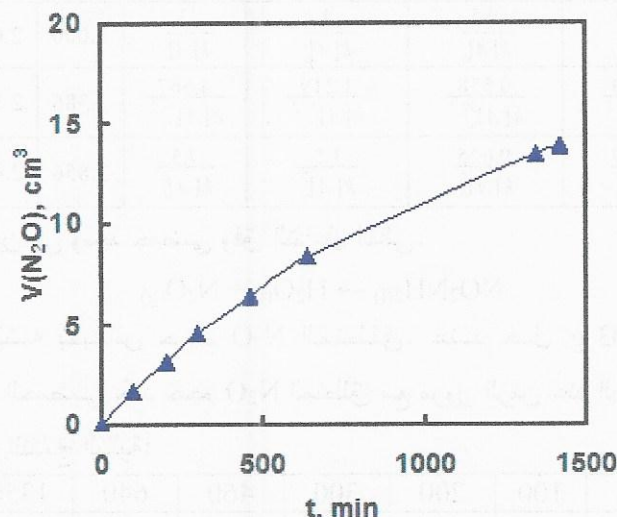
$$t_{1/2}/t_{1/4} = 830/335 = 2.477$$

$$t_{1/2}/t_{1/3} = 830/480 = 1.729$$

$$t_{1/2}/t_{3/4} = 830/1650 = 0.503$$

بمقارنة هذه القيم مع القيم الموضحة في الجدول (2-2) نستنتج مباشرة أنّ التفاعل من المرتبة الأولى، ومن زمن نصف التفاعل نحسب ثابت السرعة للتفاعل:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.69315}{830} = 8.351 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$



الشكل (20-2) يبين تغيرات حجم N<sub>2</sub>O المنطلق بدلالة الزمن لتفكك NO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> في وسط حمضي.

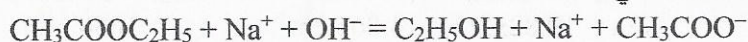
#### 6- طريقة الخواص الجمعية: The additive properties method

يُستخدم لدراسة حركية تفاعل ما، في كثير من الحالات، تتبع إحدى الخواص التي تتغير أثناء سير التفاعل. فمثلاً إذا تضمن التفاعل مواد غازية وكان عدد المولات الغازية الناتجة يختلف عن عدد المولات الغازية الداخلة في التفاعل وجرى التفاعل في حجم ثابت وعند درجة حرارة معينة، فيمكن تتبع سير التفاعل بقياس الضغط الكلي، كما في التفاعل التالي:



حيث نجد أنّ مولين من غاز النشادر تتفكك لتعطي مول من غاز النيتروجين وثلاث مولات من غاز الهيدروجين، ومن ثم فإنّ الضغط الكلي لمزيج التفاعل سيزداد أثناء سير التفاعل.

وكذلك إذا كان التفاعل يتم في محلول بين مواد تحوي شوارد وكان هناك اختلاف في عدد الشوارد أو استبدال شاردة بأخرى، أي إذا كانت الناقلية الكهربائية للناتج تختلف عن الناقلية الكهربائية للمواد المتفاعلة فإنه يمكن تتبع التفاعل بقياس الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن، كما في التفاعل التالي:



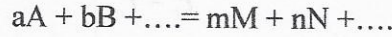
وفي هذا التفاعل يتم استبدال الشاردة عالية الناقلية الكهربائية OH<sup>-</sup> بشاردة منخفضة الناقلية الكهربائية CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>، وبالتالي سنتناقص الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل بصورة مستمرة أثناء سير التفاعل.

إذا كانت مادة متفاعلة أو مادة ناتجة تمتص الضوء عند طول موجة معين فإنه يمكن تتبع التفاعل من تغير الامتصاصية عند طول الموجة المعين، وإذا كانت في تفاعل هناك مواد فعالة ضوئياً تنتج أو تدخل في التفاعل فإنه يمكن تتبع سير التفاعل بقياس زاوية دوران مستوي الضوء المستقطب، مثل تفاعل حلمة السكروروز في وسط حمضي. تدعى أمثال هذه الخواص، الضغط والناقلية الكهربائية



والكثافة الضوئية وزاوية الدوران... الخ بالخواص الجمعية، والتي يمكن استخدامها لمعرفة المرتبة وقانون السرعة لتفاعل ما.

لنأخذ التفاعل العام التالي:



ولنفترض أنه في بداية التفاعل يوجد فقط المواد المتفاعلة، وبحيث يكون هناك  $A_0$  مول من المادة A و  $B_0$  مول من المادة B... الخ، وكانت الخاصة الجمعية المولية للمادة A هي  $P_A$  وللمادة B هي  $P_B$ ... الخ، فإن الخاصة الجمعية الكلية في بداية التفاعل، ( $t = 0$ )، هي:

$$P_0 = A_0 P_A + B_0 P_B + \dots \quad (115-2)$$

إذا كانت  $v$  درجة سير التفاعل في اللحظة  $t$  فإن عدد مولات A المتفاعلة تكون  $av$  ومن المادة B هي  $bv$ ... الخ، ويكون عدد مولات النواتج هي  $mv$  و  $nv$ ... الخ، وتكون الخاصة الجمعية الكلية في اللحظة  $t$  هي:

$$P_t = (A_0 - av)P_A + (B_0 - bv)P_B + \dots + mv P_M + nv P_N + \dots \quad (116-2)$$

وعند زمن لا نهائي أو عند تمام التفاعل تكون قيمة  $v$  هي  $v_\infty$  ومن ثم تكون الخاصة الجمعية الكلية عندئذ هي:

$$P_\infty = (A_0 - av_\infty)P_A + (B_0 - bv_\infty)P_B + \dots + mv_\infty P_M + nv_\infty P_N + \dots \quad (117-2)$$

بطرح العلاقة (117-2) من العلاقة (115-2) ينتج ما يلي:

$$P_0 - P_\infty = av_\infty P_A + bv_\infty P_B + \dots - mv_\infty P_M - nv_\infty P_N - \dots \quad (118-2)$$

وبطرح العلاقة (117-2) من العلاقة (116-2) ينتج ما يلي:

$$P_t - P_\infty = a(v_\infty - v)P_A + b(v_\infty - v)P_B + \dots - m(v_\infty - v)P_M - n(v_\infty - v)P_N - \dots \quad (119-2)$$

نحصل من العلاقتين (118-2) و (119-2) على العلاقة التالية:

$$\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{v_\infty}{v_\infty - v} \quad (120-2)$$

ولكن من أجل أي مادة نستطيع أن نكتب، مثلاً من أجل المادة A، ما يلي:

$$\frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} = \frac{A_0 - (A_0 - av_\infty)}{(A_0 - av) - (A_0 - av_\infty)} = \frac{v_\infty}{v_\infty - v} \quad (121-2)$$

بمقارنة العلاقتين (120-2) و (121-2) ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} \quad (122-2)$$

تعد هذه العلاقة عامة تنطبق على التفاعلات التامة وعلى التفاعلات العكسية. إذا كان التفاعل

تاماً فإن  $[A]_\infty = 0$  وتؤول العلاقة (122-2) إلى الشكل التالي:

$$\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_0}{[A]_t} \quad (123-2)$$

تستخدم العلاقة (123-2) لإيجاد مرتبة التفاعل وخاصة إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى أو

المرتبة الثانية ويتتبع سير التفاعل بقياس خاصة جمعية، فإذا كان التفاعل من المرتبة الأولى فإن رسم

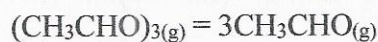
$\ln[(P_o - P_\infty)/(P_t - P_\infty)]$  بدلالة الزمن يجب أن يعطي خطأ مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي  $k_1$ ، حيث نكتب العلاقة (2-123) بالشكل اللوغارتمي التالي:

$$\ln \frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = k_1 t \quad (124-2)$$

أما إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإن رسم  $\left(\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} - 1\right)$  بدلالة الزمن سيعطي خطأ مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي  $[A]_o k_2$ ، وذلك لأنه من أجل تفاعل من المرتبة الثانية يكون من علاقة السرعة (2-17) ما يلي:

$$k_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \Rightarrow \frac{[A]_o}{[A]} - 1 = [A]_o k_2 t \quad (125-2)$$

مثال: يتفكك الباراسيت ألدهيد  $(CH_3CHO)_3$  في الطور الغازي عند الدرجة  $260^\circ C$  وفق التفاعل التالي:



وتشعب التفاعل بملاحظة تغير الضغط الكلي مع الزمن فحصل على النتائج التالية:

t, h	0	1	2	3	4	$\infty$
p <sub>t</sub> , Torr	100	173	218	248	266	300

إذا علمت أنه في بداية التفاعل لا يوجد إلا الباراسيت ألدهيد فأوجد مرتبة التفاعل باستخدام الخواص الجمعية واحسب ثابت سرعة التفاعل، وهل التفاعل تام أم عكوسي؟  
الحل:

نجد من المعطيات أن التفاعل تام وذلك لأن  $p_\infty = 3p_o$ ، ومن معادلة التفاعل نلاحظ أن كل مول من المادة المتفاعلة يعطي ثلاثة مولات من المادة الناتجة، ومن ثم فإن التفاعل تام وهذا يعني أن تركيز الباراسيت ألدهيد عند زمن لانتهائي يكون معدوماً،  $[A]_\infty = 0$ . بما أن التفاعل غازي فإن الضغط يتناسب مع التركيز وبالتالي فإن العلاقة (2-123) تتحول إلى ما يلي:

$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_o}{[A]_t} = \frac{P_{o,A}}{P_{t,A}}$$

نحسب  $p_{o,A}/p_{t,A}$  عند الأزمنة المختلفة، فمثلاً عند الزمن  $t = 1h$  يكون:

$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{P_{o,A}}{P_{t,A}} = \frac{100 - 300}{173 - 300} = \frac{-200}{-127} = 1.5748$$

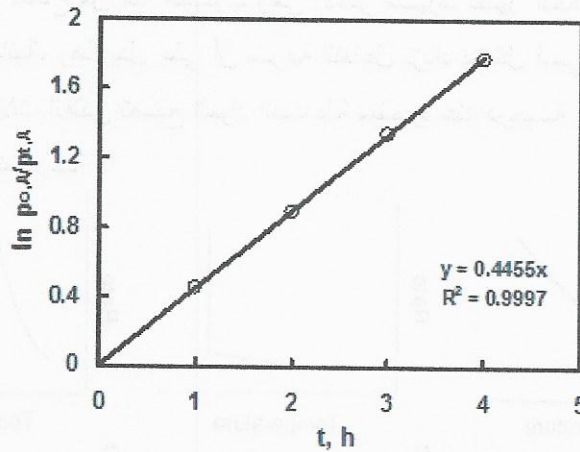
نحسب النسبة عند بقية الأزمنة ونرتب النتائج في الجدول التالي:

t, h	1	2	3	4
$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{P_{o,A}}{P_{t,A}}$	1.5748	2.4390	3.8462	5.8824
$\ln(P_o - P_\infty)/(P_t - P_\infty)$	0.45413	0.89159	1.34709	1.77196
$k_1, h^{-1}$	0.4541	0.4458	0.4490	0.4430



إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى فإنه يجب حساب  $\ln[(P_o - P_\infty)/(P_t - P_\infty)]$  ورسماً بدلالة الزمن فيجب أن تعطي خطاً مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي ثابت السرعة، ويبيّن الشكل (2-21) تطبيق قانون المرتبة الأولى، العلاقة (2-124)، من أجل تفكك الباراكالدييد.

نلاحظ أنّ العلاقة خطية ويمر الخط المستقيم من المبدأ وميله يساوي ثابت السرعة، أي:



الشكل (2-21) يبيّن استخدام الخاصية الجمعية لمرتبة أولى لتفاعل تفكك الباراكالدييد.

أو تقدر  $k_1$  حسابياً بتطبيق العلاقة التالية:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty}$$

فإذا كان هناك ثبات في قيم  $k_1$  فتفاعل التفكك من المرتبة الأولى، ويبيّن السطر الرابع قيم  $k_1$  ونلاحظ أنّ هناك ثبات في قيم  $k_1$  فالتفاعل من المرتبة الأولى وتكون قيمة ثابت السرعة هي المتوسط الحسابي لجميع القيم:

$$k_{1,ava} = 0.448 \text{ h}^{-1}$$

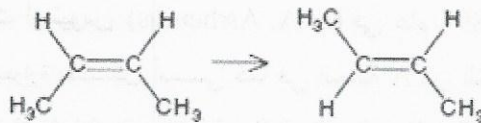
نلاحظ التقارب الكبير في قيم  $k_1$  المعينة بيانياً وحسابياً.

## 2-8: تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل:

### Effect of temperature on rate laws

يتم في التفاعل الكيميائي تحوّل الجزيئات المتفاعلة إلى نواتج، وحتى يحدث هذا من الضروري أن تمر الجزيئات المتفاعلة إلى حالة طاقة أعلى من الحالة الطاقية للمواد المتفاعلة أو الناتجة، وهذا يعني أنّه من الضروري أن تتحني أو تمتد بعض الروابط في الجزيئة المتفاعلة قبل أن تتحول إلى جزيئة ناتجة، كما في تحوّل سيس

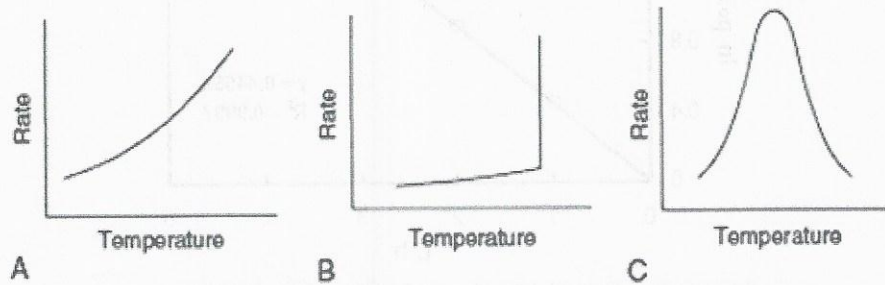
-2- بوتن إلى ترنس-2- بوتن:





ولكي يحدث التفاعل يجب أن يحدث دوران للرابطة المضاعفة إلى المدى الذي تنكسر فيه الرابطة  $\pi$  عندما لا تتداخل المدارات الذرية p.

يدخل تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل في ثابت السرعة k، لذلك فإن k هو الذي يعطي معلومات عن تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل. لوحظ عندما درست سرعة التفاعلات بدلالة درجة الحرارة ظهور أنواع عدة من السلوك، ويبيّن الشكل (2-22) ثلاثة نماذج من هذا السلوك وهي الأكثر شهرة. تظهر الحالة A التغيرات التي تبديها معظم التفاعلات الكيميائية، وهذا يدل على أنّ سرعة التفاعل تزداد بشكل أسي مع ازدياد درجة الحرارة. تنتج الحالة B في الحالات اللاتي تصبح المواد المتفاعلة منفجرة عند درجة حرارة معينة، أي تزداد السرعة بشكل حاد عند درجة



الشكل (2-22) الحالات الأكثر شيوعاً لتغيرات سرعة التفاعل مع درجة الحرارة.

معينة من الحرارة، وقبل هذه الدرجة لا تتغير سرعة التفاعل كثيراً مع ازدياد درجة الحرارة. تلاحظ الحالة C في التفاعلات الحيوية، فمثلاً عندما يحدث تفاعل بوجود حفاز إنزيمي فإنّ سرعة التفاعل تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة حتى درجة حرارة معينة (درجة الحرارة المفضلة) وبعدها تعود سرعة التفاعل للتناقص بازدياد درجة الحرارة أكثر، يعود هذا السلوك إلى كَوْن الإنزيمات مواد بروتينية وتركيبها حساس لدرجة الحرارة إذ يحدث لها تغيير أو نفسخ (denaturated) عند الدرجات المرتفعة نسبياً، لهذا فإنّ سرعة التفاعلات الحفزية الإنزيمية تُظهر أنّ هناك درجة حرارة مفضلة، تبعاً لثبات الإنزيم، حيث تكون عندها سرعة التفاعل عظمى، وتتناقص سرعة التفاعل عند درجات أعلى أو أخفض من هذه الدرجة.

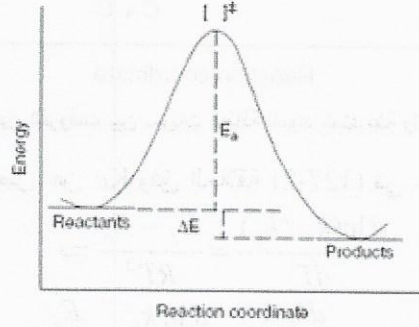
كانت من أول الملاحظات التجريبية عن علاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة هي التي وضعها هود (Hood) عام 1880 حيث وجد العلاقة التجريبية التالية:

$$\log k = -\frac{A}{T} + B \quad (126-2)$$

حيث تُمثّل A و B ثوابت، وهي تدل على أنّ ثابت سرعة التفاعل يزداد بازدياد درجة الحرارة. وجد أنّ قيمة ثابت السرعة تتضاعف تقريباً بارتفاع درجة الحرارة بمعدل  $10^\circ\text{C}$ .

اقترح سانت أوغست أرينيوس (S. A. Arrhenius) في عام 1897 أنّ سرعة معظم التفاعلات الكيميائية تتغير مع درجة الحرارة بشكل أسي كما في الحالة A من الشكل (2-22)، وافترض أنّ الجزيئات الكيميائية النظامية لا تشارك في التفاعل وإنما تلك الجزيئات التي تمتلك أكثر من طاقة معينة

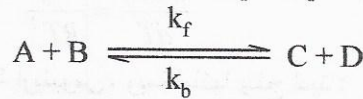
فقط، وسماها بطاقة التنشيط (activation energy)، هي فقط القدرة على التفاعل وإعطاء النواتج. وبكلام آخر، حتى يحدث التفاعل، أي تنتقل المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة، فإنه يجب أن تشغل السوية الطاقة العليا والتي تُدعى بالحالة الانتقالية (transition state) أو المعقد الفعّال، كما يوضح الشكل (2-23)، وارتفاع الحاجز الطاقي الذي يجب أن تعبره المواد المتفاعلة في طريقها لإعطاء النواتج ما هو إلا الطاقة التنشيطية  $E_a$ .



الشكل (2-23) يبين مظهر الطاقة لتفاعل كيميائي.

تكون الجزيئات المنشّطة قليلة للغاية، وهي تنتج عن التصادمات الحرارية العشوائية بين الجزيئات والتي تُكسب بعض الجزيئات طاقة أكبر بكثير من طاقتها الحرارية المتوسطة، ويخضع توزّع الجزيئات المنشّطة إلى قانون توزّع بولتزمان (Boltzmann distribution law)، ولكي تصبح جزيئة منشّطة فإنّها تتطلب زمناً محدداً يمكن أن يمتد من ثواني إلى أيام أو أشهرٍ عدة حتى تصل إلى السوية الانتقالية عندئذٍ يمكن أن تدخل في التفاعل.

انطلق أرينيوس من علاقة فانت هوف (van't Hoff) التي تربط بين تغيّر ثابت توازن تفاعل مع درجة الحرارة، فمن أجل التفاعل العكوسي التالي:



يُعطي ثابت التوازن بالعلاقة التالية:

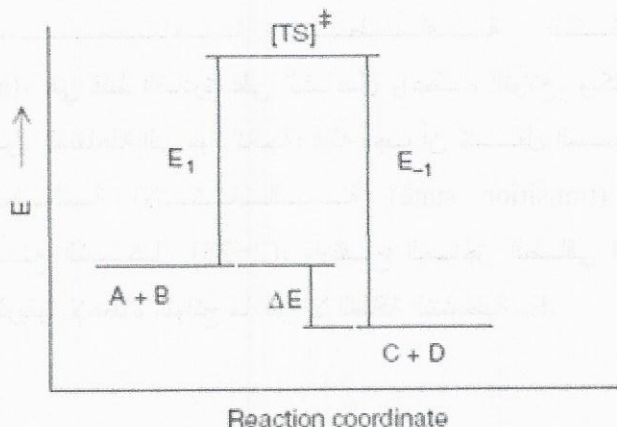
$$K_C = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (127-2)$$

وتبعاً لفانت هوف يتعلق  $K_C$  بدرجة الحرارة بالعلاقة التالية:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (128-2)$$

حيث تُمثّل  $\Delta E$  حرارة التفاعل، أي فرق الطاقة بين المواد الناتجة والمواد المتفاعلة، وهذا الفرق يساوي فرق الطاقة بين سوية المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية  $E_f$  أو  $E_i$  وبين سوية المواد الناتجة والحالة الانتقالية  $E_b$  أو  $E_{-1}$ ، أي  $\Delta E = E_f - E_b$ ، كما في الشكل (2-24).





الشكل (2-24) يبين الفروقات بين مستويات الطاقة للمواد المتفاعلة والناجمة والمعدن الفعال.

حصل أرينيوس بالتعويض عن  $K_c$  وفق العلاقة (2-127) في علاقة فانت هوف على ما يلي:

$$\frac{d \ln(k_f / k_b)}{dT} = \frac{E_f - E_b}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln k_f}{dT} - \frac{d \ln k_b}{dT} = \frac{E_f}{RT^2} - \frac{E_b}{RT^2} \quad (129-2)$$

وهذا ما دفعه إلى الاقتراح بأن التأثيرات الحركية للتفاعل المباشر والتفاعل العكسي تكون مستقلة عن بعضها بعضاً، لذلك فصل العلاقة السابقة إلى علاقتين إحداها للتفاعل المباشر والأخرى للتفاعل العكسي:

$$\frac{d \ln k_b}{dT} = \frac{E_b}{RT^2} \quad \text{و} \quad \frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{E_f}{RT^2} \quad (130-2)$$

حيث تمثل  $E_f$  الطاقة التنشيطية للتفاعل المباشر و  $E_b$  الطاقة التنشيطية للتفاعل العكسي. بناءً على ذلك يكون ثابت سرعة تفاعل متعلقاً بدرجة الحرارة وفق العلاقة التالية:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (131-2)$$

تُعدّ هذه العلاقة أحد أشكال علاقة أرينيوس، وبمكاملتها ينتج لدينا:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + Co \quad (132-2)$$

ويمكن أن تكتب بالشكل الأسّي التالي:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (133-2)$$

والتي تُعرف بعلاقة أرينيوس. وتُعرف  $A$  و  $E_a$  بعوامل أرينيوس. تُدعى  $E_a$  بالطاقة التنشيطية للتفاعل أو طاقة أرينيوس، وهي الطاقة الدنيا التي يجب أن تمتلكها الجزيئات المتفاعلة حتى تستطيع إعطاء النواتج، وهنا يجب التأكيد أنه في تفاعل غازي هناك الكثير من التصادمات ولكن نسبة صغيرة جداً فقط تكون تصادمات فعالة تقود إلى التفاعل، ويُعطى الكسر من التصادمات التي تكون طاقتها الحركية زيادة عن الطاقة التنشيطية  $E_a$  بتوزيع بولتزمان  $e^{-E_a/RT}$  والذي يُعرف بعامل بولتزمان، وهو يمثل الكسر من الجزيئات التي تمتلك طاقة تزيد عن طاقتها المتوسطة بمقدار  $E_a$ . يُدعى الثابت  $A$  بعامل التواتر أو بالعامل السابق للأس (pre-exponential factor) وهو قياس للسرعة التي تحدث فيها

التصادمات بغض النظر عن طاقتها. وهكذا نجد أنّ جداء عامل التواتر وعامل بولتزمان في العلاقة (2-133) يعطي معدل التصادمات الفعالة. ويوضح الجدول (2-3) عوامل أرينيوس لبعض التفاعلات.

الجدول (2-3) قيم عوامل أرينيوس لبعض تفاعلات المرتبة الأولى والثانية.		
$n = 1$	$A, s^{-1}$	$E_a, kJ.mol^{-1}$
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3.98 \times 10^{13}$	160
$NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$	$3.98 \times 10^{12}$	97
$CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2^*$	$9.23 \times 10^{15}$	220
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$4.94 \times 10^{13}$	103.4
$n = 2$	$A, s^{-1}$	$E_a, kJ.mol^{-1}$
$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$8 \times 10^{10}$	42.0
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$1.58 \times 10^{11}$	165
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$5.01 \times 10^{10}$	167
$NaC_2H_5O + CH_3I \rightarrow NaI + C_2H_5OCH_3^{**}$	$2.42 \times 10^{11}$	81.6

\* عند الدرجة 600 K ، \*\* يتم التفاعل في الايتانول.

يتضح من العلاقة (2-132) أنّه يمكن تحديد الطاقة التنشيطية لتفاعل برسم قيم  $\ln k$  بدلالة  $1/T$  فينتج خطأ مستقيماً ميله يساوي  $m = -E_a/R$  ومنه تُحسب الطاقة التنشيطية. وتقاطع  $i = Co = \ln A$ . يجب الانتباه عند تحديد الطاقة التنشيطية من رسومات أرينيوس إلى أنّه يجب دراسة التفاعل في مجالٍ واسعٍ من درجات الحرارة لأنّ الخطأ يكون له أثر كبيرٌ عندما تكون الفروقات صغيرة في قيم  $1/T$ ، فمثلاً إذا درس التفاعل عند الدرجتين 300 K و 305 K فإنّ قيم  $1/T$  الموافقة ستكون  $0.00333 K^{-1}$  و  $0.00328 K^{-1}$  وهذه الفروقات الصغيرة تجعل من الصعوبة تحديد الميل بدقة.

إذا حدّد ثابت السرعة عند درجتَي حرارة فقط فإنّه يمكن تحديد الطاقة التنشيطية للتفاعل بتطبيق العلاقة (2-132) عند درجتَي حرارة:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + Co$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + Co$$

ونحصل بطرحهما والترتيب على ما يلي:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} \quad (134-2)$$

وتُعطي الطاقة التنشيطية بالعلاقة التالية:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (135-2)$$

مثال: وُجد من أجل تفاعل معين عند دراسته عند درجات حرارة مختلفة أنّ ثابت السرعة تأخذ القيم التالية:

$t, ^\circ C$	30	35	40	45	50	55
---------------	----	----	----	----	----	----

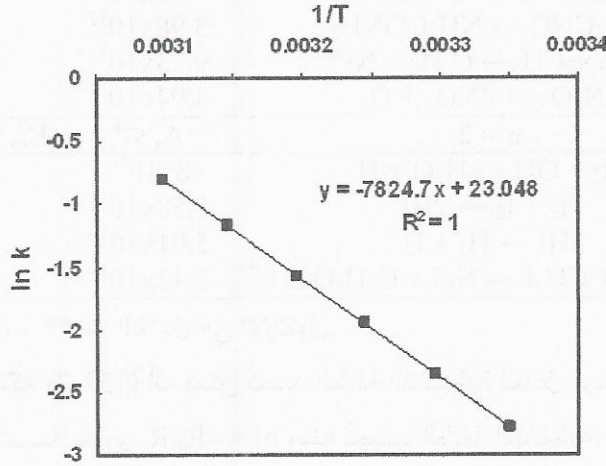


$k, s^{-1}$	0.0623	0.0948	0.142	0.210	0.308	0.445
-------------	--------	--------	-------	-------	-------	-------

أوجد عوامل أرينيوس  $E_a$  و  $A$  ثم احسب ثابت السرعة عند الدرجة  $20^\circ C$ .

الحل: نحسب  $1/T$  و  $\ln k$  ونضع النتائج في الجدول التالي:

T, K	303	308	313	318	323	328
$\ln k$	-2.7758	-2.3556	-1.9519	-1.5606	-1.1777	-0.8097
$1/T$	0.00330	0.003247	0.003195	0.003145	0.003096	0.003049



الشكل (2-25) يبين رسم أرينيوس للبيانات الموجودة في الجدول السابق.

نرسم  $\ln k$  بدلالة  $1/T$  فنحصل على الشكل (2-25) حيث يُلاحظ أنَّ النقاط تقع تماماً على الخط المستقيم وأنَّ الميل يبلغ  $m = -7824.7$  والنقطة  $i = 23.048$ . ومنه يكون:

$$E_a = -mR = -(-7824.7) \times 8.314 = 65055 \text{ J/mol} = 65.055 \text{ kJ/mol}$$

$$i = \ln A = 23.048 \Rightarrow A = \exp(23.048) = 1.022 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

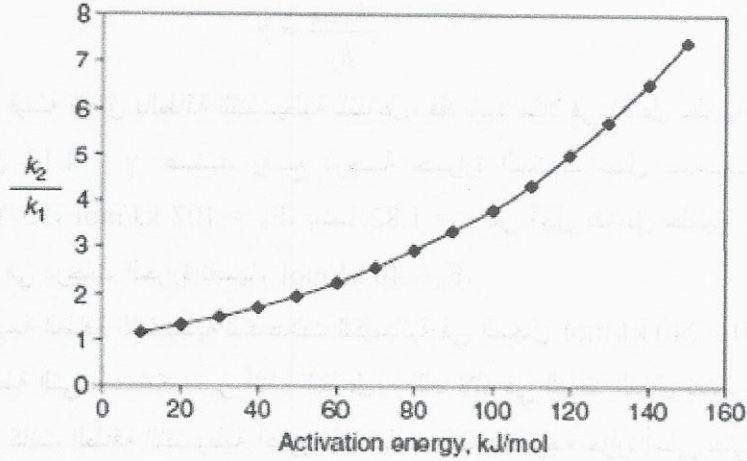
يحسب ثابت السرعة عند الدرجة  $20^\circ C$  بتطبيق العلاقة (2-134)، عند

الدرجتين  $30^\circ C$  و  $20^\circ C$ ، والتي تكتب بالشكل التالي:

$$k_2 = k_1 \exp \left[ \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \right]$$

$$k_{20} = 0.0623 \exp \frac{65055(293 - 303)}{8.314 \times 303 \times 293} = 0.0258 \text{ s}^{-1}$$

إذا اختير الفرق بين  $T_1$  و  $T_2$  بمقدار  $10^\circ$  فإنَّ قيمة النسبة  $k_2/k_1$  تتعلق بالطاقة التنشيطية للتفاعل، فمثلاً إذا كانت  $T_1 = 295 \text{ K}$  و  $T_2 = 305 \text{ K}$  وحسبت  $k_2/k_1$  من أجل طاقات تنشيطية مختلفة بتطبيق العلاقة (2-134) فإنَّه ينتج المنحني الممثل في الشكل (2-26). يتبين من هذا الشكل أنَّ  $k_2/k_1 = 2$  عندما  $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$  ولكن عندما تكون الطاقة التنشيطية  $150 \text{ kJ/mol}$  فإنَّ  $k_2/k_1 = 7.4$ ، يدفع هذا السلوك إلى ضرورة تفحص العلاقة بين  $k_2/k_1$  و  $E_a$  والفواصل بين درجات الحرارة، وذلك لأنَّ كلَّ من  $E_a$  ودرجة الحرارة المتوسطة التي يقع فيها الفرق  $10^\circ$  يؤثر على قيم  $k_2/k_1$ ، وبالعودة إلى العلاقة (2-134) والتي يمكن كتابتها بالشكل التالي:

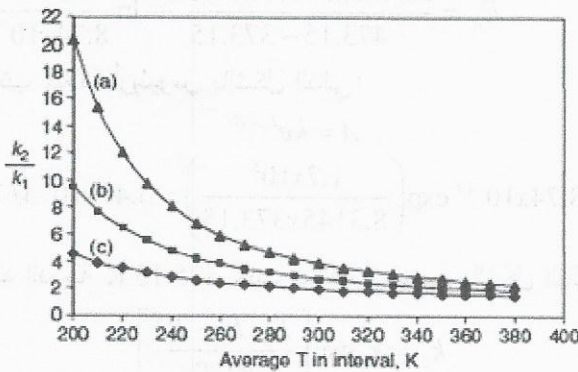


الشكل (2-26) يبين تأثير زيادة درجة الحرارة من 295 K إلى 305 K في النسبة  $k_2/k_1$  بدلالة الطاقة التنشيطية.

$$\frac{E_a(T_2 - T_1)}{R} = T_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (136-2)$$

ومن أجل قيمة معينة للطاقة التنشيطية وعندما  $T_2 - T_1 = 10 \text{ K}$  فإن الجانب الأيسر من العلاقة السابقة يكون ثابتاً، وسنحصل على قطوع زائدة (hyperbolas) عندما نرسم  $\ln k_2/k_1$  بدلالة  $T_1 T_2$ ، ويبين الشكل (2-27) المنحنيات الناتجة عند رسم  $k_2/k_1$  بدلالة درجة الحرارة المتوسطة للفواصل  $10^\circ$  من أجل قيم مختلفة للطاقة التنشيطية وهي 100 kJ/mol و 75 و 50 على التوالي، المنحنيات a و b و c على التوالي، فعند الدرجة 300 K (الفاصل 295–305 K) تكون  $k_2/k_1 \sim 2$  عندما تكون  $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$  وتصبح  $\sim 3$  عندما  $E_a = 75 \text{ kJ/mol}$  ولكنها  $\sim 4$  عندما  $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$ ، ويلاحظ من الشكل أيضاً أنه عندما تكون الفواصل التي تتضمن درجات حرارة منخفضة يكون التأثير أكبر بصورة واضحة، بينما عندما يكون متوسط درجات الحرارة عالياً يكون التأثير أقل بكثير.

تُدعى نسبة ثابتي السرعة لتفاعل عندما يكون الفرق  $10^\circ$  بمعامل درجة الحرارة أو المعامل الدرحراري (temperature coefficient):



الشكل (2-27) يبين تأثير رفع 10K في  $k_2/k_1$  من أجل طاقات تنشيطية مختلفة:

(a)  $E_a = 100$ ; (b)  $E_a = 75$ ; (c)  $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ .



$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma \quad (137-2)$$

وكما رأينا فإن قيمته تتعلق بالطاقة التنشيطية للتفاعل، فقد وُجد مثلاً في تفاعل حمضة السكاروز بوجود حمض أن  $\gamma = 4.13$  عند رفع درجة حرارة التفاعل بمقدار  $10^\circ$  من  $25^\circ\text{C}$  إلى  $35^\circ\text{C}$ ،  $E_a = 107 \text{ kJ/mol}$ ، بينما  $\gamma = 1.82$  من أجل تفاعل حمضة خلات الميثيل في وسط حمضي في درجات الحرارة نفسها،  $E_a \sim 40 \text{ kJ/mol}$ .

تكون قيمة الطاقة التنشيطية للتفاعلات الكيميائية في المجال  $40 - 240 \text{ kJ/mol}$  وهذه القيمة أقل من طاقة الرابطة التي ستتفكك أثناء التفاعل، وذلك لأنه في المعقد الفعّال تمتط الروابط إلا أنها لا تتفكك، وكلما كانت الطاقة التنشيطية أعلى كلما تطلب التفاعل درجة حرارة أعلى حتى يتم. تكون واحدة عاملاً التواتر من واحدة ثابت السرعة، وتتعلق قيمته بمرتبة التفاعل فمن أجل تفاعلات المرتبة الثانية تكون  $A \approx 10^{10} - 10^{12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، ومن أجل تفاعلات المرتبة الأولى  $A \approx 10^{13} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ، ومن أجل التفاعلات من المرتبة الثالثة تكون  $A \approx 10^7 - 10^9 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ، ويمكن أن تكون خلاف ذلك تبعاً لطبيعة المواد المتفاعلة ودرجة حرارة التفاعل، حيث وُجد أن  $A$  يتعلق من أجل بعض التفاعلات بدرجة الحرارة، وسنعود إلى ذلك في فقرات قادمة، لذلك تعدّل علاقة أرينيوس لتصبح من الشكل التالي:

$$k = AT^n \exp(-E_a / RT) \quad (138-2)$$

مثال: وجد من أجل التفاعل الغازي التالي:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$

أنه عند الدرجة  $373.15 \text{ K}$  يكون  $k = 8.74 \times 10^{-15} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$  وعند الدرجة  $473.15 \text{ K}$  يساوي  $k = 9.53 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$  أوجد  $E_a$  و  $A$  ثم احسب  $k$  عند الدرجة  $425.15 \text{ K}$ .

الحل: نُعوّض المعطيات في العلاقة (135-2) فنحصل على ما يلي:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow E_a = \frac{8.3145 \times 373.15 \times 473.15}{473.15 - 373.15} \ln \frac{9.53 \times 10^{-10}}{8.74 \times 10^{-15}} = 1.7 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

لحساب عامل التواتر نكتب علاقة أرينيوس بالشكل التالي:

$$A = k e^{E_a / RT}$$

$$A = 8.74 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{1.7 \times 10^5}{8.3145 \times 373.15}\right) = 5.47 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

لحساب ثابت السرعة عند الدرجة  $425.15 \text{ K}$  نكتب علاقة أرينيوس بالشكل التالي:

$$k_2 = k_1 \exp\left[\frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}\right]$$

$$k_{425} = 8.74 \times 10^{-15} \exp\left[\frac{1.7 \times 10^5 (425.15 - 373.15)}{8.3145 \times 373.15 \times 425.15}\right] = 5.497 \times 10^{-12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



مكتبة أ إلى ز