

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

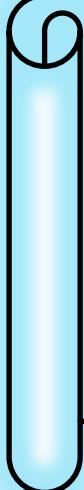
السنة : الرابعة



٩

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : السادسة / نظري /



{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat A to Z Facebook Group

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

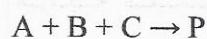
٨

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



4 - طريقة العزل : The isolation method

تُعد هذه الطريقة، المعروفة بطريقة اوستووالد، من الطرق 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 :



وكانَت علاقَة 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 تمثل 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 تغير تركيز B و C مهملاً، أي يُعد ثابتاً، وتؤول العلاقة (111-2) إلى ما يلي:

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

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

تحدد المرتبة الجزئية y بالنسبة للمادة B بالطريقة ذاتها، وذلك بجعل تركيز A و C كبيراً وبالتالي سيكون تغير تركيز B و C مهملاً، أي يُعد ثابتاً، وتؤول العلاقة (111-2) إلى المرتبة y الظاهرية التالية:

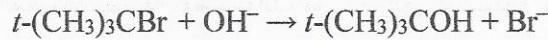
$$v = k[A]_o^x[B]^y[C]_o^z = k_{app}[B]^y \quad (113-2)$$

حيث تمثل $k_{app} = k[A]_o^x[C]_o^z$ ثابت السرعة الظاهري، أي أن سرعة التفاعل أصبحت تعتمد على تركيز المادة B ويمكن تحديد المرتبة الجزئية y بإحدى الطرق السابقة، وهنا نلاحظ أن التفاعل أصبح من المرتبة y الظاهرية بالنسبة للمادة B . وأخيراً نجعل تركيز المادة C صغيراً بالنسبة لتركيز 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 تمثل $k_{app} = k[A]_o^x[B]_o^y$ ثابت السرعة الظاهري، ويصبح التفاعل من المرتبة $x + y$ ظاهرياً، ويمكن تحديد x بسهولة. حالما تحدد 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 ترت- بوتيل، ولكنه حقيقة من المرتبة الأولى الكاذبة أو الظاهرية. كذلك في كثير من تفاعلات الحلمهة تكون سرعة التفاعل متنقلة عن $[H_2O]$ لأنها يوجد بكميات كبيرة ومن ثم تكون تفاعلات الحلمهة من مرتبة المادة المتحلمة 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 الأمثل الستيكيمترية 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 $\frac{3}{4}[A]$ ، وزمن ثلث التفاعل $t_{1/3}$ عندما $\frac{2}{3}[A]_o = [A]$ ، وزمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ عندما $\frac{1}{2}[A]_o = [A]$ ، وزمن ثلاثة أرباع التفاعل $t_{3/4}$ عندما

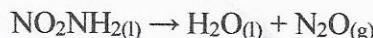
$[A] = [A]_o/4$...الخ، ثم تُحسب هذه الأزمنة إلى زمن محدد مثل زمن نصف التفاعل، أي تُحسب النسب $t_{1/2}/t_{1/4}$ و $t_{1/2}/t_{1/3}$ و $t_{1/2}/t_{3/4}$ ، ثم تقارن هذه النسب مع النسب النظرية المحسوبة من قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة، العلاقات (2-6) و (2-17) و (2-55) و (2-74) ومن العلاقة العامة (2-79). يبيّن الجدول (2-2) قيم أزمنة التفاعل ونسبها لتفاعلات البسيطة.

الجدول (2-2) يبيّن أزمنة التفاعل ونسبها لتفاعلات 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	$\frac{0.333}{k[A]_o}$	$\frac{0.5}{k[A]_o}$	$\frac{1}{k[A]_o}$	$\frac{3}{k[A]_o}$	3.000	2.000	0.333
5/2	$\frac{0.360}{k[A]_o^{3/2}}$	$\frac{0.558}{k[A]_o^{3/2}}$	$\frac{1.219}{k[A]_o^{3/2}}$	$\frac{4.667}{k[A]_o^{3/2}}$	3.386	2.185	0.261
3	$\frac{0.389}{k[A]_o^2}$	$\frac{0.625}{k[A]_o^2}$	$\frac{1.5}{k[A]_o^2}$	$\frac{7.5}{k[A]_o^2}$	3.856	2.400	0.200

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



ويمكن تتبع حركته بقياس حجم N_2O المنطلق. عند حل g 0.0503 من NO_2NH_2 في ليتر من المحلول الحمضي حدد حجم N_2O المنطلق مع مرور الزمن عند الضغط النظامي والدرجة

K 298 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 N_2O الموافق لتفكك NO_2NH_2 التام.

ب- ارسم المنحني بين V 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 أن كل مول من NO_2NH_2 يعطي مولاً من N_2O في حالة التفكك الكامل، لذلك يجب معرفة عدد مولات المادة المتفاعلة الموجودة في g 0.0503 ويتم ذلك

كما يلي:

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

ويكون حجم N_2O المنطلق عند الشروط المعطاة من تفكك هذه الكمية هو :

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

ب- يبين الشكل (2-20) منحني تغير V بدلالة t. لتحديد $t_{1/4}$ و $t_{1/3}$ و $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ نحسب أولاً الحجم

المواافق لهذه الأزمنة، ثم من المنحني السابق نحدد الأزمنة الموقعة 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:

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

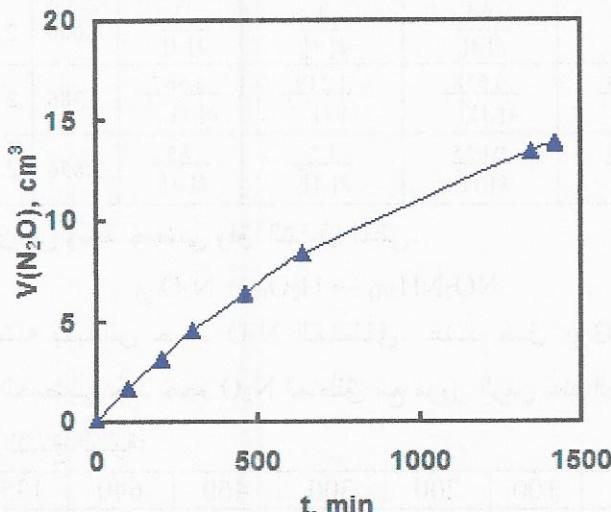
$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} = \frac{830}{480} = 1.729$$

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

بمقارنة هذه القيم مع القيم الموضحة في الجدول (2-2) نستنتج مباشرةً أن التفاعل من المرتبة الأولى،

ومن زمن نصف التفاعل نحسب ثابت السرعة للتفاعل:

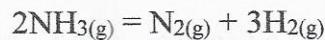
$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.69315}{830} = 8.351 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$



الشكل (20-2) بين تغيرات حجم N_2O المنطلق بدلاة الزمن لتفكك NO_2NH_2 في وسط حمضي.

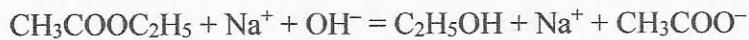
6- طريقة الخواص الجمعية: The additive properties method

يُستخدم لدراسة حرکة 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 أن مولين من غاز النشادر تفكك لتعطي مول من غاز النتروجين وثلاث مولات من غاز الهيدروجين، ومن ثم فإن 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 الناقلة الكهربائية للنواتج تختلف عن الناقلة الكهربائية للمواد المتفاعلة فإنه يمكن تتبع التفاعل بقياس الناقلة الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن، كما في التفاعل التالي:

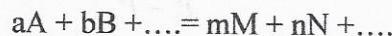


وفي هذا التفاعل يتم استبدال الشاردة الشاردة عالية الناقلة الكهربائية OH^- بشاردة منخفضة الناقلة الكهربائية CH_3COO^- ، وبالتالي ستتناقص الناقلة الكهربائية لمزيج التفاعل بصورة مستمرة أثناء سير التفاعل.

إذا كانت مادة مقاولة أو مادة ناتجة تمتضض الضوء عند طول موجة معينة فإنه يمكن تتبع التفاعل من تغير الامتصاصية عند طول الموجة المعينة، وإذا كانت في تفاعل هناك مواد فعالة ضوئياً تنتج أو تدخل في التفاعل فإنه يمكن تتبع سير التفاعل بقياس زاوية دوران مستوى الضوء المستقطب، مثل تفاعل حلمة السكاروز في وسط حمضي. تدعى أمثل هذه الخواص، الضغط والناقلة الكهربائية

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

لأخذ التفاعل العام التالي:



ولنفترض أنه في بداية التفاعل يوجد فقط المواد المتفاعلة، بحيث يكون هناك A_0 مول من المادة A و B_0 مول من المادة B ... الخ، وكانت الخاصة الجمعية المولارية 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_∞ 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:

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

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

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

تُعد هذه العلاقة عامة تتطابق على التفاعلات التامة وعلى التفاعلات العكوسية. إذا كان التفاعل

تماماً فإن $[A]_\infty = 0$ ونقول 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 وخاصةً إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى أو المرتبة الثانية ويتبع سير التفاعل بقياس خاصةً جمعية، فإذا كان التفاعل من المرتبة الأولى فإن رسم

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

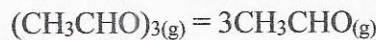
$$\ln \frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = k_1 t \quad (124-2)$$

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 $k_2 [A]$ ، وذلك لأنّه من أجل تفاعل من المرتبة الثانية يكون من علاقة السرعة (17-2) 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 البارا أسيت الألديد $(CH_3CHO)_3$ في الطور الغازي عند الدرجة $260^\circ C$ وفق التفاعل التالي:



وتشير التفاعلات بمحصلة تغيير الضغط الكلي مع الزمن فحصل على النتائج التالية:

t, h	0	1	2	3	4	∞
$p_t, Torr$	100	173	218	248	266	300

إذا علمت أنه في بداية التفاعل لا يوجد إلا البارا أسيت الألديد فأوجد مرتبة التفاعل باستخدام الخواص الجمعية واحسب ثابت سرعة التفاعل، وهل التفاعل تام أم عكسي؟

الحل:

نجد من المعطيات أن التفاعل تام وذلك لأن $P_o = 3P_\infty$ ، 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 البارا أسيت الألديد عند زمن لانهائي يمكن معدوماً، $[A]_\infty = 0$. بما أن التفاعل غازي فإن الضغط يتاسب مع التركيز وبالتالي فإن العلاقة (123-2) تؤول إلى ما يلي:

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

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

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

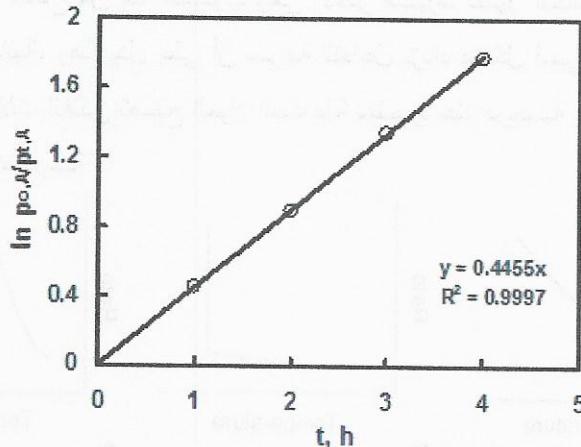
بحسب النسبة عند بقية الأزمنة وترتيب النتائج في الجدول التالي:

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 $\ln[(P_0 - P_\infty)/(P_t - P_\infty)]$ ونرسمها بدلالة الزمن فيجب أن تعطى خطًا مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي ثابت السرعة، ويبيّن الشكل (2-21) تطبيق قانون المرتبة الأولى، العلاقة (2-124)، من أجل تفكك البارا ألدهيد.

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

$$m = k_1 = 0.4455 \text{ h}^{-1}$$



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

أو تقدر k_1 حسابياً بتطبيق العلاقة التالية:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty}$$

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

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

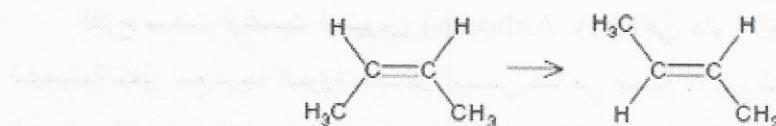
نلاحظ التقارب الكبير في قيمة k_1 المعينة بيانياً وحسابياً.

8-2: تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل:

Effect of temperature on rate laws

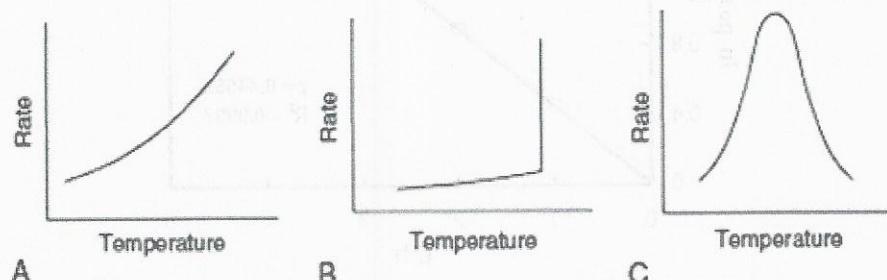
يتم في التفاعل الكيميائي تحول الجزيئات المتفاعلة إلى نواتج، حتى يحدث هذا من الضروري أن تمر الجزيئات المتفاعلة إلى حالة طاقية أعلى من الحالة الطاقية للمواد المتفاعلة أو الناتجة، وهذا يعني أنه من الضروري أن تتحjni أو تمتلك بعض الروابط في الجزيئة المتفاعلة قبل أن تتحول إلى جزيئة ناتجة، كما في تحول سيس

-2- بوتن إلى تنس-2- بوتن:



ولكي يحدث التفاعل يجب أن يحدث دوران للرابطة المضاعفة إلى المدى الذي تكسر فيه الرابطة π عندما لا تتدخل المدارات الذرية.

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 عدّة من السلوك، وبين الشكل (22-2) ثلاثة نماذج من هذا السلوك وهي الأكثر شهرة. تظهر الحالة A التغييرات التي تبديها معظم التفاعلات الكيميائية، وهذا يدل على أن سرعة التفاعل تزداد بشكل أسي مع ازدياد درجة الحرارة. تنتج الحالة B في الحالات الالاتي تصبح المواد المتفاعلة منفجرة عند درجة حرارة معينة، أي تزداد السرعة بشكل حاد عند درجة



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

معينة من الحرارة، وقبل هذه الدرجة لا تتغير سرعة التفاعل كثيراً مع ازدياد درجة الحرارة. ثلّاحظ الحالة C في التفاعلات الحيوية، فمثلاً عندما يحدث تفاعل بوجود حفاز إنزيمي فإن سرعة التفاعل تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة حتى درجة حرارة معينة (درجة الحرارة المفضلة) وبعدها تعود سرعة التفاعل للتلاقص بازدياد درجة الحرارة أكثر، يعود هذا السلوك إلى كون الإنزيمات مواد بروتوبنية وتركيبها حساساً لدرجة الحرارة إذ يحدث لها تغيير أو تنسخ (denatured) عند درجات المرتفعة نسبياً، لهذا فإن سرعة التفاعلات الحفازية الإنزيمية تُظهر أن 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

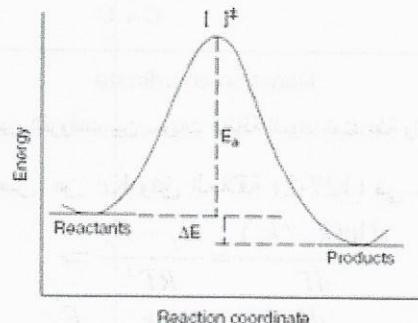
هي التي وضعها هود (Hood) عام 1880 حيث وجد العلاقة التجريبية التالية:

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

حيث تمثل A و B ثوابت، وهي تدل على أن ثابت سرعة التفاعل يزداد بازدياد درجة الحرارة. وجد أن قيمة ثابت السرعة تتضاعف تقريباً بارتفاع درجة الحرارة بمعدل 10°C .

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

فَة ط، وسِمَاها بطاقة التنشيط (activation energy)، هي فقط القادر على التفاعل وإعطاء النواتج. وبكلام آخر، حتى يحدث التفاعل، أي تنتقل المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة، فإنه يجب أن تشغل السوية الطافية العليا والتي تُدعى بالحالة الانتقالية (transition state) أو المعقد الفعال، كما يوضح الشكل (2-23)، وارتفاع الحاجز الطافي الذي يجب أن تعبّر عنه المواد المتفاعلة في طريقها لإعطاء النواتج ما هو إلا الطاقة التنشيطية E_a .

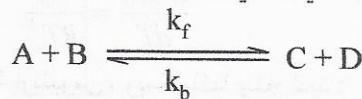


الشكل (2-23) يبيّن مظهر الطاقة لتفاعل كيميائي.

تكون الجزيئات المنشطة قليلة للغاية، وهي تنتج عن التصادمات الحرارية العشوائية بين الجزيئات والتي تُكسب بعض الجزيئات طاقة أكبر بكثير من طاقتها الحرارية المتوسطة، ويُخضع توزُّع الجزيئات المنشطة إلى قانون توزُّع بولتزمان (Boltzmann distribution law)، ولكي تصبح جزيئة منشطة فإنّها تتطلّب زمناً محدداً يمكن أن يمتد من ثواني إلى أيام أو أشهر عدّة حتى تصل إلى السوية الانتقالية عندئذ يمكن أن تدخل في التفاعل.

انطلق أرينيوس من علاقة فانت هوف (van't Hoff) التي تربط بين تغيير ثابت توازن تفاعل مع

درجة الحرارة، فمن أجل التفاعل العكسي التالي:



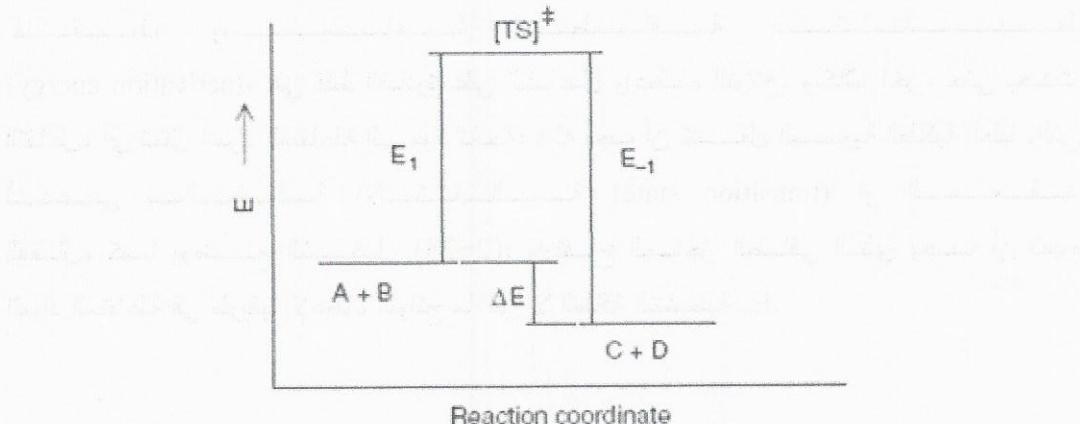
يُعطى ثابت التوازن بالعلاقة التالية:

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

وبتّألفات هوف يتعلّق K_C بدرجة الحرارة بالعلاقة التالية:

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

حيث تمثل ΔE 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).



Reaction coordinate

الشكل (2-24) يبين الفروقات بين سويات الطاقة للمواد المترادفة والناتجة والمعقد الفعال.

حصل أرينيوس بالتعويض عن K_c وفق العلاقة (127-2) 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 بأنَّ التأثيرات الحرَّكية للتفاعل المباشر والتفاعل العكسي تكون مستقلة عن بعضها بعضاً، لذلك فصل العلاقة السابقة إلى علاقتين إحداهما 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 مُتعلقاً بدرجة الحرارة وفق العلاقة التالية:

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

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

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

ويمكن أن تكتب بالشكل الأسِي التالي:

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

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 المترادفة 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، وينبع الكسر من التصادمات التي تكون طاقتها الحرَّكية زِيادة عن الطاقة التنشيطية E_a بتوزع 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 للأَس (pre-exponential factor) وهو قياس للسرعة التي تحدث فيها

التصادمات بغض النظر عن طاقتها. وهكذا نجد أن 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}	$E_a, \text{kJ.mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	3.98×10^{13}	160
$\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2$	3.98×10^{12}	97
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2^*$	9.23×10^{15}	220
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	4.94×10^{13}	103.4
$n = 2$	A, s^{-1}	$E_a, \text{kJ.mol}^{-1}$
$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	8×10^{10}	42.0
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	1.58×10^{11}	165
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	5.01×10^{10}	167
$\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{NaI} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3^{**}$	2.42×10^{11}	81.6

* عند الدرجة K 600 ، ** يتم التفاعل في الإيتانول.

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

إذا حدد ثابت السرعة عند درجتي حرارة فقط فإنه يمكن تحديد الطاقة التنشيطية لتفاعل بتطبيق

العلاقة (2-132) عند درجتي 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:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} \quad (134-2)$$

وتعطى الطاقة التنشيطية بالعلاقة التالية:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (135-2)$$

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

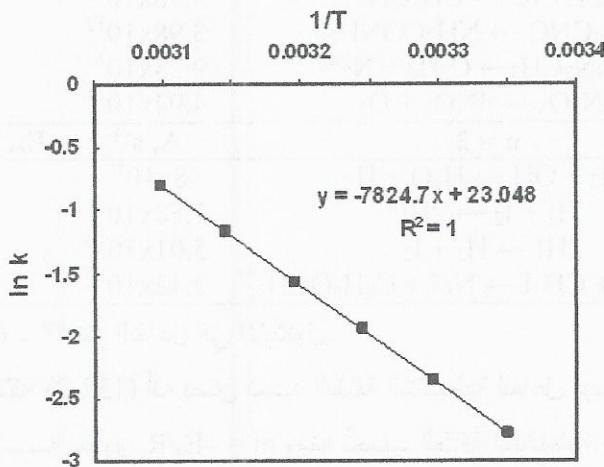
t, °C	30	35	40	45	50	55
-------	----	----	----	----	----	----

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 $\ln k$ و $1/T$ 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 يلاحظ أن النقاط تقع تماماً على الخط المستقيم وأن الميل يبلغ $m = -7824.7$ والتقاطع $i = 23.048$. i. ومنه يكون:

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

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

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

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

$$k_2 = k_1 \exp\left[\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}\right]$$

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

إذا اختير الفرق بين T_1 و T_2 بمقدار 10° فإن قيمة النسبة k_2/k_1 تتعلق بالطاقة التنشيطية

للتفاعل، فمثلاً إذا كانت $K = 295$ و $T_1 = 295^\circ C$ و $T_2 = 305^\circ C$ وحسبت k_2/k_1 من أجل طاقات تنشيطية مختلفة

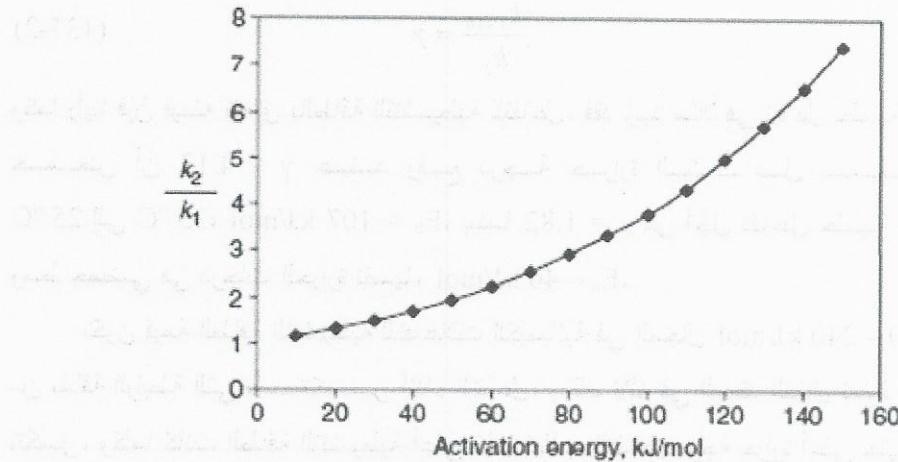
بتطبيق العلاقة (134-2) فإنه ينتج المنحنى الممثل في الشكل (2-26). يتبيّن من هذا الشكل أن

$k_2/k_1 = 2$ عندما $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ ولكن عندما تكون الطاقة التنشيطية 150 kJ/mol فإن $k_2/k_1 = 2$

يدفع هذا السلوك إلى ضرورة تفحص العلاقة بين k_2/k_1 و E_a والفاصل بين درجات الحرارة، وذلك

لأن كل من E_a ودرجة الحرارة المتوسطة التي يقع فيها الفرق 10° يؤثر على قيم k_2/k_1 ، وبالعودة إلى

العلاقة (134-2) والتي يمكن كتابتها بالشكل التالي:

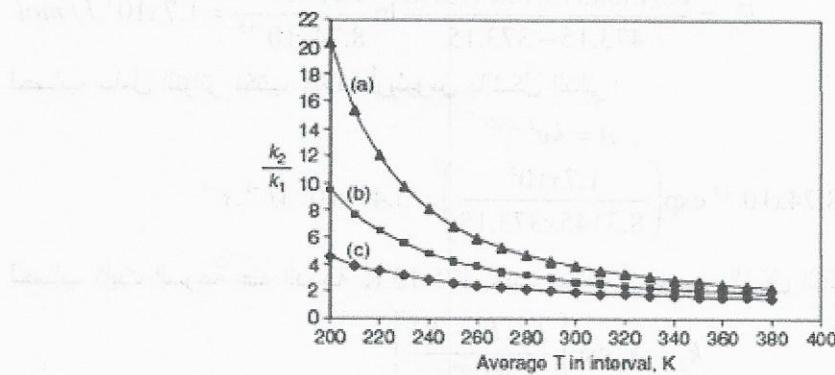


الشكل (2-26) يبيّن تأثير زيادة درجة الحرارة من K 295 إلى K 305 في النسبة k_2/k_1 بدلاًلة الطاقة التشيعطية.

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

ومن أجل قيمة معينة للطاقة التشيعطية وعندما $K = T_2 - T_1 = 10\text{ K}$ فإن الجانب الأيسر من العلاقة السابقة يكون ثابتاً، وس نحصل على قطوع زائدة (hyperbolas) عندما نرسم $\ln k_2/k_1$ بدلاًلة $T_1 T_2$ ، ويبين الشكل (2-27) المنحنيات الناجمة عند رسم $\ln k_2/k_1$ بدلاًلة درجة الحرارة المتوسطة للفواصل 10° من أجل قيم مختلفة للطاقة التشيعطية وهي 100 و 75 و 50 على التوالي، المنحنيات a و b و c على التوالي، فعند الدرجة K 300 (الفاصل K 295–305) تكون $k_2/k_1 \sim 2$ عندما تكون $E_a = 50\text{ kJ/mol}$ وتصبح ~ 3 عندما $E_a = 75\text{ kJ/mol}$ ولكنها ~ 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 ثابتٍ السرعة لتفاعل عندما يكون الفرق 10° بمعامل درجة الحرارة أو المُعامل الدرحراري (temperature coefficient) :



الشكل (2-27) يبيّن تأثير رفع 10K في k_2/k_1 من أجل طاقات تشيعطية 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 قيمة تتعلق بالطاقة التنشيطية لتفاعل، فقد وجد مثلاً في تفاعل حممهة السكاروز بوجود حمض أن $\gamma = 4.13$ عند رفع درجة حرارة التفاعل بمقدار 10° من 25°C إلى 35°C ، $E_a = 107 \text{ kJ/mol}$. بينما $\gamma = 1.82$ من أجل تفاعل حممهة خلات الميتييل 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 ستتكرر أثناء التفاعل، وذلك لأنها في المعقد الفعال تمنطر الروابط إلا أنها لا تتكسر، وكلما كانت الطاقة التنشيطية أعلى كلما نطلب التفاعل درجة حرارة أعلى حتى يتم. تكون واحدة عامل 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 $s^{-1} \approx 10^{13} - 10^{15}$ ، ومن أجل تفاعلات 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 وجد أن A يتعلق من أجل بعض التفاعلات بدرجة الحرارة، وسنعود إلى ذلك في فقرات قادمة، لذلك تعذر 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 $K = 373.15$ يكون $k = 8.74 \times 10^{-15} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ وعند الدرجة $K = 473.15$ يساوي $4.25 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. أوجد E_a ثم احسب k عند الدرجة $K = 425.15$.

الحل: تُعرض 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 $K = 425.15$ نكتب علاقة أرينيوس بالشكل التالي:

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

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



A to Z مكتبة