كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الرابعة/نظري/د. مروة

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2026

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 **اوســتوالد**، من الطرائق الشــائعة جداً لتحديد المراتب الجزئية والمرتبة الكلّية للتفاعل وبالتالي قانون السرعة. تُستخدم بشكلٍ مرضٍ ودقيق عندما تكون المراتب الجزئية أعــداداً صــحــيــحــة. تــعــتــمــد هــذه الــطــريــقــة عــلــى جــعــل تركيز المواد المتفاعلة عدا واحدة كبيرة جداً، وبهذا يتم عزل تأثير المادة ذات التركيز الصـغير في سـرعة التفاعل. لنوضح ذلك على التفاعل التالي:

$$A + B + C \rightarrow P$$

وكانت علاقة السرعة الموافقة تأخذ الشكل التالي:

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

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

نجعل أولاً تركيز المادة A صـغير جداً بالنسـبة للمادتين B و C وبالتالي سـيكون تغيّر تراكيز B و C مهملاً، أي يُعَدُّ ثابتاً، وتؤول العلاقة (111-2) إلى ما يلي:

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

حيث تُمثّل $k_{app} = k[B]_o^y[C]_o^z$ ثابت السـرعة الظاهري، أي أنّ سـرعة التفاعل أصـبحت تعتمد على تركيز المـادة A ويمكن تحـديـد المرتبـة الجزئيـة x بـإحـدى الطرائق السـابقـة، وهنا نلاحظ أنّ التفاعل أصبح من المرتبة x الظاهرية بالنسبة للمادة A.

تحدّد المرتبة الجزئية y بالنسـبة للمادة B بالطريقة ذاتها، وذلك بجعل تراكيز A و C كبيراً وبالتالي سـيكون تغيّر تراكيز B و C مهملاً، أي يُعَدُّ ثابتاً، وتؤول العلاقة (111-2) إلى المرتبة y الظاهرية التالية:

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

حيث تُمثّل $k`_{app} = k[A]_o^x[C]_o^z$ ثابت السـرعة الظاهري، أي أنّ سـرعة التفاعل أصـبحت تعتمد على تركيز المادة B ويمكن تحديد المرتبة الجزئية y بإحدى الطرائق السـابقة، وهنا نلاحظ أنّ التفاعل أصـبح من المرتبة y الظاهرية بالنسـبة للمادة B. وأخيراً نجعل تركيز المادة C صـغيراً بالنسـبة لتركيز المادتين A و B وتؤول العلاقة (111-2) إلى ما يلي:

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

حيث تُمثّل $k``_{app}=k[A]_o^x[B]_o^y$ ثابت السرعة الظاهري، ويصبح التفاعل من المرتبة z ظاهرياً، ويمكن تحديد z بسهولة. حالما تُحدّد المراتب الجزئية x وy وz تُعرف المرتبة الكلّية ومن ثم قانون السرعة للتفاعل المدروس.

عندما تتم التفاعلات في المحاليل أو أنّ 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:

$$t\text{-}(CH_3)_3CBr + OH^- \rightarrow t\text{-}(CH_3)_3COH + Br^-$$

يكون تركيز OH^- عالياً جداً وبحيث يظهر التفاعل أنّه من المرتبة الأولى بالنسبة لبروم ترت- بوتيل، ولكنه حقيقة من المرتبة الأولى الكاذبة أو الظاهرية. كذلك في كثير من تفاعلات الحلمهة تكون سرعة التفاعل مستقلة عن $[H_2O]$ لأنّه يوجد بكميات كبيرة ومن ثم تكون تفاعلات الحلمهة من مرتبة المادة المتحلمهة ظاهرياً. ويجب التذكير بأنّه ليس جميع التفاعلات يمكن دراستها بطريقة العزل لأنّ 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 الستيكيومترية متساوية والتراكيز البدائية متساوية. تعتمد هذه الطريقة على تحديد أزمنة محدّدة لاستهلاك كميّة من المادة المتفاعلة مثل زمن ربع التفاعل $t_{1/4}$ عندما يستهلك ربع كميّة 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 محدّد 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). يبيّن الجدول (2-2) قيّم 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	$\frac{0.333}{k[A]_o}$	$\frac{0.5}{k[A]_o}$	$\frac{1}{k[A]_o}$	$\frac{3}{k[A]_o}$	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:

$$NO_2NH_{2(l)} \rightarrow H_2O_{(l)} + N_2O_{(g)}$$

ويمكن تتبّع حركيّته بقياس حجم N_2O المنطلق. عند حل 0.0503 g من NO_2NH_2 في ليتر من المحلول الحمضي حُدد حجم N_2O 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 N_2O الموافق لتفكك NO_2NH_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 NO_2NH_2 يعطي مولاً من N_2O في حالة التفكك الكامل، لذلك يجب معرفة عدد مولات المادة المتفاعلة الموجودة في 0.0503 g ويتم ذلك كما يلي:

$$n = m/M = 0.0503/62 = 8.113x10^{-4}\ mol$$

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

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{8.113x10^{-4}x0.082x298}{1} = 0.01982l = 19.82ml$$

ب- يبيّن الشكل (2-20) منحني 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:

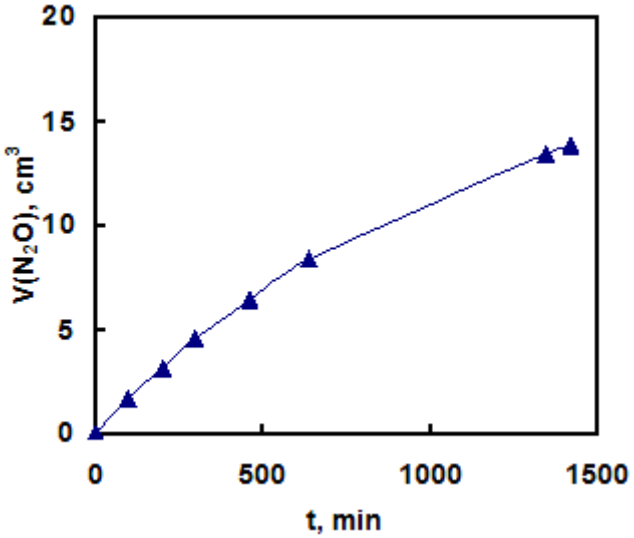
$V_{1/4} = 19.82/4 = 4.955\ cm^3 \Rightarrow t_{1/4} = 335\ min$
$V_{1/3} = 19.82/3 = 6.607\ cm^3 \Rightarrow t_{1/3} = 480\ min$
$V_{1/2} = 19.82/2 = 9.910\ cm^3 \Rightarrow t_{1/2} = 830\ min$
$V_{3/4} = 19.82x3/4 = 14.865\ cm^3 \Rightarrow t_{3/4} = 1650\ min$

نحسب الآن النسب التالية:

$t_{1/2}/t_{1/4}$	$t_{1/2}/t_{1/3}$	$t_{1/2}/t_{3/4}$
830/335 = 2.477	830/480 = 1.729	830/1650 = 0.503

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

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.69315}{830} = 8.351x10^{-4}\ min^{-1}$$



الشكل (20-2) يبيّن تغيّرات حجم N_2O المنطلق بدلالة الزمن لتفكك NO_2NH_2 في وسط حمضي.

6- طريقة الخواص الجمعية: The additive properties method

يُستخدم لدراسة حركيّة تفاعل ما، في كثير من الحالات، تتبُع إحدى الخواص التي تتغيّر 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 معيّنة، فيمكن تتبُع سير التفاعل بقياس الضغط الكلي، كما في التفاعل التالي:

$$2NH_{3(g)} = N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

حيث نجد أنّ مولين من غاز النشادر تتفكك لتعطي مول من غاز النتروجين 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 للنواتج تختلف عن الناقلية الكهربائية للمواد المتفاعلة فإنّه يمكن تتبُع التفاعل بقياس الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن، كما في التفاعل التالي:

$$CH_3COOC_2H_5 + Na^+ + OH^- = C_2H_5OH + Na^+ + CH_3COO^-$$

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

إذا كانت مادة متفاعلة أو مادة ناتجة تمتص الضوء عند طول موجةٍ معيّنٍ فإنّه يمكن تتبع التفاعل من تغير الامتصاصية عند طول الموجة المعيّن، وإذا كانت في تفاعل هناك مواد فعالة ضوئياً تنتج أو تدخل في التفاعل فإنّه يمكن تتبع سير التفاعل بقياس زاوية دوران مستوي الضوء المستقطب، مثل تفاعل حلمهة السكاروز 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:

$$aA + bB + \ldots = mM + nN + \ldots$$

ولنفترض أنّـه في بـدايـة التفـاعـل يوجـد فقط المواد المتفـاعلـة، وبحيـث يكون هنـاك A_o مول من المادة A وB_o مول من المادة B...الخ، وكانت الخاصـــة الجمعية المولرية للمادة A هي P_A وللمادة B هي P_B ...الخ، فإنّ الخاصة الجمعية الكلّية في بداية التفاعل، (t = 0)، هي:

$$P_o = A_oP_A + B_oP_B + \ldots\ldots \quad (115\text{-}2)$$

إذا كانت υ درجة ســير التفاعل في اللحظة t فإنّ عدد مولات A المتفاعلة تكون aυ ومن المادة B هي bυ ...الخ، ويكون عدد مولات النواتج هي mυ و nυ ...الخ، وتكون الخاصـــة الجمعية الكلّية في اللحظة t هي:

$$P_t = (A_o - a\upsilon)P_A + (B_o - b\upsilon)P_B + \ldots + m\upsilon\, P_M + n\upsilon\, P_N + \ldots \quad (116\text{-}2)$$

وعند زمن لا نهائي أو عند تمام التفاعل تكون قيمة ν هي ν_∞ ومن ثم تكون الخاصـــة الجمعية الكلّية عندئذٍ هي:

$$P_\infty = (A_o - a\upsilon_\infty)P_A + (B_o - b\upsilon_\infty)P_B + \ldots + m\upsilon_\infty P_M + n\upsilon_\infty P_N + \ldots \quad (117\text{-}2)$$

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

$$P_o - P_\infty = a\upsilon_\infty P_A + b\upsilon_\infty P_B + \ldots - m\upsilon_\infty P_M - n\upsilon_\infty P_N - \ldots\ldots \quad (118\text{-}2)$$

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

$$P_t - P_\infty = a(\nu_\infty - \nu)P_A + b(\nu_\infty - \nu)P_B + \ldots - m(\nu_\infty - \nu)P_M - n(\nu_\infty - \nu)P_N - \ldots \quad (119\text{-}2)$$

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

$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{\upsilon_\infty}{\upsilon_\infty - \upsilon} \quad (120\text{-}2)$$

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

$$\frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} = \frac{A_o - (A_o - a\upsilon_\infty)}{(A_o - a\upsilon) - (A_o - a\upsilon_\infty)} = \frac{\upsilon_\infty}{\upsilon_\infty - \upsilon} \quad (121\text{-}2)$$

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

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

تُعَدُّ هذه العلاقة عامة تنطبق على التفاعلات التامة وعلى التفاعلات العكوســية. إذا كان التفاعل تاماً فإنّ $[A]_\infty = 0$ وتؤول العلاقة (122-2) إلى الشكل التالي:

$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_o}{[A]_t} \quad (123\text{-}2)$$

تســتخدم العلاقة (123-2) لإيجاد مرتبة التفاعل وخاصــةً إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى أو المرتبة الثانية ويتتبع سير التفاعل بقياس خاصـة جمعية، فإذا كان التفاعل من المرتبة الأولى فإنّ رسم $\ln[(P_o - P_\infty)/(P_t - P_\infty)]$ بدلالة الزمن يجب أن يعطي خطاً مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي k_1، $m = k_1$، حيث تكتب العلاقة (123-2) بالشكل اللوغارتمي التالي:

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

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

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

مثال: يتفكك البارا أسيت ألدهيد $(CH_3CHO)_3$ في الطور الغازي عند الدرجة 260 °C وفق التفاعل التالي:

$$(CH_3CHO)_{3(g)} = 3CH_3CHO_{(g)}$$

وتُتبع التفاعل بملاحظة تغيّر 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 أنّه في بداية التفاعل لا يوجد إلا البارا أسيت ألدهيد فأوجد مرتبة التفاعل باستخدام الخواص الجمعية واحسب ثابت سرعة التفاعل، وهل التفاعل تام أم عكوسي؟

الحل:

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

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

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

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

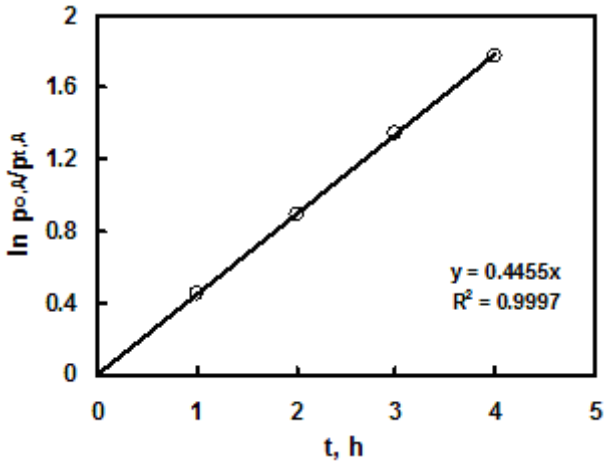
نحسب النسبة عند بقية الأزمنة ونرتب النتائج في الجدول التالي:

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 فإنّه يجب حساب $\ln[(P_o - P_\infty)/(P_t - P_\infty)]$ ونرسمها 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 البارا ألدهيد.

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

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



الشكل (21–2) يبيّن استخدام الخاصة الجمعية لمرتبة أولى لتفاعل تفكك البارا ألدهيد.

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

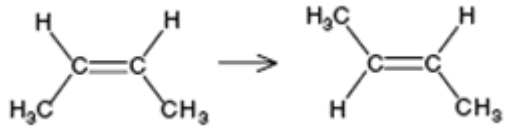
$$k_{1,ava} = 0.448\ h^{-1}$$

نلاحظ التقارب الكبير في قيّم k_1 المعيّنة 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 طاقية أعلى من الحالة الطاقية للمواد المتفاعلة أو الناتجة، وهذا يعني أنّه من الضروري أن تنحني أو تمتط بعض الروابط في الجزيئة المتفاعلة قبل أن تتحول إلى جزيئة ناتجة، كما في تحوّل سيس –2– بوتن إلى ترنس–2– بوتن:

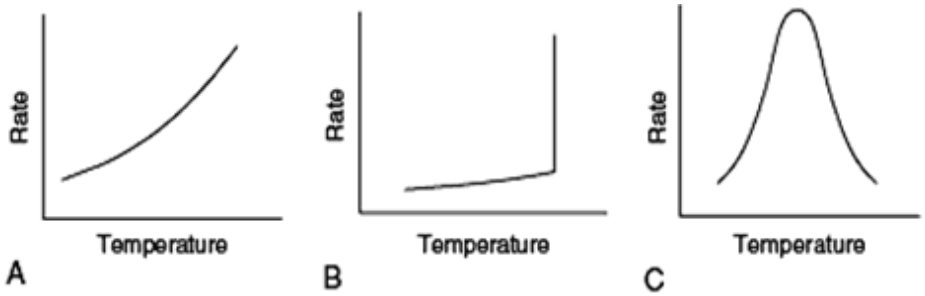


ولكي يحدث التفاعل يجب أن يحدث دوران للرابطة المضاعفة إلى المدى الذي تتكسر فيه الرابطة π عندما لا تتداخل المدارات الذرية p.

يدخل تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل في ثابت السرعة k، لذلك فإنّ k هو الذي يعطي معلوماتٍ عن تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل. لوحظ عندما دُرست سرعة التفاعلات بدلالة درجة الحرارة ظهور أنواعٍ عدة من السلوك، ويبيّن

الشـكل (22–2) ثلاثة نماذج من هذا السـلوك وهي الأكثر شـهرة. تظهر الحالة A التغيّرات التي تبديها معظم التفاعلات الكيميائية، وهذا يدل على أنّ سرعة التفاعل تزداد بشكل أسـي مع ازدياد درجة الحرارة. تنتج الحالة B في الحالات اللاتي تصبح المواد المتفاعلة منفجرة عند درجـــة حــرارة معيّنـــة، أي تزداد السرعــة بشكل حـاد عند درجـة

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



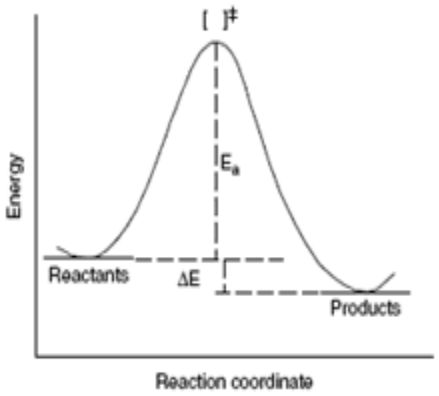
معيّنة من الحرارة، وقبل هذه الدرجة لا تتغيّر سـرعة التفاعل كثيراً مع ازدياد درجة الحرارة. تُلاحظ الحالة C فـي الـتـفـاعـلات الـحـيـويـة، فـمـثـلاً عـنـدمـا يـحـدث تـفـاعـل بـوجـود حفّـاز إنزيمي فـإنّ ســرعــة التفـاعـل تزداد مع ارتفـاع درجـة الحرارة حتى درجـة حرارة معينـة (درجـة الحرارة المفضـــلـة) وبعـدهـا تعود ســرعـة التفـاعـل للتنـاقص بـازديـاد درجـة الحرارة أكثر، يعود هـذا السـلوك إلى كوّن الإنزيمـات مـــواد بروتونيـة وتركيبهـا حســاس لدرجة الحرارة إذ يحدث لها تغيّر أو تفسخ (denaturated) عند الـــدرجات المرتفعـة نسبياً، لهذا فإنّ سرعة التفاعلات الحفزية الإنزيمية تُظهر أنّ هنـاك **درجة حـرارة مفضلة**، تبعاً لثبات الإنزيم، حيث تكون عندها سرعة التفاعل عظمى، وتتناقص سرعة التفاعل عند درجات أعلى أو أخفض من هذه الدرجة.

كـانـت من أول الملاحظـات التجريبيـة عن علاقـة ســرعـة التفـاعـل بـدرجـة الحرارة هي التي وضعها **هود** (Hood) عام 1880 حيث وجد العلاقة التجريبية التالية:

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

حيث تُمثّل A وB ثوابت، وهي تدل على أنّ ثابت ســرعة التفاعل يزداد بازدياد درجة الحرارة. وجد أنّ قيمة ثابت السرعة تتضاعف تقريباً بارتفاع درجة الحرارة بمعدل $10\ ^{o}C$.

اقترح **سـانت أوغسـت أرينيوس** (S. A. Arrhenius) في عام 1897 أنّ سرعة معظم التفاعلات الكيميائية تتغيّر مع درجة الحرارة بشـكل أسـي كما في الحالة A من الشـكل (22–2)، وافترض أنّ الجزيئات الكيميائية النظامية لا تشارك في التفاعل وإنّما تلك الجزيئات التي تمتلك أكثر من طاقة معيّنة فقط، وسـماها بطاقة التنشـيط (activation energy)، هي فقط القادرة على التفاعل وإعطاء النواتج. وبكلام آخر، حتى يحدث التفاعل، أي تنتقل المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة، فإنّه يجب أن تشغل السوية الطـاقيـة العـليـا والـتـي تُـدعـى بـالـحـالـة الانـتـقـاليـة (transition state) أو المـعـقـد الفعّـال، كمـا يوضـح الشـكـل (23–2)، وارتفـاع الحـاجز الطـاقي الـذي يجـب أن تعبره المواد المتفاعلة في طريقها لإعطاء النواتج ما هو إلا الطاقة التنشيطية E_a.



الشكل (23–2) يبيّن 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 محدّداً يمكن أن يمتد من ثواني إلى أيامٍ 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:

$$A + B \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C + D$$

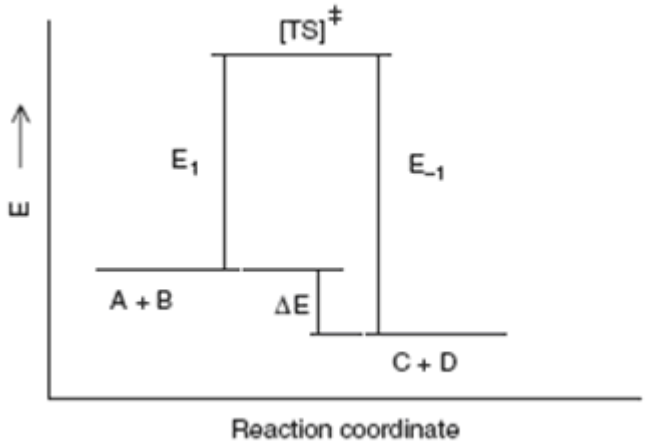
يُعطى ثابت التوازن بالعلاقة التالية:

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

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

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

حيث تُمثّل 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_1 وبين سوية المواد الناتجة والحالة الانتقالية E_b أوE_{-1}، أي $\Delta E = E_f - E_b$، كما في الشكل (24–2).



الشكل (24–2) يبيّن الفروقات بين سويات الطاقة للمواد المتفاعلة والناتجة والمعقد الفعال.

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

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

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

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

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

حيث تُمثّل E_f الطاقة التنشيطية للتفاعل المباشر وE_b الطاقة التنشيطية للتفاعل العكسي. بناءً على ذلك يكون ثابت سرعة تفاعل مُتعلقاً بدرجة الحرارة وفق العلاقة التالية:

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

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

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

ويمكن أن تكتب بالشكل الأسي التالي:

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

والتي تُعرف **بعلاقة أرينيوس**. وتُعرف A وE_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 أنّه في تفاعل غازي هناك الكثير من التصادمات ولكن نسبة صغيرة جداً فقط تكون تصادمات فعّالة تقود إلى التفاعل، ويُعطى الكسر من التصادمات التي تكون طاقتها الحركيّة زيادة عن الطاقة التنشيطية E_a بتوزع **بولتزمان** $e^{-E_a/RT}$ والذي يُعرف بعامل **بولتزمان**، وهو يمثّل الكسر من الجزيئات التي تمتلك طاقة تزيد عن طاقتها المتوسطة بمقدار $E_a \geq$. 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 معدّل التصادمات الفعّالة. ويوضح الجدول (3–2) عوامل **أرينيوس** لبعض التفاعلات.

الجدول (3–2) قيّم عوامل أرينيوس لبعض تفاعلات المرتبة الأولى والثانية.

n = 1	**A, s^{-1}**	**E_a, kJ.mol^{-1}**
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3.98x10^{13}$	160
$NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$	$3.98x10^{12}$	97
$CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$*	$9.23x10^{15}$	220
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$4.94x10^{13}$	103.4
n = 2	**A, s^{-1}**	**E_a, kJ.mol^{-1}**
$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$8x10^{10}$	42.0
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$1.58x10^{11}$	165
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$5.01x10^{10}$	167
$NaC_2H_5O + CH_3I \rightarrow NaI + C_2H_5OCH_3$**	$2.42x10^{11}$	81.6

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

يتضح من العلاقة (2-132) أنّه يمكن تحديد الطاقة التنشيطية لتفاعل برسم قيّم ln k بدلالة 1/T فينتج خطاً مستقيماً ميله يساوي $m = -E_a/R$ ومنه تُحسب الطاقة التنشيطية. وتقاطعه $i = Co = \ln A$. يجب الانتباه عند تحديد الطاقة التنشيطية من رسومات **أرينيوس** إلى أنّه يجب دراسة التفاعل في مجالٍ واسعٍ من درجات الحرارة لأنّ الخطأ يكون له أثرٌ كبيرٌ عندما تكون الفروقات صغيرة في قيّم 1/T، فمثلاً إذا درس التفاعل عند الدرجتين 300 K و305 K فإنّ قيّم 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 درجتي حرارة فقط فإنّه يمكن تحديد الطاقة التنشيطية للتفاعل 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:

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

وتُعطى الطاقة التنشيطية بالعلاقة التالية:

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

مثال:

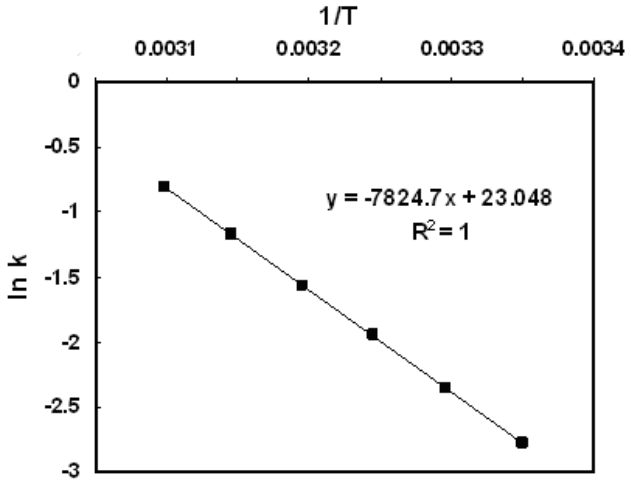
وُجد من أجل تفاعل معيّن عند دراسته عند درجات حرارة مختلفة أنّ ثوابت السرعة تأخذ القيم التالية:

t, ^oC	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 $20\,^oC$.

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 (25–2) يبيّن رسم أرينيوس للبيانات الموجودة في الجدول السابق.

نرسم ln k بدلالة 1/T فنحصل على الشكل (25–2) حيث يُلاحظ أنّ النقاط تقع تماماً على الخط المستقيم وأنّ الميل يبلغ m = –7824.7 والتقاطع i = 23.048. ومنه يكون:

$$E_a = -mR = -(-7824.7)\,x8.314 = 65055\ J/mol = 65.055\ kJ/mol$$

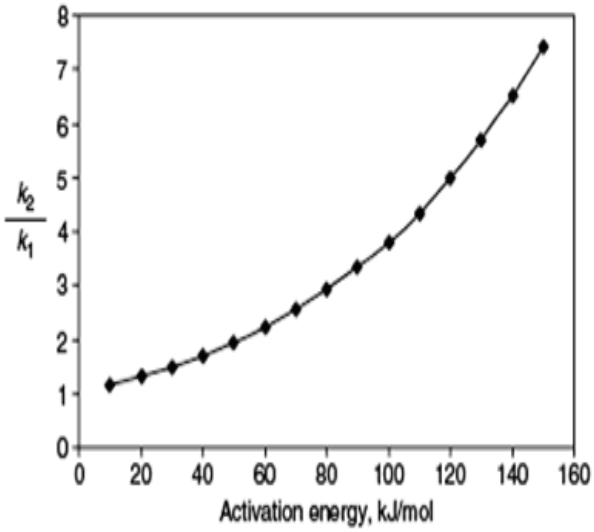
$$i = \ln A = 23.048 \quad \Rightarrow \quad A = \exp(23.048) = 1.022x10^{10}\ s^{-1}$$

يحسب ثابت السرعة عند الدرجة $20\,^oC$ بتطبيق العلاقة (2-134)، عند الدرجتين $30\,^oC$ و $20\,^oC$، والتي تكتب بالشكل التالي:

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

$$k_{20} = 0.0623 \exp\frac{65055(293-303)}{8.314x303x293} = 0.0258 s^{-1}$$

إذا اختير الفرق بين T_1 و T_2 بمقدار 10^o فإنّ قيمة النسبة k_2/k_1 تتعلق بالطاقة التنشيطية للتفاعل، فمثلاً إذا كانت $T_1 = 295$ K و $T_2 = 305$ K وحسبت k_2/k_1 من أجل طاقات تنشيطية مختلفة بتطبيق العلاقة (2-134) فإنّه ينتج المنحني الممثل في الشكل (26–2). يتبيّن من هذا الشكل أنّ $k_2/k_1 = 2$ عندما $E_a = 50$ kJ/mol ولكن عندما تكون الطاقة التنشيطية 150 kJ/mol فإنّ $k_2/k_1 = 7.4$، يدفع هذا السلوك إلى ضرورة تفحّص العلاقة بين k_2/k_1 و E_a والفواصل بين درجات الحرارة، وذلك لأنّ كلٍ من E_a ودرجة الحرارة المتوسطة التي يقع فيها الفرق 10^o يؤثر على قيّم k_2/k_1، وبالعودة إلى العلاقة (2-134) والتي يمكن كتابتها بالشكل التالي:

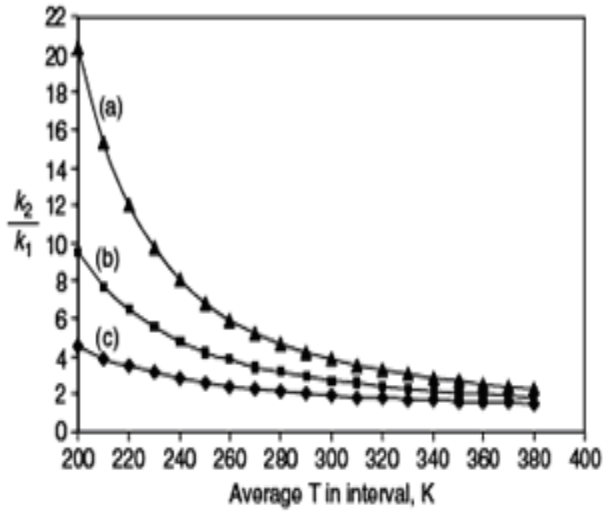


الشكل (26–2) يبيّن تأثير زيادة درجة الحرارة من 295 K إلى 305 K في النسبة k_2/k_1 بدلالة الطاقة التنشيطية.

$$\frac{E_a(T_2 - T_1)}{R} = T_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1} \qquad (136\text{-}2)$$

ومن أجل قيمة معيّنة للطاقة التنشيطية وعندما $T_2 - T_1 = 10$ K فإنّ الجانب الأيسر من العلاقة السابقة يكون ثابتاً، وسنحصل على قطوع زائدة (hyperbolas) عندما نرسم $\ln k_2/k_1$ بدلالة T_1T_2، ويبيّن الشكل (27–2) المنحنيات الناتجة عند رسم k_2/k_1 بدلالة درجة الحرارة المتوسطة للفواصل 10^o من أجل قيّم مختلفة للطاقة التنشيطية وهي 100 kJ/mol و75 و50 على التوالي، المنحنيات a وb وc على التوالي، فعند الدرجة 300 K (الفاصل 295–305 K) تكون $k_2/k_1 \sim 2$ عندما تكون $E_a = 50$ kJ/mol وتصبح 3~ عندما $E_a = 75$ kJ/mol ولكنها 4~ عندما $E_a = 100$ kJ/mol، ويلاحظ من الشكل أيضاً أنّه عندما تكون الفواصل التي تتضمن درجات حرارة منخفضة يكون التأثير أكبر بصورةٍ واضحةٍ، بينما عندما يكون متوسط درجات الحرارة عالياً يكون التأثير أقل بكثير.

تُدعى نسبة ثابتّي السرعة لتفاعل عندما يكون الفرق 10^o بمُعامل درجة الحرارة أو المُعامل الدرحراري (temperature coefficient):



الشكل (27−2) يبيّن 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 kJ/mol.

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

وكما رأينا فإنّ قيمته تتعلق بالطاقة التنشيطية للتفاعل، فقد وُجد مثلاً في تفاعل حلمهة السكاروز بوجود حمض أنّ γ = 4.13 عند رفع درجة حرارة التفاعل بمقدار ^{o} 10 من 25 ^{o}C إلى 35 ^{o}C، E_a = 107 kJ/mol. بينما γ = 1.82 من أجل تفاعل حلمهة خلات الميتيل في وسط حمضي في درجات الحرارة نفسها، E_a ~ 40 kJ/mol.

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

$$k = AT^n \exp(-E_a / RT) \qquad (138\text{-}2)$$

مثال:

وجد من أجل التفاعل الغازي التالي: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

أنّه عند الدرجة 373.15 K يكون $k = 8.74x10^{-15}$ $M^{-1}s^{-1}$ وعند الدرجة 473.15 K يساوي $k = 9.53x10^{-10}$ $M^{-1}s^{-1}$. أوجد E_a و A ثم احسب k عند الدرجة 425.15 K.

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

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow$$

$$E_a = \frac{8.3145x373.15x473.15}{473.15 - 373.15} \ln \frac{9.53x10^{-10}}{8.74x10^{-15}} = 1.7x10^5 J / mol$$

لحساب عامل التواتر نكتب علاقة **أرينيوس** بالشكل التالي:

$$A = ke^{E_a / RT}$$

$$A = 8.74x10^{-15} \exp\left(\frac{1.7x10^5}{8.3145x373.15} \right) = 5.47x10^9 M^{-1}.s^{-1}$$

لحساب ثابت السرعة عند الدرجة 425.15 K نكتب علاقة **أرينيوس** بالشكل التالي:

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

$$k_{425} = 8.74x10^{-15} \exp \frac{1.7x10^5 (425.15 - 373.15)}{8.3145x373.15x425.15} = 5.497x10^{-12} M^{-1}.s^{-1}$$

انتهت المحاضرة الرابعة
د: مروة رباح