

الباب الخامس

أثر الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

معادلة أرهينيوس:

تؤثر درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل تأثيرا إيجابيا على (معدل) سرعة التفاعل. أي أنه كلما زادت درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل زاد معدل سرعة التفاعل، وذلك طبقا لقانون "قانت هوف". وينص قانون "قانت هوف" على أنه: عند زيادة درجة الحرارة بمقدار عشر (10) درجات مئوية فإن سرعة التفاعل الكيميائي تزداد بمقدار مرتين (الضعف) أو أربع مرات، وفي المتوسط يزداد بمقدار ثلاث مرات.

وبالنسبة للتفاعل



تكون معادلة السرعة للتفاعل هي:

$$\text{Rate} = k [A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad (2)$$

ويبين قانون السرعة أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المتفاعلات، وتختلف سرعة التفاعل اختلافا كبيرا بدرجة الحرارة للتفاعل، وبالنسبة للتفاعل السابق وجد أن أيًا من التركيز ورتبة التفاعل لا تتغيران بتغير درجة الحرارة، ولكن ثابت السرعة "k_r" هو الذي يعتمد على درجة حرارة التفاعل، وذلك طبقا للمعادلة الأولية التالية:

$$\log_{10} k_r = b - \frac{a}{T} \quad (3)$$

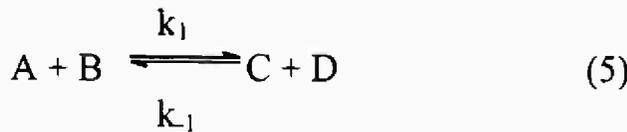
حيث أن a, b ثابتان، T هي درجة الحرارة المطلقة التي يحدث عندها التفاعل.

ويعرف "قانت هوف ايزوكور" طبقا للمعادلة:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (4)$$

حيث أن "K_c" هو ثابت الاتزان بدلالة التركيزات الجزيئية للمتفاعلات، ΔE هي التغير في الطاقة

وبالنسبة للتفاعل المتزن التالي:



فإنه يعبر عن سرعة التفاعل الأمامي بالعلاقة:

$$V_1 = k_1 [A] [B] \quad (6)$$

في حين يعبر عن سرعة التفاعل الخلفي بالعلاقة:

$$V_2 = k_{-1} [C] [D] \quad (7)$$

حيث k_1 و k_{-1} هما ثابتي السرعة للتفاعلين الأمامي والعكسي (الخلفي)، على الترتيب. وعند الوصول إلى حالة الاتزان، تتساوى سرعتا التفاعل الأمامية والخلفية، أي أن:

$$k_1 [A] [B] = k_{-1} [C] [D] \quad (8)$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (9)$$

ويعبر عن النسبة (k/k_{-1}) بأنه ثابت يسمى ثابت الاتزان، ويرمز له بالرمز K_C . وبناء على ذلك، فإن:

$$K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (10)$$

وباستخدام المعادلة السابقة (10)، فإنه يمكن وضع المعادلة رقم (4)، على الصورة التالية:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (11)$$

وحيث أن

$$\Delta E = E_1^* - E_{-1}^*$$

فإنه يمكن التعبير عن المعادلة السابقة بالمعادلتين التاليتين:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1^*}{RT^2} + I \quad (12)$$

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}^*}{RT^2} + I \quad (13)$$

حيث I هو ثابت. وبالنسبة للعديد من التفاعلات وجد أرهينيوس أن $I = \text{zero}$ ، وهكذا تأخذ معادلة أرهينيوس الشكل التالي:

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \quad (14)$$

حيث k_r هو ثابت السرعة النوعي للتفاعل، E^* هي الطاقة الفعالة للتفاعل.

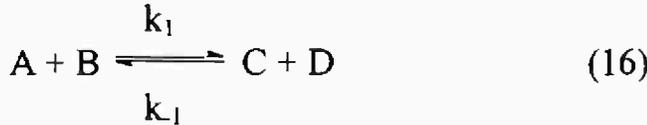
ويمكن وضع معادلة أرهينيوس السابقة في الصورة التالية:

$$k_r = A \exp(-E^*/RT) \quad (15)$$

حيث "A" هو مقدار ثابت يسمى "معامل التردد".

الطاقة الفعالة:

بالنسبة للتفاعل المتزن التالي:

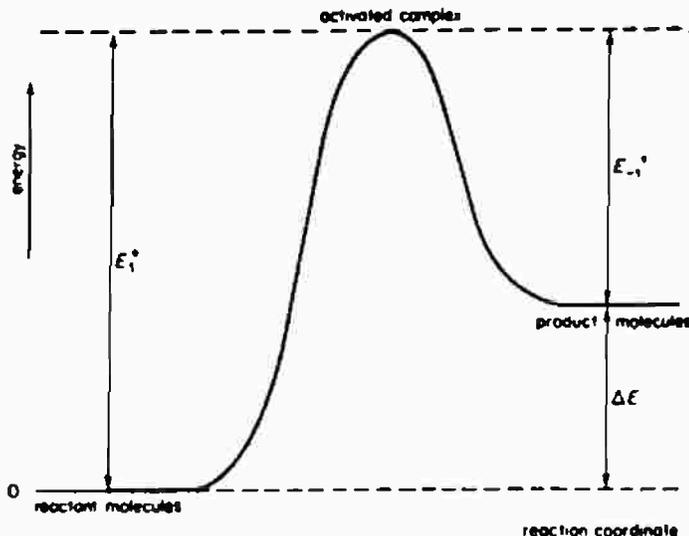


وجد أن سرعة التفاعل الأمامي تعتمد على (E_1^*) ، في حين تعتمد سرعة التفاعل الخلفي على (E_{-1}^*) . وهذا يوضح أن مسار التفاعل من $A + B$ إلى $C + D$ يتضمن تغيراً في الطاقة قدره (E_1^*) ، في حين يكون تغير الطاقة بالنسبة للتفاعل الخلفي (من $C + D$ إلى $A + B$) هو (E_{-1}^*) ، ويكون الفرق بين القيمتين هو عبارة عن ΔE .

ولاتحدث مثل هذه التغيرات في الطاقة إلا إذا أجرى التفاعل ومر بحالة وسطية تكون لها قدر من الطاقة E_1^* ، وتكون قيمتها أعلى من الحالة الابتدائية، في حين تكون E_{-1}^* أعلى من الحالة النهائية. ويتضح ذلك من الشكل (1). وتسمى الحالة الوسطية بالحالة الفعالة، ويطلق عليها أحيانا "المتراكب الوسطي". فالجزيئات A ، B لا بد أن تمتلك طاقة قدرها E_1^* قبل تكوين المتراكب الوسطي ثم النواتج $D + C$ ، وتسمى هذه الطاقة بـ "الطاقة الفعالة"، ويرمز لها بالرمز E_1^* . وهذه هي أقل طاقة يمكن للمتفاعلات A و B أن تستحوذ عليها قبل أن يسير التفاعل إلى نهايته حيث يعطى $D + C$.

ومن النظريات الحديثة، وجد أن الطاقة اللازمة للتفاعل الحراري يتم الحصول عليها من التصادمات المستمرة بين الجزيئات المتفاعلة. وليست كل الجزيئات تمتلك هذا القدر من الطاقة، ولكن جزء من المتفاعلات هو الذي يكون له القدرة على امتلاك

هذه الطاقة، وبالتالي فهو فقط الذى يكون لديه القدرة للدخول فى تفاعل كيميائى حيث تتكون مواد جديدة تعرف بالنواتج. وتسمى التصادمات التى ينتج عنها تفاعل "التصادمات الفعالة".



شكل (1): العلاقة بين طاقة الوضع وخط سير التفاعل لتفاعل ماص للحرارة.

وتعتمد سرعة التفاعل الكيميائى على عاملين، هما:

أ- تردد التصادمات بين الجزيئات المتفاعلة، ويرمز للتردد بالرمز "A".

ب- قيمة الطاقة الفعالة وهى E^* .

وفى هذه الحالة، تكتب معادلة أرهينيوس على الصورة التالية:

$$k_r = A \exp(-E^*/RT) \quad (17)$$

ويأخذ معامل التردد "A" نفس وحدات ثابت السرعة، ويمكن كتابة معادلة أرهينيوس

فى الصورة التالية:

$$\ln k_r = \ln A - E^*/RT \quad (18)$$

$$\log_{10} k_r = \log_{10} A - E^*/2.303RT \quad (19)$$

طرق تعيين الطاقة الفعالة:

يمكن تعيين الطاقة الفعالة للفاعل بإحدى الطريقتين التاليتين:

الطريقة الأولى:

وتعتمد هذه الطريقة على قياس ثابت السرعة للفاعل عند درجات الحرارة المختلفة، ثم ترسم العلاقة البيانية بين $\log_{10} k_r$ و $1/T$ ، حيث تكون علاقة خطية ونحصل على خط مستقيم، ويكون ميله $= E^*/2.303R$. وبالتالي يمكن حساب قيمة (الطاقة الفعالة) E^* .

مثال:

في تجربة التميؤ القلوي ليوديد الإيثيل عند مدى من درجات الحرارة من 20°C إلى 80°C ، تم الحصول على النتائج التالية:

$10^3 k_r (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{S}^{-1})$	0.100	0.335	1.41	3.06	8.13	21.1	50.1
$T (^\circ\text{C})$	20	30	40	50	60	70	80

أحسب الطاقة الفعالة لذلك التفاعل.

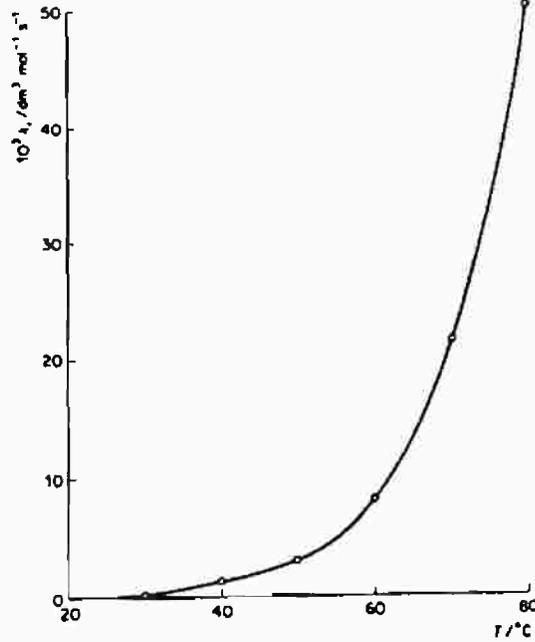
الحل:

نقوم بعمل الجدول التالي:

$\log_{10} k_r (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{S}^{-1})$	4.000	4.525	3.015	3.485	3.910	2.325	2.700
$T (^\circ\text{K})$	293	303	313	323	333	343	353
$10^3/T(^\circ\text{K})$	3.913	3.300	3.195	3.096	3.003	2.915	2.833

وبرسم العلاقة البيانية بين $\log_{10} k_r$ مع $1/T$ (كما هو موضح في الشكل 2)،

فإننا نحصل على خط مستقيم، ميله $= E^*/2.303R$ -.



شكل (2): العلاقة بين لوغاريتم ثابت السرعة ومقلوب الزمن للتميؤ القاعدي ليوديد الإيثيل.

ومن الشكل، فإن ميل الخط المستقيم = 4.7×10^3
 $\therefore 4.7 \times 10^3 = -E^*/2.303R$
 $E^* = 2.303 \times 8.314 \times 4.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
 $E^* = 90.0 \text{ KJ mol}^{-1}$

الطريقة الثانية:

تتضمن هذه الطريقة على قياس ثابتي السرعة k_1 ، k_2 للتفاعل عند درجتى

حرارة مختلفتين هما: T_1 ، T_2 ، حيث يمكن تعيين الطاقة الفعالة كما يلي:

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = E^*/RT^2 \quad (20)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة السابقة، نحصل على:

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k_r = \frac{E^*}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (21)$$

$$[\ln k_r]_{k_1}^{k_2} = -\frac{E^*}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \quad (22)$$

$$\therefore \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E^*}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (23)$$

$$\log_{10} \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (24)$$

$$\therefore \log_{10} \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \quad (25)$$

ويمكن تعيين معامل التردد "A" من الجزء المقطوع في المحور الصادي في العلاقة بين $\log_{10} k_r$ مع $1/T$. ولكن ذلك يتطلب تحديد الخط المستقيم على استقامته لمسافة كبيرة حتى $1/T = 0$ ، ولذلك يمكن الحصول على قيمة للثابت "A"، وذلك بتطبيق معادلة أرهينيوس التالية:

$$\log_{10} k_r = \log_{10} A - \frac{E^*}{2.303 R} \quad (26)$$

مثال:

في المراحل الأولية للتفاعل الغازي بين الأمونيا (النوشادر) وثاني أكسيد النيتروجين والتي تتبع تفاعلا ثنائي الرتبة كان ثابت السرعة عند 600°K هو $0.385 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، وعند درجة 716°K كان الثابت هو $16.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. أحسب الطاقة الفعالة E^* ومعامل التردد "A".

الحل:

$$\log_{10} \left(\frac{16.0}{0.385} \right) = \frac{E^*}{0.303 \times 8.314} \left(\frac{716 - 600}{716 \times 600} \right)$$

$$E^* = \frac{1.619 \times 2.303 \times 8.314 \times 716 \times 600}{116} \text{ J mol}^{-1}$$

$$E^* = 114.8 \text{ KJ mol}^{-1}$$

وباستخدام قيمة k_2 عند في $716 \text{ }^\circ\text{K}$ في المعادلة (26)، نحصل على:

$$\log_{10} (16.0) = \log_{10} A - \frac{114800}{2.303 \times 8.314 \times 716}$$

$$\therefore A = 3.8 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

المتراكب الفعال:

يعتبر المتراكب الفعال حالة وسطية في جميع التفاعلات الكيميائية. ولكي يمكن استنباط معدل سير التفاعل نظرياً، فلا بد من وضع تصور لتركيب ذلك المتراكب الفعال. وبفرض أن هناك تفاعلاً بين ذرة "A"، وجزئ ثنائي الذرة، مثل: BC، فإنه يمكن تمثيل ذلك التفاعل بالمعادلة التالية:



ولكي يحدث التفاعل، فلا بد أن تقترب الذرة "A" من الجزئ "BC"، وكما اقتربت A من BC فإنه يحدث تداخل إلكتروني وتزداد طاقة الوضع، وتستمر في الزيادة حتى نصل إلى التركيب:

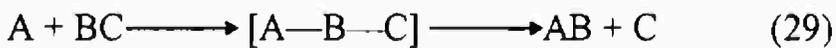


ثم بعد ذلك يوجد احتمالان، وهما إما:

(1) استمرار واستكمال التفاعل إلى الأمام (في الاتجاه الأمامي) في اتجاه تكوين النواتج، أي في اتجاه تكوين (AB + C) ... أو

(2) العودة للخلف (اتجاه التفاعل الخلفي) في اتجاه المواد المتفاعلة، أي في اتجاه تكوين (A + BC).

والمتراكب الوسط يطلق عليه اسم المتراكب الفعال لهذا التفاعل، ويتم كما يلي:



وعند انفصال الذرة "C" وتكون الجزئ "AB"، فإن طاقة الوضع تقل أيضاً. وعلى ذلك، فالحالة الفعالة تمثل أعلى طاقة وضع على مسار التفاعل.

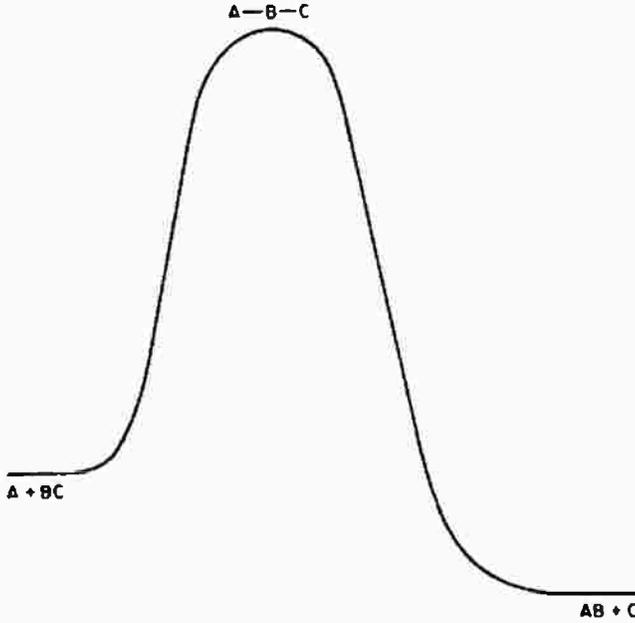
ويوضح الشكل (3) العلاقة بين طاقة الوضع وخط سير التفاعل (مسار التفاعل)

للعملية كلها.

وعند تكوين المتراكب الفعال من المتفاعلات، فإن الطاقة الفعالة للعملية الطردية تكون E_1^* . وبالمثل، تكون الطاقة الفعالة للعملية العكسية (الخلفية) هي E_{-1}^* ، والفرق بينهما يعطى بالعلاقة:

$$\Delta E = E_1^* - E_{-1}^* \quad (30)$$

وبالنسبة لهذا التفاعل، فإنه لا يوجد تغير في عدد الجزيئات يصاحب حدوث التفاعل، وبالتالي لا يوجد تغير في الضغط (يبقى الضغط ثابت) وعلى ذلك تكون ΔH هي نفسها ΔE .



شكل (3): العلاقة بين طاقة الوضع وخط سير التفاعل.

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$\Delta H = E_1^* - E_{-1}^* \quad (31)$$

وبناء على ذلك، توجد حالتان، وهما:

أ- إذا كانت $E_1^* < E_{-1}^*$ ، وتكون ΔH سالبة القيمة، ويكون التفاعل من النوع الطارد للحرارة.

ب- إذا كانت $E_1^* > E_{-1}^*$ ، وتكون ΔH موجبة القيمة، ويكون التفاعل من النوع الماص للحرارة.

أسئلة ومساائل على الباب الخامس

- (1) عرف ما يلي: طاقة التنشيط - المتراكب النشط الفعال.
- (2) وضح طريقة حساب طاقة التنشيط باستخدام معادلة أرهينيوس.
- (3) ارسم العلاقة بين طاقة الوضع وخط سير التفاعل (شكل منحنى طاقة الوضع)، وذلك لتفاعل طارد للحرارة موضحا كيفية حساب ΔH للتفاعل.
- (4) استنتج الوحدة المستخدمة في التعبير عن معامل أرهينيوس (A) وذلك لتفاعل ثنائي الرتبة.
- (5) أنكر طرق تعيين الطاقة الفعالة (طاقة التنشيط).

- (6) ثوابت السرعة عند درجات حرارة مختلفة للتحلل الحرارى لغاز الإيثان كانت كما يلي:

10^5Kr/S^{-1}	2.5	4.7	8.2	12.3	23.1	35.3	57.6	92.4	141.5
T/K	823	833	843	853	863	873	883	893	903

من هذه القيم أحسب طاقة التنشيط للتفاعل وأحسب قيمة (A) للتحلل. وضح الوحدات المستخدمة في التعبير عن الكميات المقاسة.

- (7) ثوابت السرعة للتفاعل:



عند مختلف درجات الحرارة هي كالتالى:

$\text{Kr/dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	T/k
3.11×10^{-7}	556
1.18×10^{-6}	575
3.33×10^{-5}	629
8.96×10^{-5}	647
1.92×10^{-4}	666
5.53×10^{-4}	683
1.21×10^{-3}	700

أحسب طاقة التنشيط ومعامل التردد للتفاعل.

- (8) فى تحلل ثانى أكسيد النيتروجين وجد أن ثابت السرعة للتفاعل هو $5.22 \times 10^{-5} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ عند 592 K أما عند 627 K فقد وجد أن ثابت

السرعة للتفاعل هو $17.00 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. أحسب طاقة التنشيط للتفاعل.

(9) وجد في تفاعل أحادي الرتبة أن الزمن اللازم لاستهلاك نصف التركيز الابتدائي للمتفاعل هو 5000 S عند 325 K، أما عند 335 K فقد وجد أن الزمن اللازم لاستهلاك نصف التركيز الابتدائي للمتفاعل هو 1000 S. أحسب ثابت السرعة عند درجتى الحرارة وأحسب منها طاقة التنشيط للتفاعل.

(10) فى أحد التفاعلات وجد أن ثابت السرعة عند 35°C ضعف قيمته عند 25°C . أحسب طاقة التنشيط للتفاعل.

(11) أعطيت معادلة أرهينيوس لسرعة تحلل ثنائي بيوتيل الزئبق والمعادلة لتحلل ثنائي الايثيل الزئبق وقد وجدا كما يلى:

$$k_r/\text{S}^{-1} = 10^{15.2} \exp\left(-\frac{193 \text{ KJ mol}^{-1}}{RT}\right)$$

$$k_r/\text{S}^{-1} = 10^{14.1} \exp\left(-\frac{180 \text{ KJ mol}^{-1}}{RT}\right)$$

أحسب درجة الحرارة التى يتساوى عندها ثابتى السرعة للتفاعلين.