

الباب الثامن

التفاعلات في المحاليل

المقارنة بين التفاعلات في الوسط الغازي وفي المحلول:

التفاعلات في الأوساط الغازية يمكن التعبير عنها بالاستعانة بالنظرية الحركية للغازات وتتضمن تصادمات متعددة بين الجزيئات المنفردة. وجزيئات السوائل تختلف عن تلك الخاصة بالغازات أو الأجسام الصلبة، ولذا فالنظريات المستخدمة في المحاليل تكون أكثر تعقيدا. وحيث أن معظم التفاعلات ذات الأهمية تحدث في المحاليل، فإن معرفة مثل هذه التفاعلات ولو على ضوء المبادئ الأولية تكون ذات أهمية كبرى.

والفرق الأساسي بين الوسط الغازي والسائل هو أنه في السوائل تتصادم الجزيئات المتفاعلة بصفة مستمرة مع جزيئات المذيب. وفي الأنظمة التي يكون فيها تأثير المذيب على سرعة التفاعل معدوماً أو طفيفاً، فإن كلا من السرعة والميكانيكية لهذه التفاعلات تشبه إلى حد كبير تلك التي في الأوساط الغازية النقية.

والفرق الثاني بين التفاعلات في الأوساط الغازية وتلك التي تحدث في المحاليل، أن هناك عدد كبير من التصادمات في الوسط لكل وحدة زمن. علاوة على السرعة التي تنتقل بها الطاقة. وبالتالي فإن الاتزان الحراري والاهتزازي يتحقق في زمن قصير.

وقد وجد فيتس من التجارب الافتراضية التي أجراها أن التصادمات بين الجزيئات تحدث في مجموعات عندها تكون الجزيئات قريبة جداً من بعضها البعض.

وتعمل الجزيئات المحيطة شكل قفص يحيط بالجزيئات المتصادمة، والتي تزود اصطداماتها قبل أن تترك بعضها بعضاً. وهذا التأثير والمسمى "بتأثير القفص" يحدث عند العمليات ذات الطاقة الفعالة المنخفضة، مثل: التفاعل بين شقين حريين.

أما في التفاعلات التي تمتلك طاقة فعالة منخفضة (أقل من 20 KJ/mol) فإن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تكون هي سرعة انتشار الجزيئات المتفاعلة مع بعضها البعض والناجم عنها اصطدام هذه الجزيئات مع بعضها، أو خطوة انتشار النواتج بعيداً عن بعضها البعض بعد التصادم. وهذه التفاعلات يكون المتحكم فيها هو انتشار الجزيئات، وتعتمد سرعة التفاعلات على لزوجة المذيب.

وهناك فرقاً آخر بين التفاعلات في المحاليل والتي تحدث في الأوساط الغازية بسبب تداخل المذيب كيميائياً في ميكانيكية التفاعل، وفي أحيان أخرى يعمل المذيب عمل العامل المساعد. وفي تفاعلات أخرى يستهلك المذيب في أثناء التفاعل.

نظرية الحالة الانتقالية في تفاعلات السوائل:

في التفاعلات الغازية ثنائية الجزيئية مثل



فإن سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة التالية:

$$k_r = v \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (2)$$

وحيث أن

$$v = \frac{KT}{h} \quad (3)$$

فإن العلاقة السابقة تصبح:

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (4)$$

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (5)$$

حيث ΔG^* ، ΔS^* ، ΔH^* هي الطاقة الحرة الفعالة، الانتروبي الفعالة، الانتالبي الفعالة، على الترتيب. وقد وجد أن الانتروبي الفعالة يعطى دليلاً مهماً عن تركيب الحالة الانتقالية، فالقيمة الموجبة للانتروبي الفعالة ΔS^* تدل على أن الحالة الانتقالية أقل في ترتيبها عن الجزيئات المتفاعلة المنفردة، بينما سالبة تلك القيمة تدل على الزيادة في الترتيب عندما تتحول الجزيئات المتفاعلة إلى الحالة الانتقالية. ففي السنوات الحديثة درست بعض التفاعلات في المحاليل عند ضغوط عالية وحسبت حجوماتها الفعالة. ووجد أن التغير في الحجم عند تكوين المتراكب الانتقالي يشبه إلى حد كبير التغير في الانتروبي الفعالة. وتكون التفاعلات ذات القيم السالبة لكل من سالبة ΔS^* ، ΔV^* أبطأ بينما المعتاد فيما تكون التفاعلات ذات القيم الموجبة أسرع من المعتاد. وحيث أن التغيرات في الحجم تكون حساسة جداً للتغيرات في الظروف الكهربائية للمتفاعلات، فإن التفاعلات المتشابهة في خط سيرها (ميكانيكيتها) تتشابه أيضاً في قيم ΔV^* .

التفاعلات بين الأيونات:

التفاعلات الأيونية تكون في العادة سريعة بحيث يمكن قياسها بالطرق المعتادة. وعلى سبيل المثال.



ويعتبر تعادل الأحماض القوية مع القلويات القوية تفاعلات سريعة يصل ثابت السرعة لها إلى $1.4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

العوامل المؤثرة على سرعة التفاعلات الأيونية:

لقد أوضحت التجارب العملية أن سرعة التفاعلات الأيونية تتأثر ببعض العوامل المؤثرة، ومن أهمها:

(1) طبيعة المذيب. (2) طبيعة الأيونات المتفاعلة. (3) القوى الأيونية للمحلول.

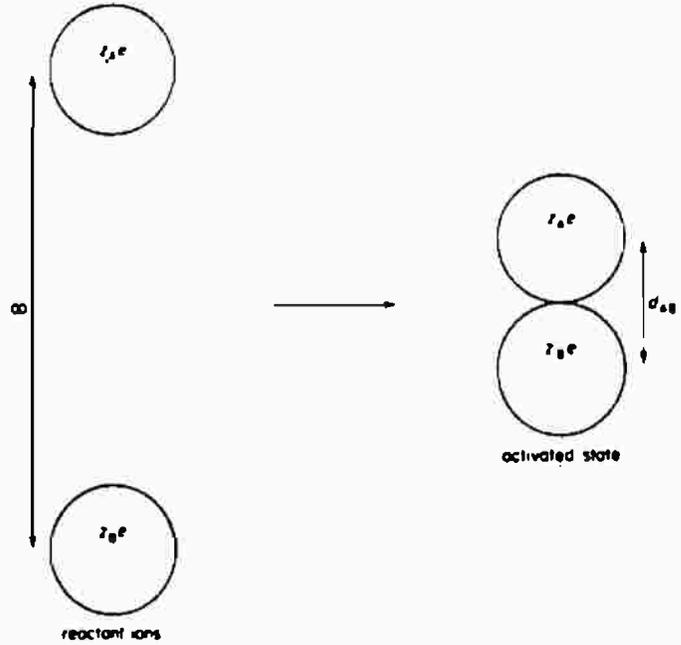
1- طبيعة المذيب:

توضح المعادلة رقم (4) أن سرعة التفاعل تعتمد على الطاقة الحرة الفعالة. وفي التفاعلات الأيونية فإن التجاذب الالكتروستاتيكي بين الأيونات يساهم مساهمة فعلية في قيم الطاقة الحرة الفعالة، حيث أن ذلك المقياس للتغير في الطاقة الحرة عند التحول من الحالة الابتدائية للمتفاعلات إلى الحالة الفعالة (الحالة الوسطية)، والمساهمة الالكتروستاتيكية في قيمة الطاقة الحرة الفعالة يعتمد على التركيب شكل (1).

وهناك طريقتان لشرح هذه العلاقات. ففي كلا الحالتين تعمل الأيونات عمل موصلات مستديرة تحمل شحنة Z_A ، Z_B وذلك في وجود المذيب ذات ثابت العزل ϵ ، وإذا كان المترابك الفعال بأخذ شكل الدائرة المزدوجة كما هو واضح الشكل رقم (1) فإن سرعة التفاعل تعطى بالمعادلة:

$$\ln K_r = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB} K T} \quad (7)$$

حيث K_0 هو ثابت السرعة في وسط يكون ثابت العزل له ذو قيمة لا نهائية، "e" شحنة الإلكترون، d_{AB} هو المسافة بين نواتي الأيونين في المترابك.



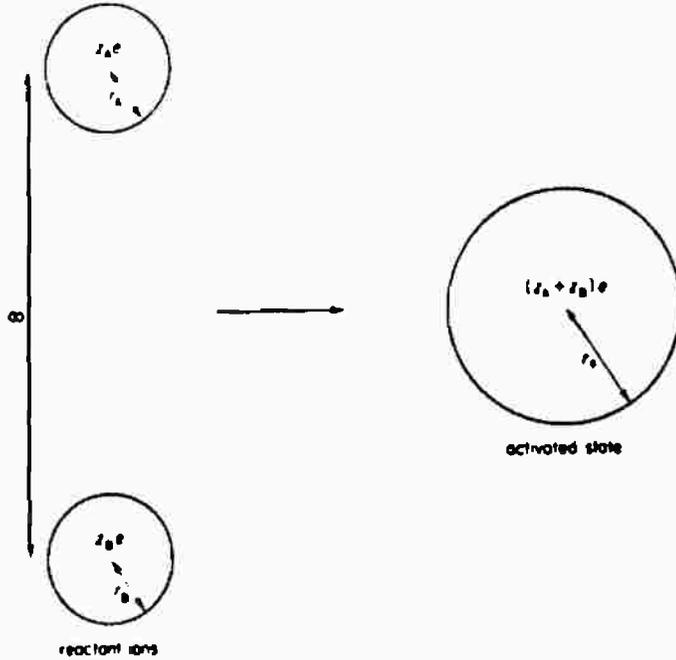
شكل (1): نموذج للمترابك الفعال ذو الدائرة المزدوجة

وبأخذ اللوغاريتمات للعلاقة السابقة:

$$\log_{10} k_r = \log_{10} k_o - \frac{Z_A Z_B e^2}{2.303 \epsilon d_{AB} kT} \quad (8)$$

ويمكن التعبير عن المترابك الفعال بنموذج آخر وهو الدائرة المنفردة شكل (2)، ويعبر عن سرعة التفاعل في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{e^2}{2\epsilon KT} \left[\frac{(Z_A + Z_B)^2}{r^\ddagger} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right] \quad (9)$$



شكل (2): نموذج الدائرة المتفردة للمترابك المعقد

وبأخذ اللوغاريتمات للعلاقة السابقة، نحصل على

$$\log_{10} k_r = \log_{10} k_0 - \frac{e^2}{4.606 \varepsilon KT} \left[\frac{(Z_A + Z_B)^2}{r^\ddagger} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right] \quad (10)$$

وهذه المعادلة يمكن أن تختصر وتؤول إلى المعادلة رقم (8) وذلك عندما يتساوى:

$$r_A = r_B = r^\ddagger$$

وبرسم العلاقة بين $\log_{10} k_r$ و $1/E$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوى:

$$Z_A Z_B e^2 / 2.303 d_{AB} KT$$

2- طبيعة الأيونات:

طبيعة المترابك الفعال - إذا كان معبرا عنه بنموذج الدائرة المزدوجة - يعتمد

على شحنة الأيونات المتفاعلة. وإذا أخذنا في الاعتبار التفاعل بين أيونين يحملان شحنة

سالبة فإن المتراكب الفعال يحمل شحنتين، وجزيئات المذيب القريبة من ذلك المتراكب تكون معرضة لقوى الكتروستاتيكية كبيرة. وبالتالي فإن جزيئات المذيب تكون مقيدة الحركة في المنطقة القريبة من المتراكب ويحدث نقص في قيمة الانتروبي. وهذه الظاهرة تسمى "التقييد الإلكتروني" وينتج عنها قيمة سالبة في الانتروبي الفعال. وتحدث نفس الظاهرة في حالة ما إذا كانت الأيونات تحمل شحنة موجبة.

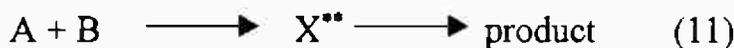
أما في حالة التفاعلات التي تشتمل على أيونين متضادى الشحنة (أحدهما يحمل شحنة موجبة والآخر يحمل شحنة سالبة)، فإن ظاهرة التقييد الإلكتروني يقل تأثيرها في هذه الحالة، وينتج عن ذلك قيم موجبة للانتروبي الفعال.

وحيث أن معامل التردد في معادلة أرهينيوس يتناسب مع: $\exp(\Delta S^*/R)$ ، كما هو موضح في المعادلة (5) فإن هذه النظرية تؤكد أنه في التفاعلات التي تحدث بين أيونات متشابهة الشحنة تكون قيمة معامل التردد أقل من المعتاد، في حين أنه بالنسبة للتفاعلات التي تشتمل على أيونات مختلفة الشحنة فإن معامل التردد يكون أكبر من المعتاد.

3- القوى الأيونية للمحلول:

وجد كل من يرونستد وبيرم وآخرين أن سرعة التفاعل الأيوني تعتمد على القوى الأيونية للمحلول، وحيث أن القوى الأيونية للمحلول يمكن أن تتغير بإضافة ملح خامل. وتسمى هذه الظاهرة بالتأثير الابتدائي للملح. ويمكن اشتقاق الأثر النظري للقوى الأيونية على ثابت سرعة التفاعل كما يلي:

نفرض أن تفاعلا يتم على الصورة التالية:



فإنه يمكن التعبير عن ثابت الاتزان للتفاعل بالفاعلية. وفعالية المحلول "a"

تعطى بالعلاقة:

$$a = \gamma C$$

حيث C هو التركيز، γ معامل الفعالية.

وتعطى قيمة K بالعلاقة التالية:

$$K = \frac{a_{X^{**}}}{a_A a_B} = \frac{[X^{**}]}{[A][B]} \frac{\gamma_{X^{**}}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (12)$$

$$[X^{**}] = K[A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^{**}}} \quad (13)$$

وقد وجد أن سرعة التفاعل السابق تعتمد فقط على تركيز المتراكب الفعال،
وعليه يعطى قيمة سرعة التفاعل v .

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k^- [X^{**}] \quad (14)$$

وبالتعويض فى المعادلة (14) من المعادلة (13) نحصل على

$$v = k^- K [A] [B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^{**}}} \quad (15)$$

وترتبط سرعة التفاعل v بثابت السرعة K_r بالعلاقة التالية:

$$v = k_r [A] [B] \quad (16)$$

ومن المعادلتين (15)، (16) نحصل على:

$$k_r = k^- K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^{**}}} \quad (17)$$

وحيث أن:

$$k_o = k^- K$$

فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

$$k_r = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^{**}}} \quad (18)$$

حيث K_o هي ثابت السرعة للتفاعل عند تخفيف ما لا نهاية (قوى أيونية = zero) (z_ero)
وبأخذ اللوغاريتمات للمعادلة السابقة نصل إلى العلاقة التالية:

$$\log_{10} K_r = \log K_o + \log_{10} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^{**}}} \quad (19)$$

ومن علاقة ديبيى هيكل المحدودة يرتبط معامل الفعالية للأيون (i) ذو الشحنة Z_i
بالقوى الأيونية I بالعلاقة التالية:

$$\log_{10} \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I} \quad (20)$$

حيث A ثابت ديبيى هيكل وتعطى القيمة I بالمعادلة، فإن:

$$I = \sum \frac{1}{2} C_i Z_i^2 \quad (21)$$

حيث C_i هو تركيز الأيون i .

وحيث أن الشحنة على المتراكب هي عبارة عن مجموع الشحنتين على الأيونين المتفاعلين، فإن:

$$\therefore \log_{10} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_X^{**}} = +2A Z_A Z_B \sqrt{I} \quad (22)$$

وبالتعويض في المعادلة رقم (19) عن المعادلة رقم (22) نحصل على العلاقة:

$$\log_{10} k_r = \log_{10} k_0 + 2AZ_A Z_B \sqrt{I} \quad (23)$$

وتسمى هذه العلاقة بمعادلة برونستيد-بييرام، ومنها يتضح أن العلاقة $\log_{10} k_r$ مع \sqrt{I} علاقة خطية. وميل الخط فيها يساوى $2AZ_A Z_B$ ، والجزء المقطوع من المنحنى مع المحور الرأسى يساوى $\log_{10} K_0$.

وللمحلول المائى عند 25°C فإن ثابت ديبي-هيكل "A" يساوى

$$.0.51 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

مثال:

فى تفاعل ثنائى الرتبة بين أيونات البروموأسيتات والثيوكبريتات (للبيوتاسيوم):



حيث يتساوى التركيز الابتدائى للمتفاعلين ويكون ثابت السرعة عند عدد من التركيزات

الابتدائية كما يلى:

Rate constant ($K_r/\text{dm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0.298	0.309	0.324	0.343	0.366
Initial conc./mole $\text{dm}^{-3} \times 10^{-3}$	0.5	0.7	1.0	1.4	2.0

أحسب ثابت السرعة عندما يكون معامل الفعالية = 1 مع العلم بأن ثابت ديبي-هيكل

$$\text{يساوى } .0.51 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

الحل:

القوى الأيونية للمخلوط المتفاعل يعطى بالقيمة I وهى

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

بمعنى أن

$$I = \frac{1}{2} \left[C_{k^+} X_1^2 + C_{BrAc^-} X_1^2 + 2C_{k^+} X_1^2 + C_{S_2O_3^{--}} X_2^2 \right]$$

حيث C هو التركيز، Z هي الشحنة على كل أيون في الخليط.

وبعمل الجدول التالي:

$\log_{10} K_r / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	-0.526	-0.510	-0.490	-0.465	-0.437
$I / \text{mole dm}^{-3}$	0.0020	0.0028	0.0040	0.0056	0.0080
$\sqrt{I} / \text{mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2}$	0.0447	0.0529	0.0633	0.0748	0.0894

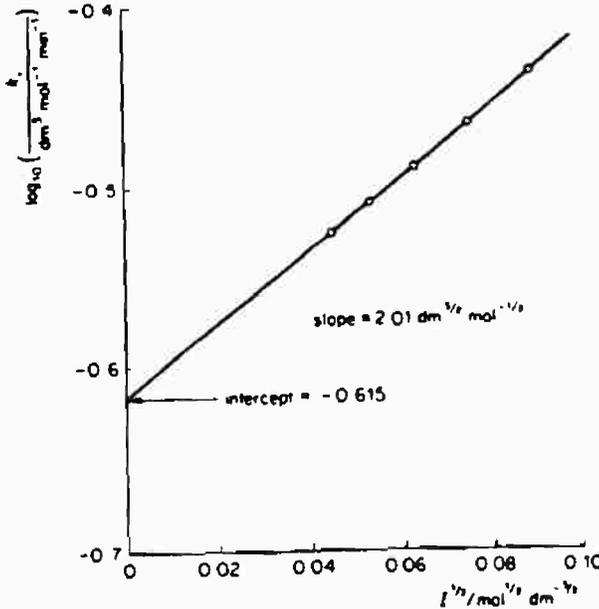
وبرسم العلاقة بين $\log_{10} K_r$ ، \sqrt{I} (شكل (3))، فإننا نحصل على خط مستقيم ميله 4 يساوى $2.01 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$. وهذا الميل يساوى القيمة $2AZ_A Z_B$.

والجزء المقطوع من المحور الرأسى (Intercept) فإنه يساوى:

$$\text{Intercept} = \log_{10} k_0 = -0.615$$

ومنه يمكن حساب قيمة k_0 من مقلوب لوغاريتم (-0.615) حيث أن

$$k_0 = 0.243 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$



شكل (3): العلاقة بين $\log_{10} k_r$ مع \sqrt{I} لتفاعل البرومواسينات والثيوكيرينات.

تأثير الضغط على سرعة التفاعلات:

عند دراسة تأثير عامل الضغط على سرعة التفاعلات الكيميائية، فإنه يمكن إجراء ذلك عن طريق قياس الحجم الفعالة للمتفاعلات.
من معادلة فان ت هوف نحصل على:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (24)$$

وحيث أن الحجم والطاقة الحرة يرتبطان طبقاً للعلاقة:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (25)$$

أو أن

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = -RT \left(\frac{d \ln K}{d P} \right)_T \quad (26)$$

ومنها، نحصل على:

$$\therefore \left(\frac{d \ln K}{d P} \right)_T = \frac{-\Delta V}{RT} \quad (27)$$

وحيث أن:

$$\Delta V = V_{(\text{activated state})} - V_{(\text{reactant})} \quad (28)$$

فإن:

$$\left(\frac{d \ln K^{**}}{d P} \right)_T = \frac{-\Delta V^{**}}{RT} \quad (29)$$

وحيث أن:

$$k_r = (kT/h)K^{**} \quad (30)$$

$$k_r \propto K^{**}$$

وبالتالي، يكون التغير في ثابت السرعة مع الضغط يعطى بالعلاقة:

$$\left(\frac{d \ln k_r}{d P} \right)_T = \frac{-\Delta V^{**}}{RT}$$

ومن العلاقة السابقة يتضح أنه إذا زادت سرعة التفاعل بزيادة الضغط، فإن حجم المتراكب الفعال يكون أقل من حجم المتفاعلات. أي أن ΔV^{**} تكون لها قيمة سالبة. والعكس صحيح، بمعنى أن سرعة التفاعل تقل بزيادة الضغط. وهذا يعطى قيمة موجبة للفرق ΔV^{**} .

والحجوم الفعالة يمكن تعيينها من قياسات سرعة التفاعل عند الضغوط المختلفة عند درجة حرارة ثابتة. وبتكامل المعادلة رقم (31) نحصل على:

$$\ln k_r = -\frac{\Delta V^{**}}{RT} P + \text{constant}$$

وعندما تكون $P = \text{zero}$ فإن $\text{const} = \ln k_0$ وتصبح المعادلة السابقة:

$$\therefore \ln k_r = \ln k_0 - \frac{\Delta V^{**}}{RT} P$$

وبأخذ اللوغاريتمات للمعادلة السابقة، فإن:

$$\log_{10} k_r = \log_{10} k_0 - \frac{\Delta V^{**}}{2.303 RT} P$$

وبرسم العلاقة بين $\log_{10} K_r$ والضغط P ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوى $\Delta V/2.303 RT$ ، ومنها يمكن حساب قيمة ΔV .

مثال:

عند دراسة التميؤ القلوى لخلات الميثيل عند 25°C ، تم الحصول على النتائج

	0.1	27.6	55.2	82.7
Pressure/ MN m^{-2}				
Rate constant $k_r/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.146	0.163	0.181	0.203

أحسب الحجم الفعال.

الحل:

يتم عمل الجدول التالي من القيم المعطاة:

$\log_{10} k_r/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1.164	1.212	1.258	1.308
$P/\text{MN m}^{-2}$	0.1	27.6	55.2	82.7

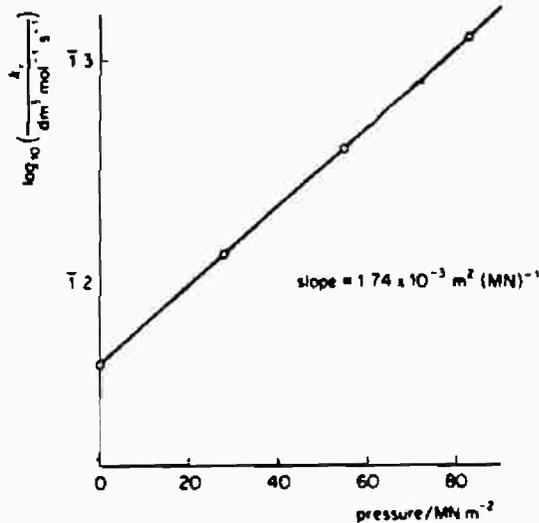
وبرسم العلاقة بين $\log_{10} k_r$ مع الضغط "p"، كما هو موضح في شكل (4) نحصل على خط مستقيم، ميله هو:

$$\text{Slope} = -\frac{\Delta V^{**}}{2.303 RT} = 1.74 \times 10^{-3} \text{ m}^2 (\text{MN})^{-1}$$

ومنها يمكن حساب الحجم الفعال:

$$\Delta V = -1.74 \times 10^{-3} \times 10^{-6} \times 2.303 \times 8.314 \times 298 \text{ m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta V = -9.93 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = -9.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$



شكل (4) تغير ثابت سرعة التفاعل (التميو القاعدي لخلات الميثيل) مع الضغط.

أسئلة ومسائل على الباب الثامن

(1) فى تفاعل بين أيونات اليوديد والبيرسلفات كما يلى:



باستخدام تركيز ابتدائى للبيوتاسيوم سلفات قدره $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ أمكن الحصول على قيم ثابت السرعة K_r عند تركيزات مختلفة من يوديد البيوتاسيوم.

$10^3[\text{KI}]/\text{mol dm}^{-3}$	1.6	2.0	3.2	4.0	6.0	8.0	10.00
$10k_r/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	1.03	1.05	1.12	1.16	1.18	1.26	1.32

أحسب قيمة $Z_A Z_B$ لهذا التفاعل ثم احسب ثابت السرعة عندما تكون قيم معاملات التنشيط هي الوحدة.

(2) وجد أن ثابت السرعة عند 15°C هو $1.52 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$ للتفاعل التالى:



قيست أثناء التجربة وذلك عندما كان التركيز الابتدائى لأيون $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (والموجود فى صورة البروميد) هو $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ وتركيز OH^- (الموجودة فى صورة هيدروكسيد الصوديوم) كان $7.05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. أحسب: (أ) ثابت السرعة عند قوى أيونية = صفر، (ب) ثابت السرعة عندما يكون تركيز كلوريد الصوديوم هو $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

(3) النتائج التالية خاصة بالتميو أحادى الرتبة لـ ٢-كلور-٢-ميثيل-بيوت-٣-ين فى محلول مائى للكحول الايثيلى عند 25°C .



Rate constant $\times 10^6/\text{S}^{-1}$	0.23	0.38	0.74	1.27	2.04
Pressure/ MNm^{-2}	0	107	213	317	421

أحسب حجم التنشيط.