

الباب الأول

كيناتيكية التفاعلات في المحاليل

Kinetic of Reactions in Solution

التفاعلات في الحالة السائلة غير معلومة كما هي في حالات الغازات أو المواد الصلبة، حيث يتم التفاعل في الغازات بين جزيئات فردية، توجد الجزيئات في صورة عشوائية، وقد تمت معالجتها بالنظرية الحركية حيث تناولت الهيئة العشوائية. وبالنسبة للمواد الصلبة والتي تأخذ تركيبات منتظمة، قد عولجت بصورة مرضية. وعلى الجانب الآخر، فالمحاليل أو الحالة السائلة لا تأخذ عشوائية كاملة أو أشكال منتظمة أو تامة الشكل، وبناءً عليه فإن المعالجة النظرية لها معقدة للغاية، لهذا فمن الضروري عند إجراء التفاعلات في المحاليل أن تكون في أضيق الحدود، كما يجب أخذ أشكال تجريبية كثيرة عما هي في حالة تفاعلات الغازات، أو تفاعل يحدث في الصلب، أو على سطح الصلب، أو على النقيض من كل هذا، كما يجب اتخاذ معلومات للتعرف على التفاعل في المحاليل، وخصوصاً لعدة أنواع مختلفة من التفاعلات.

أنواع التفاعلات في المحاليل: توجد عدة تفاعلات من حيث دور المذيب الذي يكون له دور ثانوي نسبياً، ويظهر كأنه مجرد حشو فراغ، كما أن تأثيره قليل على معدل التفاعل، مثل هذه التفاعلات لا تتأثر بتغير المذيب، وتحدث في الوسط الغازي مثلما تحدث بنفس المعدل في المحلول. مثال: التكسير الحراري لخامس أكسيد النتروجين، بعض هذه البيانات للمركب أعطيت في جدول واحد (1). وكما هو واضح من الجدول أن ثابت المعدل، معامل التردد وطاقة التنشيط متقاربة في كثير من المذيبات. وبأخذ حمض النتريك كوسط (محلول)، لوحظ أن ثابت المعدل الذي قيمته $(0.147 \times 10^{-5} \text{ at } 25^\circ\text{C})$ قيمة طاقة تنشيطية عالية $(25.3 \text{ K cal per mole})$ ، مما يدل على أن المذيب له دور مؤثر على التفاعل.

جدول (١) تكسير خامس أكسيد النتروجين في أوساط مختلفة من المذيبات

Solvent	$K \times 10^5 (25^\circ \text{C})(\text{sec}^{-1})$	$\text{Log}_{10}A(A \text{ in } \text{sec}^{-1})$	$E (\text{kcal mole}^{-1})$
(Gas phase)	3.38	13.6	24.7
Carbon tetrachloride	4.69	13.6	24.2
Chloroform	3.72	13.6	24.5
Ethylene dichloride	4.79	13.6	24.4
Ethylidene dichloride	6.56	14.2	24.9
Pentachloroethane	4.30	14.0	25.0
Nitromethane	3.13	13.5	24.5
Bromine	4.27	13.3	24.0

وكما هو واضح من أن المذيبات ليست لها تأثير على معدل التفاعل أو على معامل التردد. ولربما لا تدخل في طاقة التنشيط، وليس لها تأثير على جزيئات التفاعل أو على المتراكب النشط (activation complex). وتظهر قضية مهمة في مثل هذه الحالات: عملية التردد لصدمات بين جزيئات المواد المتفاعلة (المذاب)، بالمقارنة بالتردد الموجود في حالة الغازات، وقد عولجت هذه الحالة نظريا من منطوق النظرية، أو منظور النظرية الحركية للصدمات، أو من النظرية المطلقة للمعدل؛ حيث تناول العالم راينو ويتش (Rabinowitch) النظرية، وقد وضع تصوره بناءً على دراسة نظرية أُقيمت في (١٩٣٠) بواسطة ديباي ومنك Deby and Menke لتركيب سائل الزئبق. والزئبق كما هو معلوم بأنه سائل بسيط، الجزيئات ما هي إلا ذرات، وتوزع هذه الذرات في السائل بانتظام وبشكل محدد. وقد حسب راينو ويتش عملية تردد الضربات بين كل زوج من ذرات الزئبق، ثم قارن هذا التردد مع التردد الحادث في الأوساط الغازية، وقد تبين من ملاحظاته أن عملية التردد في السائل أكبر بكثير منه في الحالة الغازية؛ ربما بمرّة أو مرتين.

وقد طبقت نظرية معدل التفاعل المطلق لهذه المشكلة بواسطة إيفان بولاني وبيل M.G.Evans, Polanyi. M and R.P.Bell. بما أنه ليس من الممكن تسجيل هذا بشكل مرضي عن الدالة التجزيئية للجزيئات في السطح السائل، وذلك يعود للطبيعة المعقدة مثل الانتقالية، الدورانية، الحركة الاهتزازية فمن المناسب أن نُطبّق معدل التفاعل المطلق من منطوق عشوائية (الإنثروبي) التنشيط Entropies of activation بالأحرى من دوال التجزئة (Partition functions) كما اتخذ بيل في معالجته قيم تجريبية للعشوائية (الإنثروبي) للجزيئات غير القطبية في المحاليل، ومنها أمن حساب عشوائية التنشيط

للتفاعلات هذه الجزئيات، وبمطابقة نظرية الضربات، حيث جاء في الاستنتاج أن شق التردد للتفاعل في المحاليل قد وجد أكثر مرة أو مرتين عنه في الغاز، كما أن طاقة التنشيط بناء على هذا الافتراض في المحلول مثلما في الغاز، وفي كلتا النظريتين - وهما نظرية الضربات والنظرية المطلقة للمعدل - وجد أن معدل التفاعل في المحاليل أكبر منها في الحالة الغازية بمرّة أو مرتين.

مشكلة أخرى - إلى حد ما - مهمة؛ وهي عملية توزيع الضربات مع الزمن مع معدل سريان التفاعل في المحلول، هذه المشكلة أيضاً درست بواسطة راينويتش، وود (wood)، وظف كل منهما محاولة للسماح للجسم الكروي لعملية اللف، كما أمكن حساب عدد الضربات بين زوج الأجسام الكروية من الطرق الكهربية الميكانيكية التي تؤدي إلى الرج للجزئيات لتدور حول نفسها في حالة كروية.

السلوك في الوسط الغازي يمكن تمثيل هذا السلوك بناءً على وجود أجسام كروية قليلة، بينما في وسط السائل يمكن تمثيله بواسطة وجود الأجسام على هيئة حزم، والنتائج من تردد عملية الضربات بين كل زوج من الأجسام الكروية لا يعتمد على عدد الأجسام الموجودة، ولقد وجد في الحقيقة أن الضربات تحدث في مجموعات عندما تكون الأجسام الكروية تقريبا قريبة من بعضها على هيئة حزم، ولكن ليس فقط عند وجود أجسام كروية قليلة، السبب في هذا بعد حدوث الضربات الابتدائية، في حالة الحزم الكروية المتلاصقة (في شكل ما يشبه بالحالة الشبكية والتي منها تقيد الأجسام الكروية المتضاربة مع بعضها) التي تؤدي إلى عدد من الصدمات قبل حدوث عملية فصل هذه الأجسام الكروية والتي بناءً عليها يتم الوصول إلى الحالة النهائية لحالات التفاعل، هذا الهدف من عملية الضربات التي تحدث في مجموعات لا تعمل أي فرق للتفاعلات العادية، بسبب طاقة التنشيط، إذ ربما يحدث التفاعل عند أي صدمة خلال المجموعة، وفي حالة التفاعلات التي لا يكون بها طاقة تنشيط (كما في ارتباط الشقوق الحرة)، والفرض من حدوث الصدمات في مجموعات تؤدي إلى فرق في معامل التردد، حيث التفاعل مقيد لحدوثه عند أول صدمة لأي مجموعة، ومع هذه النتيجة والغرض المتبقي من الصدمات ربما لا يسهم في معدل التفاعل، ومثل هذه التفاعلات نجد معامل التردد مرتبط مع مقلوب متوسط الزمن المنقضي بين كل صدمتين متتاليتين لكل مجموعة.

هذه الشبكية المؤثرة، تعرف أيضًا بتأثير فرانك-رابينويتش. (Franck-Robinowitch effect)، والتي لها أهمية أخرى متتالية؛ ففي حالة التفاعلات الضوئية في المحاليل، مثال، ربما زوج من الشقوق الحرة الناتجة مبدئياً وربما مطلوب كل منهما لعمل شبكية بواسطة إحاطة جزيئات بالمذيب، والتي تؤدي إلى إعادة ارتباط قبل أن ينفصل كل منهما عن الآخر. هذه الظاهرة تعرف بالاتحاد الأولى (الابتدائي) Primary recombination، والتي تعاكس إعادة التكوين الثانوي Secondary recombination، الذي يحدث بعد انفصال الشقوق الحرة كل واحد عن الآخر.

ومن التفسيرات السابقة التي يمكن تطبيقها أو إتاحتها للتفاعلات في المحاليل الميثالية بحيث لا يكون لها تأثير على سلوك كيناتيكية التفاعل. كما يوجد عدد من التفاعلات لا تحدث مطلقاً في الأوساط الغازية، مثال ذلك عملية تكوين ملح رباعي الأمونيوم من يوديد الإيثيل وثلاثي إيثيل أمين. هذا التفاعل يلاحظ وجود المذيب المطلوب وله أهمية في عميلة ثبات المتراكب النشط. وصفات هذا المتراكب تشبه إلى حد ما الناتج، ووجود المذيب المتأين لتحسين التفاعل. بعض النتائج لهذا التفاعل السابق ذكره في بعض المذبيات مدونة في جدول (٢). والذي يبين الفرق الشاسع أو الاختلاف الواضح في سلوك التفاعل باختلاف الوسط المذيب من مذيب قطبي ومذيب غير قطبي مثل النتروبنزين أو الهكسان والطولوين على الترتيب، كما وجد أن معامل التردد في كل المذبيات وجد أنه يتراوح بين (10^4 to 10^5 Lit mol⁻¹ sec⁻¹) ويكون صغيراً جداً عما هو متوقع من حساب نظرية وجد أنه يكون صغيراً يتراوح بين (10 to 10 Lit mol⁻¹ sec⁻¹) الصدمات البسيطة والذي وجد (10^{-11} lit. mol⁻¹ sec⁻¹) هذا الاختلاف بين الحسابين في قيمة معامل التردد يمكن تفسيره بناءً على تأثير التركيب، كما يوجد درجة حرارية دورانية قليلة في الوسط المائي؛ ولهذا نجد أن نقصاً كبيراً في عشوائية الدوران (rotational entropy) عند تكوين المتراكب النشط وهذه القيمة القليلة من التردد يمكن تفسيرها بناءً على نوع المذيب المؤثر، وطبيعة المذيب سوف يتم شرحها فيما بعد.

جدول (٢)

تفاعل بين كل من يوديد الايثايل امين

Solvent	$k \times 10^5$ (100° C) (litre mole ⁻¹ sec ⁻¹)	Log ₁₀ A (A in litre mol ⁻¹ sec ⁻¹)	E (kcal mole ⁻¹)
Hexane	0.5	4.0	16.0
Toluene	25.3	4.0	13.0
Benzene	39.8	3.3	11.4
Bromobenzene	166.0	4.6	12.5
Acetone	265.0	4.4	11.9
Benzonitrile	1125.0	5.0	11.9
Nitrobenzene	1383.0	4.9	11.9

عامل آخر مهم يمكن تصوره في هذا التفاعل، كما في تفاعلات أخرى عديدة، حيث يكون المذيب له دور مهم ومؤثر، مثلا القوة الكهربائية الساكنة بين المذيب والمذاب في بعض التفاعلات، توجد هذه القوة بين الأيونات، وهذه القوة تأثيرها ثابت ودائم على السلوك الكيناتيكي، والتي يمكن تناولها بناءً على هذه القوة الكهربائية الساكنة فقط (electrostatic forces) في بعض التفاعلات القطبية أو التفاعلات التي يكون فيها المتراكب النشط المتكون قطبياً، هذا العامل الأول وهو (القوة الكهربائية الساكنة) مهمة جداً ويجب اعتبارها، وأيضا معاملات أخرى ذات قيمة في التفاعلات. ومثل هذه التفاعلات التي تؤخذ فيها القوة الكهربائية الساكنة كعامل مؤثر سوف نتناولها فيما بعد.

* * *

التفاعلات بين الأيونات Reactions Between Ions

أولاً: يجب تناول مناقشة تفاعلات الأيونات، وذلك للبساطة النسبية في المعالجة النظرية لمثل هذه التفاعلات، وأحد هذه المؤثرات والتي يجب معرفتها بشيء من التفصيل وهي القوى الكهروإستاتيكية بين الأيونات، كما أن هذه المعالجة النظرية والتي ليست مطبقة على التفاعلات البسيطة للأيونات المعاد اتحادها مرة أخرى، وأيضاً على المركبات التساهمية عند كسر الرابطة لها، وأيضاً عند تكوينها.

وأحد هذه النتائج الملفتة للنظر التي تناولت بالنسبة للتفاعلات بين الأيونات معامل التردد الذي يعتمد على الشحنات الأيونية، وبعض من هذه النتائج دونت في الجدول (٣)، فلقد وجد بالنسبة للتفاعلات بين الأيونات المعاكسة الإشارة أن قيمة معامل التردد أعلى بكثير من التفاعل الطبيعي، وبالنسبة للأيونات التي لها نفس الشحنة فمعامل التردد له قيمة صغيرة؛ وهذا يعني أهمية تأثير تجاذب وتنافر الكهربية الساكنة، على نظرية الصدمات، ولو أن الأيونات المتفاعلة غير متماثلة الشحنة يلاحظ زيادة في تردد الصدمات بواسطة قوى التجاذب؛ وهذا يعني بالعكس في الأيونات ذات الشحنة الواحدة الإشارة. كما أن عديد من العلماء منهم اسكاتشارد Scatchard ومولين - هوجس (Moelwyn-Hughes) اتخذوا نظرية الصدمات المطورة لتواكب الكهربية الساكنة للتفاعل، وربما تستخدم نظرية معدل المطلق (absolute-rate theory)، حيث الإجراء الذي يستخدم هنا أولاً، هو اعتبار مشكلة تأثير المذيب على المعدل وعلى معامل التردد للتفاعل في المحاليل. وبعض من العلماء قد اتخذوا تأثير القوة الأيونية على معدل التفاعل وهم ديباي - هيكل (Debye-Hukel).

جدول (٣)

معامل التردد بالترمول⁻¹ ثانية⁻¹

Reactants	Experimental A	Values $\Delta S \neq$	Estimated A	Values $\Delta S \neq$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++} + \text{CNS}^-$	$\approx 10^{19}$	≈ 30	10^{19}	30
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{OH}^-$	5×10^{17}	22	10^{17}	20
$\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^-$	1×10^{14}	6	10^{13}	0
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^-$	6×10^{10}	-12	10^{11}	-10
$\text{ClO}^- + \text{ClO}_2^-$	9×10^8	-20	10^{11}	-10
$\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^-$	1×10^9	-17	10^9	-20
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}^{++} + \text{Hg}^{++}$	1×10^8	-24	10^5	-40
$\text{S}_2\text{O}_4 + \text{S}_2\text{O}_4^-$	2×10^4	-41	10^5	-40
$\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{SO}_3^-$	2×10^6	-30	10^5	-40

تأثير المذيب

Influence of Solvent

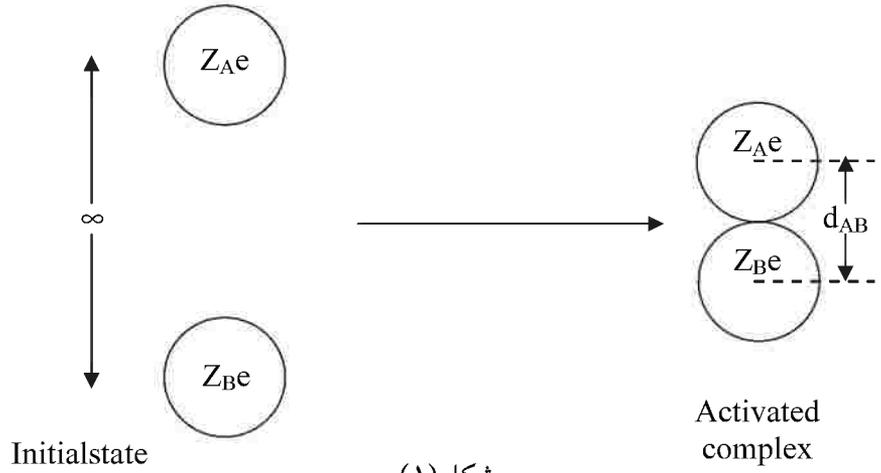
سوف يُختار إجراء لاستنتاج التغير في الطاقة الحرة بدءاً من الحالة الابتدائية للتفاعل إلى تكوين المتراكب النشط، فطبقاً لنظرية المعدل المطلق نجد أن ثابت المعدل يتعلق بالطاقة الحرة للتنشيط بهذه العلاقة :

$$k_r = \frac{KT}{h} e^{\Delta G^{\ddagger}/RT} \quad - 1$$

حيث k_r - ثابت المعدل ، k - ثابت بولتزمان، h - ثابت بلانك ، G^{\ddagger} - الطاقة الحرة للتنشيط، R - الثابت العام للغازات ، T - درجة الحرارة المطلقة . التفاعل الكهروإستاتيكي له دور مهم للمساهمة في الطاقة الحرة للتنشيط في حالة التفاعل بين الأيونات، كما أن العديد من المعالجات النظرية المختلفة ممكنة للتفاعلات الكهروإستاتيكية وأبسط هذه الأنواع سوف نتناولها هنا، وهي أن الأيونات المشحونة تعد كروية الشكل ذات تأثير حث ، والمذيب له ثابت عزل (ϵ) dielectric constant ، بعض التحسينات لهذه النظريات تؤثر في عدة طرق ، وذلك بواسطة الأخذ في عملية تغير ثابت العزل مع تغير القوة الأيونية، ولسوء الحظ أن هذه المعالجة فيما بعد معقدة ولا تعطي استنتاج واضح وصريح.

وتؤكد الطريقة الموضوعية بأن الزيادة في الطاقة الحرة بدءاً من الحالة الابتدائية للتفاعل إلى الحالة النشطة تكون مختلفة مع نظرية الصدمات المقربة، وطبقاً للثاني وهو بالنسبة لتردد الصدمات ما هو إلا أحد نواتج تفاعل الكهربية الساكنة وطريقة المعدل المطلق مرنة عن نظرية الصدمات في هذه الحالة، وعليه فإن تركيب المتراكب النشط يمكن أن يصاغ بعدة طرق، بالأخذ في الاعتبار إعطاء تفصيل عمليات الحدوث، ففي العمليات البسيطة، حيث جزيئات التفاعل تقترب مع بعضها وتظل مستقلة في الحالة النشطة، عندها تكون النظريتان متكافئتان.

أبسط المواضع التي يكون فيها تواجد وهو حدوث تفاعل بين أيونين في المحلول كما في الشكل (١). حيث يلاحظ أن الجزيئات المتفاعلة موجودة على هيئة كروية ذات تأثير حيث أنصاف الأقطار (r_A) ، (r_B) والشحنات (Z_{AE}) ، (Z_{BE}) حيث $-e$ الشحنة الإلكترونية (شحنة الإلكترون)، Z_A ، Z_B . تبين العدد الكلي (الموجب أو السالب) على



شكل (١)

شكل توضيحي لتفاعل بين أيونين لهما شحنة Z_{AE} ، Z_{BE} في وسط له ثابت عزل ϵ .

وهذا ما يعرف بنموذج (double-sphere)

الأيون. مبدئياً الأيونات على مسافات يمكن أن تكون نهائية واحد عن الآخر، وعند الحالة النشطة (بمعنى أيضاً لا يوجد شحنة مؤثرة بينهما) وعند مسافة مقدارها d_{AB} وهي تمثل مجموع أنصاف الأقطار بمقدار (X) فإن القوة المؤثرة بينهما تكون متساوية.

$$F = \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon X^2} \quad - 2$$

حيث (X) - المسافة ، ϵ - ثابت العزل. والشغل الذي يجب بذله ليتحرك واحد إلى الآخر بمسافة قدرها dX هي:

$$dw = - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon X^2} dX \quad -3$$

الإشارة السالبة تبين أن المسافة بالتناقص لتبين أن هذه العملية هي إحضار الأيون بقرب من الأيون الآخر ونقل المسافة بالمقدار dX. إذ الشغل الذي بذل بتحريك الأيون من مسافة ابتدائية (نهائية) إلى مسافة مقدارها d_{AB} هي:

$$w = - \int_{\infty}^{d_{AB}} AB \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon X^2} dX = - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon} \int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{dX}{X^2} \quad -4$$

$$= \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB}} \quad -5$$

فلو أن الإشارة على الأيونات واحدة، فإن الشغل المبذول يصبح موجباً، والعكس مع اختلاف الإشارة، هذا الشغل المبذول مساوياً بإسهام الكهربائية الساكنة للتغير في الطاقة الحرة الداخلة في عملية تحريك الأيون تجاه الأيون آخر.

بالإضافة إلى الكهربائية الساكنة المساعدة لا يوجد حث كهربي ساكن للمقدار $\Delta G^{\neq}_{n.e.s}$. ويمكن كتابة الطاقة الحرة للتنشيط لكل جزئ على هذه الصورة.

n.e.s = non-electrostatic

$$\frac{\Delta G^{\neq}}{N} = \frac{\Delta G^{\neq}_{n.e.s}}{N} + \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB}} \quad -6$$

وبإدخال هذه المعادلة في المعادلة رقم (1) تعطي:

$$k_r = \frac{KT}{h} e^{-\Delta G^{\neq}_{n.e.s} / RT} e^{-Z_A Z_B e^2 / \epsilon d_{AB} KT} \quad -7$$

وبأخذ لوغاريتم هذه المعادلة:

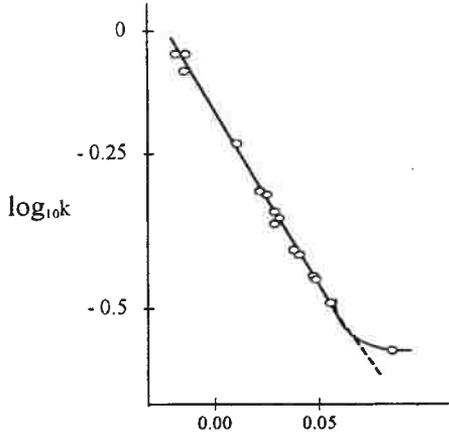
$$\ln k = \ln \frac{KT}{h} - \Delta G^{\neq}_{n.e.s} / RT - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB} KT} \quad -8$$

ويمكن تبسيط هذه المعادلة على هذا النحو:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB} KT} \quad -9$$

والقيمة (k_0) تمثل ثابت المعدل ويمكن أن نعرفها «عندما يكون ثابت العزل للوسط لا نهائي»، وعندها الشق الأخير من المعادلة (9) يصبح صفراً.

وتعطي المعادلة (9) معلومة وهي عند أخذ لوغاريتم ثابت المعدل للتفاعل بين الأيونات مقابل مقلوب ثابت العزل (ϵ) dielectric constant تعطي خطاً مستقيماً. وقد أخذت عدة تفاعلات مختلفة، وخصوصاً بإجراء هذه التفاعلات في أوساط مختلفة مع تغير ثابت العزل، وعلى العموم هذه العلاقات تعطي تقريباً جيداً، وبالرغم من وجود انحراف خطير عند ثابت عزل صغير جداً. بعض الأمثلة من هذه الاختبارات للمعادلة (9) في الشكل (2). وكذلك يمكن تفسير هذا الانحراف أو هذا الحيود عن الخط المستقيم الذي يعود إلى قصور التقريب البسيط الداخلة في اشتقاق المعادلة (9). وفي بعض الحالات إلى تغير في ميكانيزم التفاعل مع تغير المذيب.



شكل (٢)

رسم يبين التفاعل بين أيونات بروموسيتات ونيوكبريتات في محلول مائي

باستخدام المعادلة (9) $(Z_B Z_A)$ تعطي ميل مساويا (2) لأنصاف أقطار d_{AB} مساوية $6A^\circ$

كما أن الميل الناتج من رسم العلاقة $(\ln k)$ مقابل $(1/\epsilon)$ في العلاقة (9) مساويا للقيمة $Z_A Z_B e^2 / d_{AB} K T$. كما أن جميع الحدود في هذا التعبير معلومة ما عدا القيمة d_{AB} ويمكن حساب (d_{AB}) من المنحنى في التجارب العملية والتي يمكن إجرائها في عدة حالات عند عدة تركيزات مختلفة، وبالتالي يمكن تعيينها، وهذه القيمة في حدود عدد بسيط من الأنجستروم Angstroms والتي تبدو معقولة.

معامل التردد Frequency factors

المعالجة أو المحاولة السابقة يمكن أن تؤخذ وتمتد لتعطي تفسيراً لقيم معاملات التردد لهذا النوع من التفاعلات، ومساهمة الكهربية الساكنة في الطاقة الحرة للتنشيط لكل مول يمكن إيجادها بهذه العلاقة:

$$\Delta S_{e.s}^{\ddagger} = \frac{N_{Z_A Z_B} e^2}{\epsilon d_{AB}} \quad -10$$

والعلاقة الثيرموديناميكية العامة بين الإنتروبي والطاقة الحرة أيضا توجد بهذه العلاقة:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad -11$$

ولهذا فمساهمة الإنتروبي لطاقة الإنتروبي هي:

$$\Delta S_{e.s}^{\ddagger} = - \left(\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial T} \right)_P \quad -12$$

القيم فقط في المعادلة (10) تبين أن الحرارة متعلقة بثابت العزل ϵ ، ولهذا نجد أن S قيمة الإنتروبي:

$$\Delta S_{e.s}^{\ddagger} = \frac{N_{Z_A Z_B} e^2}{\epsilon^2 d_{AB}} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P \quad -13$$

$$\Delta S_{e.s}^{\ddagger} = \frac{N_{Z_A Z_B} e^2}{\epsilon^2 d_{AB}} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_P \quad -14$$

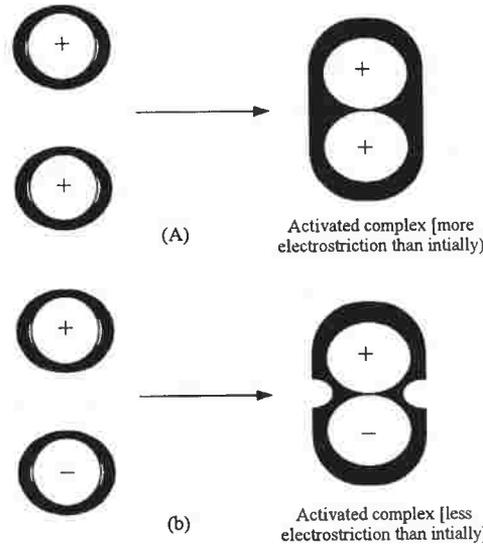
ففي المحاليل المائية (ϵ) حوالي (80) والمقدار $(d \ln \epsilon / \partial T)$ يظل ثابت 0.0046 - على مدار واسع لدرجات الحرارة. فلو أخذنا المقدار (d_{AB}) بالقيمة والتي تساوي $(2 \times 10^{-8} \text{ cm})$ فمن العلاقة (14) نجد:

$$\Delta S_{e.s}^{\ddagger} \cong -10Z_A Z_B$$

-15

وطبقا لهذا نجد أن إنتروبي التنشيط في المحلول المائي يقل ١٠ وحدات لكل وحدة للشق $Z_A Z_B$. علاوة على ذلك، معامل التردد يتناسب مع $e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$ ، حيث يساوي $e^{\Delta S^{\ddagger}/4.57}$ أو $e^{\Delta S^{\ddagger}/2.39R}$ ولهذا يجب أن يقل معامل التردد بالمقدار $10^{10/4.57}$ أو بالقيمة 10^2 ، لكل وحدة للشق $Z_A Z_B$. جدول (٣) يبين مثل هذه العلاقات بصورة تقريبية جيدة - المبين في صفحة (11).

والصورة الفيزيائية يمكن تمثيلها ببساطة في الشكل (٣)، ففي (a) والتي تمثل واقعاً مبدئياً وهو أن الجزيئات في حالة مفردة وتحمل شحنة موجبة، ويكون ناتج المتراكب النشط عبارة عن مركب وحامل لاثنين من الشحنات، وبالتالي تأخذ جزيئات المذيب الجانبية والتي تمثل أيون وتعمل على المتراكب بقوة كهرواستاتيكية مما يؤدي إلى تقليل في حرية الحركة، وهو ما يعرف بالكهربية الكابحة (electrostriction) أو بالقيد الكهربى؛ ونتيجة لذلك يحدث نقص في الإنتروبي، والنقص في الإنتروبي يصبح أكثر مع زيادة الشحنة على المتراكب.



شكل (٣)

شكل توضيحي لإنتروبي التنشيط في دور القيد الكهربى لجزيئات المذيب. الشكل (a) يبين لأيونات لها نفس نوع الشحنة، مع وجود قيد كهربى قوى في المتراكب النشط، كما يوجد نقص في الإنتروبي والحجم. (b) - يوجد قليل من القيد الكهربى في المتراكب النشط، وهذا ناشئ عن أيونات ليست لها نفس الشحنة.

وفي هذه الحالة يوجد عدد محدود في الفقد للإنتروبي عن الحالة الابتدائية، بناءً على الحقيقة أن مواد التفاعل عبارة عن أيونات، وتبعاً لهذه النتيجة يوجد فقد في الإنتروبي مع تكوين المتراكب النشط.

وفي الشكل (b) الأيونات الابتدائية التي تحمل شحنات مختلفة الإشارة، يكون ناتج المتراكب النشط حامل لشحنة أقل وأقل من مجموع شحنات الجزئيات المتفاعلة، وتكون النتيجة نقصاً في القيد الكهربائي (electrosriction) مع تكوين المتراكب النشط مع زيادة في الإنتروبي. وسوف نلاحظ فيما بعد أن التغير للحجم مرتبط مع تغير في الإنتروبي.

نماذج بديلة An Alternative Model

يظهر اختلاف بسيط في العلاقات عند استخدام علاقات مختلفة في البدائل للمتراكب النشط. ففي المعالجة التي تصف المتراكب النشط على أنه يأخذ شكل فقط زوج كروي، وأصل الشحنات الموجودة ماثلة على مراكز الأجسام الكروية ومنفصلين بالمسافة (d_{AB}) [مجموع أنصاف الأقطار - الأجسام الكروية]، ثم يحدث اندماج بين الأجسام المشحونة وفي النهاية يصبحان في حالة لجسيم واحدة، وتكون الشحنة الموجودة هي عبارة عن مجموعة الشحنتين.

ففي الحالة التي يكون فيها أحادي - الجسيم الكروي (Single-Sphere) كما هو ممثل في الشكل (4). والتي وضعت بواسطة بورن (Born) وهذه المعالجة خاصة بالطاقة الحرة لشحن الأيون في المحلول، وهذا التعبير والخاص للعالم بورن كما يلي: نفترض جسماً له نصف قطر (r) وشحنته الابتدائية صفرًا وفي النهاية شحنة (Ze). هذه العملية سوف تحمل بالانتقال من المسافة النهائية ويحدث زيادة بسيطة في الشحنة مساوية λe . حيث λ - عبارة عن حد ويتغير من (صفر) إلى (Z) - وعند أي لحظة من اللحظات يمكن كتابة الشحنة على الجسيم كما يلي λe . والزيادة في الشحنة للمسافة (X) من الأيون تكون القوة المؤثرة هي:

$$d F = \frac{\lambda e^2 d\lambda}{\epsilon X^2} \quad -16$$

والشغل المبذول الزائد للحركة من (X) وحتى (X - dX) هو:

$$dW = \frac{\lambda e^2 d\lambda dX}{\epsilon X^2} \quad -17$$

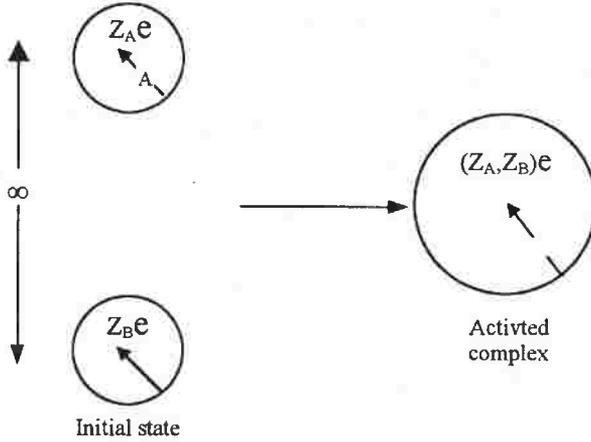
ويمكن إيجاد الشغل الكلي للشحنة بالحمل بالتكامل المزدوج. حيث (X) تتغير من مالا نهاية وحتى (γ)، λ من صفر وحتى Z ومجموع الشغل الكلي هو:

$$W = \frac{e^2}{\epsilon} \int_0^Z \int_{\infty}^{\gamma} \frac{d\lambda dX}{X^2} \quad -18$$

$$= \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon \gamma} \quad -19$$

هذا الشغل (W) هي الكهربية الساكنة المساهمة للطاقة الحرة للأيون.

$$G_{e.s.} = \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon \gamma}, \quad e.s. = electrostatic \quad -20$$



شكل (٤)

شكل تخطيطي يبين المتراكب النشط ذو الإطار المفرد (الواحد)

شكل (٤) الطاقة الساكنة للطاقة الحرة للأيونات المتفاعلة. والمتراكب النشط يمكن

إيجاده كما يلي:

$$G_{e.s.}(A) = \frac{Z_A^2 e^2}{2\epsilon r_A} \quad -21$$

$$G_{e.s.}(B) = \frac{Z_B^2 e^2}{2\epsilon r_B} \quad -22$$

$$G_{e.s.}(\neq) = \frac{(Z_A + Z_B)^2 e^2}{2\epsilon r_{\neq}} \quad -23$$

والطاقة الحرة الكهرواستاتيكية الزائدة عند تكوين المترابك النشط هي:

$$\Delta G_{e.s.}(\neq) = \frac{Ne^2}{2\epsilon} \left(\frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_{\neq}} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right) \quad -24$$

وبالتشابه مع الإجراء المؤدي إلى المعادلة (9) يمكن كتابة:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{e^2}{2\epsilon kT} \left(\frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_{\neq}} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right) \quad -25$$

فلو فرضنا $[\gamma_A = \gamma_B = \gamma_{\neq}]$. النتيجة العملية ربما تطابق بواسطة المعادلة (25) كما هو

في المعادلة (9)، كما يوجد اختيار بسيط بين الجسمين للمترابك النشط.

ويظهر احتمال أنه يوجد تكرار لبعض الاندماج للشحنات الكهربية خلال تكوين

المترابك النشط، على الرغم من أنه لا يوجد اندماج تام في المترابك أحادي - الجسم.

تأثير القوة الأيونية Influence of Ionic Strength

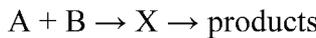
وضعت النظرية العامة والخاصة بتأثير القوة الأيونية على معدل تفاعل الأيونات

بواسطة برونستد Bronsted ، بيجيريم - Bjerrum ، كريستيانسن Christiansen ،

إسكتشارد Scatchard . وبالأخص الافتراض الأخير وهو وجود مجسم محدد للمترابك

النشط في المحلول الأيوني، ولاشتقاق تعبير لتأثير القوة الأيونية على المعدل، نعتبر التفاعل

التالي:



ففي المعالجة المعطاة بواسطة برونستد وبيجيريم بالنسبة للوسط (X) وهو المترابك

المكون بواسطة إضافة المادة المتفاعلة (A) والمادة (B) وليس من الضروري تكوين

مترابك نشط. على أي حال في تركيب الصيغة، فمن المناسب أن نشير إلى X على أنه

متراكب نشط. والأساس في هذه المعالجة هو أن معدل التفاعل يتناسب طرديا مع تركيز المتراكب النشط (X)، وليس إلى نشاطيتها. ويكون المعدل كما يلي:

$$v = k^- [X] \quad -26$$

ويكون الاتزان بين المتراكب النشط والمواد المتفاعلة والتعبير عنه كما يلي:

$$k = \frac{a_X [X^\pm] f_X^\pm}{a_A a_B [A][B] f_A f_B} \quad -27$$

حيث (a) - النشاطية، f - معامل النشاطية، ودمج المعادلة (27) مع المعادلة (26)

لتعطي:

$$v = k_o [A][B] \frac{f_A f_B}{f_X^\pm} \quad -28$$

وبأخذ لوغاريتم المعادلة:

$$\log_{10} k = \log_{10} k_o + \log_{10} \frac{f_A f_B}{f_X^\pm} \quad -29$$

وطبقا لنظرية ديبياي هيكل Debye-Hukel. فإن معامل النشاطية للأيون يتعلق بالشحنة (Z) والقوة الأيونية (I) طبقا للمعادلة:

$$\log_{10} f = -QZ^2 \sqrt{I} \quad -30$$

المعامل (Q) في هذا التعبير يعطي بهذه العلاقة:

$$Q = \frac{(2\pi N)^{\frac{1}{2}} e^3}{2.303(\epsilon kT)^{\frac{3}{2}} (1000)^{\frac{1}{2}}} \quad -31$$

وتعين القوة الأيونية طبقا للعالم لويس G.N. Lewis بالعلاقة:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i \quad -32$$

حيث (Z_i) - تكافؤ الأيون، C_i - التركيز، المحصلة لكل الأيونات في المحلول.

وبإدخال المعادلة (30) إلى المعادلة (29) تعطي:

$$\log_{10} K = \log_{10} k_o + \log_{10} f_A + \log_{10} f_B - \log_{10} f_X^\pm \quad -33$$

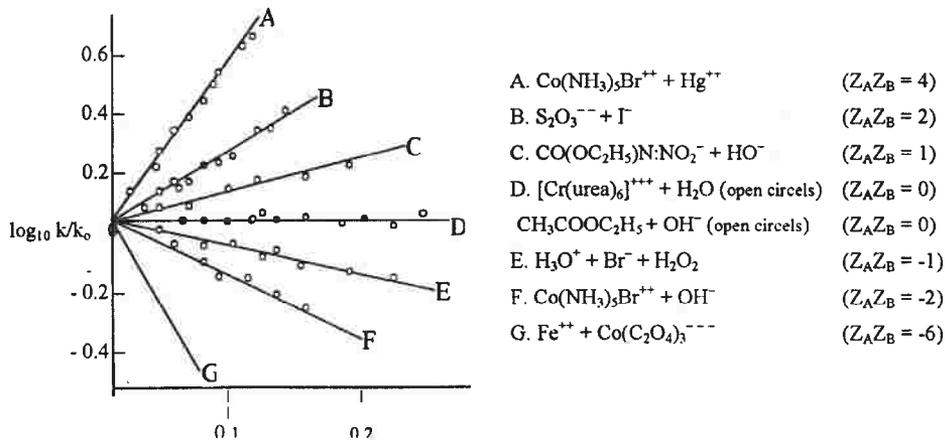
$$= \log_{10} k_o - Q \sqrt{I} [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2] \quad -34$$

$$= \log_{10} k_o + 2 Q Z_A + Z_B \sqrt{I} \quad -35$$

والقيمة (Q) - تقريباً تساوي 0.51 للمحاليل المائية عند درجة 25°C . والمعادلة (25) يمكن كتابتها:

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 + 1.02 Z_A + Z_B \sqrt{I} \quad -36$$

وهذه المعادلة اختبرت عدة مرات، بواسطة برونستد. لامير La-Mer . وحديثاً بواسطة دافز Davies . وإجراء التجربة هو دراسة معدل التفاعل الأيوني في أوساط مختلفة القوة الأيونية، وطبقاً لذلك تعطى خطأً مستقيماً له ميل يساوي (1.02 Z_AZ_B) .



شكل (٥)

شكل توضيحي يبين العلاقة بين لوغاريتم (k/k₀) مقابل الجذر التربيعي للقوة الأيونية. ليعطي ميل قدره (Z_A Z_B) . للتفاعلات الآتية

وشكل (٥) يبين رسم البيانات الناتجة من تفاعلات مختلفة التركيز في القوة الأيونية ويلاحظ أن النقاط متقاربة، وكما هو مبين من أحد الأشكال لأحد هذه التفاعلات جزيئاتها متعادلة (Z_A Z_B) تكون صفراً، وعليه فإن معدل التفاعل لا يعتمد على القوة الأيونية. هذه الحقيقة كما في المثال التالي، وهو تفاعل تحليل خلايا الإيثيل في وجود عامل مساعد قاعدي كما في الشكل، ولقد لوحظ أن تأثير القوة الأيونية إلى حد ما صغير.

وتمت دراسة دافز (Davies) على تطبيق المعادلة (36) للتفاعلات بين الأيونات. وقد توصل إلى نتيجة أن المعادلة (36) ساعدت في عدة تفاعلات، وقد لاحظ بعض الحيود وخصوصاً عند تركيزات عالية، وأيضاً فضلت معادلة ديباي - هيكل، وهذا الانحراف عن المعادلة والذي يمكن تفسيره بشكل مُرضٍ في جزيئة تكوين الزوج الأيوني.

وفي بعض الأحيان عملية تكوين الزوج الأيون عبارة عن كهربية إستاتيكية ويمكن تطويع حد بيجيريم للزوج الأيون Bjerrum ion – pairs كما يحدث تركيب محدد لتكوين الناتج في بعض الأحيان، ويمكن أن يتأثر التجمع الأيوني بأحد الطرق الآتية:

١- وجود اختزال في القوة الأيونية الحقيقية للمحلول.
٢- ربما يدخل الزوج لأيون واحد أو كلا من أيونات المواد المتفاعلة أو في كلا الحالتين يوجد تغير في التفاعل الكهروإستاتيكي بين الأيونات المتفاعلة مع بعضها، وفي التفاعلات بين الأيونات متشابهة الإشارة أو الأيونات غير المتشابهة؛ حيث يحدث تجمع للأيون النقيض للشحنة والذي يؤدي إلى تعجيل بناء على اختزال التنافر الكهروإستاتيكي.

تفاعلات ثنائية الاستقطاب Reactions Involving Dipoles

من الدراسة السابقة التي أجريت مناقشتها على تفاعلات بين الأيونات، نتناول الآن التفاعلات التي تحتوي على أحد المواد المتفاعلة أو كليهما جزيئات ثنائية القطبية، ويكون المتراكب النشط له عزم ثنائي القطبية. وهذه المعالجة بنيت على علاقة اشتقت بواسطة كيرك وود (Kirkwood) والتي تتعلق بالطاقة الحرة للجسيمات المشحونة، التي لها شحنة ملاصقة للجسيم عند عدة مواضع محددة وهذه المعالجة تخضع لاشتقاق معادلة خاصة بجسيم يحتوي على أيون أحادي، وبالمثل المعادلة بورن كما أن معادلة كيرك وود تناولت ثابت العزل للوسط.

وبالنسبة لعلاقة كيرك وود التي تتكون من ثابت المعدل (k) لوسط ثابت العزل له (ε)، (k₀) ثابت المعدل لوسط ثابت العزل لانهائي بواسطة هذه العلاقة التقريبية:

$$\ln k = \ln k_o + \frac{e^2}{2\epsilon kT} \left(\frac{Z_A^2}{r_A} + \frac{Z_B^2}{r_B} - \frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_\#} \right) + \frac{3}{4\epsilon kT} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu^2 \pm}{r_\#^3} \right) \quad -37$$

في هذه المعادلة ($r's$) أنصاف أقطار الجسيمات ، ($\mu s'$) - العزم الزاوي الكهربى - ثنائى القطبية (Dipole moment) (القصور الذاتى).

هذا التعبير كما نراه - يخضع للمعادلة (25) لو فرضنا أن العزم الزاوى يؤول للصفر، فبالنسبة للتفاعل بين الأيونات فإن الشق الأخير من المعادلة (37) . ويادخال العزم الزاوى، وعادة يكون أقل أهمية عن الشق المتضمن للشحنات وعليه يمكن إهماله. وبالنسبة لتفاعلات بين أيونات أو جزيئات ثنائية القطبية لا تتضمن شبكة مشحونة، فالشق الثانى فى المعادلة (37) سيختفى، ومنتبأ تأثير المذيب بواسطة الشق الأخير. وبالنسبة لتفاعلات بين أيون وثنائى القطبية فيجب اتخاذ كلا الشقين فى المعادلة، وعلى أى حال فإن الشق الثانى من المعادلة (37) تقريبا صغير والتأثير الأساسى للمذيب إذا اعتبر سيكون الشق الأخير فى المعادلة هو الأهم.

وكما هو ملاحظ أن ثابت المعدل للتفاعل يتناسب طرديا مع مقلوب ثابت العزل Dielectric constant ويعطى تعبيراً واضحاً للميل فى المصطلحات الآتية، الشحنات، أنصاف الأقطار والعزم الزاوى، والعلاقة الخطية لها عدة حالات كما هو ملاحظ: حدوث حيود فى بعض الحالات ويمكن توضيحها فى حالة تغير الميكانيزم مع التغير فى المذيب. والتحليل الكمي للمعادلة (37) صعب جدا، حيث إن هذه المعادلة تعتمد على قيم لكميات داخله فى التفاعل والتي يصعب إيجادها أو تعيينها.

مثال: تنتبأ المعادلة أن لو تفاعل أجري بين جزيئات متعادلة مع تكوين مترابك نشط قطبى قوى (أى إن $\mu \neq 0$ أكبر بكثير من μ_A أو μ_B) فيكون معدل التفاعل يعتمد على ثابت العزل الكهربى أى يزداد مع زيادة ثابت العزل الكهربى.

والمعنى الفيزيائى أو الطبيعى لهذه المعادلة وهو أنه إذا كان ثابت العزل الكهربى للوسط عالٍ فإنه يؤدى إلى وجود جسيمات لها عزم قطبى عال، ويؤدى بالتالى إلى إنتاج وسط مترابك نشط.

معامل التردد Frequency factors

التعديل لإنتروبي التنشيط الناتج من التفاعل الكهروإستاتيكي بين الجزيئات المتعادلة عادة يكون صغير تماما أو لا يذكر، ولكن التأثير المهم يمكن ظهوره أو تأثيره لو أن مواد

التفاعل أو المترابك النشط ذات عزم زاوي عال (قصور ذاتي قطبي) dipolemoment وأفضل مثال لهذه الصورة وهو تفاعل بين ثالثي أمين tertiary amine ويوديد الكيل Alkyl iodide لتكوين مترابك ملح رباعي أمين. حيث يكون الناتج مترابك عال القطبية. كما أن الناتج المترابك يميل إلى ارتباطه بجزيئات المذيب أكثر من جزيئات التفاعل وهذا الناتج من هذه الصورة يعطي إنتروبي التنشيط سالب الإشارة، وعليه يؤدي إلى انخفاض في معامل التردد.

ونفس هذا السلوك الواضح يمكن ملاحظته عند تحليل الإستر في وجود حمض أو قاعدة كعامل مساعد حيث الناتج من المترابك النشط عال القطبية يعود إلى تأين مجموعة الكربونيل، وكما سبق فإن التفاعل الكهروإستاتيكي للمذيب مع المترابك النشط يؤدي إلى انخفاض في إنتروبي التنشيط، ويعجل التفاعل بزيادة في ثابت العزل الكهربائي (dielectric constant) للمذيب.

الوضع هنا يمكن تلخيصه بواسطة هذا التعبير، فلو أن تكوين المترابك النشط يتضمن شحنات متضادة منفصلة أو تقارب شحنات متشابهة متماثلة، فيكون الناتج معامل تردد منخفض غير عادي. وفي هذه الحالة يعجل التفاعل بواسطة زيادة في ثابت العزل الكهربائي، أو تفاعل من حيث تكوين المترابك يتضمن تقارب شحنة أو انفصال شحنات متماثلة منفصلة ويكون الناتج معامل تردد عال فالتفاعل في هذه الحالة يُخفف بواسطة وسط له زيادة في ثابت العزل الكهربائي.

تأثير القوة الأيونية Influence of Ionic Strength

من الواضح من المعادلة (36) والتي تبين التفاعلات بين الأيونات والجزيئات المتعادلة كما هو مبين لا تتأثر بواسطة القوة الأيونية للمحلول على أي حال: هذه المعادلة قدمت باستخدام التقريب في وجود محاليل مخففة جدا، والمعالجة طويلة وضرورية. والتقريب الجيد يعطي بمعامل النشاطية للأيون وذلك بإضافة حد إلى معادلة ديبياي - هيكل Deby-Huckel. والحد (bI) المضاف بواسطة هيكل ومعادلة الأيون A يجب كتابتها كما يلي:

$$\ln f_A = QZ_A^2 \sqrt{I} + bAI \quad - 38$$

لو أن (B) ليست لها محصلة شحنة، فيمكن التعبير عن معامل النشاطية بهذه العلاقة التقريبية والتي أعطيت بواسطة Debye and Mc-Aulay :

$$\ln f_B = b_B I \quad - 39$$

حيث المترابك النشط يحمل نفس شحنة (A)، ومعامل النشاطية بعد ذلك يعطي بالمعادلة التي تأخذ شكل (38). وبتطابق المعادلة (38) بالمعادلة (29) لإيجاد هذه العلاقة:

$$\ln k = \ln k_0 + (b_A + b_B - b_{\neq}) I \quad - 40$$

ومن الملاحظ أن حد ديبياي - هيكل المشتمل للقوة الأيونية قد اختفى. والظاهر في التعبير لكل من (A) والمترابك النشط فقط، وكما هو ناتج من هذا التعبير هو اشتغال الحد الذي يعطي خطأً للقوة الأيونية. وبالتتابع من المعادلة (40) نجد أن لو غاريتم ثابت المعدل للتفاعل بين أيون وجزئ متعادل يتغير مع أول أس first power للقوة الأيونية بدلا من أس الجذر التربيعي، كما وجد في التفاعلات بين الأيونات، والتأثير - على أي حال - يكون صغيراً جداً، وهذا الاستنتاج يلاقي بعض التجارب المحتملة.

والمعادلة (40) ربما تكتب على هذه الطريقة:

$$k = k_0 e^{bI} \quad - 41$$

حيث (b) مساوية للحد $(b_A + b_B - b_{\pm})$ ولو أن bI صغير مقارنة بالوحدة، ربما الأس يمتد ويتسع والحد الأول فقط هو المقبول، ويكون الناتج هو:

$$k = k_0 (I + bI)$$

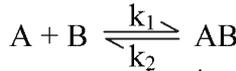
حيث (b) مساوية للحد $(b_A + b_B - b_{\pm})$ ولو أن bI صغير مقارنة بالوحدة، وعليه فإن ثابت المعدل يتغير خطياً مع I تحت هذه الظروف، وهذا يمكن وجوده في بعض حالات التفاعلات، وبالربط مع المعادلة المذكورة بعالية لربما نذكر أنه لا توجد معالجة كاملة بشكل مُرضٍ إلا لواحد فقط وهو حساب قيمة المعامل (b) في حدود التركيب البنائي للجزيئات المعتمدة، وبالحد $(b_a U)$ الذي يظهر في التعبير لمعامل النشاطية للأيون والمقيد بواسطة هيكل على أساس أخذها في الحسبان وهو تأثير العزل المشبع، والمعالجة الميئية بواسطة استوك (Stokes) ورابنسون Rabinson. (b) - المعامل الموجود في العلاقة للجزئ المتعادل كما في المعادلة (39) والتي تناو لها عديد من الباحثين، ولكن لا يزال غير ممكن لعمل تقييم لهذه القيمة. كما يوجد بوضوح كثير من الفرص لإضافة شغل أكثر في هذا المجال.

تأثير الضغط على المعدل في المحلول Influence of Pressure on rates

معلومات مهمة بشأن ميكانيزم التفاعلات في المحلول شريطة قياس معدل تفاعلاتها عند ضغوط هيدرواستاتيكية مختلفة.

دراسة هذا التأثير ما زالت أولية، وبعض هذه التجارب قد بحثت من هذا الطريق. وعلى الأشمل الناتج من دراسة الضغط يشترط وجود معلومات أكثر عن دراسة الحرارة. وأيضاً نحتاج هنا إلى شغل أكثر في هذا المجال.

أول من قيّم الأساس النظري لتأثير الضغط الهيدروإستاتيكي على معدل التفاعل في عام (1951) هو فانت هوف (van't Hoff). والمعادلة هنا توضح باستخدامات تدوينات حديثة ومفهومة، والأساس النظري هنا وضع على تأثير الضغط على ثابت الاتزان، والذي يدرس أولاً:



هذه المعادلة ذات صلة بالطاقة الحرة القياسية ΔG بهذه العلاقة:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad - 43$$

والعلاقة الثيرموديناميكية بين الحجم والطاقة الحرة هي:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad - 44$$

حيث P - الضغط، إذا

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T \quad - 45$$

ومن المعادلة (43) والمعادلة (45):

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad - 46$$

من هذه العلاقة، لو تم التفاعل مع زيادة في الحجم أي إن ΔV موجبة، فإن ثابت الاتزان يقل مع زيادة الضغط، والعكس، أي إن ثابت الاتزان مرتبط بمقدار الضغط وبناءً على تغير الحجم بالموجب أو السالب. والتغير في الحجم (ΔV) الفرق بين الحجم للمواد الناتجة (V_P) وحجم المواد المتفاعلة (V_R) أي أن:

$$\Delta V = V_P - V_R \quad - 47$$

ولو (V^*) - حجم المترابك النشط الذي يمكن كتابته كما يلي:

$$\Delta V = (V^\pm - V_r) - (V^\pm - V_p) \quad - 48$$

$$= \Delta V_1^\pm - \Delta V_{-1}^\pm \quad - 49$$

حيث الزيادة في الحجم مارا بالحجم الابتدائي إلى الحجم النشط، والذي يعرف

بالحجم النشط الأمامي ΔV_1^\pm : ΔV_{-1}^\pm - الحجم النشط للتفاعل الإنعكاسي. إذا (K)

مساوية $(\frac{k_1}{k_{-1}})$ فإن المعادلة (46) يمكن كتابتها كما يلي:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad - 50$$

والمعادلة (49) لتعطي:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V_1^\pm}{RT} + \frac{\Delta V_{-1}^\pm}{RT} \quad - 51$$

وفانت هوف وضع افتراضه على أن سلوك التفاعل الأمامي يعتمد فقط على تغير

الحجم بدءاً من الحالة الابتدائية إلى الحالة النشطة، وهذا مكافئاً لتقسيم المعادلة (51) إلى

قسمين وهما:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V_1^\pm}{RT} \quad - 52$$

$$\left(\frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V_{-1}^\pm}{RT} \quad - 53$$

وطبقاً لنظرية المعدل المطلق، على أن ثابت المعدل (k) يتناسب مع ثابت الاتزان (K^\pm)

بين الحالة الابتدائية، والحالة النشطة، بالعلاقة الآتية:

$$k_r = \frac{kT}{h} K^* \quad - 54$$

حيث k_r - ثابت المعدل، k - ثابت بولتزمان، h - ثابت بلانك، T - درجة الحرارة

و K^\pm - ثابت الاتزان.

والتغير في ثابت الاتزان مع الضغط يمكن إيجاده بهذه العلاقة:

$$\left(\frac{\partial \ln k^\pm}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^\pm}{RT} \quad - 55$$

حيث ΔV^\ddagger - الحجم النشط، ومن المعادلة (54) و (55) نجد أن:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad - 56$$

وتتضمن هذه المعادلة أن ثابت المعدل يزداد مع زيادة الضغط ولو أن ΔV^\ddagger سالبة والتي تعني أن الحالة النشطة لها حجم صغير وأقل من الحالة الابتدائية، وعلاوة على ذلك المعادلة (56) تظهر ΔV^\ddagger المعينة من الدراسات المعملية للمعدل عند ضغوط مختلفة. عمليا، ومن الضروري استخدام ضغوط عالية لهذا الغرض، حيث إن التغير في المعدل أيضا صغير لإعطاء قيمة دقيقة للحجم.

والطريقة لإيجاد ΔV^\ddagger من معدل التفاعلات عند ضغوط مختلفة، ويرسم لوغاريتم ثابت المعدل مقابل الضغط، ومن المعادلة (56) فإن الميل عند أي لحظة أو أي قيمة بين الضغط يكون مساويا للمقدار $(-V^\ddagger/RT)$ أو $(-V^\ddagger/2.303RT)$ باستخدام اللوغاريتم العادي. في بعض الحالات مثل هذا الميل عبارة عن خطوط مستقيمة، وهذا يعني أن الحجم النشط لا يعتمد على الضغط، ولو أن هذا صحيح، فالمعادلة (56) يمكن تكاملها لتعطي:

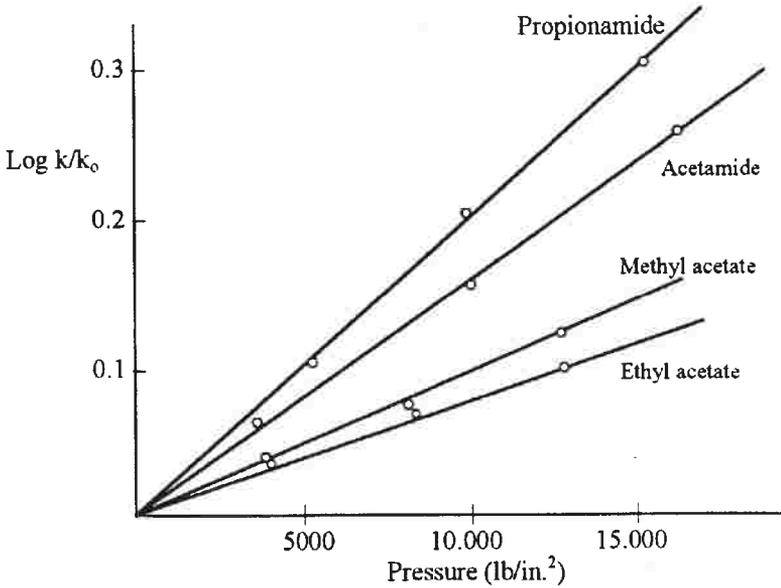
$$\ln k' = \ln k_0 - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} P \quad - 56$$

حيث k_0 - ثابت التفاعل عن ضغط صفر (وهذا ما تفترضه عندما يكون مساويا للضغط الجوي). ومن رسم العلاقة $(\ln k / k_0)$ مقابل P لتعطي خطأ مستقيماً مارا بنقطة الأصل. مثل هذه الخطوط المرسومة في الشكل (6) يلاحظ عدة تفاعلات لأنواع مختلفة باستخدام المعادلة (57)، ومن هذا الشكل يمكن أن نخلص أن ΔV^\ddagger لا تعتمد على الضغط تحت كل الظروف المدروسة. والتي تبدأ من الضغط الجوي وحتى ضغط (حوالي 20.000 lb/in^2).

جدول (4) يعطي بعض الحجم ΔV^\ddagger لعدة تفاعلات في مذيبات مختلفة وكذلك

لطاقات إنتروبي ΔS^\ddagger .

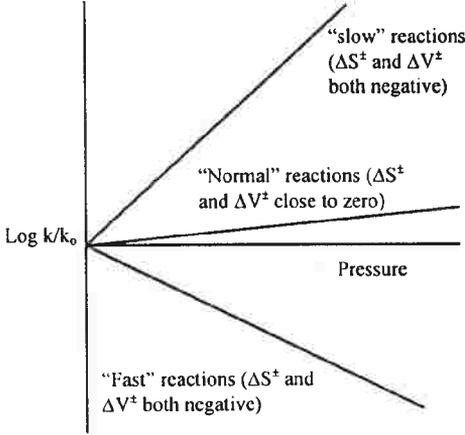
Reaction	Solvent	ΔV^\ddagger (cm^3)	ΔS^\ddagger (cal.deg. mole ⁻¹)
$\text{C}_6(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6(\text{NH}_3)_3\text{OH}^{++} + \text{Br}^-$	H_2O	8.5	22
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+\text{Br}^- \rightarrow$ $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	H_2O	3.3	15
$\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow \text{CH}_2(\text{S}_2\text{O}_3^{--})\text{COOCH}_3 + \text{Br}^-$	H_2O	3.2	6
$\text{Sucrose} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{glucose} + \text{fructose}$	H_2O	2.5	8
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-4.1	-10
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOO}^- + \text{Cl}^-$	H_2O	-6.1	-12
$\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_2^{--} \rightarrow \text{CH}_2(\text{S}_2\text{O}_2^{--})\text{COO}^- + \text{Br}^-$	H_2O	-4.8	-17
$\text{CH}_3\text{CONH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$	H_2O	-8.7	-10
$\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$	H_2O	-14.2	-34
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}^+\text{I}^-$	CH_3COCH_3	-16.8	-35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2^+ + \text{Cl}^-$	80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-14.5	-35



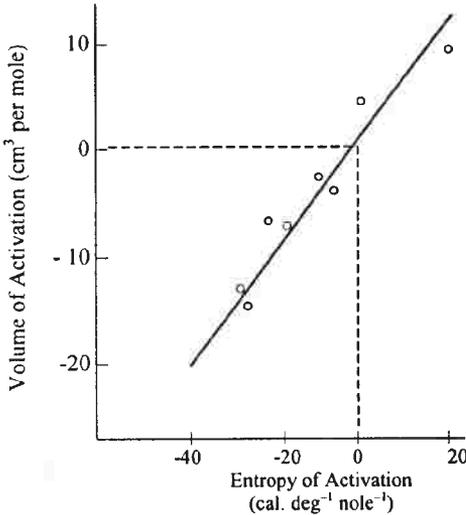
شكل (٦) توضيحي يبين تأثير الضغط لتحلل بعض الإسترات والأميدات.

Interpretation of Volumes of Activation مفهوم حجم التنشيط

قدمت عدة تفسيرات لنظريات عن مفهوم قيم حجم التنشيط ΔV^\ddagger . أولها وضح برين (Berrin) عام (1938) أن التفاعلات المدروسة بعالية مع الزمن تنقسم إلى ثلاثة أقسام، هذه الأقسام الثلاثة يختلف كل واحد منها عن الآخر في الصيغة الكينماتيكية مع تأثير الضغط. ويمكن توضيحها في الشكل (7) والتصور الحديث يمكن وصفه كما يلي:



شكل (7)



شكل (8)

وبوضوح ترى من الشكل أنه يعطي خطأ مستقيماً. وقد أفاد كل من إيفان وبولاني

١- تفاعلات بطيئة: وهذه

التفاعلات ثنائية الجزيئية لها معامل تردد بطيء غير عادي ولها إنتروبي تنشيط سالب وهذه التفاعلات تعمل بوضوح بواسطة الضغط، وطبقاً للمعادلة (56) نجد أن حجم التنشيط سالب الإشارة.

٢- تفاعلات متوسطة: هذه

التفاعلات ثنائية الجزيئية ولها معامل تردد متوسط، وطاقه إنتروبي التنشيط تقترب من الصفر وهذه التفاعلات تتعجل بضغط متوسط، والتي تعني أن لها حجماً متوسطاً نشطاً سالب الإشارة.

٣- تفاعلات سريعة: لمثل هذه

التفاعلات طاقة الإنتروبي موجبة، وهذه التفاعلات تأثير الضغط عليها بالسالب والحجم في هذه الحالة موجب الإشارة. ويرسم الحجم النشط مقابل إنتروبي التنشيط لعدة تفاعلات في المحاليل المائية كما في الشكل (8).

Evans and Polanyi إلى تأثيرين مهمين مرتبطين بالحجم النشط، في المكان الأول، وربما يوجد تغير حقيقي للتركيب في الحجم لجزيئات المواد المتفاعلة بناء على المرور إلى الحالة النشطة، وبالنسبة للعمليات لجزيئات ثنائية الجزيئية دائما يؤدي إلى نقص في الحجم. ثانيا، يوجد تغير في الحجم ربما من إعادة تنظيم جزيئات المذيب. وبناء على بحوث حديثة لتفاعلات أيونية أو جزيئات قطبية قوية فقد اعتبر تأثير المذيب هو الأهم والأعم عن تأثير تركيب الحجم الأول (الابتدائي).

والنظرية في تأثير المذيب مطابقة بتوازي لنظرية طاقة التنشيط للإنتروبي، ونشرح حقيقة الربط بين الحجم وإنتروبي التنشيط. بمعنى لو حدث التفاعل بتقارب أيونات لها نفس الإشارة، أو فصل أيونات ذات إشارة مخالفة، وعلى ذلك يوجد مجال كهربي قوي وشديد، ولهذا سيؤدي إلى زيادة في تحديد الكهربية ويتج نقصاً في الحجم. وكما يوجد أيضا نقص في الإنتروبي بناء على الفقد في حرية جزيئات المذيب. والعكس لو ضعف المجال الكهربي بناءً على متراكب نشط من (أيونات بإشارة مخالفة مع بعضها) سوف يوجد تحرر بعض جزيئات المذيب وسيكون كلاً من الحجم وطاقة التنشيط للإنتروبي بقيمة موجبة. مراجع لهذه التفاعلات سُجلت في جدول (4) والذي يبين كل هذه النتائج والتي شرحت كميًا بناءً على هذه القاعدة. وأيضا كل هذه الاستنتاجات في جدول (5) والذي يبين الأنواع الثلاثة الرئيسية للتأثير الضغط على التفاعل.

جدول (٥)

Classification	Ionic character	Examples	Volume of activation	Entropy activation
"Slow"	Formation of opposite charges, or approach of like charges	Reactions between ions of same sign, ester hydrolyses, esterifications, Menschutkin reactions, unimolecular solvolyses	Large negative	Large negative
"Normal"	Electrostatic effects unimportant	Negative ion replacement	Small negative	Small negative
"Fast"	Approach of opposite charges, or spreading of charges	Revers Menschutkin reactions, reactions between ions of opposite sign	Positive	Positive

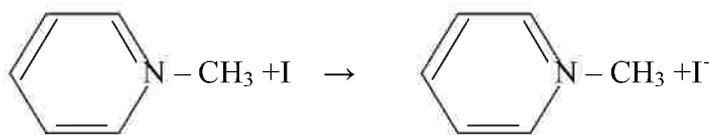
وحديثاً تناول هالي Whalley ناتج دراسات الضغط وذلك للوصول لمكانيكية التفاعل. وقد رأى أن الحجم النشط هو المسئول عن اقتراح نوع التفاعل المراد بحثه أكثر

من طاقة الإنتروبي للتنشيط. حيث إن طاقة الإنتروبي لها علاقة بعوامل منها فقد أربطة التفاعل، بينما الحجم يعتمد أساساً على الكهربائية الدقيقة أكثر من أي تأثير آخر. ولهذا فإن تغير الحجم يعد ثابتاً لنوع معين من التفاعل عن الإنتروبي، وبالتالي يكون قد أدى إلى ملخصاً للعملية التي تسير بها التفاعلات أو شرح واف عن ماهية سير التفاعل.

تأثير الاستبدال Substituent effects

لتتخذ معلومات حول ميكانيكية بعض التفاعلات في المحاليل لبرهنة بعض التفاعلات والتي يوجد بها استبدالات مختلفة في جزيئات التفاعل، ويمكن القول، بأن دراسة كيناتيكية لتحلل بنزوات الميثيل كمثال والذي يحتوي على عدة مجموعات مختلفة، NO_2 , CH_3 , Cl في المواضع المختلفة الآتية مثل الأرتو، الميتا والبارا، وتأثير مثل هذه المواضع على المعدل أو معامل التردد وطاقة التنشيط التي يمكن أن تقود لزيادة فهم تفصيلي للميكانيكية الجزيئية. ويتعلق موضوع فيزيائية الكيمياء العضوية لفهم مشاكل من هذا النوع، ولتؤكد على الصورة الحركية للتفاعلات التي يتناولها وسير كيفية التفاعلات.

توجد استبدالات لها تأثير على معدل التفاعلات الكيميائية في المشاركة بواسطة ارتحال الكثافة الإلكترونية، بعض من أنواع هذه التفاعلات تحت بواسطة زيادة الكثافة الإلكترونية في عدة مواضع، وهذه الاستبدالات لها تأثير في زيادة معدل التفاعل. وكمثال لهذا النوع، تفاعل بين البيريدين ويوديد الميثيل.



حيث ذرة النتروجين تعمل هجوماً محباً للنواة على ذرة الكربون ليوديد الميثيل، ومعدل التفاعل سوف يزداد بواسطة إضافة الاستبدال الذي يزيد الكثافة الإلكترونية على الذرة المجاورة لذرة النتروجين. ومجاميع الاستبدال التي لها صفة طاردة للإلكترونات مثل يوديد الميثيل، والتي تدخل هذه الكثافة إلى مجموعة البيريدين وعليه فإن ذرة النتروجين تزيد من معدل التفاعل.

وتمت دراسات على تأثير موضع الميتا والبارا على معدل التفاعل والمرتبطة مع بعض الشواهد. حيث يوجد تأثيران مختلفان بناءً على هذه الشواهد وهما:

1- The Inductive or polar effect

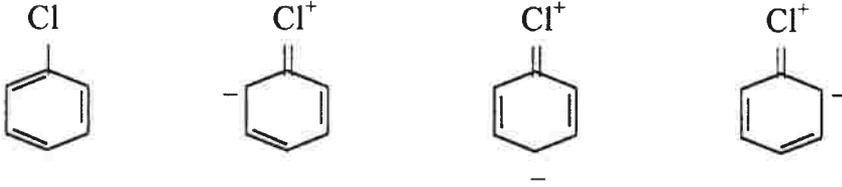
١- التأثير الحثي أو التأثير القطبي

هو إزاحة إلكترونية تنتقل على طول سلسلة الذرات بدون إعادة تنظيم للأربطة الكيميائية في الجزيء، والاستبدال لمجموعة الميثيل في حلقة البيريدين كمثال، تدخل إزاحة إلكترونية إلى ذرة النروجين من مجموعة الميثيل، كما أن التأثير الحثي للمجموعة ينهار بسرعة بالبعد عن المصدر.

2- The Electromeric or Resonance effect

٢- التأثير الرنيني

يوجد عدة أنواع ذات تركيبات إلكترونية لجزيئات موجودة في حالة رنين بين تركيبين محددتين، يحدث هذا عندما يوجد رابطة مزدوجة مثال كلوروبنزين: فحالات الرنين مكونة لهذه الأشكال.



وكما هو واضح من التركيب السابق لمركب الكلوروبنزين أن الكثافة الإلكترونية في موضعين وهما الأورثو والبارا.

جدول (6) : تأثير المجاميع الاستبدالية

Substituent	Inductive (polar) effect	Electromeric (resonance) effect
CH ₃ , C ₂ H ₅ , etc.	+	+
COO ⁻	+	0
O ⁻	+	+
O ⁺ R ₂	-	0
NR ₃ ⁺	-	0
NO ₂	-	-
NR ₂	-	+
F	-	+
Cl	-	+
Br	-	+
I	-	+
OH	-	+
COOH	-	-
COOR	-	-

جدول (6) : يبين ويعطي اتجاه تأثير

لبعض المجموعات العامة. كما أن بعض الباحثين وخصوصاً من المدرسة الإنجليزية مثل س.ك. إنجولد، روبنسون وغيرهم (C.K. Ingold, R. Robinson) وضعوا علاقة محددة بين المؤثرات الدائمة والتي لها دور فعال خلال التفاعل. وقد استخدموا الشق (الحثي) - "Inductive" للتأثير الدائم، ويشير إلى

التأثير الذي يواكب خلال عملية التفاعل الكيميائي أو ما يعرف بتأثير Inductomeric

(التأثير الدائم)، عن electromeric (بالتأثير غير الدائم أو المؤقت). ومن هذا المنطلق فإن نظرية المتراكب النشط activated complex theory يمكن أن نقول: إن تأثير الحركة يعتمد على الفرق في المجموعات المستبدلة في الحالة النشطة وبين الحالة الابتدائية.

العلاقة الخطية للطاقة الحرة Linear Free-Energy Relationship

تناولت عدة علاقات توضيح للارتباط مع تأثير عملية الاستبدال على ثابت المعدل للتفاعل، وإحدى هذه المسائل افترضت بواسطة هامت Hammett التي تتعلق بثابت الاتزان وثابت المعدل لتفاعلات الاستبدال للمواضع في الميتا والبار لمشتقات البنزين. وبناءً لعلاقة هامت Hammett relationship ثابت الاتزان ومعدل التفاعل المتلازمان للتفاعل لأي من أحد المركبات يمكن تعيينها من قيم عملية الاستبدال للمركب الأصلي parent compound لو علمنا بهذين الحدين وهما (ρ, σ) . وبالتالي فالمعادلة الخاصة بثابت التفاعل هي:

$$\text{Log } k = \text{log } k_0 + \sigma\rho \quad - 58$$

حيث k_0 - ثابت التفاعل للمركب الأصلي، وبالنسبة لثابت الاتزان:

$$\text{Log } K = \text{log } K_0 + \sigma\rho \quad - 59$$

لهذين الثابتين (σ) تعتمد فقط على الاستبدال، بينما (ρ) ثابت للتفاعل وتتغير مع تغير التفاعل وعلى العوامل الخارجية. وتختار قيمة الوحدة للثابت (ρ) على الأحوط لثابت الاتزان لتأين حمض البنزويك في الوسط المائي وبديل حمض البنزويك، وهذا يعني أن (ρ) ما هي إلا لوغاريتم بالنسبة لثابت تأين بديل حمض البنزويك وبين حمض البنزويك ذاته، وباستخدام قيم (σ) المعينة في هذا السبيل فإن قيمة (ρ) لأي تفاعل آخر يمكن تعيينها، ويمكن تطبيق معادلة هامت بدون أخطاء أو توجد أخطاء صغيرة لا تذكر على عدد من التفاعلات، وكذلك بالنسبة لمثل هذه الثوابت المتنبأ من العدد الصغيرة لقيم (σ) ، (ρ) . جدول (7) الذي يبين قيم مختارة لثوابت البديل. substituent constant، و جدول (8) يعطي بعض ثوابت تفاعلات لكل من المعدل والاتزان. ومن الواضح ملاحظة أن البديل الموجب لقيم (σ) ما هو إلا جاذب إلكتروني قوي عن الأيدروجين، والعكس سالب القيمة (σ) جاذب إلكتروني ضعيف (أو نافذ إلكتروني قوي جداً) عن الأيدروجين من حلقة البنزين والعكس بالنسبة لتفاعل له (ρ) قيمة موجبة فإن هذا التفاعل يساعد

الإلكترون للسحب من حلقة البنزين، وبينما التفاعل له (ρ) سالبة القيمة فإنه يعاق بواسطة سحب الإلكترون.

جدول (8): ثوابت التفاعلات

Reaction	Reaction constant
Ionization of benzoic acids in H ₂ O (eq.)	1.000
Ionization of phenols in H ₂ O (eq.)	2.113
Alkaline hydrolysis of methyl benzoates in 60% acetone (rate)	2.460
Acid hydrolysis of ethyl benzoates in 60% ethanol (rate)	0.144
Benzoylation of aromatic amines in benzene (rate)	-2.781

جدول (7): ثوابت الاستبدال

Group	Substituent constant	
	Meta	Para
CH ₂	-0.07	-0.17
C ₂ H ₅	-0.04	-0.15
OH	+0.00	-0.46
OCH ₃	+0.12	-0.27
Cl	+0.37	0.23
NO ₂	+0.71	0.78
N(CH ₃) ₃ ⁺	+0.91	0.86

وصحة علاقة هامت تكون مرادفة لوجود العلاقة الخطية بين الطاقة الحرة للتنشيط أو لعدة تفاعلات مختلفة. كما نرى ما يلي:

علاقة ثابت المعدل (k_r) بالطاقة الحرة للتنشيط هي:

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad - 60$$

وبأخذ اللوغاريتم نحصل على:

$$\log k_r = \log \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \quad - 61$$

ومن العلاقة (58) يمكن أن تكتب كما يلي:

$$-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = \frac{\Delta G_o^\ddagger}{RT} + \sigma\rho \quad - 62$$

حيث إن ΔG_o^\ddagger طاقة التنشيط لتفاعل بدون إدخال استبدال أو للمركب الأصلي بدون أي مجاميع استبدال). المعادلة (62) تكافئ المعادلة.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_o^\ddagger - RT \sigma\rho \quad - 63$$

وتطبق هذه المعادلة لأي تفاعلات خاصة في وجود مواد متفاعلة لها سلسلة استبدالات. والتفاعل الثاني له ثابت تفاعل ρ^- .

$$\Delta G^{\ddagger -} = \Delta G_o^{\ddagger -} - RT \sigma\rho^- \quad - 64$$

وبالقسمة على (ρ^-, ρ) في المعادلتين (63), (64)

$$-\frac{\Delta G^\ddagger}{\rho} = -\frac{\Delta G_o^\ddagger}{\rho} + RT\sigma \quad - 65$$

$$-\frac{\Delta G^{\ddagger'}}{\rho'} = -\frac{\Delta G_o^{\ddagger'}}{\rho'} + RT\sigma \quad - 66$$

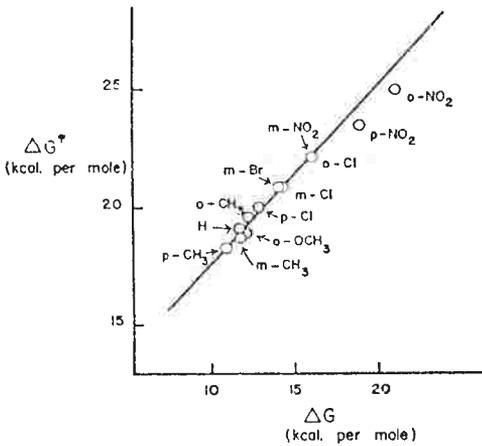
وبالطرح نحصل على:

$$\frac{\Delta G^\ddagger}{\rho} - \frac{\Delta G_o^\ddagger}{\rho} = \frac{\Delta G_o^{\ddagger'}}{\rho} - \frac{\Delta G^{\ddagger'}}{\rho'} \quad - 67$$

والتي يمكن كتابتها كما يلي:

$$\Delta G^\ddagger \frac{\rho}{\rho'} - \Delta G^{\ddagger'} = \text{Constant} \quad - 68$$

هذه العلاقة تؤكد ولغيرها من التفاعلات وهي علاقة خطية تطبق للطاقة الحرة على



شكل (9)

العلاقة الخطية لبنزلة استبدال الأنيلين
مقابل الطاقة الحرة لتكسير الأنيلين

التفاعلات ومثل هذه العلاقات يمكن أن نراها في شكل (9) - العلاقات الخطية لعلاقة الطاقة الحرة).

العلاقة الترابطية كما نرى لا تطبق كما يجب في بعض الأمثلة، وفي مثل هذه التفاعلات المختلفة. وهذه العلاقة الخطية لا تطبق على طول الخط أو ضعيفة التطبيق لموضوع الأورثو. والسبب ليس فقط عدم تأثير تجاذب إلكترون أو تنافر إلكترون ولكن وجود إعاقة المجموعات الجانبية (Steric) مثل هذه المجموعات الجانبية لها تأثير على خفض معدل التفاعل والذي يعرف Steric hindrance.

معادلة تافت The Taft equation

لا تطبق معادلة هامت جيدا لتفاعلات المركبات الاليفاتية (خطية)، لأنه يوجد بعض المؤثرات بين المجموعة الفعالة وبين المجموعات الاستبدالية (البديلة). لأجل ذلك اقترح تافت (Taft) علاقة للمركبات الاليفاتية بشكل مقبول، ومن المثير أو المدهش أن علاقة تافت من الوهلة الأولى أنها تشبه معادلة هامت. ومعادلة تافت هي:

$$\log k = \log k_0 + \sigma^* \rho^* \quad -69$$

حيث k - ثابت معدل أو ثابت الاتزان خاصة لسلسلة من التفاعلات، k_0 - ثابت معدل أو ثابت الاتزان للمركبات الأصلية (parent compound) (عادة لمركب الميثيل)، ρ^* - ثابت التفاعلات، تشبه هامت ρ ، و σ^* - (ثابت المجموعة القطبية البديلة). هذا الثابت القطبي σ^* - مقياس لقدرة الجذب الإلكتروني للاستبدال، ومن الظاهر أن التأثير قطبي مجرد (حث) وينتقل فقط خلال السلسلة الاليفاتية.

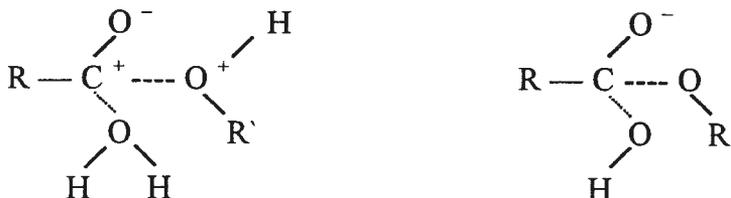
ويختلف الثابت σ عن الثابت σ^* الذي لا يظهر في شق ثابت التفكك. بناءً على الاقتراح المقدم بواسطة إنجولد (Ingold)، ولقد توصل تافت للقيمة σ^* للمجموعات البديلة بواسطة اختيار إستر له استبدال في الوضع ألفا (alpha) لمجموعة الكربونيل، وقارن ثوابت المعدل للحمض والقاعدة في عملية التحلل لهذا الإستر. وتحديد الحد σ^* بالعلاقة:

$$\sigma^* = \frac{1}{2.5} \left[\log \left(\frac{k}{k_0} \right)_{basic} - \log \left(\frac{k}{k_0} \right)_{acidic} \right] \quad -70$$

الحد (2.5) - قيمة اعتبارية وتوضع تقريبية بنفس التدرج القياس كما في قيم (σ) - لهامت.

والمفهوم لقيم σ^* كما يلي: كما نرى من جدول (8) أن قيمة ρ عالية لتحلل إستر حمض البنزويك - في وجود عامل حفز قاعدي، بينما في الحفز الحمضي تكون القيمة صغيرة، وهذا يعني أن معدل التحلل للإستر في الوسط القاعدي حساس جدا للبدليل (المجموعات البديلة)، والعكس بالنسبة للوسط الحمضي لا يتأثر للمجموعات البديلة. وعلى أي حال فمعدل التفاعل للتحلل في المركبات العضوية للإسترات يتأثر بشدة، حيث Steric hindrance له دور مهم في الإسترات الاليفاتية ومن المفترض أن التأثير الحثي

والرزين يمكن إهمالهما في هذا التفاعل، كما هو الحال في السلسلة الأروماتية، وتبعاً لذلك نجد أن العلاقة النسبية k/k_0 لعملية تحلل المواد العضوية الليفاتية في الوسط الحمض ما هي إلا مقياس لتأثير الإعاقه للاستبدال (المجموعات البديلة). وعموماً فالمتراكب النشط (الوسطي) المتكون في حالة العامل الحفاز الحمض أو القاعدي متشابه، والاختلاف فقط في وجود إضافة البروتون في حالة الحمض (اثنان من البروتون).



وقد اقترح تافت هذا التأثير في هذين النوعين لعملية التحلل (الإعاقه) كلاً منهما شبيه بالآخر. ففي حالة الحفز القاعدي لتفاعل التحلل نجد أن كلا من التأثير الحثي والإعاقه (steric) لها أهمية في هذه الحالة. والعلاقة النسبية (k/k_0) للتحلل في الوسط القاعدي ما هي إلا مقياس لكلا التأثيرين. ويتبع ذلك أن التفسير للطاقة الحرة للتنشيط الناتجة عن تأثير الإعاقه فقط تتناسب مع $\log (k/k_0)_{acid}$ ، والنسبة تتناسب مع $\log (k/k_0)_{base}$ للتأثيرين وهما التأثير الحثي Inductive effect، وتأثير الإعاقه Steric hindrance. والفرق حينئذ هو قياس للتأثير الحثي فقط (Inductive effect)، كما هو مدون في معادلة تافت (70) بعض القيم للثابت σ^* من معادلة تافت في جدول

جدول (10)

ثابت ρ^* لتافت لبعض التفاعلات

Reaction	ρ^*
$\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+\text{O}^+$ (eq.)	1.72
$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{RCH}_2 - \text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (rate)	4.60
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHR}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{COCR}_2\text{Br} + \text{Br}^-$ (rate)	1.59
$\text{RCH}(\text{O}) - \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HClO}_4} \text{RCHOHCH}_3$ (rate)	-1.83

جدول (9)

ثابت (σ^*) لتافت

Group	σ^*
CH_3	0.00
C_2H_5	-0.10
i- C_3H_7	-0.19
i- C_4H_9	-0.30
H	0.49
C_6H_5	0.60
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	0.22
CH_3CO	1.65
Cl_2C	2.65

(9)، والثابت ρ^* في جدول (10)، وكما هو ملاحظ من المعادلة قيمة موجبة للثابت ρ^* تدل على أن التفاعل يتم بسهولة بواسطة سحب إلكترون.

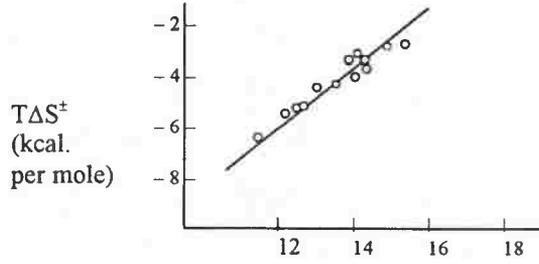
علاقات تيرموديناميكية Thermodynamics Relationship

علاقات الطاقة الحرة الخطية مثل ما هو في علاقات هامت وتافت يمكن دراستها في بعض الأحيان بناء على أساس الافتراض الموجود في العلاقة بين الطاقة النشطة وطاقة التفاعل، حيث الإنتروبي يظل ثابتاً خلال السلسلة المتجانسة، وعلى أي حال لا يوجد قاعدة لهذه الرؤية، لكن الآن أصبح واضحاً أن الطاقات الحرة لها دوال بسيطة من الطاقات (التنشيطية)، وهي ذات حساسية عالية للعوامل الخارجية، مثل هذه العوامل تأثرها بالمذيب. هناك حالات معلومة الآن من حيث الطاقات الحرة تعطي لها علاقات خطية وتظهر إضافية، بينما مقارنة مع تغير الطاقة والانتالبي لا تظهر هذه العلاقة الخطية، والسبب في ذلك يعود إلى إجراء عمليات التفاعل في المحاليل والخاصة بالحرارة والإنتروبي أن يحدث تعويضاً من واحد لآخر، ولهذا فالتغير في الطاقة الحرة صغير جداً. ويمكن تفسير ذلك بشيء من التفصيل.

ولقد وجدت عدة اقتراحات، منها برسم المقدار $T\Delta S^\ddagger$ مقابل ΔH^\ddagger تعطي خطأً مستقيماً أحادي الميل تقريباً. هذا ما جاء في كثير من دراسة بعض التفاعلات في المحاليل، وكذلك بالنسبة للتفاعلات المتجانسة - المتماثلة والتي يدخل في مكونات المواد المتفاعلة مجموعات بديلة. مثال لمثل هذه التفاعلات كما نرى في شكل (10).

وبما أن الطاقة الحرة للتنشيط ΔG^\ddagger مساوية $(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)$ ، ويتبعه لو أنه يوجد علاقة خطية بين ΔH^\ddagger و $T\Delta S^\ddagger$ بميل مساوي للوحدة، ولا يوجد أيضاً تغير في الطاقة الحرة ΔG^\ddagger . وهي علاقة تقريبية لنفس النوع وهذا يعني أن ΔG^\ddagger اعتمادها على المذيب أو المجموعات البديلة صغير جداً عن ΔH^\ddagger و $T\Delta S^\ddagger$ - وكثيراً ما توجد علاقات تيرموديناميكية بين كل من الانتالبي ΔH والشق $T\Delta S$ لكل عمليات التفاعل في المحاليل، وعملية توضيح التعويض بين ΔH^\ddagger ، $T\Delta S^\ddagger$ يجب ألا تكون واحد في تطبيقها فقط للعمليات الحركية. حيث يكون التوضيح في شق التفاعل الداخلي بين المذيب - المذاب. وأي تأثير مثلاً يؤدي إلى رباط قوي بين جزيئات المذاب وجزيئات المذيب الذي يخفض الانتالبي، وكذلك أيضاً، بتغيير حرية الاهتزاز والدوران لجزيئات المذيب يخفض الإنتروبي.

من المهم أن نعرف أيضا أن تعبير المجموعات البديلة والمذيب لها تأثير على ΔH^\ddagger بالأحرى في سلوك المتراكب.



شكل (10) يبين تحليل استر (بنزوات إيثيل) في مخلوط إيثيل - ماء

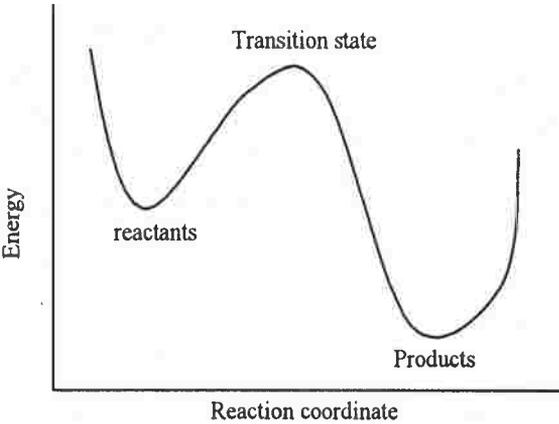
نظرية معدل التفاعل

Theory of Reaction Rates

المفهوم النظري التقريبي Outline of theoretical approaches

يوجد نظريتان للمفهوم النظري وهما: النظرية الأولى التي تعرف بنظرية الصدمات لمعدل التفاعل Collision theory of reaction rates والتي وضعت بناء على النظرية الحركية للغازات. وهي تطبق في الأغلب للتفاعلات الثنائية الجزيئية بدءاً من: لو أن اثنين من الجزيئات حدث لهما ارتباطاً كيميائياً، بمعنى أن كل منهما يتقابل مع الآخر (يصطدم). بعد ذلك باستخدام تصور أرهينيوس لطاقة التنشيط والتي وضعها على النص الآتي: «ليست كل الجزيئات المتصادمة تؤدي إلى تفاعل بمعنى أن الجزيئات التي تؤدي إلى تفاعل وهي التي تتطلب طاقة أعلى من طاقة التنشيط لتحدث التفاعل». وهذا يعني أن نظرية الصدمات تعبر عن حقيقة بالنص هي: أن معدل التفاعل مساوي لعدد الصدمات النشطة لكل وحدة زمن.

النظرية الثانية والتي تعرف بنظرية الحالة الانتقالية والتي وضعت لتفسير أكثر من تصور النظرية الأولى وبمعنى على تصور الصدمات التي تؤدي إلى تفاعل (Transition state theory). وهي نظرية الحالة الانتقالية وفي بعض الأحيان جزيئات



شكل (1)

التغير في طاقة الوضع في التفاعلات الكيميائية

التفاعل تحدث باستمرار تصادم أو لا تحدث تصادم، ولنا أن نتخيل عملية كسر الرباط وإحداث أربطة داخلية في التغير الكيميائي الجديد والتي يجب أن تحدث باستمرار. وفي لحظة واحدة (بمعنى حدوث كسر في نفس اللحظة حدوث تكوين رباط آخر). هذه الفكرة يمكن التعبير عنها بالرسم في طاقة فرق الجهد، تغير طاقة فرق الجهد بناءً على أن جزيئات المواد المتفاعلة

التي تمر خلال الحالة الانتقالية transition state (الحالة النشطة) لتصبح نتائج شكل (1) الجزيئات المتفاعلة أو لا عند طاقة فرق جهد أدنى (Potential energy). ومن المسلم به لحدوث أي تفاعل كيميائي من الضروري لجزيئات التفاعل أو الذرات أن تقترب من بعضها وتمر فوق حاجز الطاقة الحرة، أو التي تعبر إلى أعلى منطقة لحاجز الطاقة الحرة والتي تعرف بالمتراكب النشط ومعدل التفاعل حينئذ يحكم بواسطة هذه الجزيئات التي ترحل أو تمر فوق هذا الحاجز.

والحالة الانتقالية في بعض الأحيان تعرف بنظرية معدل التفاعل المطلق، مشيراً لخاصية الاتزان الثيرموديناميكي للمتراكب النشط بالرغم من أن المركبات الانتقالية تأخذ فترة زمنية قصيرة جدا حوالي 10^{-13} من الثانية قبل عملية الانفصال. ولقد اقترح أن حركة الجزيئات المتفاعلة المنفصلة إلى الجزيئات المترابطة في الحالة الانتقالية حالة انعكاسية، ولهذا فإن الاتزان بين جزيئات المواد المتفاعلة وجزيئات الحالة الانتقالية يمكن أن نطبق عليها الطرق الثيرموديناميكية العادية. وفي الأساس هذا يمكن أن نعر بصحة معدل التفاعل ويمكننا التنبؤ به وذلك من صفات المواد المتفاعلة (مثلا التركيز، النشاط الضوئي، التوصيل). هاتان النظريتان المقربتان سوف نصفهما الآن بشيء من التفصيل.

مبادئ نظرية التصادم Essentials of collision theory

الفكرة الأساسية لهذه النظرية وهي أن معدل التفاعل مساو لعدد الصدمات النشطة لكل وحدة زمن.

ولنعتبر تفاعل بين جزيء (A) أو (B) ولهما إطار خارجي متماسك وفي حركة حرة عشوائية. وتكون طاقة التوزيع موزعة بين الجزيئات بناء على نظرية ماكسويل - بولتزمان (Maxwell-Boltzmann theory)، فمن المعروف أن جزء من الجزيئات تمتلك طاقة مساوية أو أكثر من طاقة التنشيط $(e^{-E^{\pm}/RT})$. ونفترض التفاعل بين الجزيئات الثنائية كما يلي:



$$\therefore \frac{dn}{dt} = Z_{AB} \exp\left(\frac{-E^{\pm}}{RT}\right) \quad -2$$

حيث $n =$ عدد الجزيئات الناتجة المتكونة لكل وحدة حجم.

Z_{AB} = عدد الصدمات بين جزيء (A) وجزيء (B) لكل وحدة حجم لكل وحدة زمن.

$(Z_{AB}) \left(\frac{dn}{dt} \right)$ ليستا ثابت حيث إن عدد جزيئات المواد المتفاعلة تتناقص بشكل منتظم مع سير التفاعل.

ويتبع بواسطة التعريف لثابت معدل الرتبة الثانية k أن:

$$\frac{dn}{dt} = k n_A n_B \quad -3$$

حيث $(n_A n_B)$ عدد الجزيئات لو وحدة الحجم للمركب A, B على التوالي . k- يعبر عنها بواسطة وحدات مناسبة، ويربط المعادلة (2 , 3) نحصل على:

$$k = \frac{Z_{AB}}{n_A n_B} \exp\left(\frac{-E^\pm}{RT}\right)$$

$$\text{or } k = Z \exp\left(\frac{-E^\pm}{RT}\right) \quad -4$$

$$\text{where } Z = \frac{Z_{AB}}{n_A n_B} \quad -5$$

والتي تعرف بثابت الصدمات أو عدد الصدمات؛ المعادلة (4) النص الرياضي لنظرية الصدمات لمعدل التفاعل Collision theory of reaction rate ، وكما هو ملاحظ أن مصطلح الأس لمعادلة أرهينيوس $k = A \exp^{-E^\pm / RT}$ مشابه للمعادلة (4) لو استبدلنا الثابت (A) بالثابت (Z) .

ومن النظرية الحركية للغازات، ثابت الصدمات يتناسب طرديا مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة، وعلى أي حال، الزيادة في (Z) مع الحرارة صغيرة مقارنة مع التغير في شق الأس وعادة ما تهمل.

مثال: عند درجة حرارة $(27^\circ \text{C}) = (300\text{k})$ وهذا يعني زيادة (10°C) في درجات الحرارة مما تزيد في قيمة (Z) بالمقدار $1.016 = \sqrt{310/300}$ وهذا يمكن مقارنتها بضعفها أو ثلاثة أضعافها زيادة في شق الأس عند نفس الارتفاع في درجة الحرارة.

الاعتماد الطفيف للشق (Z) على الحرارة ليس كافياً لاعتلال الخطية لرسم علاقة أرهينوس في $(\ln k)$ مقابل $(1/T)$ ، ولكن يسمح لهذه المعادلة في قياس طاقة التنشيط. ويتوقف التحقق لنظرية الصدمات لحساب ثابت الصدمات (Z) وقياس طاقة التنشيط (E^\pm) للتفاعل. هذه القيم يستبدل بها في التعبير $Z \exp^{(-E^\pm/RT)}$ ثم نقارن هذه القيم مع القيمة المعملية لثابت المعدل (k).

حساب ثابت الصدمات Calculation of the collision

المعلوم من نظرية الحركة للغازات أن مخلوطاً مكوناً من غاز (A) وغاز (B) فيكون عدد الصدمات Z_{AB} وليكن جزيء واحد من A أو جزيئاً من B في واحد مكعب من الأضلاع في واحد ثانية هو:

$$Z_{AB} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 [8\pi RT (M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2} \quad -6$$

حيث إن M_A , M_B الكتلة المولارية للجزيء A والجزيء B على التوالي، σ_{AB} متوسط أنصاف الأقطار.

نصف قطر التصادم لجزيء وحيد هو نصف قطر التصادم المؤثر عند تصادمه لجزيء آخر، بفرض أن الجزيئات دائرية، متوسط نصف قطر التصادم للجزيء B, A عبارة عن متوسط أنصاف أقطار التصادم لكل جزيء على حدة.

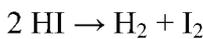
$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$$

بالاستبدال ثابت التصادم $Z = Z_{AB} / n_A n_B$ في المعادلة (6) تصبح المعادلة:

$$Z = \sigma_{AB}^2 [8\pi RT (M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2} \quad -7$$

المعنى العلمي الفيزيائي للرمز (Z) - يشير إلى عدد الصدمات لكل وحدة حجم لكل وحدة زمن عند تركيز مساو للوحدة للمواد المتفاعلة. وبفرض أن $n_A = n_B = 1$ في المعادلة (5) لتعطي $Z = Z_{AB}$.

فلو أن التفاعل يسير بجزيئات أحادية كما في التفاعل الآتي:



وبما أن $M_A = M_B$ فإن المعادلة (7) تختزل إلى:

$$Z = 4 \sigma^2 \sqrt{\pi RT / M} \quad -8$$

ويمكن تعيين (σ) من القيم المعطاة من قيم اللزوجة (η) والكثافة (ρ) باستخدام العلاقة الآتية من النظرية الحركية للغازات.

$$\sigma^2 = \frac{2\rho}{2\pi\eta n} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad -9$$

وتقع أنصاف أقطار معظم الغازات في المدى من (0.1 – 1.0 nm) . جدول (٥) -
يجوي بعض أنصاف أقطار التصادم من اللزوجة.

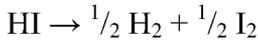
Gas	Collision diameter, nm	Gas	Collision diameter, nm
H ₂	0.25	Cl ₂	0.45
He	0.22	HI	0.35
HCl	0.29	CO ₂	0.42
N ₂	0.35	Hg	0.63
O ₂	0.34	C ₆ H ₆	0.75

حساب ثابت المعدل من نظرية الصدمات

Calculation of the rate constant using Collision theory

من المؤكد أن نظرية الضربات لا تسمح بالتنبؤ لثابت المعدل من معرفة خواص المواد المتفاعلة والمواد الناتجة. فمن الاحتياط أن يتخذ مخططاً للصفات التي تقاس. وبالتالي يمكن تعيين نصف قطر التصادم من الصفات مثلاً من اللزوجة، بعد ذلك يحسب ثابت التصادم (Z). و طاقة التنشيط E^\ddagger التي تعين من التغير في معدل التفاعل مع الحرارة. ثم يستبدل كل من (Z), (E^\ddagger) في المعادلة (4)، ثم تعين قيمة نظرية الصدمات لثابت معدل التفاعل (k). هذه النتيجة يجب أن تقارن مع قيمة ثابت المعدل المقاسة مباشرة لمعدل التفاعل، مقارنة من خلال قيمة الرتبة الملاحظة، برغم أن المعاملات التعويضية ربما تعطي مدخلاً مطابقاً أو ملائماً أكثر من صياغته بواسطة نظرية الصدمات البسيطة اختلافاً كبيراً غير عادي الذي يبين الخروج عن القياس المهم الذي يستحق فحص أكثر باستخدام معالجات أخرى.

تفاعل مهم جدا ويستحق الإشارة به في مطابقته مع نظرية الصدمات وهو:



بمعلومية هذا التفاعل الذي قد يستخدم لتوضيح طريقة الحساب. من البيانات مثلاً تغير معدل التفاعل مع الحرارة أعطت قيمة طاقة تنشيط 84 kJ mol^{-1} ، σ - نصف قطر التصادم (HI) المعطاة من اللزوجة وهي (0.35 nm). إذاً لحساب ثابت التصادم من المعادلة (8).

$$Z = 4 \sigma^2 \sqrt{\pi RT / M} = 0.1650 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \quad -8$$

وهذه القيم المعطاة المناسبة لإجراء التفاعل

$$\begin{aligned} E^\ddagger &= 184 \text{ kJ mol}^{-1} & , & & \sigma &= 3.5 \times 10^{-10} \text{ m} \\ T &= 556 \text{ K} & & & R &= 8.314 \text{ k}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ M &= 127.9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

من المعادلة (8) فإن وحدات (Z) هي:

$$\text{m}^2 \left(\frac{\text{Jk}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{K}}{\text{kg mol}^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

وبالتعويض لإيجاد وحدات (J) هي $\text{kgm}^2 \text{s}^{-2}$ ، وتختزل وحدات ثابت الصدمات إلى $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$.

ووحدات الرتبة الثانية هي $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ، ومعامل التحويل بين وحدات المجموعتين سوف تكون (1000 N) حيث N - عدد أفوجادرو الثابت قيمته $(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$.

$$\begin{aligned} Z &= 1.651 \times 10^{-18} \times 6.022 \times 10^{23} \times 1000 \\ &= 9.942 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

هذه القيمة لثابت الصدمات والإعاقة التنشيطية يعوض بهما في المعادلة (4) المعنية

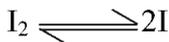
$$k = Z \exp - E^\ddagger / RT$$

لتعطي

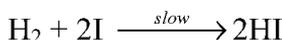
$$\begin{aligned} k &= 9.93 \times 10^8 \exp \frac{-184000}{8.314 \times 556} \\ &= 5.2 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

هذه القيمة لثابت الصدمات مطابقة مع القيمة العملية المعطاة وهي $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

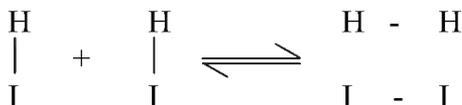
من المهم جدا أن نلاحظ أن زمناً أكثر لعملية تكسير يوديد الأيدروجين الحراري الذي يدل على أنه خطوة أحادية لتفاعل ثنائي الجزيئية، مما يثبت أيضاً بأنها عملية تصادم ثنائي الجزيئية. على أي حال، في (1967) J.H.Sullivan جي، سليلفان رأي أن التقنية تتم على عدة خطوات محققة. وقد استنتج أن التفاعل الانعكاسي بين الأيدروجين واليود يمكن أن يسير خلال اتزان سريع كما يلي:



يتبعه تفاعل ثلاثي الجزيئية كحالة خطوة معدل تنظيمية rade-controlling stage



كما يوجد قانون دستوري لتفاعل الأربع مراكز لثنائي الذرية وأيضا تتبع الخطوة الأحادية لمكانيزم الصدمات.



امتداد (اشتمال) النظرية الذرية للتفاعلات في المحاليل

Extension of collision theory to reaction rate

من المعلوم سابقا من المعادلات أنه يمكن حساب ثابت الصدمات بالنسبة للتفاعلات الغازية من المعادلة (7)، ومن مفهوم النظرية الحركية للغازات بافتراض أن معامل التردد للصدمات وباعتبار أن الجزيئات كروية الشكل، وبفرض عدم وجود مؤثر من واحد لآخر. وعلى كل فإنه من الممكن تطبيق مثل ما سبق على التفاعلات في المحاليل بشرط أن تكون محاليل ميثالية كما هو متبع في الغازات.

هذا التقريب يمكن اعتباره كافيا باعتبار هذه الحقيقة أن بعض التفاعلات تحدث بنفس القدر من المعدل في المحاليل كما هو متبع في الوسط الغازي، مثال التكسير الحراري لخامس أكسيد النتروجين، تفاعل الكلور مع الأوزون، تدعيها لما سبق لقد وجد أن التفاعلات في المحاليل لها معامل تردد مقارب للقيمة المحسوبة باستخدام نظرية الصدمات، أمثله في الجدول (٢).

Reactants	Solvent	E/kj mol ⁻¹	Log A _{obs.} / mol ⁻¹ s ⁻¹	Log Z _(cal.) / mol ⁻¹ s ⁻¹
C ₂ H ₅ ONa+CH ₃ I	Ethanol	82	11.3	11.2
C ₂ H ₅ Br+ OH ⁻	Ethanol	90	11.6	11.5
(CH ₃) ₂ SO ₄ + KCNS	Methanol	70	10.7	11.2

كما يوجد عدد من التفاعلات وبالتحديد بين أيون وجزيء قطبي، حيث (log A) في المدى بين (11,12) [القيمة المتوقعة من نظرية الصدمات].

حدود نظرية الصدمات البسيطة:

Limitations of Simple collision theory:

بالرغم من قدرة نظرية الصدمات على حساب بعض معدلات التفاعل، ومعلوم لعديد من التفاعلات أن معدلاتها تختلف عن القيم المحسوبة من المعادلة (4) بقيمة أس ... عشرة، ولهذا السبب فإن المعادلة تكتب كما يلي:

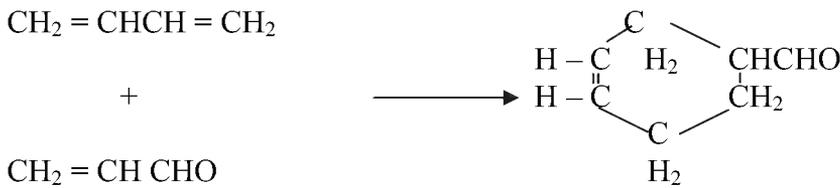
$$k = PZ \exp \frac{-E^\ddagger}{RT} \quad -10$$

حيث (P) - معامل الاحتمالية (Probability or steric factor) - وهو معامل تصحيح أو تعديل، حيث هذا الشق أيضا يشير إلى النسبة لثابت معدل التفاعل الملاحظ والقيمة المحسوبة نظريا من نظرية الصدمات.

وكما هو مبين من المثال الآن من تفاعل بين ثالثي ايثايل أمين ويوديد الايثيل في الحالة التجارية حيث إن التفاعل يتم ببطء شديد عن المتوقع وذلك بقيم ($P = 10^{-8}$) بينما عملية تحلل بعض السكريات في وسط حمضي يسير بسرعة أكثر مما هو متوقع وذلك بقيمة ($P = 10^9$) أو أكثر منها.

وبوضوح فإن نظرية الصدمات البسيطة ليست كافية لشرح مثل هذه التفاعلات وعدم ملائمة نظرية الصدمات البسيطة يمكن أن يرجع لبعض هذه الأسباب.

(أ) لأن التفاعلات الثنائية الجزيئية غالبا ما تكون قيمة (P) أقل من الوحدة، حيث من المؤكد أن الجزيئات العديدة الذرية تحتاج إلى اتجاهات وعملية تكييف قبل التفاعل. رؤية مختلفة على حجم الإسهام لهذه المتطلبات. على أي حال. حيث تتغير هذه القيمة البعيدة الاحتمال في قيمة (P) والتي لها قيمة 10^{-5} . كما في المثال التالي. فلقد وجد أن لمثل هذا التفاعل



حيث معامل أرهينيوس (A) حوالي $10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

وبالمثل . وجود بعض المجموعات أو التركيبات الخاصة ربما تحجب الموضع العادي المؤهل لمختلف الصدمات الفعالة. بواسطة إجازة هذه العوامل فإن قيمة العام (P) يمكن تفسيرها.

(ب) ربما يحدث التفاعل على عدة خطوات وليس على خطوة واحدة، وهذا يعني في التفاعلات أن ناتج التفاعل ربما يدخل مرة أخرى في المواد المتفاعلة.

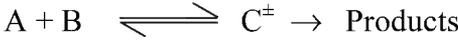
(ج) لو أن التفاعل يحدث في أوساط عوامل مساعدة، فإننا لا نطبق نظرية الصدمات حيث إن معدل التفاعل لا يطبق على عدد الصدمات بين الجزيئات في هذه الحالة، لوجود وسيط في التفاعل وهو العامل الحفاز.

(د) وجهة نظر أخرى مهملة في النظرية البسيطة حال ضربات الجزيئات الكروية الصلبة على الدوام. على أي حال، عند درجة الحرارة العادية من المقدر أن الزمن المحتمل خلال هذه القوى المؤثرة من عملية الصدمات حوالي 10^{-13} s، هذه القيمة تعتبر نفس الفترة لعملية اهتزاز الجزيئات.

* * *

نظرية الحالة الانتقالية Transition State Theory

الأساس الافتراضي لهذه النظرية هو أن كل التفاعلات الكيميائية تسير عن طريق الحالة الانتقالية حيث الاتزان الثيرموديناميكي مع المواد المتفاعلة بفرض أن كل التفاعلات الكيميائية غير انعكاسية. ويمكن أن نرمز لها بهذه العلاقة.



حيث نرمز بالرمز (\ddagger) : بالحالة الانتقالية.

بفرض أن معدل التفاعل يتناسب طردياً مع تركيز الجزيئات النشطة (C^\ddagger) وهذا التركيز يحكم بواسطة قوانين الاتزان الكيميائي. فلو أن K^\ddagger - ترمز لثابت الاتزان لتكوين الحالة الانتقالية، a, b, C^\ddagger - تشير إلى تركيز، A, B, C^\ddagger - عند زمن قدره (t) ، إذا:

$$K^\ddagger = \frac{C^\ddagger}{ab} \quad \text{or} \quad C^\ddagger = K^\ddagger ab \quad -11$$

ومعدل التفاعل يتناسب طردياً مع التركيز للمترابك النشط (C^\ddagger) أو

$$\frac{dx}{dt} = mC^\ddagger \quad -12$$

حيث (m) ثابت التناسب وتأخذ وحدات معامل التردد. على سبيل المثال (s^{-1}) وعلى أي حال، وحدات ثابت معدل الرتبة الثانية (k) .

$$\frac{dx}{dt} = k ab \quad -13$$

ومن المعادلة (12,13) نحصل على:

$$k = \frac{mC^\ddagger}{dt} = mK^\ddagger \quad (\text{من المعادلة 11}) \quad -14$$

متذكّرين أن المترابك النشط (متردد) بين تكوين لرباط أو كسر لرباط، ويمكن تفسير الثابت (m) - تمثل التردد الصادر اللازم لحدوث عملية التفكك. إذا عملية الكسر للرباط وتكوين الرباط يمكن تصورها من عملية التحرك في الاتجاه المعاكس، في الشكل

التقليدي، فمتوسط الطاقة الكيناتيكية للانتقال، أعني $\left(\frac{RT}{2N}\right)$. إذا التردد للاهتزاز (ν) لتحكم الرباط يمكن حسابها باستخدام علاقة بلانك

$$\Delta E = h \nu = \frac{RT}{N}$$

حيث (ΔE) طاقة التحطيم.

والنظرية تعتبر (m) مساوية لتردد الشد غير العادي للاهتزاز في حالة المتراكب النشط (الانتقالي). ولهذا فإن المعادلة (14) تصبح:

$$k = \frac{RTK^\pm}{Nh} \quad -15$$

المعامل $\left(\frac{RT}{Nh}\right)$ خاص لكل الجزيئات بصرف النظر عن الصفات الكيميائية. هذه القيمة تعين بواسطة درجة الحرارة.

$$T = 300K, \quad R = 8.31 \text{ jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N = 6.202 \times 10^{-23} \text{ mol}, \quad h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ j.s}$$

$$\frac{RT}{Nh} = m = \frac{8.31 \times 300}{6 \times 10^{23} \times 6.6 \times 10^{-34}} = 6.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

حيث هذه القيمة ملائمة للتردد الاهتزازي للرابطة الضعيفة وهي قيمة ثابتة بتغير الحرارة.

عند هذه النقطة من المناسب أيضاً أن نعتبر وحدات ثابتة الاتزان الكيلاسيكي (التقليدي) K^\pm - كما هو معلوم من المعادلة (11) والمشتقة بغرض التفاعل ثنائي الجزيئية، K^\pm تأخذ وحدات $\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، وهي مطابقة لتفاعل ثنائي الرتبة وعلى أي حال من الواجب أن نلاحظ أن ثابت الاتزان K^\pm عندما يتخذ في العلاقات الثيرموديناميكية بدون وحدات. لماذا؟ انظر العلاقات في ثابت الاتزان.

الديناميكا الحرارية ومعدل المعادلة Thermodynamics and the rate equation

نظرية الحالة الانتقالية قادرة على تطبيق طرق الديناميكا الحرارية على كيناتيكية التفاعلات الكيميائية بواسطة افتراضات هنا وهي: الاتزان الثيرموديناميكي بين المواد المتفاعلة وبين المتراكب الانتقالي. هذا الجزء يرينا كيفية استنتاج النظرية بدءاً من النتائج الثيرموديناميكية. والاشتقاق لهذه النتائج من قوانين الديناميكا الحرارية وبعض التوضيح

عن تصور النشاطية. كما هو ملاحظ في بعض الكتب وهي العلاقة التي تربط ثابت الاتزان الكيميائي بالطاقة الحرة للتنشيط.

كما أن ناتج الديناميكا الحرارية بناء على نظرية الحالة الانتقالية هو:

$$\Delta G^\pm = \Delta H^\pm - T\Delta S^\pm = -RT \ln K^\pm \quad -16$$

حيث G^\pm - التغير في الطاقة الحرة القياسية عند تكوين الحالة الانتقالية (الطاقة الحرة للتنشيط).

ΔH^\pm - التغير في الإنثالبي القياسية عند تكوين الحالة الانتقالية (إنثالبي التنشيط).

ΔS^\pm - التغير في الإنتروبي عند تكوين الحالة الانتقالية (إنتروبي التنشيط).

$$\ln K^\pm = \frac{T\Delta S^\pm - \Delta H^\pm}{RT} \quad -17$$

$$K^\pm = \exp\left(\frac{\Delta S^\pm}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\pm}{RT}\right) \quad -18$$

لو عوضنا بهذه النتيجة في العلاقة (15)

$$K = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\pm}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\pm}{RT}\right) \quad -19$$

المعادلة (19) - علاقة تعبيرية لاشتقاق ثابت المعدل للتفاعل من عملية ناتج الديناميكا الحرارية ونظرية الحالة الانتقالية، وهذه العلاقة قد تستخدم في المقارنة بالعلاقة (10) من نظرية الصدمات أي:

$$k = PZ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

وكما هو ملاحظ بأن $\exp\left(-\frac{\Delta H^\pm}{RT}\right)$ والشق $\exp\left(-\frac{E^\pm}{RT}\right)$ في العلاقة (10.9) تقريباً متساوية، إذا $-\Delta H^\pm$ تشير إلى الزيادة في الإنثالبي القياسية لتكوين الحالة الانتقالية من مواد التفاعل، E^\pm - طاقة التنشيط المعملية. وعموماً الفرق بين الطاقين تقريباً صفر.

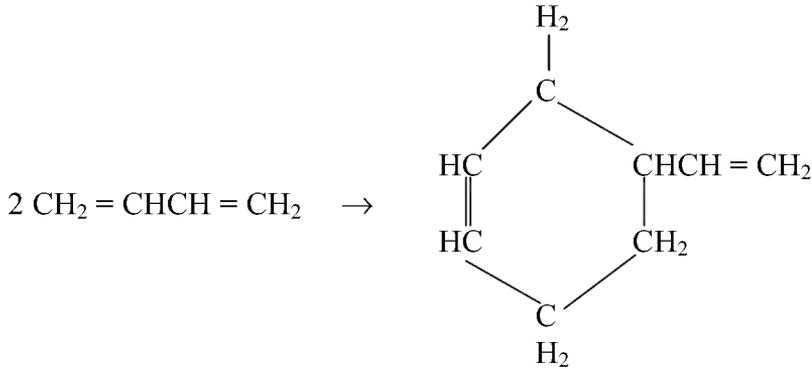
الفرق بين المعادلتين (19,10) في الشق (PZ) لنظرية الضربات التي تستبدل بالمقدار

$$\frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta S^\pm}{RT}\right) \text{ والشق } \left(\frac{RT}{Nh}\right) \text{ يأخذ القيمة } 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ عند } 25^\circ\text{C} \text{، بينما (Z)}$$

تتناسب طرديا مع الجذر التربيعي للحرارة (T) وتقريبا ($10^{11} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ at 25° C) والفرق في الوحدات يجب ملاحظته في علاقة الحرارة في الشق (الأس المرفوع) لنظرية الصدمات ونظرية الحالة الانتقالية لثابتي المعدل.

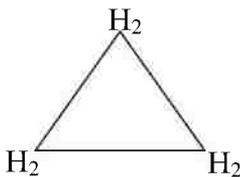
والشق $\exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}\right)$ المشتق من نظرية الصدمات والمشتق من شق تغير الإنتروبي وهو (الترتيب - عدم الترتيب) (order - disorder) في تكوين الحالة الانتقالية.

بما أن التفاعل يحتاج لاتجاه محدد لمواد التفاعل، والحالة الانتقالية تكون إلى حد ما منظمة أكثر من الحالة الابتدائية، إذا ΔS^\ddagger تكون سالبة والمقدار $\exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ أقل من الوحدة. وهذا يعني أن معدل التفاعل يعين بواسطة نظرية الصدمات حيث تكون هذه هي الحقيقة. والقيمة (P) أقل من الوحدة.



نتيجة التفاعلات الثنائية الجزيئية بناء على النقص في الحرية الاهتزازية في الغاز عند تكوين مترابك نشط أحادي من جزيئات عديدة الذرية، إذا قيمة ΔS^\ddagger تكون سالبة الإشارة. والقيمة العملية هي $-54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

والعكس، لو أن الحالة الانتقالية عديمة الترتيب أو على الأقل قليلة الترتيب أكثر من الحالة الابتدائية، فتكون ΔS^\ddagger موجبة، يتبعها لقيمة عالية للمعامل (P)، وهذا يمكن حدوثه في الأحادي الجزيئية في الغاز حيث تشكل الجزيئات الأحادية المترابك النشط مع اكتساب حرية اهتزاز. مثال، في التفاعل التالي:



حيث قيمة ΔS^\ddagger هي $46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ عند 25°C .
 أيضا تغير بسيط في الإنتروبي يعطي تأثير كيناتيكي ملائم.
 مثال: لو أن $\Delta S^\ddagger = 83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، إذا

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \cong 10$$

ولهذا

$$\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) = \exp 10 \cong 2 \times 10^4$$

$$\{10(\text{inv}) \ln \cong 2 \times 10^4\}^*$$

* ملاحظة حسابية

هذه القيمة للعامل (P) وجدت أنها تساوي حوالي 10^4 من نظرية الصدمات.
 وبالنسبة لتغير الإنتروبي $160 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ نجد قيمة (P) تساوي 10^8 . ولو أن
 ميكانيزم التفاعل في كلا الحالتين للسائل والغاز واحد، بشرط عدم تورط عملية
 الصولفاي (المياه)، ويلاحظ أن كلا من ΔH^\ddagger ، ΔS^\ddagger لا يتغيران بوضوح مع الوسط. وعلى
 هذا يمكن لنا أن نفسر لماذا تحدث بعض التفاعلات بمعدل واحد في الأوساط الغازية
 والسائلة؟

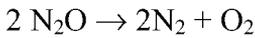
والآن من الممكن أن نعطي تفسيراً للاختلاف الكبير في معدل تفاعل لتفاعل له
 لشقين أساسيين وهما، الطاقة وطاقة إنتروبي التنشيط. وعلى العموم فإن طاقة التنشيط
 سوف تعتمد على قوة شد الرباط الذي يحدث فيه كسر أو تكوين في الحالة الانتقالية.
 ولكن أيضا تتأثر بعامل المياه - الصولفاي. القيمة تغير من 0 وحتى 350 J K mol^{-1} .
 عند درجة حرارة الغرفة وأن هذا الاختلاف في طاقة التنشيط سوف يعطي ثابت معدل
 يختلف بمعامل 10^{50} . وهذا يعني أن طاقة التنشيط عامل مهم في تعيين معدل التفاعل.

والإنتروبي ΔS^\ddagger ليس من السهل تصويره كما في طاقة التنشيط، والذي له دور أساسي
 في التفاعل وذلك في عملية التحور للجزيء الداخل في التفاعل. وقيمته تكون كافية في
 حالات تعطي معدلات تفاعل تختلف بقيم قدرها 10^{10} .

* * *

تفاعلات أحادية الجزيئية Unimolecular reactions

يعد تفاعل الرتبة الأولى حالة خاصة في الدراسات الكيناتيكية. فكما ذكر سابقاً، معظم التفاعلات التي تسير في مرحلة واحدة تتبع معادلة الرتبة الثانية وعليه فإن معدل التفاعل يتناسب مع حاصل ضرب تركيزين أو مربع تركيز أحد التركيزين. كما في الأمثلة الآتية: التفسير الحراري لأكسيد النيتروز في الحالة الغازية:



هو عبارة عن تفاعل من الرتبة الثانية، كما هو متوقع.

ويوجد على أي حال، العديد من التفاعلات في كل من الغازات أو السوائل تتبع الدرجة الأولى. وهذا يطرح سؤالاً وهو لماذا التفاعل ليس من الدرجة الثانية؟. وإجابة السؤال يوجد في العوامل أو ميكانيكية التفاعل.

طريق آخر يحقق صعوبة صادرة بواسطة الرتبة الأولى وهو السؤال، ما هو منشأ طاقة التنشيط؟ فلو أن التفاعل هو تفاعل من الرتبة الأولى ويتناقص التركيز ولا يتغير فترة عمر النصف له. وفي هذه الحالة الخاصة، فالجزيئات المنعزلة لها الميل لتفاعل بنفس فترة عمر النصف كما هو ملاحظ عند التركيز العالي، ولكن من الصعب حقاً لنرى من الضروري لماذا تكتسب الجزيئات المعزولة طاقة تنشيط؟

وللإجابة: عن هذا السؤال ... الأمثلة الآتية .. سوف تعتبر من الرتبة الأولى كما هو ملاحظ.

اضمحلال النشاط الإشعاعي Radioactive decay

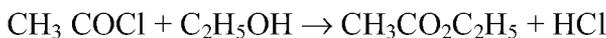
هذه تفاعلات نووية وليست تفاعلات كيميائية، وتعين معدلات تفاعلها بالتغير في مركز النواة بعيداً عن التغير في مستويات الطاقة للإلكترونات الخارجية، وعليه لا يقع تحت عنوان الكيمياء الحركية، ولكن الأهم ملاحظته أن معدل الاختلال للنشاط النووي يتبع تفاعل الرتبة الأولى، وأن درجات الحرارة - وحتى ولو بضعة آلاف من الدرجة -

ليس لها تأثير على معدل النشاط النووي مثلما تأتي طاقة التنشيط من خلال النواة، وفي أي حال، تكون هي أكبر بكثير بالملايين من الطاقة التي تصور من الصدمات، إذاً هذه التفاعلات دائماً عملياتها تتبع الرتبة الأولى، وعموماً يمكن وصف مثل هذه العمليات بواسطة فترة عمر النصف.

بعض التفاعلات في المحاليل Some reactions in solution

لو حدثت التفاعلات في عدة خطوات وخطوة المعدل المعينة هي أحادية الجزيئية، فالملاحظ أن التفاعل هو من الرتبة الأولى الحركية، مثل ذلك حدوث التحلل ليوديد ثالثي البنتيل (t.pentyl iodide).

أيضاً تفاعل الرتبة الأولى يمكن ملاحظته في تفاعلات ثنائية الجزيئية في محلول لو فرض أن أحد المتفاعلات يوجد بكمية كبيرة، مثال لو المذيب أحد المواد المتفاعلة كما يلي:



ففي هذا التفاعل يظل الكحول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ثابتاً ولا يتأثر، ويعد في هذه الحالة تفاعلاً كاذباً من الرتبة الأولى Pseudo-first-order reaction.

تفاعلات لغازات أحادية الجزيئية تتبع أحادية الرتبة

Pseudo-first-order unimolecular

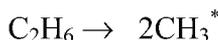
تفاعل الرتبة الأولى الحركية يمكن ملاحظته في الوسط الغازي إما متجانساً، أو غير متجانس وتفاعلات سلسلة، كما يوجد تفاعلات متراكبة كغازية، مثل عملية تكسير ثنائي النيتروجين خامس الأكسيد، حيث يتبع الرتبة الأولى، تفترض التفاعلات في الحالة الغازية أحادية الجزيئية لو (a) يتبع بدقة قانون الرتبة الأولى، (b) - متجانس، (c) ليس تفاعل سلسلة و (d). تتغير الرتبة من واحد إلى اثنين مع تغير الضغط، انعدام تأثير السطح يمكن ملاحظته لو تتغير نسبة مساحة السطح بالحجم، مثلاً بإضافة قطع زجاج أو بودرة زجاج، لا يحدث تغيراً في معدل التفاعل. عدم وجود تفاعلات السلسلة يمكن ملاحظتها باستخدام موانع مثلاً.

وأيضاً تكون التفاعلات الأيسوميرية isomerization في السطح الغازي تكون أحادية الجزيئية.



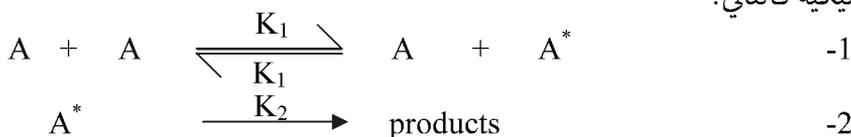
غالباً ما تكون الخطوة الأولى في التفاعلات العديدة الخطوات عملية أحادية الجزيئية.

مثال:



نظرية ليندمان The Lindemann theory

المشكلة هنا تكمن في مصدر الطاقة التنشيطية في التفاعلات الأحادية الجزيئية وهي أحد الصعوبات، وأخيراً حلت هذه المشكلة في عام (1933) بواسطة F. A. Lindemann وقد أشار إلى ذلك بأنه من الممكن للجزيئات أن تخزن طاقتها (طاقة التنشيط) بواسطة صدمات لاثنين من الجزيئات مع بعضها، وتظل تتبع كيناتيكية الرتبة الأولى ويمكن حدوث ذلك لو وجدت فترة زمنية تأخير بين التنشيط والتفاعل خلال معظم الجزيئات الحاملة للطاقة أو المستحثة لن تفقد الطاقة بواسطة تصادمها مع جزيئات عادية، فلو فرضنا (A) - جزيئات عادية، A^* - جزيئات حاملة للطاقة أو مستحثة، وتكون الصياغة الميكانيكية كالتالي:



حيث إن كلا من k_1 , k_{-1} , k_2 - ثوابت معدلات للتفاعلات، والحل التام للمعادلة الحركية التي تصف هذا الميكانيزم معقد، ولكن نتيجة بسيطة يمكن الحصول عليها باستخدام تقريبات تعرف بافتراضات الحالة الساكنة (stationary state hypothesis). وهذه الافتراضات هي عندما يحدث التفاعل بواسطة وجود جزيئات نشطة عند تركيز منخفض، فإن مثل هذا التركيز يؤخذ بعين الاعتبار على أنه ثابت.

ولو فرضنا أن التفاعل يسير فقط بجزء بسيط من الجزيئات ليعطي ناتجاً (وهذا يعني أن معظم الجزيئات غير مؤهلة لتعطي تفاعلاً - غير منشطاً)، حالة التركيز للجزيء (A^*)

سوف يتراكم، ولهذا فإن معدل تكوين (A^*) سيكون مساويا لمعدل الإزالة أو الإزاحة، وتحت هذه الظروف من الحالة الدورانية للتركيز A^* (أي من حالة حمل الطاقة إلى حالة فقدتها لتؤدي إلى نتائج)، ومن ثم فمعدل التفاعل سيتناسب تناسباً طردياً لتركيز الجزيئات (A) - وسيكون التفاعل في هذه الحالة يعتمد على (A) ويتبع الرتبة الأولى، وهذه الدلالة يمكن أن تراها رياضياً من ميكانيزم ليندمان (2,1) وتطبيق الحالة الساكنة الافتراضية، وهي:

$$\text{Rate of formation } A^* = \text{rate of destroy of } A^* \quad -3$$

$$\text{معدل تكوين } A^* = \text{معدل التحطيم } A^*$$

فلو أن a ، a^* عبارة عن تركيز كل من A^* ، A عند زمن t فإن حالة السكون الافتراضية يكن التعبير عنها كما يلي:

$$\frac{d a^*}{d t} = 0 \quad -4$$

حيث تكافئ المعادلة (3)

ومن المعادلة (1)

$$\text{rate of formation } A^* = k_1 a^2$$

والمعادلتين (2,1):

$$\text{rate of destroy of } A^* = k_{-1} a^* a + k_2 a^*$$

ومن المعادلة (3)

$$k_1 a^2 = k_{-1} a^* a + k_2 a^*$$

وبإعادة التوزيع

$$a^* = \frac{k_1 a^2}{k_{-1} a + k_2} \quad -5$$

ومن المعادلة (2) فإن معدل تكوين الناتج $k_2 a^*$ ، هو أيضاً معدل التفاعل $\left(-\frac{da}{dt}\right)$ ، ومن ثم فمن المعادلة (5) نحصل على:

$$-\frac{d a}{d t} = \frac{k_1 k_2 a^2}{k_{-1} a + k_2} \quad -6$$

ف عند ضغط عالي: يلاحظ أن $(k_{-1}a)$ أكبر بكثير من k_2 (وهذا يعني أن كثيراً من الجزيئات تفقد طاقتها أكثر من التفاعل)، ومن هنا (k_2) يمكن إهمالها بالمقارنة مع $(k_{-1}a)$ وتصبح المعادلة (6) :

$$-\frac{d a}{d t} = \frac{k_1 k_2 a^2}{k_{-1} a} = k a \quad -7$$

حيث إن $(k_1 k_2/k_{-1})$ يعتبر ثابتاً وهو (k) ، ومن الواضح من المعادلة (7) أن التفاعل أحادي الرتبة.

هذه الحيشيات السابقة قد وضعت على افتراضات وهي أن معظم الجزيئات A^* تفقد طاقتها قبل أن تدخل في التفاعل لتعطي نتائجاً، ولو حدث اختزال للضغط تدريجياً؛ فإن فترة زمن الصدمات بين الجزيئات سيزداد، حتى يصل في آخر الأمر أكبر من زمن المسموح به بين الصدمات النشطة وعملية التفاعل، وطبقاً لهذه النتيجة فإن الجزيئات النشطة الجزيئية سيزداد تفاعلها تدريجياً حتى تصل إلى ضغط منخفض، وكل الجزيئات النشطة ستتفاعل، وعندما يحدث ذلك فإن معدل التفاعل يتناسب طردياً لمعدل تكوين (A^*) ، وهذا يعني $(k_1 a^2)$ ، وعند ضغط منخفض سيكون التفاعل من الرتبة الثانية، وهذا يمكن إدراكه من المعادلة (6)، وعندما تكون (a) صغيرة والمقدار $(k_{-1}a)$ أصغر من k_2 والمعادلة (6) تصبح:

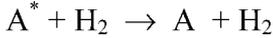
$$-\frac{d a}{d t} = k_1 a^2$$

مما يدل على أنها معادلة من الدرجة الثانية.

وإلى هذا الحد، أقل من قيمة محدودة للضغط وعموماً تتراوح ما بين (50 - 5) مم/زئبق، فإن رتبة التفاعل سوف تتغير من رتبة أولى إلى رتبة ثانية، وهذه الحقيقة يمكن ملاحظتها مع التفاعلات الجزيئية.

وحقيقة فإن ميكانيكية ليندمان أيدت بواسطة تأثيراً لإضافة غاز مثالي. فلو أجري تفاعل أحادي الجزيئية في وجود غاز - وليكن أيديروجين - عند ضغط جزئي، فإن التفاعل يتبع تفاعلاً من الرتبة الثانية، ولقد وجد أن التفاعل من الرتبة الأولى بنفس ثابت المعدل عند ضغط عال، هذا متوقع من الحقيقة لهذه الصورة الأساسية للميكانيزم، وهو

أن الجزيئات المحملة بالطاقة (energized) يمكن أن تفقد هذه الطاقة خلال الفترة الزمنية قبل عملية التفاعل بواسطة الصدمات، وعملية الصدمات كثيرة؛ منها فقد شحنة من جزيء إلى جزيء آخر، أو فقد الشحنة باصطدامه مع الجدار، وهذه العمليات ليست عمليات كيميائية، وهي عملية صدمة جزيء (A*) بواسطة جزيء آخر (A)، ففي وجود الأكسجين، فإن عملية فقد الطاقة تكمن في المعادلة الآتية:



وهذه العملية تكون سريعة بالمقارنة من تحول (A*) إلى ناتج لكي نحافظ على الأساس المتطلب لميكانيزم ليندمان.

ويعد ذلك برهنة على وجود زمن (فترة حث) في العمليات الداخلية وتأتي من ظاهرة ما قبل التفكك (predissociation) الملحوظة في الجزيئات الإسبكتروسكوبية، وفي هذه الطبقة للحزم الاهتزازية (vibrational bands) للجزيئات النشطة الموجودة ولكن التركيب الدقيق المؤدي إلى دوران الجزيء غير موجود، والتوضيح المحدد لهذا التأثير وهو أن الجزيء المثار إليكترونيا موجود لفترة زمنية قصيرة، وهي حوالي (10⁻¹³s) بعد تفاعله كيميائيا، هذه الفترة الزمنية كافية بقدر كبير لحدوث عدة اهتزازات (الفترة الزمنية (10⁻¹³s) ، وهذه الفترة ليست كافية لعملية الدوران ، وبالتالي لا يوجد دوران للجزيئات.

نظرية هينشيلوود Hinshelwood theory

يؤدي تطبيق نظرية الصدمات لمعدل التفاعل على التفاعلات الجزيئية لنتائج مدهشة، فلو أن معظم الجزيئات تفقد طاقتها قبل تفاعلها فمن المتوقع أن المعامل (P) في المعادلة (10) وهي $[k = PZ \exp - E^\pm/RT]$ تكون أقل من الوحدة بكثير، وعمليا ما تأخذ قيمة مقدارها (10³ - 10⁴).

والسبب في ذلك معامل بولتزمان (Boltzmann factor) والمقدار $\exp(-E^\pm/RT)$ اللذان يستخدمان لحساب الكسر الجزئي للجزيئات النشطة التي لا تسمح لدرجة التذبذب الحرة في الجزيء (بمعنى أنها حاملة للطاقة؛ ولكن ليست لدرجة سماحية الجزيء للتفاعل)، ولقد لوحظ بواسطة هينشيلوود لو أن طاقة التنشيط (E[±]) تتوزع بين عدة درجات من الذبذبة الحرة) الكسر الجزئي للجزيئات التي تحمل طاقة هي:

$$\frac{(E^\ddagger / RT)^{s-1}}{(s-1)!} \exp - E^\ddagger / RT \quad -8$$

حيث (s) - عدد درجات الذبذبة الحرة في الجزيئات عديدة الذرية فإن (s) تكون كبيرة.

ولو أن (s) مساوية للوحدة = 1 ، فالمعادلة (8) تختزل إلى:

$$\frac{(E^\ddagger / RT)^0}{0!} \exp(-E^\ddagger / RT)$$

فلو أخذنا $0! = 1$ و $(X^0) = 0! = 1$ والمعادلة (8) تختزل إلى الشكل العادي (normal form) لمعامل بولتزمان، أعني $\exp(-E^\ddagger / RT)$.

والتعبير (8) يصبح كبيراً إلى حد بعيد من $\exp(-E^\ddagger / RT)$ عندما (s) تكون أكبر من واحد، إذ لو أن $E = 80.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $s = 8$ عند 298K .

$$\frac{(E^\ddagger / RT)^{s-1}}{(s-1)!} = \frac{1}{7!} \left(\frac{80000}{831 \pm 298} \right)^7 = 9.36 \times 10^6$$

القيمة (s) التي تحسب للنتائج العملية عادة ما تكون أقل بدرجة من الذبذبة الحرة، وربما يعود إلى العدد المحدود لدرجة الذبذبة الحرة الكائنة الداخلة في تكوين المتراكب الانتقالي (Transition complex).

كما أنه أيضاً توجد فترة زمنية مفقودة بين التفاعلات الأحادية الجزيئية للتنشيط الابتدائي وتكوين الحالة الانتقالية (Transition state)، وفي مثل هذه التفاعلات يجب أن نفرّق بين الجزيئات الحاملة للطاقة والجزيئات النشطة (energized molecules & activated) فالجزيئات التي يمكن القول عنها بأنها حامل للطاقة (energized) هي التي تمتلك طاقة تنشيط (activation energy) بالرغم من أن هذه الطاقة يمكن أن تتوزع على مختلف أجزاء الجزيء. فعندما تكون هذه الطاقة موجودة على جزيء أو في جزء للجزيء لتخضع للتفاعل، فإن الجزيء يصبح في هذه الحالة نشطاً (activated)، فعملية التحويل من طاقة محمولة إلى طاقة نشطة يوجد زمنًا مفقودًا مميّزًا للتفاعلات الأحادية الجزيئية.

فمعالجة هينشيلوود تفترض أو تحسب أن الزمن المفقود يرجع إلى عملية انتقال الطاقة مؤكدة داخلة في التفاعل، هذه النظرية تسمح أيضاً لهذه الحقيقة بوجود طاقة زائدة

في الجزيئات الحاملة للطاقة والتي بها تحول إلى طاقة نشطة قادرة على الدخول في التفاعل، والتي تساعدها بسرعة لعملية التفاعل.

نظرية كل من رايس، رامسبيرجر، كاسيل وسلاتر **The R R K and The Slater Theories**

هذه النظريات باختصار تعطي تفسيراً لكيفية انتقال الجزيئات الحاملة إلى جزيئات نشطة، هذه النظريات تفترض أن الطاقة يمكن أن تمر بحرية بين مختلف الاهتزازات من خلال كل اهتزازة للجزيئات الحاملة للطاقة. إذاً معدل التحول يكون قيمة مماثلة للتردد الاهتزازي للجزيئات الحاملة للطاقة.

وطبقاً لنظرية سلاتر؛ الطاقة لا تنتقل بحرية كاملة بين الأشكال المختلفة للتردد في الجزيء، بدلاً من حدوث التفاعل بناءً على عدة عوامل محددة في الجزيء مثل طول الرباط الذي يتطلب قيمة حرجة، وهذا يمكن حدوثه عندما يحدث اهتزازاً محدداً في جزيء مناسب أو يأتي إلى السطح، كما أدخل مرقص تحسيناً لنموذج RRK لعمل فترة سماح لعامل مثلًا نقطة - الصفر في الطاقة والدوران للجزيء، وللدراسة المستفيضة لهذه النظريات فالقارئ يحتاج لعدة مراجع متخصصة في هذا المجال.

والبرهنة العملية لا تسمح بوضوح كامل الاختيار لعمل هذه النظريات ومن أصعب المواضيع في الكيمياء الحركية، حيث لا يمكن التعامل بها هنا.

ولعدة أعوام تعتبر عملية تكسير خاص أكسيد ثنائي النتروجين تفاعلاً من الرتبة الأولى في الأوساط الغازية المتجانسة وليس تفاعل سلسلة، وهو ليس مطابقاً لميكانيزم ليندلمان إذ يظل تفاعل رتبة أولى عند أقل من 0.05 mmHg ضغط جو.

* * *

ميكانيكية بعض التفاعلات في المحاليل Some reaction mechanisms in solution

في هذا الجزء سوف نتعرض لميكانيزم بعض التفاعلات، والتي نتناولها الآن بشيء من التفصيل، ولا توجد أي محاولة تامة إلا اختباراً صغيراً فقط للتفاعلات يمكن أخذها. وسوف نوضح تأكيدات على العلاقة بين نتائج تقصي الحركية وكل ميكانيكية التفاعل، ومن الملاحظ أنه توجد معلومات كثيرة قيمة حول الميكانيكية قيمت بواسطة دراسات الحركية وخصوصاً عندما تتم في مدى واسع من العوامل، وهناك معلومات أخرى -على أي حال- تؤخذ من منابع غير حركية، إذا ليس هذا ممكن لرسم ملخص ثابت للدراسة الحركية منفردة.

أولاً: سوف نعطي وصفاً لبعض العمليات الأولية في المحاليل، مع بعض المراجع لهذه الدراسة بواسطة تقنية الارتخاء (relaxation technique) للحجم الأول، ونصف بعض الأساسيات العامة المطبقة في التفاعلات العضوية المحددة المعلومة، ونعتبر فيما بعد ذلك بعض التفاعلات العضوية وإيجاد محاولة للعلاقات المختلفة بين التقنيات.

تفاعلات بواسطة انتقال بروتون Proton-transfer reaction

قيس ثابت المعدل لعدد من التفاعلات باستخدام تقنية الارتخاء بواسطة (أيجين) (Eigen) والتي يتم فيها انتقال بروتون من جزيء إلى جزيء آخر فيكون إما متعادلاً أو مشحوناً. والمثال البسيط لمثل هذا التفاعل هو:



وأن ثابت معدل هذا التفاعل عند 25°C هو 1.4×10^{11} لتر مول⁻¹ ثانية⁻¹ وقيم لبعض التفاعلات الأخرى التي دونت بالجدول رقم (1) لمثل هذا النوع، ثابت معدل لتفاعلات يتم فيها انتقال بروتون إلى أيون الهيدروكسيل أعطيت بالجدول (2).

جدول (1)

ثابت المعدل لتفاعلات انتقال - بروتون في وجود أيون البيهدرونيوم عند 25°C .

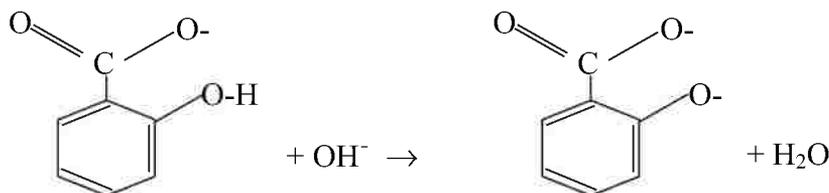
Reaction	Rate constant (litre mole ⁻¹ sec ⁻¹)
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.4×10^{11}
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$	7.5×10^{10}
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HF}$	1×10^{11}
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{--} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_4^-$	1×10^{11}
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HOCCO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3$	4.7×10^{10}
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH}$	4.5×10^{10}
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{imidazole}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{imidazolium}^+ \text{ ion}$	1.5×10^{10}
$\text{H}_3\text{O}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{H}$	2.5×10^{10}

جدول (2)

ثابت المعدل لبعض التفاعلات لانتقال - بروتون في وسط قاعدي عند 25°C

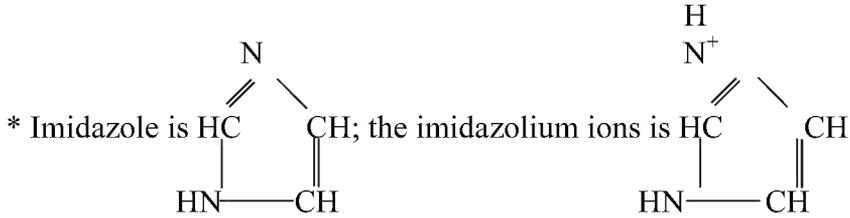
Reaction	Rate constant (litre mole ⁻¹ sec ⁻¹)
$\text{HO}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	3.3×10^{10}
$\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{NH}_2^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{NH}_2$	3.7×10^{10}
$\text{OH}^- + \text{HOCCCH}_2\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOCCH}_2\text{NH}_2$	1.1×10^{10}
$\text{HO}^- + \text{imidazolium}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{imidazole}$	2.3×10^{10}
$\text{HO}^- + \text{HOCCO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	7×10^9

وهذه التفاعلات كلها سريعة، ومعدل تفاعلاتها أساسا هو معدل انتشار الأيونات ببعضها البعض، والفرق الوحيد بين المعدلات يمكن شرحه في جزئية التفاعل الإلكترونيستاتيكي بين الأيونات المتفاعلة (الكهربية الساكنة)، ومن ثم نجد معدل التفاعل بطيء أو صغير للتفاعلات بين أيونات تحمل نفس العلامة من الشحنة كما في حالة هذا المثال.



فثابت معدل التفاعل صغير جداً وهو حوالي $10^7 \text{ litre mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$ ، وهذه القيمة الصغيرة تعود إلى تأثير الرابطة الهيدروجينية بين مجموعة الهيدروكسيل ومجموعة ذرة الأكسجين - المتصلة بالكربون (أكسجين كربونيل) وكأسلوب مشابه نلاحظ أن تفاعلات انتقال البروتون بين الأحماض والقواعد التي تشتمل القواعد والأحماض مثل (الحمض وأيونه السالب الشحنة) عملياتها سريعة جداً. وتفاعلاتها إما مساوية أو تسلك الطريقة المهمة الآتية وهي انتشار الأيونات ببعضها وتفاعل هذا النوع يعرف ويعين بالانتشار diffusion controlled .

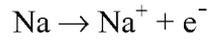
ومن الملاحظ من الجدول (1) والجدول (2) أن عملية تفاعل إيميدازول Imidazole اكتساب بروتون وتكون سريعة، وفي تفاعلات أيون Imidazolium انتقال بروتون.



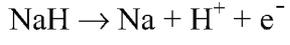
تفاعلات انتقال - إلكترون

Electron-transfer reactions

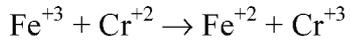
أبسط هذه التفاعلات وهو انتقال إلكترون أو فقد إلكترون من عنصر، وهذه التفاعلات يمكن تمثيلها كما يلي:



ويمكن حدوث عملية إزالة الهيدرجة كما يلي:

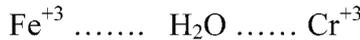


وهذه التفاعلات ما هي إلا عمليات أكسدة واختزال في نفس الفترة الزمنية للتفاعل وأشهر هذه الأمثلة أكسدة الكروم بواسطة الحديدك ليكون الناتج حديدوز وكروميك:



والعملية هي انتقال إلكترون (فقد) ليكتسب من ناحية أخرى بواسطة الحديدوز. ولوضوح نوع المتراكبات النشطة لهذه التفاعلات يمكن تفسيرها كما يلي: وجود قطرة متراكب نشط. وفي هذه الحالة يحدث ارتباط لاثنين من الأيونات بواسطة جزيء المذيب. وهذا يعني أن المذيب ينسق بين الإطارات الخارجية لكل من أيونات التفاعل، وكما يمكن

تمثيل مثل هذا التفاعل كما في المثال السابق (حديدك - كروموز) انتقال جزئي للإلكترون:



وهو ما يمثل بالخط المتقطع. الهيكل الثاني للمترابك النشط وهو نوع الإطار الخارجي Outer sphere type. حيث لا يوجد تفسير لتنسيق الإطار الخارجي للأيونات، ويمكن تحقيق ذلك؛ أن الإلكترون ينتقل أولاً إلى المذيب ثم بعد ذلك ينتقل من المذيب إلى الأيون، وعلى العموم مثل هذه الظروف تحدث في المذيب أو الوسط الأمونيبي؛ ولكن لا يشبه الماء أو لا يكون في الماء.

وعديد من النظريات التي تتناول هذه الظاهرة (التفاعلات بواسطة انتقال الإلكترون، الأكسدة - الاختزال)، أحد هذه المشاكل الصعبة، التي لم تظهر حتى الآن طريقة معالجة هذا الأمر بطريقة مرضية أو لا يعمل بها في المناقشة الحالية ولنا أن نشير إلى أن بعض العوامل التي لها تأثير مهم على معدل انتقال الإلكترون بناءً على الأيونات كما في الجدول الدوري فمثلاً:

١ - حجم الأيون: كلما قل حجم نصف القطر قلت المسافة بين أنصاف الأقطار وبين مراكز الأنوية مما يزيد من عملية انتقال الإلكترون وحدوثه، (وهذا مما يوجد) تنافر كولومبي أكبر في الحالة النشطة Coulombic repulsion .

٢ - طبيعة وجود الأيونات الأخرى: التنافر الكائن بين الأيونات المتفاعلة يمكن أن تتناقض بواسطة إدخال أيونات ذات شحنة مخالفة بين الأيونات، وتعرف هذه العملية بالمتراكب الوسيط وسيط (كوبري) as a bridged complex .

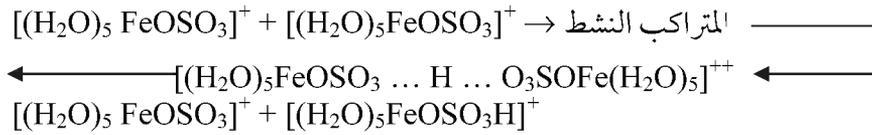
٣ - ضرورة إعادة توزيع الإطار الخارجي: فرضت بعض القيود على انتقال إلكترون بواسطة قاعدة فرانك - كوندن (Franck - Condon principle)، فمن الضروري أو من المعروف أن أي عملية انتقال إلكترون تكون الحالة الإلكترونية في كلا الأيونين متساويين قبل أي عملية انتقال، وهي العمليات أو أي عملية كيميائية تحتاج إلى طاقة لاستمرار عملية التفاعل، وهذه الطاقة على الأقل مساوية أو أكثر بقليل لطاقة التفاعل، ومن الواضح أن التفاعل يمكن حدوثه بواسطة احتراق طاقة الانتقال أو الحاجز، على العكس بدلا من تسلقه، والتي ربما تكون بطيئة، ففي حالة الإطار الخارجي

للمترابك يأخذ المذيب مكانا لإعادة توزيع بعد أول تنسيق لإطار الأيونات للأيونات، (طاقة إعادة التوزيع معلوم صغيرة)، وهو يؤدي إلى معدل انتقال أكبر منها مع جسر المترابك.

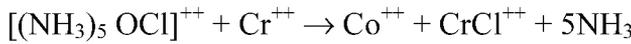
ومن هنا نلاحظ لبعض التفاعلات أن جسر المترابك النشط له دور في التفاعل. ولقد لوحظ في عملية انتقال إلكترون بين الحديدوز والحديدك في وجود حمض الكبريتيك كعامل حفاز لتعجيل معدل الأكسدة والاختزال، ولقد اقترح أن أيون كبريتات الهيدروجين الأحادية HSO_4^- تلتصق بأيون الحديدوز كما $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOSO}_3\text{H}]^+$ وأيونات الكبريتات بأيون الحديدك $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOSO}_3]^+$.

فعندما تحضر الأيونات مع بعضها فقد اقترح وجود مترابك نشط حيث يكون البروتون قنطرة أو جسر بين الأيونين، وعملية انتقال هذا البروتون يكون مكافئا لانتقال الإلكترون في نفس الاتجاهات.

ويمكن تمثيل هذه المعادلة كما يلي:

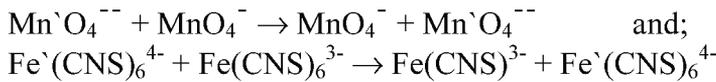


وعلي أي حال مثل هذه التفاعلات معقدة الميكانيزم ولا يوجد ميكانيزم واضح وبيّن، وأيضا دليل آخر على وجود المترابك النشط (المرحلة النشطة) activation state، أو bridge complex بالتخاذ هذا التفاعل من تفاعلات الأكسدة - الاختزال ما بين الكوبلت، الكروم:



حيث تكون الأمونيا أيون الأمونيوم في المحلول الحمضي ومن الواضح أن $[\text{CrCl}^{++}]$ لا يتكون بالتفاعل بين أيون الكروميك وأيون الكلوريد، ولمثل هذه التفاعلات لقد لوحظ أن انتقال - إلكترون بواسطة حدوث القنطرة مع بعض الليجندات (Ligands) - الكلابية مثل الهاليدات، الثيوسينات، الكبريتات، الفوسفات والماء، بعض ثوابت هذه التفاعلات لبعض تفاعلات مترابكات أيون الكروميك مع الكروموز كما هو مبين في جدول (3). وكما هو ملاحظ من الجدول أن المعدل يزداد في اتجاه هذه السلسلة $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ وهذا يؤكد رؤية أن عملية انتقال إلكترون تفضل أن تأخذ مكانا خلال الليجاند

– الكلايية عن الالتصاق مباشرة بين الذرات الفلزية Metal ions كما في بعض الأمثلة لتفاعلات تحدث بواسطة الإطار الخارجي للمترابك وهي:



جدول (3)

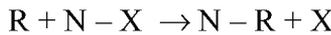
ثابت المعدل للتفاعل بين المترابكات للكروميك والكروموز

Reaction	Temperature (°C)	Rate constant (litre mole ⁻¹ sec ⁻¹)
CrF ⁺⁺	27	2.6 × 10 ⁻²
CrCl ⁺⁺	0	9
CrBr ⁺⁺	0	60
[(NH ₃) ₅ CrF] ⁺⁺	25	2.7 × 10 ⁻⁴
[(NH ₃) ₅ CrCl] ⁺⁺	25	3.2 × 10 ⁻²
[(NH ₃) ₅ CrBr] ⁺⁺	25	3.2 × 10 ⁻¹
[(NH ₃) ₅ CrI] ⁺⁺	25	5.5

تفاعلات عضوية تتم بالاستبدال

Organic substitution reactions

العديد من التفاعلات العضوية تخضع لعمليات الاستبدال – كما يلي:



عموما يحدث ميكانيزم لمثل هذه التفاعلات في المحاليل بتحليل مغاير، وهي أن عملية كسر الرباط لا يعطي شقوفاً حرة ثنائية، ولكن هذا الكسر يحدث فصلاً للشحنات. ونفترض مثلاً أن R أيون سالب أو سالب الطرف لجزيء ثنائي القطبية (dipole)، فعندما يتصل بالجزيء (N - X) يحدث تحول لكثافة شحنة إلكترونية من (N) إلى (X)، في نفس الوقت كثافة إلكترونية تحول إلى (N)، ولو أن (R) جزيئاً متعادلاً فتكون محصلة المترابك النشط يمكن تمثيله كما يلي:

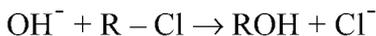


ولو كانت (R) سالبة (أيون سالب) فإن المترابك النشط هو:

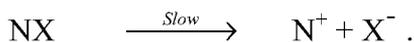


وفي كلا الحالتين فإن الشحنة الكامنة على (N) ستكون صغيرة، وهي إما أن تكون موجبة أو سالبة ويكون الناتج المتفاعل سالب الشحنة للأيون (X⁻) والمركب (R-N).

أبسط الأمثلة لمثل هذا النوع من التفاعلات وهو تحلل لكلوريد الألكيل بواسطة أيون الهيدروكسيل كعامل حفاز.



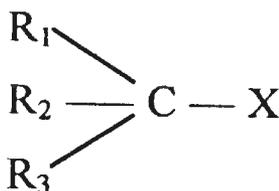
وهذه الاستبدالات مثلاً (OH^-) في هذه الحالة (المجموعة) تسعى تجاه المركز الموجب لتدفع بالإلكترونات على الجانب الآخر الكاشف المحب للإلكترون، أي الدافعة تجاه المركز السالب تعمل على سحب إلكترونات منه، وعموماً يوجد طريقتين لتمييز الحركية في تفاعلات الاستبدالات المحبة للنواة يمكن حدوثها، ويمكن الإشارة إليها مثل ميكانيزم ($\text{S}_{\text{N}2}$, $\text{S}_{\text{N}1}$). فبالنسبة لميكانيزم ($\text{S}_{\text{N}1}$) (الاستبدال، محب النواة، أحادي الجزيئية) (unimolecular, Substitution, nucleophilic) فيكون الميكانيزم تأينه بطيئاً في بادئ الأمر لـ ($\text{N} - \text{X}$)، ويتبعه بتفاعل سريع لأيون (N^+) مع كاشف محب للنواة.



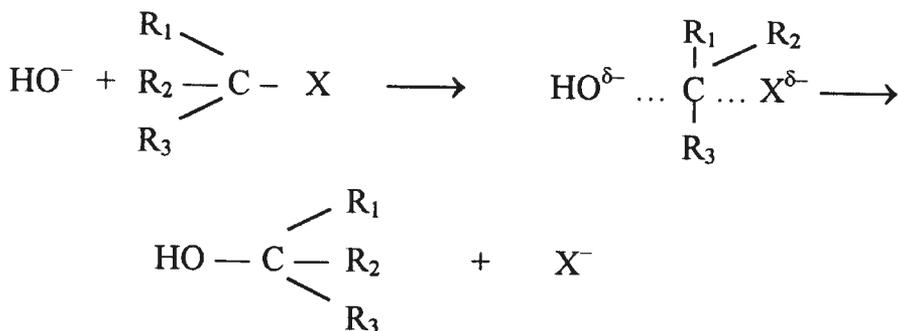
في هذا النوع من الميكانيزم أولاً في المرحلة البطيئة هي مرحلة تعيين المعدل، والمعدل في مثل هذه الحالة يتناسب طردياً مع المركب (NX) وليس مع الأيون (R)، والتفاعل في هذه الحالة رتبة أولى، والتأين الأولي في هذه الحالة عادة ما يكون أحادي الجزيئية، ولكن من المعلوم أن جزيئات المذيب ربما تأخذ مكاناً مهماً في مثل هذه العملية.

وبالنسبة للميكانيزم ($\text{S}_{\text{N}2}$) حيث إن التفاعل يتم على خطوة واحدة ويدخل بهجوم بواسطة (R) على المركب (NX)، والتفاعل في هذه يعد تفاعلاً من الرتبة الثانية، ومعدل التفاعل يتناسب مع تركيز كل من المواد المتفاعلة. وميكانيزم ($\text{S}_{\text{N}1}$) ربما يشير للحالة النهائية للميكانيزم ($\text{S}_{\text{N}2}$)، وعلى العموم ميكانيزم ($\text{S}_{\text{N}2}$) - كاشف محب للنواة يساهم في تأين للرباط (NX)، وعندما يكون المذيب هو الكاشف المحب للنواة نفسها فعليه لا يوجد فرق بين هذه الطريقتين، والترتبة تكون واحدة في كلا الحالتين.

وكما يوجد فرق بين المجسمات الكيميائية في نتائج التفاعل في كلا الحالتين، ولننظر إلى هذا التفاعل كمثال وهو تحلل هاليد الألكيل.



حيث (X) والمجموعات الثلاثة الأخرى المختلفة المتصلة بذرة الكربون فلو أن التفاعل يتم بواسطة الميكانيزم الأول (S_N1) فإن الأيون (R₁R₂R₃C)⁺ سوف يتكون ويميل ليعطي هيئة مسطحة (planar configuration)، وعند ذلك الأيون يتفاعل مع جزيء الماء أو أيون الهيدروكسيل، فعلى أي حال توجد فرصة متساوية تقريبا لمجموعة الهيدروكسيل لتصبح متصلة من كل ناحية (جهة) لتنتج كحول R₁R₂R₃COH ويكون الناتج مخلوطاً راسيمي (مرازم) Racemic mixture، وعملية الريسمة ليست تامة تماماً، حيث الوسط المحيط ربما ليس على نحو متساو على جانبي الأيون، فمثلاً أيون الهاليد، يمكن أن يلتصق بواسطة التجاذب الإلكتروني وإستاتيكي الوجه الجانبي، ويكون ناتج التفاعل في هذه الحالة يفضل لتكوين مجسم أيسوميري واحد (stereoisomer)، وعلى الجانب الآخر بالنسبة للمكانيزم (S_N2) يكون الاتصال بوسيلة المحب للنواة على وجه الشكل الرباعي للكربون المقابل لذرة الهالوجين، والناتج في هذه الحالة يكون انعكاسي لتركيب المجسم الأيسوميري، مثل هذا الانقلاب يعرف بانقلاب أو بتغير والذن (Walden inversion)، ويمكن تمثيله كما يلي:



ولنا أن نرى أن الرتبة الحركية لوحدها ليست كافية للتعرف على المكانيزمين حيث إن التفاعل في حد ذاته يتم في وجود مذيب؛ لذلك يمكن لنا أن نضيف بعض التوصيفات ربما توصل لقرار للميكانيزم.

١ - دراسة المجسمات الكيميائية (Stereochemical) كما تم مناقشته سابقاً وهو، تعيين درجة الانقلاب أو الريسمة Racemization. مثل هذه الدراسة بالطبع تطبق مباشرة فقط للمتفاعلات التي يوجد لها أشكال نشاط ضوئي.

٢- دراسة تأثير مجموعات الاستبدال، وسيتم دراستها فيما بعد.

٣- دراسة تغير المذيب: المذيبات الأيونية، تعطي ميكانيزم (S_N1) وتأثيرها على ميكانيزم (S_N2) بسيط.

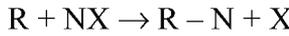
٤- دراسة معدل التبادل بالمقارنة مع معدل التفاعل، وسيتم دراسة مثل ذلك فيما بعد بالأمثلة.

تأثير مجموعات الاستبدال Substituent effect

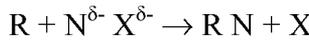
لنعتبر الآن الدراسة على تفاعل الاستبدال المحب للنواة، فلو أن مثل هذا التفاعل يتم بالميكانيزم (S_N1) فتكون خطوة المعدل يمكن أن تتم بهذه المعادلة:



ويمكن أن يكون الاستبدال على الكاشف المحب للنواة (Nucleophilic) (R) ولهذا لا يوجد عدم تغير في معدل التفاعل، ويعين تأثير الاستبدال في المركب NX بطريقة سهولة تأثير تأينها، فكما نلاحظ أن مجموعة الميثيل تعطي حثاً موجباً، بمعنى تأثير تنافر - إلكترون (electron - repelling effect)؛ لذا فإن عملية الاستبدال لمجموعة (الميثيل) إلى (N) سوف تؤيد التأين وعليه تحدث زيادة في معدل التفاعل، ويلاحظ أيضاً تحلل ثالثي كلوريد البيوتيل أكثر من أيزوكلوريد البروبيل في الماء وهذه النتائج تؤيد أن مثل هذه التفاعلات تتم بواسطة الميكانيزم (S_N1)، وأما بالنسبة لميكانيزم (S_N2) يعد صعباً جداً لو تم هذا التفاعل بالاستبدال المحب للنواة.



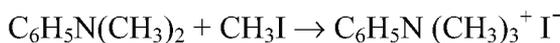
واستبدال مجموعة الميثيل في البيريدين كمثال، تزداد مع سهولة انتقال إلكترون من ذرة النتروجين، عليه يحدث زيادة لمعدل الاستبدال المحب للنواة. ويكون تأثير الاستبدال على الجزيء (NX) عديد الميزات، حيث الاستبدال يؤدي إلى زيادة أو سهولة تأين الرباط (N - X) وبالتالي يؤدي إلى زيادة في تفاعل (R and N)، فلنفترض هذا المثال لعملية الاستبدال التي تزيد الشحنة الموجبة على (N) وشحنة سالبة على (X) بناءً على الشكل التمثيلي:



حيث (δ) تشير إلى التغير في الشحنات المؤثرة، وهذا التأثير يزيد في عملية التجاذب بين (R and N)، وتقلل من التنافر بين N, R. وأولى هذه العمليات، زيادة في التجاذب

بين X , N ، الذي يؤدي إلى زيادة في طاقة التنشيط وعليه تبطئ معدل الاستبدال، ولو حدث العكس فإن طاقة التنشيط تصبح قليلة وزيادة في عملية الاستبدال، هذين التأثيرين يعملان عكس كل منهما الآخر، في معظم التفاعلات (S_N2) التي درست، والتفاعل بين جزيئات المواد المتفاعلة يلاحظ أنها مهمة، وهذا يعني أن التفاعل في حالة (S_N2) يخالف أو مغاير لعملية التفاعل في حالة (S_N1) بالطبع في حالة الميكانيزم، وهذا يعني السلوك قد يستخدم حتمياً للتعرف على كلا التفاعلين من حيث الميكانيزم، وهذا يعني من الممكن أن التفاعل في حالة (S_N2) يمكن أن يقترب من التفاعل (S_N1) ، لو اعتبرنا عملية التآين للرباط الموجود بين كل من (X , N) في الحالة النشطة والاقتراب البسيطة من الجزيء (R) .

ولنذكر هذا المثل من التفاعل في حالة التنافر بين (R) والجزيء (NX) وهذا يمكن تمثيله في المثال وهو التفاعل بين ثنائي ميثيل أنيلين ويوديد الميثيل لتكوين ملح رباعي الأمونيوم .



بعض النتائج الحركية لهذا التفاعل في محلول نيتروبنزين كما في جدول (4) ، حيث يلاحظ تأثير مجموعات الاستبدال، والأصل في هذا الجدول هو عملية توزيع من حيث النقص في تأثير الشحنة السالبة على ذرة النتروجين، وكلما تصبح ذرة النتروجين قليلة في إعطاء إلكترون مما يؤدي إلى زيادة في الطاقة التنشيطية وعليه يحدث إنقاصاً في معدل التفاعل.

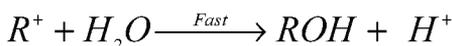
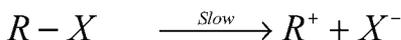
جدول (4)

دراسة كينمايكية لتفاعل بين يوديد الميثيل وثنائي ميثيل أنيلين في محلول نيتروبنزين

Substituent	Rate constant at 60°C (litre mole ⁻¹ sec ⁻¹)	Energy of activation (k.cal)
P-OCH ₃	5.60×10^{-3}	11.7
P-CH ₃	2.53×10^{-3}	12.3
(H)	7.72×10^{-4}	12.8
P-Br	2.55×10^{-4}	13.7
p-Cl	2.13×10^{-4}	13.9

تحلل هاليدات الألكيل Hydrolysis of Alkyl halides

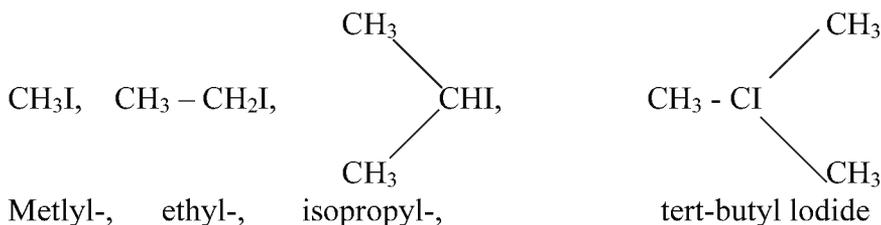
التحلل لهاليدات الألكيل تمثل أبسط المجاميع لتفاعلات الاستبدال العضوية وعملية التحلل أساسا تحدث إما في وجود ماء أو أيون هيدروكسيل، وكل منها كاشف محب للنواة، وعليه فمن الممكن أن يتم التفاعل بكلا الميكانيزمين وهما (S_N2 , S_N1) والطريقة الأولى في الميكانيزم (S_N1) تحدث على هذه الصورة.

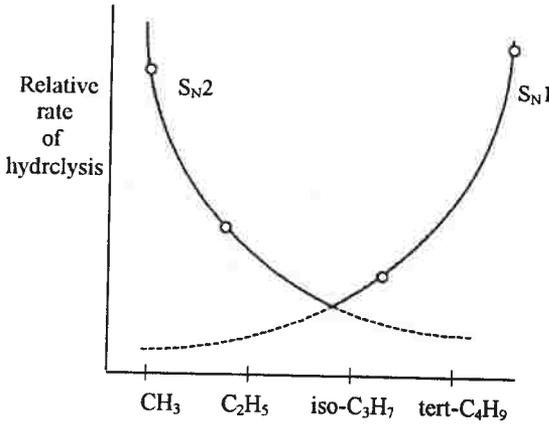


R^+ من الملاحظ إنتاجه في الخطوة الأولى وتعرف بأيون الكربونيوم، ومعدل مثل هذا التفاعل يزداد بإدخال إلكترون محرر (+1) مستبدل مثل CH_3^+ والموجودة في حالة التآين الأولى، علاوة على ذلك معدل التفاعل من الملاحظ أنه لا يعتمد على تتابع التفاعل بإدخال OH^- أو جزيء الماء.

ولو تم التفاعل بالميكانيزم (S_N2) بالأحرى فإن معدل التفاعل يعين بسهولة مع الهاليد ألكيل في اكتساب إلكترون من كاشف محب للنواة، وعليه فمعدل التفاعل يزداد مع تحرر الإلكترون المحب للنواة (Nucleophilicity)، ويقبل لو أن إلكترون الاستبدال المفقود يذهب إلى مجموعة الكيل R.

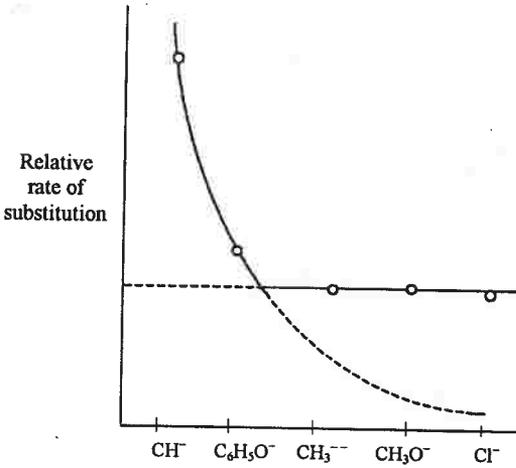
ومن الإمكان تماما تغير الميكانيزم في سلسلة الاستبدال، وأول الأمر من استهل هذا التغير كان بواسطة جليف هوغيس، وانجولد Gleave, Hughes and Ingold في عملية التحلل لأبسط هاليدات الألكيل لهذه السلسلة، حيث مجموعة الميثيل تضاف تدريجيا لذرة الكربون.





شكل (6)

معدل تحلل مجموعات الميثيل، الإيثيل، أيزوبرايل وثالثي بيوتائل اليود. حيث يلاحظ تغير المنحنى مع تغير الأوزان الجزيئية.



شكل (7)

معدل استبدال أيون الهاليد من هاليد الالكيل حيث يلاحظ من الاستبدال الاختلاف مع الأيون المهاجم المحب للنواة

كما هو ملاحظ من الشكل (6) بإضافة مجموعة ألكيل - الميثيل تقلل معدل ميكانيزم تفاعل (SN2) وفي نفس القوة يزيد من معدل ميكانيزم تفاعل (SN1)، أي إن التفاعل إلى حد ما سوف يتم بواسطة ميكانيزم يتضمن رتبة أعلى.

وهذا يعني أن التفاعل يتم أو يحدث بواسطة (SN1) - ميكانيزم للمجموعات ذات الوزن الجزيئي الأقل ثم يتغير إلى ميكانيزم (SN1) مع الأوزان الكبيرة، ويلاحظ أن ميكانيزم (SN1) يصبح أكثر أهمية من (SN2) لاستبدال مجموعة الميثيل، ومع تغير كاشف محب النواة ليصبح أقل تدريجياً كما في شكل (7) تدريجياً يصبح (SN2) أقل أهمية حتى يصبح في آخر الأمر ميكانيزم (SN1) يأخذ قدراً عالياً من الأهمية عندما كاشف المحب للنواة ليصبح أيضاً أقل مشاركة في التفاعل.

المجاميع الفايثيل والمجاميع الحلقية الهاليدية هي فقط التي يحدث لها تحلل بصعوبة. والسبب يرجع إلى وجود رنين الذي بدوره يمنع تأين أيون الهاليد ويصبح

التفاعل أكثر صعوبة في كل من S_N2 ، S_N1 .



تحلل الإستر

Hydrolysis of Esters

عملية التحلل للإستر تتم بعدة عوامل مساعدة، مثل الحمض، القاعدة كعوامل مساعدة، وخصوصا هذين العاملين لهما أهمية في الوسط المائي، وحالة خاصة، حيث يتكون H_3O^+ ، OH^- ، وعموماً توجد عوامل حفازة أخرى مثل الإنزيمات الخماثر وهي لها تأثير أكبر من الحمض والقاعدة H_3O^+ ، OH^- على التوالي انظر الجدول (8) .

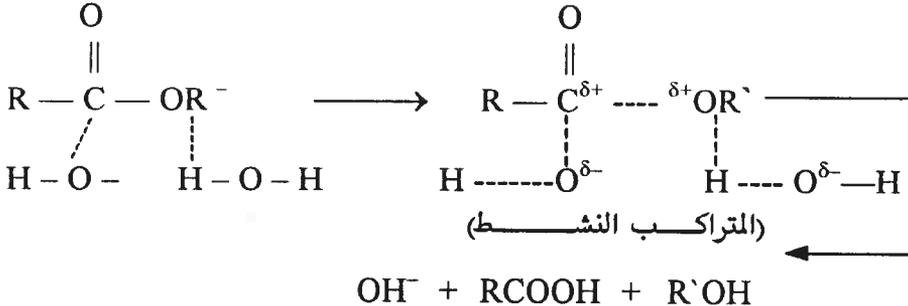
جدول (8)

مقارنة لثابت معدل التفاعل الثنائي الرتبة لتحلل الإستر

Ester	Catalyst	T(°C)	Rate constant (litr mole ⁻¹ sec ⁻¹)	Activation energy (kcal)
Ethyl benzoate	H_3O^+	100.0	9.0×10^{-4}	19.6
Ethyl benzoate	OH^-	25.0	9.0×10^{-4}	17.7
Benzoyl-L-tyrosine ethyl ester	Chymotrypsin	2.50	9.0×10^{-4}	0.8
Methyl hydrocinnamate	Chymotrypsin	25.0	6.7	9.6

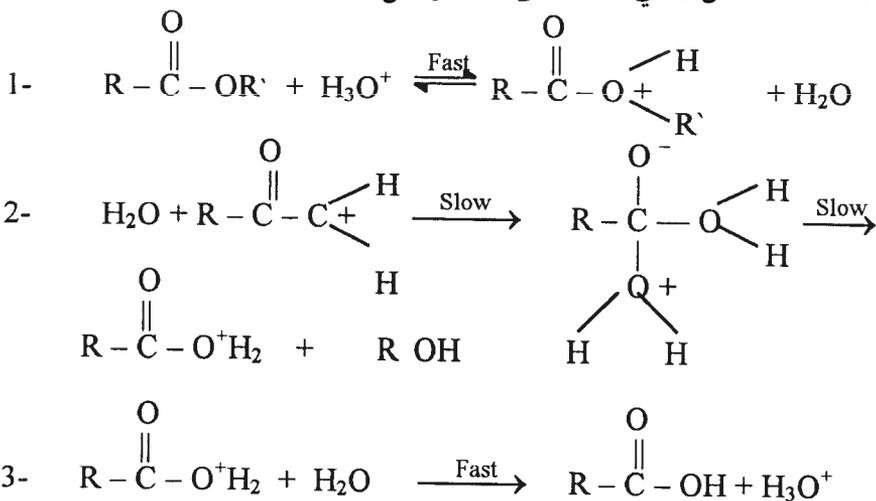
التحلل بواسطة الحمض القاعدة:

هذه الظاهرة وهي عملية التحلل بواسطة العوامل المساعدة بالحمض أو القاعدة في المحلول المائي ما هي إلا إشارة تعبر بأن هذه العملية تتم عموماً بهجوم محب للنواة (nucleophilic attack) على ذرة الكربون الكربونيل (Carbonyl carbon atom) أو محب للإلكترون بهجوم على ذرة الأوكسجين الكحولية، ففي حالة التحلل القاعدي إما تتم عادة بانتقال بروتون بواسطة جزيء الماء، وتتم عملية التحلل كما يلي:



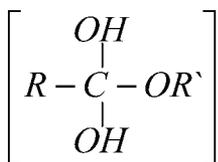
وكما نجد في المنطقة الوسطية (المنطقة المتراكبة النشطة) يوجد شحنات جزئية على عدة ذرات، فقبل عملية تكوين المتراكب النشط يحدث تكويناً آخرأ أكثر ثباتاً كمرحلة وسطية ولها نفس التركيب الفراغي يشبه المتراكب النشط كما يوجد في مرحلة الميكانيكية السابقة.

وفي حالة تحلل الحمض يوجد انتقال بروتون من H_3O^+ إلى ذرة الأكسجين الكحولية، وهجوم محب للنواة بواسطة جزيء الماء على ذرة الكربون الكربونيل. وكما ترى عملية التحلل والتي تحدث على عدة مراحل:



وعلى أي حال لا يوجد بشكل قاطع حدود فاصلة بين الخطوات الثلاثة غير أن البرهنة في الخطوة الأولى هي أن التفاعل يتم بسرعة واتزان مسبق في الماء الثقيل D_2O عن الماء العادي.

نتيجة واحدة سجلت بواسطة بيندر (Bender) لكل من الحمض والقاعدة؛ حيث درس عدة إسترات معملية بالأكسجين (18) في مجموعة الكربونيل، ووجد أن عملية تبادل الأكسجين تحدث بسرعة عند التحلل، وهذا يتضمن ما قبل المتراكب النشط الأولى حيث يتكون بعض المكونات التي يمكن أن تتحول إلى أستر حر مع تبادل ذرة الكربون الكربونية، هذا المتراكب الوسطي يمكن تكوينه على هذا الشكل، أو ما يشبه متكون المتراكب في العملية أو الطريقة (2).



تأيداً لهذا الشكل في كل من تحلل الإستر في الوسط الحامضي والوسط القاعدي من العوامل الحفازة، حيث يوجد هجوماً محبباً للنواة على ذرة الكربون الكربونيل، وانتقال بروتون إلى الأوكسجين الكحولية في كلا الحالتين جدول (9) يبين تأثير مجموعة (NO₂) في المجموعة (R) للإستر والتي لها صفة جاذبة - إلكترون التي تقلل من طاقة التنشيط تزيد من معدل التحلل. وهذا يؤدي أو يعزز حقيقة وهي أن مثل هذا الاستبدال يعمل على هجوم سهل على ذرة الكربون الكربونيل، هذا التأثير الظاهر سائد وحيد في الحالتين، ففي حالة التحلل في الوسط الحامضي جزئ الماء يعمل مهاجماً محبباً للنواة (تفاعل 2 كما سبق)، بينما في التحلل للوسط القاعدي فتكون الشحنة السابقة لمجموعة أيون الهيدروكسيل، وتأثير الاستبدال إذا هو المتوقع الأكبر في التحلل القاعدي، وهذا هو المطابق عملياً.

جدول (9)

تحلل الإستر في (٤٠٪ أسيتون + ٦٠٪ ماء) محلول

Ester	Catalyst	Frequency factor	Activation energy (kcal mole ⁻¹)
	(litre mole ⁻¹ sec ⁻¹)		
Acid hydrolysis at 100°C			
Ethyl benzoate	9.33×10^{-5}	9.6×10^7	20.3
Ethyl p-nitrobenzoate	1.15×10^{-4}	3.7×10^7	19.7
Ethyl p-toluatoe	8.13×10^{-5}	7.6×10^7	20.4
Alkaline hydrolysis at 25°C			
Ethyl benzoate	2.87×10^{-3}	1.5×10^8	14.6
Ethyl p-nitrobenzoate	2.44×10^{-1}	3.6×10^8	12.4
Ethyl p-toluatoe	1.16×10^{-3}	1.6×10^8	15.2

علاوة على ذلك فإن معدل التفاعل يعتبر عال، وطاقة التنشيط تتراوح بالمقدار 5-7 kcal في التحلل - القاعدي، هذا يمكن تفسيره على أساس الحقيقة بأن الهجوم المحب للنواة يكون أسهل للأيون ذات الشحنة السالبة. وأن الإنتروبي يتراوح من 20 - وحتى $30 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ولا يوجد بشكل واضح بين لتفسير هذه القيمة القليلة. داي (Day) وإنجولد (Ingold) اقترحا ستة تقنيات (ميكانيزم) لعملية تحلل الإستر حيث يوجد بعض الشواهد عملياً، والاثنان الأخيران الممكنان للآن لم يظهرهما كما هو موضح بما

يلي بهذه الرموز للتقنيات الممكنة التي تعطي خطوة التحكم البطيئة والتي سوف

A – Acid hydrolysis

B – Base hydrolysis

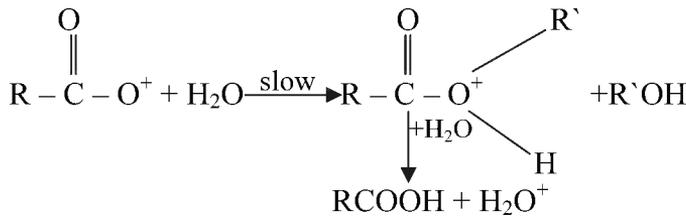
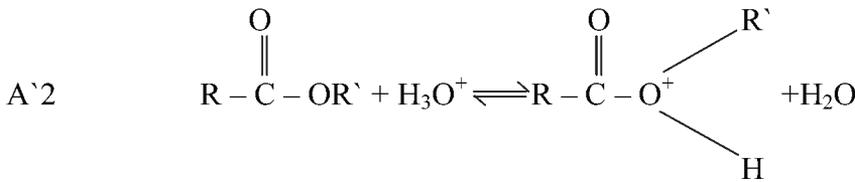
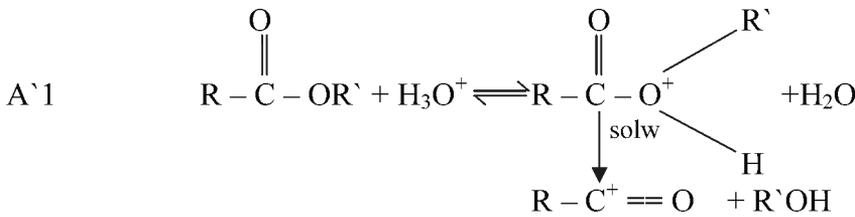
1 – Unimolecular

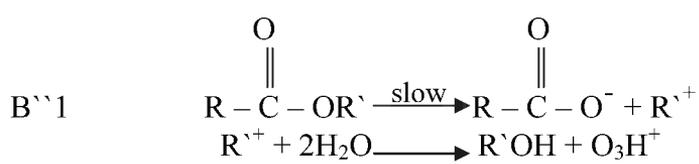
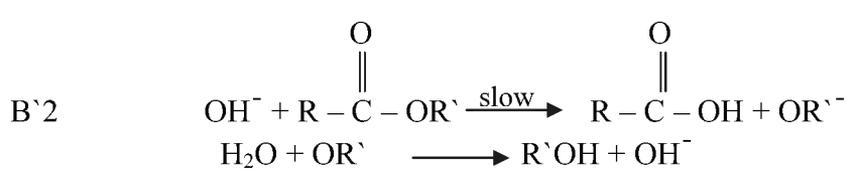
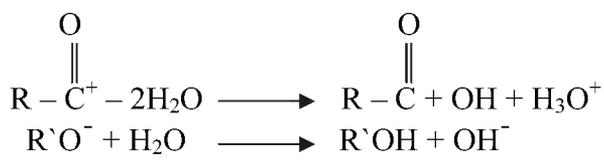
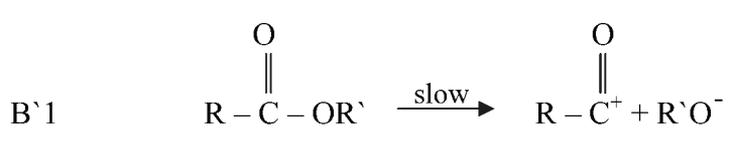
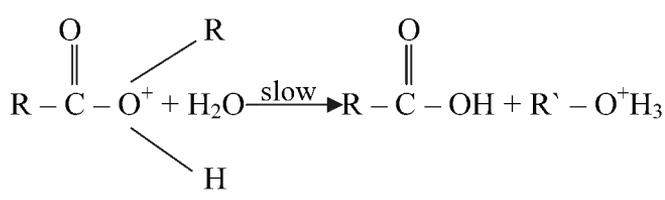
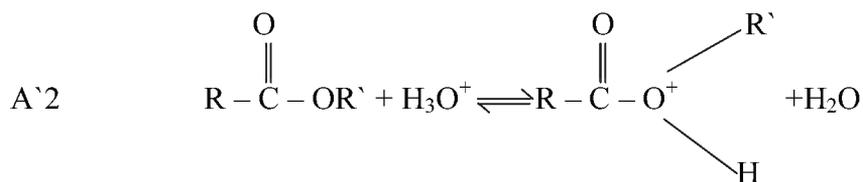
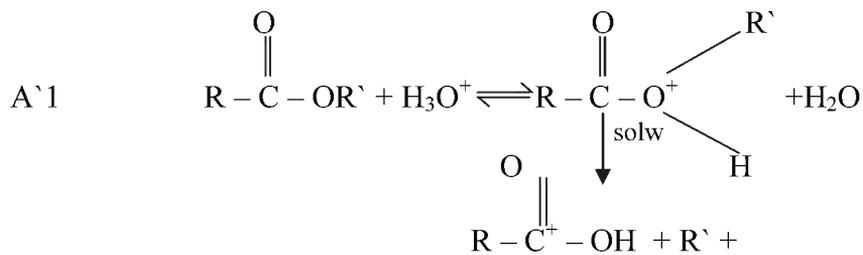
2 – Bimolecular reaction

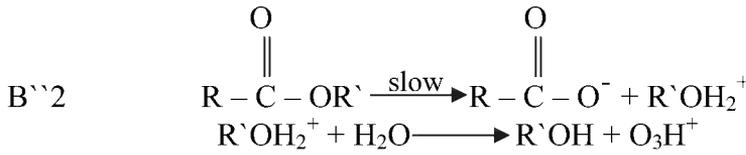
X – acyl-oxygen scission

" – alkyl-oxygen scission

نظرهما كما يلي بالميكانيزم A`2, B`2، شكل واحد والذي شرح سابقا، التي يمكن تطبيقها على عديد من تحلل الإسترات تحت أي ظروف عادية، الميكانيزم B`1، A`2 لم يلاحظ إلى الآن وبعض من هذه الصفات للشهائي تقنيات والتي يمكن ملاحظتها في جدول (10)، والذي يبين رتبة التفاعل، ويبين على أي الأحوال الاحتفاظ أو انقلاب للشكل، أو راسيمي، ففي حالة مجموعات الكيل المتماثلة R` – وأن الجدول أيضا يعطي متى تكون مجموعة إلكترون – تنافر في R',R سوف تزيد (+) أو تقلل (-) لمعدل التفاعل، وعلى أي الأحوال المجموعات R',R سوف تؤدي إلى إعاقة للتفاعل.





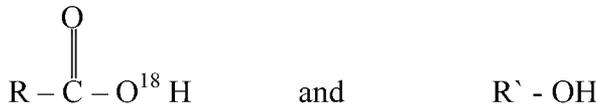


جدول (10)

ثمان تقنيات لتحلل الإستر

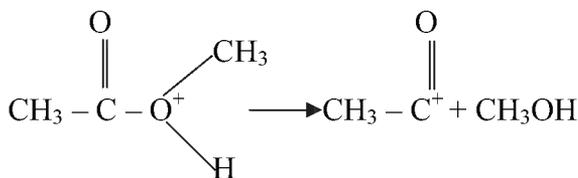
Mechanism	Configuration of R'	Substituent effect		Activation energy (kcal mol ⁻¹)
		R	R	
A'1	retention	0	+	No
A'2	retention	0	0	Yes
A''1	racemization	+	0	No
A''2	inversion	+	0	Yes
B'1	retention	0	-	No
B'2	retention	-	-	Yes
B''1	racemization	+	-	No
B''2	inversion	0	-	Yes

التقرير الكلي لهذه التقنيات ليست معلومة على خط مستقيم. وعليه فإن التأثيرات ليست واضحة تمامًا كما هو متضمن بالجدول (10) ويمكن إلى حد ما توضيح بعض التفاعلات وهو خلاص الميثيل كما يلي: التحلل في وسط حمضي فإن الميكانيزم يجب أن يكون A'1، A'2، A''1 أو A''2. وبالنسبة لميكانيزم A''1، A''2، مجموعة الكيل - أكسجين الداخلة لهذا التفاعل سوف تزال، وهذا النوع بواسطة الملاحظة وهو أن التحلل - الحمضي للإستر العادي في الماء المحتوي على زيادة من الأكسجين (18) يعطي هذا الشكل.

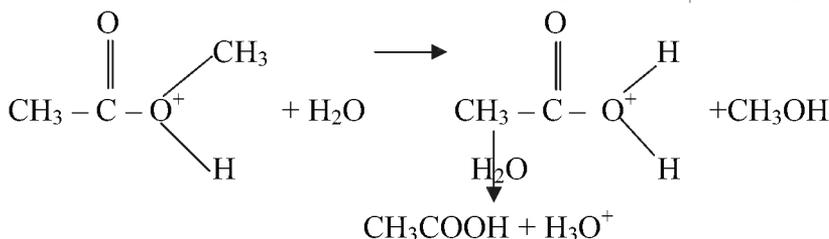


حتى أن الذرة المبينة الأكسجينية توجد في الحمض وليست في الكحول وعليه فإن عملية الكسر تقع بين ذرة الكربون والكربونيل وبين ذرة الأكسجين الكحول. ويقع

الاختبار بين التقنية A`1 , A`2 ، حيث كل منهما يوجدان الاتزان المسبق (للاتزان). بإدخال انتقال إلكترون إلى الإستر، والاختلاف هو ميكانيزم (تقنية) A`1 وهو في الخطوة الثانية عبارة عن أحادي الجزيئية .



بينما في ميكانيزم A`2 يدخل جزيء الماء



في الحالة السابقة المتراكب النشط يختلف بدءاً من الحالة الابتدائية إلى حد ما في امتلاك رابطة كربون - أكسجين طويلة، والتي أيضاً تمتلك قيمة إنتروبي عالية نسبياً وحجماً عن الحالة الابتدائية ، وفي ميكانيزم A`2 ، يوجد مشاركة من جزيء الماء المتعادل وبالتالي سوف يؤدي إلى نقص في الإنتروبي والحجم، بالإضافة إلى الميزة البولارية في المتراكب النشط الذي به يؤدي إلى فقد أكثر في الإنتروبي والحجم .

البرهنة الآتية قد تستخدم لتفرقة بين ميكانيزم A`1 ، A`2 وكذلك بالنسبة لتحلل الإستر في الوسط الحمضي (خلات الميثيل) و الإسترات المشابهة التي تبين بأن ميكانيزم A`2 هو أصح واحد.

١- قبيل معدل التفاعل وبناءً على قرب وبعد مجموعة الاستبدال من مركز التفاعل، وأيضاً التأثير بناءً على المجموعة الاستبدالية أما مجموعة حث عادية أو تأثير عملية الرنين للمجموعة النشطة.

٢- يعمل التفاعل بشدة مع زيادة ثابت العزل (DC) للمذيب مما يدل أو يظهر بولارية (استقطابية) المتراكب النشط كما في تقنية (ميكانيزم) (A`2) .

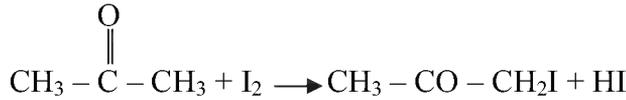
٣- طاقة الإنتروبي للتنشيط هي $-21 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. هذه القيمة هي مجموعة (ΔS) الكلية لطاقة انتقال الإلكترون وطاقة التنشيط (ΔS_2^\ddagger) للخطوة البطيئة - خطوة

التحكم. علماً بأن (ΔS) متوقعة صغيرة إلى حد ما وموجبة الإشارة، ΔS_2^\ddagger - التنشيطية دائماً تكون سالبة، كما جاء سابقاً من الشرح لبيان أن التقنية ($A'2$) هي السائدة.

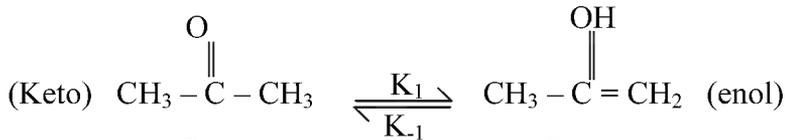
٤ - مقدار التنشيط للتفاعل، الذي تم حسابه بواسطة الضغط الهيدروإستاتيكي على معدل التفاعل $8.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ - ، ولقد أتم دراسة هذا الموضوع والي (whally) ووجد أن ذلك مرتبط أكثر مع ($A'2$) أكثر من ميكانيوم ($A'1$) ، وقد فسر ذلك بناءً على التغيير في الاتزان المسبق المتوقع (pre-equilibrium) ، وهو صغير، ولهذا نجد خطوة التحكم (خطوة المعدل) ربما تدخل مقدار سالب للتنشيط.

تفاعل الأسيتون واليود: The reaction of acetone with Iodine

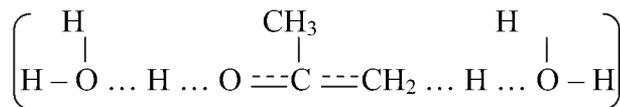
تفاعل الهلجنة للأسيتون تم بواسطة لابورث Lapworth (1904) وأول ما أعطى ميكانيكية لمثل هذا التفاعل في وسط حمضي عند درجات الغرفة .



ويأخذ هذا البرهان، لوضع ميكانيكية هذا التفاعل المتفق مع المعلومات العامة ومع نتائج الحركية الملاحظة، فمن المعلوم أن بعض الكيتونات (أستيوأسيئات الإيثيل) (ethylacetoacetate) تحدث انقلاباً أو انعكاساً من حالة إلى حالة أخرى (كيتو - هيئة إينول). ولو أن هذه الحالة موجودة فإنه يمكن تمثيلها كما يلي:

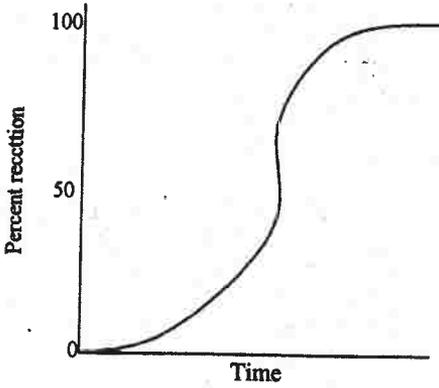


وجود العامل الحفاز لخطوة هيئة - إينول ، ترتبط بانتقال بروتون من (H_3O^+) - الهيدرنيوم إلى ذرة أكسجين الكربونيل وتسحب أو تعوض البروتون من هيدروجين ميثيل بواسطة جزيء الماء القريب لها. وهذا يمكن توضيحه كما يلي كمرحلة وسطية:



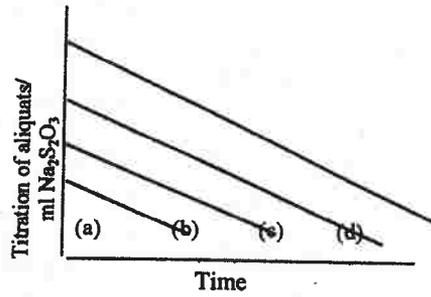
ويلاحظ من ذلك ومن الميكانيزم أن التفاعل لا يعتمد على تركيز اليود، بمعنى لا يتغير عندما لا يحدث تغيراً عند استبداله بالبروم.

ولتوضيح ميكانيزم التفاعل يسحب كمية من مواد التفاعل عند أزمنة مختلفة؛ وذلك بإضافة زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم ثم نعاير كمية اليود المتبقية باستخدام محلول قياسي من محلول ثيونات الصوديوم، فلو أن حمض الحفز أكبر من محلول اليود فيعتبر التفاعل رتبة صفرية؛ أي إن معدل ثابت التفاعل مع الزمن لا يعتمد على اليود أو الأستون. شكل (8). وذلك برسم كمية محلول الثيوكبريتات الصوديوم مقابل الزمن، ويرسم أربع تجارب (a), (b), (c), (d). التركيز الابتدائي لليود يزداد من (a) وحتى (d)، بخصوص أربع مكونات موجودة في مواد التفاعل وهي الأستون، الماء، والعامل الحفز الموجود بكثرة. وأيضاً تركيزاتهم غير المتوقعة للحدوث في قانون المعدل، على أي حال من الملاحظ أن معدل التفاعل لا يعتمد على تركيز اليود، ومن عملية الحسابات وإجراء التجارب وأخذ العينات وجد أخيراً أن معدل خطوة التعيين لا يتكون وغير موجود فيها اليود شكل (9).



شكل (9)

تفاعل الحفز الذاتي

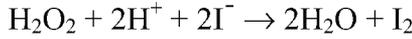


شكل (8)

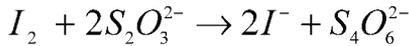
تفاعل اليود مع الأستون في محلول حمضي
مختلف التركيز

تفاعل أيون اليود وفوق أكسيد الأيدروجين Hydrogen Peroxide – Iodine reactions

يتفاعل اليود مع فوق أكسيد الأيدروجين في وسط حمضي عند درجات حرارة الغرفة ويخرج يود طبقاً لهذا المعادلة:



هذا التفاعل يعتبر سريعاً ويعين بطريقة مباشرة بإضافة ثيوكبريتات الصوديوم معلومة التركيز ثم يضاف النشا كدليل ثم يوضع في دورق في وجود مقلب. يتفاعل اليود بسرعة مع ثيوكبريتات الصوديوم طبقاً لهذه المعادلة:



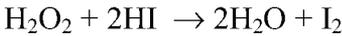
المترابك الأزرق لا يتكون حتى استهلاك كل الثيوكبريتات. وتستهلك كمية أكسيد الماء عند زمن تكوين اللون الأزرق ويكون مكافئاً لحجم الثيوكبريتات المضاف. والحركية الظاهرة هي: على أي حال تعتمد على تركيز فوق أكسيد الأيدروجين ويكون التفاعل رتبة أولى متوقعة، ولقد وجد أن ثابت رتبة التفاعل الأحادية يتناسب تناسباً طردياً مع التركيز الابتدائي لليود، إذا

$$rate \propto [I^-] [H_2O_2]$$

وهذه المعادلة من الواضح أنها تحتوي على أيون يود واحد فقط وجزيء واحد من أكسيد الماء. وعليه فإن ميكانيكية التفاعل يمكن أن تتم طبقاً لهذه المعادلة القياسية الآتية:



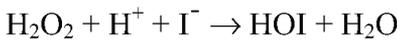
والجمع بين هذه المعادلات:



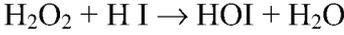
ومن الواضح أن معدل التفاعل يزداد مع إضافة يوديد الأيدروجين وبمقارنة هذا التفاعل في وجود أحماض أخرى، ومعدل التفاعل الكلي كما يلي:

$$-d [H_2O_2] / dt = k [H_2O_2] [I^-] + k' [H_2O_2] [I^-] [H^+]$$

الشق الثاني ربما يفسر مثل أي تفاعل من ثلاثي الجزيئية الخطوة:



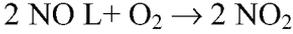
أو الخطوة الثنائية الجزيئية:



التي يتبعها الوصول إلى حالات الاتزان مثل المرحلة (C)

أكسدة أكسيد النتروجين: Oxidation of nitric oxide

يتفاعل الأكسجين مع أكسيد النتروجين طبقا لهذه المعادلة



من الملاحظ أن مثل هذا التفاعل يتبع الرتبة الثالثة طبقا لهذا المعدل:

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

وأن هذا التفاعل له طاقة ظاهرية سالبة (طاقة التنشيط)، وعليه فإن التفاعل يقل مع زيادة درجة الحرارة.

ومن المعلوم من النظريات لمعدلات التفاعلات: أن التفاعلات الثلاثية الرتبة غير شائعة إحصائيا واحتماليتها ضعيفة بالمقارنة بالثنائية الرتبة بناءً على عملية الصدمات بين الجزيئات، فتوقعها مع الثنائية أوقع مما هي مع الثلاثية الأجسام.

فبالنسبة لأكسيد النتروجين يشبه ثاني أكسيد النتروجين (NO_2)؛ فهو غير عادي ويحتوي على عدد مفرد للإلكترون حيث إن ثاني أكسيد النتروجين في حد ذاته يميل لعمل ثنائي الجزيئية (اتحاد ثنائي) طبقا لهذه المعادلة:



علاوة على ذلك فإن مركب ثنائي النتروجين رباعي الأكسجين (N_2O_4) غير ثابت ويتحول سريعا إلى ثاني أكسيد النتروجين بارتفاع درجات الحرارة.

وعملية الكيناتيكية لهذه الأكسدة يمكن شرحها إذا أخذنا المعادلة السابقة التي تشبه المعادلات الآتية:



الرتبة الظاهرة للتفاعل يمكن شرحها أو استنتاجها لو اعتبرنا فقط N_2O_2 يتفاعل مع الأكسجين ولو اعتبرنا $[\text{K}]$ ثابت الاتزان:

$$k = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

أي إن

$$[N_2O_2] = K [NO]^2$$

بفرض أن التفاعل بين N_2O_2 والأكسجين من الرتبة الثانية ، معدل تفاعله يتناسب مع $[N_2O_2][O_2]$ إذا من المعادلة السابقة:

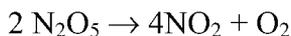
$$\text{Overall rate} = \frac{-d[NO]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$$

حيث (k) - ثابت معدل التفاعل - م الرتبة الثالثة، وهذا التفاعل مطابق للتسائج العملية.

ولشرح الإشارة السالبة لطاقة التنشيط للتفاعل فهذا يرجع إلى أن معادلة الاتزان السابقة تتأثر بدرجات الحرارة، بالرغم من زيادة ثابت معدل التفاعل مع ارتفاع درجات الحرارة للتفاعل بين N_2O_2 والأكسجين يعود إلى التغير المفاجئ في نقص تركيز N_2O_2 الحاصل بواسطة التكسير الحراري.

التكسير الحراري لخامس أكسيد النتروجين Thermal decomposition of N_2O_5

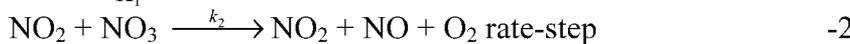
وهذا التفاعل تاريخي مهم من أعطى كمثال لتفاعل الرتبة الأولى المتجانس في الغازات. وهذا التفاعل يصاحبه زيادة في الضغط عند ثبوت الحجم طبقاً لهذه المعادلة بنسبة الجزيئات بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.



هذا التفاعل من الواضح فيه أنه لا يتأثر المعدل بتأثير السطح والتفاعل لا يحفز وعلى أي حال يمكن أن تأخذ هذه الشكلية المهمة، فطبقاً لنظرية ليندمان لتفاعل أحادي الجزيئية وهو أن التفاعل يتغير من أحادي إلى ثنائي الرتبة مع تغير الضغط (انخفاض الضغط). وعلى أي حال فإن تفاعل التكسير الحراري لخامس أكسيد النتروجين يتبع أحادي الرتبة.

أوج (Ogg) (1947) اقترح هذه المبرهنة ببعض التجارب:

الخطوة الأولى:



يتبع ذلك:



من حيث إن جزيء أكسيد النتروجين يسحب أولاً بأول من التفاعل عند تكوينه، ومن المعلوم أن ثالث أكسيد النتروجين (NO_3) ليس أحد أكاسيد النتروجين الثابتة، ولا يمكن فصله في حالته النقية، ولكن وجوده في النتائج غير صحيح ووجوده ناحية ادعائية وهو فقد الشحنة الماكثة والمتوهجة للمخلوط الناتج عن ثاني أكسيد النتروجين والأكسجين، وهذا الافتراض الذي تم فرضه لميكانيكية التفاعل بواسطة (Ogg) ورتبة التفاعل هي:

$$K = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + 2k_2}$$

هذا ما تم ملاحظته بتطبيق الحالة الافتراضية الساكنة طبقاً للمرحلة الوسطية غير الثابتة للمركب (NO_3).

ولنأخذ مثل هذه الرموز والتي تمثل التركيزات لكل مركب في التفاعل عند زمن t

$$\text{تركيز } \text{N}_2\text{O}_5 = a$$

$$\text{تركيز } \text{NO}_2 = b$$

$$\text{تركيز } \text{NO}_3 = c$$

بأخذ المعادلة السابقة للحالات الساكنة أو المستقرة:

$$\frac{dc}{dt} = k_1a - k_{-1}bc - 2k_2bc = 0 \quad -4$$

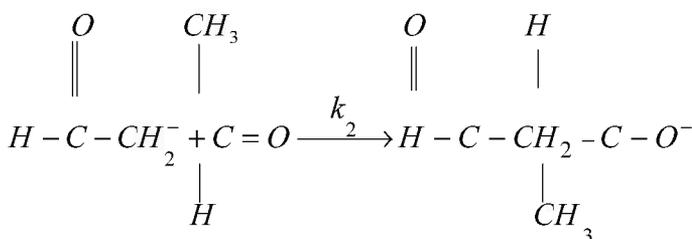
والرقم (2) يؤخذ ويوضح حيث كل (NO_3) يتحطم ليعطي جزيئاً واحداً فقط من NO والذي يحطم سريعاً مرة أخرى NO_3 بالمعادلة الأخيرة من التفاعل.

ومن المعادلة الأخيرة لمعدل التفاعل الصفرية:

$$bc = \frac{k_1a}{k_{-1} + 2k_2} \quad -5$$

والمعادلة الأولى من التفاعل وهي حالة سريعة ثابتة الاتزان ومعدل التفاعل يحكم بالتفاعل (slow-step) حيث:

$$-\frac{da}{dt} = 2k_2bc \quad -6$$



وأخيراً يحدث اكتساب بروتون مرة أخرى ويتفاعل سريع ليتكون جزيء الألدول. وبتطبيق الحالة الساكنة لإعطاء هذا المخطط:

$$[H-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2^-] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{B}]}{k_2[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_{-1}[\text{BH}^+]} \quad -1$$

لو أن أكثر من قاعدة مؤثرة باستمرار فإن $k_1[\text{B}]$ ، و $k_{-1}[\text{BH}^+]$ يجب استبدالهما بواسطة المجموع. ومعدل تكوين الناتج يعطى بهذه العلاقة:

$$\frac{d(\text{aldol})}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_{-1} [\text{BH}^+]} \quad -2$$

حالتين مهمتين لهذا، أولهما عندما:

$$k_2 (\text{CH}_3\text{CHO}) \gg k_{-1} [\text{BH}^+] \quad -3$$

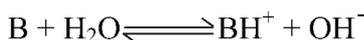
عندما

$$\frac{d(\text{aldol})}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}][\text{B}] \quad -4$$

والحالة الثانية when $k_1 \gg k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}]$

$$\frac{d(\text{aldol})}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_{-1} [\text{BH}^+]} \quad -5$$

فلو أن ثابت تأين للقاعدة $[\text{B}]$ سيكون مصاحباً لهذا التفاعل:



وأن K_b يمكن إيجادها بما يلي:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad -6$$

والمعادلة في الحالة الخامسة يمكن كتابتها كما يلي:

$$\frac{d(\text{aldol})}{dt} \frac{k_1 k_2}{k_{-1} K_b} = [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 [\text{OH}^-] \quad -7$$

هذه المعادلة مطابقة للعوامل المساعدة الخاصة بواسطة أيون الهيدروكسيد بالمقارنة بالمعادلة $\frac{d(\text{aldol})}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{B}]$ والتي تماثل العوامل المساعدة [القاعدة] العامة والتي تحييء بواسطة أي مركب (B) الموجود في المحلول حيث هو معدل التفاعل للمعادلة (4) والمعادلة (7) والذي يعتمد على المقدار النسبي لكل من $k_{-1} [\text{BH}^+]$ و $k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}]$ وعلى مجموعة الكربونية بتفاعلها CH_2COH^- بسرعة مع الأستيتالدهيد أو مع $[\text{BH}^+]$ الذي يعتمد على ثابت المعدل النسبي وعلى التركيز.

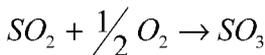
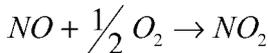
العوامل المساعدة المتجانسة Homogeneous Catalysis

تختلف العوامل المساعدة المتجانسة عن العوامل المساعدة غير المتجانسة من ناحيتين، الأولى: لا يوجد سطح يؤثر على معدل التفاعل ولهذا لا يعتمد على جدار الإناء الحاوي وعلى مساحة السطح مع الحجم. الثانية: العامل المساعد يتحد مع أحد المواد المتفاعلة الذي يقوم بتنشيطه لعملية التفاعل، وأيضا تأثير العامل المساعد الكيناتيكي يمكن قياسه مباشرة مع تركيزه الذي يمكن أن يتغير بنسب معلومة.

وبالنسبة للخصائص العامة والتي يشترك فيها مع العامل غير المتجانس من حيث ميكانيكية التفاعل كل منهما يخفض طاقة التنشيط، وهذه حقيقة لكل العمليات المساعدة. التفاعل والعامل المساعد المعاد تنشيطه يمكن أن يرى في بعض التفاعلات للوسط الغاز كمثال.

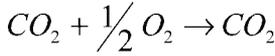
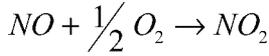
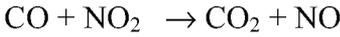
التفاعلات الغازية في وجود العامل الحفاز:

أبسط الأمثلة الشائعة لهذا النوع من هذه التفاعلات التي تحدث وهي عملية الحجرة الرصاصية في تحضير حمض الكبريتيك. والتي تحدث أولا بأكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت وهذه الأكسدة تتم في وجود ثاني أكسيد النروجين كعامل حفاز.



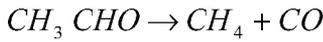
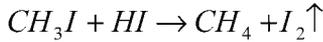
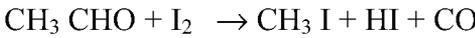
التفاعل المطلوب

وكذلك ثاني أكسيد النتروجين يمكن أن يؤكسد أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون كما يلي:



التفاعل المطلوب

في هذه الأمثلة نرى بوضوح عمل العامل المساعد، الذي يساهم في الخطوة الأولى ثم يعود كما كان في الخطوة الثانية من التفاعل، أيضا غاز اليود يعجل عملية التكسير الحراري للألدهيد عدة مرات وكذلك للإيثير كما في المثال التالي في ميكانيكية الأستيتالدهيد.

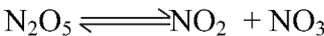


التفاعل المطلوب

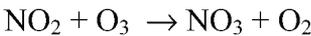
هذا التفاعل يمكن مقارنته بالمعادلات في عملية التكسير الحراري للأستيتالدهيد بدون العامل المساعد في كتاب الكيمياء الحركية والديناميكا الحرارية، وسوف يلاحظ فرق واضح من الناحية التقنية وسير معدلات التفاعلات.

وأيضا يلاحظ اختلاف واضح من ناحية طاقة التنشيط؛ ففي وجود العامل الحفاز تقل طاقة التنشيط كما في التكسير الحراري للإيثير، فعند سير التفاعل في عدم وجود العامل المساعد كانت قيمة طاقة التنشيط هي 255 KJ mol^{-1} بينما في وجود العامل المساعد (اليود) كانت القيمة 119 KJ mol^{-1} .

والمثال الأهم للعوامل المساعدة للسطح الغاز وذلك بالنسبة للحركية غير العادية في عملية التكسير الحراري لغازي الأوزون في وجود خامس أكسيد ثنائي النتروجين كعامل حفاز باستخدام فكرة التفاعل السريع المسبق الاتزان كما وضح بواسطة (Ogg). والتفاعل يتم كالتالي:



والذي يتبعه أكسدة بواسطة الأوزون (O_3) كما يلي:



التقرير المطلوب

لو طبقنا الحالة الساكنة الافتراضية لثاني أكسيد النيتروجين NO_2 , NO_3 فيكون قانون المعدل مطلوباً بهذه التقنية السابقة وهو:

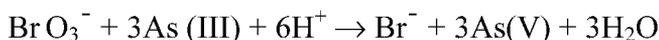
$$\text{Rate} = k [\text{O}_3]^{2/3} [\text{N}_2\text{O}_5]^{2/3} \quad -1$$

وبالفحص لهذه المعادلة يلاحظ الباحث أن هذه المعادلة مختلفة القوانين غير المتبعة وغير عادية ، بمعنى أنها تتبع رتبة $(4/3)$ وذلك بدراسة هذه التفاعلات وكينياتيكية هذا التكسير الحراري عند عدة تركيزات مختلفة لهذا المركب (N_2O_5) .

العوامل المساعدة في المحاليل Homogeneous catalysis in solution

في الأساس، عملية عمل العامل المساعد في المحاليل كما في الأوساط الغازية، وأيضا العامل المساعد يتفاعل مع أحد مواد التفاعل في بادئ الأمر، ثم بعد ذلك يعاد مرة أخرى تنشيطه لوضعه الأصلي للحالة الكيميائية النشطة، لشرح هذه المسألة نعتبر عاملاً مساعداً لتفاعل بطيء جدا وهذا التفاعل بين البرومات وأيون الزرنيخ الثالث التكافؤ (III) في محلول مائي. ثيرموديناميكيًا، التفاعل في حد ذاته ملائم في المحلول الحمضي.

والتفاعل هو:

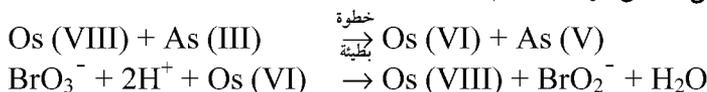


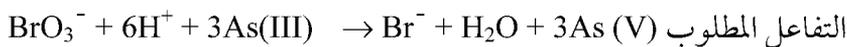
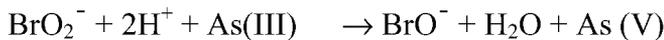
فهذا التفاعل بطيء جدا عند درجة 25°C .

ففي وجود كميات ضئيلة من الأوزميوم (VIII) ، والذي يكون في بعض الأحيان عبارة عن حمض الأزيميك، فيحدث ما يصيب بالدهشة في زيادة المعدل للتفاعل، لأن التفاعل يلاحظ التغير المفاجئ في انخفاض الطاقة التنشيطية والعملية الحركية في المحلول المخفف الحمضي السريعة ويمكن التعبير عن المعدل كما يلي:

$$\text{Rate} = k [\text{Os (VIII)}] [\text{As (III)}] \quad -2$$

هذا التفاعل من الدرجة الثانية ويدل على أن معدل الخطوة هو الذي بين الأوزميوم (VIII) والزرنيخ (As) (III) ولا يدخل فيها BrO_3^- البرومات وكذلك (H^+) أيون، يأتي هذا التفسير في مرحلة إعادة التنشيط والتي لا تغير خطوة المعدل، وعليه فإن تقنية (ميكانيكية) التفاعل يمكن توضيحها بهذه المعادلات الآتية:



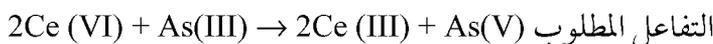
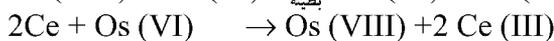
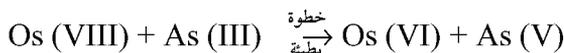


الخطوة الأولى والثانية تحتويان على إعادة تنشيط العامل الحفاز الدائرية. وكل خطوة من خطوات ميكانيكية التفاعل المقترحة لتشير كأنه ثنائي الجزيئية مع أيون الأيدروجين المرتبط بأيون سالب (بالأيون الازدواجي (ion-pairing) أو بواسطة التكوين خلال عملية تكوين رباط الاتزان الثابت السريع.

والمقارنة المدهشة التي يمكن إطلاقها بين حلقة العامل المساعد لهذا التفاعل وهو الأوزميوم كعامل مساعد للتفاعل بين السيريوم (IV) [Ce] وأيون الزرنينغ (III) [As]. وفي وسط حمضي وفي وجود سيريوم (IV) بكمية فائقة. فإن معدل التفاعل هو:

$$\text{rate} = k [\text{Os (VIII)}] [\text{As (III)}] \quad -3$$

إذا بنفس الأسباب المستخدمة بعاليه للحلقة الدائرية للعامل المساعد لإعادة نشاطه يمكن أن نقترح هذا.



نظرية برونستد: العوامل المساعدة الحمض – القاعدة

Acid – Base Catalysis Bronsted Theory

هذا التعبير السابق ذكره في العوامل المساعدة والذي يطلق عليه في التفاعلات المتجانسة والتي يكون فيها العامل المساعد إما حمضي أو قاعدي. وكمثال لهذا النوع من التفاعلات في تفاعلات تحلل الإستر وهو الشائع لدى كثير من الباحثين:



وعلى أي حال فإن هذا التفاعل وهو تحلل الإستر يمكن أن يحفز بكلا العاملين المساعدين الحمض والقاعدة في الوسط المائي.

وبالإشارة إلى نظرية برونستد وهو ما يدل على أن عديد من الدراسات للعوامل المساعدة حمض – قاعدة والتي أجريت بواسطة برونستد، اكتشف تلك التوقيفية: ويمكن تفسير ظاهرة تأثير الحركية لو علمنا ما يلي:

١- المحض: مادة قادرة لإعطاء بروتون إلى جزيء آخر.

٢- القاعدة: هي تلك المادة التي في استطاعتها أن تستقبل بروتون من المحلول.

هذه هي تعريفات برونستد بالنسبة للحمض والقاعدة. والمخطط المقترح بواسطة

برونستد كما يلي:



حيث A - الحمض، و B - قاعدته والتي تعرف الحمض - القاعدة التبادلية،

يختلف بعد ذلك من جانب فقط البروتون.

كما أن الماء له دور في العوامل المساعدة الحمض - القاعدة، وذلك يرجع إلى طبيعته

القطبية وله ثابت عزل عال ومذيب جيد للمحاليل الإليكتروليتيية، بالإضافة إلى أن الماء

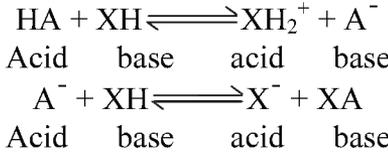
يأخذ جزءاً في تفاعلات الحمض - القاعدة ويعمل كأنه حمض أو يعمل كأنه قاعدة

والمذيب الذي يأخذ صفة (بروتون عاطي) أو صفة (بروتون مستقبل) حمض - قاعدة

على التوالي يعرف بعد ذلك مذيب متعادل، مثل هذا المذيب يمكن الإشارة إليه بالجزء

(XH)، والمذيب الأمفوتيري (Amphoteric) يأخذ هذا الاتزان مع الحمض (HA) أو مع

القاعدة التبادلية للحمض (A^-)



الماء، الميثانول، إيثانول كأمثلة لمذيبات امفوتيرية.

في المحول المائي جزيء المذيب حامل البروتون وهو أيون H_3O^+ . ويكون

الاختصار في هذه الحالة (H^+)، ومن المؤكد أن البروتون غير المذيب لا يوجد المحلول.

فوجود H_3O^+ يمكن أن نراه من دراسة الرنين المغناطيسي النووي لمكون الهيدرات

الصلب، وذلك بإضافة واحد مول من الماء إلى واحد مول من الكبريتيك، النتريك،

البيركلوريك على التوالي، في كل حالة ترى صورة لوجود ثلاثة بروتونات لمثلث هرمي

متوازي الأضلاع طبقاً للثلاثة بروتونات لمركب الهيدرونيوم (H_3O^+)، وكذلك بالنسبة

لحمض البيركلوريك $H_3O^+ClO_4^-$ أو $H_3O^+Cl^-$ ($H_3O^+NO_3^-$) وهو متماثل في البنية

التبلورية؛ ولكنه مختلف في التكوين الكيميائي مع بيركلورات الأمونيوم، والذي يأخذ الشكل $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$.

ثوابت العوامل المساعدة الحمض – القاعدة Acid-base catalytic constant

تقاس ثوابت العوامل المساعدة الحمض – القاعدة في مدى تأثير العامل الحافز لكل من الحمض والقاعدة، فلو وجد العديد من الحمض والقاعدة في المحلول، فكل مكون له دور ومشارك في ثابت المعدل الملاحظ (k)، ولو أن المحلول يحتوي على حمض ضعيف (HA)، وقاعدته التبادلية (A^-)، إذا التعبير العام لثابت المعدل هو.

$$K = k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{HA}} [\text{HA}] + k_{\text{A}^-} [\text{A}^-] \quad -5$$

حيث k_0 ثابت المعدل للتفاعل بدون عامل حفاز، وجميع الثوابت الأخرى ثوابت المعدل للعوامل المساعدة لكل من (H^+)، (OH^-)، (HA)، A^- .

خصوصية العوامل المساعدة (الحمض – القاعدة): Specific (Acid-Base) catalysis

بالرغم من العوامل المساعدة الحمض – القاعدة وجود ضرورة العامل المساعد لكل من الحمض والقاعدة، إلا أنه لبعض التفاعلات المعدل يتناسب طردياً فقط لتركيز الهيدروجين (H^+)، هذه الظاهرة تعرف العامل المساعد الخاص بالحمض، وهذا يعني أن ثابت معدل التفاعل في الوسط الحمضي (أيون الأيدروجين) يكون أعلى ما يمكن بالمقارنة مع الأحماض الأخرى والقواعد في التفاعل، تحت هذه الظروف فالمعادلة (5) تصبح:

$$k = k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \quad -6$$

بأخذ لوغاريتم المعادلة (6)

$$\log k = \log k_{\text{H}^+} + \log \text{H}^+ \quad -7$$

$$\log k = \log k_{\text{H}^+} - \text{pH} \quad -8$$

فمن المعادلة (7) وبرسم $\log k$ مقابل (pH) أعني خطأً مستقيماً بميل (-1.0) وكذلك بالنسبة لخصوصية العامل المساعد القاعدي والذي يحفز فقط بواسطة OH^- وتصبح المعادلة (5):

$$k = \log k_{\text{H}^+} + [\text{OH}^-] \quad -9$$

$$\text{or } \log k = \log k_{\text{H}^+} + \log [\text{OH}^-] \quad -10$$

ونفرض أن ثابت الحاصل الأيوني للماء هو $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ ، ولهذا

$$\log [\text{OH}^-] = \log k_w - \log [\text{H}^+] \quad -11$$

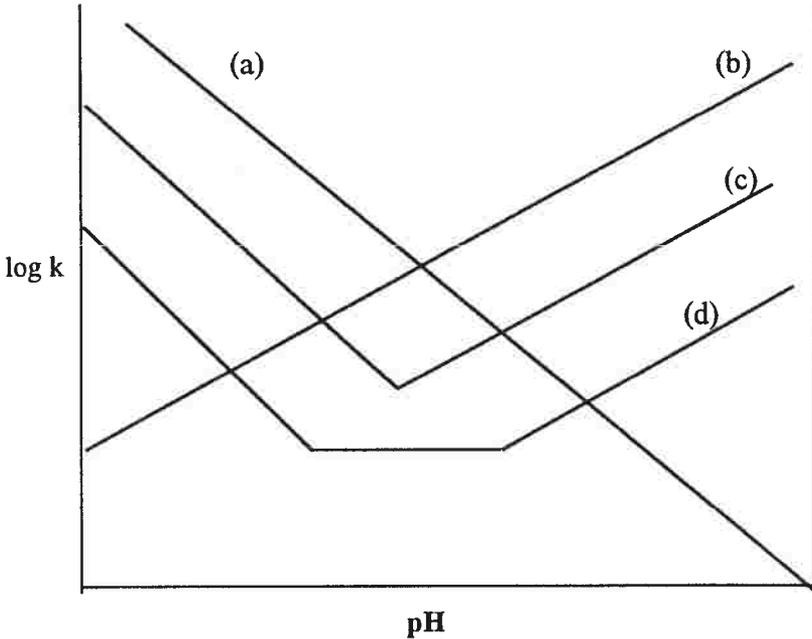
وبوضع المعادلات الثلاث. أي بإدخال (11) في (10) وباستخدام (8)

$$\log k = \log k_H^- + \log K_w + \text{pH} \quad -12$$

وبرسم $(\log k)$ مقابل $[\text{pH}]$ في هذه الحالة تعطي خطاً مستقيماً بميل قدره $[1.00]$.

وتأثير الأس الأيدروجيني على تفاعلات الحمض - القاعدة. العوامل المساعدة يمكن أن ترى في الشكل (10) وذلك برسم $\log k$ مقابل pH والذي يبين الشكل أولاً بواسطة shrabal . منحنيات (a,b) وهي خاصة بالعوامل المساعدة الحمض والقاعدة على التوالي كما هو في تحلل الإستر موضوع العامل المساعد الحمضي والقاعدي يوجد قيمة دنيا لمعدل التفاعل في المحلول المتعادل $\text{H}^+ = \text{OH}^- = 10^{-7}$ مول لكل لتر مثل هذا السلوك يمكن أن يرى في الشكل - منحنى (C) . وفي المنحنى (d) معدل التفاعل غير المحفز k معنى وبلاحظ الحفز عند أعلى وأدنى قيمة للأس الأيدروجيني لمعدل التفاعل هو:

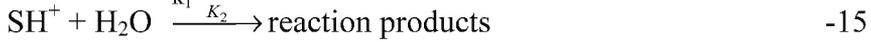
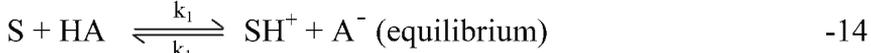
$$k = k_0 + k_H^+ [\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad -13$$



شكل (10) تأثير الأس الأيدروجيني بإخضاع عوامل مساعدة خاصة (a) - تحول السكروز (b) - تحلل بلمرة ثنائي الأستون الكحولي (c) تحلل الإستر d - تخمر الجلوكوز

العوامل المساعدة العامة الحمض – القاعدة General acid – base catalysis

تدخل العوامل المساعدة الحمض – القاعدة في التفاعلات الانعكاسية بين جزيئات المواد [S] ، والتي تقترح للجلكوز جزيء الحمض والقاعدة، ولنعبر التفاعل المحفز بواسطة الحمض [HA] ، وتكون معادلة التفاعل هي:



والمعالجة التقنية لمثل هذه التفاعلات تشبه إلى حد كبير كما جاء في معالجة ليندما للنتفاعلات الأحادية الجزيئية، بوضع الحالة الساكنة في حالة وهو أن معدل تكوين المادة الحاملة للبروتون (protonated) تكون مساوية لمعدل التكسير، ومن المعادلتين (14,15).

$$k_1 [S] [HA] = k_{-1} [SH^+] [A^-] + k_2 [SH^+] \quad -16$$

or

$$[SH^+] = \frac{k_1 [S] [HA]}{k_{-1} [A^-] + k_2} \quad -17$$

وفي هذه المعادلة (17) يوجد نهايتان وهما لو أن k_2 أكبر بكثير من $k_{-1} [A^-]$ نهمل الشق $k_{-1} [A^-]$ وتصبح المعادلة.

$$[SH^+] = \frac{k_1}{k_2} [S] [HA] = k [S] [HA] \quad -18$$

حيث [k] ثابت وتساوي $\left[\frac{k_1}{k_2} \right]$ ، وتحت هذه الظروف يكون التفاعل مخصص فقط للعامل المساعد الحمض وذلك بواسطة حمض برونستد [HA] ، ومعدل التفاعل الكلي يتناسب طرديا للمكون $[SH^+]$ وكذلك لتركيز المادة والشكل الجزيئي للحمض، ولو أن (k_2) أقل بكثير من المقدار $k_{-1} [A^-]$ تصبح المعادلة (17) هي:

$$[SH^+] = \frac{k_1 [S] [HA]}{k_{-1} [A^-]} \quad -19$$

وعلي أية حال فالحمض [HA] يخضع للتأين الانعكاسي reversible ionization



ويكون ثابت الاتزان لهذا التأين هو:

$$K = [H^+] [A^-] / [HA] \quad -21$$

ويربط المعادلة (19,21)

$$[SH^+] = k_1 [S] [H^+] / k_{-1} K \quad -22$$

وفي هذه الحالة يكون التفاعل موضوع مخصص فقط للعامل المساعد الحمضي، ومعدل التفاعل يتناسب طرديا للتركيز $[H^+]$ غالبا في وجود كميات متغيرة للحمض $[HA] [A^-]$.

العامل المساعد الحمض – القاعدة العامة أولا يرسخ من الدراسة المتأنية لكيناتيكية أيدنة الأستون (iodination) في الوسط المائي لمحللول منظم، ولقد وجد عمليا أنه في المحلول المنظم؛ فإن معدل التفاعل يتناسب مع تركيز الأستون ويعطي بهذه العلاقة.

$$\text{Rate} = k [\text{acetone}] \quad -23$$

جدول (١)

تكسير مركب نيتريت اميد $NH_2NO_2 \rightarrow NO_2 + H_2O$. المحفز قاعديا

Base catalyst	Conjugate acid	Ionization constant of acid (25°C)/mole ⁻¹	Catalytic constant at 15°C /mol ⁻¹ min ⁻¹
Hydroxide	Water	1.0×10^{-14}	1.0×10^{-6}
Acetone	Acetic	1.8×10^{-5}	0.504
Chloroacetate	Chloroacetic	1.4×10^{-3}	1.6×10^{-2}
Dichloroacetate	Dierloroacetic	5.0×10^{-2}	7×10^{-4}

حيث (k) المعينة عمليا ثابت معدل رتبة أولى للتفاعل، هذا التفاعل ربما يكون ذات رتبة صفرية مع الأخذ في الاعتبار اليود (Iodine).

وقيمة معدل التفاعل في المعادلة (23) تختلف مع تركيبة الوسط (المنظم)، وذلك طبقا لمعادلة الحمض – القاعدة العامة للمعادلة (5) وكانت النتائج التالية عند درجة حرارة (25°C).

$$k_o = 4.6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \quad k_H^+ = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{OH^-} = 0.25 \times 10^{-10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad k_{HA} = 8.3 \times 10^{-8} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

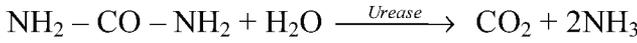
$$k_{A^-} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

ثابت العامل المساعد الحمض (H^+) أكبر بكثير من (HA) وكذلك ثابت العامل المساعدة القاعدة (OH^-) وأيضا أكبر من (A^-) .

Enzyme catatlysis خمائر العوامل المساعدة

الخماير تختلف عن العوامل المساعدة الأخرى، وهي عبارة عن جزيئات طويلة محضرة بواسطة كائن حي، كيميائيا كل الخماير عبارة عن بروتينات بجزيئات تتراوح من

$10^4 - 10^6$. وتعتمد كفاءتها على وجود مركبات ليست بروتينية في بعض الأحيان (أيون معدني) ويعرف بالمصاحب الإنزيمي، وجدير بالملاحظة أنها ذات كفاءة نشاطية عالية وذات قدرة عالية، كما في خميرة البولاز التي تستخدم لتحلل اليوريا (Urease - بولاز).



ولا يوجد تفاعل غير هذا وهو خاص بهذا التفاعل.

الخمائر يمكن أن تقسم طبقاً للتفاعل أو نوع التفاعل الذي يحفز، إذاً البولاز هو عبارة عن خميرة في مجموعة تعرف التحلل بالماء (hydrolysis) حلمأة إزالة الهيدروجين الكحول، كما هو مقترح من الاسم تسهيل تحول الكحول إلى الألدهيد ويكون الأصل فيها أكسدة - اختزال (Oxidoreductases) عملية مناصفة أكسدة اختزال. إزالة الكربوكسيل هو أحد العمليات في خمائر اللياز - Lyases الذي يحفز التفاعل من هذا النوع.



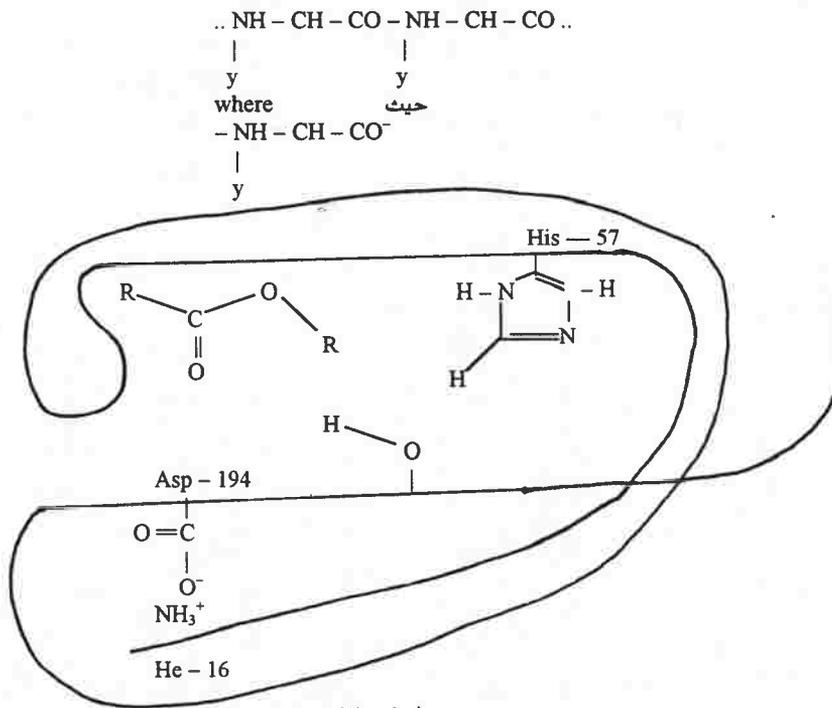
المقارنة مع العوامل المساعدة الأخرى. الإنزيمات - الخمائر تأثيرها عال جداً ربا بعدد من الأسية، فمثلاً في تحلل اليوريا في وجود أيون الأيدروجين وتعامل حفاز يلاحظ طاقة التنشيط 104 KJ mol^{-1} ، ولكن في وجود انخفاض كبيراً في معدل طاقة التنشيط يدل على أن التفاعل يسير بسرعة عالية وتصل القيمة إلى حوالي 29 KJ mol^{-1} وذلك عند قيمة من لكمية العامل المساعد (1 : 100000) إلى قيمة العوامل المساعدة الأخرى، وهذا يعني أن التفاعلات تتم بسرعة في وجود كميات صغيرة من الخمائر (العوامل المساعدة) عند ظروف متوسطة في الأجسام الحية، وبملاحظة بسيطة نجد أن حجم الإنزيم بالمقارنة مع الحجم الجزيئي للمادة كبير جداً، وعموماً الخمائر تشبه البروتين من حيث تغيرها الطبيعي في وجود اختلاف الأس الأيدروجيني أو مع ارتفاع درجات الحرارة.

الشكل التركيبي للخمائر Enzyme structure

نتج التغير الطبيعي في تركيبة الخمائر المركبة والمنظمة في التركيب للأبعاد الثلاثة تؤدي حتماً إلى فقد نشاطية العامل الحفاز.

وعموماً وجود التخصصية للخمائر أو الدالة الوحيدة التي تكمن في خصوصية المجموعة النشطة ترجع إلى التركيب الخاص لسلسلة بروتين الببتيد تركيبة المتراكب

الملتوية لسلسلة الببتيد من حيث نقاط ربط المادة ويكون وضعها حرج، وتعرف الخيثر بين عدة مواد ممكنة بواسطة متطلبات المادة لأخذ شكل معين للمجموعة النشطة وربطها بهذه النقاط الخاصة للربط، ومن الملاحظ أن تركيبة الخيثر (الإنزيمات) ليست صلبة، بل مرنة لحد ما وتحدد نفسها لتحتل الفراغ بمساعدة عمليات كسر الرباط وعمليات تكوين الرباط، وعليه كيف يمكن للإنزيم خفض الطاقة النشطة للتفاعل التي تجعل أساساً كعامل حفز، فمن نموذج (1) وهو مبين الشكل التوضيحي لتركيبه خميرة كيموترايسين Chymotrypsin الشبكية الملتوية والتي توضح التركيبة الخاصة بسلسلة الببتيد التي تؤسس منطقة المجموعة النشطة للخميرة والتي تحتل مادة الإستر، كما يلاحظ أن سلسلة الببتيد تتوقف على الرباط المبني لأحادي الحمض الباقي. والأساس التركيبي للسلسلة هو



(1) نموذج

يشير للمتبقي للحمض الأمينو - CONH - وهي رابطة ببتيدي، (y) وتكون مميزة للمجموعة الجانبية لكل أمينو - حمض، (حمض أميني). مثل هيستادين - 57، والذي

يمثل المجموعة الجانبية (y) $\text{CH}_2 - \langle \text{N} \rangle_{\text{NH}}$ ، بينما سيرين - 195، أيضاً مجموعة جانبية (y) - وهي $\text{CH}_2 - \text{OH}$ وكما هو ملاحظ من هذه الخميرة أنها خاصة فقط لتحلل أسيتايل إلى فينايل ألانين ميثايل إستر، ولكن يكون مختلف في تفاعله مع الأيزومر - D.

كيناتيكية الخمائر Enzyme mechanisms

تأتي بعض النتائج المهمة من دراسة كيناتيكية تفاعلات الخمائر، وأيضا معدل التفاعل يتناسب طرديا مع تركيز العامل المساعد، كما أن معدل التفاعل لا يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة (بمعنى أن التفاعل صفر الرتبة)، وبخفض تركيز المواد المتفاعلة يلاحظ زيادة في رتبة التفاعل، وبتوالي عملية الخفض حتى الوصول إلى درجة التخفيف عندئذ يعتمد معدل التفاعل على تركيز المواد المتفاعلة.

أبسط التخطيط الممكن لشرح كيناتيكية لتفاعل أحادي المادة المتفاعلة الذي أدلى به هو (ميكانيزم ميشيل - منتين). والرمز (E) رمز للإنزيم (الخمائر) و (s) - المادة .



هذه المعادلة تشبه المعادلة رقم (14)، (15) لشرح وجود الخصوصية والعمومية للعوامل المساعدة الحمضية.

وبفرض عمل الحالة الثابتة، أي معدل تكوين (ES) يؤخذ مساويا لمعدل السحب للتكوين أي إن:

$$k_1 [E] [S] = k_{-1} [ES] + k_2 [ES] \quad -3$$

إذا: يؤخذ الإنزيم إما في صورة حرة (E) أو مرتبطاً كما في الشكل (ES)، مجموع الإنزيمات (E)₀ المضافة في الأصل هي:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad -4$$

بتعويض (E) في المعادلة (3) بواسطة $[E]_0 - [ES]$ من المعادلة (4).

$$k_1 \{ [E]_0 - [ES] \} [S] = (k_{-1} + k_2 [ES])$$

وبإعادة التوزيع:

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

من المعادلة (2) معدل التفاعل هو $k_2 [ES]$. إذاً

$$\text{rate} = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_o [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad -5$$

وبالقسمة للبسط والمقام على المعادلة (5) للطرف الأيمن على $[k_1]$ نحصل على:

$$\text{rate} = \frac{k_2 [E]_o [S]}{K_m [S]} \quad -6$$

حيث

$$K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1 \quad -7$$

حيث الثابت (K_m) - بثابت ميشيل، وليس هذا الثابت يعتبر ثابت اتزان ولكن ما هو إلا ثابت الحالة الثابتة، فمع التفاعل تكون قيمة الثابت (k_2) أقل بكثير من k_{-1} ، فعليه تكون (K_m) ميشيل عددياً مساوية لثابت التفكك للاتزان.



والمعادلة (6) توضح أن معدل التفاعل يتناسب طردياً لتركيز الإنزيم، وأيضاً تدل على توقف المعدل على المادة مبرهننا لا يتغير التركيز الكلي للإنزيم، وبرسم معدل التركيز الابتدائي مقابل التركيز الابتدائي للمادة الخاضعة للعمل يعطي شكلاً مميزاً كما هو موضح في الشكل (11). فعند تركيز أقل للمادة، فتكون $[S]$ أقل من $[K_m]$ والرسم يتبع:

$$\text{rate} = k_2 [E]_o [S] / K_m \quad -8$$

حيث يظهر اعتماد الرتبة الأولى على $[S]$. وفي نفس الظروف عندما $[S]$ أكبر من $[K_m]$.

$$\text{rate} = k_2 [E]_o \quad -9$$

عند تطبيق هذه العوامل، سوف يتحقق معدل للتفاعل محدود أو قصوى مع التأثير لكل الإنزيم في الشكل مترابك (الإنزيم - المادة) إذا

$$R_{\max} = k_2 [E]_o \quad -10$$

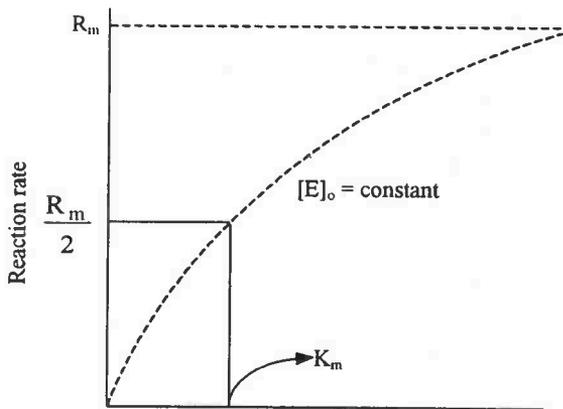
والتفاعل يتبع الرتبة الصفرية مع علاقة المادة $[S]$

وبالتعويض في المعادلة (10) إلى المعادلة (6) نحصل على:

$$\text{rate} = \frac{R_{\max} [S]}{R_m + [S]} \quad -11$$

ثابت ميشيل يأخذ أبعاد التركيز، ومساو لتركيز المادة $[S]$ التي تعطي معدلاً ابتدائياً $R_m/2$. وبالنسبة R_m/E_o تعرف بعدد التحول (turnover number). وبأخذ وحدات

مقلوب الزمن وتشير لعدد جزيئات المادة المتحولة إلى ناتج لكل وحدة مجموعة نشطة



شكل (11)

التركيز الابتدائي للمادة

لكل وحدة زمن، وبالرغم من أن ميكانيزم ميشيل - منتين السابق يعتبر أبسط مخطط للتفاعل، إلا إنه يفسر مع ملاحظات قوية الكيناتيكية العامة الملحوظة في العوامل المساعدة المترابطة الإنزيم من رسمة ميشيل لتبين المعدل مقابل تركيز المادة وتعطي منحنى، وعند رسم مقلوب المعدل مقابل مقلوب تركيز المادة - شكل لاين

ويفر - بورك Lineweaver-Bork، وبرسم آخر لهوفستي (Hofstee) المعدل مقابل مقلوب المادة كما يوجد شكل آخر وهو رسم تركيز المادة على العدل مقابل تركيز المادة المتطلب بالمعادلة (6) - لتعطي ثلاثة خطوط مستقيمة (شكل وولف).

وتعطي بسهولة قيمة (k_2) من المعادلة (10) من حيث إن قيمة (R_m) تعين عمليا ويعرف التركيز الابتدائي للإنزيم (الخميرة)؛ لذا يجب أن تقدر اختبار رسم وولف (woolf) والتي وضعت على إعادة التوزيع للمعادلة (11) في الشكل:

$$\frac{S}{rate} = \frac{S}{R_{max}} + \frac{K_m}{R_{max}}$$

Table (11) Chymotrypsin Catalysed cleavage of GPNA

[S] / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Rate of change of absorbance / min ⁻¹	Rats / 10 ⁻⁶ Moll ⁻¹ min ⁻¹
2.5	0.018	2.2
5.0	0.031	3.8
10.0	0.048	3.9
15.0	0.058	7.1

والجدول (11) يمكن استخدامه لهذا الغرض من رسم وولف المادة/ معدل مقابل [S] تعطي خطأ مستقيماً بميل قدره $(1/R_m)$ والجزء المقطوع من المادة صفر لتعطي مقداراً قيمته (K_m/R_m) ، ومنها

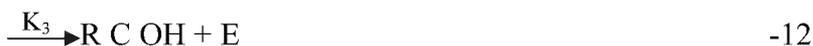
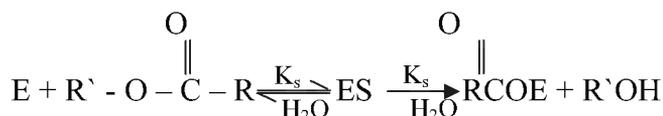
يمكن إيجاد ثابت ميشيل (K_m) وقيم لثوابت المشتقة من الجدول (11) هي:

$$K_2 = 3.2 \text{ min}^{-1}, \quad K_m = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \quad R_m = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

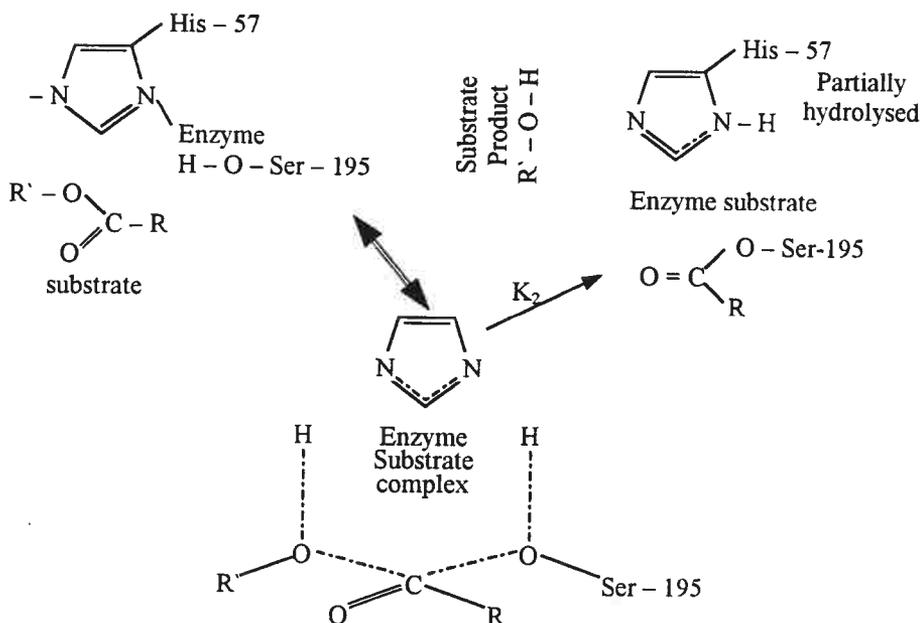
تركيبه المجموعة النشطة للكينوترايبسين

Composition of active site chymotripsin

الكينوترايبسين عبارة عن عامل مساعد (حفاز) خميرة يستخدم لتحلل البيبتيدات والأميد، الإستر، ونحصل عليه من البنكرياس الحيواني Beef Pancreas ، وينقى بسهولة بواسطة التبلور، والوزن الجزيئي 25000 ويحتوي على 246 حمض أميني ويوصف بواسطة التصوير البللوري Grystallography وبواسطة دراسات أخرى تركيبية. التفاعل التتابعي لتحلل الإستر في وجود العامل المساعد الحفاز الكينوترايبسين.



والذي يمكن أن يفسر لأول مرحلتين بواسطة.



نموذج (II)

الخطوة الثالثة حيث يدخل ماء في المتراكب النشط تشبه المعادلة (13) مع الماء تأخذ الخطوة R'OH كما في الخطوة (3) الموازية والانعكاسية للمعادلة (13) .

كيفية حساب طاقة التنشيط من القياسات الكيناتيكية عند عدة درجات حرارة

لتخذ المثال التالي في حساب طاقة التنشيط في الماء وهو عملية تكسير مركب الديازونيوم (Benzen diazonium chloride) ، وكانت النتائج التي حصلنا عليها هي:

Temp-, °C	- log K s ⁻¹	Kelven T
15.1	5.032	288.2
19.9	4.697	293.0
24.7	4.362	297.8
30.0	4.003	303.1
35.0	3.684	308.1
40.1	3.369	313.2
44.9	3.087	318.0

أولاً- يمكن حساب طاقة التنشيط من هذه العلاقات وباستخدام معادلة أرهينيوس نرسم $\ln k$ مقابل $(1/T)$ تعطي خطاً مستقيماً ، ومن خلال الميل يعطي ميل $(-E^\ddagger/2.303R)$ ومن معادلة أرهينيوس .

$$\ln k = - E^\ddagger/RT + \text{constant}$$

ومن عملية الرسم نحصل على ميل:

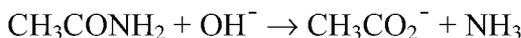
$$\text{Slope} = \frac{1.50}{0.25 \times 10^{-3}} = 6 \times 10^3 K$$

وهذا المقدار يكافئ $(-E/2.303 R)$

وحيث $(8.314)k^{-1}mol^{-1}$ ، إذاً طاقة التنشيط هي الميل $2.303 \times R \times$ لتعطي $114 KJ mol^{-1}$.

كيفية حساب حجم التنشيط

يمكن حساب حجم التنشيط من عملية تحلل الأسيتاميد عند ضغط عال، عند ثبوت درجة الحرارة وذلك في إناء تحت ظروف خاصة وضغوط تطبيقية ثابتة باستخدام جهاز قياس الألوان والتفاعل هو:



وبرسم العلاقة $(x/a - x)$ [رتبة ثانية] مقابل الزمن قيماً عديدة لمعدل الثابت عند ضغوط مختلفة ثابتة نحصل عليها، ومن هذه النتائج نستنبط حجم التنشيط بالعلاقة الآتية $\log k / k_0 = - R\Delta V^\ddagger/RT$ ومن هذه المعادلة نرسم $\ln k$ مقابل الضغط يعطي خطاً مستقيماً وبميل قدره $-\Delta V^\ddagger/RT$. وكانت النتائج الآتية:

P/MP ₆	0.1	27.6	68.9	103.4
k/10 ⁻⁵ mol ⁻¹ s ⁻¹	3.77	4.44	5.47	6.80

وبرسم هذه العلاقات يجب أن يكون حجم التنشيط (ΔV±) حوالي 14 cm³ mol⁻¹.

طريقة الأَدنى – التريبيعي الخطي

قد يستفيد كل من اشتغل في الكيمياء الفيزيائية وذلك في كثير من العمليات التي قد لا يستطيع الباحث إيجاد طريقة حساب بعض الدوال أو كثير من النقاط التي لا تتماشى خطياً مع المطلوب، ويكون بعض النقاط إما حول الخط المستقيم أو خارجه، ولذا يلزم أخذ هذه النقاط ووضعها في صورة معادلة لتعطي الخط المستقيم المرجو في أبحاثه؛ لذا ففي عملية تحليل النتائج العملية لإيجاد أفضل الخطوط المستقيمة من خلال مجموعة من النقاط، هذا يمكن إيجاده بالنظر بعد عملية رسم المنحنيات، وإيجاد أفضل الخطوط المحققة يمكن أخذ تقنية إحصائية مثل طريقة تريبيع الخط، وباستخدام حاسبات إلكترونية. وهذه الطريقة تعطي أفضل الخطوط المستقيمة مع الخط المستقيم.

والمعيار أو القياس في ذلك وهو إيجاد أو أخذ النقاط ذات الانحراف حول الخط المستقيم ثم بتربيعها، وعلى أي حال هذه ليست طريقة وحيدة للانحراف يستطيع حساب التوازي للمحور لها. أو توازي المحور x أو تكون عمودية المسافات بين الخط.

فلو كان هذا السبب موجوداً (الأخطاء) في القيم المستنتجة بذلك الخط المربع بين

النقاط هو:

$$y = a + b x \quad -1$$

حيث (a) الجزء المقطوع والميل هو (b) للخط يمكن إيجاده بهذه العلاقة، والعلاقة

هي رسم (y) بدون الاعتماد على x ويرسم x بدون الاعتماد على (y). وعند التقابل يكون

الخطاً مستقلاً والعلاقة:

$$\Sigma y = na + b \Sigma x \quad -2$$

$$\Sigma xy = a \Sigma x + b \Sigma x^2 \quad -3$$

حيث (n) عدد نقاط خلال الخط، ونلاحظ أنه لو كان المجموع x مساو للصفر من

العلاقة (3) أو (a) = صفر، ميل المنحنى للخط التريبيعي هو:

$$b = \frac{\Sigma xy}{\Sigma x^2} \quad -4$$

والمعادلة (4) تعطي خطأ مستقيماً بميل أفضل مارا بنقطة الأصل عندما (a = 0) وبالتطبيق للمعادلة (2) والمعادلة (3) - وقيم Σxy , Σy , Σx , Σx^2 ، والقيم المحسوبة تعوض في المعادلة (2), (3) وذلك بالنسبة (b,a) . باستخدام الحاسب .

$$\Sigma x = 5.81, \Sigma y = 0.33999, \Sigma x^2 = 681.8563 \text{ and } \Sigma xy = 3.930$$

وعدد (n) = (8) حيث تكون نقطة الأصل نقطة، وحيث عند زمن صفر فلا يوجد تفاعل ومن المعادلة (2), (3) .

$$0.33999 = ba + 58.81 b$$

$$3.9300747 = 58.81 a + 681.8563 b$$

وبحل (b) وذلك بضرب المعادلة الأولى بالمقدار (58.81/8) وبالطرح

$$B = 0.005734 \text{ (ln units of } 10^4 \text{ s); } a = 0.0003452$$

ومن المعادلة

$$(a - b)kt = \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$$

والمعادلة

$$\ln x = 2.303 \log x$$

فتكون قيمة ميل المربع الأدنى

$$b = (0.539 - 0.432) k / 2.303$$

إذاً

$$K = \frac{2.303 \times 0.005734 \times 10^{-4}}{(0.539 - 0.432)}$$

ومطابقة مع القيم للعمود في أحد الجداول المتبعة في معادلة الدرجة الثانية

بالاختلاف من حيث (a ≠ b) .

* * *

أسئلة عامة

$$(1) \text{ باستخدام المعادلة } \Delta G^{\pm}_{e-s} = \frac{N_{Z_A Z_B} e^2}{\epsilon d_{AB}}$$

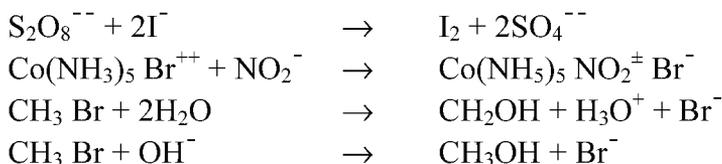
$$\text{والمعادلة } \Delta G^{\pm}_{e-s} = \frac{N_{Z_A Z_B} e^2}{\epsilon d_{AB}} \left(\frac{d \ln \epsilon}{\partial t} \right)_P$$

احسب الكهربية الساكنة المساهمة لحساب ΔG^{\pm} ، ΔH^{\pm} ، $T\Delta S^{\pm}$ بالكيلو سعر مول باستخدام المعلومات الآتية.

$$Z_A Z_B = -2, \epsilon = 80, (\partial \ln \epsilon / \partial T)_P = -0.0046, d_{AB} = 2.5 \text{ \AA}.$$

(2) تنبأ تأثير كلاً من: (a) زيادة ثابت العزل، (b) زيادة القوة الأيونية، (c) زيادة

الضغط الهيدروإستاتيكي على معدل التفاعلات الآتية:



إنتروبي التنشيط في كل حالة

يتغير معدل التفاعل بين أيونات فوق الكبريتات وأيونات اليود مع القوة الأيونية

على النحو التالي:

L (moles per litre)	0.00245	0.00365	0.00445	0.00645	0.00845	0.01245
K (litre mole ⁻¹ sec ⁻¹)	1.05	1.1.2	1.16	1.18	1.26	1.39

(3) اقسّم هذه النتائج بناءً على المعادلة $\log k = \log k_0 + 2QZ_A Z_B \sqrt{I}$ وعين

قيمة $Z_A Z_B$ ، لو أن خطوة معدل التبعين هو تفاعل بين فوق الكبريتات واليود⁻، (I) وما هي الشحنة على أيون فوق الكبريتات.

(4) استنتج حجوم التنشيط (in cm³ per mole) لنتائج أربعة تفاعلات مستعينا

بالشكل (6).

(5) استنتج معدل ثوابت التفاعل الآتية مستعينا بالقيم المبينة في جدول (7,8).

والتفاعل هو:

أ- التحلل القلوي في 60% أسيتون لمركب ميثيل بارا - كلوروبنزوات ومركب ميثيل - ميتا - نيتروبنزوات.

ب- التحلل الحمضي في 60% إيثانول لمركب إيثايل بارا - ميثيل بنزوات إيثايل ميتا - ميثوكي بنزوات.

(٦) استنتج معدل التفاعل الثابت مستعينا بالقيم في جدول (9 , 10) للتفاعلات

الآتية:



بعض الثوابت التي قد يستعان بها في تحليل معدلات التفاعل وقيمتها

$$k = 1.380 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} \quad , \quad h = 6.624 \times 10^{-27} \text{ erg sec.}$$

$$N = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad , \quad R = 1.986 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 0.0821 \text{ lit atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad , \quad R = 8.314 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ومن المعلوم أن كل واحد سعر حرارية يكافئ شعل قدره 4.18 Joul

$$2.303 R = 4.718 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

e = 2.718 (Base of natural logarithms) أساس اللوغاريتم الطبيعي

e = 4.083 x 10⁻¹⁰ ans e.s.u (electronic charge) الشحنة الإلكترونية

$$k/h = 2.083 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$ek/h = 5.66 \times 10^{11} \text{ K}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad , \quad \log e^2k/h = 110.1872$$

$$\pi = 22/7 \text{ 8pk} = 3.468$$

حساب الطاقة الحرة للتنشيط ΔG^\ddagger من $(\log k_{10})$. اطرح المقدار 4.574 T

$$\text{من المقدار } 4.574 T \log_{10} \frac{KT}{h}$$
