

سرعة التفاعل

Rates of reaction

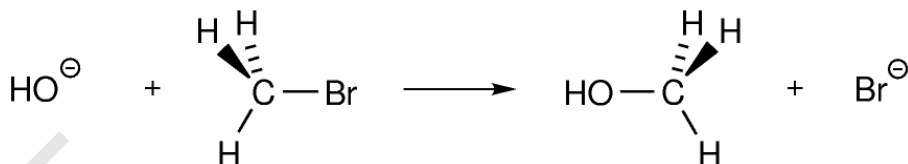
أوصينا في نهاية الباب السابق ، بناء على الحقيقة التي تقول بأنه إذا كان للتفاعل $\Delta_r G^\circ$ مفضلة (بمعنى وقوع موقع الاتزان ناحية النواتج) لا يعني هذا بالضرورة أن التفاعل سيتم بمعدل معقول. في هذا الفصل ، سننظر إلى العوامل التي تحدد معدلات التفاعلات وكيف نستطيع التأثير فيها. من الواضح أن هذه قضية مهمة جداً ، إذا كنا فعلاً نريد إجراء بعض الكيمياء العملية.

سيعالج الجزء الثاني من هذا الفصل كيف يمكن لدراسة معدلات التفاعل أن تعطينا معلومات عما يحدث في التفاعل ، خصوصاً إذا كان التفاعل يتضمن أكثر من خطوة. هذه هي الدراسة العملية لميكانيكيات التفاعل *reaction mechanisms*.

(٩ ، ١) ما الذي يحدد سرعة التفاعل؟

What Determines How Fast a Reaction Goes?

سنركز في هذا القسم على تفاعل معين (وهو ما رأيناه من قبل في القسم رقم (٧.٥) ، صفحة ٢٢٢) وهو الاستبدال النيوكليوفيلي لـ Br^- بواسطة OH^- ، (الشكل رقم (٩.١)). سيناقد كل عامل يؤثر على سرعة التفاعل بدوره.



الشكل رقم (٩, ١). الاستبدال النيوكليوفيلي لـ Br^- بواسطة OH^- ؛ يتحول هنا CH_3Br إلى CH_3OH

يجب أن تصادم الجزيئات The molecules must collide

حتى يكون هناك تفاعل، فمن الواضح جداً أن الجزيئات يجب أن تقترب من بعضها بشكل كافٍ لتتفاعل - بعبارة أخرى، يجب أن تصادم. لذا نتوقع أن يعتمد معدل التفاعل على عدد التصادمات في وحدة الزمن، وهذا هو معدل التصادمات. تكون الجزيئات في الحالة الغازية والسائلة في حالة حركة دائمة، كنتيجة لطاقتها الحرارية؛ إنها تسير في اتجاهات عشوائية، ويصطدم بعضها ببعض، وبالتالي تتغير سرعتها واتجاهها. لذا؛ نتوقع أن يعتمد معدل التصادمات على تركيز الجزيئات، السرعة التي تتحرك بها وعلى حجمها.

معدل التصادمات بين جسيمين مختلفين، A و B، سيزيد بشكل واضح مع زيادة تركيز أي منهما؛ لأنه، ببساطة، حينما يندفع الجزيء A فإن فرصته لموجهة الجزيء B ستزداد بسبب زيادة عدد هذه الجزيئات. لا يبدو غريباً أن معدل تصادمات A-B يتناسب مع تركيز كل من A و B:

$$\text{معدل تصادمات A-B يتناسب مع } [A] \times [B]$$

الشيء الثاني الذي يؤثر على التصادمات هو السرعة التي تتحرك بها الجزيئات: نقول إنه كلما زادت سرعة حركة الجزيئات كلما زاد احتمال تصادمها. كما يمكن أن تعلموا، هناك توزيع للسرعة التي تتحرك بها الجزيئات، ولكن معظم الجزيئات تتحرك بسرعات ليست بعيدة عن سرعة التفاعل. في الحالة الغازية، يزداد

هذا سرعة التفاعل بزيادة درجة الحرارة ؛ إنها ليست مفاجئة ، إنه بزيادة درجة حرارة الغاز ، تزداد طاقته في صورة طاقة حركية - لذا تتحرك الجزيئات بسرعة أكبر.

العامل الأخير الذي يحدد معدل التصادم هو حجم الجزيئات ؛ كلما كان حجم الجزيئات أكبر ، زادت فرصة التصادم ، وبالتالي يزداد معدل التصادم.

للجزيئات البسيطة في الحالة الغازية ، نستطيع استخدام النظرية الحركية للغازات لتقدير عدد التصادمات ، حيث إنها حوالي 10^{27} / ثانية في حجم دسم^٣ ، عند درجة حرارة الغرفة وضغطها - وهو عدد كبير جداً بكل المقاييس. في السوائل ، الوضع أكثر تعقيداً ، لأننا أيضاً نحتاج أن نعتبر سرعة التفاعل الذي عنده تنتشر جزيئات المتفاعلات معاً ؛ علي كل حال ، بالتقريب ، فإن معدل اصطدام جزيئين هو أكبر مما للغاز.

يجب أن تصادم الجزيئات في الاتجاه الصحيح

The molecules must collide with the correct orientation

كما ناقشنا في صفحة ٢٢٥ ، حتى يحدث التفاعل الموضح في (الشكل رقم ٩.١) ، يجب أن يقترب النيوكليوفيل (OH⁻) من ذرة الكربون من جهة معاكسة لذرة البروم ؛ أملت هذا المتطلب طبيعة أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ المتضمنة في التفاعل. سيكون جزء من عدد التصادمات الكلية بين CH₃Br و OH⁻ فقط لها الاتجاه الصحيح.

رأينا أيضاً أن هجوم النيوكليوفيل على ذرة الكربون له هندسة فراغية مفضلة جداً (الشكل رقم ٧.١٦). في الواقع ، إنه من الشائع في التفاعلات أن تقترب المتفاعلات باتجاه معين - نسمي هذا مطلباً فراغياً *steric requirement* للتفاعل.

نستطيع أن نتوقع أيضاً ، إن كبرت الجزيئات وزادت تعقيداً تصبح التصادمات التي لها الاتجاه الصحيح قليلة. مثلاً ، لن يكون غريباً أن تصادماً واحداً من ١٠^٥ من التصادمات له هندسة فراغية صحيحة.

يجب أن يحتوي التصادم على طاقة كافية للتغلب على حاجز الطاقة

There must be sufficient energy in the collision to overcome the energy barrier

للأغلبية العظمى من التفاعلات، هناك حاجز طاقة *energy barrier*، وهو حد أدنى من الطاقة يحتاجها جزيئان متصادمان ليتفاعلا؛ ببساطة التصادم باتجاه صحيح ليس كافياً - يجب على الجزيئات أن تجلب معها طاقة كافية لعبور هذا الحاجز. تأتي هذه الطاقة أساساً من تصادم جزيئين. لكل منهما طاقة حركية معينة كنتيجة لحركته الحرارية - بعض الجزيئات لها طاقة أعلى من المتوسط، وبعضها أقل. لذا، سيكون لبعض التصادمات طاقة أعلى من الأخرى. وهو التصادم الذي له طاقة كافية للتغلب على حاجز الطاقة، والذي يمكن أن يؤدي إلى تفاعل.

عادة، يكون حاجز الطاقة لتفاعل ما بين ١٠ و ١٠٠ كيلوجول / مول. عند درجة حرارة الغرفة، يكون معدل الطاقة الحرارية لجزيء ما حوالي ٤ كيلوجول م مول؛ لذا تستطيعون أن تروا، أن تلك الجزيئات التي طاقتها أعلى بكثير من سرعة التفاعل، من المرجح أن لها طاقة كافية لتتفاعل عندما تصادم مع جزيء آخر. الجزء من الجزيئات التي طاقتها أعلى بكثير من سرعة التفاعل قليلة جداً؛ لذا عادة، ١ فقط من ١٠ تصادمات جزيئية لها طاقة كافية للتغلب على الحاجز.

إن تصورنا عن الجزيئات المتفاعلة هو أن هناك تصادمات كثيرة بين المتفاعلات، ولكن جزءاً صغيراً جداً له الاتجاه الصحيح والطاقة الكافية ليتحول إلى نواتج. لهذا فإن اللقاء التفاعلي بين الجزيئات حدث نادر جداً.

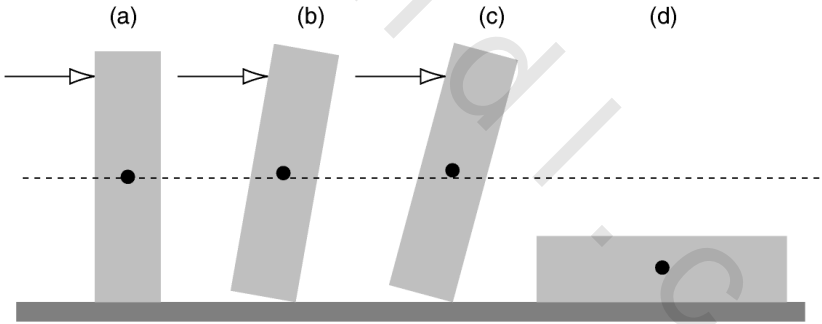
(٩، ٢) لماذا هناك حاجز طاقة؟

Why is there an Energy Barrier?

يعني وجود حاجز طاقة، أنه حتى لو كانت النواتج أقل طاقة من المتفاعلات، يجب أولاً أن ترتفع طاقة الجزيئات المتفاعلة بينما تبدأ في إعادة ترتيب نفسها لتتحول إلى

نواتج. بمجرد أن تحدث إعادة الترتيب هذه لدرجة معينة، تبدأ الطاقة في الهبوط، وأخيراً تصل إلى طاقة الجزيئات الناتجة عندما تتكون تماماً.

يوضح (الشكل رقم ٩.٢)، تمثيل ميكانيكي يساعد على فهم مفهوم حاجز الطاقة. نبدأ بكتلة تقف على جانبها القصير، ثم نحاول دفعها لتقف على جانبها الطويل. لموقع الحافة طاقة كامنة (جذب) أقل من طاقة وضع البداية، ولكن لدفع الكتلة، نحتاج أولاً إلى إمالتها على حافتها، وبعمل ذلك يرتفع موقع الجاذبية، ولهذا تزداد الطاقة الكامنة. ستسقط الكتلة فقط عندما تكون الإمالة كافية، وتصل إلى الموقع الأقل طاقة. كذلك التفاعل الكيميائي، يجب أن يصل النظام إلى حالة طاقة أعلى قبل وصوله إلى حالة الطاقة الأقل.

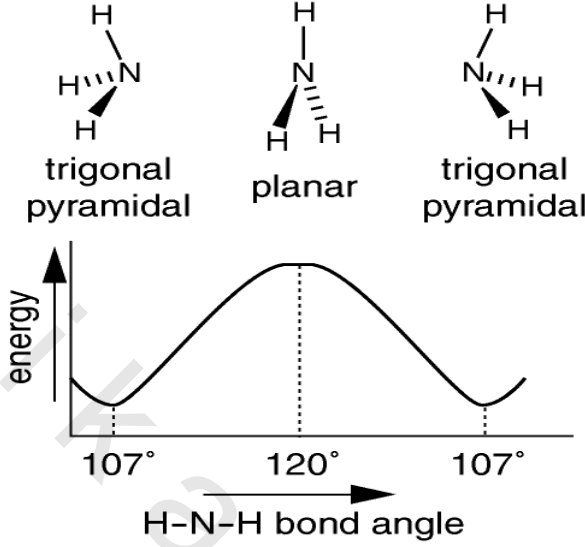


الشكل رقم (٩, ٢). ينتج عن دفع كتلة من الموقع (a) إلى (b) خفض الطاقة الكامنة (الجذب)، حيث ينخفض مركز الكتلة (المشار إليه بالنقطة). على كل حال، لإسقاط الكتلة، يجب أولاً إمالتها على حافتها، كما هو واضح في الحالة (b) و (c). هذا يرفع مركز الثقل، لذا ترتفع الطاقة؛ عندما تتجاوز الكتلة الموقع (c)، عندها فقط تنخفض الطاقة. هذه العملية هي محاكاة للتفاعل الكيميائي: طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات، ولكن للوصول بين الاثنين، يجب أن ترتفع الطاقة أولاً، بعبارة أخرى، هناك حاجز طاقة يجب التغلب عليه.

مثال بسيط لمثل حاجز الطاقة هذا، يحدث في انقلاب النشادر، كما هو موصوف في صفحة ١٨١، وموضح في (الشكل رقم ٩.٣). ما يحدث هنا، أن الجزيء يتحول من هندسة شكل المثلث الهرمي بوجود ذرات الهيدروجين في جهة واحدة إلى شكل مطابق، هو صورته في المرآة بوجود ذرات الهيدروجين في الجهة الأخرى؛ كل العملية أنها مثل مظلة انقلبت من الداخل للخارج. نستطيع قياس التقدم عبر هذا المسار بإعطاء الرابطة H-N-H زاوية؛ وهذه تبدأ من 107° وتنتقل إلى 120° عند هندسة المستوي ثم تعود إلى قيمتها الأصلية بتحريك الهيدروجينات إلى الجهة الأخرى للجزيء، وتصل في نهاية المطاف إلى مواقع صورة المرآة.

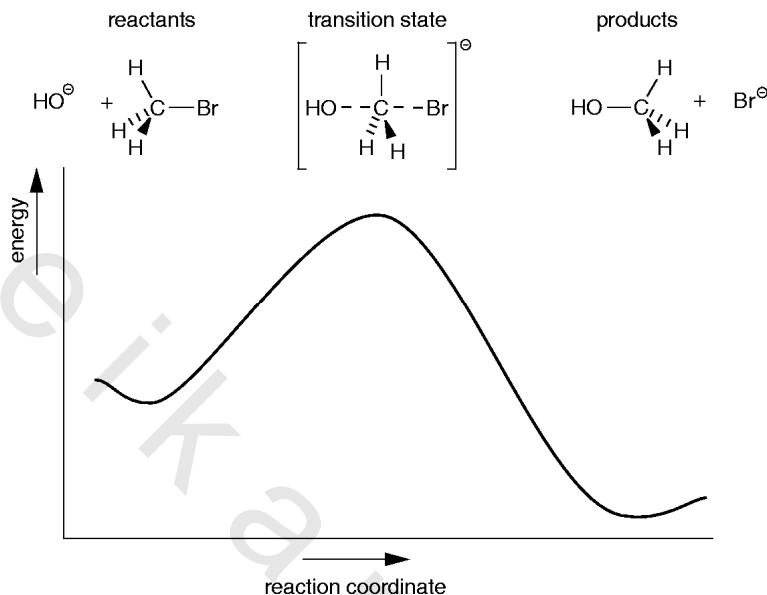
نحن نعلم أن هندسة النشادر عند الاتزان لها رابطة H-N-H بزاوية 107° ، وهذا يعني أن زاوية الرابطة هذه هي التي تعطي الطاقة الأقل؛ إذا انفرجت الزاوية، يجب أن تزداد الطاقة، كما هو موضح في (الشكل رقم ٩.٣). تفسيرنا لهذا، أن تداخل المدارات يكون أقل من المثالي كلما ابتعدنا عن زاوية الرابط 107° ، ولذلك تزداد الطاقة.

يلبي تناظر الشكل أن نقطة الطاقة الأعلى هي عندما زاوية الرابطة تساوي 120° ، وهذه تقع في منتصف المسافة بين المثلثين الهرميين. تدعى الجسيمات عند نقطة الطاقة الأعلى هذه الحالة الانتقالية *transition state*؛ وفي هذه الحالة يكون جزيء النشادر في هندسة المستوي.



الشكل رقم (٩,٣). في انقلاب النشادر، تتميز عملية الانتقال من هندسة المثلث الهرمي في حالة الاتزان إلى صورة المرآة بوجود زاوية الرابطة H-N-H. يوضح الرسم البياني للطاقة مقابل هذه الزاوية وجود طاقة عظمى عند 120° ؛ وهذه تمثل الشكل المستوي للحالة الانتقالية *transition state*.

لتفاعل (الشكل رقم ٩,١)، يمكن تتبع كيفية تغير الطاقة كلما انتقل التفاعل من المتفاعلات إلى النواتج، بالضبط كما فعلنا في انقلاب النشادر. على أي حال، لهذا التفاعل، لا يمكن تحديد الانتقال من المتفاعلات إلى النواتج بواسطة زاوية واحدة، لأن التفاعل يمر بعدة زوايا وروابط، بالإضافة إلى تغير المسافات بين النوية. لذا، نرسم الطاقة مقابل ما يسمى *إحداثي التفاعل reaction coordinate*، وهو تركيبة معقدة من المسافات والزوايا، التعريف الدقيق لما نحتاجه لا يعيننا؛ كل ما نحتاجه هو معرفة أن هذا الإحداثي يبدأ عند المتفاعلات وينتهي عند النواتج. يعرف رسم بياني الطاقة مقابل إحداثي التفاعل بمظهر الطاقة *energy profile* للتفاعل؛ مثل هذا المظهر لتفاعل استبدال نيوكليوفيلي موضح في (الشكل رقم ٩,٤).



الشكل رقم (٩، ٤). مظهر الطاقة للتفاعل الموضح في (الشكل رقم ٩، ١)؛ تظهر المتفاعلات على اليسار والنواتج على اليمين. الحالة الانتقالية عند الطاقة العظمى، حيث تركيبها المقترح موضح؛ هناك روابط جزئية (موضحة بالشرطات) لمجموعة الهيدروكسيل وذرة البروم. يتضح أن النواتج لها طاقة أقل من المتفاعلات، ولهذا فإن التفاعل طارد للحرارة؛ مع ذلك لازال هناك حاجز طاقة يجب التغلب عليه عند الانتقال من المتفاعلات إلى النواتج.

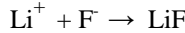
في أعلى المظهر، هناك اقتراح لما يمكن أن تبدو عليه الحالة الانتقالية. تظهر ذرة الكربون بخمس روابط، منها رابطتان جزئيتان مع OH⁻ القادمة و Br⁻ المغادرة. خلال التفاعل، يجب على ذرتي الهيدروجين أن تنتقلا من جهة إلى أخرى؛ لذلك أظهرناهما في التركيب المقترح في نفس مستوى ذرة الكربون. من المهم أن ندرك أنه ليس هناك طريقة نستطيع بها تخمين دقة تركيب الحالة الانتقالية - كل ما نستطيعه هو التكهن بالشكل العام.

واضح من هذه الصور لماذا يجب أن ترتفع الطاقة عندما تتكون الحالة الانتقالية. الربط أبعد ما يكون عن المثالي - ليس أقلها بسبب وجود خمس مجموعات حول الكربون؛ بالإضافة، هناك رابطتان جزئيتين مع مجموعة الهيدروكسيل وذرة البروم. هذه الهندسة غير العادية ووجود رابطتين جزئيتين، تعتبر نموذجية للحالة الانتقالية؛ ليس مفاجئاً إذن أن تكون طاقتها أعلى مما هي للمتفاعلات.

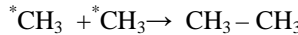
من المهم جداً إدراك أن الحالة الانتقالية ليست جزيئاً حقيقياً: لا نستطيع عزلها ولا دراسة خواصها الفيزيائية أو الكيميائية. على الأصح، هي مجرد ترتيب عابر للذرات خلال مرور التفاعل في طريقة إلى النواتج. للحالة الانتقالية وجود عابر، ربما لها عمر يساوي 10^{-12} أو حتى أقل.

تفاعلات مع عدم وجود حاجز **Reactions with no barrier**

الوضع العادي للتفاعلات أن يكون لها حاجز، ولكن هناك بعضاً منها ليس له ذلك. المثال النموذجي هو التفاعل في الحالة الغازية بين أيونات مختلفة الشحنة، مثل:



في هذه الحالة، يمكننا أن نعزو انعدام الحاجز إلى حقيقة أن المتفاعلات المختلفة الشحنة يجذب بعضها لبعض، وأيضاً لا تنكسر روابط أثناء تكون النواتج. مثال ثانٍ يتضمن إعادة تجميع الجذور في الطور الغازي:



يمكن أن نعزو انعدام وجود الحاجز هنا إلى حقيقة أن الرابطة تتكون ولا تنكسر. على روابط C-H أن تكيف نفسها فقط بطريقة بسيطة لاستقبال الرابطة الجديدة.

(٩, ٣) قوانين سرعة التفاعل

Rate Laws

وصفنا في الصفحة ٢٧١ كيف أن معدل التصادمات بين جزيئين A و B يتوقع أن يكون متناسباً مباشرة مع تركيز كل جزيء. لذا؛ إذا كان تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي (الشكل رقم ٩,١) يحدث حقيقةً باصطدام OH^- مع CH_3Br في مواجهة نشطة، فسوف نتوقع أن يكون معدل التفاعل متناسباً مع تركيز كل جسيم. التجربة أثبتت هذا التوقع، فقد وجد أن:

$$(٩,١) \quad \text{معدل سرعة التفاعل} = k [\text{OH}^-] [\text{CH}_3\text{Br}]$$

يسمى هذا قانون معدل سرعة التفاعل *rate law* للتفاعل.

في قانون سرعة التفاعل، k هي ثابت السرعة *rate constant* للتفاعل؛ وهي قيمة تعتمد على كل العوامل الموصوفة في القسم رقم (٩,١) (صفحة ٢٧١ فصاعداً) بعيداً عن التركيز، بمعنى حجم الجزيئات، السرعة التي تتحرك بها، الجزء من الاصطدامات في الاتجاه الصحيح وطاقة كافية للتغلب على الحاجز. يجب تحديد قيمة k عملياً، وعادة، وجد أنها تعتمد بقوة على درجة الحرارة، كما سناقش ذلك في القسم التالي.

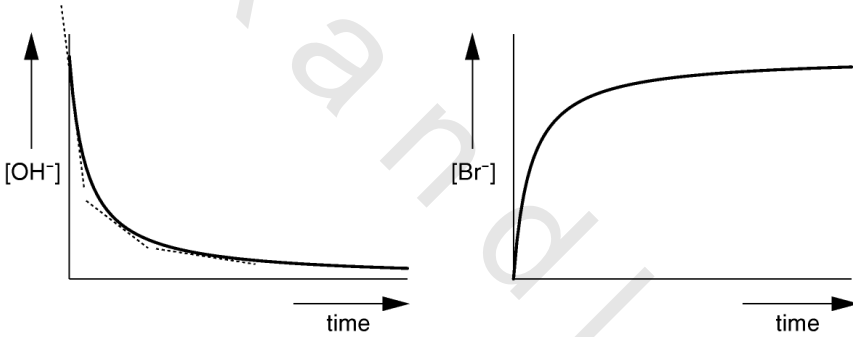
معدل سرعة التفاعل هو كيفية تغير التركيز مع الزمن:

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = \frac{\Delta[\text{X}]}{\Delta t}$$

لذا؛ فإن أبعاد سرعة التفاعل هي: التركيز \times الزمن^{-١}. يمكن استخدام تركيز أي من المتفاعلات أو النواتج لتحديد سرعة التفاعل. على أي حال، إذا استخدمنا مادة متفاعلة يتناقص تركيزها مع الزمن، فإن سرعة التفاعل ستكون قيمة سالبة؛ في

المقابل، إذا استخدمنا ناتج يزداد تركيزه مع الزمن، فإن سرعة التفاعل ستكون قيمة موجبة.

بالنظر إلى قانون سرعة التفاعل، معادلة رقم (٩،١)، نستطيع أن نرى أنه عند بداية التفاعل، سيكون سرعة التفاعل عند سرعته الأعلى (المطلقة). مع سير التفاعل، تتناقص كميتا المتفاعلات OH^- و CH_3Br ، ولذلك تتناقص سرعة التفاعل، وأخيراً يصل إلى الصفر عند زمن ما لانهاية. يوضح (الشكل رقم ٥،٩) رسماً بيانياً لكيفية تغير تراكيز المتفاعلات والنواتج مع الزمن لهذا التفاعل.



الشكل رقم (٩،٥). رسميان بيانيان لتركيزي المتفاعل OH^- و الناتج Br^- كدالة للزمن لتفاعل المعادلة رقم (٩،١). لاحظوا كيف ينخفض تركيز المتفاعل نحو الصفر ويرتفع تركيز الناتج. موضح أيضاً، بخطوط متقطعة على اليسار، مماسات المنحنى؛ تعطي هذه ميل المنحنى، وهو نفس سرعة التفاعل. يمكن بوضوح مشاهدة الطريقة التي تنخفض بها قيمة سرعة التفاعل المطلقة مع زيادة الزمن. عند عمل هذه الرسومات، تم افتراض أنه عند الزمن صفر، كان للمتفاعلين نفس التركيز، وتركيز النواتج صفر.

يعطينا ميل مماس المنحنى سرعة التفاعل عند أي زمن؛ وهذا بسبب أن الميل هو التغير في التركيز مع التغير في الزمن، وهو بدقة نفس سرعة التفاعل. نرى في (الشكل

رقم ٥,٩)، كما هو متوقع للمتفاعلات، أن الميل لرسم $[OH^-]$ يكون سالباً، وأنه مع مرور الزمن، يصبح الميل أقل سلبية، بمعنى أن معدل التفاعل يتناقص.

الرتبة Order

طريقة أخرى لكتابة قانون معدل السرعة للمعادلة رقم (٩,١) هي:

$$\text{معدل التفاعل} = k[OH^-]^1 X [CH_3Br]^1$$

حيث رفعنا التراكيز للقوة ١. بالطبع هذه زائدة، حيث $[OH^-]^1$ هي بالضبط مثل $[OH^-]$. على كل حال، يسمح لنا الوجود النظري لهذه القوة في قانون سرعة التفاعل بتعريف شيء يدعى الرتبة.

الرتبة هي القوة التي يُرفع لها التركيز في قانون سرعة التفاعل؛ لذا فإن الرتبة في قانون سرعة التفاعل، بالنسبة لـ OH^- هي ١، وبالمثل، فإن الرتبة بالنسبة لـ CH_3Br هي ١ أيضاً. نستطيع أيضاً أن نعرف الرتبة الكلية بأنها مجموع رتب كل جسيم في قانون سرعة التفاعل؛ لذا فإن الرتبة الكلية لهذا التفاعل هي ٢.

الرتبة ١ غالباً ما تسمى الرتبة الأولى والرتبة ٢ تسمى الرتبة الثانية؛ لذا يمكن وصف قانون سرعة التفاعل للتفاعل بين الهيدروكسيد وبروموميثان بأنه من الرتبة الأولى بالنسبة للهيدروكسيد والبروموميثان، ومن الرتبة الكلية الثانية.

(٩,٤) معادلة أرهينيوس

Arrhenius Equation

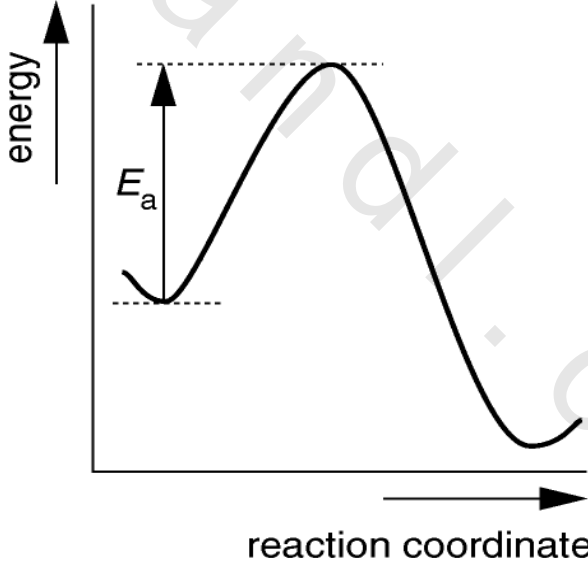
يعتمد ثابت سرعة التفاعل، عموماً، على درجة الحرارة، وأوضحت الدراسات العملية أن هذا الاعتماد على درجة الحرارة يخضع غالباً لمعادلة أرهينيوس:

(٩,٢)

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

في هذه المعادلة، A المعامل، E_a هي طاقة التنشيط *activation energy* و T ، كالعادة، هي درجة الحرارة المطلقة، و R ثابت الغاز. يعني الاعتماد القوي لثابت سرعة التفاعل على درجة الحرارة أنه عند نقل قيمتها، فإن من الضروري ذكر درجة الحرارة التي تمت عندها القياسات.

تفسير هذه المعادلة، أن طاقة التنشيط هي ارتفاع حاجز الطاقة التي يجب على المتفاعلات تجاوزه - وبالتحديد، هي فرق الطاقة بين المتفاعلات وقمة الحاجز (الحالة الانتقالية)، كما هو موضح في (الشكل رقم ٩,٦).



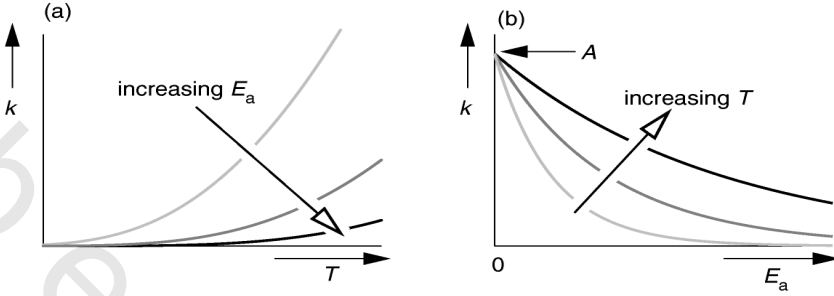
الشكل رقم (٩,٦). طاقة التنشيط E_a ، هي فرق الطاقة بين المتفاعلات وقمة حاجز الطاقة، بمعنى الحالة الانتقالية. حتى يحدث التفاعل، يجب أن يتصادم الجزيء بطاقة تساوي هذا المقدار على الأقل. ومن النظرية الحركية للغازات، نستطيع أن نبين أن جزءاً من التصادمات الذي يحقق هذه المتطلبات هو الأس $(-E_a / RT)$.

من النظرية الحركية للغازات، يتضح أن جزءاً من التصادمات التي لها طاقة أكبر من أو تساوي E_a ، تعطى بواسطة الأس $(-E_a / RT)$ ، وهذه التصادمات فقط، كما نوقش في الصفحة ٢٧٤، لها طاقة كافية للوصول إلى النواتج. لذا نفسر التعبير الأسي في معادلة أرهينيوس بأنه ينشأ عن ذلك الجزء من التصادمات الذي له طاقة كافية لتجاوز حاجز الطاقة.

إذا لم يكن هناك حاجز طاقة، سيكون لكل التصادمات طاقة كافية للتحويل إلى نواتج؛ في المصطلحات الرياضية، إذا كانت $E_a = 0$ ، فإن التعبير الأسي، الذي هو الجزء من التصادمات الذي له طاقة كافية، يصبح ١. تحت هذه الظروف، تجربنا معادلة أرهينيوس (معادلة رقم ٩.٢) أن ثابت سرعة التفاعل يساوي المعامل قبل الأسي، A . لذا نستطيع أن نفسر قيمة A بأنها تعطي ثابت سرعة التفاعل في غياب حاجز طاقة للتفاعل.

من المناقشة في القسم رقم (٩.١) (تبدأ من صفحة ٢٧١) نستطيع أن نرى أن العوامل التي تسهم في قيمة A هي: الجزء من التصادمات الذي له اتجاه صحيح، حجم الجزيئات والسرعة التي تتحرك بها هذه الجزيئات. كما لاحظنا، يعتمد العامل الأخير على درجة الحرارة. ولكن يتضح أن هذا الاعتماد أضعف من ذلك العامل الذي بسبب الأس $(-E_a / RT)$ في معادلة أرهينيوس. لذا؛ لجعل التقريب معقولاً، نستطيع افتراض أن العامل A لا يعتمد على درجة الحرارة.

يوضح (الشكل ٩.٧ (a) و (b)) توقعات معادلة أرهينيوس (معادلة رقم ٩.٢) لكيفية تغير ثابت سرعة التفاعل مع درجة الحرارة وطاقة التنشيط على التوالي. توضح الرسومات كيف يجعل التعبير الأسي اعتماد ثابت سرعة التفاعل على قيمتي هذين المعاملين اعتماداً قوياً.



الشكل رقم (٩,٧). يوضح الرسم (a) توقع معادلة أرهينيوس (المعادلة الرقم ٩,٢) لتغير ثابت سرعة التفاعل، k ، مع درجة الحرارة، T . حُسبت الخطوط الثلاثة بافتراض نفس القيمة للمعامل A ، ولكن مع ثلاث قيم لطاقة التنشيط؛ اللون الأعمق يعني طاقة تنشيط أكبر (لا يبدأ تدريج درجة الحرارة من الصفر). عند درجة حرارة عالية بما يكفي، سيصل ثابت سرعة التفاعل إلى قيمة المعامل قبل الأسي، A ؛ للمنحنيات الموضحة هنا، درجة الحرارة تحت هذا الحد تماماً. يوضح الرسم (b) تغير ثابت سرعة التفاعل، k ، مع طاقة التنشيط، E_a ؛ حُسبت الخطوط الثلاثة بافتراض نفس القيمة للمعامل A ، ولكن مع قيم مختلفة لدرجة الحرارة؛ اللون الأعمق يعني درجة حرارة أكبر. لاحظوا كيف أن ثابت سرعة التفاعل يستجيب بسرعة للتغيرات في درجة الحرارة وطاقة التنشيط.

نستطيع تحويل معادلة أرهينيوس إلى رسم بياني للخط المستقيم بأخذ اللوغارتم

الطبيعي لكل الجهتين :

$$k = A \exp (-E_a / RT)$$

$$\ln k = \ln A + (- E_a / R) (1 / T) \quad \text{بما أن :}$$

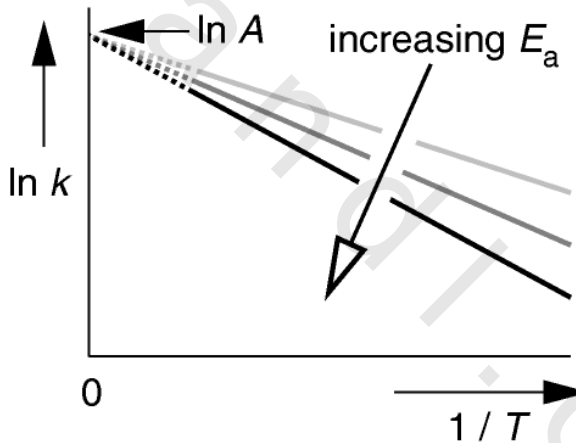
لذا؛ فإن رسم $\ln k$ مقابل $1/T$ سيكون خطأً مستقيماً، بينما $(- E_a / R)$ هو

الميل، أما القاطع، عندما يؤول $1/T$ إلى الصفر، فهو $\ln A$. يعطي (الشكل رقم ٩,٨)

أمثلة على هذا الرسم البياني للخط المستقيم؛ لاحظوا كيف أن زيادة طاقة التنشيط

تعطي ميلاً أكثر سلبية.

نستطيع تفسير القاطع بالطريقة التالية: عندما تصبح درجة الحرارة عالية جداً، بمعنى عندما تؤول $1/T$ إلى الصفر، فإن كل تصادم به طاقة كافية للتغلب على الحاجز، وبالتالي يؤدي إلى تفاعل. عندها، فإن ثابت سرعة التفاعل له القيمة A ، بسبب، كما لاحظنا من قبل، أن هذه هي قيمة سرعة التفاعل في غياب الحاجز. لمعظم التفاعلات، يحدث هذا الحد، حيث يكون ثابت سرعة التفاعل يساوي المعامل A ، عند مثل هذه الدرجات العالية التي عندها، إما تتفكك المتفاعلات إلى ذرات وإما تتكون تفاعلات أخرى. لهذا؛ فإن الحد له أهمية نظرية أكثر منها عملية.



الشكل رقم (٨، ٩). رسم بياني لمعادلة أرهينيوس، حيث $\ln k$ مقابل $(1/T)$ ، حيث يُتوقع أن تعطي خطأً مستقيماً، كما شُرح في النص. حُسبت الخطوط الثلاثة بافتراض نفس القيمة للمعامل A ، ولكن مع ثلاث قيم لطاقة التنشيط؛ اللون الأعمق يعني طاقة تنشيط أكبر. بما أن ميل الخط يساوي $(-E_a / R)$ ، فإنه كلما كانت طاقة التنشيط أكبر فإن الميل يصبح أكثر سلبية. يعطي القاطع (عندما تؤول $1/T$ إلى الصفر) $\ln A$ ؛ هذا الاستقراء موضح بالخطوط المنقطه.

بإعطاء بعض البيانات العملية لثوابت سرعة التفاعل عند درجات حرارة مختلفة، نستطيع تحديد E_a و A بواسطة رسم $\ln k$ مقابل $1/T$ ، بالضبط كما في الشكل رقم ٩.٨). الميل هو $(-E_a/R)$ والقاطع هو $\ln A$. عملياً، مدى درجات الحرارة ضمن البيانات المتاحة، محدد نوعاً ما؛ لذا هناك حاجة إلى استقراء طويل لإيجاد $\ln A$ ، مما يجعل هذه القيمة غير دقيقة نوعاً ما.

(٩,٥) التفاعلات الابتدائية والمعقدة

Elementary and Complex Reactions

هناك العديد من الأدلة العملية التي تؤدي إلى اعتقادنا أن تفاعل الاستبدال

النيوكليوفيلي:

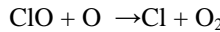
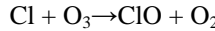


يحدث حقيقة كما هو مكتوب، بمعنى تكون النواتج مباشرة من تصادم أحادي

نشط بين أيون OH^- و جزيء CH_3Br .

هناك العديد من التفاعلات الأخرى، والتي يظهر من الدليل العملي أنها تحدث

كما هي مكتوبة. على سبيل المثال، التفاعلات التالية في الحالة الغازية:

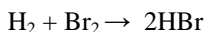


حيث يعتبران تفاعلين أساسيين لتدمير الأوزون الجوي بواسطة الهالوجينات،

وحيث يُعتقد أنهما يسيران حسب ما هو مكتوب.

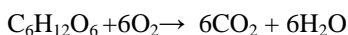
من ناحية أخرى، هناك تفاعلات لا تسير حسب ما هو مكتوب بالتأكيد. مثلاً،

التفاعل في الطور الغازي بين الهيدروجين والبروم. والذي له المعادلة الموزونة التالية:



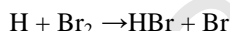
ولكن هناك أكثر من دليل عملي على أن هذا التفاعل لا يسير بسبب تصادم أحادي نشط بين جزيئي الهيدروجين والبروم.

بالمثل، أكسدة الجلوكوز في الأنظمة الحية له التفاعل الموزون الكلي التالي:



ولكنه، بالتأكيد، لا يسير بتفاعل جزيء واحد من الجلوكوز مباشرة مع ستة جزيئات من الأكسجين!

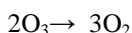
ما نصفه هنا هو التفريق بين تفاعل ابتدائي وآخر معقد. التفاعل الابتدائي هو الذي نعتقد أنه يحصل بتصادم أحادي وكما هو مكتوب في المعادلة. على سبيل المثال، التفاعل في الطور الغازي بين ذرة هيدروجين و جزيء بروم يكتب كالتالي:



وهو تفاعل ابتدائي، وبالتالي يحصل بتصادم نشط بين ذرة الهيدروجين وجزيء البروم.

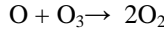
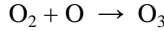
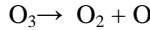
يحصل التفاعل المعقد بواسطة عدة تفاعلات ابتدائية، تسمى الميكانيكية؛ عادة، مثل هذه الميكانيكية سوف تتضمن تكوين جزيئات، تسمى وسطية *intermediates*، والتي لا تظهر في المعادلة الموزونة.

على سبيل المثال، لتفكك الأوزون إلى أكسجين المعادلة الموزونة التالية:



ولهذا التفاعل الكلي ميكانيكية تتضمن الخطوات الابتدائية الثلاث التالية، وتتضمن ذرة أكسجين كوسيط:

سرعة التفاعل



بُذلت جهود حثيثة لتحديد ميكانيكيات التفاعلات، بمعنى تعيين المركبات الوسيطة والتفاعلات الابتدائية المشاركة. تحديد ميكانيكية التفاعل ليست مجال من الأحوال مهمة سهلة، وتتطلب عادة تطبيق كثير من التقنيات، مثل دراسة كيفية تغير سرعة التفاعل مع تراكيز الجسيمات ورصد المركبات الوسيطة.

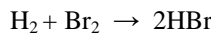
قوانين سرعة التفاعل للتفاعلات الابتدائية والمعقدة

Rate laws for elementary and complex reactions

بمجرد حدوث التفاعل الابتدائي كما هو مكتوب، نستطيع كتابة قانون سرعة التفاعل مباشرة من معادلة التفاعل. مثلاً:



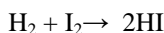
في المقابل، لتفاعل معقد، لا يوجد طريقة نستطيع بها كتابة قانون سرعة التفاعل بمجرد النظر إلى المعادلة الموزونة؛ في مثل هذه الحالات، يجب تحديد قانون سرعة التفاعل عملياً. يعتبر التفاعل بين الهيدروجين والبروم في الطور الغازي مثلاً جيداً.



والذي له قانون سرعة التفاعل العملي التالي:

$$\text{معدل تكون HBr} = k_d [H_2] [Br_2]^{3/2} / [Br_2] + k_e [HBr]$$

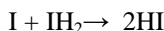
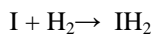
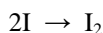
والذي هو، على أقل تقدير، بعيد عن الوضوح. في الواقع، مشاهدة مثل قانون سرعة التفاعل المعقد هذا، هو مثال جيد على أن التفاعل ليس ابتدائياً. على كل حال، العكس ليس صحيحاً بالضرورة: لبعض التفاعلات قوانين معدل عملية بسيطة، ولكن يتبين أن لها ميكانيكيات معقدة! مثلاً، التفاعل بين الهيدروجين واليود في الطور الغازي:



وجد أن له قانون سرعة التفاعل التالي:

$$\text{معدل فقد الهيدروجين} = k_f [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

على الرغم من سهولة قانون سرعة التفاعل، يُعتقد أن ميكانيكية هذا التفاعل قد تتضمن المركب الوسيط IH_2 بالخطوات التالية (بالرغم أن هناك بالتأكيد ميكانيكيات محتملة أخرى):



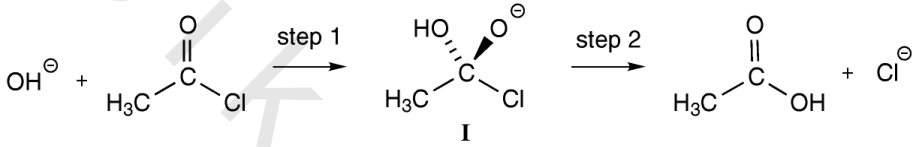
(٩,٦) المركبات الوسيطة والخطوة المحددة لمعدل التفاعل

Intermediates and the Rate-determining step

ذكرنا في صفحة ٠٠٠، أن التفاعلات المعقدة غالباً ما تتضمن تكوين جسيمات تدعى مركبات وسيطة، والتي لا هي متفاعلات ولا نواتج. غالباً ما تلعب طبيعة

وخصائص هذه هذه المركبات الوسيطة دوراً حاسماً في التفاعل ، ونتيجة لذلك ؛ ستجدون أن هناك تركيزاً شديداً عليها.

دعونا نأخذ تفاعل النيوكليوفيل OH^- مع CH_3COCl كمثال (نوقش في القسم رقم ٧,٦). التفاعل موضح في (الشكل رقم ٩,٩) ، ويسير بخطوتين عن طريق تكوين المركب الوسيطي رباعي الأوجه ، I.

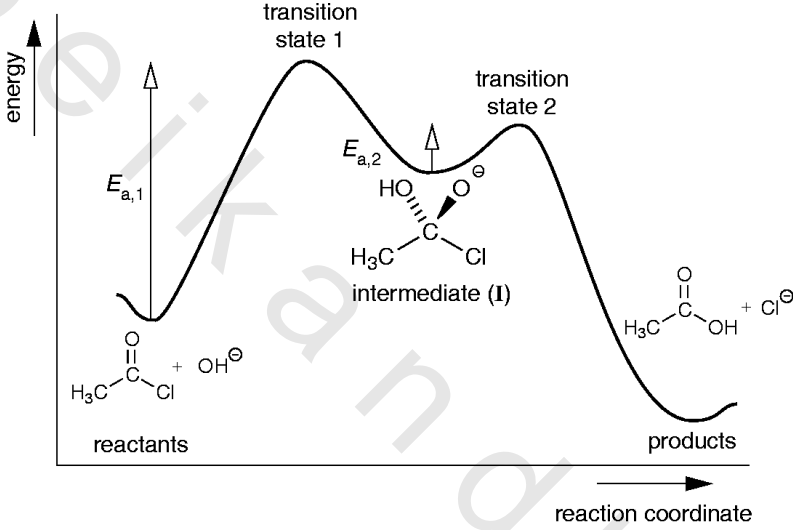


الشكل رقم (٩,٩). يسير التفاعل بين OH^- و CH_3COCl بخطوتين. تتضمن الخطوة (١) هجوم نيوكليوفيلي على ذرة كربون الكربونيل لتكوين المركب الوسيطي رباعي الأوجه (I)؛ في الخطوة (٢)، ينهار هذا المركب الوسيطي مخلفاً Cl^- ، ومعيداً تشكيل مجموعة الكربونيل.

من المهم جداً عدم الخلط بين المركبات الوسيطة والحالات الانتقالية (عرضت في الصفحة ٠٠٠) للحالة الانتقالية وجود عابر ، وهي ببساطة ترتيب للذرات يجب على التفاعل أن يمر من خلالها حتى يصل للنواتج ؛ توجد الحالة الانتقالية في الناحية القصوى لمظهر الطاقة (انظروا الشكل رقم ٩,٤).

في المقابل ، المركب الوسيطي حقيقي مثل أي مركب آخر - نستطيع معرفة تركيبه البنائي باستخدام التقنيات الطيفية والفيزيائية ، وفي الواقع ، يمكننا حتى عزله. المتعارف عليه ، أن هذه المركبات الوسيطة غالباً نشطة جداً وفترة حياتها ، نوعاً ما قصيرة ؛ لذا فإن دراستها يمكن أن تكون صعبة ، ولكن ليس لها ذلك الوجود العابر الذي للحالات الانتقالية.

توجد المركبات الوسيطة - مثل المتفاعلات والنواتج - في الناحية الدنيا *minima* لمظهر الطاقة. هذه النقاط موضحة في (الشكل رقم ٩،١٠)، الذي يوضح مظهر الطاقة للتفاعل بين OH^- و CH_3COCl .



الشكل رقم (٩،١٠). مظهر الطاقة للتفاعل الموضح في (الشكل رقم ٩،٩). تحدث التفاعلات، النواتج والمركبات الوسيطة عند الطاقة الدنيا، بينما تحدث الحالتان الانتقاليتان عند الطاقة القصوى. تظهر طاقة التنشيط للخطوة الأولى، $E_{a,1}$ عند طاقة أكبر مما للخطوة الثانية، $E_{a,2}$ ؛ هذا يعني أن الخطوة الأولى هي المحددة لمعدل (سرعة) التفاعل *rate determining step*.

حاجز الطاقة الأول في هذا التفاعل هو بين المتفاعلات ($\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COCl}$) والمركب الوسيطي، **I**؛ لدينا على قمة الحاجز الحالة الانتقالية الأولى، التي من المفترض أن تنكسر فيها جزئياً الرابطة π C-O، وتتكون جزئياً الرابطة بين OH^- وذرة كربون مجموعة الكربونيل. طاقة التنشيط لهذه الخطوة الأولى هي $E_{a,1}$. الحاجز الثاني في

التفاعل هو بين المركب الوسطي والنواتج، ويسير عن طريق الحالة الانتقالية الثانية، والتي بها نعتقد أن الرابطة π C-O يعاد تكوينها جزئياً، والرابطة C-Cl تنكسر جزئياً.

الخطوة المحددة لسرعة التفاعل The rate determining step

في (الشكل رقم ٩، ١٠)، تظهر طاقة التنشيط للخطوة (٢) باعتبارها أقل بكثير من تلك التي للخطوة (١). هذا يعني أن كل الأشياء الأخرى التي تعادل معدل الخطوة (٢)، هي أكبر بكثير مما للخطوة (١). ونتيجة لذلك، ففي اللحظة التي يتكون فيها جزيء المركب الوسطي في الخطوة (١) فإنه غالباً يتفاعل مباشرة في الخطوة (٢) ليعطي النواتج. سرعة التفاعل الذي تتكون عنده النواتج هو لهذا يتحدد فقط بمعدل الخطوة الأولى، والتي هي لذلك توصف بأنها الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. بافتراض أن الخطوة (١) هي تفاعل ابتدائي، نستطيع كتابة معدلها كما يلي:

$$k_1 [\text{CH}_3\text{COCl}] [\text{OH}^-] = \text{معدل الخطوة (١)}$$

يتبع ذلك، بما أن الخطوة (١) هي المحددة للمعدل، فإن معدل تكون النواتج هو نفس معدل الخطوة (١):

$$k_1 [\text{CH}_3\text{COCl}] [\text{OH}^-] = \text{معدل تكون النواتج}$$

نرى أنه بالرغم من وجود ميكانيكية بخطوتين، إلا أن قانون سرعة التفاعل بسيط نوعاً ما.

من المهم أن نكون حذرين ألا نقع في الخطأ عند وصف هذا التفاعل بالقول إن "الخطوة الأولى أبطأ من الثانية؛ لذا فإن الأولى هي المحددة للمعدل"، الخطأ في هذا أنه خلال التفاعل، واقعاً، تسير الخطوة (٢) بنفس معدل الخطوة (١).

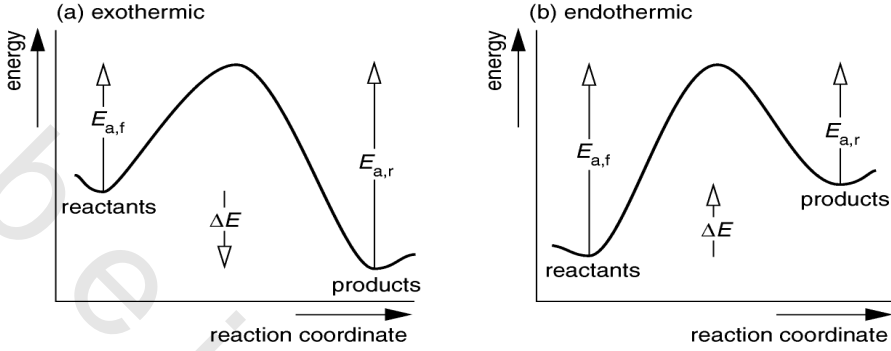
إذا كانت تراكيز المتفاعلات والمركب الوسيط متساوية، فستكون الحالة، بدون شك، أن معدل سرعة الخطوة (٢) أكبر من معدل سرعة الخطوة (١). على أي حال، التراكيز ليست متساوية – وبعيدة عن ذلك. نتوقع أن نجد أن تركيز المركب الوسيط سيكون قليلاً جداً، بسبب تحوله للنواتج بسرعة بمجرد تكونه. لا يهم كم سيصبح انخفاض طاقة تنشيط الخطوة (٢)، لا يمكن لهذا التفاعل أن يحدث حتى تفرز الخطوة (١) بعض من المركب الوسيط؛ ونتيجة لذلك، لا يمكن أن يكون معدل الخطوة (٢) أكبر مما هو للخطوة (١)، والحقيقة أنهما متساويان.

(٩,٧) التفاعلات العكوسية (العكسية)

Reversible Reactions

حتى الآن، أهملنا إمكانية أن يتجه التفاعل للخلف، كما هو للأمام، بمعنى أن التفاعلات عكوسية reversible. إذا كان لتفاعل ما موقع اتزان يفضل النواتج بقوة، عندها ولتقريب جيد جداً، نستطيع تجاهل التفاعل العكسي، ولكن إذا كان موقع الاتزان متزناً جداً بين المتفاعلات والنواتج، يجب أن نأخذ بعين الاعتبار التفاعل العكسي.

مثل التفاعل الأمامي، فإن للتفاعل العكسي (أو الخلفي) طاقة تنشيط، كما هو موضح في مظهر الطاقة في (الشكل رقم ٩,١١). طاقة تنشيط التفاعل الأمامي، $E_{a,f}$ ، هي فرق الطاقة بين الحالة الانتقالية والمتفاعلات. للتفاعل العكسي، الذي يأخذنا من النواتج للمتفاعلات، فإن طاقة التنشيط، $E_{a,r}$ ، هي فرق الطاقة بين الحالة الانتقالية والنواتج.



الشكل رقم (٩،١١). مظهر الطاقة لتفاعل طارد للحرارة (a) وتفاعل ماص للحرارة (b). في كلتا الحالتين، فرق الطاقة بين المتفاعلات والنواتج، E ، يساوي فرق الطاقة للتفاعل الأمامي ($E_{a,f}$) والعكسي ($E_{a,r}$).

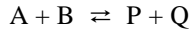
مظهر الطاقة (لشكل رقم ٩،١١ (a)) هو لتفاعل طارد للحرارة، بمعنى تفاعل طاقة النواتج فيه أقل من المتفاعلات؛ يتبع ذلك أن طاقة تنشيط التفاعل العكسي يجب أن تكون أكبر مما للتفاعل الأمامي. في المقابل، لتفاعل ماص للحرارة، (الشكل رقم ٩،١١ (b))، فإن التفاعل الأمامي له الطاقة الأعلى. واضح من المخطط أن فرق الطاقة بين النواتج والمتفاعلات، E ، يتعلق بطاقات التنشيط.

$$E = E_{a,f} - E_{a,r}$$

فرق الطاقة ليس تماماً مثل ذلك الذي لـ $\Delta_r H^\circ$ لتفاعل ما، ولكنه متعلق به جداً. فحص (الشكل رقم ٩،١١ (b)) يوضح أنه لتفاعل ماص للحرارة، لا يمكن لطاقة التنشيط (للخطوة الأمامية) أن تكون أقل من E ، بمعنى أن طاقة التنشيط أكبر من الحرارة الممتصة. لتفاعل طارد للحرارة، (الشكل رقم ٩،١١ (a)). ليس هناك علاقة مباشرة بين طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي و E .

العلاقة مع ثابت الاتزان Relation to equilibrium constant

دعونا نفترض أن لدينا تفاعلاً عكسياً بين A و B لإعطاء P و Q :



سنفترض أيضاً أن التفاعلين الأمامي والخلفي ابتدائيان (بثابتي معدل k_f و k_r على التوالي) لذا ؛ كما هو موصوف ، نستطيع كتابة معدلي التفاعلين كالتالي :

$$k_f[A][B] = \text{معدل التفاعل الأمامي}$$

$$k_r [P][Q] = \text{معدل التفاعل العكسي}$$

في القسم رقم (٨،٥) ، قلنا إنه عند الاتزان ، فإن معدلي التفاعل الأمامي والعكسي متساويان ؛ لذا نستطيع كتابة :

$$K_f [A]_{eq}[B]_{eq} = k_r [P]_{eq} [Q]_{eq}$$

حيث أضفنا العلامة " eq " لنذكر أنفسنا أن هذه العلاقة صحيحة فقط عندما تكون التراكيز عند قيمة الاتزان. بإعادة ترتيب المعادلة ، فإن :

$$K_f / k_r = [P]_{eq} [Q]_{eq} / [A]_{eq} [B]_{eq}$$

نعرف الكمية على اليمين بأنها ثابت الاتزان ، k_{eq} ، ولذلك نرى أن نسبة ثابتي الاتزان للتفاعل الأمامي والعكسي تساوي ثابت الاتزان :

(٩،٤)

$$K_{eq} = k_f / k_r$$

رأينا مسبقاً في القسم رقم (٩،٤) في الصفحة ٢٨٢ ، أنه يمكن التعبير عن ثابت سرعة التفاعل بمصطلحات معامل A وطاقة التنشيط باستخدام معادلة أرهينيوس ، المعادلة ٢،٩. إذا فعلنا ذلك للتفاعل الأمامي والعكسي ، سيكون لدينا :

$$k_f = A_f \exp(-E_{a,f} / RT) \quad k_r = A_r \exp(-E_{a,r} / RT)$$

حيث A_f و A_r هما معاملا A للتفاعل الأمامي والعكسي على التوالي. باستخدام هذه التعبيرات في المعادلة رقم (٩،٤) ، يكون لدينا :

$$\begin{aligned} K_{eq} &= A_f \exp(-E_{a,f} / RT) / A_r \exp(-E_{a,r} / RT) \\ &= A_f / A_r \exp(-(E_{a,f} - E_{a,r}) / RT) \\ &= A_f / A_r \exp(-\Delta E / RT) \end{aligned}$$

للحصول على السطر الأخير استخدمنا المعادلة رقم (٩،٣) .

ما نجربنا به السطر الأخير أن ثابت الاتزان يتغير مع درجة الحرارة بطريقة تتحدد بواسطة قيمة ΔE ، التغير في طاقة للتفاعل. إذا كانت ΔE ، موجبة (بمعنى تفاعل ماص للحرارة) ، فإن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة ثابت الاتزان. في المقابل ، لتفاعل طارد للحرارة ، الذي له ΔE سالبة ، فإن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى نقصان ثابت الاتزان. إذا عرفنا ΔE مع ΔH^0 ، فإن هذه الاستنتاجات هي بالضبط مثل تلك التي وصلنا إليها في القسم رقم (٤،٨) ، ولو باستخدام تقريب (نهج) مختلف جداً.

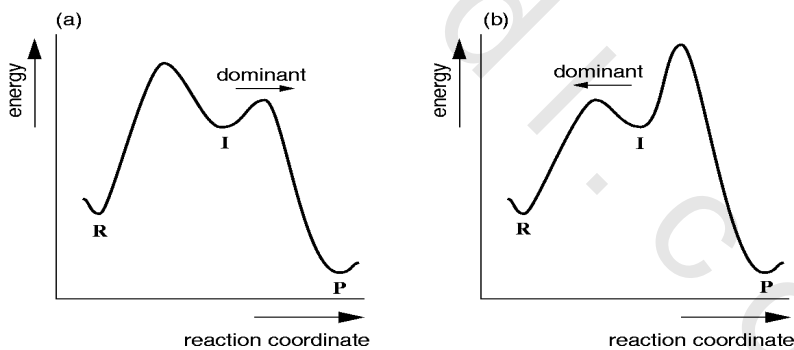
(٩،٨) ما قبل الاتزان

Pre-equilibrium

انظروا مرة أخرى إلى مظهر الطاقة للتفاعل $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{OH}^-$ (الشكل رقم

ونأخذ بعين الاعتبار "الخيارات" المفتوحة للمركب الوسيط، I. إنه يستطيع اما التحول إلى النواتج، الذي نفترض أنه سيحدث، وإما ربما يأخذ طريق العودة عبر الخطوة (١) إلى المتفاعلات. على كل حال، كما هو مرسوم في مظهر الطاقة، فإن طاقة التنشيط لـ I العائد إلى الورا للمتفاعلات أكبر مما للذهاب إلى النواتج؛ لذا نتوقع أن الأخيرة ستكون هي العملية السائدة، حيث إن لها ثابت سرعة التفاعل الأكبر. نستطيع أن نرى أنه لم يكن صدفة أن مظهر الطاقة رُسم بهذه الطريقة.

يبين (الشكل رقم ٩,١٢) مظهرين مختلفين للطاقة لتفاعل من خطوتين. المظهر (a) هو تماماً مثل ذلك الذي في (الشكل رقم ٩,١٠)؛ تكون العملية السائدة للمركب الوسيط هي الذهاب للنواتج، وهو كما رأينا، يؤدي للخطوة (١) لتكون هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. في المظهر (b)، أن ترجع طاقة التنشيط للمركب الوسيط إلى المتفاعلات هو أقل مما أن تذهب للنواتج، وهذا يؤدي إلى نتيجة مختلفة تماماً.



الشكل رقم (٩,١٢). مظهران متبادلان للطاقة لتفاعل من خطوتين. في المظهر (a)، الطريق إلى طاقة التنشيط الأقل مفتوحة أمام المركب الوسيط، I، للذهاب إلى النواتج، P. في المظهر (b)، طريق الطاقة الأقل للمركب الوسيط هي أن يعود إلى المتفاعلات، R، بعكس الخطوة الأولى. يؤدي المظهر (a) إلى حركية تكون فيها الخطوة الأولى هي المحددة لمعدل التفاعل؛ يؤدي المظهر (b) إلى حركية ما قبل الاتزان *pre-equilibrium*، كما هو موصوف في النص. المصير السائد للمركب الوسيط، I، مشار إليه بالسهم.

في حالة المظهر (b)، بمجرد تكوّن المركب الوسطي، فمصيره، على الأرجح، العودة إلى المتفاعلات عكس الخطوة (١)، والتي سندعوها الخطوة (١-). يحدث التحول البطيء من المركب الوسطي للنواتج عن طريق الخطوة (٢)، ولكن جزءاً قليلاً من المركبات الوسطية يسلك هذا الطريق.

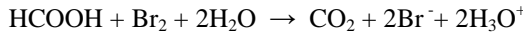
لذلك، فصورة ما يحدث هي: تتبادل المتفاعلات والمركب الوسطي التحويل فيما بينها بسرعة عبر الخطوة (١) و (١-)، مع تحول "نزر قليل" من المركبات الوسطية إلى النواتج عبر الخطوة (٢). تحت هذه الظروف، لنا من المبررات ما يجعلنا نفترض أن المتفاعلات والمركب الوسطي في حالة اتزان؛ برغم أن بعض المركب الوسطي يتحول إلى نواتج، يعد توطيد الاتزان بين المتفاعلات والمركبات الوسطية بسرعة. الخطوة (٢) هي المحددة لسرعة التفاعل، حيث ثابت معدلها يتحكم في معدل تكون النواتج.

هذه الفكرة، وهي أن المركب الوسطي (أو المركبات الوسطية) في حالة اتزان مع النواتج، تدعى فرضية ما قبل التوازن *pre-equilibrium hypothesis*. وتأتي "قبل" لأن هذا الاتزان يسبق الخطوة المحددة للمعدل. هذا النوع من الحالات شائع جداً، خصوصاً إذا كانت خطوات ما قبل الاتزان تتضمن منح أو نزع البروتون؛ دعونا نرى كيف يحصل هذا بمثال.

مثال: أكسدة حمض النمل (فورميك) بالبروم

Example: oxidation of methanoic acid with bromine

في المحاليل المائية، يتأكسد حمض النمل (فورميك) إلى ثاني أكسيد الكربون بواسطة البروم حسب المعادلة الموزونة التالية:



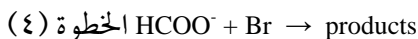
بُحث هذا التفاعل عملياً ووجد أن معدل التفاعل حساس لتركيز H_3O^+ في المحلول (يمكن أن يتغير هذا بإضافة حمض قوي ، مثل كلوريد الهيدروجين ، HCl).
وجد أن قانون سرعة التفاعل كالتالي :

$$(٩,٥) \quad k [Br_2][HCOOH] / [H_3O^+] = \text{معدل استهلاك البروم}$$

يخبرنا قانون سرعة التفاعل هذا ، أن سرعة التفاعل ينخفض كلما ارتفع تركيز H_3O^+ ، بمعنى أن H_3O^+ يشبط التفاعل. يعطينا هذا فكرة عن ماذا يمكن أن يحدث في هذا التفاعل ؛ لنفترض أن البروم يؤكسد الأنيون $HCOO^-$ حقيقة ، بدلاً من حمض النمل (الفورميك) نفسه ؛ من شأن هذا الأنيون أن يتكون بالتفكك المعتاد لحمض النمل :



زيادة كمية H_3O^+ (مثلاً : بإضافة حمض قوي) ستؤدي إلى إزاحة الاتزان إلى اليسار (انظروا صفحة ٢٦٢) وبالتالي نقصان كمية $HCOO^-$ الموجودة ؛ وهذا بالتالي سيفسر لماذا يتناقص سرعة التفاعل كلما زاد تركيز H_3O^+ .
بوضع هذا في الاعتبار ، نقترح الميكانيكة التالية :



رقمنا الخطوات (٣) ، (٣-) و (٤) لتجنب الالتباس مع الخطوتين (١) و (٢) للتفاعل في (الشكل رقم ٩,٩) في الصفحة ٢٩١.
السطر الأول هو ببساطة اتزان تفكك الحمض. كتبنا ثابتي الاتزان للتفاعل

الأمامي والعكسي، k_3 و k_{-3} على التوالي، ولكن بتذكر ما ناقشناه في الصفحة ٠٠٠، أن ثابت الاتزان هو نسبة ثابتي سرعة التفاعل هذين:

$$(٩,٦) \quad K_a = k_3 / k_{-3}$$

إذا افترضنا أن ما قبل الاتزان يُطبق، عندما نستطيع إيجاد تعبير لـ $[\text{HCOO}^-]$ باستخدام تعريف ثابت الاتزان، k_a :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}]$$

ويمكن إعادة ترتيب هذه المعادلة لتعطي:

$$[\text{HCOO}^-] = k_a [\text{HCOOH}] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

معدل استهلاك البروم هو مجرد معدل الخطوة (٤)، لذا:

$$k_4 [\text{HCOO}^-][\text{Br}_2] = \text{معدل استهلاك البروم}$$

$$k_4 k_a [\text{HCOOH}][\text{Br}_2] / [\text{H}_3\text{O}^+] =$$

لذلك، فقانون سرعة التفاعل الذي اشتقناه هو:

$$k_{\text{eff}}[\text{HCOOH}][\text{Br}_2] / [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{معدل استهلاك البروم}$$

حيث k_{eff} هي:

$$K_{\text{eff}} = k_4 K_a$$

$$= k_4 (k_3 / k_{-3})$$

واستخدمنا في آخر سطر المعادلة رقم (٩,٦).

قانون سرعة التفاعل الذي توقعناه له نفس شكل قانون سرعة التفاعل العملي (التجريبي)، معادلة رقم (٩،٥)، والتي تعني على الأقل، أن ميكانيكيتنا متفقة مع الملاحظات العملية، وأن افتراض ما قبل الاتزان صحيح لهذه الميكانيكية. أخيراً، توضح لنا أن ثابت سرعة التفاعل العملي هي في الواقع مركب من ثلاث ثوابت للمعدل، أو -بطريقة أخرى - مركب من ثابت سرعة التفاعل وثابت الاتزان.

متى يمكننا تطبيق افتراض ما قبل الاتزان؟

When can we apply the pre-equilibrium consumption?

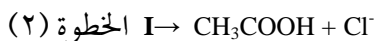
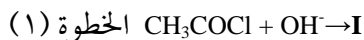
حتى يكون افتراض ما قبل الاتزان صحيحاً، يجب أن تكون ثوابت سرعة التفاعل، مثل ما للمركب الوسطي عندما يتكون، أكثر ميلاً للعودة إلى ما كان عليه من المضي قدماً في تفاعل جديد. بعبارة أخرى، يجب أن تكون التفاعلات التي يمضي فيها المركب الوسطي قدماً أبداً من تلك التي تعيده إلى الجسيمات التي تكون منها. الوضع الشائع الذي تسود فيه هذه الظروف هو عندما تتكون المركبات الوسطية باكتساب البروتون أو فقده من أحد المتفاعلات. مثل انتقالات البروتونات هذا، لها ثوابت معدل كبيرة نوعاً ما. وهي توصف أحياناً بأنها عمليات "هينة" أو "سهلة".

(٩،٩) طاقة التنشيط الظاهرة (الواضحة)

Apparent Activation Energy

لأي تفاعل - ليكن تفاعلاً ابتدائياً أو تفاعلاً له ميكانيكية معقدة - نستطيع دائماً تحديد طاقة التنشيط بقياس كيفية تغير ثابت سرعة التفاعل مع درجة الحرارة، ثم تحميل البيانات على معادلة أرهينيوس بالطريقة الموصوفة في الصفحة ٥٠٠، والموضحة (بالشكل رقم ٩.٨). إذا كان التفاعل معقداً، ويسير خلال عدة خطوات ابتدائية، فالسؤال هو: ما العلاقة بين طاقة التنشيط المقاسة هذه (سنسميها طاقة

التنشيط الظاهرة) وطاقت تنشيط الخطوات الابتدائية؟ سنستخدم التفاعلين اللذين كنا نناقشهما في هذا الفصل لتوضيح هذه العلاقة، وسوف يؤدي بنا هذا إلى استنتاج عام دقيق نوعاً ما، عن حجم طاقة التنشيط الظاهرة.



قلنا إنه إذا كانت الخطوة الأولى هي المحددة للمعدل، فإن سرعة التفاعل الكلي يعتمد فقط على ثابت سرعة التفاعل للخطوة (1):

$$k_1 [\text{CH}_3\text{COCl}][\text{OH}^-] = \text{معدل تكون النواتج}$$

نستطيع كتابة ثابت سرعة التفاعل، k_1 ، باستخدام معادلة أرهينيوس المعادلة رقم (٩،٢).

$$K_1 = A_1 \exp(-E_a / RT)$$

لذا؛ فإن طاقة التنشيط الظاهرة للتفاعل الكلي هي بالضبط نفس طاقة التنشيط للخطوة (1)، الخطوة المحددة لمعدل للتفاعل.

بتحديد طاقة التنشيط لتفاعل أكسدة حمض النمل (الفورميك)، على أنها أكثر تعقيداً قليلاً؛ دعونا نذكر أنفسنا بمخطط التفاعل:



وجدنا أنه بتطبيق افتراض ما قبل الاتزان، كان قانون سرعة التفاعل الكلي

هو:

$$k_{\text{eff}} [\text{HCOOH}][\text{Br}_2] / [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{معدل استهلاك البروم}$$

$$k_{\text{eff}} = k_4 \frac{k_3}{k_{-3}}$$

حيث:

نكتب الآن كل ثابت اتزان في التعبير لـ k_{eff} باستخدام قانون أرهينيوس:

$$\begin{aligned} k_{\text{eff}} &= \frac{A_4 \exp\left(\frac{-E_{a,4}}{RT}\right) A_3 \exp\left(\frac{-E_{a,3}}{RT}\right)}{A_{-3} \exp\left(\frac{-E_{a,-3}}{RT}\right)} \\ &= \frac{A_4 A_3}{A_{-3}} \exp\left(\frac{-(E_{a,4} + E_{a,3} - E_{a,-3})}{RT}\right). \end{aligned}$$

نستطيع أن نحدد من هذا طاقة التنشيط الظاهرة، حيث الطاقة مصطلح في

الأس:

$$E_{a, \text{apparent}} = E_{a,4} = E_{a,3} - E_{a,-3}$$

(٩,٧)

$$= E_{a,4} + \Delta E_3$$

حيث استخدمنا في آخر سطر العلاقة بين تغيير الطاقة للتفاعل العكسي

وفرق طاقتي التنشيط بين التفاعل الأمامي والعكسي: $\Delta E = E_{a,3} - E_{a,-3}$ معادلة

رقم (٣,٩).

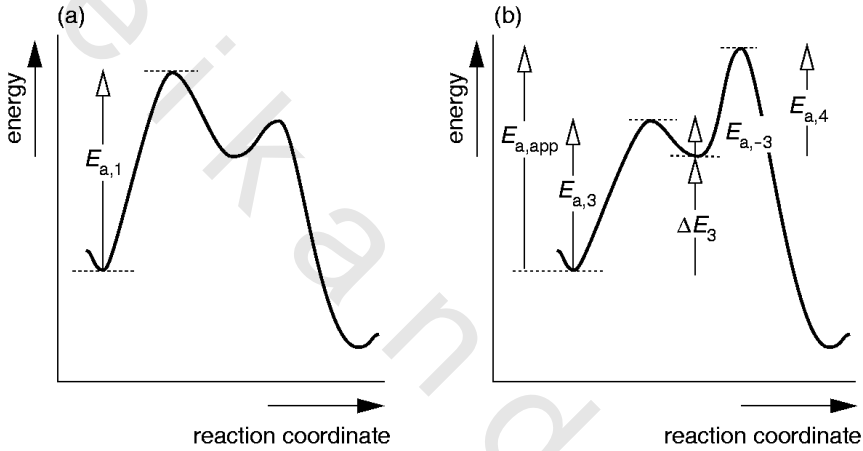
رأينا في حالة هذه الميكانيكية أن طاقة التنشيط الظاهرة تعتمد على طاقات

التنشيط لجميع الخطوات الثلاث، أو بدلاً من ذلك، على تغيير طاقة التفاعل

العكسي وطاقة تنشيط الخطوة النهائية.

النتيجة العامة The final result

في الحقيقة، هناك نتيجة بسيطة، والتي تصف مخططي التفاعل كليهما. إنها طاقة التنشيط الظاهرة لتفاعل ما، هي فرق الطاقة بين المتفاعلات والحالة الانتقالية الأعلى طاقة على طول مسار التفاعل، وهذا موضح في (الشكل رقم ٩.١٣).



الشكل رقم (٩.١٣). مظهران مختلفان للطاقة يوضحان كيف أن طاقة التنشيط الظاهرة فرق الطاقة بين المتفاعلات والحالة الانتقالية الأعلى طاقة على طول مسار التفاعل. المظهر (a) هو للتفاعل بين CH_3COCl و OH^- ؛ الخطوة الأولى هي المحددة للمعدل، ولذلك لها طاقة التنشيط الأعلى. لذا؛ فإن طاقة التنشيط الظاهرة تساوي طاقة تنشيط الخطوة الأولى. المظهر (b) هو للتفاعل بين HCOOH و Br_2 ؛ الحالة الانتقالية الثانية هي النقطة الأعلى في الطاقة، ولذلك تعتمد طاقة التنشيط الظاهرة على طاقات تنشيط كل المتفاعلات، كما هو موصوف في النص.

المظهر (a) مناسب للتفاعل بين CH_3COCl و OH^- ، حيث الخطوة الأولى فيه هي المحددة للمعدل؛ لذا فإن الحالة الانتقالية الأعلى طاقة في مظهر التفاعل هي الحالة الانتقالية الأولى التي تصادفنا. طاقة التنشيط الظاهرة هي ببساطة طاقة تنشيط الخطوة الأولى.

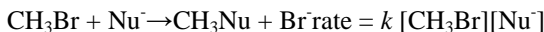
المظهر (b) هو لتفاعل الخطوة الأولى فيه عكسية، مثل التفاعل بين HCOOH و Br₂، الذي ناقشناه. الحالة الانتقالية الثانية، بين المركب الوسطي والنواتج، هي الآن النقطة الأعلى للطاقة في مسار التفاعل؛ لذا هي التي تحدد طاقة التنشيط الظاهرة. كما ناقشنا، يمكن أن يُعبر عن طاقة التنشيط، إما بمصطلحات طاقات التنشيط الثلاث، أو بالتغير في طاقة التفاعل الأول وطاقة تنشيط الثاني معادلة رقم (٧,٩).

(٩, ١٠) التطلع للأمام

Looking Ahead

ذكرنا في بداية هذا الفصل أن المعلومات عن معدلات التفاعل يمكن أن تكون مفيدة في فحص ميكانيكيات التفاعلات المعقدة. أكسدة حمض النمل (الفورميك) هو مثال جيد لهذا - رأينا أن قانون سرعة التفاعل غير العادي، إلى حد ما، حيث تبين أن H₃O⁺ يثبط التفاعل، اقترح ميكانيكية رأينا أنها تتفق مع قانون سرعة التفاعل العملي (التجريبي).

في الفصول القادمة، سوف نرى قدراً أكبر لكيفية دراسة حركية التفاعل تساعدنا في كشف الميكانيكية. مثلاً، لناخذ في الاعتبار تفاعلي الاستبدال النيوكليوفيلي التاليين، وقانوني سرعة التفاعل المحدين عملياً لهما:



لاحظوا أن التفاعل المتضمن البروموميثان هو من الدرجة الأولى لكل من النيوكليوفيل وهاليد الألكيل، وبالتالي فهو من الدرجة الثانية ككل. في المقابل، بالنسبة للمركب ٢- برومو-٢ ميثيل بروبان (ثالثي بيوتيل البروم)، لا يظهر تركيز

النيوكليوفيل في قانون سرعة التفاعل؛ مما يجعل التفاعل ككل من الدرجة الأولى. كيف يمكن أن يكون هذا؟ سوف نرى في الفصل الحادي عشر كيف أن تغير مجموعة الألكيل من مثيل إلى ثالثي البيوتيل، يسبب تغير في الميكانيكية، وبالتالي في قانون سرعة التفاعل. على أي حال، قبل أن نتمكن من فهم ذلك، يجب أن ننظر إلى مزيد من التأثير الإلكتروني – عدم التمركز والتعاقب delocalization and conjugation.