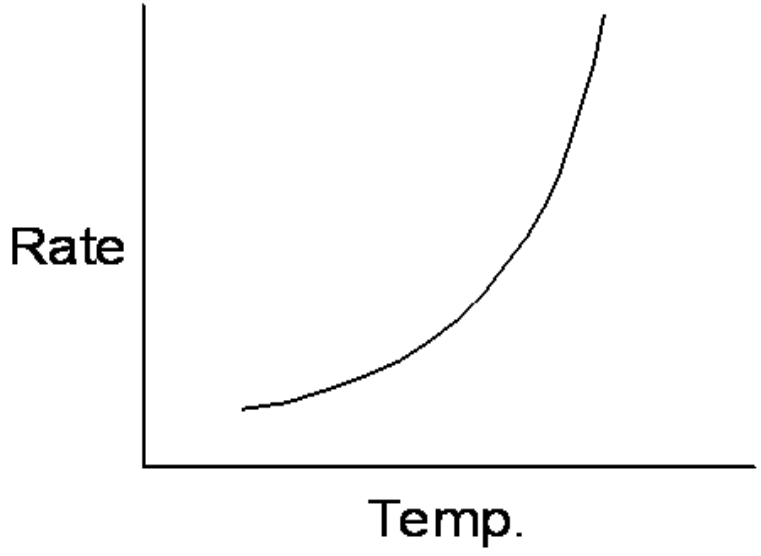
تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل وطاقة التنشيط

Effect of temperature on reaction rate and activation energy

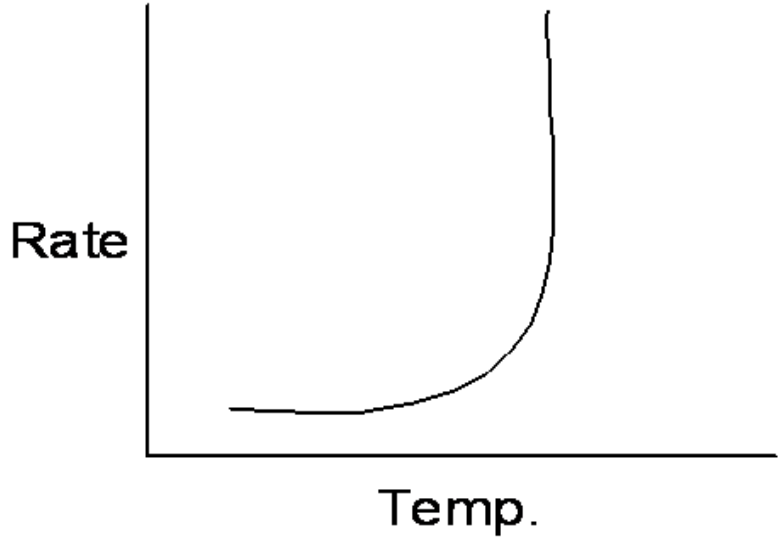
تؤثر درجة الحرارة على سرعة التفاعل تأثيرا كبيراً حيث وجد عملياً أن سرعة التفاعلات الكيميائية تزداد زيادة ملحوظة عند ارتفاع درجة الحرارة وبتالي يزداد ثابت سرعة التفاعل k.

نلاحظ ذلك التأثير من المنحنيات التالية :



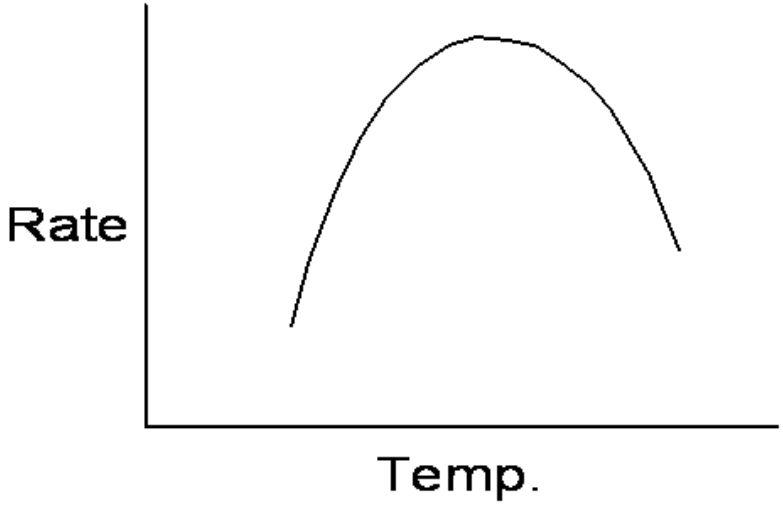
1- نلاحظ أن سرعة التفاعل تزداد بزيادة درجة الحرارة
" علاقة طردية "

و يعرف هذا النوع بمنحنى أرهينوس لتأثير درجة الحرارة



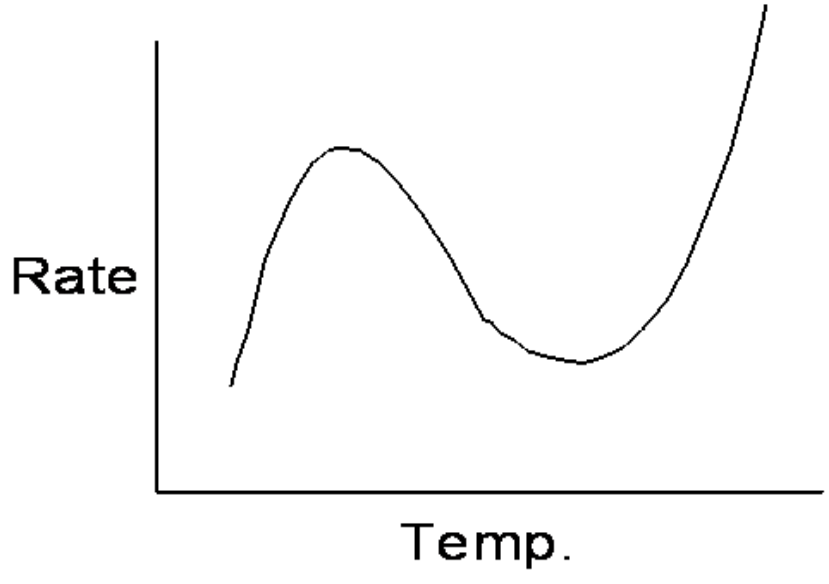
2- نلاحظ أن سرعة التفاعل تزداد بزيادة درجة الحرارة " علاقة طردية " ثم تحدث زيادة مفاجئة .

مثل : تفاعلات الانفجار Explosion

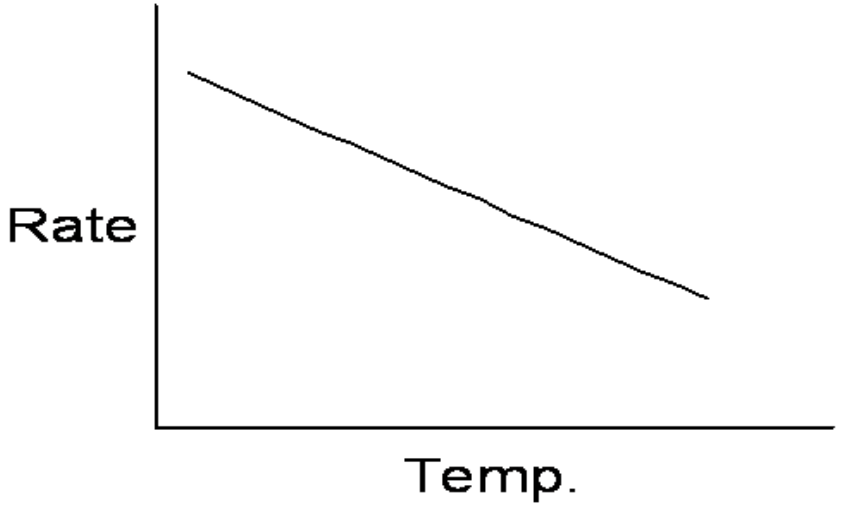


3- نلاحظ أن سرعة التفاعل تزداد بزيادة درجة الحرارة ثم عند لحظة معينة تقل مع زيادة درجة الحرارة مثل التفاعلات المحفزة بالانزيم ، حيثُ عند درجة الحرارة المعينة تؤثر الحرارة على الأنزيم و بتالي يفقد قدرته على تنشيط التفاعل ، وبتالي تقل قيمة سرعة التفاعل و ثابت سرعة التفاعل مع زيادة درجة الحرارة .

مثل : تفاعلات الإنزيمات Enzyme reactions



4- نلاحظ أن سرعة التفاعل تزداد بزيادة درجة الحرارة ثم عند لحظة معينة تقل مع زيادة درجة الحرارة وعند لحظة أخرى تزداد سرعة التفاعل و نلاحظ هذا النوع من التفاعلات عند أكسدة الكربون .



5- تقل سرعة التفاعل في هذا النوع من التفاعلات بزيادة درجة الحرارة ولكن هذا النوع من المنحنيات نادر الحدوث
مثل : تفاعل أكسيد النيتروجين NO مع الأكسجين.

يمكن تفسير الحالة الاخيرة كالاتى

التفاعل يتكون من الخطوات الاتية

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

التفاعل السريع في حالة اتزان وطارد للحرارة

$$NO + NO \overset{K}{\leftrightarrow} [NO]_2 \qquad fast$$

$$[NO]_2 + O_2 \xrightarrow{k} 2NO_2 \qquad slow$$

$$K = \frac{[NO]_2}{[NO]^2} \qquad ,[NO]_2 = [NO]^2 . K$$

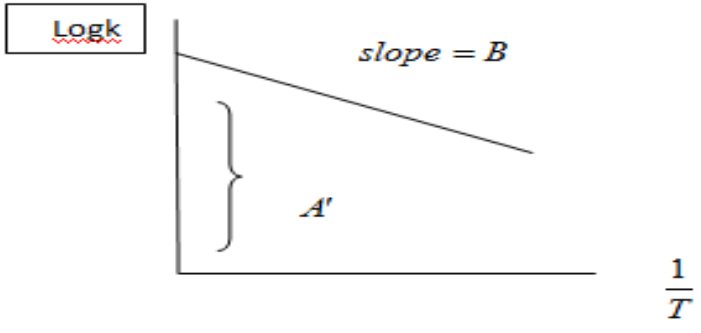
سرعة التفاعل تعطى من الخطوة الثانية

$$r = k.[NO]_2.[O_2] = k.K[NO]^2.[O_2]$$

وحيث ان التفاعل طارد للحرارة فحسب قاعدة لوشاتليه زيادة الحرارة تزيح التفاعل الى تكوين المتفاعلات وبالتالي يقل ثابت الاتزان وتبعاً له تقل سرعة التفاعل

استنتاج قانون طاقة التنشيط

من النوع الاول اقترح هود اول قانون تجريبي يوضح العلاقة بين ثابت السرعة و درجة الحرارة



$$\log k = A' - \frac{B}{T}$$

اقترح فانت هوف تأثير درجة الحرارة على ثابت الاتزان لاي تفاعل عكسي وفقاً للمعادلة الاتية

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

- **ΔU** التغير في الطاقة ويمثل حرارة التفاعل عند حجم ثابت

K -ثابت الاتزان

ولقد توسع ارهينيوس لتشمل تأثير درجة الحرارة على ثابت السرعة
فإذا كان لدينا التفاعل الاتي

$$A + B \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} C + D$$

$$k_f[A][B] = k_r[C][D]$$

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_f}{k_r} = K$$

$$\frac{d \ln k_f}{dT} - \frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

$$\Delta U = E_{af} - E_{ar}$$

$$\frac{d \ln k_f}{dT} - \frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_{af}}{RT^2} - \frac{E_{ar}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{E_{af}}{RT^2} + I$$

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_{ar}}{RT^2} + I$$

$$I = 0$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

- بتكامل العلاقة السابقة

$$\int_{k_1}^{k_1} d\ln k = \frac{E_a}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{1}{T^2}.dT = \frac{E_a}{R}\int_{T_1}^{T_2} T^{-2}.dT$$

$$\left|\ln k\right|_{k_1}^{k_1} = \frac{-E_a}{R}\left|\frac{1}{T}\right|_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{-E_a}{R}[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}]$$

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}[\frac{T_1 - T_2}{T_1.T_2}]$$

- حيث E_a تسمى طاقة التنشيط السابقة وتسمى المعادلة بمعادلة ارهينيوس ويمكن كتابتها بالشكل الاتي

$$\ln k = \frac{-E_a}{R}[\frac{1}{T}\ ] + \ln A$$

$$\log k = \frac{-E_a}{2.303R}[\frac{1}{T}\ ] + \log A$$

$$k = A.e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

ان ظهور طاقة التنشيط في معادلة ارهينيوس يقود الى حقيقة مهمة جداً تتضمن وجوب تنشيط الجزيئات المتفاعلة لكي يحدث التفاعل ، أي لابد من إعطائها كمية معينة من الطاقة لكي تتصادم هذه الجزيئات المنشطة بدرجة كافية لكي يحدث التفاعل ، أمّا التصادمات الحاصلة بين الجزيئات غير المنشطة فإنها عديمة الجدوى ، ولن تؤدي إلى حدوث تفاعل.

على هذا الأساس فإن طاقة التنشيط تعرف بأنها أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة لكي يحدث التفاعل، ويستنتج من فكرة التنشيط أن جزيئات المواد المتفاعلة لا تتحول مباشرة إلى نواتج بل إن الجزيئات تحتاج إلى مقدار عين من الطاقة لكي تمر بما يسمى بالحالة النشطة وهي التي يتكون عندها ما يسمى المعقد المنشط وهو مركب نشط غير ثابت، أُقترح أن يكون تركيبه وسطاً بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ، وفي حالة توازن مع المواد المتفاعلة ، ثم يتفكك هذا المركب بسرعة معينة إلى مواد ناتجة كما في المعادلة التالية :

مواد ناتجة ⟷ المعقد المنشط ⟷ مواد متفاعلة

$$\Delta U = E_{af} - E_{ar}$$

$$; E_{a,f} = U_y - U_x$$

$$; E_{a,r} = U_y - U_z$$

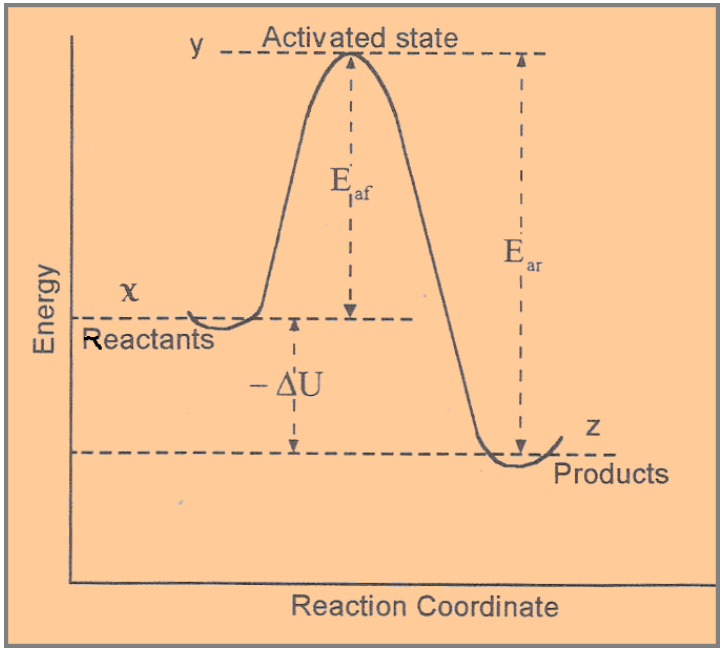
$$\Delta U = U_y - U_x - U_y + U_z$$

$$\Delta U = U_z - U_x$$

$\Delta U = \Delta H$ at constant Pressure

when ΔH = -ve exothermic reaction

, when ΔH = +ve endothermic reaction



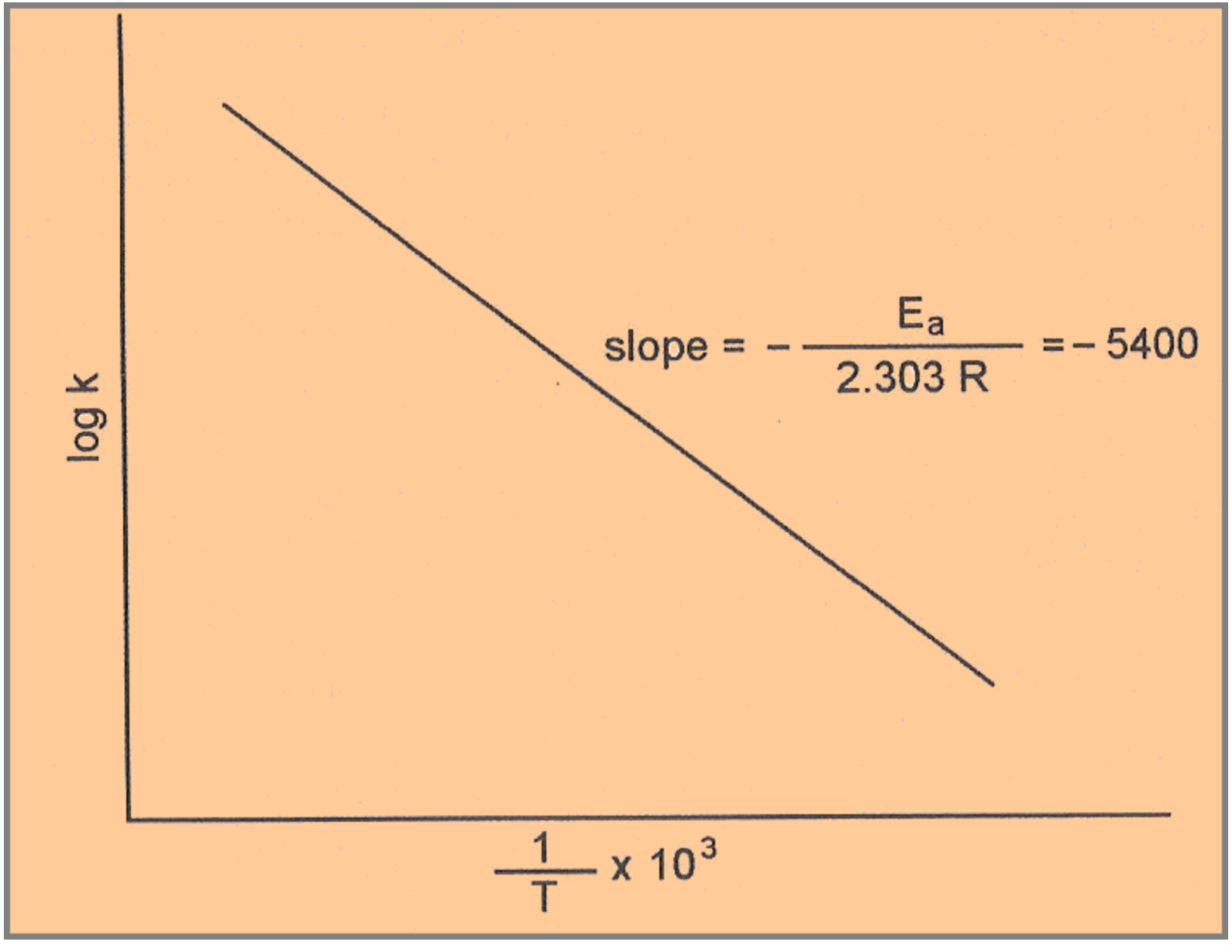
حساب قيمة طاقة التنشيط من خلال طريقتين :

1- من معادلة أرهينوس التالية :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

وذلك عن طريق رسم العلاقة بين (*ln K*) و مقلوب درجة الحرارة (*1/T*) ويجب أن يكون ناتج العلاقة خطاً مستقيماً ميله يساوي ($-\frac{E_a}{R}$).

ويقطع محورالصادات بالمقدار (ln A) وبمعرفة ميل الخط المستقيم يمكن حساب قيمة طاقة التنشيط (E_a).


log k
slope = $-\frac{E_a}{2.303\ R} = -5400$
$\frac{1}{T} \times 10^3$

2- تقدير قيمة طاقة التنشيط (E_a) إذا عرفت قيمتين لثابت سرعة التفاعل عند درجتي حرارة مختلفتين فإذا كان (K_1) هو ثابت سرعة التفاعل عند درجةالحرارة (T_1) و (k_2) عند درجة حرارة أخرى (T_2) ، فإنه يمكن الحصول على قيمة طاقة التنشيط من المعادلة التالية:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1}\right)$$

مثال :

لتفاعل معين يتضاعف ثابت سرعة التفاعل إلى النصف عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 10 K من 300 K ، احسبي مقدار طاقة التنشيط ؟

$k_{310} = 2\ k_{300}$

إذاً بالتعويض في القانون :

$$E_a = \frac{T_1 \times T_0 \times R}{T_0 - T_1} \ln \frac{K_0}{K_1}$$

$$E_a = \frac{310 \times 300 \times R}{300 - 310} \ln \frac{K_0}{2K_0} = \frac{93000 \times 8.314}{-10} \ln(0.5)$$

$$E_a = 53594 J / mol = 53.6 K.J / mol$$

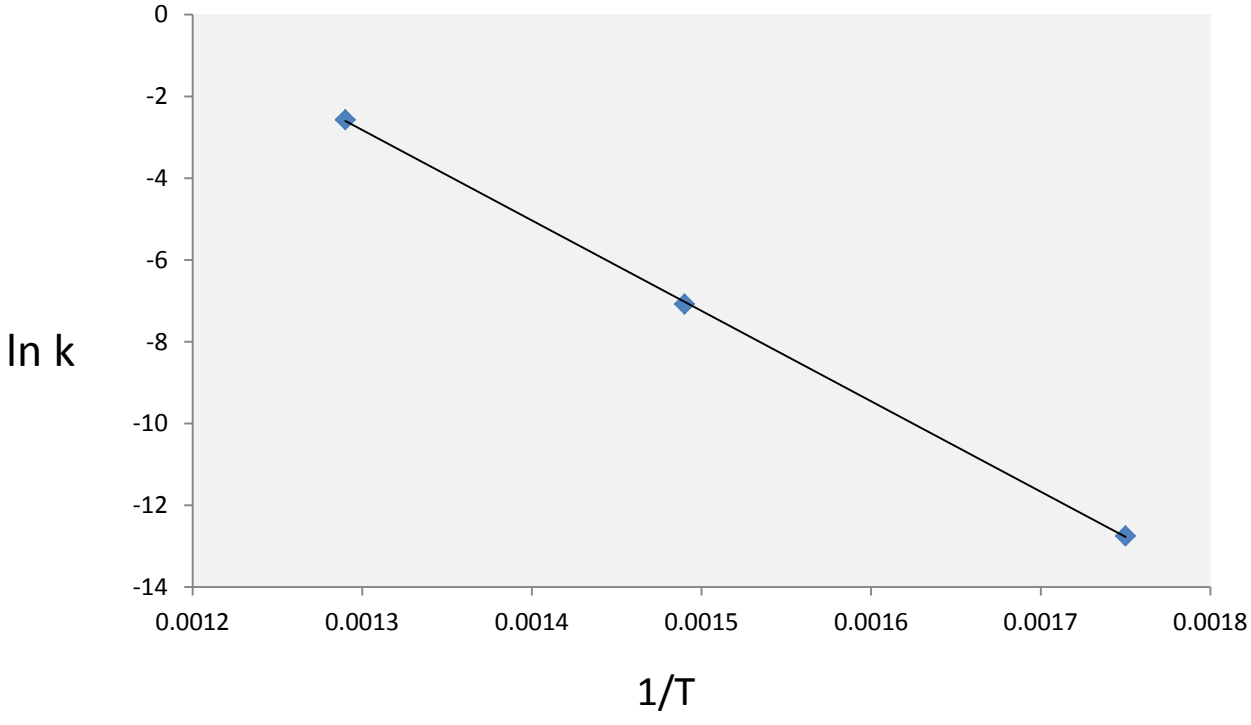
مثال 3:

احسبي طاقة التنشيط لتفاعل تحلل يوديد الهيدروجين تبعا للبيانات التالية:

Temperature (K)	Rate Constant (M/s)
573	2.91×10^{-6}
673	8.38×10^{-4}
773	7.65×10^{-2}

الحل :

$1/T\ (K^{-1})$	ln k
0.00175	-12.75
0.00149	-7.08
0.00129	-2.57



Slope = -22114.6617

Slope = $-E_a/R$

$22114.6617 = E_a/8.314$

$E_a = 22114.6617 \text{ X } 8.314 = 183 \text{ kJ/mol}$

- الحركية الكيميائية ص -41-52

نظريات سرعة التفاعل

نظرية الحالة الانتقالية

Transition State Theory

هذه النظريه تحاول تفسير سرعة التفاعل على اساس ثيرموديناميكي كما قام به العالم ايرنج (Eyring)
وتفترض هذه النظريه ان تكوين المواد الناتجه لايحدث مباشره نتيجه لتصادم جزيئات المواد المتفاعله بل لابد من ان تمر هذه الجزيئات المتصادمه قبل ان تتحول الى مواد ناتجه بحاله انتقاليه او حاله نشطه يتكون عندها مركب نشط غير ثابت يسمى بالمعقد النشط ,وقد اقترح الاتي –

$$A + B \xrightarrow{k} products$$

$$A + B \Leftrightarrow AB^* \xrightarrow{k^*} products$$

- ان يكون تركيب هذا المعقد وسطاً بين المواد المتفاعله والمواد الناتجه .
- في حالة توازن مع المواد المتفاعله.
- طاقة هذا المركب النشط دائماً اكبر من طاقة المواد المتفاعله و الناتجه
- تتعامل مع المعقد النشط كأنه جزيء معتاد لا يختلف عن الجزيئات الاخرى فيما عدا أن كينونته مؤقته ويتفكك بسرعة معينه يعتمد عليها سرعة التفاعل ليعطي نواتج .
- سرعة التفاعل يجب أن تعتمد على عاملين مهمين:

1-تركيز المعقد النشط .

2- السرعة التي يتفكك بها المعقد النشط الى مواد ناتجة .

حساب ثابت السرعة من الحالة الانتقاليه:

$$r = k[A][B]$$ من التجربة:

$$r = k^*[AB^*]$$

$$k[A][B] = k^*[AB^*] \rightarrow (1)$$ حسب النظرية:

$$K_e^* = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$$

$$[AB^*] = K_e^*[A][B] \rightarrow (2)$$

$$k[A][B] = k * K_e^*[A][B]$$ بالتعويض في (1) من (2) :

$$k = k * K_e^* \rightarrow (3)$$

$$E = h\upsilon \quad ; \text{E Vibrational Energy}$$

$$E = KT$$

$$h\upsilon^* = KT$$

$$\mathbf{k^*=\upsilon^*=\frac{KT}{h}\rightarrow(4)}$$

$$\mathbf{-\Delta G^* = RT\times Ln}K_e^*$$

$$\mathbf{Ln}K_e^* = \frac{\mathbf{-\Delta G^*}}{\mathbf{RT}}$$

$$K_e^* = e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} \rightarrow (5)$$

by subistitution from eq.(4) in eq.(3)

$$k = \frac{KT}{h}\times e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

$$\because \Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S$$

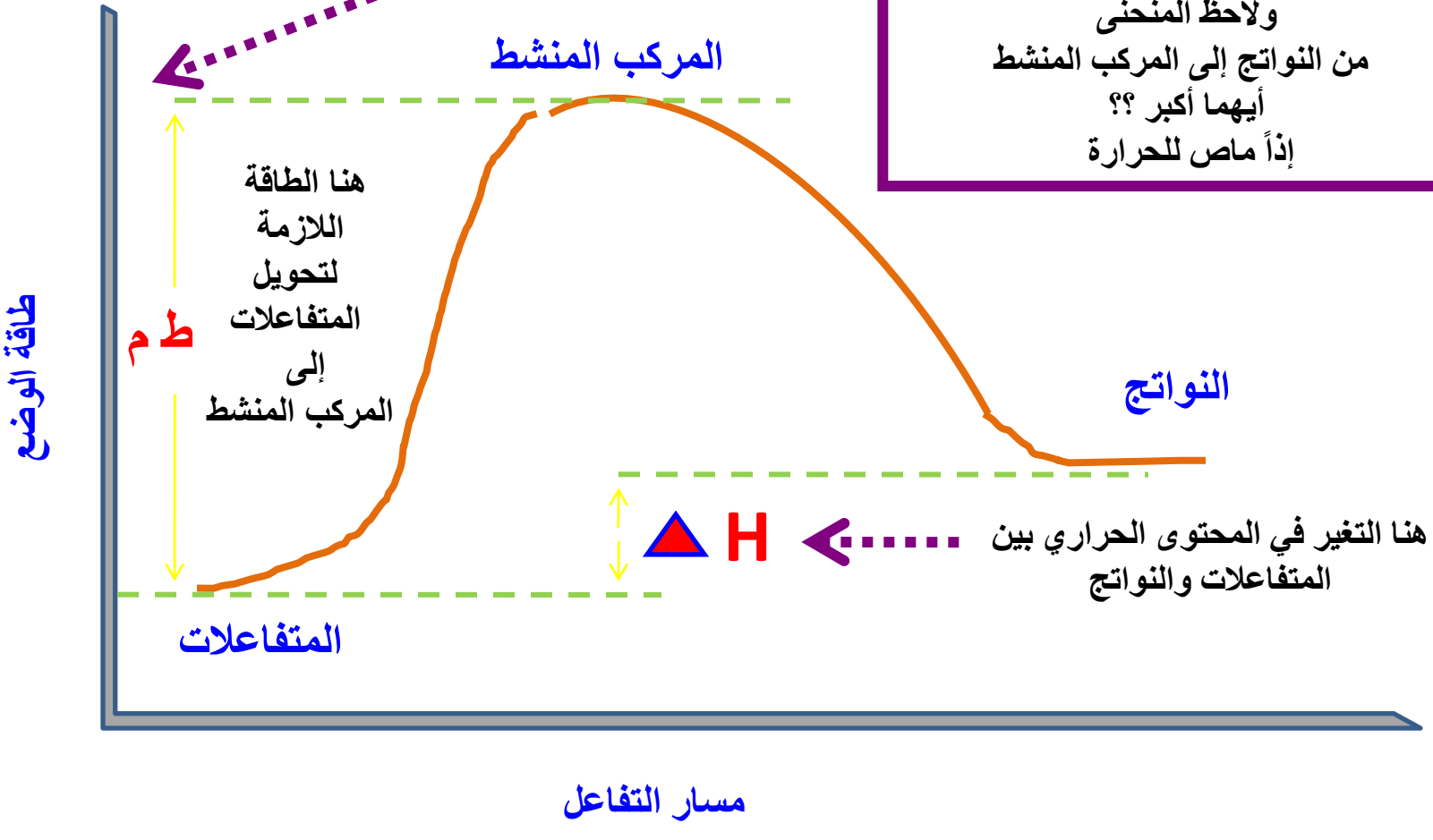
$$\therefore k = \frac{KT}{h} \times e^{\frac{-(\Delta H^* - T\Delta S^*)}{RT}}$$

$$k = \frac{KT}{h} \times e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}} . e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$

$$k = \frac{KT}{h} . e^{\frac{\Delta s^*}{R}} . e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

منحنى لتفاعل ماص للحرارة
كيف تعرف من الرسم أنه ماص للحراراة ؟
لاحظ المنحنى
من المتفاعلات إلى أن تصل للمركب المنشط
ولاحظ المنحنى
من النواتج إلى المركب المنشط
أيهما أكبر ؟؟
إذاً ماص للحرارة

لاحظ طاقة المركب المنشط أكبر من طاقة كل من
المتفاعلات والنواتج



منحنى لتفاعل طارد للحرارة
كيف تعرف من الرسم أنه طارد للحراراة ؟
لاحظ المنحنى
من المتفاعلات إلى أن تصل للمركب المنشط
ولاحظ المنحنى
من النواتج إلى المركب المنشط
أيهما أكبر ؟؟
إذاً طارد للحرارة
لاحظ طاقة المركب المنشط أكبر من طاقة كل من
المتفاعلات والنواتج
المركب المنشط
هنا الطاقة
اللازمة
لتحويل
المتفاعلات
إلى
المركب المنشط
ط م
طاقة الوضع
المتفاعلات
H
النواتج
هنا التغير في المحتوى
الحراري بين المتفاعلات
والنواتج
مسار التفاعل

الحركية الكيميائية ص 305-309