

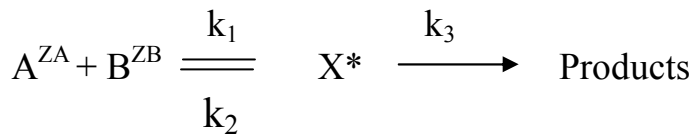
(2.9.3) - تأثير القوة الأيونية (تأثيرات الملح) :Salt Effects

ثابت السرعة في التفاعلات الأيونية تتأثر بشحنة الايونات المتفاعلة وأيضا بالقوة الأيونية (ionic strength). هذه التأثيرات للالكتروليت في التفاعلات الأيونية عموما تعرف بتأثيرات الملح وهي على نوعين:

1- تأثير الملح الابتدائي Primary Salt Effect

2- تأثير الملح الثانوي Secondary Salt Effect

أدناه سنتطرق إلى Primary Salt Effect ويعرف بتأثير القوة الأيونية على سرعة التفاعلات الأيونية هذا التأثير يتضمن في التفاعلات غير المحفزة. المعالجة البسيطة لهذا التأثير أجريت من قبل بجيروم Bjerrum. إذا افترض بجيروم تكون المعقد النشط أولا من الايونات المتفاعلة ويكون في حالة توازن مع المتفاعلات ومن ثم يتفكك المعقد النشط بالتتابع إلى النواتج أي أن المعقد النشط المتكون في أي لحظة له تركيز قليل. بتصور التفاعل



حيث Z_A و Z_B الشحنات على الايونات A, B على التوالي، كما وأن X^* هو المعقد النشط وشحنته تبلغ $(Z_A + Z_B)$. طبقا لقانون فعل الكتلة يعبر عن ثابت اتزان التفاعل المؤدي إلى تكوين المعقد المنشط بما يلي:-

$$K^* = \frac{a_{X^*}}{a_A a_B}$$

$$K^* = k_1 / k_2$$

حيث a_{X^*} = فعالية المعقد النشط

$a_A a_B$ = فعالية الايونات المتفاعلة A, B على التوالي

بما أن الفعالية $(a) =$ التركيز الفعلي (C) \times معامل الفعالية (γ) أي $(a = C \cdot \gamma)$ وعليه فان

$$K^* = \frac{C_{X^*}}{C_A C_B} \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \quad (76.3)$$

وعليه

$$C_{X^*} = K^* C_A C_B (\gamma_A \gamma_B / \gamma_{X^*}) \quad (77.3)$$

وتعطى سرعة التفاعل بالعلاقة :-

$$\text{Rate} = (C_{X^*}) (\text{rate of passage over the barrier})$$

أي تتناسب سرعة التفاعل (سرعة تكوين الناتج) مع تركيز المعقد المنشط C_{X^*} وسرعة اجتياز المعقد من فوق حاجز الطاقة، والمقدار الأخير (k_3) يتناسب تقريبا مع $k T / h$ وبهذا يكون:-

$$\text{Rate} = \frac{dC_p}{dt} = k_3 C_{X^*} = \frac{kT}{h} C_{X^*}$$

بالتعويض عن C_{X^*} من المعادلة (77.3) يستحصل على :-

$$= k_3 k^* C_A C_B (\gamma_A \gamma_B / \gamma_{X^*})$$

$$= k_0 C_A C_B (\gamma_A \gamma_B / \gamma_{X^*}) \quad (78.3)$$

حيث

$$k_0 = k_3 k^* = \text{constant}$$

إن السرعة التجريبية للتفاعلات الثنائية الجزيئية بين الأيونات A, B تمثل كالاتي :

$$\text{Rate} = \frac{dC_p}{dt} = K C_A C_B \quad (79.3)$$

حيث k ثابت السرعة التجريبي للتفاعل ، عند مقارنة المعادلتين (78.3) و (79.3)، نحصل على :

$$K = k_0 (\gamma_A \gamma_B / \gamma_X^*)$$

أو

$$\log k = \log k_0 + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_X^* \quad (80.3)$$

تطبيق علاقة ديبياي-هيكل (Debye - Huckel 's relation) في المحاليل المخففة ،معامل الفعالية γ يعبر عنه من ناحية القوة الأيونية μ .

$$\log \gamma = - 0.509 Z^2 \sqrt{\mu} \quad (81.3)$$

حيث

Z = Charge on the ion

μ = Ionic strength of the dilute solution

لذلك بالنسبة لـ X^* ، B و A .

$$\log \gamma_A = - 0.509 Z_A^2 \sqrt{\mu} \quad (82.3)$$

$$\log \gamma_B = - 0.509 Z_B^2 \sqrt{\mu} \quad (83.3)$$

$$\log \gamma_X^* = - 0.509 (Z_A + Z_B)^2 \sqrt{\mu} \quad (84.3)$$

وبالتعويض عن المعادلات الثلاثة الأخيرة في المعادلة (80.3) سنحصل على:-

$$\log k = \log k_0 - 0.509 [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2] \sqrt{\mu} \quad (85.3)$$

$$= \log k_0 - 0.509 [Z_A^2 + Z_B^2 - Z_A^2 - Z_B^2 - 2Z_A Z_B] \sqrt{\mu}$$

$$= \log k_0 + 2 \times 0.509 Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

$$= \log k_0 + 1.018 Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

وقد اعتبر المقدار (1.018) مساويا بصورة تقريبية الواحد الصحيح لفرض التبسيط

$$\log k = \log k_0 + Z_A Z_B \sqrt{\mu} \quad (86.3)$$

وتدعى المعادلة (86.3) بمعادلة برونشتد - بيجروم (Bronsted - Bjerrum Equation) و k_0 في هذه المعادلة تعبر عن ثابت السرعة للتفاعل إذا كانت المواد المتفاعلة غير أيونية ،ولذا فإن ثابت السرعة للتفاعل لا يعتمد على القوة الأيونية للمحلول.

مناقشة المعادلة (86.3).

(1) تكشف هذه المعادلة تغير قيمة ثابت السرعة k مع القوة الأيونية (μ) يعتمد على الشحنات الموجودة على الأيونات المتفاعلة.

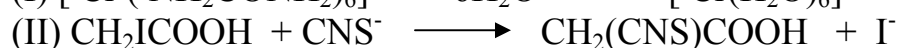
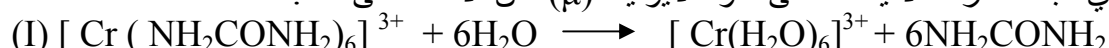
(2) رسم قياسات ثابت السرعة $\log(k/k_0)$ مقابل قيم مختلفة لـ $\mu^{1/2}$ يعطي خط مستقيم يمر بنقطة الأصل ذا ميل مساو إلى $1.018 Z_A Z_B$.

(3) ثلاث حالات خاصة تنشأ من المعادلة (86.3).

الحالة الأولى. إذا كانت إحدى المواد المتفاعلة متعادلة (أي غير مشحونة) فإن حاصل ضرب ($Z_A \cdot Z_B = 0$) وفي هذه الحالة يكون

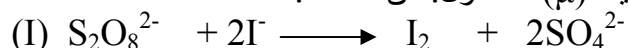
$$\log k = \log k_0 = \text{constant}$$

أي ثابت السرعة لا يعتمد على القوة الأيونية (μ) من الأمثلة على ذلك.

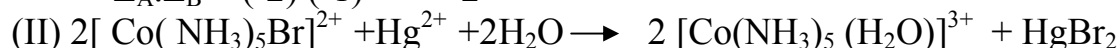


في هذه الأمثلة أحد الأصناف المتفاعلة مشحون بينما الآخر متعادل، لذا $Z_A \cdot Z_B = 0$.

الحالة الثانية عندما يكون (مقدار موجب $Z_A \cdot Z_B$) أي Z_A, Z_B لهما شحنات متشابهة وعليه فإن قيمة $\log k$ تزداد مع تزايد القوة الأيونية (μ) للمحلول. من الأمثلة.

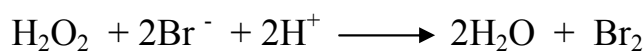


$$Z_A \cdot Z_B = (-2)(-1) = +2$$



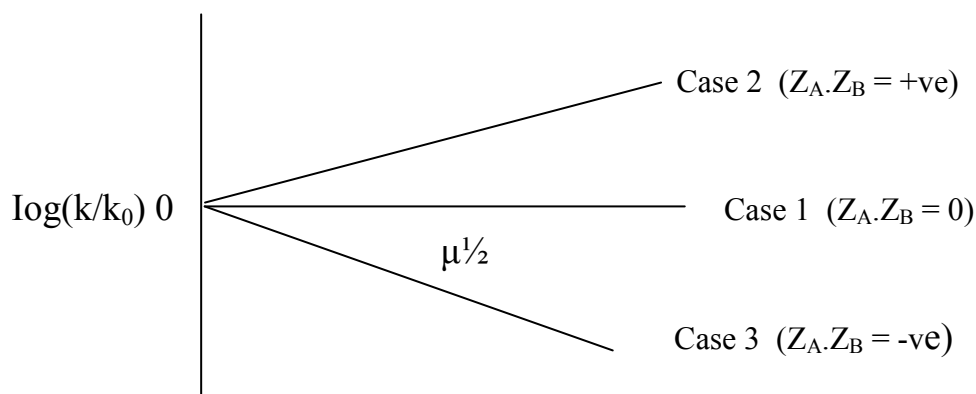
$$Z_A \cdot Z_B = (+2)(+2) = +4$$

الحالة الثالثة عندما (مقدار سالب $Z_A \cdot Z_B$) إذا كانت شحنات الأيونات المتفاعلة متخالفة فإن حاصل ضربهما مقدار سالب، ولذا فإن قيمة $\log k$ تتناقص مع تزايد القوة الأيونية للمحلول مثلاً.



$$Z_A \cdot Z_B = (+2)(-1) = -2$$

أكدت التوقعات أعلاه من النتائج التجريبية. ويبين الشكل المرسوم لـ $\log(k/k_0)$ ضد $\mu^{1/2}$ معطاة لتفاعلات أيونات ذات قيم مختلفة لـ $Z_A \cdot Z_B$. إن مرور الخطوط خلال نقطة الأصل، إشارة إليه التوقعات النظرية من المعادلة (86.3) ونقاط البيانات التجريبية كما مبين في الشكل (13.3).



شكل (13.3): يمثل تغير ثابت السرعة مع القوة الأيونية

