كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : العاشرة/نظري/د. مروة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

مقرر حركية التفاعلات الكيميائية
السنة الرابعة–المحاضرة العاشرة
د: مروة رباح

الفصل الخامس

نظريات الحركيّة الكيميائية

CHEMICAL KINETICS THEORIES

عالجنا في الفصول السابقة قوانين السرعة لمختلف أنواع التفاعلات، وبيّنا كيفيّة تحديد ثابت السرعة والطاقة التنشيطية للتفاعل. سنتناول في هذا الفصل السلوك التفصيلي للجزيئات في أثناء أكثر اللحظات الحاسمة للتفاعلات، والتي تحدث خلالها تغيّرات كبيرة نتيجة اقتراب الجزيئات أو الأنواع المتفاعلة من بعضها بعضاً، إذ تتوزّع طاقات قريبة من طاقات تفكك الروابط على الروابط مما يؤدي إلى انفصال روابط وتتشكّل روابط جديدة وإعطاء النواتج. تعتمد سرعة العملية التي تتبادل فيها الجزيئات الذرات أو المجموعات الذرية، أو تتحوّل جزيئة بموجبها إلى شكلٍ متماثرٍ آخر، على القوى الفاعلة عند ذروة التفاعل، وهذه بدورها تعتمد على الترتيب المفصّل للجسيمات المشحونة كافةً لكل الجزيئات المتضمنة في العملية.

يكون التنبؤ الكميّ لسرعات التفاعلات، وحساب ثابت سرعة تفاعل ثنائي الجزيئة من المبادئ الأولية أو من خواص الأنواع المتفاعلة صعب جداً، ومع ذلك، وكما هي الحال في الكثير من المسائل المعقدة، يمكن بناء الصفات العامة أو استنتاجها ببساطة وطرقٍ يسيرةٍ من فرض بعض الافتراضات، ولا تبرز التعقيدات إلا عند الغوّص بعمقٍ أكثر في التفاصيل. سنوضّح في الفقرات القادمة أهم النظريات التي وُضعت لتفسير وحساب ثابت السرعة للتفاعلات، وهذه النظريات تتضمن: نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعّال أو الحالة الانتقالية. تقوم نظرية التصادمات على فكرة أنّ التفاعل بين الجزيئات أو الأنواع المتفاعلة يمكن أن يحدث كنتيجة لتصادم الأنواع المتفاعلة مع بعضها بعضاً فقط، وهذه النظرية تتركّز على إيجاد معدّل التصادمات ذات الطاقة الكافية. أما نظرية المعقد الفعّال فهي تعتمد على أنّ المواد المتفاعلة تشكّل المعقد الفعّال والذي بدوره يتحوّل إلى نواتج، وهذه النظرية أكثر شموليّة من نظرية التصادمات وتغوص بشكل أكثر قُرباً لطبيعة الأنواع المتشكّلة أثناء اقتراب الأنواع المتفاعلة من بعضها بعضاً.

5-1: نظرية التصادمات للتفاعلات الغازية: Collision theory of gas reactions

تمكّن **أرينيوس** في عام 1897 من معالجة سرعة التفاعلات بدءاً من قانون فعل الكتلة واستناداً لعلاقة **فانت هوف** التي تربط بين تغيّرات ثابت التوازن مع درجة الحرارة، واستطاع أن يشارك الطاقة التنشيطية للتفاعل مع الطاقة الحرجّة للتفاعل، وافترض وجود توازن بين الجزيئات الطاقية أو الفعّالة والجزيئات العادية، كما افترض أنّ الجزيئات الطاقية فقط هي التي تدخل في التفاعل، واستنتج علاقته الشهيرة التالية:

$$k_2 = A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (1\text{-}5)$$

لاقت معالجة **أرينيوس** نجاحاً كبيراً كوّن هذه العلاقة تنطبق بشكلٍ جيدٍ على كثيرٍ من التفاعلات، إلا أنّه لم يستطع أن يبيّن كيف تصبح الجزيئات فعّالة أو طاقية أو أن يفسر عامل التواتر.

استطاع **لويس** (Lewis) **وتراوتز** (Trautz) **وهينشيلوود** وغيرهم خلال العقد الثاني من القرن العشرين من تطوير المعالجة الكميّة للتفاعلات الغازية التي تقوم أساساً على كوّن الجزيئات المتصادمة هي التي تستطيع أن تتفاعل فقط وإذا كان مجموع الطاقات الحركيّة للجزيئات المتصادمة تساوي أو أكبر من الطاقة الحرجّة E^* فقط. وبناءً على ذلك فإنّ سرعة تفاعل ثنائي الجزيئة يجب أن يكون مساوياً عدد التصادمات الكلّية في واحدة الحجم خلال ثانية (Z_{AB} أو Z_{AA}) مضروباً بالكسر من الجزيئات التي لها طاقة $E \geq E^*$، أي إنّ:

$$-\frac{dN^*}{dt} = (Z_{AA} or Z_{AB})\left(\frac{\Delta N}{N}\right) \qquad (2\text{-}5)$$

حيث تُمثّل N^* عدد الجزيئات في واحدة الحجم (molecules/m^3) وZ_{AA} أو Z_{AB} عدد التصادمات الكلّية في واحدة الحجم خلال ثانية بواحدة (molecules coll./m^3.s) ويُمثّل $\Delta N/N$ الكسر من أزواج الجزيئات التي لها طاقة $E \geq E^*$. أما إذا قُدّرت Z_{AA} أو Z_{AB} بواحدة (mole coll./l.s) فإنّ العلاقة (2-5) تؤول إلى الشكل التالي:

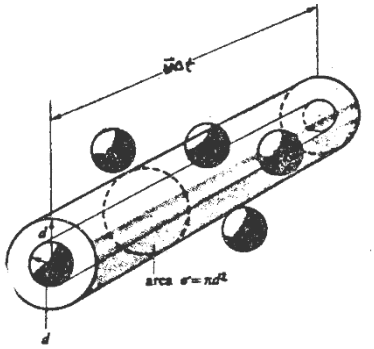
$$-\frac{dC}{dt} = (Z_{AA} or Z_{AB})\left(\frac{\Delta N}{N}\right) \qquad (3\text{-}5)$$

سنبيّن في الفقرتين القادمتين كيف يتم حساب Z_{AA} أو Z_{AB} و$\Delta N/N$.

5-1-1: التصادم ما بين الجزيئات: Intermolecular collisions

التصادم ما بين الجزيئات ما هو إلا الحادثة التي يكون فيها البعد بين مركزي جزيئتين مساوياً لمجموع نصفي قطريهما. إذا كان لدينا N جزيئة غازية متماثلة تشغل حجماً قدره V وكان قطر كل جزيئة مساوياً d فإنّ عدد التصادمات التي تقوم بها جزيئة واحدة خلال واحدة الزمن مع بقيّة الجزيئات والذي يُدعى **بتواتر الصدم** (collision frequency) يمكن استنتاجه كما يلي:

إذا فرضنا (للتبسيط) أنّ جميع الجزيئات بقيّت ثابتة عدا واحدة فقط A، وكانت هذه الجزيئة تسير بسرعة متوسطة قدرها v_a فإنّ الصدم يحدث عندما تقع مركز جزيئة أخرى على سطح كرة تدعى **بكرة الصدم** نصف قطرها يساوي مجموع نصفي قطري الجزيئتين، أي d. عندما تسير الجزيئة A بسرعة v_a زمناً قدره Δt فإنّها تصنع أسطوانة سطح مقطعها يساوي $\sigma = \pi d^2$ وطولها $v_a\Delta t$ ومن ثم فإنّ حجمها يساوي $\pi d^2 v_a \Delta t$، وتدعى هذه الأسطوانة بأسطوانة الصدم، الشكل (1–5)، فأيّ جزيئة يقع مركزها على سطح أسطوانة الصدم أو داخلها تستطيع الجزيئة A أن تصدمها. ويكون عدد الجزيئات التي تقع مراكزها داخل أسطوانة الصدم مساوياً $\pi d^2 v_a \Delta t N^*$، حيث تُمثّل



الشكل (1–5) يبيّن أسطوانة الصدم.

N^* عدد الجزيئات في واحدة الحجم، أي $N^* = N/V$ حيث V حجم الوعاء، ويكون $\pi d^2 v_a \Delta t N^*$ مساوياً عدد التصادمات التي تقوم بها الجزيئة المُتحركة A خلال الزمن Δt. ومن ثم فإنّ تواتر الصدم أي عدد التصادمات التي تقوم بها الجزيئة خلال واحدة الزمن يساوي المقدار $\pi d^2 v_a N^*$. وبما أنّ الجزيئات لا يمكن أن تكون ثابتة، فإذا أخذنا بالحسبان السرعات النسبية للجزيئات المُتصادمة وتوزّع السرع الجزيئية كلّها فإنّ v_a يجب ضربها بالعامل $\sqrt{2}$، ومن ثم فإنّ تواتر الصدم z يُعطى بالعلاقة التالية:

$$z = \sqrt{2}\ \pi d^2 v_a N^* \qquad (4\text{-}5)$$

ويكون عدد التصادمات الكلّية التي تقوم بها الجزيئات المتماثلة كلّها في واحدة الزمن يساوي:

$$Z_{AA} = zN^*/2 \qquad (5\text{-}5)$$

لقد أُدخل العامل 1/2 لأنّ التصادم بين A و`A هو نفسه التصادم بين `A و A ويُعدّ تصادماً واحداً، وهكذا فإنّ عدد التصادمات الكلّية في واحدة الحجم خلال واحدة الزمن يساوي:

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi d^2 v_a (N^*)^2 \qquad (6\text{-}5)$$

ولكن السرعة المتوسطة للغاز تُعطى وفقاً للنظرية الحركيّة للغازات بالعلاقة التالية:

$$v_a = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \qquad (7\text{-}5)$$

حيث تُمثّل m كتلة الجزيئة وT درجة حرارة الغاز بالكلفن وR ثابت الغازات العام وM الكتلة الجزيئية للغاز. وبالتعويض عن v_a من العلاقة (7-5) في العلاقة (6-5) نحصل على ما يلي:

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi d^2\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}(N^*)^2 = 2d^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}(N^*)^2 \qquad (8\text{-}5)$$

مثال: يحوي وعاء حجمه $100\ cm^3$ على كميّة من غاز النتروجين عند الدرجة $300\ K$ فإذا علمت أنّ ضغط الغاز يساوي $500\ Torr$ وقطر جزيئـــة النتروجين $d = 3.75\ Å$، فاحسب ما يلي: v_a و N^* و z و Z_{AA}.

الحل:

تُحسب v_a من العلاقة (5-7) فيكون:

$$v_a = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8(8.314)(300)}{3.14(0.028)}\right)^{1/2} = 476.39 m.s^{-1}$$

ويكون عدد الجزيئات في واحدة الحجم هو:

$$N^* = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \qquad (i)$$

ولكن الضغط يساوي:

$$P = \frac{500}{760}(1.01325x10^5) = 6.6661x10^4\ N.m^{-2}$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على:

$$N^* = \frac{P}{kT} = \frac{6.6661x10^4}{(1.38x10^{-23})(300)} = 1.6102x10^{25} molecules / m^3$$

ويُحسب تواتر الصدم من العلاقة (5-4):

$$z = \sqrt{2}\pi d^2 v_a (N^*) = \sqrt{2}(3.14)(3.75x10^{-10})^2(476.39)(1.6102x10^{25})$$

$$z = 4.7902x10^9\ coll./s$$

إنّ عدد التصادمات الكلّية في واحدة الحجم خلال ثانية واحدة، وفق العلاقة (5-5) هو:

$$Z_{AA} = zN^*/2 = (4.7902x10^9)(1.6102x10^{25})/2 = 3.8566x10^{34}\ coll/m^3.s$$

وهكذا فإنّ عدد التصـــادمات الكلّية في الوعاء الذي حجمه $100\ cm^3 = 10^{-4}\ m^3$ خلال ثانية يســـاوي المقدار:

$$Z_{AA}(10^{-4}) = 3.8566x10^{30}\ coll/s$$

إذا كـانـت الجزيئـات **غير متمـاثلـة**، مثلاً إذا وُجـد غـازان A وB، فـإنّ العلاقتين (5-7) و(5-8) تعدّلان قليلاً، فالسرعة المتوسطة تصبح:

$$v_a = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad (9\text{-}5)$$

حيث تُمثّل μ الكتلة المختزلة وتُعطى بالعلاقة التالية:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \left(\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}\right)/L \qquad (10\text{-}5)$$

حيث تُمثّل L عدد **أفوغادرو** وM_A الكتلة الجزيئية للغاز A وM_B الكتلة الجزيئية للغاز B. وإذا كان عدد جزيئات A في واحدة الحجم (N_A^*) وعدد جزيئات B في واحدة الحجم (N_B^*) فإنّ العلاقة (5-6) تصبح بالشكل التالي:

$$Z_{AB} = \pi (d_{AB})^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} (N_A^*)(N_B^*) \qquad (11\text{-}5)$$

حيث تُمثّل d_{AB} القطر الوسطي للجزيئتين أو نصف قطر كرة الصدم $(r_A + r_B)$:

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} = r_A + r_B \qquad (12\text{-}5)$$

إذا قُدّرت Z_{AA} أو Z_{AB} بواحدة mole coll/*l*.s فإنّ العلاقتين (5-8) و(5-11) تُقسمان على 10^3L فتصبحان بالشكل:

$$Z_{AA} = \frac{2d^2}{10^3 L} \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} (N^*)^2 \, mole.coll \,/\, l.s \qquad (13\text{-}5)$$

$$Z_{AB} = \pi \frac{(d_{AB})^2}{10^3 L} \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} (N_A^*)(N_B^*) mole.coll \,/\, l.s \qquad (14\text{-}5)$$

بما أنّ $N^*(molecules/m^3) = 10^3 CL$، حيث C تُمثّل التركيز بواحدة mol/*l* أو M، **فإنّ Z_{AA} وZ_{AB} بواحدة $M.\ s^{-1}$** تُعطى بالعلاقتين التاليتين:

$$Z_{AA} = 2Ld^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} [A]^2 (10^3) mole.coll \,/\, l.s \qquad (15\text{-}5)$$

$$Z_{AB} = 2\sqrt{2} L (d_{AB})^2 \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} [A][B](10^3) mole.coll \,/\, l.s \qquad (16\text{-}5)$$

5-1-2: الكسر المُنشّط من الجزيئات $\Delta N/N$:

تأتي الطاقة الحرجّة E^* اللازمة للتفاعل من الطاقة الحركيّة للحركة النسبية لجزيئتين تتصادمان مباشرةً على محور واحد. هذا وإنّ احتمال إيجاد جزيئة كتلتها m بمركبة سرعة على أحد المحاور (مثلاً المحور x) وتقع في المجال v_x و$v_x + dv_x$ تُعطى وفقاً **لبولتزمان – ماكسويل** بالعلاقة التالية:

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-\frac{mv_x^2}{2kT}) dv_x \qquad (17\text{-}5)$$

حيث تُمثّل k ثابت **بولتزمان** و $\varepsilon_x = mv_x^2/2$ مركبة الطاقة الحركيّة على المحور ox.

تُمثّل العلاقة (5-17) الكسر من الجزيئات التي لها مركبة سرعة على المحور ox تقع بين v_x و$v_x + dv_x$. أما عندما تتحرك الجزيئة في مستوي، أي أنّ سرعة الجزيئة لها مركبتا سرعة على محورين (درجتي حرية انتقالية) ox و oy حيث مركبتا السرعة عليهما هي v_x وv_y، فإنّ السرعة الكلّية للجزيئة v يمكن حسابها من العلاقة: $v^2 = v_x^2 + v_y^2$، وعندئذٍ تصبح علاقة **بولتزمان** بالشكل التالي:

$$\frac{dN(v)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) \exp(-\frac{mv^2}{2kT}) dv_x dv_y \qquad (18\text{-}5)$$

حيث تُمثّل dN(v)/N الكسر من الجزيئات التي لها مركبات سرعة في المجال (v_x و $v_x + dv_x$) و(v_y و$v_y + dv_y$) أو عند المجال (v و v + dv)، وحيث أنّ مركبات السرعة أشعة موجّهة (vector) في مستوي فإنّ $dv_x dv_y = 2\pi v dv$، وتؤول العلاقة (5-18) إلى ما يلي:

$$\frac{dN(v)}{N} = \left(\frac{m}{kT}\right)\exp(-\frac{mv^2}{2kT})vdv \qquad (19\text{-}5)$$

إنّ احتمال كوّن جزيئة واحدة تتحرك في مستو ولها مركبتي السرعة v_x وv_y حيث يكون $v^2 = v_x^2 + v_y^2$ هو ذاته كاحتمالية جزيئتين متصادمتين ولكلٍ منها سرعة أحادية البعد حيث يكون $v^2 = v_A^2 + v_B^2$. يُعطى توزّع الطاقات الجزيئية وفقاً للعلاقة (5-19)، وباعتبار أنّ $\varepsilon = mv^2/2$ و$d\varepsilon = mvdv$، بالعلاقة التالية:

$$\frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{1}{kT}\exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)d\varepsilon \qquad (20\text{-}5)$$

وللحصول على الكسر من التصادمات التي لها طاقة $\varepsilon \geq \varepsilon^*$، حيث تُمثّل ε^* الطاقة الحرجّة التي يجب أن تمتلكها الجزيئة زيادة عن طاقتها الحركيّة المتوسطة حتى تستطيع أن تتفاعل، نُكامل العلاقة (5-20) فنحصل على ما يلي:

$$\int_{\varepsilon>\varepsilon^*} \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \int_{\varepsilon^*}^{\infty} \frac{1}{kT}\exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)d\varepsilon = \exp\left(\frac{-\varepsilon^*}{kT}\right) \qquad (21\text{-}5)$$

ومن ثم فإنّ الكسر من الجزيئات المالكة للطاقة الحرجّة E^* وتستطيع الدخول في التفاعل يُعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Delta N}{N} = \exp\left(\frac{-\varepsilon^*}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad (22\text{-}5)$$

5-1-3: ثابت السرعة وفقاً لنظرية التصادمات:

نستطيع الحصول على علاقة ثابت السرعة وفقاً لنظرية التصادمات لتفاعل من المرتبة الثانية بسهولة وذلك كما يلي:

- إذا كان التفاعل من الشكل: $A \rightarrow P$ وكانت مرتبة التفاعل الثانية بالنسبة للمادة A فإنّه بتعويض العلاقتين (5-15) و(5-22) في العلاقة (5-3) نحصل على ما يلي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = Z_{AA}\frac{\Delta N}{N} = 2Ld^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}(10^3)[A]^2\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad (23\text{-}5)$$

ولكن سرعة التفاعل في هذه الحالة تُعطى بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \qquad (24\text{-}5)$$

بمقارنة العلاقتين (5-23) و(5-24) نجد أنّ k_2 بواحدة $M^{-1}.s^{-1}$ تُعطى بالعلاقة التالية:

$$k_2 = 2Ld^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}(10^3)\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad \textbf{(25-5)}$$

وإذا **قُدّرت d وR وM بواحدات الجملة السغثية** فتصبح العلاقة (25-5) بالشكل التالي:

$$k_2 = 2Ld^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}(10^{-3})\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad (26\text{-}5)$$

– إذا كان التفاعل من الشـكل: $A + B \rightarrow P$ وكانت المرتبة الجزئية لكل مادة متفاعلة هي الواحدة فإنّ سرعة التفاعل تكون:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_2[A][B] \qquad (27\text{-}5)$$

وبتعويض العلاقتين (5-16) و(5-22) في العلاقة (5-3) نحصل على ما يلي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = Z_{AB}\frac{\Delta N}{N} = 2\sqrt{2}Ld_{AB}^2\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}(10^3)[A][B]\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad (28\text{-}5)$$

بمقارنة العلاقتين (5-27) و(5-28) نجد أنّ k_2 بواحدة $M^{-1}.s^{-1}$ تُعطى بالعلاقة التالية:

$$k_2 = 2\sqrt{2}L(d_{AB})^2\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}(10^3)\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad \textbf{(29-5)}$$

وإذا **قُدّرت d وR وμ بواحدات الجملة السغثية** فتصبح العلاقة (5-29) بالشكل التالي:

$$k_2 = 2\sqrt{2}L(d_{AB})^2\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}(10^{-3})\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad (30\text{-}5)$$

تُكتب العلاقتان (5-25) و(5-29) بالشكل التالي:

$$k_2 = A\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) = A`T^{1/2}\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad (31\text{-}5)$$

وعندما تكون الجزيئات المتفاعلة متماثلة يكون لدينا:

$$A = 2Ld^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}(10^3) \qquad (32\text{-}5)$$

$$A` = 2Ld^2\left(\frac{\pi R}{M}\right)^{1/2}(10^3) \qquad (33\text{-}5)$$

وعندما تكون الجزيئات المتفاعلة من نوعين مختلفين يكون لدينا:

$$A = 2\sqrt{2}L(d_{AB})^2\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}(10^3) \qquad (34\text{-}5)$$

$$A` = 2\sqrt{2}L(d_{AB})^2\left(\frac{\pi k}{\mu}\right)^{1/2}(10^3) \qquad (35\text{-}5)$$

تُعدّ العلاقتان (5-25) و(5-29) أو (5-32) و(5-34) الانجاز الأولي المُهم لنظرية التصـــادمات الـتـــي كـانـت وقـت ظـهـورهـا مـفـيـدّة جـداً، وتشـــبـه الـعـلاقـتـان (5-25)

و(5-29) علاقة **أرينيوس** التي توضح العلاقة بين ثابت السرعة ودرجة الحرارة، إلا أنّ الثابت A في العلاقات السابقة يكون بواحدة $M^{-1}.s^{-1}$ هو:

$$A = \frac{Z_{AB}}{[A][B]} \quad \text{أو} \quad A = \frac{Z_{AA}}{[A]^2} \tag{36-5}$$

وليس مجرد ثابت سابق للتابع الأسي أو عامل التواتر.

إذا أخذنا لوغاريتم العلاقة (5-25) أو (5-29) واشتققناها بالنسبة لدرجة الحرارة ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E^*}{RT^2} = \frac{RT/2 + E^*}{RT^2} \tag{37-5}$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع علاقة **أرينيوس** التالية:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{38-5}$$

نجد أنّ الطاقة التنشيطية التجريبية لتفاعل ترتبط مع الطاقة الحرجّة E^* بالعلاقة التالية:

$$E_a = E^* + RT/2 \tag{39-5}$$

مثال: وُجد من أجل التفاعل الغازي عند الدرجة 673 K التالي: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$

أنّ الطاقة التنشيطية التجريبية E_a =179084 J/mol وأنّ $A_{obs} = 2.7239x10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$ فإذا علمت أنّ قطر جزيئة HI تساوي 3.5 Å والتركيز [HI] = 0.1 M، فاحسب عدد التصادمات الكلّية التي تقوم بها جزيئات HI خلال ثانية بواحدة $M.s^{-1}$ ثم احسب A وk_2 وفق نظرية التصادمات وقارنها مع القيّم التجريبية.

الحل:

نُطبق العلاقة (5-15) فنحصل على ما يلي:

$$Z_{AA} = 2Ld^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}[A]^2(10^3)$$

$$Z_{AA} = 2(6.0225x10^{23})(3.5x10^{-10})^2\left(\frac{(3.1416)(8.314)(673)}{0.12791}\right)^{1/2}[0.1]^2(10^3)$$

$$Z_{AA} = 5.4699x10^8\ M.s^{-1}$$

ونحصل على A_{cal} وفق نظرية التصادمات من العلاقة (5-36) فنجد:

$$A_{cal} = \frac{Z_{AA}}{[A]^2} = \frac{5.4699x10^8}{(0.1)^2} = 5.4699x10^{10}M^{-1}.s^{-1}$$

نلاحظ أنّ A_{obs} أصغر من A_{cal}.

تكون الطاقة الحرجّة للتفاعل:

$$E^* = E_a - RT/2 = 179084 - (8.314)(673)/2 = 176286.339\ J/mol$$

ومن ثم يكون ثابت السرعة وفق نظرية التصادمات هو:

$$k_{cal} = A_{cal} \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) = 5.4699x10^{10} \exp\left(\frac{-176286.339}{(8.314)(673)}\right)$$

$$k_{cal} = 1.13524x10^{-3}\ M^{-1}.s^{-1}$$

يكون ثابت السرعة الملاحظ تجريبياً هو:

$$k_{obs} = A_{obs} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = 2.7239x10^{10} \exp\left(\frac{-179084}{(8.314)(673)}\right)$$

$$k_{obs} = 2.7239x10^{10}(1.2588x10^{-14}) = 3.4288x10^{-4}\ M^{-1}.s^{-1}$$

ونُلاحظ أيضاً أنّ $k_{obs} < k_{cal}$.

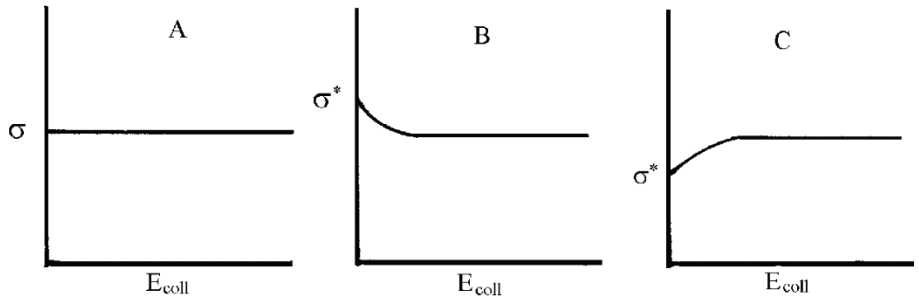
إنّ الطاقة التنشيطية خاصة معقدّة للجزيئات، لذلك لا نتوقع الحصول على مطابقة جيدة بين القيّم التجريبية والقيّم المحسوبة من النظرية البسيطة. ومن جهةٍ أخرى فإنّ عامل التواتر A يكون مُعرّفاً جيداً، وبعيداً عن بعض الشك حول ما نعنيه من سطح مقطع الصدم، ويمكن حسابه بسهولة لأنّه يعتمد على كتلة الأنواع وأقطار الأنواع المتضمنة في الصدم وعلى درجة الحرارة.

لوحظ في بعض التفاعلات تطابقاً مقبولاً بين القيّم النظرية والقيّم التجريبية لعامل التواتر وثابت السرعة، وبمعامل بحدود 10، وهذا يكون حقيقةً في التفاعلات الغازية التي تتضمن جزيئات بسيطة، وكذلك في كثيرٍ من التفاعلات في محلول وخاصةً تلك التي تتضمن جزيئات أو شوارد بسيطة. لكن لوحظ في بعض التفاعلات وخاصةً التي تتضمن جزيئات كبيرة أو معقدّة بأنّ سرعة تفاعلاتها التجريبية تختلف كثيراً عن القيّم المعيّنة من نظرية التصادمات. فمثلاً وُجد أنّ التفاعلات الغازية بين الجذور الحرة والجزيئات تتم ببطء أكثر مما هو متوقع نظرياً، بينما في التفاعلات بين الأمينات الألكيلية ويوديد الألكيل في المحاليل تتم عادة بسرعات أقل بحدود 10^{-8}–10^{-5} مما هو متوقع نظرياً، وهنا يمكن أن يلعب المُحلل دوراً في سرعة التفاعل. كذلك وُجد في بعض التفاعلات المعيّنة أنّها تتم بسرعة أكبر مما هو متوقع نظرياً، ويُبيّن الجدول (1–5) قيّم log A` المعيّنة تجريبياً والمحسوبة من نظرية التصادمات وكذلك الطاقة الحرجّة E^* لبعض التفاعلات.

الجدول (1–5) قيّم ثوابت بعض التفاعلات ثنائية الجزيئة.

التفاعل	E^* (kJ/mol)	log A`		P
		التجريبية	الحسابية	
$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$	108	9.51	9.47	1.1
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	111	8.42	9.85	0.038
$NO + NO_2Cl \rightarrow NOCl + NO_2$	27.6	7.73	9.76	0.01
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	9.6	7.80	9.90	0.008
$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	28	8.60	9.84	0.06
$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$	82	8.00	9.87	0.014
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl + Cl$	214.6	8.50	9.87	0.04
$H + D_2 \rightarrow HD + D$	27.2	9.00	10.45	0.035
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	73.6	9.31	10.23	0.12
$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$	3.8	8.91	10.39	0.033
$H + Br_2 \rightarrow HBr + H$	3.8	9.83	10.65	0.15
$Br + HBr \rightarrow Br_2 + H$	174.9	9.13	9.83	0.20
$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	41.8	7.25	10.27	$9.5x10^{-4}$
$CH_3 + CHCl_3 \rightarrow CH_4 + CCl_3$	24.3	6.10	10.18	$8.3x10^{-5}$
2-Cyclopentadiene → dimer	60.7	3.39	9.91	$3.0x10^{-7}$

نلاحظ من هذا الجدول أنّه من أجل بعض التفاعلات تكون $A`_{obs} < A`_{cal}$، وهذا يعني أنّ الصدم بالطاقة الكافية لا يكون المعيار الوحيد للتفاعل وإنّما هناك عوامل أخرى مثل التوجّيه النسبي للأنواع المتصادمة وغيرها يجب أن تؤخذ بالحسبان، ومن أجل تفاعلات أخرى تكون $A`_{obs} > A`_{cal}$، وهذا يدل على أنّ التفاعل يحدث بسرعة أكبر من تصادم الجزيئات. تعتمد `A المحسوبة على سطح مقطع الصدم $\sigma = \pi d^2$ غير الفعّال، بينما $A`_{obs}$ فتعتمد على قيم سطح الصدم الفعّال σ^* والذي يعتمد على التأثيرات المتبادلة بين الأنواع المتفاعلة. نُذكّر بأنّ النظرية الحركيّة البسيطة للغازات تقوم على افتراض أنّ الجزيئات أو الذرات عبارة عن كرات صلبة وليس هناك تأثير متبادل بينها مما يعني أنّ سطح مقطع الصدم مستقل عن الطاقة وأنّ الصدم مرن، كما يتضح من الشكل (A 5–2). أما إذا كان هناك تأثير تجاذبي بين الأنواع المتصادمة فإنّ الأنواع عند السرعات المنخفضة نسبياً سوف تقترب من بعضها بعضاً حتى لو كان مركز الجزيئة خارج كرة الصدم ومن ثم سيحدث صدم أكثر، ويمكن القول إنّها ستقدم مساحة مقطع أوسع عند طاقات الصدم المنخفضة، أي $\sigma > \sigma^*$، كما يتضح من الشكل (B 5–2)، وهذا يقود إلى أن تكون $A`_{obs} > A`_{cal}$. أما إذا كان هناك تأثير تنافري بين الجزيئات أو الذرات المتصادمة فإنّ الجزيئات يمكن أن تمر بالقرب من بعضها دون أن تصطدم وعندئذٍ يكون $\sigma > \sigma^*$، كما في الشكل (C 5–2) وهذا يقود إلى أن تكون $A`_{obs} < A`_{cal}$. يدل هذا على أنّ مسافة الاقتراب اللازمة للصدم الفعّال تختلف كلّياً عن المسافة التي تقود ببساطة إلى الانحراف عن اتجاه الحركة.



الشكل (2–5) تغيرات سطح مقطع الصدم مع طاقة الصدم.

يمكن أخذ هذه التأثيرات، متطلبات التوجّيه والمسافة وغيرها، بالحسبان إذا ما استعضنا عن سطح مقطع الصدم σ في العلاقات التي تُحدّد `A أو A أو $k_2$ بسطح مقطع الصدم الفعّال $\sigma^*$، ومن الطرائق المناسبة لذلك إدخال العامل التجريبي P والذي يدعى **بالعامل البنيوي** (steric factor) في العلاقات التي تحسب `A أو A أو k_2. يُعرّف العامل البنيوي بالعلاقة التالية:

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{A`_{obs}}{A`_{cal}} = \frac{A_{obs}}{A_{cal}} \qquad (40\text{-}5)$$

وتصبح العلاقتان (5-26) و(5-30) بالشكل التالي:

$$k_2 = P2Ld^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}(10^{-3})\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) = PA_{AA}\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad (41\text{-}5)$$

$$k_2 = P2\sqrt{2}L(d_{AB})^2\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}(10^{-3})\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) = PA_{AB}\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad (42\text{-}5)$$

تُبيّن هاتان العلاقتان العوامل الثلاثة المُسهمة في ثابت السرعة k_2 وهي:

1"– العامل الأول وهو **خاصة النقل** (transport property)، A، التي تحكُم سرعة الأنواع المتفاعلة والمُتحركة بالقرب من بعضها بعضاً.

2"– العامل الثاني وهو العامل الأسي، $\exp(-E^*/RT)$، وهو يُمثّل **معيار الطاقة** الذي يحكُم نسبة التصادمات الفعّالة، أي التصادمات التي لها طاقة كافية حتى يحدث التفاعل.

3"– العامل الثالث وهو **العامل البنيوي**، P، الذي يُقوّم الخواص الموضعية للتفاعل، متطلبات التوجيه للأنواع المتفاعلة والتأثيرات المتبادلة بينها، أي التفصيلات عند اقترابها من بعضها بعضاً حتى تتفاعل معاً.

يمكن أن تكون نظرية التصادمات جيدة جداً ومفيدة إذا استطعنا حساب العامل البنيوي P. نلاحظ من الجدول (1–5) أنّ قيّم P لمعظم التفاعلات تكون 1 >، وهنا لا بد من القول إنّ تفسيرات التوجيه يمكن أن تكون مقبولة من أجل قيّم P التي لا تكون أقل من 0.1 ~، ولكن هناك الكثير من التفاعلات التي تكون قيّم P أصغر بكثير من ذلك، ويمكن أن تصل هذه القيّم إلى 10^{-8} ~، كما في التفاعل بين $(C_2H_5)_3N$ وC_2H_5I في الطور الغازي، أي أنّ التفاعل يحدث بصورةٍ أبطأ بكثير من القيمة المتوقعة من نظرية التصادمات، وهذه حقيقة كافية لوضع

نظرية التصادمات البسيطة في صعوبات خطيرة. لتوضيح أهمية عامل التوجّيه لنأخذ التفاعل الذي يتم في الطور الغازي التالي:

$$NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$$

وحيث إنّ جزيئة NO_2 زاويّة فإنّ الجزيئة CO يجب أن تقترب من جزيئة NO_2 باتجاه ذرة أكسجين الجزيئة NO_2 عن طريق ذرة الكربون وتصبح الروابط N–O وC–O على خط واحد ويحدث الانتقال الكيميائي نتيجة امتطاط الروابط N–O وC–O، وتمتلك الاهتزازات الامتطاطية لهذه الروابط تواتراً عالياً وبالتالي ذات طاقة عالية. وكذلك في التفاعل الذي يتم في محلول مائي بين بارا نترو بروم البنزن مع OH^- التالي:

$$O_2N–C_6H_4–Br + OH^- \rightarrow O_2N–C_6H_4–OH + Br^-$$

إذ يجب على الشاردة OH^- أن تقترب من ذرة الكربون المرتبطة بذرة البروم حتى يحدث التفاعل. فالصدم بين OH^- وأي موضع آخر في الجزيئة $O_2N–C_6H_4–Br$ لن يؤدي إلى إضعاف أو كسر الرابطة C–Br. يدلّ هذان المثالان على أنّ عامل التوجّيه ضروري حتى تجري التفاعلات، وأنّه سيؤدي إلى قيّمٍ منخفضةٍ للثابت P.

عندما يحدث التفاعل في آلية سلسلية (التفاعلات السلسلية) أو عندما تتوزّع الطاقة التنشيطية على عدة روابط عوضاً عن تركُزها على الرابطة التي ستتكسر في التفاعل، مما يستدعي أن يكون الكسر من الجزيئات المنشّطة أكبر من الحد الأسي $\exp(-E^*/RT)$، كل ذلك يؤدي إلى قيّم أعلى للثابت البنيوي P.

تفشل نظرية التصادمات تماماً في التفاعلات العكوسية، فمثلاً في التفاعل العام:

$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$$

وعند تطبيق نظرية التصادمات على كلٍ من التفاعل المباشر والتفاعل العكسي، العلاقتين(5-42) و(5-41)، ينتج لدينا:

$$k_f = P_f A_f \exp\left(\frac{-E_f^*}{RT}\right) \qquad (43\text{-}5)$$

$$k_b = P_b A_b \exp\left(\frac{-E_b^*}{RT}\right) \qquad (44\text{-}5)$$

ويكون ثابت التوازن:

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{P_f A_f}{P_b A_b} \exp\left(\frac{-(E_f^* - E_b^*)}{RT}\right) \qquad (45\text{-}5)$$

وبما أنّ $\Delta G^o = -RT\ln K$ و $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى:

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{P_f A_f}{P_b A_b} \exp\left(\frac{-(E_f^* - E_b^*)}{RT}\right) = e^{\Delta S^o/R} e^{-\Delta H^o/RT} \qquad (46\text{-}5)$$

وبمقارنة العلاقتين (5-45) و(5-46) بعد ملاحظة أنّ $\Delta H^o = E_f^* - E_b^*$ نجد مباشرةً أنّ:

$$\exp\left(\frac{\Delta S^o}{R}\right) = \frac{P_f A_f}{P_b A_b} \qquad (47\text{-}5)$$

فإذا كانت الجزيئات A_2 وB_2 وAB متقاربة الأبعاد فإنّ $A_f \sim A_b$ ومن ثم ينتج لدينا:

$$\exp\left(\frac{\Delta S^o}{R}\right) = \frac{P_f}{P_b} \qquad (48\text{-}5)$$

وهكذا نجد أنّه غير كافٍ أن نربط العامل P مع احتمال اقتراب الجزيئات المتفاعلة من بعضها عند الصدم ولكن يجب أن تفسّر بدلالة عوامل الانتروبية بطريقة صحيحة.

نخلُص من كل ذلك إلى أنّ نظرية التصادمات يمكن أن تتحقق من أجل بعض التفاعلات البسيطة ولكنها تحتاج إلى تعديلات كبيرة إذا أريد تعميمها. يبيّن الجدول (2–5) قيّم أقطار الصدم لبعض الجزيئات الغازية بواحدة Å.

الجدول (2–5) يبيّن قيم أقطار الصدم لبعض الجزيئات الغازية.

الجزيئة	d, Å	الجزيئة	d, Å
H_2	2.5	Cl_2	4.5
He	2.2	CO_2	4.2
HCl	2.9	HI	3.5
N_2	3.5	Hg	6.3
O_2	3.4	C_6H_6	7.5

5-2: تفكك الغازات أحادية الجزئية: Unimolecular decomposition of gases

تتطلب التفاعلات الغازية وفقاً لنظرية التصادمات حدوث تصادم بين جزيئتين، مما يعني أنّ هذه التفاعلات يجب أن تكون من المرتبة الثانية، إلا أنّ كثيراً من تفاعلات التفكك الغازية مثل تفكك N_2O_5 تكون من المرتبة الأولى عند ضغوط الغاز المرتفعة، وبعض من تفاعلات التفكك الغازية تكون من المرتبة الثانية عند الضغوط المنخفضة. استطاع **ليندمان وكريستيانسن** (Lindemann-Christiansen) عام 1922 من تفسير هذه الملاحظات وذلك كما يلي:

يحدث انتقال الطاقة بين الجزيئات نتيجة للتصادمات الجزيئية، وهكذا فإنّ الطاقة الانتقالية لجزيئة يمكن أن تنتقل إلى جزيئة أخرى مما يؤدي إلى ارتفاع الطاقة الانتقالية والاهتزازية للجزيئة الثانية، وبهذه الطريقة يحدث تنشيط للجزيئات. إلا أنّ الجزيئة المُنشطة يمكن أن لا تتفاعل مباشرةً إذ يمكن أن تصبح غير مُنشّطة، يحدث لها تخميد طاقي، إذا حدث تصادم بينها وبين جزيئة غير مُنشّطة قبل أن تتفكك، فحتى يحدث تفاعل التفكك يجب أن تزداد الطاقة الاهتزازية للجزيئة المُنشّطة وبحيث تصل بعض الروابط المُنشطة إلى نقطة يحدث فيها كسر للرابطة في الاهتزاز اللاحق.

تُمثّل التفاعلات العنصرية التي تتحوّل فيها الجزيئة A إلى نواتج بالآلية التالية:

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A + A^*$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} P$$

حيث تُمثّل A^* الجزيئة الطاقية للجزيئة A. بالرغم من أنّ عملية تشـــكّل A^* هي ثنائية الجزيئة إلا أنّ تفككها يكون أحادي الجزيئة، ويكون تغيّر [A] مع الزمن هو:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] \qquad (49\text{-}5)$$

وبما أنّ A^* جزيئة مُنشطة، مركب مرحلي فعّال، فإنّه يُطبق عليها فرضية الحالة المستقرة، أي:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0 \qquad (50\text{-}5)$$

وبعزل $[A^*]$ ينتج لدينا ما يلي:

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \qquad (51\text{-}5)$$

وبالتعويض في العلاقة (5-49)، بعد الأخذ بالعلاقة (5-51)، نحصل على ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \qquad (52\text{-}5)$$

نجد من هذه العلاقة الحالتين التاليتين:

أ- **عند الضـــغوط المرتفعة:** يكون عدد جزيئات A في واحدة الحجم كبيراً، ويمكن أن يحدث تخميد للجزيئة A^* بالتصادمات المباشرة مع الجزيئات A، وعند هذه الشروط يمكن عدُّ أنّ معدّل تخميد A^* يكون كبيراً بالمقارنة مع معدّل تفككها، أي $k_{-1}[A] >> k_2$، وتؤول العلاقة (5-52) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2[A]^2}{k_{-1}[A]} = k_{app}[A] = k^1[A] \qquad (53\text{-}5)$$

حيث $k_{app} = k^1 = k_1k_2/k_{-1}$، وهكذا نجد أنّه عند الضـــغوط المرتفعة، حيث يكون تركيز A عالياً، يكون التفاعل حركيّاً من المرتبة الأولى.

ب - **عند الضـــغوط المنخفضـــة:** تكون ســـرعة تفكك A^* أكبر من ســـرعة تخميدها بالصدم مع A لأنّ هناك عدد صغير من جزيئات A متاحة، وعند هذه الشروط تؤدي زيادة الطاقة الاهـــتـــزازيـــة إلـــى تـــمـــزق الـــرابـــطـــة وحـــدوث الـــتـــفـــكـــك، أي $k_2 >> k_{-1}[A]$، وتؤول العلاقة (5-52) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2[A]^2}{k_2} = k_1[A]^2 \qquad (54\text{-}5)$$

توضح هذه العلاقة أنّ التفاعل من المرتبة الثانية.

وهكذا نجد أنّه يمكن التنبؤ من كوّن التفاعل من المرتبة الثانية (ثنائي الجزيئة) عند الضـــغوط المنخفضـــة وأحادي الجزيئة عند الضـــغوط المرتفعة من آلية تتضـــمن

تنشيط الجزيئات بالصدم. بالرغم من هذا النجاح الظاهري لفرضية **ليندمان– كريستيانسين**، إلا أنّ هناك موضوع هام في هذه الآلية، وهو ما هو تركيز A التي يتحول فيها التفاعل من حركيّة المرتبة الأولى إلى حركيّة المرتبة الثانية؟ إذا رمزنا إلى ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الأولى عند الضغوط المرتفعة بالرمز k_{∞}^{1} فإنّ العلاقة (5-53) يمكن كتابتها بالشكل الآتي:

$$v_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A] = k_{\infty}^{1}[A] \qquad (55\text{-}5)$$

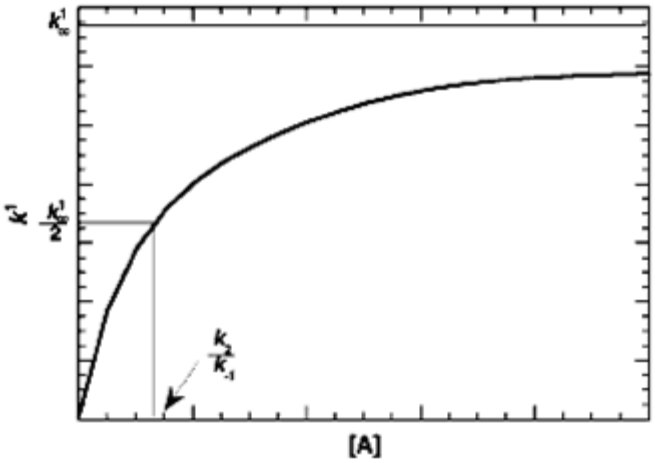
ويمكن حساب k_{∞}^{1} عند الضغوط المرتفعة تجريبياً. وأكثر من ذلك فإنّ العلاقتين (5-52) و(5-55) تسمحان بتحديد التركيز $[A]_{1/2}$ الذي يكون عنده معدّل التخميد ومعدّل إعطاء الناتج متساويين، أي:

$$k_{-1}[A^*][A]_{1/2} = k_2[A^*] \Rightarrow [A]_{1/2} = \frac{k_2}{k_{-1}} \qquad (56\text{-}5)$$

وعندئذٍ تكون سرعة التفاعل مساويةً نصف سرعتها العظمى، أي:

$$v_{1/2} = \frac{1}{2}k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[A]_{1/2} = \frac{1}{2}k_{\infty}^{1}[A]_{1/2} \qquad (57\text{-}5)$$

يمكن تعريف ثابت السرعة من المرتبة الأولى، k^1، عند أيّة شروط من العلاقة (5-53)، كما يمكن دراسته تجريبياً كتابع للضغط أو التركيز وتحديد $[A]_{1/2}$ كما يبيّن الشكل (3–5). وعلى كل حال فإنّ القيّم التجريبية لها تكون دوماً أصغر بكثير من القيّم المحسوبة من العلاقة (5-55)، حيث يُقدّر k_1 من نظرية التصادمات البسيطة $k_1 = A_1 e^{-E_a/RT}$، فمثلاً وُجد تجريبياً أنّ A لتفكك آزو الميتان تساوي $9.23x10^{15}\ s^{-1}$. لهذا يجب إجراء تعديل يُمكّن من حساب A_1 ومن ثم k_1 ليتطابق مع القيّم التجريبية.



الشكل (3–5) يبيّن اعتماد k^1 على تركيز A.

استطاع **هينشيلوود** (Hinshelwood) من حلّ هذه الصعوبة بافتراضه أنّ العلاقة $k_1 = A_1 e^{-E_a/RT}$ لا تُطبق إلا إذا توزّعت الطاقة التنشيطية على درجتي حرية، ولكن من أجل

بعض تفاعلات التفكك أحادية الجزيئة يُسهم عدد من درجات الحرية الداخلية وبحيث تتوزع الطاقة التنشّيطية أولاً على s درجة حرية داخلية، وهناك طرائق عدة يتم فيها هذا التوزّع. أوضح **هينشيلوود** أنّ الكسر من الجزيئات التي تكون طاقتها أكبر من ε_o^* يعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon_o^*}{kT}\right)^{s-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_o^*}{kT}\right) \qquad (58\text{-}5)$$

ومن ثم فإنّ ثابت سرعة التفاعل يُعطى بالعلاقة التالية:

$$k_1 = A_1 \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon_o^*}{kT}\right)^{s-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_o^*}{kT}\right) \qquad (59\text{-}5)$$

وبالتالي أدخل عاملاً جديداً وهو:

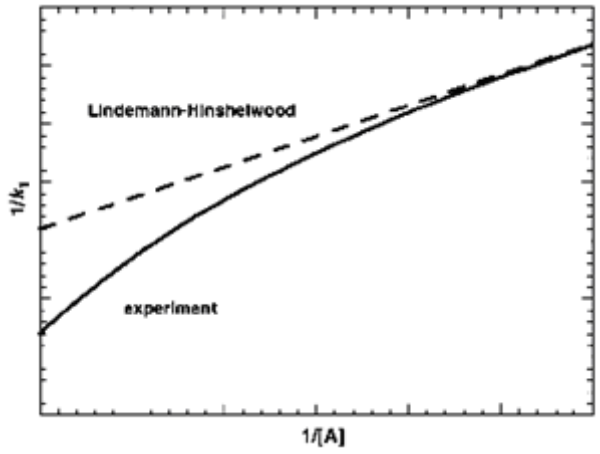
$$\frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon_o^*}{kT}\right)^{s-1} \qquad (60\text{-}5)$$

والذي يكون أكبر من الواحد بعدة قوى من 10، فمثلاً عندما تكون s = 5 و $\left(\varepsilon_o^*/kT\right)=5$ فإنّ قيّمة العامل وفق العلاقة (60-5) تساوي 25، ولكن عندما تكون s = 5 و $\left(\varepsilon_o^*/kT\right)=10$ فإنّ عامل التصحيح يكون $1.5\text{x}10^4$.

تظهر الصعوبة الثانية لآلية **لندمان– كريستيانس** عند رسم البيانات التجريبية بالشكل التالي:

$$\frac{1}{k^1} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1[A]} \qquad (61\text{-}5)$$

حيث إنّ رسم $1/k^1$ بدلالة 1/[A] يجب أن يكون خطياً، إلا أنّ التجربة تُظهر دوماً انحرافاً عن الخطية كما يُبيّن الشكل (4–5)، وسنعود إلى سبب ذلك في فقرات لاحقة.



الشكل (4–5) يوضح السلوك المتوقع عند رسم $1/k^1$ بدلالة 1/[A].

إنّ تنشيط الجزيئات المتفاعلة فيما بينها ليست الوسيلة الوحيدة لتنشيط الجزيئات، فمن الممكن أن يتم عن طريق جزيئة غير متفاعلة، جسم ثالث، مثل M تؤدي إلى تنشيط الجزيئة A، وتكون الآلّية في هذه الحالة كما يلي:

$$A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + M$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} P$$

ويكون معدّل اختفاء المادة المتفاعلة هو:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[M][A^*] \qquad (62\text{-}5)$$

وبتطبيق فرضية الحالة المستقرة على A^* نحصل على ما يلي:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[M][A^*] - k_2[A^*] = 0 \qquad (63\text{-}5)$$

وبعزل $[A^*]$ ينتج لدينا ما يلي:

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \qquad (64\text{-}5)$$

وبالتعويض في العلاقة (62-5)، بعد الأخذ بالعلاقة (64-5)، نحصل على ما يلي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[M]\frac{k_1[M][A]}{k_{-1}[M] + k_2} \qquad (65\text{-}5)$$

وبالإصلاح والترتيب ينتج لدينا الآتي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1k_2[M]}{k_{-1}[M] + k_2}[A] = k_{uni}[A] \qquad (66\text{-}5)$$

حيث تُمثّل k_{uni} ثابت السرعة من المرتبة الأولى وهو يتعلق بتركيز M، أي:

$$k_{uni} = \frac{k_1k_2[M]}{k_{-1}[M] + k_2} \qquad (67\text{-}5)$$

نجد من العلاقة (66-5) الحالتين التاليتين:

أ- **عند الضغوط العالية:** يكون معدّل التخميد الطاقي بالتصادم مع M أكبر بكثير من سرعة إعطاء النواتج، أي $k_{-1}[M] >> k_2$، وتؤول العلاقة (66-5) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[A] = k_{app}[A] = k_\infty^1[A] \qquad (68\text{-}5)$$

أي أنّ التفاعل من المرتبة الأولى وبحيث يكون $k_{app} = k_1k_2/k_{-1}$.

ب- **عند الضغوط المنخفضة:** يكون [M] منخفضاً، أي $k_{-1}[M] << k_2$، وتؤول العلاقة (66-5) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_2}[M][A] = k_1[M][A] \qquad (69\text{-}5)$$

ويكون التفاعل من المرتبة الثانية، مرتبة أولى بالنسبة للمادة المتفاعلة ومرتبة أولى بالنسبة للجسم الثالث.

يُعرّف k_2 ثابت تفكك الجزيئة الطاقية إلى نواتج **بمردود الصـدم**، وقد دُرس من أجل عددٍ كبيرٍ من الغازات الخاملة، فمثلاً وُجد في حالة تماثر البروبان الحلقي بوجود عدة غازاتٍ خاملةٍ والبروبان الحلقي نفسه أنّ المردود النسبي للتنشيط (مردود الصدم النسبي) يكون كالتالي:

He	N_2	CO	H_2O	$(CH_2)_3$	$C_6H_5CH_3$
0.046	0.060	0.072	0.790	1.000	1.590

يُلاحظ من هـذه القيّم أنّـه كلمـا كـانـت للجزيئـة الخـاملـة درجـات حريـة داخليـة أكثر كلمـا كانت قابليتها لنقل الطاقة أثناء الصـــدم أكبر. ويُبيّن الجدول (3–5) عوامل **أرينيوس** لبعض التفاعلات الغازية الأحادية الجزيئة عند الضغوط العالية.

الجدول (3–5) عوامل أرينيوس لبعض تفاعلات التفكك الغازية عند الضغوط المرتفعة.

التفاعل	log A(s^{-1})	E_a (kJ/mol)
$(CH_2)_3 \rightarrow CH_3CH=CH_2$	15.17	272
$CH_3CH_2Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	14.60	254
$(CH_3)_2N=N \rightarrow N_2 + C_2H_6$	15.965	214
$CH_3CCl_3 \rightarrow CH_2=CCl_2 + HCl$	12.50	200
t-butanol $\rightarrow$ isobutene + H_2O	14.68	272
$C_2H_5OOCCl \rightarrow C_2H_5Cl + CO_2$	10.70	123

انتهت المحاضرة العاشرة

د مروة رباح

مكتبة A to Z