

الباب السادس

نظريات سرعة التفاعل

نظرية التصادم:

لقد تم دراسة الحركية الكيميائية لكثير من التفاعلات فى الأوساط الغازية والسائلة. وعلى الرغم من صعوبة التجارب العملية فى الوسط الغازى إلا أن الدراسة فى هذه الأوساط أدت إلى التوصل إلى نظرية معدل التفاعل للتفاعلات الغازية المتجانسة. وتتص تلك النظرية على أنه لكى يتفاعل غاز "A" مع غاز "B" فلا بد من حدوث تصادم بين جزيئات الغازين "A" و "B"، حيث ينتج عن هذا التصادم تكسير بعض الروابط وتكوين روابط أخرى جديدة، حيث تتكون مواد ناتجة جديدة. وتعتمد سرعة التفاعل الكيميائى على معدل التصادمات بين الجزيئات المتفاعلة.

فإذا أخذنا فى الاعتبار ذلك التفاعل الذى يتم بين جزيئين من الغاز (A)، حيث تتكون النواتج (C) و (D)، طبقاً للمعادلة:

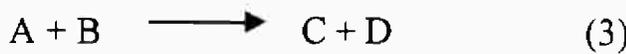


ومن النظرية الحركية للغازات فإن معدل التصادم بين الجزيئات المتفاعلة، والذى يعبر عنه بالرمز Z_{AA} (وهو عدد التصادمات التى تحدث فى وحدة الحجم لوحدة الزمن)، يساوى القيمة التالية:

$$Z_{AA} = 2 n^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (2)$$

حيث n تعبر عن تركيز الغاز (A) معبراً عنه بعدد الجزيئات فى وحدة الحجم من الغاز، σ هى قطر التصادم، R هى الثابت العام للغازات، T هى درجة الحرارة المطلقة، M هو الكتلة المولارية للغاز.

أما فى حالة التفاعل بين جزيئين لغازين مختلفين، هما: A، B، والذى يعبر عنه بالمعادلة التالية:



فإن معدل التصادمات لهذا التفاعل هو Z_{AB} ، والذى يعطى بالمعادلة:

$$Z_{AB} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{u} \right)^{1/2} \quad (4)$$

حيث n_A و n_B هما تركيزي الغازين (A) و (B) معبرا عنهما بعدد الجزيئات في وحدة الحجم، σ_{AB} هو متوسط قطر التصادم، والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (5)$$

أما "u" فهي الكتلة المختزلة، وهي تساوي:

$$u = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (6)$$

ومن حسابات معدل التصادمات للغازات عند درجة حرارة وضغط معينين، نجد أن عدد قليل من التفاعلات الكيميائية تحدث عند كل اصطدام. فعلى سبيل المثال، نجد أن يوديد الهيدروجين (HI) في تفاعله عند 700°K تكون قيمة $Z = 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، في حين سرعة تكسير يوديد الهيدروجين تصل إلى $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. وهذا يعني أن اصطدامه واحدة لكل 10^{14} اصطدامه يكون لها تأثير في إحداث تفاعل كيميائي.

ولكي يتم تفاعل ما فإن الجزيئات المتفاعلة (A) و (B) يجب أن تكون لديها طاقة تزيد على القيمة الحرجة E_C ، ولا يتكون المترابك الفعال إلا إذا حصلت المتفاعلات على طاقة تساوي أو تزيد على تلك القيمة الحرجة (E_C)، وتتوزع هذه الكمية من الطاقة على أثنين من درجات الحرارة ويعبر عنها بقيمتين مربعيتين.

ومن قانون التوزيع لماكسويل بولتزمان، وبالنسبة لجزئ سرعته "C"، فإنه يمتلك مركبتى سرعة بين $u + du$ ، $v + dv/u$ ، حيث يعطى الاحتمال بالقيمة "P"، طبقاً للمعادلة:

$$P = \frac{1}{\pi\alpha^2} \exp(-c^2/\alpha^2) dudv \quad (7)$$

حيث (α) هي أقصى سرعة محتملة.

وإذا عبر عنها باتجاهين قطبيين فإن احتمال أن تتحصر سرعة الجزيء بين القيمتين c و $c + dc$ بين حدى θ و $\theta + d\theta$ ، فإن "P" يعطى بالمعادلة:

$$P = \frac{1}{\pi\alpha^2} \exp(-c^2/\alpha^2) c \, dc \, d\theta \quad (8)$$

وبإجراء التكامل للعلاقة السابقة بين الحدين $\theta = 0$ و $\theta = 2\pi$ ، فإن الكسر من الجزيئات الكلية التي لها سرعة تتحصر بين c و $c + dc$ تعطى بالمعادلة:

$$\frac{dn_c}{n} = \frac{2}{\alpha^2} \exp(-c^2/\alpha^2) c \, dc \quad (9)$$

حيث

$$\alpha = 2RT/M$$

و M هي الكتلة الجزيئية

وكسر الجزيئات الذي تكون له طاقة بين E و $E + dE$ ، يعطى بالعلاقة:

$$\frac{dn_E}{n} = \frac{1}{RT} \exp(-E/RT) dE \quad (10)$$

حيث E هي الطاقة الحركية لكل مول من الجزيئات التي سرعتها هي c .

ويعطى الكسر من الجزيئات التي تمتلك طاقة أكبر من القيمة الحرجة

E_C بالتكامل التالي:

$$\int_{E \geq E_C}^{\infty} \frac{dn_E}{n} = \int_{E_C}^{\infty} \frac{\exp(-E/RT) dE}{RT} = \exp(-E_C/RT) \quad (11)$$

وتسمى القيمة السابقة بـ "معامل بولتزمان"

وأساس كل النظريات الحديثة التي تختص بحركية التفاعلات: أن كل الجزيئات

التي تمتلك طاقة تساوى أو أكبر من الطاقة الفعالة E^{**} ، يمكن أن تدخل في تفاعل.

ومن الاشتقاق الأخير، يكون كسر الجزيئات المختص بهذه القيمة هو:

$$\exp(-E^{**}/RT)$$

وتكون سرعة التفاعل " V " هي حاصل ضرب معدل التصادم مع كسر

الجزيئات التي لها طاقة تساوى أو تزيد على طاقة التنشيط، أى أن:

$$V = 2 Z_{AA} \exp(-E^*/RT) \quad (12)$$

والقيمة (2) معناها أن جزيئين متشابهين يتصادمان في كل اصطدامه. ويعطى

ثابت سرعة التفاعل k_r بالقيمة:

$$V = k_r[A]^2 = k_r n^2 \quad (13)$$

أى أن

$$k_r = \frac{V}{n^2} \quad (14)$$

وبالتعويض من معادلة (12) عن قيمة V ، فإن:

$$k_r = \frac{2Z_{AA} \exp(-E^*/RT)}{n^2} \quad (15)$$

وبالتعويض عن Z_{AA} بقيمتها من المعادلة رقم (2)، نحصل على المعادلة التالية:

$$k_r = 4 \sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \exp(-E^*/RT) \quad (16)$$

وكما هو واضح، فإن العلاقة السابقة (المعادلة رقم 16) تشبه في شكلها العام

معادلة أرهينيوس التالية:

$$k_r = A \exp(-E^*/RT) \quad (17)$$

وبمقارنة المعادلتين (16) و (17)، فإنه يمكن الحصول على تعبير معامل

التردد "A" من نظرية التصادم، وهو:

$$A = 4 \sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (18)$$

وبالمثل، عند تطبيق نظرية التصادم على تفاعلات بين جزيئين مختلفين، طبقاً

للمعادلة:



فإن سرعة التفاعل السابق،

$$V = k_r [n_A n_B] \quad (20)$$

حيث k_r ثابت السرعة النوعي، ونحصل عليه من المعادلة:

$$k_r = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{u} \right)^{1/2} \exp(-E^*/RT) \quad (21)$$

ومنها نحصل على قيمة معامل التردد التصادمي A :

$$A = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{u} \right)^{1.2} \quad (22)$$

٢- نظرية المعدل المطلق:

نظرية المعدل المطلق أيضا نظرية تصادم لأنها تفترض أن التشيط الكيميائي للمفاعلات يتم بالتصادم بين الجزيئات. وتعد هذه النظرية تطوير لنظرية التصادم. وللحصول على تعبير آخر عن معامل التردد "A" نستخدم الديناميكا الحرارية الإحصائية.

وتنص نظرية المعدل المطلق على أن سرعة التفاعل تقاس بمعدل مرور المتراكب الفعال خلال مرحلته الانتقالية، وعلى الرغم من أن الحالة الوسطية تعتبر غير ثابتة ميكانيكا إلا أنها تعامل طبقا للديناميكا الحرارية بالطريقة المعتادة، وتعتمد هذه النظرية على فرض الاتزان؛ بمعنى أن الحالة الوسطية هي متراكب سبق له أن كان متفاعلات، أو نواتج. فعلى سبيل المثال، بالنسبة لتفاعل يتم بين (A) و (B)، ليكون مواد ناتجة C و D، فإن الاتزان موجود بين المتفاعلات A و B والمتراكب الفعال X^* ، كما أن الاتزان موجود أيضا بين النواتج C و D والمتراكب الفعال X^* طبقا للمعادلة التالية:



التعبير الترموديناميكي (الديناميكي الحراري) لمعادلة السرعة:

يرتبط ثابت الاتزان "K" للتفاعل الكيميائي بالتغير في الطاقة الحرة ΔG ،

بالعلاقة التالية:

$$K = \exp(-\Delta G/RT) \quad (24)$$

وحيث أن "K" هي النسبة بين ثابتي السرعة النوعي k_1/k_{-1} ، فإنه يمكن معالجة المعادلة السابقة لتأخذ الشكل التالي:

$$\ln k_1 - \ln k_{-1} = -\Delta G/RT \quad (25)$$

ويمكن التعبير عن ثابتي السرعة، على النحو التالي:

$$\ln k_1 = -\frac{\Delta G_1}{RT} + \text{const} \quad (26)$$

$$\ln k_{-1} = -\frac{\Delta G_{-1}}{RT} + \text{const} \quad (27)$$

حيث ΔG_1 و ΔG_{-1} يمثلان الطاقة الحرة لكلا من التفاعلين الأمامي والخلفي على الترتيب.

فبالنسبة للتفاعل:



فإنه توجد حالة اتزان بين المتفاعلات والمترابك الفعال، فإذا كانت ΔG^* هي

الفرق في الطاقة الحرة بين التفاعلات والمترابك الفعال، فإننا نحصل على سرعة

التفاعل طبقاً للمعادلة:

$$\ln k_r = \frac{\Delta G^*}{RT} + \text{const} \quad (29)$$

وبإعادة الترتيب، نحصل على العلاقة التالية:

$$k_r = V \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (30)$$

حيث V هي ثابت ، و ΔG^* هي طاقة التنشيط الحرة.

وباستخدام الديناميكا الحرارية الإحصائية نجد أن:

$$V = \frac{KT}{h} \quad (31)$$

حيث K هو ثابت بولتزمان، و h هو ثابت بلانك

وبالتعويض من المعادلة (31) في المعادلة (30)، نحصل على العلاقة التالية:

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp (\Delta G^*/RT) \quad (32)$$

$$k_r = \frac{KT}{h} K^* \quad (33)$$

حيث K^* هو ثابت الاتزان بين المتفاعلات والمترابك الفعال.

وبالنسبة للتفاعل الكيميائي، فإن:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (34)$$

وفى ضوء المعادلة السابقة، فإنه يمكن كتابة العلاقة رقم (32) على الصورة

التالية:

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp \left(\frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H^*}{RT} \right) \quad (35)$$

حيث ΔH^* هي إنتالبي التنشيط، ΔS^* هي إنتروبي التنشيط.

والعلاقة السابقة تم اشتقاقها بواسطة كلا من العالمين: "واين جوزنز" و "إيرنج".

وترتبط طاقة التنشيط بانثالبي التنشيط بالعلاقة:

$$\Delta H^* = \Delta E^* - nRT \quad (36)$$

حيث $n = 1$ للتفاعلات الغازية أحادية الجزيئية، ولكل للتفاعلات التي تتم فى وسط

سائل، و $n = 2$ للتفاعلات الغازية ثنائية الجزيئية. ويمكن بالتعويض الحصول على

قانون السرعة بمعلومية إنتروبي التنشيط وطاقة التنشيط.

فبالنسبة للتفاعلات الغازية أحادية الجزيئية (وكذا التفاعلات في الوسط اسائل)،
يعبر عن ثابت السرعة بالقيمة التالية:

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp \left(1 + \frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp \left(\frac{-E^*}{RT} \right) \quad (37)$$

وبالنسبة للتفاعلات ثنائية الجزيئية ، حيث $n = 2$ ، فإن k_r تعطى بالعلاقة:

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp \left(2 + \frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp \left(\frac{-E^*}{RT} \right) \quad (38)$$

وبمقارنة المعادلة السابقة بمعادلة أرهينيوس، نحصل على معامل التردد "A"،
للتفاعلات ثنائية الجزيئية، كما يلي:

$$A = \frac{KT}{h} \exp \left(2 + \frac{\Delta S^*}{R} \right) \quad (39)$$

وكما هو واضح، فإن معامل التردد "A" يعتمد على انتروبي التنشيط ΔS^* .
وعموماً، يكون معامل التردد "A" مرتبط باننتروبي التنشيط ΔS^* بالعلاقة
التالية:

$$A = \frac{KT}{h} \exp \left(n + \frac{\Delta S^*}{R} \right) \quad (40)$$

حيث "n" هي الجزيئية للتفاعل المدروس.

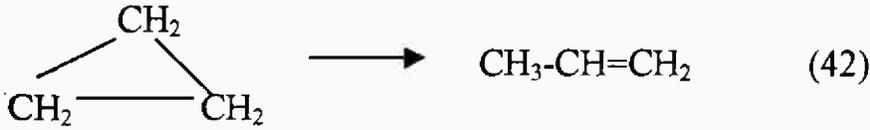
نظرية التفاعلات أحادية الجزيئية:

في التفاعلات أحادية الجزيئية، فإن الجزيء المنفرد إما يحدث له أزمة أو ينحل
ليعطى ناتجا أو نواتج. وفي ضوء نظرية معدل التفاعل فإن الحالة الوسطية أو
المتراكب الفعال يكون له تركيب يشبه تركيب المتفاعل، ويمكن تمثيل العملية كما يلي:



ولقد وجد أن العديد من تفاعلات الانحلال الغازية، مثل انحلال ثنائي نيتروجين
خامس الأوكسيد، وانحلال ثنائي ميثيل الأثير، وانحلال الاسيتون، وجد أن هذه التفاعلات

تتبع تفاعلات الرتبة الأولى. ولقد وجد فيما بعد أن هذه التفاعلات ليست أحادية الجزيئية، ولكنها تفاعلات سلسلة تكون الخطوة الأولى فيها أحادية الجزيئية ويتكون فيها شق حر. وتوجد تفاعلات أزمرة كثيرة أحادية الجزيئية، ومنها على سبيل المثال: أزمرة البروبان الحلقي إلى بروبيلين، طبقا لما يلي:



وفى أول الأمر، كان من الصعب شرح كيفية تنشيط الجزيئات فى العمليات أحادية الجزيئية. فإذا كان التنشيط يحدث بالتصادم بين الجزيئات، فإن النظام يعطى تفاعلا ثنائى الرتبة. وكان من المعتقد أن الجزيئات تمنص طاقة تنشيطها من الإشعاعات المنبعثة من جدران الوعاء الذى يحدث فيه التفاعل. ولكن لم تجد هذه النظرية أى دعم لها، حيث أن ثوابت السرعة للتفاعلات أحادية الجزيئية تعتمد على حجم الوعاء الذى يحدث فيه التفاعل.

نظرية لندمان:

لقد وجد "لندمان" فى عام 1922م، أنه بالنسبة للتفاعلات أحادية الجزيئية فإن الجزيئات تحصل على طاقة تنشيطها عن طريق التصادم الثنائى بين الجزيئات. والتفاعلات من هذا النوع تكون أحادية الرتبة فيما عدا التفاعلات التى تجرى عند ضغط منخفض.

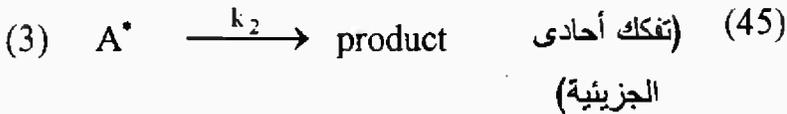
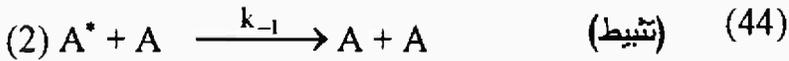
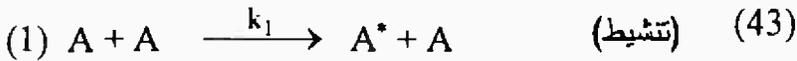
وتعد نظرية "لندمان" تطورا مهما لنظرية التصادم وهى الأساس لكل النظريات الحديثة للتفاعلات أحادية الجزيئية.

ولقد اقترح "لندمان" أن الجزيئات المتفاعلة تنتشط بالتصادم مع بعضها البعض، بمعنى أن ذلك يتم بالتصادم ثنائى الجزيئية. كما اقترح أن هناك وقت مستغرق بين عملية التنشيط وبين عملية تحول هذه الجزيئات المنشطة إلى نواتج، وبالتالي يحدث تصادمات بين الجزيئات المنشطة والجزيئات العادية قبل أن تعطى نواتج، وبالتالي تفقد هذه الجزيئات جزءا من طاقتها الزائدة وتفقد نشاطها.

وبفرض أن المعدل الذى تفقد به الجزيئات المنشطة نشاطها أكثر كثيراً من المعدل الذى تتحلل به الجزيئات المنشطة معطية نواتج، فإن الجزيئات المنشطة تكون فى حالة اتزان مع الجزيئات العادية. وتسمى هذه الحالة بالحالة الثابتة أو التركيز الثابت للجزيئات المنشطة، بمعنى أن تركيز هذه الجزيئات المنشطة يظل ثابتاً ولا يتغير بمرور الوقت، وتسمى هذه الفرضية "فرضية ثبات الحالة".

وعند الضغوط العالية، فإن التركيز الثابت للجزيئات المنشطة يتناسب طردياً مع تركيز الجزيئات العادية. وبناءاً على ذلك، فإن سرعة التفاعل المقاسة لتحول الجزيئات المنشطة إلى نواتج تتناسب مع تركيز الجزيئات المنشطة، وبالتالي مع تركيز الجزيئات العادية. ولذلك، فإنه عند الضغوط العالية يكون التفاعل أحادى الرتبة.

أما عند الضغوط المنخفضة، فإن السرعة التى تفقد بها الجزيئات نشاطها تقل، حيث أن سرعة التصادمات تقل. وبالتالي، فإن سرعة تحول الجزيئات المنشطة إلى نواتج يتم مقارنتها بالسرعة التى تتحول فيها إلى جزيئات غير منشطة. وعند هذه الظروف، فإن سرعة التفاعل تعتمد على السرعة (المعدل) التى تنشط بها الجزيئات العادية (عملية ثنائية الجزيئية)، ويكون التفاعل ثنائى الرتبة. ويمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل كالتالى:



حيث ترمز كل من A و A^* للجزيء العادى والجزيء المنشط، على التوالى. ويتكون A^* من التفاعل (1)، فى حين أنه يستهلك من خلال التفاعلين (2) و (3). وعلى ذلك، فإن سرعة تكوين الجزيء A^* يعطى بطرح المجموع الجبرى للمعادلتين (2) و (3) من المعادلة (1). وعلى ذلك يكون:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] \quad (46)$$

وبفرض أن حالة الثبات لتركيز الجزيئات المنشطة متوافرة في هذه الحالة،

بمعنى أن تركيز الجزيئات المنشطة $[A^*]$ لا يتغير بتغير الوقت، أي أن:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \quad (47)$$

ومن المعادلتين (46) و (47) نحصل على العلاقة التالية:

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (48)$$

وسرعة التفاعل V (سرعة تكوين النواتج) تعطى بالعلاقة:

$$V = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (49)$$

وعند الضغوط العالية، حيث تكون سرعة فقد الطاقة (سرعة التثبيط) أكثر كثيرا

من سرعة تحول الجزيئات المنشطة إلى نواتج، أي أن:

$$k_1[A][A^*] \gg k_2[A^*] \quad (50)$$

وبناء على ذلك، تصبح المعادلة (49)، على النحو التالي:

$$V = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} = k_\infty [A] \quad (51)$$

أي أن التفاعل أحادي الرتبة، ويكون ثابت السرعة لهذا التفاعل (عند الضغوط

العالية) k_∞ هو:

$$k_\infty = k_1 k_2 / k_{-1} \quad (52)$$

أما عند الضغوط المنخفضة، فإن سرعة التثبيط تقل كثيرا عن سرعة تحول الجزيئات

المنشطة إلى نواتج، أي أن:

$$k_1[A][A^*] \ll k_2[A^*] \quad (53)$$

وبذلك تصير المعادلة (49) على النحو التالي:

$$V = k_{-1}[A]^2 \quad (54)$$

وبذلك يكون التفاعل عند الضغوط المنخفضة ثنائي الرتبة.

ولقد أظهرت نظرية لندمان أن رتبة التفاعل تتغير بتغيير ضغط الغاز. فعند أى

ضغط يكون سرعة التفاعل V معبرا عنها بالمعادلة التالية:

$$V = k'[A] \quad (55)$$

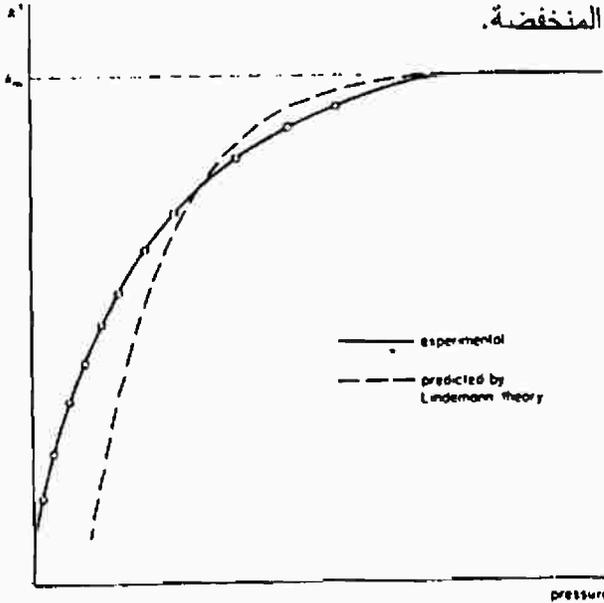
حيث k' هو ثابت السرعة الذى يتغير بتغيير الضغط، حيث تعطى k' بالعلاقة:

$$k' = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (56)$$

أو

$$k' = \frac{k_{\infty}}{1 + k_2/k_{-1}[A]} \quad (57)$$

ومن المعادلة السابقة، يتضح أنه برسم العلاقة بين k و $[A]$ ، شكل (1)، ومنها نجد أن K' تكون لها قيمة ثابتة وهى K_{∞} عند الضغوط العالية. ولكنها تنخفض حتى تصل إلى الصفر عند الضغوط المنخفضة.

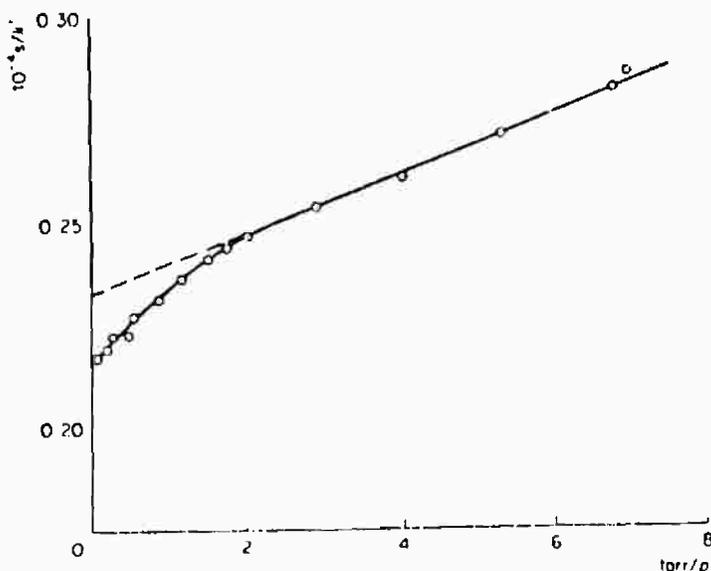


شكل (1): العلاقة بين k' والضغط (التركيز A) لتفاعل أحادى الجزيئية.

ولقد وجد هناك توافقاً بين نتائج السرعة للتفاعلات أحادية الجزيئية التي تم الحصول عليها بالتجربة، وبين تلك التي تم الحصول عليها باستخدام نظرية "لندمان". وإذا تم رسم علاقة بين $t_{1/2}$ للتحلل والضغط، وجد أن هناك علاقة ثابتة عند الضغوط العالية، ولكنها تظهر تزايداً عند الضغوط المنخفضة، وذلك لإثبات تغير رتبة التفاعل من الرتبة الأولى إلى الرتبة الثانية. ويمكن اختبار نظرية "لندمان" وذلك عن طريق أخذ مقلوب المعادلة رقم (56)، حيث نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{1}{k'} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [A]} \quad (58)$$

ويرسم العلاقة بين $\frac{1}{k'}$ و $\frac{1}{A}$ ، فإنه يتم الحصول على خط مستقيم، ميله $= \frac{1}{k_1}$ ، كما هو واضح من الشكل (2)، والذي يمثل أزمنة (1) ثنائي ميثيل البروبان الحلقي).



شكل (2): العلاقة البيانية لتفاعل أزمنة (1) ثنائي ميثيل البروبان الحلقي). وقد وجد أن هناك حيوداً عن الخط المستقيم عند الضغوط العالية.

نظرية هنشلوود:

توصل هنشلوود إلى أن سرعة تنشيط الجزيء تعتمد على عدد درجات الطلاقة الاهتزازية للجزيء. فالجزيء الذي يمتلك عدد أكبر من درجات الطلاقة يكون لديه فرصة أكبر لاستحواذه على كمية الطاقة اللازمة لتنشيطه، حيث أن هذه الطاقة تتوزع على درجات الطلاقة. فالجزيء الذي يمتلك درجة حرية واحدة، فإن ثابت السرعة لعملية تنشيطه، يكون:

$$k_1 = Z_1 \exp(-E^*/RT) \quad (59)$$

حيث Z_1 هو عدد التصادم ثنائي الجزيئية، و E^* هي الطاقة التي يمتلكها الجزيء. أما إذا كان عدد درجات الطلاقة الاهتزازية للجزيء هو "S"، تأخذ المعادلة السابقة الصورة التالية:

$$k_1 = \frac{Z_1}{(S-1)!} \left(\frac{E^*}{RT} \right)^{S-1} \exp(-E^*/RT) \quad (60)$$

وبمقارنة المعادلة السابقة (60) مع معادلة أرهينيوس، نجد أن "A" تأخذ القيمة التالية:

$$A = \frac{Z_1}{(S-1)!} \left(\frac{E^*}{RT} \right)^{S-1}$$

مثال:

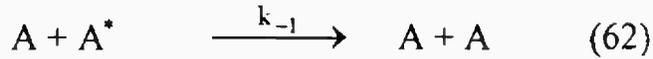
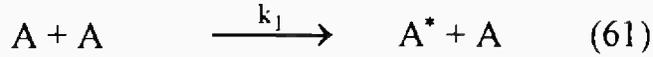
أحسب معامل التردد لتفاعل عند 300 مطلقة حيث طاقة التنشيط هي 200 كيلو جول/مول، ($S = 6$)، على اعتبار أن عدد التصادم " Z_1 " هو $10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

الحل:

معامل التردد تبعا لنظرية هشلوود، هو:

$$\begin{aligned} A &= \frac{Z_1}{(S-1)!} \left(\frac{E^*}{RT} \right)^{S-1} = \frac{10^{12}}{5!} \left(\frac{200 \times 10^3}{8.31 \times 300} \right)^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ &= 2.8 \times 10^{19} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

ومن عيوب نظرية هنشلوود، أن قيم "S" يتم الحصول عليها بطريقة المحاولة والخطأ. وفي معظم الأحيان تتطابق النتائج النظرية مع التجارب العملية، وذلك عندما يتم التعويض عن قيمة "S" بنصف (1/2) القيمة العددية لها، مما يدل على أن جزء فقط من درجات الحرية هي المستخدمة في تكوين المتراكب النشط. وقد اقترحت نظرية هنشلوود ميكانيكية أكثر تطوراً من تلك التي استخدمها لنديمان، طبقاً لما يلي:



حيث A^+ هو الجزيء النشط. و A^* الجزيء الطاقى كيميائياً.

أسئلة ومسابئلة على الباب السادس

(1) أحسب سرعة التفاعل التالى:



عند 556 K وضغط 1 جو علما بأن أقطار التصادم لكل من الهيدروجين واليود هى 200 pm، 500 pm على الترتيب وطاقة التنشيط للتفاعل هى 170 K J mol^{-1} .

(2) كانت سرعة التفاعل لتفاعل أحادى الجزيئية هى $4.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ عند 404 K وكانت طاقة التنشيط للتفاعل هى 108 KJ mol^{-1} . أحسب انتروبي التنشيط للتفاعل عند درجة الحرارة المذكورة.

(3) للتحلل أحادى الجزيئية لثنائى الايسيتيل كانت قيمة (A) هى $8.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ عند 285°C . أحسب انتروبي التنشيط.

(4) أحسب انتروبي التنشيط للتفاعل التالى:



عند 827°C ، علما بأن ثابت السرعة هو $145.5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ وطاقة التنشيط هى 184 kJ mol^{-1} .

(5) فى تفكك ثنائى ميثيل الأثير عند 773 k وجد أن ثابت السرعة الكلى للتفاعل k' عند مختلف التركيزات الابتدائية كالتالى:

Initial conc./m mol dm ⁻³	1.20	1.89	3.55	5.42	8.18	13.21	18.57
$10^4 k'/\text{s}^{-1}$	2.48	3.26	4.61	5.54	6.29	6.90	7.45

استخدم نظرية لندمان لحساب ثابت السرعة المحدود k_{∞} وكذا ثابت السرعة لخطوة تصادم التنشيط k_1 .

(6) أحسب ثابت السرعة k_1 لخطوة التصادم التنشيطى لتفاعل أحادى الجزيئية. علما بأن طاقة التنشيط هى $S = 12.167 \text{ KJ mol}^{-1}$.

(7) أحسب النسبة بين ثابت السرعة المحسوب تبعا لنظرية التصادم والمحسوب باستخدام نظرية هنشلوود للتفاعلات أحادية الجزيئية علما بأن طاقة التنشيط هى: $S = 8$ و 80 KJ mol^{-1} .