

الباب الثانى

[الحسابات النظرية لسرعة التفاعلات الكيميائية]

أ - ديناميكا التفاعل الجزيئى

الموضوعات المدروسة :

- (1) نوعيات النظرية التصادمية للتفاعلات فى الأوساط الغازية (ص 17)
- (2) حساب معامل السرعة للتفاعل ثنائى الرتبة من نظرية التصادم المعادلة (53)
- (3) تحديد وشرح وقياس المعامل p والقطاع العرضى للتشيط (ص 19)
- (4) التمييز بين التحكم بالإننتشار والتحكم المنشط للتفاعلات فى المحاليل (ص 22)
- (5) العلاقة بين معامل السرعة للتفاعل ثنائى الرتبة وبين معامل الإننتشار (معادلة 57) واللزوجة (معادلة 58)
- (6) شرح مقاطع النشط، إحداثياً التفاعل والحالة الإننتقالية (ص 21)
- (7) وصف نظرية المتراكب النشط لسرعة التفاعل (ص 26)
- (8) إشتقاق معادلة أيرنج لسرعة التفاعل (ص 32)
- (9) إستخدام معادلة أيرنج لحساب معامل السرعة معادلة (ص 31) وكذلك تأثير الأيزوتوب الكينياتيكي معادلة (67)
- (10) الربط بين معامل جيبس للتشيط، أنتروبي التشيط، أنثالبي التشيط وكذا الطاقة الذاتية (الداخلية) للتشيط (ص 35)
- (11) شرح أسس وكيفية إشتقاق قيمة التأثير الملحى الكينياتيكي (ص 38)
- (12) توضيح كيفية إستخدام الإشعاعات الجزيئية لدراسة التصادم المثر أو النشط (ص 60)
- (13) رسم مسطح طاقة الوضع للتفاعلات البسيطة (ص 47)

المقدمة :

نحن الآن نتعامل مع العمق الحقيقي للكيمياء الفيزيائية، ونختبر السلوك الدقيق للجزيئات وذلك من خلال الوقت المستخدم فى التفاعل. تحدث تغيرات كتلية للشكل العام للجزيئ المتفاعل ويعاد توزيع الطاقات على الروابط، وتتكسر الروابط القديمة وتتكون روابط جديدة. وتعتمد السرعة التى تتبادل بها الجزيئات بالذرات أو يتحول بها الجزيئ الواحد إلى صورة أيزوميرية جديدة، وتعتمد كذلك على القوى التى تعمل عند النهاية العظمى للتفاعل، وبالتالي على التغير فى أوضاع جميع الدقائق المشحونة فى خطوات التفاعل. وكما هو متوقع فإن التدقيق الكمى لسرعة التفاعل وكذا حساب سرعة التفاعل ثنائى الرتبة وثنائى الجزيئية k_2 هى من الخصائص الأولية لتكوين العملية الكيميائية.

نظر فى هذا الباب إلى ثلاثة محاور وذلك للبدء فى شرح وتفسير وحساب k_2 . وتعتبر نظرية التصادم من أبسط المبادئ فى هذا المجال، حيث يتركز الإهتمام فى هذه النظرية على إيجاد سرعة التصادمات ذات الطاقة العالية. وسوف ننظر إلى القصور فى نظرية التصادم ومحاولة علاج هذا القصور، وذلك بالفحص الدقيق لطبيعة الأصناف المتكونة فى الإصطدام وهذه هى نظرية المتراكب النشط، وحتى هذه النظرية لم تخلو من بعض الثغرات الهامة، ومن الطرق المستخدمة لعلاج هذا القصور: الفحص التجريبي الدقيق لتصادمات الجزيئات المنفردة فى التفاعلات. وقد أفاد فى ذلك إلى درجة كبيرة التقدم التكنولوجى الحديث. وقد أفاد إستخدام شعاع الجزيئ أيضاً فى تتبع خط سير التصادمات المثمرة بالتفصيل وكذا فى إمكانية وضع نموذج لديناميكيات التفاعل الجزيئى وفهم العوامل التى تتحكم فى قيمة k_2 التى تكون مفيدة تكنولوجياً، ومن التطبيقات التقنية الهامة دراسة الليزر الكيماوى. وتقرر أيضاً أنه إذا أمكن تحفيز الجزيئات وإنتقالها إلى الحالة المثارة ثم إستحثت بعد ذلك وذلك لتشجيع طاقاتها فإنه من الممكن الحصول على نظام ليزرى، ويدل هذا على إمكانية تحويل طاقة التفاعلات الحرارية مباشرة إلى أشعة كهرومغناطيسية وتعتمد الظروف المناسبة للحصول على

الليزر الكيميائى على المعرفة التفصيلية لكل العمليات الخاصة بسرعة التفاعل الكيميائى، ويمكن الحصول على هذه المعلومات من نوعية الملاحظات والنظريات التى ندرسها فى هذا الباب.

ومن التطبيقات الهامة هى إمكانية تسريع التفاعلات الكيميائية وذلك بوضع التفاعلات فى حالة طاقة إختيارية فعلى سبيل المثال تتسرع بعض التفاعلات إذا تركزت طاقة الجزيئات فى الأنظمة الإهتزازية فضلاً عن الأنظمة الإنتقالية للجزئ وبمعنى آخر إذا أمكن تحول الطاقة الإنتقالية إلى أخرى إهتزازية ويعتمد هذا النوع من الدراسة على فهم كيفية إنطلاق الطاقة فى التفاعل وكيف أنها تدخل وتتعرف على الروابط فى الجزيئات المتصادمة.

التصادمات الجزيئية :

يعتمد التفاعل الكيميائى على التصادم الحادث بين صنفين فى الوسط الغازى نتخيل أن A تقترب من B وذلك بسرعة تساوى التذبذب التصادمى ويعتمد التفاعل على بعض العوامل ومن ضمنها كيفية إستخدام الطاقة فى التصادم. ففى المحاليل لا يمكن التحدث بسهولة عن التصادمات وذلك للهجرة النسبية للأصناف المتصادمة وأنها تعتمد على الإنتشار ويعيق المذيب حركتها ولكن يمكن حساب سرعة الأصناف النشيطة (وضعياً) والمتصادمة مع بعضها فى المحاليل وإيجاد العلاقة بين ثوابت الإنتشار للأصناف الذائبة. ففى هذا القسم سوف نركز على الذبذبات لهذين الصنفين المتصادمين وكيف أنها تؤثر على سرعة التفاعلات.

نظرية التصادم :

نورد هنا الأفكار المتعلقة بنظرية التصادم للتفاعلات ثنائية الجزيئية فى الغازات. فسرعة التفاعل الغازى الذى ينحل فيه الجزئ A هى $-d[A]/dt$

حيث أن $[A]=NA/V=NA/LV$ ويمكن كتابة السرعة هكذا :

$$-d[A]/dt = -(1/LV) dN_A / dt$$

وسرعة تصادم A مع B لوحدة الحجم هى ZAB وعليه فإن معدل التغير

فى عدد جزيئات A لوحدة الحجم $(dNA/dt)/V$ وهى ZAB مضروبة فى الجزء من التصادمات الحادثة وذلك بطاقة حركية على طول خط التقارب و

زائدة بمقدار E_a (طاقة التنشيط للتفاعل) $z_{AB} (1/v) (dN_A/dt) = - \exp(-E_a/RT)$

وبالتالى نحصل على العلاقة التالية :

$$- d [A] / dt = - (dN_A / dt) / LV = (z_{AB}/L) \exp (-E_a/RT)$$

ويمكن حساب (ذبذبات) إهتزازات التصادم على ضوء نظرية الحركة

للغازات وذلك من العلاقة التالية :

$$z_{AB} = \sigma (8 KT/\pi\mu)^{1/2} (N_A/V) (N_B/V) = \sigma (8 KT/\pi\mu)^{1/2} L^2 [A][B]$$

حيث σ هى نصف قطر التصادم وقيمتها للأصناف المستديرة الصلبة

والتي أنصاف أقطارها على التوالى: R_A ، R_B ، هى $\pi (R_A + R_B)^2$ حيث أن μ

هى الكتلة المختزلة للأصناف المتصادمة وعليه نحصل على العلاقة التالية :

$$- d[A] / dt = \sigma L (8 kT/\pi \mu)^{1/2} [A] [B] \exp (- E_a/RT)$$

وحيث أن قانون السرعة للتفاعل ثنائى الرتبة يعطى بالمعادلة التالية:

$$- d[A] / dt = k_2 [A] [B]$$

ويعبر عن ثابت سرعة التفاعل k_2 فى ضوء نظرية التصادم وذلك بالمعادلة

التالية:

$$(28.1.1) k_2 = \sigma L (8 kT/\pi\mu)^{1/2} \exp (- E_a/RT) \dots\dots (53)$$

تعبير معامل السرعة يشبه كيفيا نظرية أرهينيوس التى توضح إرتباط

السرعة بدرجة الحرارة وهى فى الصورة التالية:

$$k_2 = A \exp (- E_a/RT) \dots\dots (54)$$

وهذا يؤكد أن نظرية التصادم تأخذ فى الإعتبار الخصائص الأساسية

لآلية التفاعل بمعنى أن الجزيئات لا بد أن تتصادم مع بعضها (المقطع قبل

الأسى) ولكنها تتفاعل فقط عندما تكون التصادمات عالية الطاقة (المقطع

الأسى).

على الرغم من أن التوافق الكيفى ليس كافياً فلا بد أن نوضح مدى

صحة النظرية كميأً. وتعتبر طاقة التنشيط خاصية معقدة للجزيئات، وعليه

فإنه من غير المتوقع الحصول على توافق جيد بين القيم العملية والحسابات من

الأساسيات الأولية. من جهة أخرى فإن المقطع قبل الأسى يكون واضحاً

ومحددأً بطريقة جيدة، وبعيدأً عن بعض الشكوك حول ما هو المقصود

بنصف قطر التصادم والمتوقف على كتل الأصناف المتصادمة وبالتالي يمكن حسابها بسهولة.

وأبسط طريقة لتحديد نصف قطر التصادم وذلك بنصف قطر التصادم للتصادمات البسيطة غير النشيطة ويمكن حساب ذلك من جداول أنصاف أقطار الجزيئات أو يمكن حسابها عملياً من قياسات الثغرات الموجودة فى قانون الغازات والجدول (1) يحتوى على مقارنة بين قيم A لبعض التفاعلات المحسوبة عملياً من علاقة أرهينيوس وذلك برسم العلاقة بين $\ln k_2$ ، مقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$. ويوجد توافق بين القيم القبل أسية النظرية وتلك المحسوبة عملياً لأحد التفاعلات فى الجدول، ولكن توجد هناك إختلافات كبيرة بين القيم النظرية والعملية لمعظم التفاعلات وهناك بعض القيم القبل أسية التى تكون صغيرة عن القيم المحسوبة بدرجة واضحة. وعليه فإن التصادم بطاقة كافية لا يعتبر المقياس الوحيد للتفاعل، وهناك عوامل أخرى مثل الإتجاه النسبى للأصناف المتصادمة والتى لا بد أن تؤخذ فى الإعتبار.

طاقات التثبيط، المعاملات القبل أسية للتفاعلات فى الأوساط الغازية

جدول (28.1)

التفاعل Reaction	$A/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		$E_a/\text{Kj mol}^{-1}$	$P = \sigma^* / \sigma$
	عمليا exp	نظرياً theoretical		
(1) $2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	9.4×10^9	5.9×10^{10}	120.0	0.16
(2) $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	2.0×10^9	4.0×10^{10}	111.0	5×10^{-2}
(3) $2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	6.3×10^7	2.5×10^{10}	0.0	2.5×10^{-3}
(4) $\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0.0	4.8
(5) $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1.24×10^6	7.3×10^{11}	1.80	1.7×10^{-6}

يتضح من الجدول السابق أن هناك قيم للمعامل القبل الأسى أكبر من تلك التى حسبت من النظرية التصادمية. ويتضح من ذلك أن التفاعل يحدث بسرعة أكبر من التصادم بين الجزيئات ولكى نتوصل إلى حسم هذه المداخلات فإننا نؤكد على أن قيم A المحسوبة تعتمد على القيم المختارة لنصف قطر التصادم.

وتعتمد القيم الواردة فى الجدول على أن قيم نصف قطر التصادم الغير نشيط. قد أخذت فى الإعتبار ويعتقد أن مسافة الإقتراب المطلوبة للتصادم

النشيط تختلف إختلافاً جوهرياً عن المسافة التى تؤدى إلى الإنقلاب عن إتجاه الحركة.

ويعتبار كلا العاملين: يمكن أخذ متطلبات الإتجاه والمسافة فى الإعتبار وذلك بإستبدال نصف قطر التصادم σ فى المعادلة (53) بنصف قطر التصادم النشيط σ^* . ويمكن أن يعبر عن نصف قطر التصادم للتفاعل بنصف قطر التصادم النشيط وذلك بإدخال المعامل P مثل $\sigma^* = P\sigma$ وبالتالي يعبر عن معامل السرعة بالمعادلة التالية:

$$k_2 = P \left\{ \sigma (8kT / \pi\mu)^{1/2} \right\} \{ \exp (-E_a/RT) \}$$

وتوضح هذه المعادلة ثلاثة مقاطع للثابت k_2 : يوضح المقطع الثانى خاصية الإنتقال التى تحكم إنتقال الصنف إلى جوار الصنف الثانى والمقطع الثالث وهو الأسى وهو قياس الطاقة التى تعطى للجزء من التصادمات والذى يمتلك طاقة كافية لسير التفاعل. المقطع الأول (P) تتضمن الخواص النوعية للتفاعل ومتطلبات المحاور الخاصة بالأصناف المتصادمة وتفاصيل الإقتراب الكبير بينهم لكى يحدث التفاعل.

المثال : إحسب المعامل P للتفاعل التالى :



عند 335°C علماً بأن قيمة المقطع قبل الأسى هى :

$$1.24 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

$$k_2 = P \left\{ \sigma (8kT / \pi\mu)^{1/2} \right\} \{ \exp (-E_a/RT) \}$$

طريقة الحل :

المعادلة (55) تحدد المعامل ما قبل الأسى النظرى بالقيمة التالية:

$$\sigma L P (8kT / \pi\mu)^{1/2}$$

بإستخدام $M_r(\text{C}_2\text{H}_4) = 28.05$ ، $M_r(\text{H}_2) = 2.016$ وحساب σ

بإستخدام متوسط القيم فى جدول (2) القطاعات العرضية للتصادم

σ (H ₂)	0.27 nm ²	H _e	0.21	H ₂	0.27	CO ₂	0.52
σ (C ₂ H ₄)	0.64 nm ²	N _e	0.24	N ₂	0.43	SO ₂	0.58
		A _r	0.36	O ₂	0.40	CH ₄	0.46
				Cl ₂	0.93	C ₂ H ₄	0.64
						C ₆ H ₆	0.88

الحل

$$\mu = \left\{ \frac{2.016 \times 28.05}{2.016 + 28.05} \right\} \times (1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 3.12 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$(8kT\pi\mu)^{\frac{1}{2}} = \left[8 \times (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (628\text{K}) / (\pi \times 3.12 \times 10^{-27} \text{ kg}) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2.661 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\sigma = 1/2 (0.27 \text{ nm}^2 + 0.64 \text{ nm}^2) = 0.46 \times 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$A = \sigma P L (8kT / \pi\mu)^{1/2}$$

$$= (0.46 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times p \times (6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (2.661 \times 10^3 \text{ m s}^{-1})$$

$$= (7.37 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) p = (7.37 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) p.$$

$$A_{\text{expt}} = 1.24 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وحيث أن

$$1.7 \times 10^{-6} \approx$$

p تصبح

التعليق: تتفق هذه القيمة مع القيم الواردة في الجدول (1) وكدليل

عشوائى فإنه كلما كانت الجزيئات المتصادمة أو أكثر تعقيداً كلما كانت قيمة p صغيرة.

تعتبر نظرية التصادم صحيحة إذا إستطعنا حساب المعامل p. وفى بعض

الأحيان يمكن حسابه. نأخذ على سبيل المثال التفاعل التالى (K + Br₂)

والذى تكون فيه قيمة p هى (4.8) وهذا يدل على كبر قيمة القطاع

العرضى للتفاعل ($\sigma^* = 4.8\sigma$).

ونستخدم فرضية أن التفاعل يسير بألية هاريون ويعتمد هذا الغرض على

نوع من التفاعل يصور ذرة البوتاسيوم K وهى تقترب من الجزيئ Br₂. وعندما

يقترَب الصنفان من بعضهما بدرجة كافية يقفز الإلكترون (الهاريون) ويعبر

إلى جزيئ البروم Br₂، وبدلاً من أن يكون هناك صنفان متعادلان يكون

هناك أيونان وبالتالي يكون هناك تجاذب كولومبى بين الأيونان وهذا الخط

على الهاريون - وتحت هذه الظروف يتحرك الأيونان مع بعضهما ويحدث

التفاعل. وينتج $KBr + Br$ ويمد الهاربون نصف القطر للأصناف المتصادمة وبذلك نكون أمام حساب سرعة التفاعل وذلك بإعتبار القيمة σ^* على أنها القيمة المتوسطة للتصادمات البسيطة بين كلاً من $(K + K)$ ، $(Br_2 + Br_2)$ ، ويتحدد هذا المفهوم الكيفي للقيمة $(P > 1)$ ولكن يمكنها الحصول على قيمتها الحقيقية. وتعتمد الطريقة على حساب المسافة بين ذرة البوتاسيوم K وجزئ البروم Br_2 واللذان يكونان مهياًن (من وجهة نظر الطاقة) بحيث يقفز الإلكترون من صنف إلى آخر. وتساهم الطاقة بثلاث كميات. أحدها طاقة التأين اللازمة لانتقال الإلكترون من ذرة البوتاسيوم ويرمز لها بالرمز $I(K)$. تتطلق طاقة نتيجة لتحويل الإلكترون إلى جزئ البروم Br_2 لتكوين أيون البروميدي Br_2^- ويكون مدى الإنخفاض فى الطاقة هو عبارة عن ميل الجزئ للإلكترون $E_A(Br_2)$. أما المساهمة الثالثة فترجع إلى التجاذب الكولومبى التداخلى بين الأيونان. وعندما تكون المسافة الفاصلة بينهما هى R فإن الطاقة الإلكتروستاتيكية هى $(-e^2/4\pi\epsilon_0R)$. ويعبر عن التغير الكلى فى الطاقة عندما يتحرك الإلكترون من أحد الأصناف إلى الآخر وذلك عندما يفصل بين الأصناف المتعادلة مسافة قدرها R تكون بالتقريب كما يلي:

$$\Delta E = I(K) - E_A(Br_2) - e^2/4\pi\epsilon_0R$$

تكون قيمة $I(K)$ أكبر من قيمة $E_A(Br_2)$ وتكون ΔE سالبة فقط عندما تقل قيمة R إلى أقل من القيمة الحرجة R^* بمعنى أن : $e^2/4\pi\epsilon_0R^* = I(K) - E_A(Br_2)$

وعندما تكون الأصناف عند هذه المسافة يقذف الهاربون عابراً وبالتحديد يمكن تعيين نصف القطر النشط بالعلاقة التالية:

$$\sigma^* = \pi R^{*2}$$

وهذه بالتالى تؤدى إلى المعنى الحقيقى لقيمة المعامل P كالتالى:

$$P = \sigma^* / \sigma = R^{*2} / d^2 \approx [e^2/4\pi\epsilon_0d[I(K) - E_A(Br_2)]]^2$$

حيث أن $d = R(K) + R(Br_2)$ وبما أن :

$$I(K) = 420 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$E_A(Br_2) < 300 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$d \approx 310 \text{ pm}$$

نصل إلى أن $p < 12$ وهى متفقة مع القيمة العملية وهى 4.8.

ويوضح هذا المثال أن المعامل P ليس كمية عديمة الفائدة وذلك لتقديمها في التكوين، لأنها في بعض الأحيان يمكن حسابها. هناك تفاعلات عديدة أكثر تعقيداً من اتحاد البوتاسيوم مع البروم $(K+Br_2)$. وأتينا لا نتوقع استخدام هذه الطريقة البسيطة لحساب قيمة P والمطلوب هو الوصول إلى نظرية أكثر قوة للمعامل P والتي لا تجعلنا نلجأ إلى تخيل قيمها.

التفاعلات في المحاليل : التحكم بالإنشار. حساب سرعات التفاعلات في المحلول يمكن تجزئتها إلى مشكلات سرعات التصادم والطاقة المتاحة. وهنا فإن حركة الجزيئات هي الإنشار وذلك بدلاً من الانتقال السريع الحر ولكن تبقى ظواهر طاقات التنشيط والمعطيات الستيرية. بعض طاقات التنشيط المقاسة في الجدول (3). وفي هذا القسم سوف نواصل التركيز على ذبذبات التصادم.

تختلف التصادمات في المحاليل في طبيعتها عن التصادمات في الغازات، تأخذ الجزيئات طريقها خلال المذيب وبالتالي تكون ذبذبات التصادم أقل بصورة واضحة عن تلك التي في الغازات.

ويوجد عامل آخر مهم حيث أن الجزيئات تتحرك ببطء في المنطقة التي يحدث فيها التفاعل، فإنها تتحرك فقط ويبطء خارجة عنها. وفي قول آخر تتحرك الأزواج المتصادمة داخل المنطقة الملازمة لها لفترة زمنية أكبر منها في حالة الغازات وبالتالي فإن فرصتها لحدوث التفاعل تكون أكثر احتمالاً. وبالتالي فإن طاقة التنشيط للتفاعل في المحاليل تكون أكثر تعقيداً عنه في حالة الغازات وذلك لأن الزوج المتصادم يكون محاطاً بالمذيب وتحسب طاقته من كل هذه المداخلات.

جدول (3) طاقات التنشيط والمعاملات القبل أسية للتفاعلات فى المحاليل

التفاعل	المذيب	$A/dm^3 mol^{-1} s^{-1}$	$E_a/KJmol^{-1}$
$C_6H_5NH_2 + C_6H_5COCH_2Br$	Benzene	9.1×10^3	34
Tert - BuCl solvolysis	Chloroform	1.4×10^4	45
	Water	7.1×10^{10}	100
	Methanol	3.2×10^{13}	107
	Ethanol	3.0×10^{13}	12
	Acetic acid	4.3×10^{13}	111
$CH_3I + C_2H_5 O^-$	Ethanol	2.42×10^{11}	81.6
$C_2H_5I + C_2H_5 O^-$	Ethanol	1.49×10^{11}	86.6
$CO_2 + OH^-$	Water	0.15×10^{11}	38
$C_2H_5Br + OH^-$	Ethanol	4.30×10^{11}	89.5
$CH_3I + S_2O_3^{2-}$	Water	2.19×10^{12}	78.7

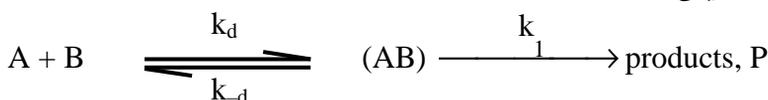
$$A = (kT/h) (RT/P^\ominus) \exp(\Delta S_m^\ddagger/R)$$

$$= (1.5291 \times 10^{14} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times \exp(\Delta S_m^\ddagger/R) \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

ويمكن تبسيط هذه الصورة المعقدة إلى عمليات صغيرة. ففى أول الأمر نتصور نظام كيناتيكي للعملية ككل آخذين فى الاعتبار خطوتى الهجرة متبوعة بالتفاعل. نفرض أن سرعة تكوين الزوج المتصادم يتناسب مع تركيز المكونات A ، B



يمكن تقدير قيمة k_d وذلك من معرفة ثوابت الانتشار للأصناف المتفاعلة. ففى العملية الأولى يمكن للزوج المتفاعل (المتصادم) أن ينحل بدون تفاعل ويعطى المتفاعلات ويمكن له أيضاً أن يتفاعل ليعطى النواتج، وتتضمن كلا العمليتين المذيب، وحيث أنه يتواجد بكمية كبيرة وثابتة، فإنه ليس من الضرورى أخذ تركيزه فى الاعتبار. ويكون النظام الكلى للتفاعل كما يلى :



ويمكن حساب التركيز الثابت للمترابك (AB) وذلك من معادلة السرعة التالية:

$$d [(AB)] / dt = k_d [A] [B] - k_{-d} [(AB)] - k_1 [(AB)] = 0$$

$$[(AB)] = [kd / (k_{-d} + k_1)] [A] [B] \quad \text{التي تعطى}$$

وعليه تكون السرعة الكلية هي :

$$d [P] / dt = k_1 [(AB)] = \left(\frac{k_1 k_d}{k_{-d} + k_1} \right) [A] [B]$$

ومن قانون السرعة الكلى يكون التفاعل ثنائى الرتبة فإن ثابت السرعة للتفاعل ثنائى الرتبة تصبح:

$$k_2 = k_1 k_d / (k_{-d} + k_1) \quad \dots\dots (53)$$

يمكن على ضوء هذه العلاقة أن نميز حدين هما :

إذا كان معدل انحلال الزوج المتصادم أبطأ من معدل تكوينه للنواتج

حيث أن $k_1 \ll k_{-d}$ وتختصر قيمة الثابت k_2 حينئذ إلى :

$$k_2 \approx k_1 k_d / k_1 = k_d$$

فى هذا الحد تعرف سرعة التفاعل بالسرعة التى تنتشر بها الأصناف فى الوسط. ويسمى لهذا السبب الحد المتحكم بالانتشار وتكون العملية محكومة بالانتشار، وتوجد إشارة تحدد نوعية التفاعل وأنه محكوماً بالانتشار وتصل قيمة معامل السرعة للتفاعل إلى $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ أو أكثر من ذلك، ولأن الأصناف التى لها غزل غير زوجى لها طاقة تنشيط صغيرة جداً. فإن إتحاد الذرات أو الشقوق الحرة هى عمليات محكومة بالانتشار.

ويظهر الحد الثانى عندما تكون قيمة طاقة التنشيط حقيقية فى خطوة التفاعل وعليه تكون $k_1 \ll k_{-d}$ وفى هذا الحد المحكوم بالتنشيط يعبر عن

$$k_2 = k_1 (k_d/k_{-d}) = k_1 K \quad \text{ثابت السرعة الكلى بالعلاقة التالية :}$$

حيث أن K هو ثابت الإتزان للأصناف A ، B ، (AB) سرعة التفاعل فى هذه الحالة تعتمد على تراكم الطاقة فى الزوج المتصادم وذلك نتيجة لتداخلها مع جزيئات المذيب. يمكن الوصول إلى سرعات التفاعلات المحكومة بالانتشار من حساب السرعة التى تنتشر بها الجزيئات معاً وأبسط طريقة هى اعتبار الجزيئ A كأنه جزيئ ساكن ينفخس فى المذيب المحتوى على جزيئات B . نفرض دائرة نصف قطرها r تحيط بالجزيئ الساكن A . ما هو الإنسياب الكلى لجزيئات B خلال سطحها (شكل 1) وحيث أن إنسياب المادة المعبر

عنه بالرمز J هي كمية المادة التي تمر خلال وحدة المساحات في وحدة الزمن يعبر عن الإنسياب الكلي خلال السطح الدائري مساحته بالعلاقة هي

$$\phi = 4\pi r^2 J$$

ومن قانون فكس الأول للانتشار يتناسب الإنسياب مع التدرج في التركيز $Ld[B] / dr$ وعليه فإن:

$$\phi = 4\pi r^2 L (D_B d[B] / dr) .$$

حيث أن D_B هو معامل الانتشار لحزيئات B . ويمكن إيجاد التركيز الكلي للجزئ B عند أي مسافة من A وذلك بتكامل المعادلة الأخيرة. نحتاج الآن إلى جزئيتين من المعلومات:

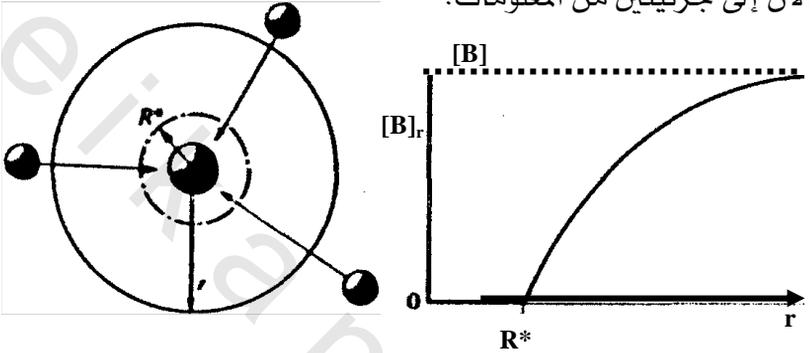


Fig. (1) تفاعل جانبي التركيز الحادث عند R^* تدفق خلال السطح الكروي

- (1) عندما $r \sim \infty$ فإن تركيز B يكون نفسه في باطن المحلول وهو $[B]$.
- (2) الإنسياب الكلي خلال الفلك هو نفسه بغض النظر عن مسافته من A وذلك لعدم وجود جزيئات تتكسر حتى تتلامس A مع B (شكل 28.1) وبالتالي فإن قيمة ϕ ثابتة ولا تعتمد على r وبذلك نحصل على العلاقة التالية :

$$\int_{[B]_r}^{[B]} d[B] = \int_{R^*}^{\infty} (\phi / 4\pi r^2 D_B L) dr = (\phi / 4\pi D_B L) \int_{R^*}^{\infty} (1/r^2) dr .$$

وعليه فإن

$$[B] - [B]_r = \phi / 4\pi r D_B L$$

ويتناسب متوسط التركيز عكسياً مع المسافة.

نفرض أنه عند المسافة الحرجة R^* تتلامس كلا من A ، B حيث يحدث تفاعل وتتحرك B وذلك عندما تساوى $r = R^*$ ، $[B]_{R^*} = 0$. ويمكن إدخال

ذلك فى المعادلة الأخيرة للحصول على تعبير لسرعة الإنسياب الكلى ناحية
الصف A

$$\rho = 4\pi R^*D_B L [B]$$

معدل أو سرعة التفاعل المحكوم بالانتشار هو سرعة إنسياب B ناحية
الجزئ A.

تركيز المتفاعل A هو $L[A]$ وعليه تكون سرعة التفاعل الكلى فى
العينة هى:

$$4\pi R^*D_B L^2 [A] [B]$$

من غير المعقول أن نفترض أن جزيئات (A) ساكنة بينما تكون جزيئات
B متحركة. ولكن هذه الحثيثية يمكن معالجتها وذلك بالتعويض عن
معامل الانتشار D_B بالقيمة $D = D_A + D_B$. وبالتالي فإن معامل السرعة للتفاعل
المحكوم بالانتشار يعبر عنه بالتالى:

$$k_2 = k_d = 4\pi R^*DL \quad \dots\dots (57)$$

يمكن أخذ التعبير الأخير فى الاعتبار وذلك بالإستفادة بعلاقة ستوكس
أينشتين بين معامل الانتشار واللزوجة للوسط.

$$D_A = kT / 6\pi \eta R_A \quad , \quad D_B = kT / 6\pi \eta R_B$$

حيث أن R_A ، R_B هى أنصاف الأقطار الهيدروديناميكية المؤثرة لكل
من A ، B.

وحيث أن هذه العلاقة هى علاقة كلاسيكية فإن هناك خطأ صغير
لا بد من تلافيه وذلك بإستخدام الحالة : $R_A \approx R_B \approx 1/2 R^*$
ويؤدى ذلك إلى العلاقة التالية :

$$k_2 \approx 8 LkT/3\eta = 8 RT / 3\eta \quad \dots\dots (58)$$

لقد حذف أنصاف الأقطار وعليه فإن قيمة k_2 لا تعتمد على الأنصاف
الداخلة فى التفاعل.

مثال : إحسب ثابت السرعة النوعى لتفاعل ثنائى الرتبة نتيجة لإتحاد
ذرات اليود فى الهكسان عند درجة حرارة الغرفة.

الطريقة : بإستخدام المعادلة (58) لزوجة المذيب هى:

$$0.326 \text{ cp } (3.26 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

عند 25°C

الحل

$$k_2 = (8/3) \times (8.314 \text{ J k}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ k}) / (3.26 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}) \\ = 2.0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ أو } 2.0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ s}^{-1} .$$

التعليق : k_2 التي حصلنا عليها من التجربة هي :

$$1.3 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

مما يدل على أن هناك توافق تام بين القيمتين.

هناك ملاحظتان يجب أخذهما في الاعتبار عندما نتعامل مع التفاعلات

المحكومة بالانتشار.

أولهما : درجة الحرارة وحيث أن لزوجة المذيب تحكمها العلاقة:

$$\eta \approx A \exp(-E_a/RT)$$

وهي تشبه إلى حد كبير علاقة أرهينيوس

$$k_2 \approx (8RT/3A) \exp(-E_a/RT)$$

وثانيهما : معظم التفاعلات المحكومة بالانتشار تحدث بين الأيونات. إذا

كانت الأيونات لها نفس الإشارة فإننا نتوقع أن سرعة التصادم تكون أقل من

المحسوبة في هذا القسم. ولكنها تكون أكبر من القيمة المحسوبة إذا

كانت الإشارات متضادة.

بأخذ تأثير الشحنة في الاعتبار يمكن إحلال المعادلة (57) بالمعادلة

التالية:

$$k_2 = 4\pi PR*DL \quad \dots\dots (59)$$

حيث أن المعامل p هو :

$$P = \left(\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_o R * KT} \right) \left(\frac{1}{\exp(z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon_r \epsilon_o R * KT) - 1} \right) \odot$$

ϵ_r هي النفاذية النسبية للمذيب هي :

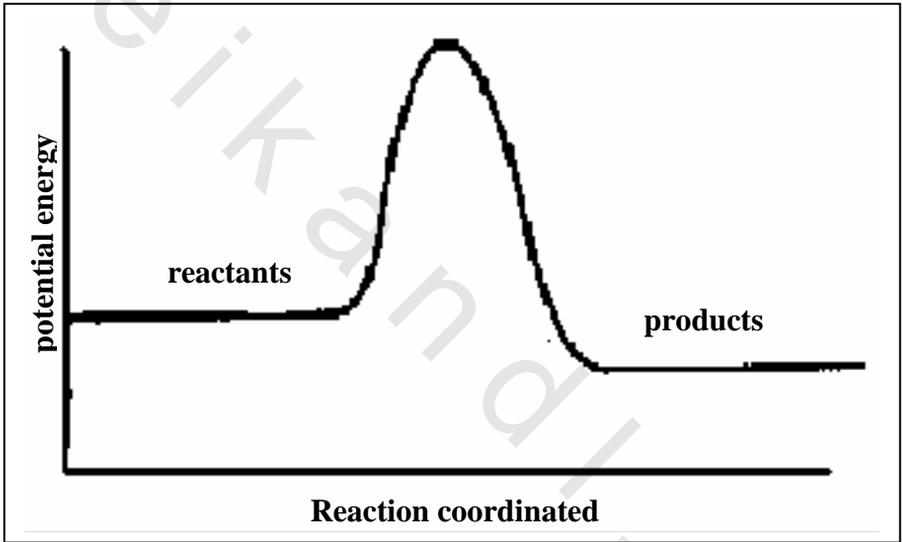
إما z_A ، z_B هي الشحنات على الأصناف المتفاعلة وهذا يؤكد أن سرعة

التفاعل تعتمد على النفاذية النسبية (ثابت العزل) للوسط.

⊙ لاحظ أن هذه العلاقة تستخدم لحساب المعامل P للتفاعل

نظرية المتراكب النشيط

ننتقل الآن إلى الأسئلة من الكلام عن الحركية الجزيئية إلى حساب ثابت السرعة لتفاعل ثنائى الجزيئية. ومن وجهة نظر أخرى تتميز هذه المبادرة بكونها تؤدي مباشرة إلى إدخال المعامل P فى تعبير معامل السرعة. وهذا يؤدي إلى عدم إمكانية القول بأن النظرية ليست كاملة أو حتى حقيقية بدرجة كبيرة. وهناك محاولات عديدة لتحديد الخصائص الأساسية التى تحكم قيمة k_2 وتعطى تقريراً عن اعتماد السرعة على الزمن والخصائص الديناميكية للعملية الأساسية.



رسم جانبي للتفاعل

المحور البينى يمثل إحداثى التفاعل والمحور الصادى يمثل طاقة الوضع للنظام

مسار التفاعل والحالة الإنتقالية :

الخصائص العامة لكيفية تغيير الطاقة للأصناف A ، B وذلك لتحويلهم أثناء التفاعل إلى النواتج C ، D كما هو واضح فى الرسم (28.2). فى بدء التفاعل يكون لكلاً من A ، B طاقة معينة كما هو مبين فى الرسم وفى أثناء سير التفاعل تقترب A من B إلى درجة التلامس ويتغير تركيبهم وتبدأ عملية تبادل أو انفصال الذرات وترتفع حينئذ الطاقة إلى أقصى حد ثم تهبط

بعد ذلك مع إنفصال النواتج وتكون الطاقة عندئذ عند قيمة معينة وهى خاصة بالنواتج والمحور الأفقى للرسم يمثل خط سير التفاعل ويسمى إحداثى التفاعل. الحد الأقصى للطاقة فى التفاعل هى عبارة عن القمة التى تفصل طاقة المتفاعلات عن طاقة النواتج وهنا يميل زوج المتفاعلات إلى (درجة من التقارب والتغيير فى التركيب) ويحدث تغير خفيف فى المحاور بحيث يتجه النظام إلى تكوين النواتج، وهذا التركيب الجديد يسمى الحالة الإنتقالية للتفاعل وإذا إنتقلت الحالة الإنتقالية ناحية النواتج فإن النواتج سوف تخترق التصادمات، ويبتعد عنها.

والمثال التالى يوضح فكرة مسار التفاعل والحالة الإنتقالية. فعندما تقترب ذرة الهيدروجين من جزئ الفلور، وللتبسيط تقترب ذرة الهيدروجين من الجزئ فى إتجاه الرابطة (F-F)، وعلى مسافات كبيرة فإن طاقة النظام تكون هى طاقة الذرة المتصلة بالجزئ. وعندما تصل الذرة إلى نقطة تبدأ فيها أوربتالات الذرة فى التداخل مع أوربتالات جزئ الفلور. تتحرك ذرة الهيدروجين مقتربة من جزئ الفلور (إذا حدث التصادم بطاقة كافية) تتمدد الرابطة بين (F-F) أكثر فأكثر وفى نفس الوقت تقوى الرابطة بين (F-H) وفى هذه الحالة نصل إلى نقطة يتكون فيها المتراكب النشط حيث أن له أقصى طاقة وضع ويتجه التفاعل للمرور من الحالة الإنتقالية وتتمدد الرابطة بين (F-F) بصورة كبيرة وتتكسر بعد ذلك.

فى التفاعل الحقيقى تقترب ذرات الهيدروجين من الفلور من جميع الزوايا ويعتبر التوصيف الحقيقى لإحداثى التفاعل من المشاكل الصعبة، ولذلك فإننا نعتبرها دليلاً على التغير فى التركيب الذى حدث فى الجزيئات المساهمة فى التفاعل إلى تكوين المتراكب النشط والتغيرات التى حدثت للمتفاعلات مروراً بالحالة الإنتقالية وحتى الوصول إلى النواتج، وعند الحالة الإنتقالية نكون قد تأكد لنا أن إحداثى التفاعل يشتمل على إمتداد فى الرابطة وأن أحد الخصائص الأساسية لنظرية المتراكب النشط هى وجود إهتزاز منفرد وخصوصى للمتراكب النشط مروراً بالحالة الإنتقالية وصولاً إلى النواتج.

تكوين وتحلل المتراكب النشيط :

توضح نظرية المتراكب النشيط (ACT) أن التفاعل بين صنفين يتم بتكوين المتراكب النشيط $(AB)^\ddagger$ والتي تعطى النواتج بسرعة قدرها k^\ddagger ويكون معدل إختفاء الصنف A أو معدل التفاعل هو المعدل أو السرعة التي ينتج فيها المتراكب النشيط للنواتج. ففى التفاعل الغازى يعطى قانون السرعة بالمعادلة التالية :

$$d[P] / dt = k^\ddagger [(AB)^\ddagger] \quad \dots\dots (60)$$

حيث أن $[(AB)^\ddagger]$ هو تركيز المتراكب النشيط. هناك مشكلتان أساسيتان أحدهما كيفية تقدير قيمة k^\ddagger والأخرى هى كيفية تحديد تركيز $[(AB)^\ddagger]$. وتتناسب المشكلة الثانية مع كمية المتفاعلات ويمكن تقديرها من العلاقة التالية :

$$[(AB)^\ddagger] = K^\ddagger [A] [B] \quad \dots\dots (61)$$

حيث أن k^\ddagger هو ثابت التناسب (وحداته هى التركيز¹). ومن المعادلة (60) تساوى السرعة القيمة التالية :

$$k^\ddagger K^\ddagger [A] [B] \quad \text{وعليه فإن ثابت السرعة لتفاعل بسيط ثنائى الجزيئية هو :}$$

$$k_2 = k^\ddagger K^\ddagger \quad \dots\dots (62)$$

يرتبط معامل السرعة k^\ddagger بخاصية من خواص المتراكب النشيط ويتضح ذلك من التفسير التالى :

مسار المتراكب الذى يؤدى إلى النواتج هو الوصول إلى تركيب حرج وهى الحالة الإنتقالية وإذا حدث هذا تتكون النواتج. وبمجرد تكوين المتراكب النشيط فإن التحرك على طول إحداثى التفاعل يكافئ تكسير بعض الروابط وبمرور المتراكب النشيط إلى الحالة الإنتقالية فإنها تتعرض لبعض أشكال الإهتزاز.

إذا كان تردد الإهتزاز الموضح للمتراكب هو ν فإن تردد الإنتقال خلال الحالة الإنتقالية يكون أيضاً ν ، وفى الواقع ليست كل الذبذبات تنقل

الجزئ إلى الحالة الإنتقالية وذلك لأن التركيب الحرج للجزئ يعتمد بدرجة معقدة على ترتيب الذرات فى المتراكب.

وفى بعض الأحيان يكون التركيب الكلى غير مناسب لتكوين النواتج والسبب الثانى هو أن الدورانات تلعب دوراً مهماً فى تكسير المتراكب النشط وبالتالي فإن الحالة الإنتقالية ربما تعتمد على الحالة الدورانية للمتراكب. ولكى نأخذ هذه العوامل فى الاعتبار نفترض أن المرور خلال الحالة الإنتقالية تتناسب مع التردد الإهتزازى ν على طول إحداثى التفاعل وتكتب هكذا على الصورة التالية :

$$k^\ddagger = K \nu$$

حيث K هى كلاً وهى معامل الإنتقال وفى أحوال كثيرة تساوى الوحدة. والخطوة الثانية هى حساب تركيز المتراكب النشط. وتتفق المبادرة مع الرأى القائل بأنه لا يوجد هناك معلومات عن طبيعة المتراكب وعلى وجه الخصوص لا توجد هناك معلومات عن تسكين مستويات الطاقة.

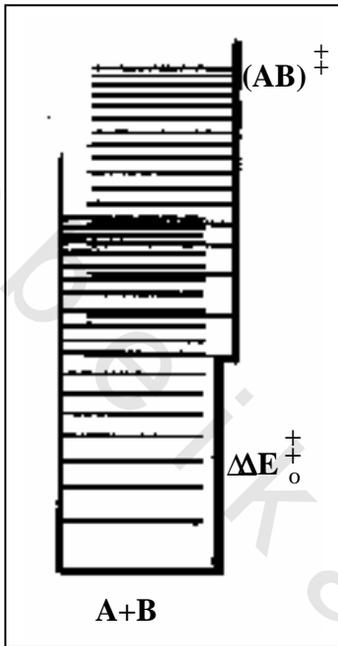
وحيث أنه لا يوجد وضع للطاقة خلال كل الأنظمة للمتراكب النشط فإننا نفترض أن كل توزيعات الطاقة متوافقة مع الطاقة الكلية ويعرف هذا بفرض تساوى الإحتمالات المستخدمة فى بناء الديناميكا الحرارية الإحصائية.

ويوضح الشكل (3) تفسيراً لهذه الظاهرة. نرى أن مستويات الطاقة للمتراكب النشط تعلو فوق مستويات الطاقة للمتفاعلات A ، B . نحن نريد معرفة عدد الجزيئات فى المستويات المقابلة للمتراكب (AB^{++}) نسبة إلى عدد المستويات المقابلة لكل من A ، B ، لا يوجد هناك مقياس مناسب لهذه الأنواع الخاصة من التوافق فى مستويات الطاقة. وهذه تشبه المشكلة التى سبق أن تناولناها فى الديناميكا الحرارية الإحصائية لحساب ثابت الإتزان. ويشبه الشكل (3) الشكل (4)، والإجابة على هذا يمكن الوصول التساؤل إليه من المناقشة المبينة على الشكل (4) ، وترتبط القيمة K^\ddagger بدوال التجزئة للأصناف الثلاث الداخلة فى التفاعل.

$$[J] = PJ / RT \quad \text{وفى المقام الأول نجد أن}$$

$$K^{\ddagger} = \frac{[(AB)^{\ddagger}]}{[A][B]} = RT \left\{ \frac{P^{\ddagger}}{P_A P_B} \right\}$$

$$= (RT/P^{\ominus}) \left\{ (P^{\ddagger}/P^{\ominus}) / (P_A/P^{\ominus})(P_B/P^{\ominus}) \right\} = (RT/P^{\ominus}) K_P^{\ddagger}$$



حيث أن K_P^{\ddagger} ليس لها وحدات وهى ثابت الإتزان بدلالة الضغوط. وهى نفسها ترتبط بالدوال المولارية الجزيئية بالعلاقة التالية:

$$K_P^{\ddagger} = \left\{ L \frac{q_m^{\ddagger \ominus}}{q_{A,m}^{\ominus} q_{B,m}^{\ominus}} \right\} \exp(-\Delta E_0^{\ddagger} / KT)$$

شكل (3)

مستويات الطاقة للمفاعلات والمتراكب النشيط

$$K_P = (q_{C,m}^{\ominus} q_{O,m}^{\ominus} q_{F,m}^{\ominus} / q_{A,m}^{\ominus} q_{B,m}^{\ominus} L) \exp(-\Delta E_0 / KT) \dots\dots (63)$$

شكل (4) حيث أنها نفسها المعادلة (63)، q_m^{\ddagger} هى الدالة الجزيئية المولارية للمتراكب النشيط، $q_{A,m}$ ، $q_{B,m}$ هى الدوال المولارية الجزيئية للجزيئات المتفاعلة، ΔE_0^{\ddagger} هى الفاصل بين طاقة المتراكب النشيط والمفاعلات شكل (3).

وللحصول على الخطوة الأخيرة فإننا نركز الإهتمام على الدالة الجزيئية للمتراكب النشيط ونعدم فكرة أن الإهتزاز يُميل المتراكب إلى الحالة الإنتقالية ومنها إلى النواتج. والدالة الجزيئية لهذا الطراز من الإهتزاز هى كالتالى:

$$\{1 - \exp(-hv / kT)\}^{-1}$$

حيث أن ν هى التردد (وهى نفس القيمة التى قيمت k^{\ddagger}). وهذا التردد يكون أقل كثيراً من الإهتزاز الجزيئى العادى وذلك لأن الحركة تقابل

هبوط المتراكب النشيط. وهذه هي حالة الأس في الدالة الجزئية والتي يمكن لها أن تتمدد ونختصر ذلك إلى القيمة kT/h . وتكتب العلاقة التالية :

$$q_m^\ddagger = (kT/h\nu) \bar{q}_m^\ddagger$$

حيث أن \bar{q}_m^\ddagger هي الدالة الجزئية لكل الأشكال للمتراكب النشيط. يمكن جمع أجزاء الحساب في العلاقة التالية :

$$k_2 = k^\ddagger K^\ddagger = k^\ddagger (RT/P^\ominus) k_p^\ddagger = K\nu(RT/P^\ominus) (kT/h\nu) \bar{K}_p^\ddagger$$

حيث أن :

$$\bar{K}_p^\ddagger = \{L\bar{q}_m^\ddagger / q_{A,m}^\ominus q_{B,m}^\ominus\} \exp(-\Delta E_o^\ddagger / kT)$$

وحيث أنه يمكن حذف التردد المجهول ν ونحصل بذلك على العلاقة التالية :

$$k_2 = K (kT/h) \bar{K} \quad \text{معادلة أيرنج}$$

حيث أن :

$$\bar{K} = (RT/P^\ominus) \bar{K}_p^\ddagger = (RT/P^\ominus) \{L\bar{q}_m^\ddagger / q_{A,m}^\ominus q_{B,m}^\ominus\} \exp(-\Delta E_o^\ddagger / kT)$$

من الأساسيات الأولية تعتبر المعادلتين الأخيرتين تعبيرات واضحة لحساب سرعة التفاعل البسيط ثنائي الجزيئية.

لإيجاد سرعة العمليات ثنائية الجزيئية نحتاج لمعرفة أمرين هامين وهما: تركيز المتراكبات النشيطة ، ومعدل إنتقالها إلى الحالة الإنتقالية وترتبط بالترددات الإهتزازية على طول المسار للتفاعل الحرج. أما الأول فيمكن الحصول عليه بالأخذ بالفرض المنفرد حيث أنه لا يوجد سبب واحد واضح لتوزيع الطاقة المناسبة لواحد من الأصناف ولأحد مستويات الطاقة. وفي بعض الطرق يمكن التعبير عن معامل السرعة بالأخذ في الاعتبار الفرض القائل بأن المتراكب النشيط يكون في حالة إتزان مع المتفاعلات على طول خط سير التفاعل وعليه يمكن الرجوع إلى المعادلة (63)

$$[(AB)^\ddagger] = K^\ddagger [A] [B] \quad \dots\dots (63)$$

حيث أنها تعرف K^\ddagger على أنه ثابت الإتزان مستخدماً فى ذلك تعبير الديناميكا الحرارية الإحصائية الحقيقى، وبالتالي العودة مباشرة إلى المعادلة (64) وذلك على الرغم من أن ميزة هذه الطريقة أنها مباشرة.

$$K_p^\ddagger = \{Lq_m^\ddagger / q_{A,m}^\ominus q_{B,m}^\ominus\} \exp(-\Delta E_0^\ddagger / kT) \dots\dots (64)$$

بإستخدام تقريب الأقل ضرراً والتي تماثل طريقة الإتزان وتدل على طبيعة التقريب المستخدم وتفتح الطريق بوضوح لتحسين الطراز، فعلى سبيل المثال يمكن للفرد أن يفكر فى تحسين الطراز المستخدم وذلك بتسكين المتراكب النشط لدرجة أنه يحتفظ بكثير من الإهتزازات الخاصة بتوزيع التسكين المتوافر فى التفاعلات.

كيفية إستخدام معادلة إيرنج Eyring equation: تعتمد إمكانية إستخدام معادلة إيرنج لحساب سرعة التفاعل على قدرة المعادلة على حساب الدوال الجزئية للأصناف الداخلة فى التفاعل. تحسب الدوال الجزئية للتفاعل إما بإستخدام المعلومات الطيفية حول مستويات الطاقة أو بالتغيرات التقريبية. وتكمن الصعوبة الحقيقية فى تقدير الدالة به الجزئية للمتراكب النشط. وهذه العملية ليست متاحة من القياسات الطيفية وتعتمد على الإفتراضات التى توضع حول تركيبها مشتملة فى ذلك على كل من الحجم والشكل.

وكمثال أولى لحساب سرعة التفاعل فإننا نأخذ فى الإعتبار الحالة البسيطة وذلك بفرض دقيقتين غير معلومة التراكيب A ، B تتصادمان مع بعضهما البعض لتعطى المتراكب النشط والذى يمكن أن يعامل على أنه جزئ ثنائى الذرة ويتحلل الجزئ بعد ذلك لكى يعطى نواتج من نوع ما. وحيث أن المتفاعلات هى ذرات مجهولة التركيب فإن المساهمات الوحيدة لدوالها الجزئية هى الوحدات الإنتقالية.

$$q_{A,m}^\ominus = q_{A,m}^{\dagger\ominus} = (2\pi m_A kT/h^2)^{3/2} V_m^\ominus = \tau_A V_m^\ominus = \tau_A (RT/P^\ominus)$$

وبنفس الطريقة يمكن التعبير عن q_B ولكن تستخدم m_B بدلاً من m_A ، المتراكب النشط AB هو جزئ ثنائى الذرة كتلته هى $m_{AB} = m_A + m_B$ وعزم القصور له هو I_{AB} . هناك طراز إهتزازى واحد يماثل إحداثى التفاعل

وبالتالى فلا تظهر q^{\ddagger} فى التعبير. وتكون الدالة الجزئية المولارية للمتراكب النشط هي :

$$q_m^{\ddagger \ominus} = \tau^{\ddagger} (2I_{AB} kT / \hbar^2) V_m^{\ominus}, \tau^{\ddagger} = (2 \pi m_{AB} kT / \hbar^2)^{3/2}$$

حيث يرتبط عزم القصور الذاتي I_{AB} بالكتلة المختزلة μ_{AB} وطول الرابطة للجزئ ثنائى الذرة بالعلاقة التالية :

$$I_{AB} = \mu_{AB} R_{AB}^2$$

وعليه يعبر عن معامل السرعة كالتالى :

$$k_2 = (RT/P^{\ominus}) \left\{ \frac{K (kT/h) L \tau^{\ddagger} V_m^{\ominus} (2I_{AB} kT / \hbar^2)}{\tau_A \tau_B V_m^{\ominus 2} P^{\ominus}} \right\} \exp(-\Delta E_o^{\ddagger} / kT)$$

$$= K (kT/h) (\tau^{\ddagger} / \tau_A \tau_B) (2 I_{AB} kT / \hbar^2) \exp(-\Delta E_o^{\ddagger} / kT)$$

$$= L (8kT / \pi \mu_{AB})^{1/2} \pi K R_{AB}^2 \exp(-\Delta E_o^{\ddagger} / kT)$$

والقيمة $(K \pi R_{AB}^2)$ تؤخذ على أنها σ^* حيث أنها هي القطاع العرضى النشط فيمكن الحصول على نفس التعبير الذى سبق أن حصلنا عليه من نظرية التصادم البسيطة.

مثال : احسب رتبة القيمة للمعامل P لتفاعل بين جزئيين غير خطيين.

الطريقة : تستخدم معادلة أيرنج مرتين أحدهما لجزئيين عديمى التركيب ومرة أخرى لجزئيين لهما تركيب داخلى (حيث يمكنهم الدوران والإهتزاز).

ونسبة النتيجةين هي عبارة عن P . ولحساب رتبة القيمة تفترض أن كل الدوال الجزئية الإنتقالية لها نفس القيمة وبالمثل كل الدوال الجزئية الدورانية والإهتزازية. الجزئ (N-atomic) تكون له 3 طرز إنتقالية وثلاث دورانية، $(3N-6)$ طرز إهتزازية.

الحل

فى حالة عدم وجود طرز داخلية للجزئيات المتصادمة نحصل على العلاقات التالية :

$$q_{A,m}^{\ominus} = \tau V_m^{\ominus}, \quad q_B^{\ominus} = \tau V_m^{\ominus}, \quad q_m^{\ddagger \ominus} = q_r^2 V_m^{\ominus}$$

$$\bar{K}_p^\ddagger = \{L \bar{q}_m^\ddagger / q_{A,m}^\ominus q_{B,m}^\ominus\} \exp(-\Delta E_o^\ddagger / kT) \quad \dots\dots (65)$$

$$\text{Eyring equation: } k_2 = K (KT/h) K \quad \dots\dots (66a)$$

من المعادلة (66) ، المعادلة (65)

وحيث أن

$$\bar{K} = (RT/P^\ominus) \bar{K}_p^\ddagger = (RT/P^\ominus) \{L \bar{q}_m^\ddagger / q_{A,m}^\ominus q_{B,m}^\ominus\} \exp(-\Delta E_o^\ddagger / kT) \quad \dots(66b)$$

$$RT / P^\ominus = V_m^\ominus \quad ،$$

$$k_2 \approx K (kT/h)_2 V_m^\ominus \{ L q_r^2 \tau V_m^\ominus / \tau^2 V_m^{\ominus 2} \} \exp(-\Delta E_o^\ddagger / kT)$$

$$\approx K (RT/h) (q_r^2 \tau) \exp(-\Delta E_o^\ddagger / kT)$$

عندما تكون كل الطراز الداخلية نشيطة فإننا نصل إلى العلاقة التالية :

$$q_{A,m}^\ominus = \tau q_r^3 q_v^{3N_A-6} V_m^\ominus \quad ، \quad q_{B,m}^\ominus = q_r^{3N_B-6} V_m^\ominus \quad ،$$

$$q_n^\ominus = \tau q_r^3 q_v^{3(N_A+N_B)-7} V_m^\ominus$$

لاحظ أن هناك طراز إهتزازى واحد إنتقص من طرز المتراكب النشيطة

وعليه فإننا نصل إلى العلاقة التالية :

$$k_2 \approx K (kT/h) V_m^\ominus \left\{ \frac{\tau q_r^3 q_v^{3(N_A+N_B)-7} V_m^\ominus}{\tau^2 q_r^6 q_v^{3(N_A+N_B)-12} V_m^\ominus} \right\} \exp(-E_o^* / KT)$$

$$\approx K (RT/h) (q_v^5 / (\tau q_r^3)) \exp(-E_o^* / kT)$$

بمقارنة للنتيجتان نحصل على العلاقة التالية :

$$P = K_2^* / K_2 \approx q_v^5 / q_r^5$$

وحيث أن :

$$q_v / q_r \approx 1/50$$

$$\therefore p \approx 1/50^5 = 3.2 \times 10^{-9}$$

تعليق: أثبتت الحسابات أن التفاعل بين جزيئات معقدة يكون أبطأ

كثيراً (سواء فى الغازات أو فى المحاليل) من التفاعلات بين جزيئات بسيطة حتى لو كانت طاقة التنشيط فى الحالتين واحدة.

فى المثال الذى يتضمن تصادماً بين ذرتين يتطلب الأمر تصوراً حول

تركيب المتراكب النشيطة وتتصاعد حدة الصعوبة فى ذلك كلما زاد عدد الذرات الداخلة فى التفاعل.

وهناك تطبيقات بسيطة يمكن إجراؤها فعلى سبيل المثال ندرس تأثير الديترة على سرعة كسر الرابطة C-H ويتضمن إحداثى التفاعل تمدد الرابطة C-H ويظهر الشكل الجانبي للتفاعل فى الرسم شكل (4). بإجراء عملية الديترة يكون التغير هو هبوط فى طاقة نقطة الصفر للرابطة وذلك لكبر كتلة الأيزوتوب ولأن الإهتزاز النسبى فى المتراكب يكون غير مترابط وبالتالي تكون طاقة نقطة الصفر قليلة جداً فى كل من أشكال البروتون والديوتيريوم وكإفتراض أولى نفترض أن الديوتيريوم أثر تأثيراً واضحاً على خط سير التفاعل (إحداثى التفاعل) وبالتالي تبقى الدوال الجزئية لكل الطرازات الداخلية ثابتة. تتغير الدوال الجزئية الإنتقالية بالديترة ولكن كتلة باقى الجزئ تكون كبيرة.

تتغير قيمة ΔE_0^\ddagger لأن الحالة الدنيا للمتفاعلات تكون منخفضة عندما تتم عملية الديترة وتبقى الحالة الدنيا للمتراكب النشط كما هى.

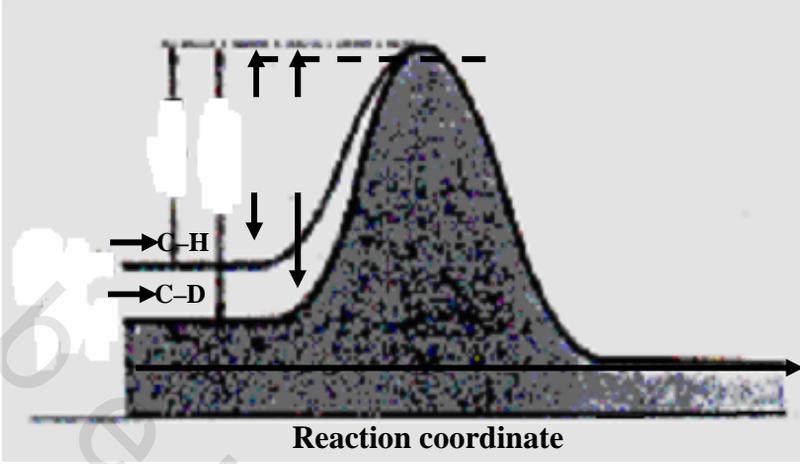
التغير ΔE_0^\ddagger يساوى التغير فى طاقة نقطة الصفر للرابطة C-H.

$$\begin{aligned}\Delta E_0^\ddagger (D) - \Delta E_0^\ddagger (H) &\approx \frac{1}{2} \hbar \{ \omega (C-H) - \omega (C-D) \} \\ &\approx \frac{1}{2} \hbar k_f^{1/2} \{ (1/\mu_{CH})^{1/2} - (1/\mu_{CD})^{1/2} \}\end{aligned}$$

∴ k_f هى ثابت القوة للرابطة، μ هى الكتلة المختزلة نصل إلى الخلاصة وهى أن نسبة معاملات السرعة للأصناف المديترة والأصناف الغير مديترة تكون كالتالى:

$$k_2(D)/k_2(H) \approx \exp \{ \frac{1}{2} (\hbar k_f^{1/2} / kT) [(1/\mu_{CD})^{1/2} - (1/\mu_{CH})^{1/2}] \} \dots (67)$$

نستنتج من ذلك أنه فى درجة الغرفة تم كسر الرابطة C-H بسرعة تصل إلى سبع مرات سرعة كسر الرابطة C-D. كل الظروف تكون متماثلة والسبب فى ذلك هو كما نرى كبر طاقة نقطة الصفر للرابطة C-H وبالتالي صغر طاقة التنشيط لها.



شكل (4)

التغيرات الحادثة في الشكل العام للتفاعل بعد إجراء عملية الديترة للرابطة التي يحدث لها كسر.

الظواهر الديناميكية الحرارية

في اشتقاق تعبير k_2 لوحظ أن نفس النتائج يمكن الحصول عليها وذلك بالأخذ في الاعتبار بأن المتراكب النشط يكون في حالة إتزان. ويمكن التأكد من هذا التوافق بإستخدام لغة الإتزان الديناميكي الحرارى، يمكن التعبير عن دالة جيبس للتشيط بالمعادلة التالية:

$$-RT \ln \bar{K}_p^\ddagger = \Delta G_m^\ddagger$$

وعليه يعبر عن معامل السرعة k_2 كالتالى :

$$k_2 = K (kT/P^\ominus) (RT/h) \bar{K}_p^\ddagger$$

ويعتبر هذه المعادلة كالتالى :

$$k_2 = K (kT/h) (RT/P^\ominus) \exp(-\Delta \bar{G}_m^\ddagger / RT) \dots\dots (68)$$

وحيث أن دالة جيبس ترتبط بالإنتالبي والأنتروبي بالعلاقة التالية :

$$G = H - TS$$

فإننا يمكننا إدخال أنتروبي التشيط ΔS^\ddagger ، إنتالبي التشيط ΔH^\ddagger

وذلك من خلال العلاقة:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad \dots\dots (69)$$

ويادخال هذا التعبير إلى المعامل k_2 فإن إندماج K فى الأنتروبي يؤدي إلى هذه العلاقة:

$$k_2 = (kT/h) (RT/P^\ominus) \exp (\Delta S_m^\ddagger / R) \exp (-\Delta H_m^\ddagger / RT).$$

ويشبه تماماً التعبير المشتق قانون السرعة لأرهينيوس وبالتالي يمكن تعيين المعامل A على أنه :

$$(kT/h) (RT/P^\ominus) \exp (\Delta S_m^\ddagger / R)$$

وهذه العلاقة تهمل الحثية بأن ΔH_m^\ddagger ليست هى E_a والعلاقة بينهما يمكن تأسيسها باستخدام التعريف العام لطاقة التنشيط المعادلة (70) والتي تعطى العلاقات التالية:

$$E_a \text{ def } RT^2 (\partial \ln k_2 / \partial T)_V \quad \dots\dots (70)$$

$$E_a = \Delta H_m^\ddagger + 2RT \quad \text{أو} \quad \Delta H_m^\ddagger = E_a - 2RT$$

وللتفاعل الغازى ثنائى الجزيئية نصل إلى العلاقة التالية :

$$(E_a = \Delta H_m^\ddagger + 2RT)$$

وللتفاعل فى المحاليل حيث أن $\Delta H \approx \Delta U$ وبالتالي :

$$k_2 = (kT/h) (RT/P^\ominus) \exp \{ -\Delta H_m^\ddagger / RT + \Delta S_m^\ddagger / R \}$$

$$= (kTe^2/h) (RT/P^\ominus) \exp (\Delta S_m^\ddagger / R) \exp (-E_a/RT)$$

وبالتالى تكون قيمة (A) كالتالى :

$$A = (kTe^2/h) (RT/P^\ominus) \exp (\Delta S_m^\ddagger / R).$$

$$\text{أو } \Delta S_m^\ddagger = R \ln \{ hA P^\ominus / L (eKT)^2 \} \quad \dots\dots (71)$$

ويتضح التطبيق العملى لهذا التعبير بالمثل التالى، ويمثل هذا التعبير علاقة بنظرية التصادم وذلك لأن A تتحدد بالتصادمات الحادثة فى الوسط الغازى وتقابل التصادمات النقص فى الأنتروبي (يتضمن ذلك تجميع الدقيقتان وبالتالي يحدث نقص فى عشوائية النظام). ومن ناحية أخرى تتحدد

التصادمات الحادثة بنسبة الإتجاهات وتكون بذلك مكافئة للنقص فى الأنتروبى.

وبالتالى يكون أنتروبى التنشيط أكثر سالبية وهذا يقابل قيمة ل p أقل من الوحدة. يقابل أنتروبى التنشيط كلاً من معدل التصادم z والمعامل الستيرى p لنظرية التصادم البسيطة.

$$(\partial \ln k_2 / \partial T) = (1/k_2) (\partial k_2 / \partial T), RT / P^\ominus = V_m^\ominus \quad ,$$

$$k_2 = K (kT/h) V_m^\ominus \bar{K}_p^\ddagger \quad \text{وذلك لنحصل على}$$

$$\begin{aligned} E_a &= RT^2 (\partial \ln k_2 / \partial T) V = (RT^2/k_2) \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (k(kT/h) V_m^\ominus \bar{K}_p^\ddagger) \right\}_V \\ &= (RT / \bar{K}_p^\ddagger) \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (T \bar{K}_p^\ddagger) \right\}_V = (RT / \bar{K}_p^\ddagger) \left\{ \bar{K}_p^\ddagger + T \left(\frac{\partial \bar{K}_p^\ddagger}{\partial T} \right)_V \right\} \\ &= RT + RT^2 (\partial \ln \bar{K}_p^\ddagger / \partial T)_V \end{aligned}$$

حيث أن

$$(\partial \ln k / \partial T)_V = \Delta U_m / RT^2$$

ومنها نصل إلى

$$E_a = RT + \Delta U_m^\ddagger$$

حيث أن ΔU_m^\ddagger هى طاقة التنشيط الداخلية ونحصل على العلاقة التالية للغاز المثالى :

$$\Delta H_m = \Delta U_m + \nu RT$$

وحيث أنه للمتراكب النشيط ($\nu = -1$) وذلك لأن الصنفان يتجمعان إلى واحد :

$$\Delta H_m^\ddagger = \Delta U_m^\ddagger - RT$$

وبالتالى نحصل على :

$$E_a = \Delta H_m^\ddagger + 2 RT$$

مثال: إحسب كلاً من إنثالپى، أنتروبى، دالة جيس للتنشيط وذلك

لتفاعل ثنائى الرتبة وهو هدرجة الإيثين عند درجة 355°C

الطريقة : من الجدول (1) طاقة التنشيط هي :

$$A = 1.24 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

وللخطوة المحددة لسرعة التفاعل ثنائى الجزيئية ترتبط طاقة التنشيط

بإنتالبي التنشيط بالعلاقة التالية :

$$E_a = \Delta H_m^\ddagger + 2 RT$$

نحصل على الأنتروبي من المعادلة (71) ودالة جيبس للتنشيط من المعادلة

(69).

الحل

$$\begin{aligned} \Delta H_m^\ddagger &= E_a - 2 RT \\ &= 180 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \times (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (628 \text{ k}) \\ &= 170 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

إدخال قيم الثوابت الأساسية فى التعبير ΔS_m^\ddagger نعطى تعبيراً يمكن

إستخدامه

$$\Delta S_m^\ddagger = R \ln$$

$$\left\{ \frac{(6.62 \times 8 \times 10^{-34} \text{ JS}) \times A \times (1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2})}{e^2 \times (6.62205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (1.38066 \times 10^{-27} \text{ Jk}^{-1})^2 \times T^2} \right\}$$

$$= R \ln \left\{ \frac{(7.9154 \times 10^{-11}) \times (A / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}))}{(T/K)^2} \right\}$$

وعليه فى هذه الحالة نحصل على العلاقة :

$$\begin{aligned} \Delta S_m^\ddagger &= R \ln \left\{ (7.9154 \times 10^{-11}) \times (1.24 \times 10^6) / (628 \text{ k})^2 \right\} \\ &= -183.9 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

وبالتالى فمن المعادلة (28.2.12) نحصل على دالة جيبس.

$$\begin{aligned} \Delta G_m^\ddagger &= (170 \text{ kJ mol}^{-1}) - (628 \text{ K}) \times (-183.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 285 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

التعليق: لاحظ قيمة أنتروبي التنشيط ذات القيمة السالبة الكبيرة قيمة

(A) التابعة لنظرية التصادم البسيطة. وهى تقابل قيمة أنتروبي التنشيط

الصغيرة وهى $(-73. \text{ J k}^{-1} \text{ mol}^{-1})$.

التفاعل فى المحاليل Reactions in solution

تطبيق نظرية المتراكب النشط للتفاعلات فى المحاليل تكون معقدة جداً بسبب تداخل المذيب فى المتراكب النشط، نحن لا نأمل فى الحصول على بعد جيد بحساب الدوال الجزئية للمتراكب النشط وهى محاطة بسياج من جزئيات المذيب. نحن نقبل هذه الصعوبة ولكن نتحاشى الوصول إلى وقف ميت بإستخدام الديناميكا الحرارية للتوصل إلى k_2 ، يعتمد قانون السرعة على تركيزات المتفاعلات A ، B ولكن ثابت الإتزان K^\ddagger يعتمد على فعالية الأصناف المتفاعلة. لذا نحصل على العلاقة التالية:

$$k_2 [A] [B] = K^\ddagger [(AB)^\ddagger]$$

وهى تلتحم مع :

$$\begin{aligned} K^\ddagger &= a (AB)^\ddagger / a_{(A)} a_{(B)} \\ &= \gamma (A)^\ddagger [(AB)^\ddagger] / \gamma_A [A] \gamma_B [B] \end{aligned}$$

حيث أن a هى الفعالية، γ هى معامل الفعالية وبذلك تعطى كالتالى:

$$k_2 = k_2^\ddagger K^\ddagger \{ \gamma_A \gamma_B / \gamma (AB)^\ddagger \} = \{ k_2^\circ \gamma_A \gamma_B / \gamma (AB)^\ddagger \}$$

نلاحظ أن k_2° هى معامل السرعة عندما تكون الفعالية الوحيدة، يمكن إحداث التطوير فى مرحلة أخرى وذلك بربط معاملات القوى الفعالية بالقوى الأيونية للمحلول بإستخدام قانون ديبيى هيكل المحدود.

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 (I/\text{mol kg}^{-1})^{1/2}$$

ومنها نحصل على المعادلة التالية :

$$\lg k_2 = \lg k_2^\circ - A \{ z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \} (I / (\text{mol kg}^{-1})^{1/2}$$

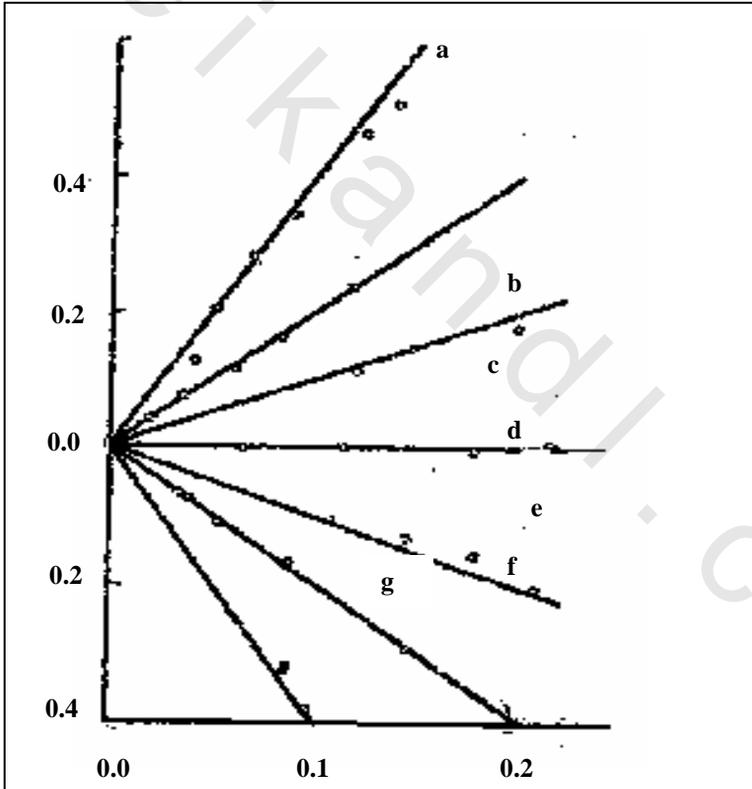
$$\lg k_2 = \lg k_2^\circ + 2A z_A z_B (I/\text{mol kg}^{-1})^{1/2}$$

يلاحظ أن شحنات المتفاعلات هى z_A ، z_B

وشحنة المتراكب النشط هى $(z_A + z_B)$

المعادلة الأخيرة تدل على أن معامل السرعة للتفاعل الأيونى فى المحاليل يعتمد على القوى الأيونية وهذا معناه التأثير الملحى الحركى، إذا كانت الأيونات لها نفس الإشارة معناه الزيادة فى القوى الأيونية (وذلك بإضافة أيونات خاملة) وذلك يؤدي إلى زيادة معامل السرعة. وهذا يفهم على أنه

يتكون متراسب نشيط أحادى على الشحنة من أيونين متشابهين فى الشحنة وهذه العملية تكون نتيجة لوجود محلول ذو قوى أيونية عالية وذلك للتداخل المناسب بين الأيون الجديد مع الجو الأيونى المكثف، وعلى العكس إذا كانت الأيونات مختلفة الشحنة فإن التفاعل يكون بطيئاً فى المحلول ذو القوى الأيونية العالية وذلك لأن إلغاء الشحنات بتكوين المتراسب يكون غير مناسباً بسبب فقد التداخل مع الجو الأيونى الموجود. ويمكن اختبار التأثير الملحى الكيناتيكي بإختبار أيونات مختلفة الشحنة وبرسم العلاقة بين $\lg k_2$ والجذر التربيعى للقوى الأيونية.



شكل (5)

إختبار تجريبي للتأثير الملحى الكيناتيكي

المعامل A (للماء عند درجة حرارة الغرفة قيمته هي 0.509) وبالتالي فالقيمة في الرسم يمكن مقارنتها بالقيمة النظرية وهي (1.018 Z_{AZ_B}) والشكل (5) يشير إلى التوافق الجيد بين النظرية والتجربة. وفى استخدام آخر للنظرية يمكن تقدير طبيعة المتراكب النشط في التفاعل، وذلك لإعتماد ثابت السرعة k_2 على القوى الأيونية ويمكن إيجاد شحنة الصنف الداخلى فى التفاعل ويوضح ذلك المثال التالى:

مثال: فى التميؤ القلوى للمتراكب $[\text{CO}(\text{NH}_3)_5\text{Mr}]^{2+}$ معامل السرعة والمرتبط بالقوى الأيونية للمحلول موضح فى الجدول التالى. ماذا يمكن أن يقال عن طبيعة المتراكب النشط فى مرحلة تقدير السرعة.

$I/\text{mol kg}^{-1}$	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
k_2/k_2^0	0.718	0.631	0.562	0.515	0.475	0.447

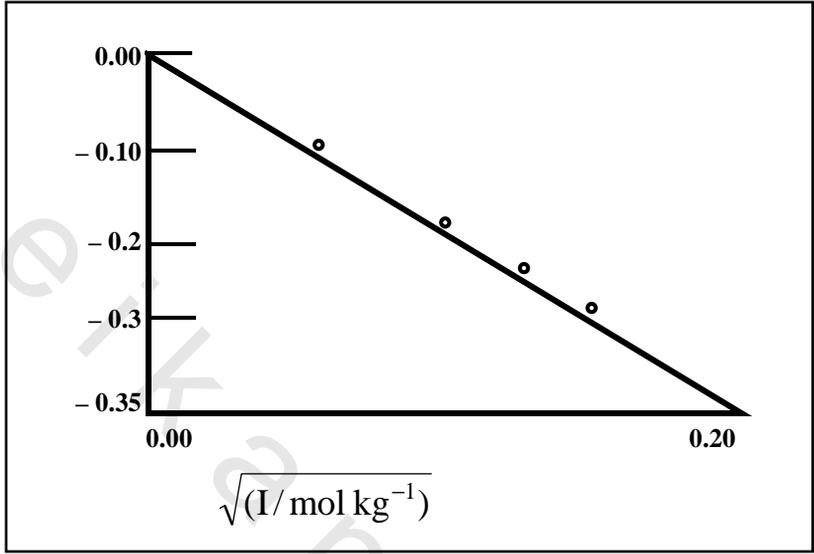
الطريقة: نرسم العلاقة بين $\lg(k_2/k_2^0)$ ، \sqrt{I} التدرج فى الخط يساوى $1.0 Z_{AZ_B}$ وشحنة أيون الهيدروكسيد ($Z_A=-1$) وشحنة أيون المتراكب هي Z_B وهى تساوى ($Z_B=+2$) .

فإذا حصلنا على خط ميله (-2.04) فإن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تتضمن تكوين متراكب نشيط من الأيونين المتفاعلين.

الإجابة: من الجدول التالى :

$I/\text{mol kg}^{-1}$	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
$\sqrt{(I/\text{mol kg}^{-1})}$	0.071	0.100	0.122	0.141	0.158	0.173
$\lg k_2/k_2^0$	-0.14	-0.20	-0.25	-0.29	-0.32	-0.35

من الرسم فى الشكل (6) ميل الخط المستقيم (بتطبيق طريقة المربعات القليلة) هو -2.1 مشيراً إلى إمكان تداخل الأيونين لتكوين المتراكم ويكون المعامل هو 0.9988 .



شكل (6)

إرتباط القوى الأيونية بمعامل سرعة التميؤ

يوجد عامل آخر يؤثر على سرعة التفاعل وهى النفاذية النسبية (معامل الإنكسار) للوسط.

مسائل

(1) إحصاء ترددات التصادم Z ، z فى لغازات لكل من (أ) الأمونيا (ب) أول أكسيد الكربون $R \approx 180 \text{ pm}$ عند 25°C ، ضغط 1 جو . ماهى النسبة المئوية للزيادة عندما ترتفع درجة الحرارة 10 k عند حجم ثابت.

(2) توزيع بولتزمان يعطى عدد الجزيئات فى مدى الطاقة dE عند طاقة قدرها E يتناسب مع $\exp(-E/kT) dE$. ما هو ثابت النسبة على فرض تجانس اللزوجة للحالات المدروسة. ما هو الجزء من الجزيئات التى طاقتها E_a .

(3) تعتمد نظرية التصادم على معرفة كسر التصادم بين الجزيئات عندها تمتلك الجزيئات مدخل الطاقة E_a ما هو كسر الجزيئات عند (a) $E_a = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، (b) عند درجات حرارة 200 k ، 300 k ، 500 k ، 1000 k .

(4) فى تفاعل الديترة لشقوق الميثيل عند 25°C وجد أن المقطع القبل الأسمى من التجربة هو $2.4 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ما هو (a) المقطع العرضى النشط (المتفاعل)، (b) العامل P للتفاعل على أساس أن طول الرابطة C-H هى 154 pm .

(5) يتفاعل ثانى أكسيد النيتروجين تفاعلاً ثنائى الجزيئية فى الوسط الغازى ليعطى $2\text{NO} + \text{O}_2$. العلاقة بين درجة الحرارة ومعامل السرعة ثنائى الرتبة لقانون السرعة $d[\text{product}]/dt = k_2[\text{NO}_2]^2$ بدون فى الجدول التالى. إحصاء المعامل P والقضاع العرضى المتفاعل للتفاعل.

T/k	600	700	800	1000
$k_2/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4.6×10^2	9.7×10^3	1.3×10^5	3.1×10^6

علماً بأن $\sigma \approx 0.6 \text{ nm}^2$.

(6) قطر شق الميثيل يساوى 380 pm . ما هو أقصى معامل سرعة فى التعبير $k[\text{C}_2\text{H}_6]/dt = k_2[\text{CH}_3]^2$ وذلك للإتحاد بين الشقوق الثنائى الرتبة عند درجة الغرفة.

(7) إحسب قدر معامل السرعة المحكوم بالانتشار للأصناف فى (a) الماء، (b) n-pentane، (c) n-decylbenzene. اللزوجة هى:

(a)	(b)	(c)
$1.00 \times 10^{-3} \text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$	$0.22 \times 10^{-3} \text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$	$3.36 \times 10^{-3} \text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$
1.00 cp.	0.22 cp.	3.36 cp.

(8) من النتائج الهامة المشتقة فى هذا الباب معادلة أيرنج ومن المهم معرفة الطريقة المستخدمة فى تطبيق هذه المعادلة. وكخطوة أولى عين المعامل kT/h عند (a) 0oC، (b) 25oC، (c) 1000oC.

(9) كخطوة ثانية إحسب رتب قيم الدوال الجزئية الداخلة فى تعبير السرعة. إحسب رتبة قيمة كل من: τ ، qrot، qvib، qelec للجزئيات المثالية.

(10) ما هو أنتروپى التشييط للتصادم بين دقيقتين أساسيتين مجهولى التركيب عند 25oC.

(11) المعامل القبل أسى للتفكك الغازى لغاز الأوزون عند ضغط منخفض هو $4.6 \times 10^{12} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ وطاقة التشييط للتفاعل هى 10.0kJmol^{-1} .

إحسب (a) أنتروپى التشييط للتفاعل (b) معامل السرعة عند 25°C (c) دالة جيس للتشييط.

(12) ما هى العلاقة بين ΔH_m^\ddagger ، E_a . إثبت أنه للمتفاعل الثنائى الجزيئية فإن العلاقة $E_a = \Delta H_m^\ddagger + 2RT$ تكون صحيحة.

(13) قيست سرعات التحلل الحرارى لصنف من cis، tran ألكانات الأزو وذلك فى مدى من درجات الحرارة. تحللت فى الإيثانول سبب ألكان آلازو الغير مستقر وذلك بسرعة أمكن متابعتها من النيتروجين المنطلق وأعطيت النتائج التالية:

t/°C	-24.82	-20.73	-17.02	-13.00	-8.95
$10^4 \times k_1/\text{s}^{-1}$	1.22	2.31	4.39	8.50	14.3

(14) إذا كان المتراكب النشييط المتكون من أيونان شحنتها هى z'e، z''e وأن مسافة بينهما قدرها R^\ddagger فى المتراكب النشييط. وعليه سوف يحتوى

دالة جيبس للتشيط على مقطع يتناسب مع $\epsilon_r z'z''/R \ddagger$ حيث أن ϵ_r هي النفاذية النسبية للمذيب. إشتق العلاقة التالية:

$$\ln k_2 = \ln k_0 - z'z''B/\epsilon_r$$

$$B = e^2/4 \pi \epsilon_0 R \ddagger KT$$

وذلك لإعتماد معامل السرعة للتفاعل على ϵ_r

(15) يمكن إختبار النموذج المقترح على أساس النتائج التالية. يضمحل لون أزرق البروموفينول عند إضافة OH^- إليها وسرعة التفاعل تحكمها الخطوة التالية:

$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{BOH}_3^-$. التفاعل بين أيون الأزوثائى كربونات (A_2^-) ، H^+ له خطوة محددة للتفاعل ترمز لها بالعلامة $\text{A}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AH}$. كلا التفاعلين أجريا فى مذيبات لها نفاذية نسبيته مختلفة. والنتائج الحاصل عليها هي:

Bromophenol blue reaction:

ϵ_r	60	65	70	75	79
$\lg k_2$	-0.987	0.201	0.751	1.172	1.401

Azodicarbonate in reaction:

ϵ_r	27	35	45	55	65	79
$\lg k_2$	12.95	12.22	11.58	11.14	10.73	10.34

هل هذه النتائج تتفق مع النماذج المقترحة ؟
 (16) فى تجربة على تفاعل ثنائى الجزيئية فى المحلول المائى ثابت السرعة للتفاعل ثنائى الرتبة قيس عند 25°C وذلك عند مختلف القوى الأيونية والنتائج المعطاة مدونة فى الجدول التالى. وجد أن هناك أيون مشحون بشحنة أحادية فى الخطوة المحددة للسرعة ما هو نوع الشحنة التى على الأيون الآخر.

$I/\text{mol kg}^{-1}$	0.0025	0.0037	0.0045	0.0065	0.0085
$k_2/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	1.05	1.12	1.16	1.18	1.26

(17) القطاعات العرضية الكلية للتفاعلات بين ذرات الألقلاء وجزئيات الهالوجينات معطاة فى الجدول التالى. طابق هذه النتائج على أساس آلية الهاريون .

σ^*/nm^2	Cl_2	Br_2	I_2
Na	1.24	1.16	0.97
K	1.54	1.51	1.27
Rb	1.90	1.97	1.67
Cs	1.96	2.04	1.95

المبول الإلكترونية التقريبية هى:

1.3 eV (Cl_2) , 1.2 eV(Br_2), 1.7 eV(I_2)

طاقة التآين هى:

5.1 eV(Na), 4.3 eV(K), 4.2 eV (Rb), 3.9 eV (Cs).

ب - مسطحات طاقة الوضع

نظرية الكرات الصلبة للكيمياء الحركية لم تعطى قيم دقيقة لثوابت السرعة. والطريقة الصحيحة لابد أن تتضمن القوى البين جزيئية الصحيحة بين الجزيئات المتفاعلة وكذا لابد أن نأخذ فى الإعتبار التركيب الداخلى للجزيئات بما فى ذلك إهتزازاتهم ودورانهم.

ففى التفاعلات الكيميائية نجد أن روابط تتكون وأخرى تتكسر لذا لابد من الأخذ فى الإعتبار القوى التى تؤثر على الذرات فى الجزيئات. وفى خلال تصادم الجزيئات فإن القوى التى تؤثر على الذرات فى الجزيئات وفى خلال تصادم الجزيئات فإن القوى التى تعمل على الذرات تعتمد فى ذلك على القوى البين جزيئية (والتي تحدد الحركات الإهتزازية فى الجزئ) وعلى القوى البين جزيئية. وعليه نحن لا نستطيع التعامل مع الجزيئات المتصادمة كلاً على حدة ولكن لابد أن نأخذ فى الإعتبار الجزيئين المتصادمين وذلك للحصول على منظومة مستقلة لميكانيكا الكم والتي سوف تسمى فيما بعد الجزئ السوبر. والجزئ السوبر لا يمكن إعتبار أنه مستمر بصورة دائمة أو أنه مستقر ولكن هذا الجزئ يتواجد فقط أثناء عملية التصادم.

والقوى التى تؤثر على الذرات فى الجزئ السوبر تتحدد بطاقة الوضع (V) للجزئ السوبر والتي يعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$F_{x, a(a)} = - \partial_v / \partial x_a$$

حيث أن $F_{x,a}$ هى القوى التى تؤثر على الذرة فى إتجاه المحور X ، V هى طاقة الوضع لحركة الذرة فى الجزئ السوبر.

(ويمكن أن يستبدل المقطع حركة الذرة بحركة النواة حيث أن الإلكترونات تتبع حركة النواة بطريقة متكاملة).

وتتحدد طاقة الوضع (V) للجزئ السوبر بنفس الطريقة التى تتحدد بها طاقة الوضع لحركة النواة الإهتزازية فى الجزئ العادى.

ويستخدم تقريب بورن - أو بنهيمر يمكن أن تحل معادلة شرودنجر الإلكترونية $\hat{H}_e \psi_e = \epsilon_e \psi_e$.

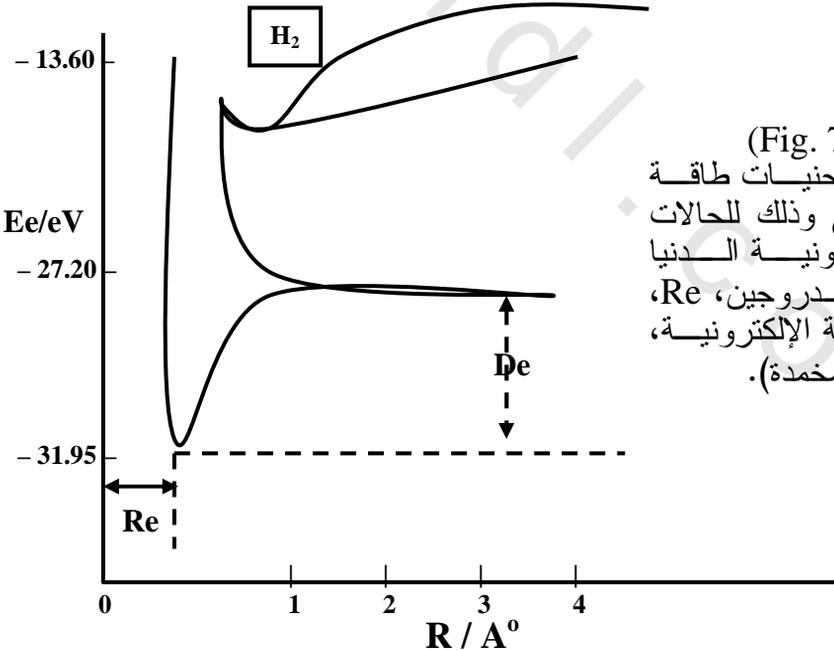
وذلك لتركيب نووى ثابت تساوى الطاقة ϵ_e تساوى (V) عند تركيب

نووى معين. بتغيير التركيب النووى فإن V تعتبر دالة لإحداثيات النواة.

وإذا إشتمل الجزئ السوبر على N من الذرات يكون هناك $3N$ من

إحداثيات النواة وكما هو الحال فى الجزئ العادى تكون هناك ثلاثة

إحداثيات إنتقالية وثلاثة إحداثيات إهتزازية علماً بأن V تبقى بدون تغيير يذكر (حيث تتحرك المسافات البين نووية بدون تغيير) وبذلك تكون V دالة للمتغيرات (6-3 \mathcal{N}). فإذا كانت V دالة للمتغيرين x ، y يمكن رسم V فى فراغ ثلاثى الأبعاد وهذا الرسم يسمى (مسطح طاقة الوضع) والذى تعلق مسافته على مستوى xy (عندما تساوى النقط $x=a$ ، $y=b$) تساوى طاقة الوضع $V(a, b)$ وحيث أن V دالة لأكثر من متغيرين فإنه يصعب تنفيذ هذا الرسم. الدالة V تسمى مسطح طاقة الوضع بغض النظر عن عدد المتغيرات التى تعتمد عليها. فلنأخذ فى الاعتبار بعض الأمثلة. ويعتبر أبسط تصادم ثنائى الجزيئية بين ذرتين. وبذلك فإن V تكون دالة لمتغير واحد فقط. وهو المسافة بين الذرتين R . (الجزيئ السوبر تساوى \mathcal{N} فيه 2. ويكون خطى. ويوجد فقط إحداثيان إهتزازيان وتكون $1=3-2-3$). وتعتبر الدالة $V(R)$ هى منحنى طاقة الوضع المألوف وذلك لجزيئ ثنائى الذرة يتكون من ذرتين. فعلى سبيل المثال لذرتى هيدروجين H متصادمتان فإن الجزيئ السوبر فى هذه الحالة هو H_2 . وتعطى $V(R)$ له بالمنحنى السفلى الثانى فى الشكل (20.2) إذا كان غزل الإلكترونات متوازى. وبالمنحنى السفلى إذا كان الغزل غير متوازى .



(Fig. 7)
منحنيات طاقة
الوضع وذلك للحالات
الإلكترونية الدنيا
للهدروجين، Re ،
للحالة الإلكترونية،
 De المخمدة).

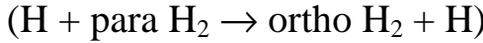
حيث أن هناك ثلاث دوال غزل لإثتان من الإلكترونات والتي لها رقم كم مغزلي ($s=1$) وواحد دالة غزل حيث أن ($s=0$) وسوف يتناظر ذرتي الهيدروجين مع بعضهما البعض وذلك فى 75% من التصادمات الحادثة. ورغم أن الغزل متعاكس فإنه لا يتكون جزئ مستقر حيث يتطلب الأمر وجود جسم ثالث حتى يتسنى له نقل بعضاً من طاقة الرابطة إلى الخارج لمنع تحلل الجزئ.

لذرتي هيليوم متصادمتان يحدث تناظر بينهما (ما عدا قوى التجاذب الضعيف لقوى فان درفال عندما تكون R كبيرة نسبياً). التقريب العشوائى لقيمة $V(R)$ هى ما تسمى وضع لينارد جونز.

تعتبر الذرتان المتصادمتان حالة خاصة جداً. نعتبر الخواص العامة للقيمة V عندما يتصادم جزيئان عديدى الذرات مستقران وذو مدار مفضل. عندما تكون هناك مسافة كبيرة بينهما، فإن قوى فان درفال الضعيفة تتسبب فى تقليل قيمة V وذلك كلما إقترب الجزيئان من بعضهما وعندما يقتربان من بعضهما بدرجة كبيرة لدرجة أن يتداخل كثافات الاحتمال للإلكترونات بصورة حقيقية فإن قاعدة باولى لقوى التناظر تبدأ عملها مسببة زيادة حقيقية فى قيمة V . إذا كانت الجزيئات المتصادمة ليست فى الإتجاه الصحيح للتفاعل أو إذا كانت هذه الجزيئات لا تمتلك طاقة حركة كافية للتغلب على قوى التناظر بينهما، فإن قوى التناظر ذات المدى القصير بينهم تتسبب فى بعدهم عن بعضهم بدون تفاعل. وإذا كانت جزيئات B ، C فى الإتجاه الصحيح ولديها طاقة حركة كافية نسبياً للإقتراب من بعضهما البعض تتكون رابطة كيميائية بينهما مصحوبة بكسر تلقائى لرابطة أو أكثر فى الجزيئات الأصلية وبالتالي نحصل على النواتج D ، E وتتسبب قاعدة باولى للتناظر بين كل من D ، E فى أن يتحرك كل جزئ بعيداً عن الآخر وتتناقص طاقة الوضع V نتيجة لذلك. وخلال مسيرة التفاعل الأولى تتناقص طاقة وضع الجزئ السوبر أولاً ثم ترتفع إلى الحد الأقصى ثم تتناقص مرة أخرى. يمكن حساب التداخل بين الجزيئات للأصناف غير المتفاعلة (بدون الأخذ فى الإعتبار التركيبات الداخلية لتلك الأصناف). بينما حساب V فى

تفاعل كيميائى يتطلب حسابات دقيقة فى ميكانيكا الكم على الجزئ السوبر.

وقد درست مسطحات طاقة الوضع للتفاعل $(H + H_2 \rightarrow H_2 + H)$ ويمكن دراسة المثال عملياً باستخدام الإيزوتوبات $(D + H_2 \rightarrow DH + H)$ أو ما يسمى بأورثو وبارا هيدروجين (H_2) .



فى أورثو هيدروجين H_2 فإن النواة (أى البروتون) يكون غزله متشابهاً، أما فى بارا هيدروجين فيكون الغزل متعاكس.

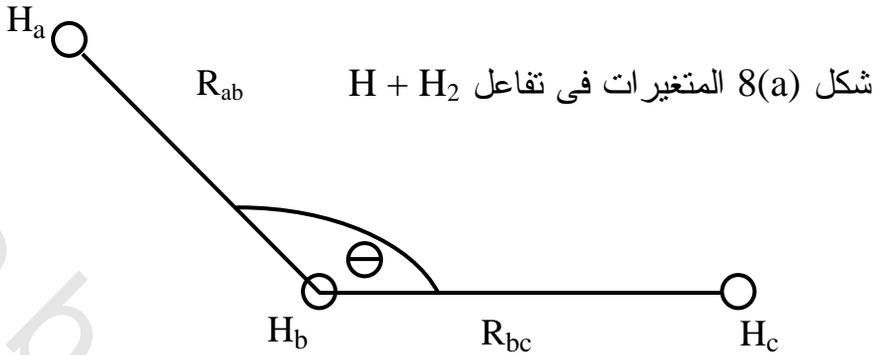
ويأخذ الجزئ السوبر التركيب H_3 . وقد أمكن حساب ميكانيكا الكم لأول مرة وذلك لطاقة الوضع لجزئ السوبر H_3 عن طريق إيرينج وبولانى فى عام 1931 ولكن لم نحصل على نتائج دقيقة حتى عام 1960. وقد أجرى الحساب الدقيق (ab initio) لمسطح الوضع للجزئ السوبر H_3 (مشمتملة على أشكال هندسية غير خطية) وذلك عن طريق ليو وسيجبان (Liu, Siegbahn).

يوجد خطأ فى مسطح ليو - سيجبان بأقل من $(3/4 \text{ kcal } 0.03\text{eV})$ عند كل نقطة. دوال الموجه لهارترى وفوك لم تعطى قيم صحيحة للتغيرات فى الطاقة المصاحبة لتكسير الروابط لذا فإن الحساب الدقيق لمسطحات طاقة الوضع فى التفاعلات الكيميائية تتطلب طريقة مثل التداخل فى التركيب (CI) والتي تأتى بعد طريقة هارترى فوك.

وقد عمل كلاً من ليو وسيجبان حسابات (CI) على شكل 267 شكل هندسى للجزئ السوبر H_3 .

وعندما تم حساب V عند نقط عديدة أمكن إثبات دالة جبرية لقيم V المحسوبة. وهذا يسمح بتقدير V ومشتقاتها الجزئية فى كل مكان على السطح.

V للجزئ H_3 تكون دالة لمتغيرات قدرها $9-6=3$ وهذه المتغيرات الثلاثة يمكن إعتبار أنها هى المسافات البين ذرية R_{ab} ، R_{bc} ، والزاوية θ شكل (8a).



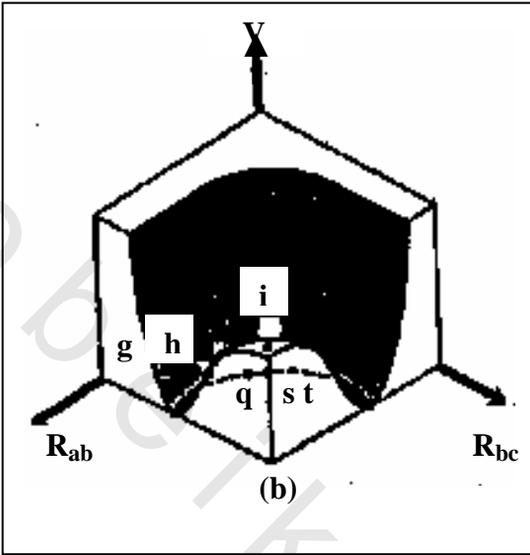
وللتفاعل $H_a + H_bH_c \rightarrow H_aH_b + H_c$ تكون إحصائية الكثافة الإلكترونية للهيدروجين (H_2) كبيرة فى المسافة بين الأنوية ويكون التداخل بين إحصائيات الكثافة الإلكترونية فى أدنى حد لها لكل من H_a ، H_2 ، عندما تكون $\theta = 180^\circ$.

لذا نتوقع أن يكون تنافر باولى فى أدناه عندما تقرب H_a من المحور H_bH_c (نذكر عامل الستيزى فى نظرية التصادم البسيطة). الحسابات الدقيقة لميكانيكا الكم تحمل نفس المعنى .

وحيث أن V دالة للمتغيرات الثلاثة. فإن مسطح طاقة الوضع يمكن رسمه فى أربعة أبعاد.

فإذا أمكن أن نحصر أنفسنا فى قيمة ثابتة للزاوية θ فإن V تكون دالة لكل من R_{ab} ، R_{bc} نرسم R_{bc} ، R_{ab} على المحورين الأفقيين ونرسم $V_{(R_a,R_{bc})}$ وذلك لقيمة ثابتة للزاوية $\theta=180^\circ$ على المحور الرأسى والشكل (8b) يوضح مسطح $V(R_{ab},R_{bc})$ للزاوية $\theta=180^\circ$ خريطة (كونتور) لتوضيح الحدود. والرسم لقيم أخرى من θ بها نفس الشكل العام.

والخطوط الصلبة فى الشكل (9) هى خطوط لقيم V الثابتة، كل منهم يشير إلى قيمة V .



شكل (8b)

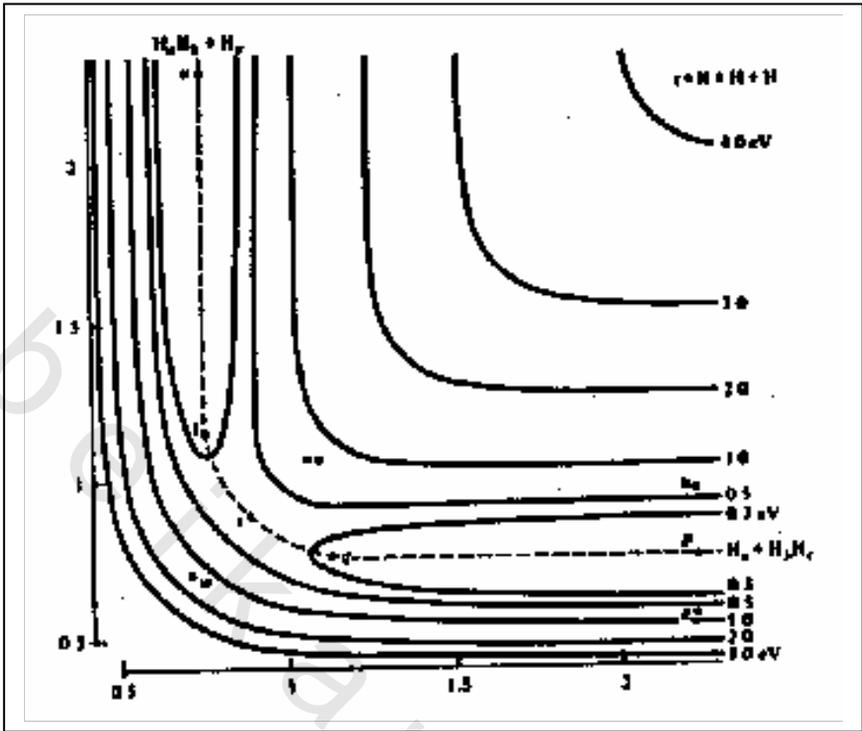
مسطح طاقة الوضع
للتفاعل $H + H_2$

عند النقطة P في الشكل (23.3). المسافة R_{bc} تساوي طول الرابطة المتزنة (0.74\AA) في H_2 وكون قيمة R_{ab} كبيرة دليل على أن الذرة H_a بعيدة عن الجزئ H_bH_c والنقطة P تمثل المتفاعلات $H_a + H_bH_c$. النقطة u عندها قيمة R_{bc} عالية، أما ($0.74\text{\AA} = R_{ab}$).

وهذه تقابل النواتج $H_aH_b + H_c$.

وبالتالي فإن النقطتان P ، u صفري الطاقة. وهذه ليست صحيحة عموماً للتفاعل $A + BC \rightarrow AB + C$.

حيث أن طاقة AB تكون عادة مختلفة عن طاقة BC ، النقطة (i) وعندها تكون قيم R_{ab} ، R_{bc} كبيرة وتكافئ ثلاث ذرات هيدروجين متباعدة: $H_a + H_b + H_c$. المنطقة المحيطة بالنقطة (i) في الشكل (8b) تأخذ شكل هضبة منبسطة.

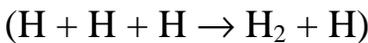


شكل (9)

خريطة كنتورية لمسطح طاقة الوضع للزاوية $\theta = 180^\circ$

$$R_{ab} = R_{bc} = 0.5 \text{ \AA}$$

وهنا تتغير طاقة الوضع بشدة حيث تتباعد الذرات عن بعضها كثيراً لدرجة أن التغير الحادث في كل من R_{ab} ، R_{bc} لا تؤثران في الحجم. طاقة الوضع عند النقطة (i) هي 4.75 eV ($109. \frac{1}{2} \text{ kcal/mol}$) أعلى من تلك التي عند P وهذه تعتبر طاقة الانحلال المتزنة D_e للهيدروجين H_2 . والمنطقة حول (i) لا تلعب أى دور في التفاعل $H_a + H_b + H_c \rightarrow H_a H_b + H_c$ وتعتبر هذه المنطقة منطقة المتفاعلات للتفاعل ثلاثى الجزيئية التالى:





شكل (10)

مستويات إهتزازية لجزئ H_2 فى الحالة المخمدة

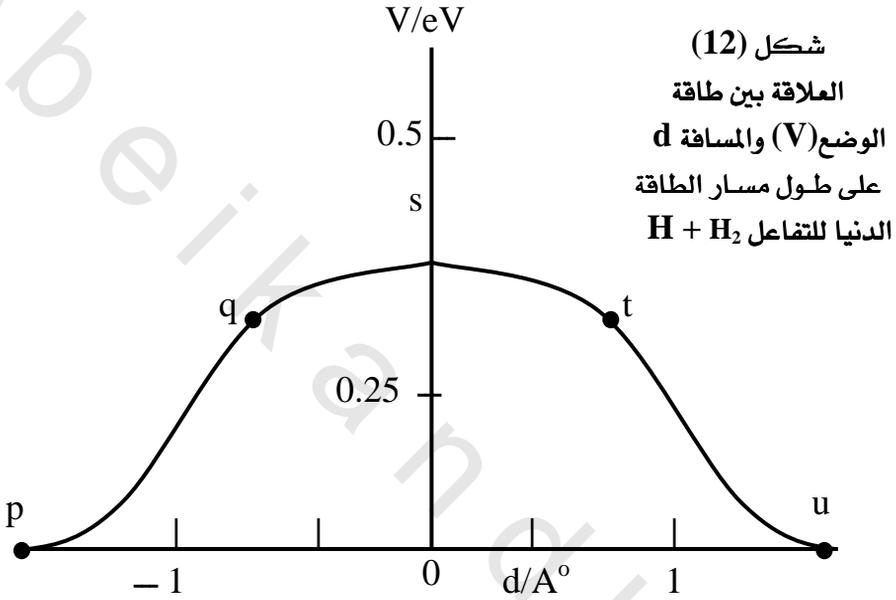
وعلى طول الخط الواصل بين النقط g ، p ، h فإن المسافة R_{ab} بين ذرة الهيدروجين H_a والجزئ H_bH_c تكون ثابتة ولكن تتغير قيمة R_{bc} فى الجزئ H_bH_c وهذه يتولد عنها منحنى الحالة المستقرة لطاقة الوضع لجزئ الهيدروجين H_2 الثنائى الذرة. (الشكل 10). والذى يمكن أن يوضحه الشكل (8b) تزداد طاقة الوضع V بالانتقال من النقطة p إلى g أو من p إلى h . وعليه تظهر نقطة p عند قاع الوادى. وتقع النقطة u عند قاع الوادى الثانى والذى هو على يمين وادى p .

والآن وبالنظر إلى مسار طاقة الوضع الدنيا التى تربط بين المتفاعلات والنواتج على مسطح طاقة الوضع. ويسمى المسار الأدنى للطاقة. (مسار التفاعل) أو (إحداثى التفاعل) وهذه المسميات تكون عرضة للتغيير. والخط المنقط $pqstu$ هو مسار الطاقة الدنيا (الشكل 8b) (والشكل 9). يوضح الشكل (11) أشكال السوبر جزئ مسار H_3 لبعض النقاط على مسار الطاقة الدنيا.

الشكل (11)

أشكال السوبر جزئ H_3 للنقاط المختلفة على المسار المنخفض للطاقة

H_a	$H_b H_c$	H_a	H_b	H_a	H_b	H_c	H_a	H_b	H_c	H_a	H_b	H_c
0	0	0	0	0	0	0
point p		point q		point s		point t		point u				



شكل (12)

العلاقة بين طاقة
الوضع (V) والمسافة d
على طول مسار الطاقة
الدنيا للتفاعل $H + H_2$

عند النقطة q ذرة الهيدروجين H_a تقترب كثيراً من الجزئ $H_b H_c$ وتستطيل الرابطة R_{bc} جزئياً بما يدل على إضعاف الرابطة بدرجة بسيطة نسبياً. أما عند النقطة s فإن $R_{ab} = R_{bc}$ وعندها تكون الرابطة $H_a - H_b$ نصف متكونة بينما الرابطة $H_b - H_c$ تكون نصف منكسرة. عند النقطة t تبعد الذرة H_c عن الرابطة الجديدة والمتكونة حديثاً في الجزئ $H_a H_b$. وعند النقطة u يكون التفاعل قد إنتهى.

الشكلان (8b) ، (9) توضحان إزدیاد فی طاقة الوضع على طول مسار

الطاقة الدنيا من p إلى q إلى s وتصل إلى القمة عند s ثم تنخفض من s إلى t إلى u شكل (12).

وفى الحقيقة يوجد إنخفاض مبدئى بين النقاط p ، q فى الطاقة V وذلك لتجاذب فان درفال ولكن ذلك يكون ضعيفاً جداً لدرجة عدم ملاحظته فى الشكل.

النقطة S هى النقطة القصوى على مسار الطاقة الدنيا والتي تسمى رياضياً بنقطة السادل. السطح المحيط بالنقطة (S) يشبه السرج (الشكل 13).



الشكل (13)

مسطح طاقة $H+H_2$ فى منطقة السرج (النقطة S)

ومن ذلك الشكل يتضح أن: $V_s < V_w$ ، $V_s < V_v$ ، ولكن $V_s > V_q$ ، $V_s > V_t$. هيكار الذى يبدأ بالنقطة p والمقابل للنقطة q يكون فى الوادى العميق بجدران ترتفع إلى ما لا نهاية فى الناحية اليسرى وذلك إلى الهضبة العليا فى اليمين. وبالسير من p إلى S ، ترتفع الطاقة تدريجياً من الصفر (0) إلى $0.4eV$ ($10kcal/mole$) بالمقارنة بطاقة وضع قدرها $4.7eV$ ($110kcal/mole$) وذلك عند الهضبة العليا.

والمنطقة المحيطة بالنقطة (S) هى الممر الذى يربط بين وادى المتفاعل ووادى الناتج. وفى هذا المثال دعنا نهمل دوران وإهتزاز جزئى الهيدروجين H_2 ونستخدم الميكانيكا الكلاسيكية وذلك لإعتبار التصادم بين ذرة

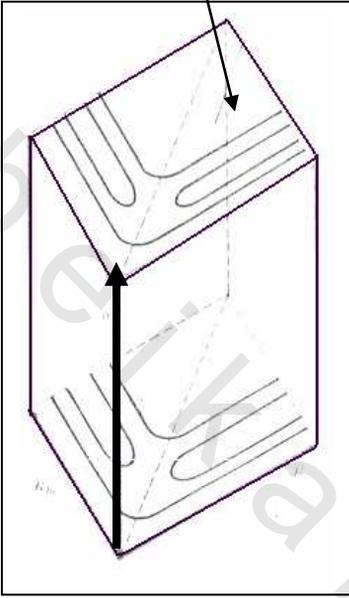
الهيدروجين وجزئ الهيدروجين. وتبقى قيمة الطاقة الكلية للأصناف المتصادمة ثابتة (حفظ الطاقة) فى الشكل (11). وبإقتراب الذرة H_a من الجزئ H_bH_c تزداد طاقة الوضع (وذلك طبقاً لقاعدة باولى للتناظر) وبالتالي تقل طاقة الحركة. وإذا كانت طاقة الحركة الإنتقالية النسبية للجزئيات المتصادمة غير كافية للسماح للجزئ السوبر لعبور مرتفع الطاقة إلى النقطة (s) فإن التناظر الحادث يتسبب فى رجوع الذرة H_a بدون تفاعل. إذا كانت طاقة الحركة النسبية عالية بما فيه الكفاية فإن السوبر جزئ يمكن له أن يعبر النقطة (s) ويعطى نواتج (النقطة u) وبالمثل إذا تدرجت كرة على مسطح طاقة الوضع من النقطة p ناحية النقطة s.

ويعتمد إرتفاع الكرة إلى نقطة السرج عند (s) على طاقة الحركة الابتدائية وحيث أن الأصناف المتصادمة ليست لها ($\theta=180^\circ$) فإن جميع قيم θ من الصفر إلى 180° يجب أن تؤخذ فى الإعتبار. ولكل قيمة من قيم θ يمكن عمل حساب كوانتم ميكانيكى لطاقة الوضع $V(R_{ab}, R_{bc})$. والرسم الكونتورى لطاقة الوضع V لمختلف قيم θ يشبه الشكل (9). برسم منحى مثل الذى هو موضح فى الشكل (12) لكل قيمة من قيم θ نجد أن القيمة القصوى لطاقة الوضع E_{max} يمكن عبورها وذلك أثناء الذهاب من المتفاعلات إلى النواتج عند مختلف قيم θ وتكون كالتالى :

فتكون الطاقة (10kcal/mol) عند $\theta=180^\circ$ ، 18kcal/mol عند 112° ، 64kcal/mol عند $\theta=60^\circ$ ، تصل قيمتها إلى 34kcal/mol وذلك عند $\theta=45^\circ$ ، 10kcal/mol عند θ تساوى 0° . وكما لوحظ سابقاً يحدث التفاعل غالباً للإقتراب الخطى. يحتاج الرسم $V(R_{ab}, R_{bc}, \theta)$ إلى أربعة أبعاد وهذا لا يمكن تحقيقه، وبدلاً من ذلك يمكن عمل إحداثيات بالمحاور (R_{ab}, R_{bc}) الأفقية والمحور θ الرأسى ونرسم كونتورات مثل الشكل (9) لمختلف قيم θ . ويوضح الشكل (14) هذا الرسم الكونتورى. وتتنغير الزاوية θ أثناء التصادم بين H_a ، H_bH_c ومطلوب دالة طاقة الوضع الكلية للتعامل مع عملية التصادم $V(R_{ab}, R_{bc}, \theta)$ حيث أن الإقتراب الخطى يتطلب أقل

طاقة لازمة لحدوث التفاعل فإن معظم التصادمات التي تؤدي إلى تفاعل تكون الزاوية لها قريبة من 180° .

السطح الفاصل الحرج



الشكل (14)

رسم كنتوري لتفاعل $H+H_2$ عند مختلف قيم θ . هناك مجموعة من الكونتورات لكل قيمة للزاوية θ . وللتبسيط هناك مجموعتان فقط

الرسم الكونتوري لطاقة الوضع للتفاعل ($H+H_2$) عند مختلف قيم θ . هناك مجموعة من الكونتورات لكل قيمة من θ وللتبسيط هناك مجموعتان من الكونتورات.

وحيث أن $\theta = 180^\circ$ هي الزاوية المناسبة من وجهة نظر الطاقة فإن النقطة (s) في الشكل (23.3) هي للزاوية ($\theta=180^\circ$) توجد عند النهاية الصغرى بالنسبة للاختلاف في قيم θ وأيضاً بالنسبة للتغيرات على طول الخط VSW. وتركيب الجزيئات المتصادمة عند

نقطة السرج تسمى الحالة الإنتقالية.

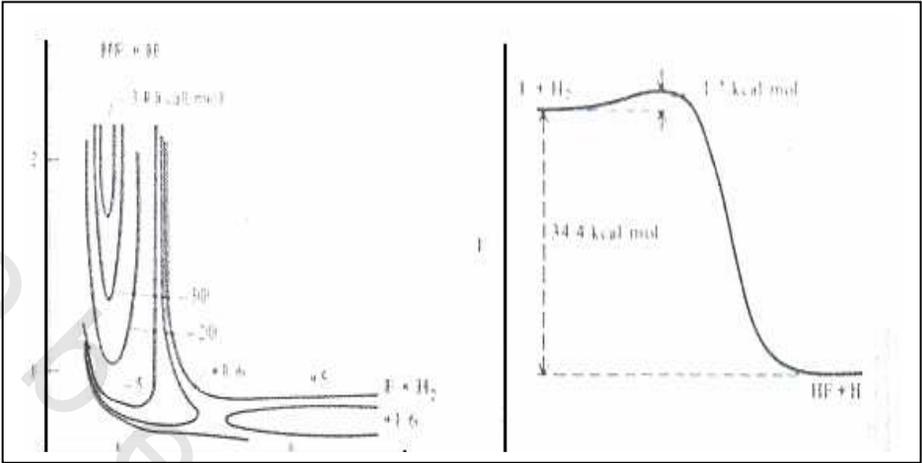
إذا كانت أصناف التفاعل خفيفة تدرس التصادمات وذلك باستخدام معادلة شرودنجر بدلاً من الميكانيكا الكلاسيكية. والصعوبات الكثيرة التي تواجه هذه الدراسة أوضحت أنه من المرغوب فيه الحصول على نظرية تقريبية بسيطة لثوابت السرعة.

وهذه النظرية هي نظرية المتراكب النشط (ACT) وتسمى أيضاً نظرية الحالة الإنتقالية (TST). وقد إستحدثت نظرية المتراكب النشط في عام 1930 بكل من بلزر، ويجنر، إيفانس، بولانى، وأيرينج وقد طبقت النظرية بكثرة عن طريق أيرنج وتلامذته. وتسمى النظرية أحياناً بنظرية السرعة التامة. ألغت (ACT) الحاجة إلى حسابات المسير ويتطلب الأمر معرفة مسطح

طاقة الوضع فى منطقة المتفاعلات والحالة الإنتقالية وفى هذا الجزء ندرس ACT لتفاعلات الغازات المثالية أما فى التفاعلات فى السوائل سوف ندرس هذه العلاقات بعد ذلك.

لقد شاهدنا فى الدراسات السابقة أن مسطح طاقة الوضع للتفاعل بها منطقة للمتفاعل وأخرى للنواتج ومفصولة بحاجز. وقد إختارت نظرية ACT سطحاً فاصلاً يقع بين منطقتى المتفاعلات والنواتج وإقترحت أن الجزيئات السوبر التى تعبر هذا السطح الفاصل تتحول إلى نواتج. يسمى السطح الفاصل سطح التقسيم الحرج ويؤخذ ليمر خلال نقطة السرج لمسطح طاقة الوضع. لخريطة الكونتور للجزيء H_3 شكل (9) فإن سطح التقسيم الحرج هو عبارة عن خط مستقيم يبدأ من الأصل ماراً خلال النقط V ، S ، W وتمتد إلى منطقة $H+H+H$. معظم الجزيئات السوبر تعبر خط التقسيم بالقرب من نقطة السرج (s). شكل (9)، على إعتبار أن التصادم يحدث بزواية قدرها $\theta=180^\circ$. ويوضح الشكل (14) خط التقسيم التام والحرج للتفاعل $(H+H_2)$.

وقد أوضحت نظرية ACT أن كل الجزيئات السوبر التى تعبر السطح الحرج من جانب المتفاعلات تصير نواتج. حيث أنه بمجرد عبور الجزيئات السوبر السطح الحرج فإنها تكون فى رحلة إلى النواتج عبر المنخفض. إستخدم هذا المقترح أيضاً فى نظرية الكرات الصلبة للتصادم وهى صحيحة. والمقترح الثالث هو أن السوبر جزئى الذى يعبر السطح الحرج من جانب المتفاعلات يكون له توزيع بولتزمان للطاقة عند الحرارة الخاصة بنظام التفاعل. وهذه السوبر جزيئات التى تأتى من تصادمات الجزيئات المتفاعلة وإستخدم هذا المقترح أيضاً فى نظرية لبولتزمان فى الطاقة وبذلك يكون المقترح الثالث ذو أهمية خاصة. وحيث أن التفاعل الغازى المثالى المدروس هو $(B+C+\dots \rightarrow E+F+\dots)$ وتكون جزيئية التفاعل " $B+C+\dots$ " إما أحادية الجزيء (B) أو ثنائية الجزيء (" $B+C$ ") أو ثلاثية الجزيء (" $B+C+D$ "). أيضاً، C يمكن أن تكون مثل B.



R_{HF}/A°
(a)

المسافة بطول مسار الطاقة الدنيا
(b)

شكل (15)

(a) كونتور طاقة الوضع للتفاعل $F+H_2 \rightarrow HF+H$ وذلك لزاوية θ قدرها 180° .

(b) إرتفاع الحاجز لنفس التفاعل.

الجيومترية لنقطة السرج المحسوبة (الحالة الإنتقالية) لها $R_{(HF)}=1.54A^\circ$ بينما $R_{(HH)}=0.77A^\circ$ مقارنة بقيمة $R_{(HH)}=0.74A^\circ$ لجزئ الهيدروجين H_2 المعزول وكذلك $R_{(HF)}=0.93A^\circ$ في HF . وتتكون الحالة الإنتقالية مبكراً في التفاعل حيث أن الرابطة $(H-H)$ تستطيل مسافتها وتكون ذرة الفلور F بعيدة نسبياً عن الجزئ H_2 . والحالة الإنتقالية في التفاعل $(F+H_2 \rightarrow H+HF)$ تشبه المتفاعلات أكثر من النواتج. وللتفاعل العكسي فإن الحالة الإنتقالية (والتي هي نفسها للتفاعل الأمامي) تشبه النواتج. وفي عام 1955 فقد أوضح هاموند أنه في التفاعلات الطاردة للحرارة تشبه الحالة الإنتقالية تقريباً المتفاعلات بينما في التفاعلات الماصة فإنها تشبه النواتج وتعتمد سرعة التفاعل وتفاصيل خط السير في التفاعل الكيميائي الأولى على شكل ومسطح طاقة الوضع الكامل. ويمكن تقدير

الخصائص الأساسية للتفاعل إذا عرف إرتفاع الحاجز وكذلك تركيب الحالة الإنتقالية... ولا يختلف إرتفاع الحاجز كثيراً عن طاقة التشيط وعليه فالتفاعل ذات الحاجز المنخفض يكون سريعاً بينما التفاعل ذات الحاجز العالى يكون بطيئاً. وتقع الحالة الإنتقالية عند النقطة القصوى الموضحة على مسار الطاقة (الدنيا) بين المتفاعلات والنواتج. وتحدد طاقة الحالة الإنتقالية مقارنة بتلك الخاصة بالمتفاعلات تحدد إرتفاع الحاجز. ويحدد التركيب الجيومترى للحالة الإنتقالية الكيمياء الفراغية لنواتج التفاعل.

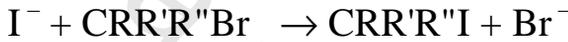
وللتفاعل $(H+H_2)$ فإن الحالة الإنتقالية تكون خطية ومتماثلة حيث أن المسافة $H-H$ تساوى $0.93A^\circ$ بالمقارنة بالقيمة $Re = 0.74A^\circ$ وذلك فى الفرق فى طاقة الوضع بين الحالة الإنتقالية والمتفاعلات (على فرض حذف نقطة الصفر لطاقة الإهتزاز) هى عبارة عن القنطرة الكلاسيكية ϵ_b حيث أن $\epsilon_b = V_s - V_p$ وللتفاعل $H_2 + H$ من حسابات (abinitio) الكوانتم ميكانيكية تعطى $\epsilon_b = 0.42eV$ ، $(E_b = N_A \epsilon_b = 9.6kcal/mol)$ وسوف نرى بعد ذلك إن إرتفاع القنطرة يساوى تقريباً (وليس بالضبط) طاقة التشيط للتفاعل.

والحالة الإنتقالية هى بمثابة نقطة خاصة على المسار المستمر من المتفاعلات إلى النواتج وحسابات H_3 التى حدثت فى عام 1930 أظهرت إنخفاضاً طفيفاً فى طاقة الوضع (V) حول النقطة S لتعطى حفرة سطحية ولكن هذه الحفرة نتجت من أخطاء فى التقريبات التى حدثت عند تطبيق حسابات ميكانيكا الكم. ولم تظهر الحسابات الدقيقة تلك الحفرة.

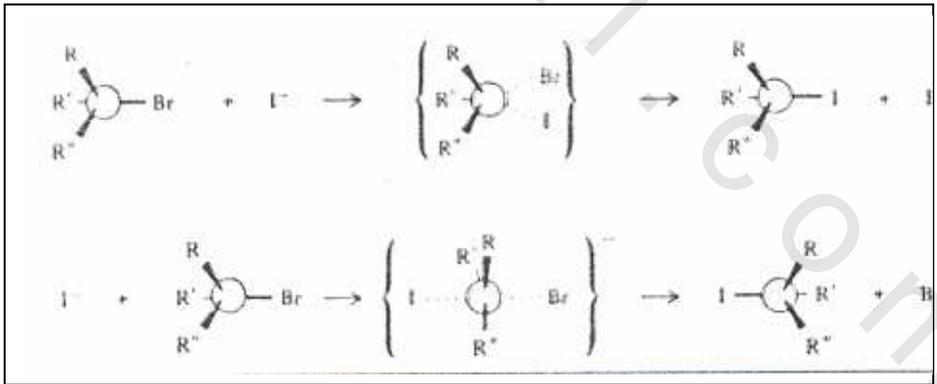
وقيمة العشرة كيلو سعر/ مول لذلك الحاجز (المرتفع البسيط) للتفاعل $H_a + H_b H_c \rightarrow H_a H_b + H_c$ قليلة جداً عن $110kcal/mol$ اللازمة لكسر الرابطة فى جزئى الهيدروجين $(H_2 \rightarrow 2H)$. وعلى العموم فإن طاقة التشيط ثائية الجزئى الملاحظة تعتبر جزء من الطاقة اللازمة لكسر الرابطة وذلك لأن التكوين التلقائى لرابطة جديدة يتعادل مع (يتوازن) مع كسر الرابطة القديمة. فبينما تتكسر الرابطة $H_b - H_c$ تتكون الرابطة الجديدة $H_a - H_b$. وإذا لم تتكون روابط جديدة فإن قيمة E_a تكون عالية

نسبياً. وعليه فإن قيم E_a لإنحلال المركبات أحادية الجزيئية تكون عالية وتساوى تقريباً طاقة كسر الرابطة إذا كانت النواتج ليس لها روابط موجودة فى المتفاعلات. والشكل (15a) يوضح كونتور طاقة الوضع التى حصلنا عليها من حسابات (ab initio) للتفاعل $(F+H_2 \rightarrow H+HF)$ وللتفاعل العكسى $(H+HF \rightarrow H_2+F)$ وذلك لزاوية θ قدرها 180° وهى الزاوية المناسبة طاقياً. تقدر الطاقات بالكيلو سعر لكل مول وتؤخذ الطاقة صفر عند المتفاعلات المنفصلة عن بعضها. ويعتبر الشكل أقل تماثلاً عن الشكل (9) للهيدروجين الثلاثى الذرة H_3 حيث تختلف المتفاعلات عن النواتج. وإرتفاع الحاجز المحسوب هو 1.7kcal/mol للتفاعل الأمامى (طاقة التنشيط من التجربة هى 1.7kcal/mol). وحيث أن التغير فى الطاقة المحسوبة للتفاعل هى -34.4kcal/mol فإن إرتفاع الحاجز المحسوب للتفاعل العكسى هو 36.1kcal/mol الشكل (15b).

ولنأخذ على سبيل المثال التفاعل الأولى الثنائى الجزيئية التالى :



يهاجم أيون اليود I^- بروميد الألكيل ناحية ذرة البروم أو من الناحية الأخرى الشكل (23.9). ويوضح الرسم شكل الحالة الإنتقالية الشكل (16).



شكل (16)



وهذه الحالات الإنتقالية ليست مركبات وسطية ولكنها فقط نقطة على المسار المستمر من المتفاعلات إلى النواتج. عند مهاجمة I^- من الجهة المقابلة لذرة البروم، فإنه من المتوقع أن تكون الحالة الإنتقالية ذات طاقة أقل من تلك المصاحبة للحالة الإنتقالية عند مهاجمة I^- للجزئ في نفس الإتجاه الموجود به ذرة البروم وذلك لأنه في الحالة الأولى فإن ذرة الكربون تقوم بعمل تهجين إلى Sp^2 والتي تربط ثلاث مجموعات من R تاركة أوريتال p في الكربون لتتربط جزئياً مع اليود I ، البروم Br في الحالة الإنتقالية. وبالتالي فإن حاجز الطاقة يكون منخفضاً في حالة المهاجمة من الخلف، ويبدو ذلك من ملاحظة أن الناتج يكون في موضع معكوس بالنسبة للمتفاعل. وقد أوضح تركيب الحالة الإنتقالية لماذا يكون التفاعل بطيئاً عندما تكون المجموعة R كبيرة، وذلك لأن كبر المجموعات R يعنى كبر تنافر باولى بين I^- وهاليد الألكيل وبالتالي يكون حاجز الطاقة عالياً ويكون التفاعل بطيئاً.

ديناميكية التفاعلات الجزيئية :

تدرس ديناميكية التفاعلات الجزيئية ما الذى يحدث على المستوى الجزيئى خلال التفاعل الكيميائى. والدراسات الكيناتيكية توضح أن ثابت السرعة للتفاعل الأولى ($Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$) يعطى بالعلاقة $k = Ae^{-Ea/RT}$ حيث أن $A = 1.2 \times 10^{10} dm^3 mol^{-1} s^{-1}$ وأن الطاقة التنشيط $Ea = 4.3k cal/mol$ فى مدى من درجات الحرارة يتراوح بين $250-450k$ ولكن هذه المعلومات تعتبر قليلة عن تفاصيل التفاعل المبدئى المدروس. وعند دراسة الديناميكية للتفاعلات الجزيئية تأخذ فى الإعتبار سؤالين :

(1) كيف تختلف احتمالية التفاعل مع إختلاف الزاوية التى تعملها ذرة الكلور الداخلة فى التفاعل مع الخط الواصل بين ذرتى الهيدروجين فى الجزئ $H-H$ ؟.

(2) كيف تختلف احتمالية التفاعل مع الطاقة النسبية الإنتقالية للمتفاعلات ؟. كيف يمكن للناتج HCl أن يتوزع على الحالات الإنتقالية والدورانية والإهتزازية ؟ وكيف يمكن إستخدام ميكانيكا الكم والميكانيكا

الكلاسيكية للحساب النظرى لثابت السرعة عند درجة الحرارة للتجربة 5.

وقد بدأ تطوير دراسة ديناميكية التفاعلات الجزيئية فى عام 1930 وذلك بواسطة كلاً من إيرنج وبولانى وهيرشفيلدر. وبهذا التطوير بدأ الكيميائيين فى فهم ما الذى يحدث فى التفاعلات الكيميائية الأولية.

الحسابات التراجيكتورية (حسابات مسار المقذوف):

نفرض أن مسطح طاقة الوضع لتفاعل غازى قيم بدقة باستخدام ميكانيكا الكم. كيف يمكن إستخدام هذا المسطح لحساب ثابت السرعة للتفاعل المدروس عند درجة الحرارة للتفاعل. تعتمد احتمالية تفاعل جزيئين من جزيئات الغاز المتصادمة على الحالات الإنتقالية والدورانية والإهتزازية للجزيئات.

نحن نلتقط زوج من هذه الحالات الإبتدائية للجزيئات المتفاعلة ونحاول حل معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن لحساب احتمال حدوث ذلك التفاعل لهذه الحالات الإبتدائية. وطاقة الوضع (V) الحادثة فى معامل هاميلتون \hat{H} فى المعادلة التالية :

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} \right) - \dots -$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_n^2} \right) + v\psi$$

$$\hbar \equiv h / 2\pi$$

حيث \hbar هى عبارة عن

حيث أن معرفة V مطلوبة لإجراء هذا الحساب. وبما أن جزيئات الغاز تتوزع على العديد من الحالات الإنتقالية والدورانية والإهتزازية فإن حل معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن لابد أن تكرر لحالات كثيرة إبتدائية وبذلك نحصل على إحصائية لكل الحالات الإبتدائية الممكنة. ثم نستخدم معامل توزيع بولتزمان لحساب عدد الإصطدامات النسبية الحادثة لكل مجموعة من الحالات الإبتدائية عند درجة الحرارة T ونأخذ متوسط وزن لإحتمالات التفاعل وبالتالي نستطيع الحصول على ثابت السرعة عند درجة الحرارة T.

وقد وجد أن حل معادلة شرودنجر من الصعوبة بمكان، وقد أجريت حسابات بسيطة لثوابت السرعة بهذه الطريقة. ولحسن الحظ فإنه وجد أن هناك مبادرة تقريبية تكون أكثر سهولة من استخدام حل المعادلة. وبدلاً من استخدام ميكانيكا الكم لمعالجة عملية التصادم فإننا نستخدم الميكانيكا الكلاسيكية.

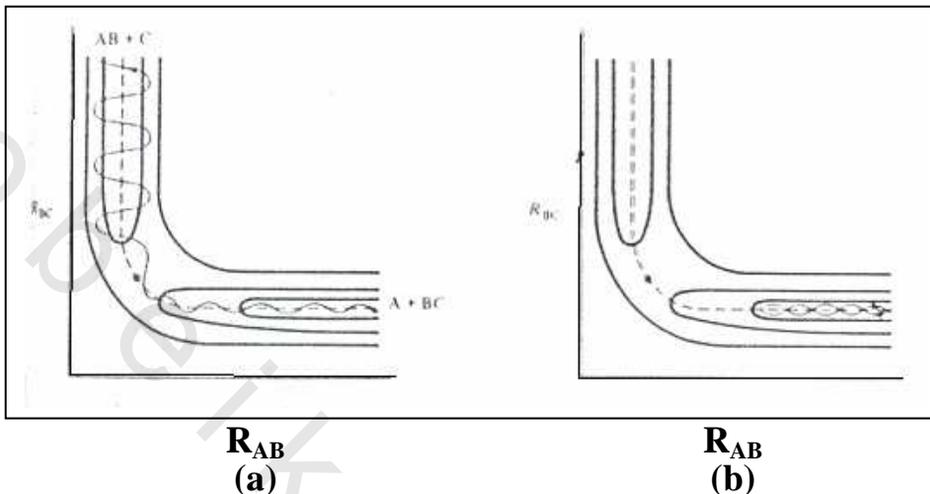
نختار زوج من الحالات الابتدائية للجزيئات المتفاعلة (الطاقات الدورانية والإهتزازية، الطاقة الانتقالية النسبية، والزوايا المستخدمة)، والقوى المستخرجة من مسطح طاقة الوضع ($F_{x,a} = -\partial V/\partial x_a$). يمكن تكامل قانون نيوتن الثاني ($F=ma$) عددياً على الحاسب الآلى وذلك للحصول على مواضع الذرات كعامل للزمن. ويسمى مسار الدقائق التراجيكتورى فى الميكانيكا الكلاسيكية وتسمى هذه الحسابات بالحسابات التراجيكتورية. بعد إجراء الحسابات التراجيكتورية لمجموعة من الحالات الابتدائية فإننا نأخذ متوسطات مناسبة باستخدام توزيع بولترمان عند درجة الحرارة المدروسة لتعطى ثابت السرعة.

وبالطبع فإن حركة الذرات تتبع ميكانيكا الكم ولا تتبع الميكانيكا الكلاسيكية وبمقارنة نتائج الحسابات باستخدام ميكانيكا الكم بتلك التى حصلنا عليها باستخدام الميكانيكا الكلاسيكية إتضح أن نتائج التراجيكتورى الكلاسيكى تكون دقيقة، فيما عدا تلك النتائج المستخدم فيها أصناف خفيفة جداً.

(فكلما زادت كتلة الدقيقة يقترب سلوكها من السلوك الكلاسيكى). الميكانيكا الكلاسيكية تكون فاصلة وتتراوح الإحتمالية التى تؤدي الحالة الابتدائية إلى تفاعل هى إما (0) أو (1) وهذا لا يحدث فى ميكانيكا الكم. وهناك إحتمال أن تمتلك بعض الجزيئات طاقة حركية نسيبه أقل من حاجز طاقة الوضع حيث يعبر العديد من الجزيئات هذا الحاجز وتعطى نواتج.

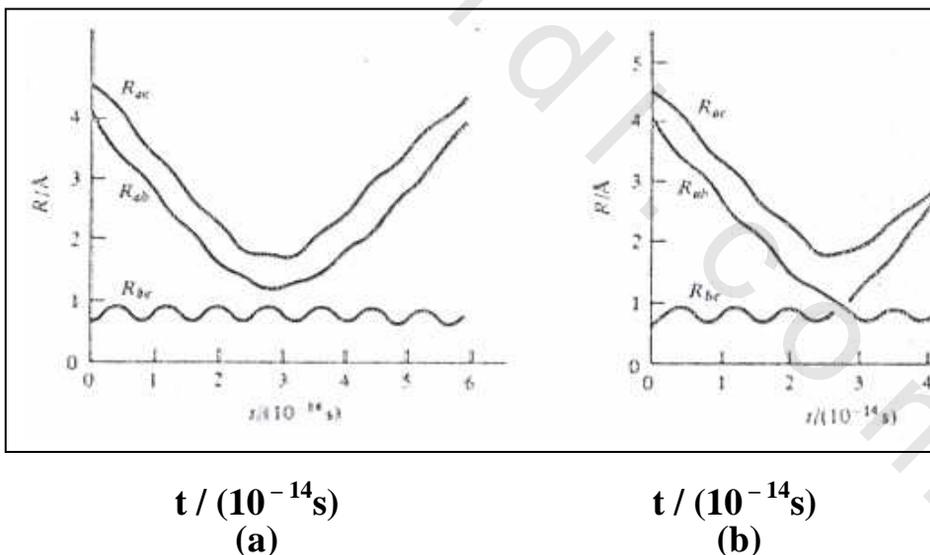
للتفاعلات المتضمنة صنفاً واحداً مثل H^+ ، H ، H_2 ، e^- (والتي تشمل على تفاعلات يتم فيها إنتقال e^- أو H^+ أو H بين جزئين ثقيلين).

التصنيف يكون هاماً ويمكن أن نضرب ثابت السرعة في 3 أو أكثر.
 نأخذ في الإعتبار تفاعلاً يتضمن جزيئات وذرات مثل $A + BC \rightarrow AB + C$.



شكل (17)

تراجيكتوري كلاسيكي للتفاعل $A + BC \rightarrow AB + C$
 نقطة السادل مبينة بنقطة (a) تصادم مثمر ، (b) تصادم غير مثمر



شكل (18)

المسيرات الكلاسيكية للتفاعل $(H + H_2)$

أوضحت حسابات كاربلص وبورتر وشارما لتفاعل ($H + H_2$) أن الطاقة الإهتزازية للمتفاعلات يمكن أن تساهم في الطاقة اللازمة للتغلب على حاجز الطاقة بينما لا تساهم الطاقة الدورانية.

وعلى الرغم من أن الزاوية $\theta = 180^\circ$ هي الزاوية المناسبة من ناحية الطاقة فإن عدداً كبيراً من التقاربات الغير خطية تؤدي إلى متوسط زاوية تقريبية قدرها 160° للتصادمات المثمرة. تتفق ثوابت السرعة المحسوبة من المسيرات الكلاسيكية تماماً مع ثوابت السرعة العملية. تعتبر مصادر الخطأ في حسابات قيم k هي:

عدم الدقة في حساب مسطحات طاقة الوضع والسرادييب. وفي نظرية التصادم للكرات الصلبة تختلف الإحتمالية Pr للتصادمات المثمرة باختلاف ϵ_{LC} الخط لمركزي للمكون الخاص بطاقة الحركة الإنتقالية للجزيئات المتصادمة تبعاً للشكل (19a).

وعندما تحسب pr للكرات الصلبة كدالة للقيمة ϵ_{rel} فإن طاقة الحركة الإنتقالية النسبية الكلية للجزيئات الموضحة في الشكل (19b). أوضحت نتائج حسابات المسير على مسطح طاقة الوضع لتجارب شعاع الجزيئ أن الشكل (19b) به خطأ وذلك بطريقتين :

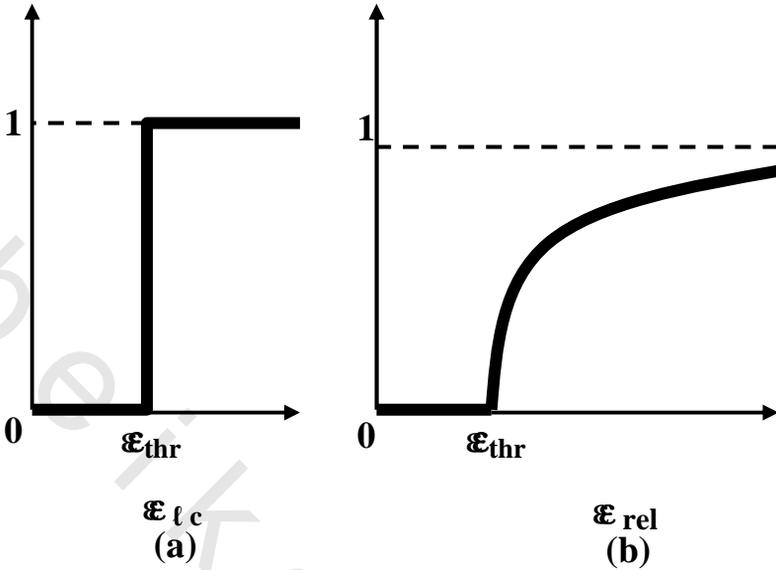
(a) الإحتمالات الحقيقية للتفاعل أقل من تلك الناتجة عن نظرية الكرات الصلبة (مع ذكر معامل الإعاقة للتفاعل نتيجة للتوزيع الفراغي للجزيئات).

(b) يصل الإحتمال الحقيقي للتفاعل إلى القمة وعند طاقات أكبر من ϵ_{thr} .

شكل (19) نظرية التصادم للكرات الصلبة الإحتمال دالة

ل (a) طاقة الحركة للخطوط المركزية ،

(c) طاقة الحركة النسبية للجزيئات المتصادمة.



الشكل (18) يعطى شكلاً لمسيرتين كلاسيكيتين للتصادم الخطى وذلك عند زاوية θ قدرها 180° . (ويمكن للزاوية θ أن تتغير أثناء التصادم ويمكن للمسير أن يوضح كما فى الشكل وفى هذه الحالة نقتصر على التصادمات التى عندها θ تساوى 180°). فى الشكل (17a) فإن الجزئ BC يكون فى $v=0$ مستوى إهتزازى وبسبب نقطة الصفر الإهتزازية فى BC فإن سير الجزئ السوبر يتذبذب حول مسار الطاقة الدنيا (الخط المنقط) حيث أن الجزئ السوبر لا يمكن له أن يمر على مرتفع الطاقة عند نقطة السرج ومن جهة أخرى فإن مسار الطاقة الدنيا لا يمكن تتبعه حيث أن هناك العديد من الإصطدامات المؤثرة لها زاوية لا تساوى 180° . الإهتزازات الموسعة للنواتج AB فى الشكل (17a) يدل على أنه فى هذه الإصطدامات تنتج AB فى مستوى إهتزازى مثار. الشكل (17b) يوضح مسار تصادم غير مثمر. وللتفاعل H_2+H قام كاربلص بحساب آلاف من المسيرات الكلاسيكية على مسطح طاقة وضع نصف ابتدائى وقام بحساب ثوابت السرعة عند مختلف درجة الحرارة. وقد أظهرت هذه الأشكال نتائج هذه

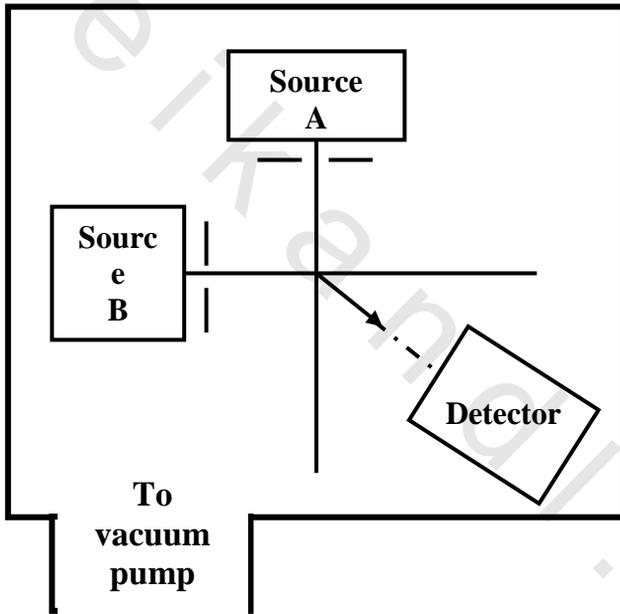
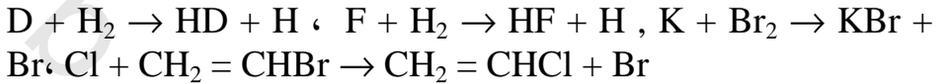
الحسابات. ففي الشكل (18a) تنقص المسافات R_{ab} ، R_{ac} (مما يدل على إقتراب H_a من الجزئ H_bH_c) لا يحدث تفاعل في هذه الحالة. الإهتزاز المتصل في R_{bc} بسبب نقطة الصفر الإهتزازية في الجزئ H_bH_c . في الشكل (18b) تقترب الذرة H_a ثانية من الجزئ H_bH_c وتتصادم معه عند $3 \times 10^{-14} s$. والآن تذهب R_{bc} إلى ما لانهاية بعد زمن قدره ($3 \times 10^{-14} s$) مما يدل على أن الرابطة H_b-H_c تنكسر، أما R_{ab} فتتقلب حول مسافة قدرها 0.74 \AA في جزئ الهيدروجين المتزن. مما يدل على إرتباط H_a مع H_b . ويحدث التفاعل التالي: $H_a + H_bH_c \rightarrow H_aH_b + H_c$ لاحظ أنه عند زمن قدره ($4 \times 10^{-14} s$) تكون الذرة H_c قريبة من H_b في الجزئ H_aH_b ولكن عند زمن قدره ($5 \times 10^{-14} s$) فإنها تقترب كثيراً من H_a . مما يدل على أن الجزئ الناتج H_aH_b يقوم بعمل دوران. الحالة الابتدائية للمتفاعلات لها ($J=0$) وعليه فإن جزء من الطاقة الإنتقالية النسبية للمتفاعلات يتحول إلى طاقة دوران للنواتج. حسابات المسير توضح أن طاقة النواتج موزعة بين الطاقات الدورانية والإهتزازية والإنتقالية النسبية.

ولأن معظم التصادمات تكون غير خطية وأن θ تتغير أثناء الدوران، نحن نحتاج لمعرفة قيمة V كعوامل للمتغيرات الثلاثة R_{bc} ، R_{ab} ، الزاوية θ وذلك لحساب k من حسابات المسير للتفاعل $H_2 + H$.

الإشعاعات الجزيئية:

فلنأخذ في الإعتبار بعض التقنيات في التفاعلات الجزيئية الديناميكية وفي تجربة الشعاع الجزيئي العابر يعترض شعاع من جزيئات A شعاع من جزيئات B وذلك في غرفة مفرغة بدرجة كبيرة شكل (20) وتنتج الإشعاعات بالتبخير في فرن ساخن وتجمع الأشعة عن طريق حواجز بها فتحات. التصادمات في مساحة التقاطع للإشعاع المتقاطع يؤدي إلى التفاعل التالي $A+B \rightarrow C+D$ ويوجد مقياس متحرك لقياس تركيز النواتج. والجهاز المستخدم هو عبارة عن مطياف الكتلة. ويمكن التحكم في سرعة الجزيئات في الشعاع وذلك بمختارات السرعة. هذه التجارب تعطى معلومات عن كيفية تغير احتمالات التفاعل بالتغير في طاقة الحركة النسبية للجزيئات المتصادمة وتعتمد على الزوايا التي تحرك بها النواتج حاجز التصادم

وكذلك على توزيع طاقة النواتج. الجزيئات القطبية يمكن لها أن تتحرك فى الشعاع وذلك بتطبيق مجال كهربى. وتظهر هذه التقنية أنه فى التفاعل التالى: $K+CH_3I \rightarrow KI+CH_3$. احتمال التفاعل عندما تصطدم ذرة البوتاسيوم K مع ذرة اليود فى جزئ CH_3I هى بمثابة ضعف التفاعل عندما ترتطم ذرة البوتاسيوم مع مجموعة CH_3 فى جزئ (CH_3I) . معامل الإعاقة للتفاعل وجد أنه يساوى 0.5. التفاعلات المدروسة فى شعاعات الجزيئات تتضمن:



شكل
(20) رسم
كروكى
لجهاز شعاع
الجزيئات
المعرض والناتج
بالإنتشار أو
فرن التسخين أو
بالتمدد خلال
فتحة من غرفة
غير مسخنة
تحتوى على
الغاز عند ضغط
على.

الضيائية الكيمياوية بالأشعة تحت حمراء:

فى تقنية الضيائية الكيمياوية بالأشعة تحت حمراء يجرى التفاعل فى ظروف منخفضة الضغط نسبياً لدرجة إهمال احتمال أن تفقد النواتج الطاقة الإهتزازية والطاقة الدورانية أثناء التصادمات ولكن بدلاً من ذلك فإن هذه الطاقة تفقد بإرسال أشعة ضوئية (الضيائية الكيمياوية). فعلى سبيل المثال فى تفاعل طارد للحرارة مثل $H+F_2 \rightarrow HF+F$ فمن قياس شدة خطوط الإنبعثات الدورانية والإهتزازية تحت حمراء من جزئ فلوريد الهيدروجين

HF، أوضحت هذه الخطوط كيفية توزيعها بين مختلف حالاتها الدورانية والإهتزازية وتعطى أيضاً معدلات التكوين النسبية لجزئ فلوريد الهيدروجين HF فى هذه الحالات المثارة.

وقد أوضحت هذه الدراسة أن توزيعاً لأبولتزمانيا قد ينتج بهذا التفاعل وذلك بدرجة تسكين قصوى مقدارها $v=6$ مستوى إهتزازى عند $300K$ شكل (21) (وعند الضغوط العادية فإن التصادم بين الجزئيات ينتج وبسرعة توزيعاً لأبولتزمان) وبقدر توزيع مستويات الطاقة بمسطح طاقة الوضع للتفاعل تعطى الضيائية الكيميائية بالأشعة تحت حمراء معلومات حول السطح. وحيث أن HF ينتج مستويات إهتزازية وتوضح مقلوب التسكين وعليه يمكن إستخدام التفاعل $H+F_2 \rightarrow HF+H$ والذي يعتبر خطوة ضمن التفاعل المتسلسل $(H_2+F_2 \rightarrow 2HF)$ يستخدم لإنتاج الليزر، ويسمى الليزر الناتج من التسكين العكسى بواسطة تفاعل كيميائى بالليزر الكيميائى وقد أنتجت الولايات المتحدة كيمياء الليزر لفلوريد الهيدروجين وإستخدمته فى الأغراض الدفاعية فى الحروب.

تقنيات الليزر :

يستخدم الليزر لإعطاء معلومات عن ديناميكية الجزئيات فيمكن إستخدام الليزر لإثارة جزء حقيقى من أحد الأصناف المتفاعلة فى شعاع الجزئيات وذلك لمستوى إهتزازى معين.

ويمكن (بعد ذلك دراسة إعتقاد احتمالات التفاعل على حالة الكم الإهتزازية للمتفاعل شكل (21) توزيع الطاقة الإهتزازية فى جزئ HF المتكون فى التفاعل الغازى التالى $(H+F_2 \rightarrow HF+F)$ عند $300K$ وذلك للقدرة الضيائية الكيميائية للأشعة تحت حمراء بنظام الإنسياب ذات الضغط المنخفض. يتناسب طول كل خط مع عدد جزئيات HF الناتجة فى المستوى الإهتزازى v .

ونقطة التسكين المقابلة ل $(v=0)$ لا تمثل بهذه الطريقة وذلك لأنه عند $v=0$ لا تتبع إشعاعات IR من الجزئيات (لاحظ عدم تساوى فراغات المستوى الإهتزازى).



شكل (21)

توزيع الطاقة الإهتزازية لفلوريد الهيدروجين المتكون في التفاعل الغازي $H + F_2 \rightarrow HF + F$ عند $300k$ المقدره بالضيائية الكيميائية للأشعة تحت الحمراء باستخدام نظام الإنسياب منخفض الضغط

نظرية المتراكب النشيط للتفاعلات الغازية المثالية :

الطريقة الصحيحة لحساب سرعة التفاعل نظرياً تتضمن نقطتان هامتان:

(a) حل معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن لعدد كبير من أشكال النواة

حتى نستطيع الحصول على مسطح طاقة وضع كامل للتفاعل.

(b) إذا كانت الأصناف الخفيفة ليست داخله في التفاعل نستخدم هذا

المسطح لحسابات مسيرات كلاسيكية لعدد كبير من الحالات

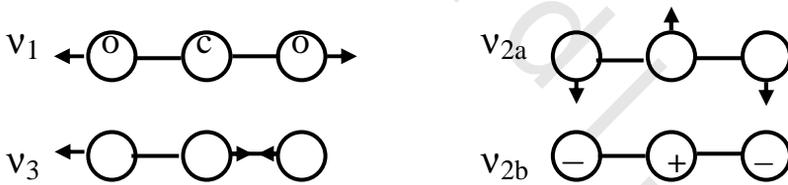
الإبتدائية للمتفاعلات، بعد ذلك نأخذ متوسطات القراءات للحصول على

(k) ثابت السرعة للتفاعل.

ولا تعبر كل الجزئيات السوبر السطح الفاصل عند نقطة السرج لمسطح طاقة الوضع للمتراكب النشيط أى سوبر جزئى تركيبه النووى مقابل لأى نقطة على السطح الفاصل أو أى نقطة خلال المسافة القصيرة δ بعد سطح التقسيم.

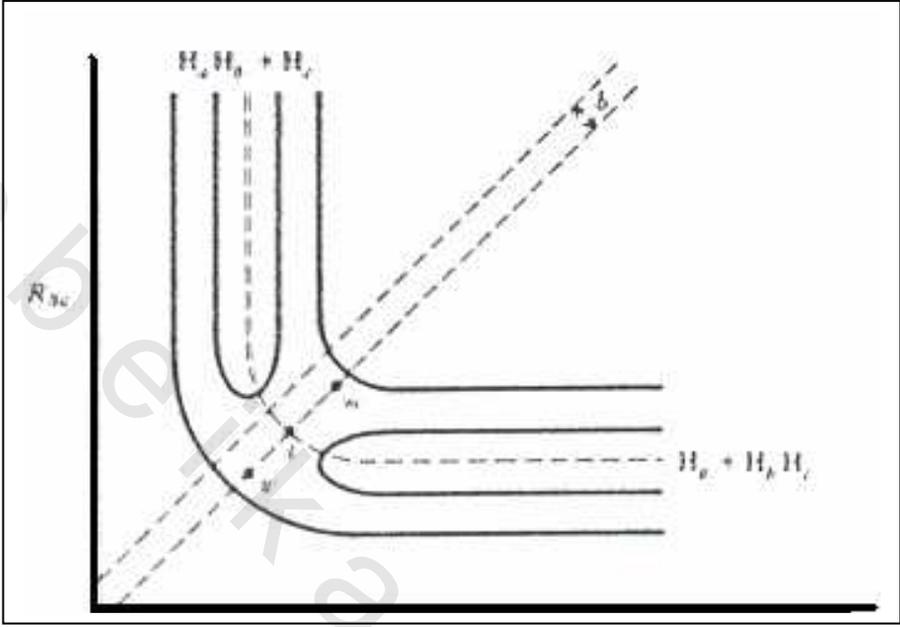
وعندها نتوقع لمعظم المتراكبات النشيطة تركيباً يقترب من تركيب نقطة السرج تقابل نقطة السرج المتزن للمتراكب النشيط والنقط على سطح التقسيم القريبة من نقطة السرج تقابل الإهتزازات حول التركيب المتزن.

فى التفاعل $H+H_2$ نقطة السرج الجيومترية (تركيب المتراكب النشيط المتزن) هى التركيب الخطى المتماثل $H...H...H$ -النقط على خط التقسيم مروراً بالنقط u, s, w فى الشكل (22) ويقع على جانبى (s) المقابل للتراكيب التى تتساوى فيها كل من R_{ab} ، R_{bc} ولكن تختلف عن نقطة السرج (المسافة $R_{ab}^0 = 0.93A^0$) هذه النقط تقابل التمدد الإهتزازى المتماثل v_1 فى الشكل (23).



شكل (23) أشكال الإهتزاز فى CO_2
الإشارة (+) ، (-) تدل على الحركة خارج
وفى مستوى الورقة

شكل (22)



المنطقة التي يتواجد فيها المتراكبات النشيطة للتفاعل $H+H_2$ بالزاوية $(\theta=180^\circ)$ وهي بين الخطين المتوازيين والمفصولة بـ δ .

للتصادم الخطى $H+H_2$ تأخذ المتراكبات النشيطة الأشكال الواقعة بين الخطين المتوازيين المنقطين في الشكل (22) فإذا بدأنا بالنقطة (s) وتحركنا ناحية النواتج على الخط العمودي على v_{sw} فإن R_{ab} تقل بينما R_{bc} تزداد وهذه تقابل الإهتزاز المتحدد الغير متمائل V_3 في الشكل (23) النقطة المختارة في المنطقة بين الخطين المتوازيين في الشكل (22) المقابل للوضع السوبر للإهتزازات V_1 ، V_3 . عندما تؤخذ كل التصادمات في التفاعل $(H+H_2)$ في الإعتبار (بما في ذلك التصادمات الغير خطية) ، تأخذ المتراكبات النشيطة الأشكال الواقعة بين خطى التقسيم في الشكل (14). إذا تحركنا إلى أسفل أو إلى أعلى في الشكل (14) تتغير الزاوية θ والتي تقابل الإهتزاز الإنحنائي المنحل v_2 في الشكل (23). ويقابل المتراكب

النشيط الوضع السوبر للإهتزازات v_1 ، v_2 ، v_3 . يتواجد المتراكب النشيط فقط ولا يحدث به إنحناءات متكررة أو إهتزازات ممتدة. وحيث أن الجزيئات السوبر تقاطع سطح التقسيم عند مختلف النقاط فإن أى متراكب نشيط يمكن إعتباره فى حالة إهتزازية تقابل النقطة التى تقاطع سطح التقسيم. تقترح ACT أن هذه الحالات الإهتزازية تتسكن تبعاً لتوزيع بولتزمان ويستخدم التعبير الحالة الإنتقالية بالتبادل مع المتراكب النشيط ولكن من الأفضل تحديد الحالة الإنتقالية بأنها تركيب نقطة السرج أى التركيب المتزن لتوزيع بولتزمان.. وبالإشارة للمتراكب النشيط بالرمز X_f^\ddagger نكتب التفاعل المدروس فى الصورة التالية :



يعتبر المتراكب النشيط صنف غير مستقر أو مركب وسطى ولكنه مرحلة فى الطريق المستمر لتحويل المتفاعلات إلى نواتج فى التفاعل الإبتدائى. العلامة f تدل على أننا نتحدث عن متراكبات نشيطة عبرت سطح التقسيم فى الإتجاه الأمامى من المتفاعلات إلى النواتج فإذا كان هناك تفاعل عكسى $B+C+\dots \rightarrow E+F+\dots$ يحدث فى النظام، فإنه توجد أيضاً متراكبات نشيطة $\left\{ X_f^\ddagger \right\}$ ولكنها تعبر خط التقسيم فى الإتجاه العكسى.

تقترح نظرية (ACT) توزيع المتفاعلات B, C وأيضاً المتراكب النشيط X_f^\ddagger لبولتزمان.

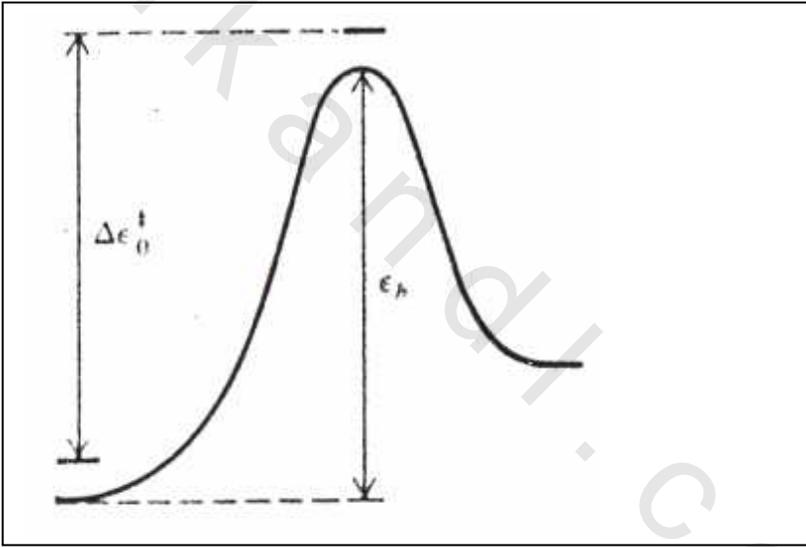
$$\frac{N_D}{N_B} = \exp(-\Delta U_0^0/RT) \frac{Z_D}{Z_B} \text{ or } \frac{C_D}{C_B} = \exp(-\Delta U_0^0/RT) \frac{Z_D}{VN_A} \frac{VN_B}{Z_B} \dots (73)$$

يتضح أنه عندما تتواجد الأصناف B ، C والصنف X_f^\ddagger (المتكون من B, C) يتوزع كل صنف على حالته تبعاً لقانون بولتزمان للمعادلة (74a) .

$$\frac{N_D}{N_B} = \exp(-\Delta U_0^0/RT) \frac{Z_D}{Z_B} \text{ or } \frac{C_D}{C_B} = \exp(-\Delta U_0^0/RT) \frac{Z_D}{VN_A} \frac{VN_A}{Z_B} \dots (74a)$$

$$= \frac{Z^{\ddagger}}{Z_B Z_C \dots} \exp(-\Delta \epsilon^{\ddagger} / kT) \quad \dots (74b)$$

حيث أن N_B^{\ddagger} ، N_C ، N_B هي أعداد جزيئات B ، C ، X_f^{\ddagger} ، Z_B ، Z_C هي دوال التجزئة الجزيئية لكل من B ، C ، X_f^{\ddagger} ، وطاقات التفاعلات B ، C في حالتهم المنخفضة. أيضاً وتختلف كمية $\Delta \epsilon_0^{\ddagger}$ جزئياً عن إرتفاع الحاجز ϵ_b وذلك بسبب نقطة الصفر لطاقة الإهتزاز لكل من X_f^{\ddagger} ، B ، C.



شكل (24) العلاقة بين ϵ_b ، $\Delta \epsilon_0^{\ddagger}$

بقسمة كلاً من Z في العلاقة (73) على $N_A V$ للتحويل إلى التركيز المولارى يمكن كتابة (73) فى الصورة التالية :

$$K_f \equiv \frac{[X_f^{\ddagger}]}{[B][C]} = \frac{Z^{\ddagger} / N_A V}{(Z_B / N_A V)(Z_C / N_A V)} \exp(-\Delta \epsilon_f^{\ddagger} / kT) \quad \dots (75)$$

$$K_c \equiv \prod_i (C_i)^{v_i} = \exp(-\Delta U_0^0/RT) \prod_i \left(\frac{Z_i}{VN_A} \right)^{v_i} \text{ ideal gases (76)}$$

وحيث أن المعادلة (74) تشبه في الشكل المعادلة (75)، يمكن تحديد k_f في الصورة $[X_f^\ddagger]/[B][C]$. القيمة K_f تشبه ثابت الإتزان وفي الغالب تسمى كذلك حيث أن نظرية ACT تقترح أن هناك إتزاناً بين المتراكب النشط والمتفاعلات. وكلمة إتزان نقترح أن جزيئات X_f^\ddagger تبقى للحظات وبعد ذلك يستمر بعضها في تكوين نواتج وبعضها الآخر يعود ثانية كمتفاعلات. تشير X_f^\ddagger إلى الجزيئات السوبر التي تعبر سطح التقسيم الحرج من ناحية المتفاعلات على فرض أن هذه الجزيئات السوبر تذهب دائماً لتكوين النواتج. (في الواقع السوبر جزيئات المتكونة من اصطدامات منخفضة الطاقة تتجه جزيئاً ناحية الحاجز ثم تتدرج إلى أسفل مكونة المتفاعلات المنفصلة، ولكن هذه السوبر جزيئات ليست متراكبات نشيطة حيث أنها لا تصل إلى سطح التقسيم الحرج). المتراكبات النشيطة ليست في حالة إتزان حقيقى مع المتفاعلات ولكن بدلاً من ذلك فإن تلك المتراكبات يزمع أنها في إتزان حرارى مع النظام المتفاعل. وحالات المتراكبات النشيطة تسكن تبعاً لتوزيع بولتزمان المناسب عند درجة الحرارة المناسبة.

لوحظ أن المتراكب النشط الذى له \mathcal{N} ذرة يكون له ثلاث درجات حرية إنتقالية، ثلاث درجات حرية دورانية، $3\mathcal{N}-6$ درجات حرية إهتزازية (متجهات). ويقع التركيب المتوازن للمتراكب النشط عند نقطة السرج، حيث أنها تقع عند مسار الطاقة الأدنى. نقطة السرج هي التي تكون في أدنى طاقة سطحية وصعبة لكل الإتجاهات ولكن إحداها تكون النقطة القصوى والمشتق الأول يختفى إما عند النقطة العليا أو الدنيا وعليه فإن المشتقات الأولية بطاقة الوضع V لحركة الأنوية تكون صفراً عند نقطة السرج، ويمكن تقريب طاقة الوضع V للمتراكب النشط كدالة رباعية للمتجهات الدورانية العادية مثلها مثل الجزئ العادى. على خط الإحداثى العادى الإهتزازى للمتراكب النشط والذى فيه (V) عند نقطة السرج تكون في

القمة ويسمى إحداثى التفاعل. ويكون الإهتزاز العادى المقابل لإحداثى التفاعل شاذ وذلك لأن مسطح طاقة الوضع تميل إلى أسفل بطول إحداثى التفاعل على جانبى نقطة السرج وليست هناك طاقة مخزنة لهذا الإهتزاز ويستحيل أن يوجد إهتزاز مستقر أمامى أو خلفى على طول إحداثى التفاعل.

بدلاً من ذلك فإن حركة الأنوية على طول خط لإحداثى يكسر المتراكب النشيط إلى نواتج. فعلى سبيل المثال التفاعل التالى: $(H_a + H_b H_c)$. فإن طراز الإهتزاز الشاذ للمتراكب النشيط H_3 هو v_3 (شكل (23))



وقد أدى هذا الطراز إلى تكوين رابطة H_a-H_b وتكسير الرابطة H_b-H_c لكى تعطى نواتج $(H_a H_b + H_c)$. بإبتعاد H_c خارجياً، وإقتراب H_a ، من بعضهم البعض فإن طاقة الوضع V تقل وبالتالي فإنه لا توجد طاقة مخزنة لجعل H_c تسير بعيداً. يمكن لإحداثى التفاعل أن يمثل كخط على خريطة كونتورية لطاقة الوضع. فى الشكل (22) لتفاعل $(H+H_2)$ فإن إحداثى التفاعل يأخذ شكل خط عمودى على خط (VSW) وتذهب خلال النقطة (s) . وعلى طول هذا الخط تقل R_{ab} وتزداد R_{bc} (إحداثى التفاعل مأخوذ فى الإعتبار فى منطقة نقطة السرج). إتجاه إحداثى التفاعل مماس إلى مسار الطاقة الدنيا عند نقطة السرج. وهذا لا يكون حقيقياً للتفاعلات التى متراكباتها النشيطة غير متماثلة (مثل التفاعل $(H+F_2)$). سطح التقسم الحرج لنظرية (ACT) مقدر له أن يمر خلال نقطة السرج وأن ينحرف عمودياً على إحداثى التفاعل. أعطيت دالة التجزئة Z^\ddagger للمتراكب النشيط بالمعادلة التالية:

$$Z_{vib} = Z_{vib,1} Z_{vib,2} \dots Z_{vib,3N-6} = \prod_{s=1}^{3N-6} Z_{vib,s} = \prod_{s=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_s/k}} \dots (78)$$

$$Z^\ddagger = Z_{tr}^\ddagger Z_{rot}^\ddagger Z_{vib}^\ddagger Z_{el}^\ddagger$$

من المعادلة (78) Z_{vib}^\ddagger حاصل ضرب دوال التجزئة للطرازات الإهتزازية

العادية. تكتب العلاقة التالية $Z_{vib}^\ddagger = Z_{rc} Z_{vib}^\ddagger$ حيث Z_{rc} هى دالة التجزئة

للحركة الشاذة على طول إحداثى التفاعل، $Z_{\text{vib}}^{\ddagger'}$ هي دالة التجزئة للطرازات الإهتزازية الغير شاذة، $Z_{\text{vib}}^{\ddagger'}$ هي ناتج على طرازات إهتزازية قدرها $3N-7$ أو $3N-6$ وذلك تبعاً لما إذا كانت جيومترية نقطة السرج خطية أو غير خطية. ولذا

$$Z_{+} = Z_{\text{rc}} Z_{+}^{\ddagger'} \dots \quad (79)$$

$$Z_{+}^{\ddagger'} \equiv Z_{\text{tr}}^{\ddagger} Z_{\text{rot}}^{\ddagger} Z_{\text{vib}}^{\ddagger'} Z_{\text{el}}^{\ddagger} \dots \quad (80)$$

لا بد أن نحدد كيفية التعامل مع الحركة على طول خط الإحداثى للتفاعل وذلك لحساب Z_{rc} ونفرض أن Q_{rc} هي المسافة على طول خط إحداثى التفاعل وكما لوحظ من قبل نجد أن $\partial V / \partial Q_{\text{rc}} = 0$ عند نقطة السرج. وحيث أن V تقريباً ثابتة على طول خط الإحداثى وذلك للمسافة القصيرة δ شكل (22) وهي التى تحدد منطقة تواجد المتراكبات النشيطة. يمكن شطب δ فى التعبير النهائى لثابت السرعة. ولذلك لا نحتاج لتحديد قيمة δ فيما عدا القول بأن δ قصيرة لدرجة كافية لمنع تغيير قيمة V بدرجة كبيرة على طول Q_{rc} . وحيث أن (ثابته $V \approx$) على طول خط الإحداثى للتفاعل فإن مكون القوى للحركة على طول خط إحداثى التفاعل هي تقريباً صفر

$$F_{\text{rc}} = -\partial V / \partial Q_{\text{rc}} \approx 0$$

حركة المتراكبات النشيطة على طول خط إحداثى التفاعل تعامل على أساس حركة إنتقالية أحادية الأبعاد للدقيقة الحرة (الحررة معناها أنه لا توجد قوى فعالة عليها) محصورة فى منطقة طولها δ وهي منطقة تواجد المتراكبات النشيطة. الإنتقال على طول خط إحداثى التفاعل هي حركة داخلية لأنوية المتراكبات النشيطة بالنسبة لبعضهما البعض. لأنظر معادلة (77) ويمكن تمييزها عن الحركة الإنتقالية العادية للمتراكب النشيطة خلال الوعاء (المسافة ثلاثية الأبعاد للوعاء). والحركة الأولى تقابل Z_{rc} فى المعادلة (78) والأخيرة تقابل Z_{tr}^{\ddagger} فى المعادلة (79) وتعطى دالة التجزئة للدقيقة التى تنتقل فى صندوق أحادى الأبعاد طولها a فى المجموع الأول فى المعادلة (80).

$$Z_{tr} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-(\beta h^2 / 8m a^2)} n_x^2 \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-(\beta h^2 / 8m b^2) n_y^2} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-(\beta h^2 / 8m c^2)} n_z^2 \dots (80)$$

وهذا المجموع وجد أنه يساوى a/h $(2 \pi m k T)^{1/2}$ وبالتعويض عن a بالقيمة δ ، m بالقيمة m_{rc} حيث أن m_{rc} هى الكتلة الفعالة للحركة على طول إحداثى التفاعل ونحصل على δ/h $(2 \pi m_{rc} k T)^{1/2}$. [التعبير عن m_{rc} يمكن العمل به عند الرغبة، حيث أن m_{rc} يمكن شطبها بدون الخوف على الحساب] المجموع الأول فى العلاقة (80) تعطى الحركة فى الإتجاه الموجب والسالب على طول محور الإحداثى ولكن يهمنى إعتبار حركة المتراكبات النشيطة التى تتحرك فى الإتجاه الأمامى على طول Q_{rc} . دالة التجزئة هى مجموع يشمل الحالات ويمكن إفتقاد نصف الحالات المحتملة عندما تشطب الحركة العكسية ولذلك نحن نضيف المعامل $\frac{1}{2}$ لكى نحصل على Z_{rc}

للمركب النشط X_f^\ddagger وهكذا نحصل على العلاقات التالية:

$$Z_{rc} = \frac{1}{2} (2\pi m_{rc} k T)^{\frac{1}{2}} \delta/h \dots (81)$$

$$Z_+ = \frac{1}{2} (2\pi m_{rc} k T)^{\frac{1}{2}} \delta/h^{-1} Z'_+ \dots (82)$$

حيث إستعلت المعادلة (79).

تقترح نظرية (ACT) بأن كل السوبر جزيئات التى تعبر سطح التقسيم تصبح نواتج لذا فإننا فى حاجة لحساب السرعة التى تعبر بها السوبر جزيئات سطح التقسيم وذلك لتقدير سرعة التفاعل. نفرض أن $V_{rc} = dQ_{rc} / dt$ هى مكون السرعة للمترابك النشط المعطى على طول إحداثى التفاعل.

وعند زمن قدره t_0 نفرض أن هناك N_f^\ddagger مترابكاً نشطاً للنظام، وأن τ هى متوسط الزمن اللازم لحركة المترابك النشط لمسافة قدرها δ على طول Q_{rc} . وعند زمن قدره $(t_0 + \tau)$ فإن كل N_f^\ddagger من المترابكات الموجودة عند زمن قدره t_0 تعبر خلال السطح الواقع على مسافة قدرها δ خلف سطح التقسيم الحرج وتصبح نواتج وبذلك فإن سرعة التفاعل تساوى (N_f^\ddagger / τ) .

ولكن نجد أن $\tau = \delta / \langle v_{rc} \rangle$ حيث أن $\langle v_{rc} \rangle$ هي متوسط قيمة v_{rc} وبذلك فإن سرعة التفاعل تعطى بالقيمة $\delta / \langle v_{rc} \rangle N_f^\ddagger$ وهذه السرعة معبراً عنها بعدد الجزيئات في وحدة الزمن ولكن في الكيمياء الحركية يستخدم الكيميائيون تعبير Γ وذلك بوحدات مول/وحدة حجم/وحدة زمن. وبالقسمة على N_A للتحويل إلى مولات وبالقسمة على V وذلك لتحويل السرعة لوحدة الحجم. فإننا نصل إلى العلاقة :

$$r = N_f^\ddagger \langle v_{rc} \rangle / N_A V \delta = [X_f^\ddagger] \langle v_{rc} \rangle / \delta$$

باستخدام المعادلة (75) للتعبير عن $[X_f^\ddagger]$ نحصل على :

$$r = \frac{\langle v_{rc} \rangle}{\delta} \frac{Z_+ / N_A V}{(Z_B / N_A V)(Z_C / N_A V)} \exp(-\Delta \epsilon_0^\ddagger / KT) [B][C] \dots (83)$$

لتكملة حساب Γ نحتاج $\langle v_{rc} \rangle$. الحركة على طول Q_{rc} تعامل على أنها إنتقالية. وبالنسبة لدرجات الطلاقة الأخرى للمتراكب النشط فإننا نقترح توزيع بولتزمان للطاقة لهذا الإنتقال. وعليه فإن الكسر من المتراكبات بسرعات على طول Q_{rc} في الحدود من v_{rc} إلى $v_{rc} + dv_{rc}$ هي

$$B e^{-m_{rc} v_{rc}^2 / 2KT} dv_{rc} \quad [\text{معادلة (84)}]$$

$$\frac{1}{N} \frac{dN_{vx}}{dv_x} = g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-mv_x^2 / 2KT} \dots (84)$$

ولحساب قيمة B فإنه بتكامل هذا التعبير من $v_{rc} = 0$ إلى $v_{rc} = \delta$ (ويحذف القيم السالبة لـ v_{rc} كما لوحظ سابقاً) ونكتب احتمال التكامل يساوى واحد، إذن

$$B \int_0^\infty e^{-m_{rc} v_{rc}^2 / 2KT} dv_{rc} = 1$$

وباستخدام المتكامل v فى الجدول (15.1) نحصل على

جدول (4)

متكاملات فى نظرية الحركة للغازات

Even powers of x		Odd powers of x	
1.	$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx$	4.	$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = 0$
2.	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{1/2}}$	5.	$\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$
3.	$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)! \pi^{1/2}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$	6.	$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$
where $a > 0$ and $n = 0, 1, 2, \dots$			

$$B = 2(m_{rc} / 2\pi KT)^{1/2}$$

وبذلك فإن $g(v_{rc})$ للقيمة v_{rc} نحصل على :

$$g(v_{rc}) = 2(m_{rc} / 2\pi KT)^{1/2} e^{-m_{rc} v_{rc}^2 / 2KT} \quad (85)$$

ومتوسط القيمة v_{rc} المعطاة بالعلاقة :

$$\langle v_{rc} \rangle = \int_0^{\infty} v_{rc} g(v_{rc}) dv_{rc}$$

وبالتعويض فى المعادلة (85) واستخدام تكامل (5) فى الجدول (15.1)

نحصل على :

$$\langle v_{rc} \rangle = (2KT / \pi m_{rc})^{1/2} \quad (86)$$

وبالتعويض عن المعادلتين (86) ، (82) فى (83) نحصل على :

$$r = \frac{1}{\delta} \left(\frac{2KT}{\pi m_{rc}} \right)^{1/2} \frac{(2\pi m_{rc} KT)^{1/2} \delta}{2h} \frac{Z_+ / N_A V}{(Z_B / N_A V)(Z_C / N_A V)} \exp(-$$

$$\Delta \epsilon_0^{\ddagger} / KT) [B][C]$$

وللتفاعل الأول $B+C+.. \rightarrow \text{product}$ فإن سرعة التفاعل r تعطى بالمعادلة:

$$r = k_r [B][C]$$

حيث أن k_r هي ثابت السرعة للتفاعل.

$$k_r = r / [B][C] ..$$

نصل إلى العلاقة التالية :

وبذلك نصل إلى :

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{Z'_+ / N_A V}{(Z_B / N_A V)(Z_C / N_A V)} \exp(-\Delta \epsilon_0^\ddagger / kT) .. \text{ideal (87)}$$

حيث أنه التعبير المطلوب من ACT لتقدير سرعة التفاعل لتفاعل غازي أولي.

$$Z'_+ = Z_{tr}^\ddagger Z_{rot}^\ddagger Z_{vib}^\ddagger Z_{el}^\ddagger \quad \text{ولحساب}$$

نحتاج معرفة كتلة المتراكب النشط (لحساب Z_{tr}^\ddagger)، تركيبها المتزن

(لحساب عزم القصور الذاتي في Z_{rot}^\ddagger)، ترددها الإهتزازي، التداخل في مستوى الحالة الإلكترونية الممتازة. ويعطى التركيب المتزن بموقع المتراكب النشط في نقطة السرج. ويمكن معرفة الترددات الإهتزازية للطراز العادي وذلك بمعرفة مسطح طاقة الوضع في منطقة المتراكب النشط. الترددات الإهتزازية ترتبط بثوابت القوة وثوابت القوة هي الإشتقاق الثاني لطاقة الوضع (V) وذلك بالنسبة للإحداثيات العادية الإهتزازية. ولحساب $\Delta \epsilon_0^\ddagger$ نحتاج إلى معرفة إرتفاع الحاجز (وكذلك الترددات الإهتزازية وذلك لتصحيح إهتزازات نقطة الصفر).

قيمة الثابت kT/h تساوي $0.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ عند 300k ، $2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$

عند 1000k . عند درجات الحرارة من 300 إلى 400k ، Z_{tr} هي 10^{24} v/cm^3 إلى $10^{27} v/cm^3$ ، Z_{rot} قيمها من 10 إلى 1000 وكل طراز إهتزازي عادي يساهم بمعامل يتراوح بين 1 ، 3 إلى (Z_{vib}) .

$$Z_{tr} = \left(2\pi mkT/h^2\right)^{3/2} V \dots (88) \quad \text{تستخدم المعادلة}$$

$$z_{\text{rot}} \simeq \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}} = 2 \frac{IKT}{\sigma \hbar^2} \text{ for } T \gg \theta_{\text{rot}} \quad \dots (89)$$

لإيجاد قيمة Z_{rc} حيث أن نتيجته نصف كلاسيكية وإحصائية ميكانيكية وأنها تشتق بفرض أن المستويات قريبة من بعضها بالمقارنة بالقيمة kT حيث أن المجموع يحل محل التكامل. وعلاوة على ذلك $\langle v_{\text{rc}} \rangle$ تحسب بإستخدام بولتزمان للتوزيع الكلاسيكي الميكانيكي. ويمكن أن يكون هناك مقترح آخر لنظرية ACT هو أن الحركة على طول الإحداثى للتفاعل يمكن أن يعامل كلاسيكياً.

العلاقة بين نظرية المتراكب النشط (ACT) ونظرية تصادم

الكرات الصلبة :

فى التفاعل ثنائى الجزيئية التالى ($B + C \rightarrow \text{products}$) حيث أن B $\#$ C نفرض أننا تجاهلنا التركيب الداخلى للجزيئات المتصادمة وعاملناهم على أنهم كرات صلبة بأنصاف أقطار r_B ، r_C ، وعليه فإن دوال التجزئة للمتفاعلات B ، C هى: $Z_B = Z_{\text{tr},B}$ ، $Z_C = Z_{\text{tr},C}$ المعادلة (88) وتعطى العلاقات التالية:

$$Z_{B/V} = \left(2\pi m_B kT / h^2\right)^{3/2} , \quad Z_{C/V} = \left(2\pi m_C kT / h^2\right)^{3/2}$$

الإختيار المهم للحالة الإنتقالية هو أن كرتين صلبتين متلامستين - فللجزيئ ثنائى الذرة العادى طراز إهتزازى واحد. لذلك فإن المتراكب النشط ثنائى الذرة يمتلك طرازات إهتزازية قدرها صفر. حيث أن إحداثى التفاعل يحل محل الإهتزازة الواحدة. فالكرات التى كتلتها m_B ، m_C تكون مفصولة بمسافة من المركز إلى المركز قدرها $r_B + r_C$ فى الحالة الإنتقالية وتعطى المعادلة (89) عزم القصور فى الصورة التالية: $I = \mu (r_B + r_C)$ حيث أن μ هى الكتلة المختزلة وهى تساوى $\mu = m_B m_C / (m_B + m_C)$ المعادلة (90) وتعطى المعادتين (89) ، (88) دالة التجزئة للمتراكب النشط كالتالى:

$$\frac{Z'_+}{V} = \frac{Z_{tr}^+}{V} Z_{rot}^+ = \left[\frac{2\pi(m_A + m_C)kT}{h^2} \right]^{3/2} 8\pi^2 \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} (r_B + r_C)^2 \frac{kT}{h^2}$$

بالتعويض فى معادلة ACT (87) التى تعطى عندما C # B المقدار

التالى :

$$k_r = N_A \pi (r_B + r_C)^2 \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{m_B + m_C}{m_B m_C} \right) \right]^{1/2} \exp(-\Delta \epsilon_0^+ / kT) \quad ..(90)$$

$$k_r = CT_{exp}^m (-\Delta E_0^+ / RT) \quad ..(91)$$

$$k = N_A \pi (r_B + r_C) \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} e^{-E_{thr}} \text{ for } B \neq C \quad ..(94a)$$

$$k = \frac{1}{2^2} N_A \pi d_B \left(\frac{8RT}{\pi M_B} \right)^{1/2} e^{-E_{thr}} / RT \text{ for } B \neq C \quad ..(94b)$$

والتى تماثل نتيجة نظرية التصادم للكرات الصلبة المعادلة (94a) إذا

إعتبرنا أن $\Delta \epsilon_0^+$ هى طاقة التريشولد ϵ_{thr}

$$\epsilon_{thr} = \epsilon_{thr} / N_A$$

$$Z_{el} = g_{el,o} T \text{ not extremely high} \quad ..(92)$$

إذا كانت C = B ، ثم $Z = \sigma^+$ وتختصر نظرية ACT إلى المعادلة

(94b) وهكذا فإن ACT سوف تختزل إلى نظرية التصادم للكرات

الصلبة عندما نتجاهل تركيب الجزيئات المتفاعلة.

$$Z_{rot} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2RT}{h^2} \right)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2} \text{ non linear} \quad ..(93)$$

$$Z_{vib} = Z_{vib,1} Z_{vib,2} \dots Z_{vib,3N-6} = \prod_{s=1}^{3N-6} Z_{vib,s}, \prod_{s=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_s / KT}} \quad ..(94)$$

تأثير درجة الحرارة على ثابت سرعة التفاعل :

لتقدير إرتباط ثابت السرعة من نظرية ACT بدرجة الحرارة (23.19)،
لا بد أن تختبر إرتباطات درجة الحرارة بدوال التجزئة. المعادلات (88)، (89)،
(93)، (92) تعطى ما يلي :

$$Z_{tr} \propto T^{3/2} , Z_{rot, lin} \propto T , Z_{rot, nonlin} \propto T^{3/2} , Z_{el} \propto T^0$$

إعتماد القيمة Z_{vib} على درجة الحرارة ليست بالبساطة المعروفة. عند
درجة الحرارة التي عندها $h\nu_s \ll kT$ لكل ν_s المعادلة (94) تصير كالتالي :

$$Z_{vib} \approx 1 = T^0$$

أما عند درجة الحرارة التي عندها $h\nu_s \gg kT$ لكل قيم ν_s . فإن إمتداد
الدوال الأسية في المعادلة (94) تعطى $Z_{vib} \propto T^{f_{vib}}$ حيث أن f_{vib} هي عدد
الطرازات الإهتزازية للجزئ أما عند درجات الحرارة المتوسطة فإن $Z_{vib} \propto T^b$
حيث أن b تقع بين الصفر، f_{vib} . وقيم الإهتزازات ν_s تكون مرتفعة
وذلك عند ظروف من $h\nu_s \gg kT$ والتي نصل إليها عادة عند درجات الحرارة
العالية. ولدرجات الحرارة المتوسطة نتوقع التالي :

$$Z_{vib} \propto T^a \quad 0 \leq a \leq \frac{1}{2} f_{vib} \quad \text{حيث أن}$$

وعبر درجات الحرارة المحدودة فإن كل قيمة لـ Z_{vib} في المعادلة (87)
تكون فإن قيمة a تقريبا ثابتة ويمكن أن نكتب العلاقة التالية :

$$k_T \approx CT^m \exp(-\Delta E_0^\ddagger / kT) .. \quad (95)$$

حيث أن كلاً من C ، m ثوابت وأن $\Delta E_0^\ddagger \equiv N_A \Delta \epsilon_0^\ddagger$.

باستخدام إرتباط درجة الحرارة بالعوامل في دوال التجزئة في (87) فإننا
يمكن تقدير مدى قيم m . وتكون النتيجة كما يلي :

(a) للتفاعل ثنائي الجزيئية الغازي بين ذرة وجزئ تقع m عادة بين القيم -0.56
، 0.5

(b) في التفاعلات الغازية ثنائية الجزيئية بين جزيئين تقع m عادة بين -2 ، 0.5 .
وتحدد طاقة التنشيط بالعلاقة: $d \ln k_f / dT \equiv E_a / RT^2$ وبأخذ لوغارتيم

العلاقة (95) والتفاضل نحصل على المعادلة التالية :

$$E_a = \Delta E_0^{\ddagger} + mRT \dots \quad (96)$$

حيث أن m إما أن تكون سالبة، صفر أو موجبة، E_a يمكن لها أن تكون أقل أو تساوى أو أكبر من ΔE_0^{\ddagger} . وتختلف كمية ΔE_0^{\ddagger} عن الحاجز الكلاسيكى E_b بالقيمة ΔZpE^{\ddagger} وهى التغير فى نقطة الصفر للطاقة بتكوين المتراكب النشط، والقيمة ΔZpE^{\ddagger} إما أن تكون سالبة أو تساوى صفرًا أو موجبة فإن E_a يمكن لها أن تكون أقل من أو تساوى أو أكثر من E_b معامل A أرهينيوس تحدده المعادلة التالية :

$$A = K_r e^{E_a/RT}$$

بإستخدام المعادلات (95) ، (87) ، (95) نحصل على العلاقة :

$$A = \frac{kT e^m}{h} \frac{Z_+^{\ddagger} / N_A V}{(Z_B / N_A V) (Z_C / N_A V)} \approx C e^m T^m \dots (97)$$

حيث أنه يمكن حساب قيمة m إذا كانت Z_+^{\ddagger} معروفة. قراءات كيناتيكية الغازات ليست كبيرة الدقة لدرجة تسمح بتحديد قيمة m عملياً. يمكن التغلب على إعتدال T^m على المعامل A وذلك بإستخدام الدالة الأسية $(- \Delta E_0^{\ddagger} / RT)$ فى k_r وأن القراءات الكيناتيكية تعطى A قيمة متوسطة للمعامل A عند درجة الحرارة التجريبية.

تأثيرات النظائر :

نعتبر أن هناك تفاعلاً تتمثل الخطوة المحددة لسرعة التفاعل به فى تكسير الرابطة C-H فى المتفاعل. نفرض أننا أحلنا ذرة الهيدروجين فى هذه الرابطة بذرة الديوتيريوم. قيمة تردد الرابطة C-H الإهتزازى هى :

$$\nu = \left(\frac{1}{2} \pi \right) (k/\mu)^{\frac{1}{2}} \quad , \quad \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

وأن μ هى الكتلة المختزلة

$$\nu = \left(\frac{1}{2} \pi \right) (k/\mu)^{\frac{1}{2}} \quad , \quad \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \approx m_1 m_2 / m_2 = m_1$$

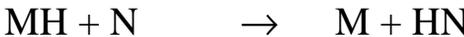
حيث أن $m_1 = m_H$ ، $m_2 \gg m_1$ لدينا وأنا لجزئى وأنا لجزئى

بإحلال D بذرة الهيدروجين نجد أن $m_I = m_D \approx 2m_H$ وبذلك نجد أن $v_{CD} \approx v_{CH}/\sqrt{2}$. تقل الطاقة الاهتزازية لنقطة الصفر للمتفاعل بالقيمة التالية :

$$\frac{1}{2} h (v_{CH} - v_{CD}) = \frac{1}{2} h v_{CH} (1 - \sqrt{2}) = 0.146 h v_{CH}$$

في المتراكب النشيط تمتد الرابطة C-H أو C-D يقابل الحركة على طول خط إحداثى التفاعل الذى يكسر المتراكب النشيط إلى النواتج ولا يساهم التمدد الاهتزازى لأى من C-H أو C-D مطلقاً فى طاقة نقطة الصفر للمتراكب النشيط ومن الطبيعى أننا نجد أن الإحلال بالنظائر ليس له تأثير على مسطح طاقة الوضع والذى وجد من حل معادلة شرودنجر الإلكترونية.

وحيث أن (ZPE) طاقة نقطة الصفر للمتفاعلات تقل بالمقدار $0.146 h v_{CH}$ وأيضاً مسطح طاقة الوضع و ZPE للمتراكب النشيط لا تتأثر. فإن إحلال D للذرة H سيزيد قيمة $\Delta \epsilon_0^+$ فى الشكل (25) بما قيمته $0.146 h v_{CH}$ فإن المعامل $\exp(-\Delta \epsilon_0^+/kT)$ فى معادلة ACT (87) للثابت k_T فإنها تقلل قيمة k_T بمقدار حقيقى (بمقدار 8 عند درجة الغرفة). إذا كان من المهم عمل نطق فإن ذلك سوف يؤدى إلى خفض ثابت السرعة للأصناف الديومترية حيث أن أنفاق D الثقيلة تقل عن تلك الخاصة بذرة H. الإحلال بالنظائر سوف يؤثر على الترددات الاهتزازية الأخرى وحيث أن هذه الترددات تحدث فى كل من المتفاعل والمتراكب النشيط وتغيراتها ستؤدى إلى تغير طفيف فى السرعة، وبالمثل فإن تأثيرات الإحلال بالنظائر على كل من Z_{tr} ، Z_{rot} سوف يؤثر بقله على ثابت السرعة k_T . التفسير السابق يوضح أن ذرة الهيدروجين تنكسر من الجزئ بدون أن تنتقل إلى صنف آخر. والأمر الشائع هو أنه تنتقل ذرة الهيدروجين مع تكوين رابطة جديدة وتكسير رابطة قديمة.



حيث أن الحالة الإنتقالية هى $[M \dots H \dots N]$. ولهذه الحالة فإننا نجد أنه (فى غياب النطق) فإن معامل درجة الغرفة -8- لانخفاض وذلك بعملية

الديترة يكون هو أقصى وأقل تأثير يحدث إذا كانت الحالة الإنتقالية غير متماثلة.

إذا نتج تغير حقيقى فى ثابت السرعة عندما تحل ذرة الديوتيريوم D محل ذرة الهيدروجين فى الرابطة C-H فإن الخطوة المحددة للسرعة تتضمن كسر هذه الرابطة. وإذا تغير ثابت السرعة تغير طفيفاً عندما تستبدل بالنظائر فإن الخطوة المحددة للسرعة لا تتضمن كسر هذه الرابطة. وهذه التقنية تستخدم لتقدير آلية التفاعل.

إختبارات نظرية ACT

حيث أن مسطحات طاقة الوضع لكثير من التفاعلات الكيميائية غير معروفة. فإن تركيب المتراكب النشط يتحدد بالتخمين، والترددات الإهتزازية يمكن حسابها باستخدام قواعد أساسية تقريبية تربط بين أطوال الرابطة والترددات الإهتزازية. وقد إستخدم كل من هيرشباخ وآخرون نظرية ACT وذلك لحساب المعامل (A) لعدد 12 من التفاعلات الغازية ثنائية الجزيئية.

والمعاملات A المقدره عملياً تقع فى خطأ بمعامل قدره 3 أو 4. ويمكن الحصول على معاملات تتراوح بين 2 أو 3 وذلك كخطأ فى تقدير Z_{\pm}^{\ddagger} حيث أنها تقدر بالتخمين. وعليه فإن قيم A من نظرية (ACT) والتي لا تزيد عن $10^{\pm 1}$ قدر القيم المستخلصة عملياً ويمكن إعتبار ذلك تثبيتاً لنظرية ACT.

التفاعلات التى حسبت لها مسطح طاقة الوضع بدقة تتضمن أصنافاً خفيفة حيث أنها ليست لها أنفاق. وبذلك فإن إختبار ACT فى هذه الحالات تكون صعبة. تطبيق نظرية ميكانيكا الكم على ACT يتفق مع قيم k_r المستخلصة عملياً بالنسبة للتفاعل التالى: $D + H_2 \rightarrow HD + H$ وهناك نوعاً آخر من الإختبار للنظرية وهو مقارنة تقديرات ACT بالنتائج من حسابات المسير. معظم هذه المقارنات أعطت موافقات جيدة. وذلك على الرغم من أن بعض الحالات أظهرت حسابات المسير فيها أن حالات المتراكب النشط لا تتسكن تبعاً لتوزيع بولتزمان. لبعض الأشكال لمسطحات طاقة الوضع فإن حسابات المسير أوضحت أن جزءاً كبيراً من السوبر جزيئات تعود

ثانية إلى متفاعلات بعد عبور مسطح التقسيم الحرج وهناك طرق أخرى لإختبار نظرية (ACT) وهى عمل إستبدال بالنظائر فى المتفاعل ومقارنة التأثير المشاهد على k_r بذلك المحسوب بإستخدام نظرية (ACT). إختيارات أيزوتوب الكيناتيكية تبدو أنها داعمة لصحة نظرية (ACT).

نظرية ACT والخواص الإنتقالية :

يمكن تطبيق النظرية ACT على عمليات السرعة مثل الإنتشار والإنسياب اللزجى فى السوائل.

الصياغة الديناميكية الحرارية لنظرية ACT :

بمقارنة المعادلة (81) مع المعادلة (76) نرى أن المقدار الذى يلى kT/h فى (87) يشبه ثابت الإتران والفرق الوحيد هو أن Z'_+ ليست دالة التجزئة التامة للمتراكب النشط ولكنها تحذف مساهمة Z_{TC} (المعادلة 79) فإنه من المعتاد حينئذ تحديد K_c^\ddagger بالعلاقة التالية :

$$K_c^\ddagger \equiv \frac{Z'_+/N_A V}{(Z_B/N_A V)(Z_C/N_A V)} \exp(-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/kT) \dots \quad (98)$$

لاحظ من المعادلة (75) أن $[X_f^\ddagger] / [B][C]$ (82) تعطيان العلاقة التالية: وبدلاً من ذلك فإن كلاً من المعادلة (75) ، (82) تعطيان العلاقة التالية:

$$K_c^\ddagger = k_f \left(\frac{2}{\pi m_{rc} kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{h}{\delta} \dots \quad (99)$$

$$k_f \equiv [X_f^\ddagger] / [B][C] \dots \dots \dots \text{حيث أن}$$

يعبر عن المعادلة (87) كالتالى :

$$k_r = \frac{KT}{h} K_c^\ddagger \dots \dots \quad (100)$$

فى الديناميكا الحرارية الحالة القياسية المستخدمة للغازات المثالية هى الحالة التى عندها $P = P^0$ ، درجة الحرارة T . فى الكيمياء الحركية يعبر عادة عن ثوابت السرعة بالتركيز وأنه لمن المناسب إستخدام الحالة القياسية التى تشتمل على وحدة التركيز أفضل من وحدة الضغط. المعادلة $P_i = n_i RT/V = CiRT$

تعطى ما يلى :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i / P^0 = \mu_i^0 + RT \ln C_i RT / P^0 = \mu_i^0 + RT \ln RT C^0 / P^0 + RT \ln C_i / C^0$$

حيث أن $C^0 \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$ عندما تساوى $C_i = C^0$ فإن الجهد

الكيميائى يعبر عنه كالتالى :

$$\mu_i = \mu_{c,i}^0 + RT \ln C_i / C^0$$

للغاز، عند تركيز قدره 1 mol/dm^3 ودرجة حرارة قدرها T . وبالتعويض عن ثابت الإتزان للحالة $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ وبتتبع نفس الخطوات السابقة نجد أن :

$$\Delta G_c^0 = -RT \ln K_c^0 = -RT \ln \left[K_c / (C^0)^{\Delta n / \text{mol}^-} \right] \dots (101)$$

$$\Delta G_c^0 \equiv \sum_i \nu_i \mu_{c,i}^0 \quad \text{حيث أن}$$

$$K_c^0 \equiv \prod_i (C_i / C^0)^{\nu_i} = \prod_i (C_i^{\nu_i} / \prod_i (C^0)^{\nu_i}) = k_c / (C^0)^{\Delta n / \text{mol}},$$

$$k_c \equiv \prod_i C_i^{\nu_i} \quad \text{حيث أن}$$

$$\Delta n / \text{mol} = 1 - n \quad \text{وفى التفاعل} \quad \left\{ X_f^{\ddagger} \right\} \rightarrow B + C + \dots \text{ نجد أن}$$

حيث أن n هى جزيئية التفاعل. وبالتوازي مع المعادلة (101)

نحدد ΔG_c^{0+} وهى طاقة جبس القياسية التثيضية بمقياس التركيز كالتالى:

$$\Delta G_c^{0+} \equiv -RT \ln \left[K_c^{\ddagger} (C^0)^{n-1} \right] \dots (102)$$

وباستخدام المعادلتين (100)، (102) نحصل على العلاقة التالية :

$$k_f = kT h^{-1} (C^0)^{1-n} e^{-\Delta G_c^{0+} / RT} \dots (103)$$

هذه هى الصورة الديناميكية الحرارية لتعبير نظرية (ACT) لسرعة

التفاعل. وكلما كبرت قيمة ΔG_c^{0+} كلما بطؤ التفاعل ويمكن تحديد

كلاً من K_p^{0+} ، ΔH^{0+} للتفاعل الغازى كالتالى :

$$K_p^{0+} \equiv K_c^{0+} (RT C^0 / P^0)^{1-n} \dots (104)$$

$$\Delta H_C^{0+} = \Delta H^{\ddagger} \equiv RT^2 d \ln K_p^{0+} / dT \dots (105)$$

حيث أن إنثالبيات الغاز المثالي تعتمد على درجة الحرارة T فقط، فإن الإنثالبي القياسى للتنشيط هو نفسه سواء كان الحالة القياسية هي بارا P= أو C= /mol/dm³ أى أن $\Delta H_c^{\circ\ddagger} = \Delta H_c^{\circ\ddagger}$ ، الأنتروبي القياسى للتنشيط والمعتمد على مقياس التركيز $\Delta S_c^{\circ\ddagger}$ يتحدد بالعلاقة التالية :

$$\Delta S_c^{\circ\ddagger} \equiv (\Delta H_c^{\circ\ddagger} - \Delta G_c^{\circ\ddagger}) / T$$

وعليه نحصل على :

$$\Delta G_c^{\circ\ddagger} = \Delta H_c^{\circ\ddagger} - T \Delta S_c^{\circ\ddagger} \dots$$

(106)

بالتعويض بالمعادلة (106) فى المعادلة (103) نحصل على :

$$k_r = kT h^{-1} (C^{\circ})^{1-n} e^{\Delta S_c^{\circ\ddagger} / R} e^{-\Delta H_c^{\circ\ddagger} / RT} \quad (107)$$

الكميات $\Delta S_c^{\circ\ddagger}$ ، $\Delta H_c^{\circ\ddagger}$ ، $\Delta G_c^{\circ\ddagger}$ هي التغير فى S ، H ، G عند

درجة الحرارة T وذلك عندما تتكون 1 مول من X_f^{\ddagger} فى حالتها القياسية (تركيزه 1 مول/ديسم³) تتكون من متفاعلات نقية فى تركيز قياسي قدره 1 mol/dm³.

تحذف المساهمات للحركة على طول إحداثى التفاعل للدوال

\bar{S}^{\ddagger} ، \bar{H}^{\ddagger} ، \bar{G}^{\ddagger} للمتراكب النشيط X_f^{\ddagger} . وفى صورة أخرى الحسابات

\bar{S}^{\ddagger} ، \bar{H}^{\ddagger} ، \bar{G}^{\ddagger} من معادلات ميكانيكا الكم نستخدم Z'_+ بدلاً من Z_+

حيث أن $(Z'_+ = Z_+ / Z_{rc})$

المعادلة (100) تعطى طاقة التنشيط كالتالى :

$$E_a \equiv RT^2 d \ln k_r / dT = RT + RT^2 d \ln K_c^{\circ\ddagger} / dT.$$

أما المعادلات (104) ، (105) فتعطى المعادلة التالية :

$$d \ln K_c^{\circ\ddagger} / dT = d \ln K_p^{\circ\ddagger} / dT + (n-1) / T = \Delta H^{\circ\ddagger} / RT^2 + (n-1) / T$$

لذا نجد أن $E_a = \Delta H^{\circ\ddagger} + nRT \dots (108)$ للتفاعل الغازى حيث أن n

هى جزيئية التفاعل.

من المعادلة $\Delta H_T^0 = \Delta U_T^0 + \Delta n_g RT / \text{mol}$ نحصل على العلاقة التالية:

$$\Delta H^{0+} = \Delta U^{0+} + (1-n) RT$$

وبالتعويض فى (108) نحصل على $E_a = \Delta U^{0+} + RT$

حيث أن U^{0+} تساوى \bar{U} للمترابك X_f^+ عند T

(مساهمات الحركة على طول إحداثى التفاعل) ناقص $\bar{U}_C + \dots$ وذلك عند درجة T.

هذه المعادلة تعطى تفسيراً فيزيائياً بسيطاً لطاقة التنشيط E_a .

المعادلة التالية: $A \equiv k_r e^{E_a/RT}$ تعطى المعامل قبل الأسى. والمعادلتين

(107)، (108) تعطى العلاقة بين A وأنتروبي التنشيط ΔS_c^{0+} .

$$A = (kT/h) (C^0)^{1-n} e^n e^{\Delta S_c^{0+}/R} \quad (109)$$

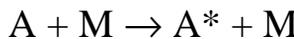
من قيم A ، E_a الناتجة عملياً يمكن أن نحسب ΔS_c^{0+} ، ΔH_c^{0+} باستخدام المعادلتين (108) ، (109). ومن المعادلة (106) يمكن حساب ΔG_c^{0+} .

للتفاعل الغازى ثنائى الجزيئية يمتلك المترابك النشيط درجات طلاقة إنتقالية ودورانية قليلة ولكن لها درجات طلاقة إهتزازية كبيرة أكبر من زوج الجزيئات المتفاعلة. المسافة الكبيرة بين مستويات الطاقة الإهتزازية مقارنة بمستويات الطاقين الدورانية والإنتقالية تجعل مساهمة الإهتزاز للأنتروبي S أقل من كل من الدوران والإنتقال. ولذا فإن أنتروبي التنشيط ΔS_c^{0+} قيمته سالبة فى التفاعلات الغازية ثنائية الجزيئية.

التفاعلات أحادية الجزيئية :

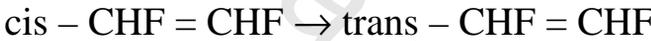
فى الإنحلال أو التشاكل للجزيئات العديدة الذرات A فإن التفاعل

الكيميائى الأولى $A^* \rightarrow \text{products}$ يسبقه التفاعل الفيزيائى التالى :



والتي تضع A فى مستوى إهتزازى مثار.

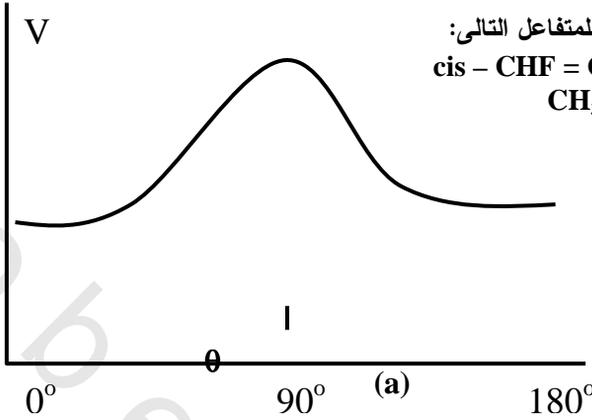
وفى التفاعل الغازى الأحادى الجزيئية فى المنطقة ذات الضغط المنخفض فإن سرعة تكوين جزيئات A المثارة إهتزازياً (التي يرمز لها بالرمز A^*) تقع فى مستوى أقل من المستوى المطلوب لحفظ تسكين بولتزمان للجزئ A^* . وحيث أن معادلة نظرية (ACT) (87) ترجح أن هناك تسكين متزن لحالات المتفاعلات فإننا لا نستطيع تطبيق (87) للتفاعل الكلى $A \rightarrow \text{products}$ وذلك فى المنطقة الهابطة للضغط. فى منطقة الضغط المرتفع يبقى تسكين بولتزمان للمتراكب A^* ، وعليه يمكن إستخدام نظرية ACT لحساب $k_{uni,p} \rightarrow \infty$ ثابت السرعة عالى الضغط المقدر عملياً. فى كثير من التفاعلات أحادية الجزيئية يظهر مسطح طاقة الوضع بنقطة السرج ويمكن تحديد الحالة الإنتقالية من نقطة السرج. فعلى سبيل المثال فإن التشاكل أحادى الجزيئية الذى يسير وفقاً للمعادلة التالية:



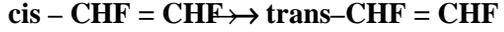
مسار الطاقة الدنيا بين المتفاعل والناج يتضمن دوران بزواية قدرها 180° لأحد مجموعات CHF بالنسبة للأخرى. وعند دوران هذه المجموعات فإن التداخل بين الأوربتالات 2P لذرة الكربون والتي تكون الرابطة بأى تفقد تدريجياً ونصل إلى الصفر وذلك عند دوران 90° . نقطة طاقة الوضع القصوى على المسار الأدنى للطاقة هى عند 90° وهذه هى الحالة الإنتقالية. وأثناء الدوران من cis إلى trans تتغير المسافات فى الروابط ولكن هذه التغيرات تكون صغيرة إذا قورنت بالتغيرات عند الزاوية الملتوية. لذا نجد أن $V \approx V(\theta)$ حيث أن θ هى الزاوية بين مستويي CHF. ويأخذ متغير واحد فقط فإن مسطح طاقة الوضع يصير خطأً شكل (25).

طاقة الرابطة بين ذرتى الكربون المزدوجة والأحادية هى على التوالي 615kJ/mol ، 344kJ/mol وبالتالي نتوقع أن طاقة الحالة الإنتقالية تقع عند حوالى 271kJ/mol فوق طاقة المتفاعلات، طاقة التشيط الملاحظة هى 264kJ/mol .

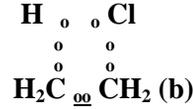
شكل (25)



(a) طاقة الوضع مع الزاوية الملتوية للمتفاعل التالي:



(b) الحالة الإنتقالية لتحلل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$



ويمكن عبور الحاجز عندما تتساقط طاقة إهتزازية كافية إلى الطراز العادي الإهتزازي الذي يشتمل على إلتواءات حول المحور (C-C).
للإنحلال الأحادي الجزيئية



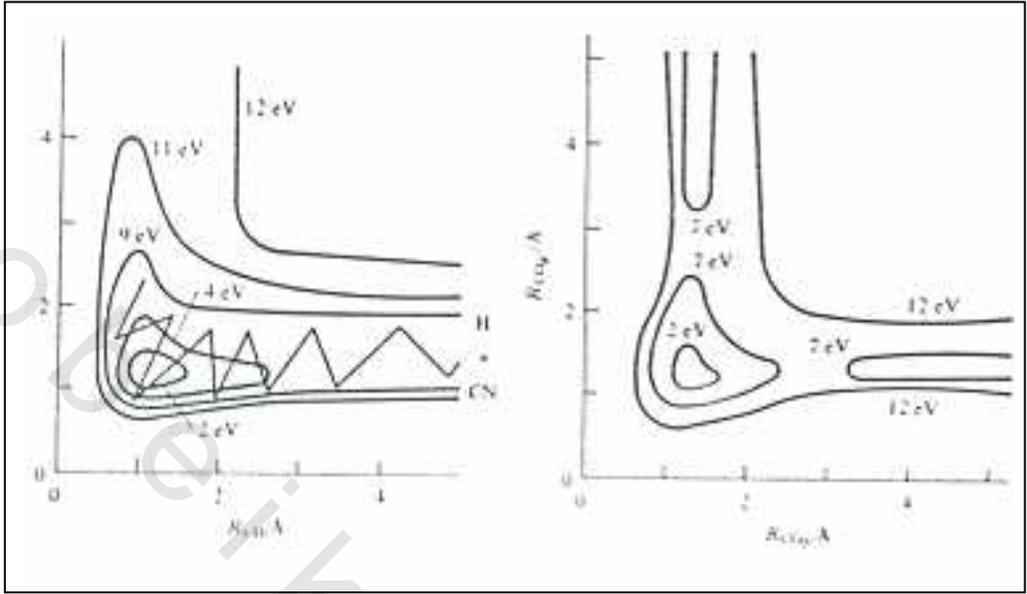
الشكل (25b) يوضح الحالة الإنتقالية المتوقعة. من الممكن تصور الحالة الإنتقالية وذلك بروابطها المنكسرة جزئياً HC ، ClC وروابطها المتكونة جزئياً باى CC ، HCl . وذلك لوجودها عند القمة فى المسار ذو الطاقة الدنيا. هناك كثير من التفاعلات الإنحلالية أحادية الجزيئية لا توجد لمسطحات الطاقة الوضع لها نقطة سرج. يوضح الشكل (26) خرائط كوتورية لطاقة الوضع لجزيئات CO_2 ، HCN وذلك عند زاوية رابطة θ قدرها 180° وهى القيمة المتوازنة. النقط الموجودة عند مراكز الـ 2-eV الكونتورية المقابلة للجزيئات CO_2 ، HCN الجيومترية المتزنة. كل نقطة من هذه النقط تقع عند قاع البئر. وللتفاعل أحادي الجزيئية ($A \rightarrow \text{products}$) فإن السوبر جزئى هو A نفسه، ومسطح طاقة الوضع للتفاعل هى مسطح طاقة الوضع للجزئى A . وهكذا نجد أن هناك قاع (وليس نقطة السرج كما هو الحال فى المتفاعلات ثنائية الذرة وثلاثية الذرة) وذلك فى الركن الأسفل اليسارى للخريطة الكونتورية الخطية شكل (26). طاقة الصفر فى الشكل تؤخذ على أنها قاع البئر (الجيومتري المتزن). يوضح

الشكل (26b) إنحلال CO_2 إلى CO ، O كالتالى ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$) وله نقطة سرج على مسار الطاقة الدنيا (الذى يتضمن تمدد الرابطة $(\text{C}-\text{O})$ حتى تكسر، وتبقى الذرات خطية). نقطة السرج تقع بين الكنتورات (7- eV) بينما تكسير $\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$ ليس له نقطة سرج.

تزداد طاقة الوضع فى شكل (26a) بإستمرار كلما زاد R_{CH} . الإنخفاض فى V عند مسافات كبيرة على طول مسار تحلل CO_2 يرجع إلى تكوين رابطة ثالثة من الرباط الثلاثى فى أول أكسيد الكربون. نحن نتوقع أنه فى التحلل الأحادى الجزيئية حيث لا تتكون روابط جديدة فى النواتج لا تظهر هناك نقطة سرج.

لتطبق نظرية ACT عندما لا توجد نقطة سرج فإننا نختار سطح تقسيم حيث أنه من المحتمل بدرجة كبيرة أن السوبر جزئ الذى يعبر هذا السطح سوف يعطى نواتج. من الواضح أن مسطح التقسيم يجب أن يكون قريباً من النواتج عن المتفاعلات فى هذه الحالة، يمكن الكلام عن متراكب نشيط (مفكك). فعلى سبيل المثال يتحلل الإيثان كما يلى: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$. فإن سطح التقسيم سوف يقابل رابطة مستطالة بين ذرتى الكربون $(\text{C}-\text{C})$. ويشبه المتراكب النشط إلى حد كبير شقى CH_3 وتكون لديه درجات حرية أكثر من جزئ (C_2H_6) . هناك طريقتان مختلفتان مقترحتان لإختيار سطح التقسيم فى التفاعل أحادى الجزيئية الذى لا توجد له نقطة سرج المسافة بين ذرتى الكربون فى المتراكب المفكك النشط C_2H_6^+ تصير 5A^0 مقارنة بالقيمة 1.5A^0 فى جزئ C_2H_6 .

الخط المتعرج فى الشكل (26) هو مسار كلاسيكى لتكسير $\text{HCN}^* \rightarrow \text{H} + \text{CN}$ يبدأ المسار بجدية بعيداً عن جيومترية HCN المتزن. ويقابل المستوى الإهتزازى المثار لجزئ HCN (يستدل على ذلك بالنجمة). تستمر الإهتزازات حتى تستطيل الرابطة $(\text{H}-\text{C})$ لدرجة كافية للكسر. وهذا الشكل غير مكتمل حيث أننا نحذف الإهتزازات الملتوية.



شكل (26)

خرائط كونتورية لطاقة الوضع للتركيبات الخطية لكل من:

(a) HCN

(b) CO₂

للتفاعلات أحادية الجزيئية. المعادلة (23.19) تعطى ثابت السرعة عند

ضغط عالي كما يلي:

$$K_{uni, p = \infty} = \frac{kT}{h} \frac{z'_+}{z_A} e^{-\epsilon_0^{\ddagger}/kT} \dots \quad (110)$$

حيث أن المتراكب النشط A_f^{\ddagger} ، المتفاعل A لهما نفس الكتلة. فإننا

نجد أن $Z_{tr}^{\ddagger} = Z_{tr,A}$ على فرض أن A_f^{\ddagger} ليست متراكب متفكك. أبعادها

وعزم قصورها الذاتي تكون قريبة من تلك الخاصة بالمتفاعل A حيث أن :

$$Z_{rot,A} \approx z_{rot}^{\ddagger}$$

وللمتراكب الصلب نرى أن :

$$z'_+ / z_A \approx z_{vib}^{\ddagger} / 2_{vib,A}$$

والمترابك A_f^\ddagger له طرزاً إهتزازياً تقل قيمته عن تلك الخاصة بالمتفاعل A بمقدار الوحدة.

$$Z_{\text{rot}, A} \approx Z_{\text{rot}}^+$$

وللمترابك المتماسك فإننا نجد أن $Z_{\text{vib}}^+ / Z_{\text{vib}}$ $Z_{\text{rot}}^+ / Z_{\text{rot}}$

للمترابك A_f^\ddagger طراز إهتزازي أقل من A . وهذا الطراز هو الذى يصير بعد ذلك إحداثى التفاعل للمترابك. وماذا عن المنطقة الهابطة - النظرية التى تسمح بحساب K_{uni} فى هذه المنطقة طورت عن طريق ماركوس ورايس فى عام 1951-1952.

ونظرية ماركوس ورايس تعتمد فى جزء كبير منها على الأبحاث المتقدمة لكل من رايس، رامسبرجر وكاسيل ولذلك سميت عموماً بنظرية RRKM للتفاعلات أحادية الجزيئية. فى نظرية RRKM ثابت سرعة إعطاء الطاقة k_1 فى (1785) يمكن حسابه بإستخدام الميكانيكا الإحصائية، ويسمح ذلك بالحقيقة القائلة بأن إنتقال الطاقة الإهتزازية مثل الطاقة الإنتقالية يمكن أن يرفع A إلى مستوى الإهتزاز المثار $A^* \rightarrow A$. ثابت سرعة رفع الطاقة من الجزئ المحمل بالطاقة k_{-1} يمكن الحصول عليه من سرعة تصادم A^* .

وتمتاز النظرية بأن ثابت سرعة الإنحلال k_2 وذلك للجزئ المحمل بالطاقة A^* تعتمد على كمية الطاقة الإهتزازية التى يحملها A^* . وكلما كبرت الطاقة الإهتزازية كلما زادت سرعة تكسير A^* يحسب ثابت سرعة الإنحلال للمترابك A^* والذى له كمية محسوبة من الطاقة الإهتزازية بإستخدام أفكار من نظرية ACT. بالمقارنة مع القيم الناتجة من التجربة يتضح أن نظرية RRKM تصلح تقريباً لكل الحالات. عند الضغوط العالية تختصر نتيجة نظرية RRKM إلى معادلة ACT (110).

التفاعلات ثلاثية الجزيئية :

الأمثلة الجيدة على التفاعلات الغازية الثلاثية الجزيئية هى إتحاد ذرتين مضاف إليها صنف ثالث (M) والذى فائدته هى حمل بعضاً من طاقة

الرابعة بعيداً لمنع التحلل. الشكل (23.3) هو خريطة كونتورية لطاقة الوضع للتركيبات الخطية لتفاعل الاتحاد $(H+H+H \rightarrow H_2+H)$. المسير الذى يبدأ عند النقطة i والذى يوازي المحور R_{bc} المقابل لـ H_b ، H_c يقتربان من بعضهما بينما يبقى H_a بعيداً. تصور تدحرج كرة على مسطح طاقة الوضع على طول هذه المسيرة. سوف تتدحرج الكرة أسفل إلى وادى $H_a + H_b$ ، H_c ، تتدحرج بطول مسافة البين أنوية المتزنة حيث $R_{bc}=0.74A^0$ ثم تتدحرج أعلى جانب الوادى حيث $R_{bc}<0.74A^0$ حتى تصل إلى إرتفاع 110 كيلو سعر/مول (والتي تعتبر طاقة الوضع الابتدائية للنظام عند النقطة i) ثم تعكس مسارها منتهية إلى أعلى عند النقطة (i) وهكذا إذا لم تشارك H_a فإن الجزئ الجديد المتكون H_bH_c سوف يتكسر إلى ذرات. المسير الذى يؤدي إلى تكوين جزئ H_bH_c المستقر يجب أن يتضمن إنخفاضاً فى كل من R_{bc} ، R_{ab} .

وللتفاعل $A + B + M \rightarrow AB + M$ (حيث أن A ، B ذرات).

هناك مسيرات مختلفة يسلكها التفاعل ولا يوجد تركيب واحد كل من M ، B ، A يمكن الحصول عليه كحالة إنتقالية. وهكذا فإن نظرية المتراكب النشط لا تنطبق على التفاعلات الاتحاد بين الذرات. هناك عدة نظريات مقترحة للتفاعلات ثلاثية الجزيئية ولكن لا يكون أياً منها مرضياً.

التفاعلات فى المحاليل :

بسبب قوة التجاذب التداخلى فى الحالة السائلة فإن نظرية التفاعل فى المحاليل لم تعد متطورة مثل تلك التى فى التفاعلات الغازية. وعموماً فإنه من الصعب حساب ثوابت السرعة للتفاعل فى المحلول وذلك من الخواص الجزيئية. وتشذ عن ذلك التفاعلات التى تكون محكومة بالإنتشار يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية فى المحاليل كما يلى :

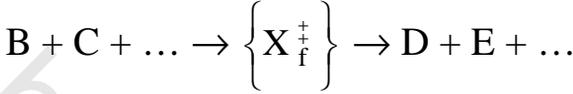
(a) التفاعلات المحكومة بالتفاعل الكيميائى والتى فيها سرعة التفاعل الكيميائى بين جزئيات B ، C فى المذيب تقل كثيراً عن سرعة إنتشار كلاً من B ، C ناحية بعضهما فى المذيب.

(b) تفاعلات محكومة بالانتشار : وفيها يكون سرعة الانتشار أقل كثيراً عن سرعة التفاعل الكيميائي في حيز المذيب.

(c) التفاعلات المحكومة بكل من سرعة الانتشار والتفاعل والترتبة والقيمة.

نظرية ACT للتفاعلات المحكومة كيميائياً في المحاليل :

للتفاعلات الكيميائية الأولية الممتلة بالمعادلة :



تعطى نظرية المتراكب النشط السرعة r على أنها معدل السرعة لكل وحدة الحجم والتي تعبر عندها الجزئيات السوبر مسطح التقسيم الحرج. من المعادلة السابقة (23.16) نحصل على العلاقة التالية :

$$r = [X_f^{\ddagger}] < v_{rc} > / \delta \dots \quad (111)$$

حيث أن $[X_f^{\ddagger}]$ هي تركيز المتراكبات النشط (تتواجد بطول δ على جانب النواتج لسطح التقسيم). بغض النظر عن كون النظام مثالي أو غير مثالي فإن تركيز $[X_f^{\ddagger}]$ هو الذى يظهر فى التعبير عن r . وهذا يرجع إلى أن r يعبر عنها دائماً بصورة بالتركيز مثل : $r \equiv v_B^{-1} d [B] / dt$

للحصول على $[X_f^{\ddagger}]$ نطور المعادلة (23.10) لتتطبق على الحالة الغير مثالية تعبر المعادلة (75) عن الإتزان الظاهري بين المتفاعلات والمتراكب النشط للتفاعلات الغازية المثالية. وللتعامل بعدم مثالية فإننا نستبدل التركيزات فى ثابت الإتزان الظاهري : $[C] \dots [X_f^{\ddagger}] / [B]$ بالفعالية لنحصل على المعادلة التالية :

$$k_f^o = \frac{a_+^{\ddagger}}{a_B a_C \dots} = \frac{\gamma_+^{\ddagger}}{\gamma_B \gamma_C} \frac{\left[X_f^{\ddagger} \right] / \overset{\circ}{C}}{\left([B] / \overset{\circ}{C} \right) \left([C] / \overset{\circ}{C} \right)} \dots \quad (112)$$

حيث أن $\overset{\circ}{C} \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$. تؤخذ $\overset{\circ}{C}$ ذلك لأن الفعالية ومعامل الفعالية ليست لها وحدات. كل الفعاليات ومعامل الفعاليات في هذا الجزء يعتمد على مقياس التركيز المولارى.

نستخدم المعادلة (112) للمتراكب X_f^\ddagger ، (86) وذلك للقيمة $\langle v_{rc} \rangle$ فى المعادلة (111) وتعطى العلاقة التالية :

$$r = \frac{\gamma_B \gamma_C \dots}{\gamma_+} \left(\frac{2kT}{\pi m_{rc}} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} k_f^{\circ} (\overset{\circ}{C})^{1-n} [B][C] \dots \quad (113)$$

حيث n هى جزيئية التفاعل

وللنظام الغير مثالى فإننا نعبر عن K^{o+} وذلك بالتمائل مع (99) كما يلى:

$$K^{o+} = k_f^{\circ} \left(\frac{2}{\pi m_{rc} kT} \right)^{1/2} \frac{h}{\delta} \dots \quad (114)$$

يعطى ثابت السرعة بالعلاقة :

$$k_r = r / [B] [C] \dots$$

وتؤدى المعادلة (113) ، (114) المعادلة التالية :

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_B \gamma_C \dots}{\gamma_+} (\overset{\circ}{C})^{1-n} K^{o+} \dots \quad (115)$$

والتي تختلف عن تعبير الغاز المثالى (100) وذلك بوجود مقياس التركيز بمعامل الفعالية.

التركيز $(\overset{\circ}{C})^{1-n}$ موجود فى (115) وغير موجود فى (119) التالية وذلك لأن K^{o+} ليست لها وحدات بينما K_c^\ddagger لها وحدات تركيز (concentration)¹⁻ⁿ ..

بسبب التجاذب التداخلى القوى فى المحاليل لا يمكن التعبير عن k_f° أو K^{o+} فى صورة الدوال الجزيئية الإنفرادية Z_B ، Z_C . لا يمكن أن نحصل على معادلة مثل (87). وأن الحساب العملى للثابت k_r من الخواص الجزيئية ليست عملية سهلة فى التفاعلات فى المحاليل. يمكن تطبيق المعادلة (115) للتفاعلات الغازية الغير مثالثة والتي نعوض فيها عن معاملات النشاطية بمعاملات الفيوجاسيتى.

ثابت الإتزان الظاهري K_f^0 والثابت K^{0+} هما دوال لدرجة الحرارة، والضغط، والمذيب (حيث أن الحالات القياسية المرتبطة بمقياس التركيز للأصناف B، C، X_f^+ لا تعتمد على تراكيزات المذاب). في التخفيف اللانهائي نعتبر γ واحد، تصبح المعادلة (115) كالتالي:

$$k_r^\infty = (kT/h) (C^0)^{1-n} K^{0+}$$

حيث أن k_r^∞ هو ثابت السرعة في حدود التخفيف النهائي. وتكتب معادلة (ACT) عند ثبوت الحرارة والضغط والمذيب (115) في الصورة التالية:

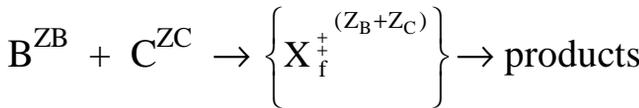
$$k_r = (\gamma_B \gamma_C \dots / \gamma_+) k_r^\infty \dots \quad (116)$$

بمقارنة المعادلة (116) بالمعادلة (17.80) يتضح أن Y في المعادلة (118)

تساوى $\frac{1}{\gamma_+}$ ، حيث أن γ_+ هي معامل النشاطية للمترابك النشط.

$$r = k^\infty Y (\gamma_A [A])^a (\gamma_B [B])^b \equiv k_{ap} [A]^a [B]^b \dots \quad (118)$$

المعادلة (116) تسمى معادلة برونشيدت وبيرم، وضحت أن ثابت السرعة يتغير بتغير تركيز المتفاعلات حيث أن γ تتغير بتغير تركيب المحلول. الدقة المنخفضة لمعظم قراءات الكيمياء الحركية تجعل ذلك التأثير لا يستحق الإهتمام فيما عدا في التفاعلات الأيونية، المحاليل الأيونية ليست مثالية بالدرجة العالية حتى في التركيزات المنخفضة نعتبر التفاعل الأولي التالي ثنائى الجزيئية كالتالي:



يأخذ لوغارتيم المعادلة (116) نحصل على:

$$\log k_r = \log k_r^\infty + \log \gamma_B + \log \gamma_C - \log \gamma_+ \dots \quad (117)$$

ولقوى أيونية يصل مقدارها إلى 0.1 mole/dm^3 . تعطى معادلة دافى

$$(119) \text{ للمحاليل المائية عند } 25^\circ\text{C} \text{ وضغط } 1 \text{ جو}$$

$$\log \gamma_B = -0.51 z_B^2 \left(\frac{\frac{1}{I^2}}{1 + \frac{1}{I^2}} - 0.03I \right), \quad I \equiv \frac{I_C}{C^0} \quad (119)$$

حيث أن : $I_C \equiv \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$ تحل محل I_m حيث أننا نستخدم معامل

النشاطية المدونة على مقياس التركيز.

بإستخدام معادلة دافى لكل من γ_B ، γ_C ، γ_+ فى المعادلة (117)

حيث أن عامل الشحنة فى العلاقة :

$$\log \gamma_B + \log \gamma_C - \log \gamma_+$$

$$[z_B^2 + z_C^2 - (z_B + z_C)^2] = -2z_B z_C$$

$$\log k_r = \log k_r^\infty + 1.02 z_B z_C \left(\frac{\frac{1}{I^2}}{1 + \frac{1}{I^2}} - 0.03I \right) \text{ dil aq. soln. at } 25^\circ\text{C} \dots (120)$$

العلاقة بين k_r ، $I^2 / \left(1 + \frac{1}{I^2} \right) - 0.03I$ يجب أن تكون خطية بميل

قدره $1.02 z_B z_C$ وذلك لقوى أيونية تصل إلى 0.1 mol/dm^3 . وهكذا أمكن التحقق فيها لعدد كبير من التفاعلات الأيونية فى المحاليل. لحساب I ، يؤخذ فى الإعتبار تكوين أزواج الأيونات وأيونات المترابكات.

التأثير الكينماتكى الابتدائى للملح (120) يكون كبيراً حتى فى

القيم المتوسطة للقوى الأيونية - على سبيل المثال ($z_B z_C = 2$) قيم k_r/k_r^∞ عند $I=10^{-3}$ ، $I=10^{-2}$ ، $I=10^{-1}$ هى 1.15 ، 1.51 ، 2.7 على الترتيب وللقيمة $z_B z_C = -2$ القيم المقابلة هى 0.87 ، 0.66 ، 0.37 وللقيمة $z_B z_C = 4$

نجد أن $k_r/k_r^\infty = 7.2$ عند $I=0.1$ إذا كانت إشارات الشحنات على النواتج تختلف عن تلك التى على المتفاعلات. يمكن أن تتغير القوى الأيونية بقوة أثناء

التفاعل، تتغير لذلك k_r . ولتحاشي ذلك تضاف كمية كبيرة من ملح حامل لحفظ I ثابتاً خلال التجربة. وللتفاعل المجهول الآلية يمكن تقدير $Z_B Z_C$ وذلك للخطوة المقدره للسرعة.

بالمقايسة مع (102). نحدد $\Delta G^{\circ+}$ للتفاعل في المحلول بالقيمة التالية:

$$\Delta G^{\circ+} \equiv -RT \ln K^{\circ+} \dots \quad (121)$$

تعبير المعادلة (115) كالآتي :

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_B \gamma_C \dots}{\gamma_+} (C^{\circ})^{1-n} e^{-\Delta G^{\circ+}/RT} \dots \quad (115)$$

للتفاعلات الغير أيونية في المحاليل المخففة، γ تقترب من الوحدة ونحصل على المعادلة التالية:

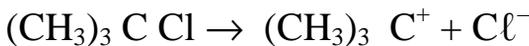
$$k_r \approx kT(h^{-1})(C^{\circ})^{1-n} e^{-\Delta G^{\circ+}/R} = kTh^{-1}(C^{\circ})^{1-n} e^{-\Delta S^{\circ+}/R} e^{-\Delta H^{\circ+}/RT} \quad (122)$$

حيث يمكن إستخدام العلاقة:

$$\Delta G^{\circ+} = \Delta H^{\circ+} - T \Delta S^{\circ+}$$

يهتم دارسو الكيمياء العضوية بالمعادلة (122) حيث أنها تستخدم للربط بين التغيرات المشاهدة في ثوابت السرعة في سلسلة من التفاعلات وذلك بالتعبير عن التغيرات في الأنتروبي القياسى والإنثالبي القياسى للتشيط.

تؤخذ مذاوبة المتفاعلات والمترابك النشيط في الإعتبار في تقدير كلاً من $\Delta H^{\circ+}$ ، $\Delta S^{\circ+}$. فعلى سبيل المثال عند دراسة التفاعل الإبتدائى التالى:



في المحلول المائى المضاف إليه إيثانول تكون $\Delta S^{\circ+}$ سالبة حتى وإن كسرت الرابطة في الحالة الإنتقالية. الحالة الإنتقالية عالية القطبية $(CH_3)_3 C^{\delta+} \dots Cl^{\delta-}$ تتج درجة عالية من الترتيب في المذيب المحيط بالمتفاعلات.

تعطى المعادلات (123)، (115) بعد حذف قيم γ العلاقة التالية:

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \dots \quad (123)$$

$$E_a \equiv RT^2 d \ln k_r / dT \approx RT^2 (1/T + d \ln K^{\circ+} / dT)$$

بالتماثل مع المعادلات التي تلى (124) نحصل على :

$$E_{a, f} - E_{a, b} - U^0 \text{ elementary reaction ..} \quad (124)$$

$$d \ln K^{o+} / dT \approx \Delta H^{o+} / RT^2 \approx \Delta U^{o+} / RT^2$$

لذا

$$E_a \approx \Delta H^{o+} + RT \text{ ... (التفاعل غير أيوني في محلول مخفف)} \quad (125)$$

وهي تختلف عن المعادلة (117) للغازات

$$A \equiv k_r e^{E_a / kT} \text{ العلاقة (126) المعادلة}$$

وإستخدام المعادلات (125) ، (122) نصل إلى :

$$A \approx kT(h^{-1})e(C^o)^{1-n} e^{\Delta S^{o+} / R} \text{ (تفاعل غير أيوني في محلول مخفف)} \quad (127)$$

تستخدم المعادلات (125) ، (127) فى حساب كلاً من

ΔS^{o+} ، ΔH^{o+} (وبالتالى ΔG^{o+} وذلك من قيم A ، E_a المقدره عملياً) .

التفاعلات المحكومة بالانتشار وتلك المحكومة بالمختلط :

لا تنطبق معادلة نظرية ACT (117) على التفاعلات المحكومة بالانتشار ولا على تلك المحكومة بالمختلط. حيث أن سرعة تلك التفاعلات تكون محكومة ولو جزئياً بالسرعة التي ينتشر بها المتفاعلات خلال المذيب ليتصادموا مع بعضهم البعض. نفرض أنه فى التفاعل الإبتدائى التالى:
 $B+C \rightarrow \text{products}$ يمكن دراسة التفاعلات السريعة جداً وذلك بإستخدام أحد أو كل المتفاعلات فى المحلول بإستخدام تقنية التحلل الضوئى الوميضى وذلك بإحداث خلل فى الإتزان للتفاعل المتزن التالى $B+C \leftarrow \text{products}$ مستخدماً إشتعال بالقفز أو بالخلط السريع للمتفاعلات.

فى بداية التفاعل توزع الأصناف B ، C بعشوائية فى المحلول. بعد بداية التفاعل بفترة وجيزة تتصادم أزواج عديدة من جزيئات B ، C والتي تكون فى البداية قريبة من بعضها البعض ويحدث تفاعل. الجزيئات المتبقية من B فى الغالب لا يوجد بالقرب منها جزيئات من C . إذا كانت عملية الانتشار بطيئة بالقدر اللازم للإحتفاظ بالتوزيع العشوائى فإن المنطقة المحيطة للجزيئ

B تكون إلى حد ما فقيرة فى جزئيات C (والعكس صحيح). نفرض أن R هى المسافة من جزئ B المعطى بالزيادة فى R ، سيزداد التركيز المتوسط لجزئيات C بحيث تصل إلى قيمتها فى وسط المحلول عند قيمة عالية نوعاً من R والتي تسمى ما لا نهاية.

هناك تدرج فى تركيز C فى المنطقة المحيطة بالجزئ B. ونستطيع القول بأنه بعد فترة وجيزة من بداية التفاعل تصل إلى حالة ثبات والتي فيها يتساوى سرعة إنتشار C ناحية B مع سرعة تفاعل C مع B.

تعطى معادلة فكس للقانون الأول للإنتشار (16.30) سرعة إنتشار جزئيات B فى المذيب A. لإيجاد السرعة التي ينتشر بها جزئيات B ، C تجاه بعضهم البعض نستخدم ما يسمى بمعامل الإنتشار أى مجموع معاملات إنتشار كلا من B ، C فى المذيب A. وبفرض أن المحلول مخفف وعليه تعتمد معاملات الإنتشار عند تخفيف ما لا نهاية نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} \mathcal{A} \frac{dc_j}{dx} , \quad \frac{dn_k}{dt} = -D_{jk} \mathcal{A} \frac{dc_k}{dx} \quad (128)$$

$$\frac{dn'_C}{dt} (D_B^\infty + D_C^\infty) \mathcal{A} \frac{d[C]}{dR} \dots \quad (129)$$

حيث أن dn'_C هى عدد مولات C التي تعبر فى زمن قدره dt مساحة دائرة $4\pi R^2 = \mathcal{A}$ وتحيط بالجزئ B وأن كلاً من D_B^∞ ، D_C^∞ هى معاملات الإنتشار عند تخفيف ما لا نهاية لكل من B ، C فى المذيب A. الكمية الموضحة فى المعادلة (129) تبين إنتشار جزئ C ناحية الجزئ B مع السرعة الكلية لإختفاء C فى المحلول. نحن لدينا $d[C]/dR > 0$ ونعتبر أن dn'_C/dt موجبة وبالتالي يمكن إستخدام العلاقة الموجبة فى (129).

نفترض أن جزئيات B ، C هى جزئيات مستديرة أنصاف أقطارها هى r_B ، r_C على التوالي. وللحالة الثابتة فإن dn'_C/dt تكون قيمتها ثابتة ، $R = \infty$ (المحلول الكلى) نحصل على:

$$[C]_{R=\infty} - [C]_{R=r_B+r_C} = \frac{dn'_C}{dt} \frac{1}{D_B^\infty + D_C^\infty} \int_{r_B+r_C}^{\infty} \frac{1}{4\pi R^2} dR$$

$$[C]_R = r_B + r_C = [C] - \frac{dn'/c}{dt} \frac{1}{D_B^\infty + D_C^\infty 4\pi(r_B + r_C)} \quad (130)$$

$$[C] = [C]_R = \infty \quad \text{حيث أن}$$

هو تركيز C فى المحلول

نفرض أن r هو سرعة التفاعل المشاهد (لكل وحدة حجم)

$$r = k [B] [C] \quad (131)$$

ثابت السرعة المشاهد k يجمع بين تأثيرات سرعة الانتشار وسرعة

التفاعل الكيميائى.

المقصود بحالة الثبات هى الحالة التى فيها تتساوى السرعة التى ينتشر بها

C ناحية B مع سرعة التفاعل بين كل منهما. وبضرب r فى حجم المحلول V

نحصل على سرعة التفاعل الكلى فى المحلول. السرعة عند أحد جزيئات B

هى rV/N_B حيث أن N_B هى عدد جزيئات B فى المحلول.

تؤدى حالة الثبات إلى المعادلات التالية:

$$dn'/c/dt = rV/N_B = rV/N_A n_B = r/N_A [B] = k[C]/N_A$$

وباستخدام المعادلة (131). وأن N_A هو عدد أفوجادرو وبالتعويض عن

هذا التعبير فى $dn'/c/dt$ فى المعادلة (23.51) نحصل على العلاقة التالية :

$$[C]_{R=r_B+r_C} [C] \left(1 - \frac{k}{4\pi N_A (D_B^\infty + D_C^\infty)(r_B + r_C)} \right) = [C] \left(1 - \frac{k}{k_{diff}} \right) \quad (132)$$

$$k_{diff} = 4\pi N_A (D_B^\infty + D_C^\infty)(r_B + r_C) \dots \quad (133)$$

نفترض أن k_{chem} هو ثابت السرعة لتفاعل زوج من B ، C فى حيز

المذيب الشكل (17.13).

بفرض حالة الثبات يمكن التعبير عن r كما يلى:

$$r = k_{chem} [B] [C]_{R=r_B+r_C} \dots \quad (134)$$

بتساوى المعادلتين (134) ، (131) نحصل على :

$$k = k_{chem} [C]_{R=r_B+r_C} / [C]$$

وباستخدام المعادلة (132) نصل إلى :

$$k = k_{chem} (1 - k/k_{diff}).$$

وبالحل لقيمة k نحصل على النتيجة النهائية وهى :

$$k = \frac{k_{diff} k_{chem}}{k_{diff} + k_{chem}} \text{ or } \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{diff}} + \frac{1}{k_{chem}} \quad (135)$$

فى حدود $k_{chem} \rightarrow \infty$ يكون التفاعل محكوماً بالانتشار وتصبح

المعادلة (135) كما يلى :

$$k = k_{diff} \text{ أو أن } \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{diff}}$$

وبالتالى تكون k_{diff} فى المعادلة (133) هى ثابت السرعة للتفاعل المحكوم

بالانتشار.

المعادلة (133) أعطيت من قبل فى صورة المعادلة (17.111). وفى

حدود $k_{diff} \rightarrow \infty$ أو أن $k_{diff} \gg k_{chem}$. تصير المعادلة (135) كما يلى $k =$

k_{chem} . ويكون التفاعل حينئذ محكوماً بالتفاعل الكيميائى.

$$K_D = 4\pi N_A (r_B + r_C) (D_B + D_C) \text{ where } B \neq C, \text{ non ionic} \quad (136)$$

ويعطى ثابت السرعة k_{chem} بمعادلة نظرية ACT (115) إذا كانت

مقدار القيم k_{diff} ، k_{chem} هى نفسها. تكون الكيناتيكية مختلطة

وتعطى بالمعادلة السابقة (136).

ملخص :

نظرية الكرات الصلبة للتصادم لدراسة معدل سريان التفاعل

تقول بتساوى سرعة التفاعل بسرعة تصادم الجزيئات التى على

شكل الكرات الصلبة والتى فيها خط المراكز وعلاقته بالطاقة

الانتقالية تزداد على قيم الثريشولد. لقد فشلت تلك النظرية.

مسطح طاقة الوضع للتفاعل الكيميائى الابتدائى هى رسم

العلاقة بين طاقة الوضع V للسوبر جزئى المتكون من الجزيئات

المتفاعلة والمتغيرات هى الإحداثيات النووية للسوبر جزئى (مع إستبعاد

الإحداثيات الانتقالية والدورانية) مسار الطاقة الدانى يربط بين

المتفاعلات والنواتج على مسطح طاقة الوضع للتفاعل ثنائى الجزيئية

عادة يذهب خلال القمة (التى هى نقطة السرج) وهذه القمة هى

الحالة الانتقالية.

دراسات ديناميكيات التفاعل الجزيئى تدرس حركات (مسيرات) الأصناف المتفاعلة على مسطح طاقة الوضع. ودراسة المتوسطات المناسبة لإحتمالات التفاعل لمجموعة مثالية للمسيرات يسمح بحساب سرعة التفاعل من مسطح طاقة الوضع. هذه الحسابات صعبة للغاية. تجارب الشعاع الجزيئى أعطت تفاصيل هامة عن إحتمالات التفاعل وتوزيع الطاقة على النواتج.

نظرية المتراكب النشيط أو الحالة الإنتقالية (ACT or TST) توضح أن جميع الجزيئات السوبر التى تعبر مسطح التقسيم الواقع عند نقطة السرج تعتبر نواتج. وأن توزيع بولتزمان للطاقة تختص بالمتراكب النشيط والمتفاعلات ويمكن التعامل مع الحركة على طول إحداثى التفاعل ويمكن أن يعالج كلاسيكياً. نظرية (ACT) أعطت تعبيراً المعادلة (87) لسرعة التفاعل الغازى وذلك بمعلومية دوال التجزئة الجزيئية للمتراكب النشيط وللمتفاعلات وأيضاً الكمية $\Delta \varepsilon_0^+$ التى تعبر عن الفرق فى الحالة الإهتزازية المخدمة لطاقات الحالة الإنتقالية والمتفاعلات شكل (23.16). فسرت نظرية ACT التأثيرات الحركية للأيزوتوبات وتأثيرات الحركية للأملاح (إعتماد ثوابت السرعة على القوى الأيونية).

المعادلة (133) التى تربط ثابت السرعة للتفاعل المحكوم بالإننتشار لمعاملات الإننتشار وأنصاف أقطار المتفاعلات أمكن اشتقاقها.

أصناف الحسابات المهمة التى عولجت فى هذا الباب هى :

- حساب المعامل القبل أسى بإستخدام نظرية الكرات الصلبة للتصادم.
- حساب ثابت سرعة التفاعل بإستخدام نظرية المتراكبات النشيطة.
- حساب ΔS_C^+ ، ΔH_C^+ ، ΔG_C^+ من A ، E_a للتفاعلات الغازية والتفاعلات فى المحاليل.
- حساب تأثير القوى الأيونية على ثابت السرعة فى التفاعل الأيونى.

مسائل

(1) (a) مستخدماً نظرية الكرات الصلبة للتصادم لحساب المعامل A للتفاعل التالى :



الجزيئات (المحسوبة من التركيب الجزيئى المعروف) هي:

$$1.4 \text{ \AA}^0 \text{ للجزيئ NO}$$

$$2.0 \text{ \AA}^0 \text{ للجزيئ O}_3, \quad T = 500 \text{ k}$$

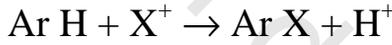
(b) قيمة A من التجربة لهذا التفاعل هي $8 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

احسب المعامل السيتري.

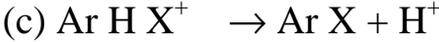
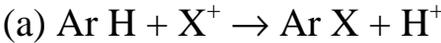
(2) حول 6 kcal/mol إلى ergs/mole

(3) احسب موقع المحاور الرئيسية للجزيئ الخطى DH_2 (لحالته الإنتقالية) وكذا عزم القصور الذاتى I_b له معبراً عنها بالكتل ومسافات الروابط.

(4) لتفاعل الإستبدال الإلكتروفيلى العطرى



حيث أن X^+ هو إلكتروفيل مثل NO_2^+ . إحلال D لذرة الهيدروجين سببت فى تغير طفيف فى قيم k_r . هذه الملاحظة وضحت أى من الخطوات التالية هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل:



(5) (a) للتفاعل الغازى الإبتدائى $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$

وجد أن:

$$A = 6 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ وأن } E_a = 2.5 \text{ kcal/mol}$$

وذلك فى مدى من درجات الحرارة من 220k إلى 320.

احسب ΔG_C^{\ddagger} ، ΔH_C^{\ddagger} ، ΔS_C^{\ddagger} لنقطة النصف فى مدى

درجات الحرارة.

(b) بالمثل مثل (a) للتفاعل الغازى الابتدائى $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ وهنا $A = 3.5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ، $E_a = 51 \text{ kcal/mol}$ وذلك فى مدى درجات الحرارة $2400-3000\text{k}$ 1s^{-1}

احسب ΔS_C^{0+} ، ΔH_C^{0+} ، ΔG_C^{0+} فى مدى درجات الحرارة

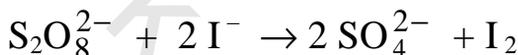
(6) (a) لتفاعل أيونى أولى بين (+2) أيون ، (-3) أيون.

إحسب k_f/k_r^∞ فى الماء عند 25°C وذلك لـ

$$I = 10^{-3} \quad , \quad 10^{-2} \quad , \quad 10^{-1}$$

(b) افعل نفس الشئ بالنسبة لتفاعل بين أيون (-2) ، أيون (-3)

(7) قياس سرعة التفاعل التالى:



كدالة للقوى الأيونية $I = I_C/C^0$ عند 25°C

فى الماء أعطت النتائج التالية حيث أن :

$$(k^0 \equiv 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

O^3I	2.45	3.65	6.45	8.45	12.45
$10k/k^0$	1.05	1.12	1.18	1.26	1.40

مستخدماً الرسم البيانى لحساب Z_{BZC} للخطوة المحددة لسرعة

(8) للتفاعل التالى : $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Br}^-$ فى الأسيتون

وجد أن :

$$E_a = 15.7 \text{ kcal/mol} \quad , \quad A = 2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

احسب ΔG^{0+} ، ΔS^{0+} ، ΔH^{0+} لهذا التفاعل عند 300k .

(9) وضح هل ΔS_C^{0+} متوقع لها أن تكون قيمتها موجبة أو سالبة أو

قريبة من الصفر للتفاعل الإنحلالى الأحادى الجزيئىة

(a) $\text{C}_2\text{H}_5 \text{ Cl}$ ، (b) C_2H_6

Glossary قائمة المصطلحات

A

Absorption	إمتصاص
Acetic acid	حمض الخليك
Acidic property	الخاصية الحمضية
Acidic solution	المحلول الحمضى
Acidity	الحمضية
Activity	فعالية (نشاط)
Activity Coefficient	معامل الفعالية (النشاط)
Adiabatic expansion	التمدد الأدياباتية
Adiabatic process	العملية الأدياباتية
Adsorption	الإدمصاص
Adsorption from solutions	الإدمصاص على المحاليل
Alkalinity	القلوية
Alloys	السبائك
Ampere	أمبير (وحدة قياس شدة التيار الكهربائى)
Anti logarithms	مقلوب اللوغاريتم
Aqueous solution	محلول مائى
Atmosphere	جو
Atomic mass	كتلة ذرية

B

Backward reaction	تفاعل خلفى
Basicity	القاعدية
Basic solutions	محاليل قاعدية
Bimolecular reaction	تفاعل ثنائى الجزيئية
Boiling point	نقطة الغليان
Bond energy	طاقة الرابطة

Brownian movement

حركة بروانية

Buffer solutions

المحاليل المنظمة

C

Calorimeter

السعر

Catalysed reactions

تفاعلات محفزة

Catalysis

الحفز

Catalyst

العامل الحفاز (المساعد)

Cation

كاتيون

Cationic

كاتيوني

Celsius scale

تدرج سيلسيوس (منوى)

Chemical equilibrium

إتزان كيميائى

Chemical formula

صيغة كيميائية

Chemical reaction

تفاعل كيميائى

Closed system

نظام مغلق

Coagulation

تجلط

Colligative properties

خواص تجميعية (مجمعة)

Colloidal solutions

محاليل غروية

Common ion effect

تأثير الأيون المشترك

Completely miscible

تامة الإمتزاج (ممتزجة تماماً)

Complex ions

أيونات متراكبة

Conductivity

التوصيل

Conductivity ratio

نسبة التوصيل

Conductor

موصل

Conjugate

مقترن

Conservation of energy principle

مبدأ بقاء الطاقة

Constant pressure

ضغط ثابت

Constant volume

حجم ثابت

Covalent bond	رابطة تساهمية
Coulomb	كولوم
Cyclic process	عملية دائرية (مغلقة)
Cyclotron	سيكلوترون
Cylinder	إسطوانية

D

Decay	إنحلال
Decrease	يقل (ينخفض)
Decreasing of freezing point	إنخفاض فى نقطة التجمد
Degree of dissociation	درجة التفكك
Degrees of freedom	درجات الحرية (الطلاقة)
Deviation	حيود
Diffusion	إنتشار
Dilute solution	محلول مخفف
Dissociation	تفكك
Dissolve	يذوب
Distribution	توزيع
Dynamic equilibrium	إتزان ديناميكى (حركى)
Dyne	وحدة (القوة)

E

Electric properties	خواص كهربية
Electrochemistry	كيمياء كهربية
Electrode	إلكترود
Electrolysis	تحليل كهربى
Electrolyte conductors	موصلات كهربية

Electrolytic conducting	توصيل كهربي
Electromotive force	القوة الدافعة الكهربائية
Electronic waves	موجات إلكترونية
Emulsion	إستحلال
End point	نقطة النهاية (التعادل)
Endothermic	ماص للحرارة
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة
Enthalpy	إنثالبي (المحتوى الحراري)
Entropy	إنتروبي (دالة لقياس عشوائية النظام)
Equivalent conductance	التوصيل المكافئ
Eutectic point	نقطة إيوكتية
Excited state	حالة مثارة
Exothermic	طارد للحرارة
Exothermic reaction	تفاعل طارد للحرارة
Experimental photochemistry	الكيمياء الضوئية التجريبية
Expansion	التمدد
Extensive properties	خواص خارجية
Extraction	إستخلاص

F

Fahrenheit scale	تدرج فهرنهايت
Final state	الحالة النهائية (الأخيرة)
First Law of thermodynamics	القانون الأول للديناميكا الحرارية
First order reaction	تفاعل أحادي الرتبة
Forward reaction	تفاعل أمامي
Free energy	طاقة حرة
Frequency	التردد

G

Galvanic Cells	خلايا جلفانية
Gaseous media	أوساط غازية
Gaseous state	الحالة الغازية
Graphical method	الطريقة البيانية
Ground state	الحالة المستقرة

H

Half Cell	نصف خلية (إلكترود مغموس في محلول أحد أملاحه)
Half life period	فترة نصف العمر
Heat	حرارة
Heat capacity	السعة الحرارية
Heat content	المحتوى الحرارى
Heat of combustion	حرارة الإحتراق
Heat of formation	حرارة التكوين
Heat of hydrogenation	حرارة الهدرجة
Heat of fusion	حرارة الإنصهار
Heat of neutralization	حرارة التعادل
Heat of solution	حرارة الذوبان
Heat of reaction	حرارة التفاعل
Heat of sublimation	حرارة التسامي
Heat of vaporization	حرارة التبخير
Hess's Law of constant heat sum	قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت
Heterogeneous	غير متجانس
Heterogeneous catalysis	حفز غير متجانس
Homogeneous	متجانس

Homogeneous catalysis	حفز متجانس
Homogeneous media	أوساط متجانسة
Hydrolysis	التميؤ
Hydrolysis method	طريقة التميؤ

I

Ideal engine	آلة مثالية
Ideal gas	غاز مثالي
Ideal solution	محلول مثالي
Immiscible liquids	سوائل عديمة الإمتزاج
Indicators	الأدلة
Initial state	الحالة الابتدائية
Intensive properties	خواص داخلية
Internal energy	طاقة داخلية
Ionic dissociation	تفكك أيوني
Ionic product of water	الحاصل الأيوني للماء
Ionization constant	ثابت التأيين
Ionize	يتأين
Isobaric process	عملية أيزوبارية
Isochoric process	عملية أيزوكورية
Isothermal expansion	عملية أيزوثيرمالي
Isothermal process	عملية أيزوثيرمالية
Irreversible process	عملية غير عكسية
Irreversible reaction	تفاعل غير عكسي

J

Joule

جول (وحدة من وحدات الطاقة)

K

Kelvin

كلفن

Kinetic chemistry

الكيمياء الحركية

L

La Voisier & La Place Law

قانون لافوازييه – لابلاس

Le Chatelier principle

مبدأ لوشاتيليه

Length

طول

Liophilic

كارهة الماء

Liophobic

محبة الماء

M

Mass

كتلة

Mass number

عدد الكتلة

Maximum work

الشغل الأقصى

Mechanical work

الشغل الميكانيكى

Medium

وسط

Metallic conductors

موصلات معدنية

Molality

المولالية

Molal solution

المحلول المولالى

Molarity

المولارية

Molar solution

المحلول المولارى

Molar volume

الحجم المولارى

Mole

مول

Molecularity

جزيئية

Mole fraction

كسر جزيئى

Miscible

يمتزج

N

Negative deviation	حيود سالب
Negative pole	قطب سالب
Negative value	قيمة سالبة
Neutron	نيوترون
Neutral solution	محلول متعادل
Neutralization	تعادل
Newton	نيوتن (وحدة طاقة)
Non - electrolyte	لا إلكتروليت
Non - ideal solution	محلول غير مثالي
Normal	عياري
Normality	عيارية
Normal solution	محلول عياري
Number of molecules	عدد الجزيئات
Ohm's Law	قانون أوم
One component system	نظام أحادي لمكون
Open system	نظام مفتوح
Order of reaction	رتبة التفاعل
Osmotic pressure	الضغط الأسموزي
Osmosis	أزموزية
Ostwald's Law	قانون أوستوالد
Oxidation	أكسدة
Oxidation method	طريقة الأكسدة
Oxidation number	رقم الأكسدة (التأكسد)
Oxidation state	حالة الأكسدة

P

Pair of electrons	زوج من الألكترونات
Parachor	الباراكور
Path	مسار
Partial pressure	ضغط جزئي
pH	الرقم (الأس) الهيدروجيني
Phase	طور (صنف)
Phase equilibrium	إتزان صنفى
Phase rule	قاعدة الصنف
Photochemistry	الكيمياء الضوئية
Photoelectric	كهروضوئي
Photo properties	خواص ضوئية
Photosynthesis	تمثيل ضوئي - تخليق ضوئي
Physical properties	خواص طبيعية
Physical quantity	كمية ضوئية
POH	الرقم (الأس) الهيدروكسيلي
Polymerization	بلمرة
Positive deviation	حيود إيجابي (موجب)
Positive value	قيمة موجبة
Precipitation	ترسيب
Pressure	ضغط
Products	نواتج
Proton	بروتون (جسيم ذو شحنة موجبة يوجد داخل نواة الذرة)
Pure water	ماء نقي
Purification	تنقية

Q

Quantum	وحدة كم
Quenser	مخمد
Quenching process	عملية إخماد

R

Radiation	إشعاع
Radioactive	مشع
Radiochemistry	كيمياء إشعاعية
Raoult's Law	قانون راولت
Reactants	مواد متفاعلة (متفاعلات)
Reducing agent	عامل مختزل
Reduce	يختزل
Reduction	إختزال
Reduction - oxidation reaction	تفاعل الأكسدة - الإختزال
Reduction potential	جهد الإختزال
Resin	راتج
Resistance	مقاومة
Resonance energy	طاقة الرنين
Reversible reaction	تفاعل عكسي

S

Salt bridge	قنطرة ملحية
Saturated solution	محلول مشبع
Secondary	ثانوي

Second order reaction	تفاعل ثنائى الرتبة
Sensitization	حساسية
Sensitizer	حساس
Solubility process	عملية الذوبانية
Solubility product	حاصل الإذابة
Solute	مذاب
Solution (s)	محلول (محاليل)
Solvent	مذيب
Specific heat	حرارة نوعية
Spontaneous reaction	تفاعل تلقائى
Spontaneity	تلقائية
Spreading coefficient	معامل الإنتشار
Stability constant	ثابت الإستقرار (الثبات)
Standard	قياسى
Standard conditions	الشروط القياسية
Standard solution	محلول قياسى
State function	دالة الحالة
Strong acid	حمض قوى
Strong base	قاعدة قوية
Substitution method	طريقة التعويض
Super saturated solution	محلول فوق مشبع
Surface energy	طاقة السطح
Surface tension	التوتر السطحي
Surroundings	المحيطات
System	نظام

T

Temperature	درجة الحرارة
Tetrahedral	رباعي الأوجه
Time	زمن
Titration	معايرة
Thermal decomposition	تحلل حرارى
Thermal equilibrium	إتزان حرارى
Thermochemistry	الكيمياء الحرارية
Thermocouple	مزدوج حرارى
Thermodynamics	علم الديناميكا الحرارية
Third order reaction	تفاعل ثلاثى الرتبة
Three component system	نظام ثلاثى المكون
Triple bond	رابطة ثلاثية
Triple point	نقطة ثلاثية
Two component system	نظام ثنائى المكون
Type	نوع

U

Ultraviolet	فوق البنفسجية
Unsaturated	غير مشبع

V

Valence	تكافؤ
Vant - Hoff	فانت هوف
Vaporization of Liquid	تبخير السائل
Velocity of reaction	سرعة التفاعل

Volume

الحجم

Volumetric analysis

التحليل الحجمي

W

Water system

نظام الماء

Wave character

خاصية موجبة

Wavelength

طول موجة

Wave number

العدد الموجي

Weak acid

حمض ضعيف

Weak base

قاعدة ضعيفة

Weak electrolyte

إلكتروليت ضعيف

Weight

وزن

Wetting

بلل

Work

شغل

Work done

شغل مبدول

Y

Yield

محصول (ناتج)

جدول (1)

وحدات النظام العالى الأساسية Basic SI Units

رمز الوحدة	إسم الوحدة	الكمية الفيزيائية
m	المتر	الطول
Kg	الكيلو جرام	الكمية
S	الثانية	الزمن
A	الأمبير	التيار الكهربى
K	كلفن	درجة الحرارة فى الديناميكا الحرارية
mol	المول	كمية المادة

جدول (2)

وحدات مستنبطة من الوحدات الأساسية Derived SI Units

رمز الوحدة	إسم الوحدة	الكمية
m^2	متر مربع	المساحة
m^3	متر مكعب	الحجم
$Kg.m^{-3}$	كيلو جرام لكل متر مكعب	الكثافة
$m.s^{-1}$	متر لكل ثانية	السرعة
$m.s^{-2}$	متر لكل ثانية تربيع	العجلة
$Kg.m.s^{-2} = J.m^{-1}$	نيوتن (N)	القوة

$N.m^{-2}$	نيوتن لكل متر مربع	الضغط
$Kg.m^2.s^{-2} = N.m$	جول (J)	الطاقة
$Kg.m^2.s^{-3} = J.s^{-1}$	وات (W)	القدرة (قوة كهربية)
A.S.	كولوم (C)	الشحنة الكهربائية
$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-1} = J.A^{-1}$	فولت (V)	فرق الجهد الكهربى
$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-2} = V.A^{-1}$	أوم (Ω)	المقاومة الكهربائية
$A^2.S^4.Kg^{-1}.m^{-2} = A.S.V^{-1}$	فاراد (F)	السعة الكهربائية

جدول (3)

بعض المقاطع الأمامية تبعاً لـ SI

المضاعفات	الرمز	المقطع	المضاعفات	الرمز	المقطع
10	da	ديكا	10^{-1}	d	ديسى
10^2	h	هيكتا	10^{-2}	C	سنتى
10^3	k	كيلو	10^{-3}	m	ميليلى
10^6	M	ميغا	10^{-6}	Jl	ميكرو
10^9	G	جيجا	10^{-9}	n	نانو
10^{12}	T	تيرا	10^{-12}	P	بيكو
10^{15}	P	بيتا	10^{-15}	f	فيمتو
10^{18}	E	إكسا	10^{-18}	a	أتو

جدول (4)

معاملات التحويل

1 Å	= 10^{-10} m.
1 Liter	= 10^{-3} m.
1 atm	= 101.325 N.m^{-2} .
0°C	= 273.15 K .
1 erg	= 10^{-7} J.
1 Cal	= 4.1840 J.
1 eV	= 1.6022×10^{-19} J.
1 he	= 1.9865×10^{-23} J.cm

جدول (5)

معاملات التحويل

قيمة الثابت	الرمز	إسم الثابت
2.997925×10^{10} cm/s	C	سرعة الضوء
2.997925×10^8 m/s		
6.6262×10^{-27} erg.s	h	ثابت بلانك
6.6262×10^{-34} J.s		
1.38062×10^{-16} erg/abs.erg K ⁻¹	K	ثابت بولتزمان
1.38062×10^{-16} erg/abs.erg K ⁻¹		
4.80325×10^{10} esu.	E	شحنة الإلكترون
1.60219×10^{-19} Coloumb		
6.022169×10^{23} molecules/mol	N _A	عدد أفوجادرو
$82.055 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}/\text{abs.mol}$.	R	الثابت العام للغازات
$0.082054 \text{ L.atm}/\text{abc.mol}$		
$8.3134 \text{ J}/\text{abs.mol}$		
$1.9872 \text{ Cal}/\text{abc.mol}$		
9.64867×10^4 abs.	F	ثابت فاراداي
Coloumb/ Eq.wt.		
$2.3060 \times 10^4 \text{ Cal}/\text{mol}$.	eV	إلكترون فولت

جدول (6)

بعض الكميات الفيزيائية

رمز الوحدة	إسم الوحدة	الرمز	الكمية الفيزيائية
m	متر	ℓ	الطول
kg	كيلو جرام	M	الكتلة
s	ثانية	t	الزمن
A	أمبير	I	التيار الكهربى
k	كلفن	T	درجة الحرارة الثرموديناميكية
mol	مول	n	كمية المادة
cd	كانديلا	I _v	شدة الإستضاءة
N=kg m s ⁻²	نيوتن	F	القوة
Nm ⁻² =kg m ⁻¹ s ⁻²	P	الضغط
J=Nm=kg m ² s ⁻²	جول	H,U,E	الطاقة
J k ⁻¹	S	الأنتروبى
mol m ⁻³ s ⁻¹	dc/dt	السرعة
m ³ⁿ mol ⁻ⁿ s ⁻¹	k _r	ثابت السرعة
.....	رتبة التفاعل
J mol ⁻¹	E*	طاقة التنشيط
m ⁻³ s ⁻¹	Z	سرعة التصادم
ليس له وحدة	φ	منتج الكم
s ⁻¹	هرتز	v	التردد

جدول (7)

الحروف الأبجدية اليونانية المستخدمة في الكتاب

الرمز	الحرف	الرمز	الحرف	الرمز	الحرف
ρ	رو	L	أيوتا	a	ألفا
σ	سيجما	K	كابا	β	بيتا
τ	تاو	λ	لامبدا	γ	جاما
ν	أبسيلون	μ	ميو	δ	دلتا
ϕ	فاى	ν	نيو	ϵ	إبسلون
χ	كاى	ξ	زى	ζ	زيتا
ψ	إيساى	\omicron	أميكرون	η	إيتا
ω	أوميغا	π	باى	θ	ثيتا

الوحدات

$$1 \ell \equiv 1 \text{ dm}^3 \equiv 1000 \text{ cm}^3 \equiv 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ molar}, 1\text{M} \equiv 1 \text{ mol } \ell^{-3} \equiv 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$100 \text{ pm} \equiv 1.00 \text{ \AA} \equiv 10^{-8} \text{ cm} \equiv 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ Torr} \equiv 760 \text{ mm Hg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

الرموز المستخدمة في الكتاب

E أو U

الكمية الفيزيائية

F أو G

دالة جيبس

F أو A

دالة هلمهوكز

No أو NA أو NA

ثابت أفوجادرو

ρ^\ominus (101.325 kpa)

ضغط واحد جو

m^\ominus

المولارية (1 مول كجم⁻¹)

References

- Chemical kinetics. K.J. I. aidler, McChaw, Hill, New York, 1965.
- Chemical kinetics. J. Nicholas, Haper and Row, London, 1976.
- Rates and mechanisms of chemical reactions, W.C. Ciatchemar, Henpanels, 1969.
- Homogeneous gas phase reactions. A Maccoll; in Techniques of chemistry (E.S. Lewis, ed.), Vol. VIA, 47, Willey-Interscience, New York, 1974.
- Kinetics in solution. J.F. Bunnett; in Techniques of chemistry (E.S. Lewis, ed.), Vol. VIA, 129, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- Comprehensive chemical kinetics (Vols. 1-6). C.H. Bamford and C.F. Tipper (eds); Elsevier, Amsterdam, 1969-76.
- Photochemistry. R.P. Wayne; Butterworths, London, 1970.
- Introduction to molecular photochemistry. C.H.J. Wells; Chapman and Hall, London, 1972.
- Photochemistry. J.G. Calvert and J.N. Pitts; Wiley, New York, 1966.
- Flash photolysis. G. Porter and M.A. West; in Techniques of chemistry (G.G. Hammes, ed.), Vol. VIB, 367, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- Fast reactions. J.N. Bradley; Clarendon Press, Oxford, 1974.
- Rapid flow methods, B.B. Chance; in Techniques of chemistry (G.G. Hammes, ed). Vol. VIB, 5, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- Temperature-jump methods. G.G. Hammes; in Techniques of chemistry (G.G. Hammes, ed.), Vol. VIB 147, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- Pressure-jump methods. W. Knoche; in Techniques of chemistry (G.G. Hammes, ed.), Vol. VIB 187, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- Photostationary methods. R.M. Noyes; in Techniques of chemistry (G.G. Hammes, ed.). Vol. VIB, 343, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- Kinetic data on gas phase unimolecular reactions, S.W. Benson and H.E.O'Neal; NSRDS-NBS-21, US Department of Commerce, Washigton D.C., 1970.
- Tables of bimolecular gas phase reactions. A.F. Trotman-Dickenson and G.S. Milne, NSRDS-NBS-9, US Department of Commerce, Washington D.C., 1967.