نظريات سرعة التفاعل:

تختلف سرع التفاعلات الكيميائية باختلاف المواد المتفاعلة، ظروف التفاعل، ووضعت عدة نظريات لتفسير الاختلاف في سرعة التفاعلات الكيميائية وهما:

١. نظرية التصادم.
٢. نظرية الحالة الانتقالية (نظرية المعقد الفعال).

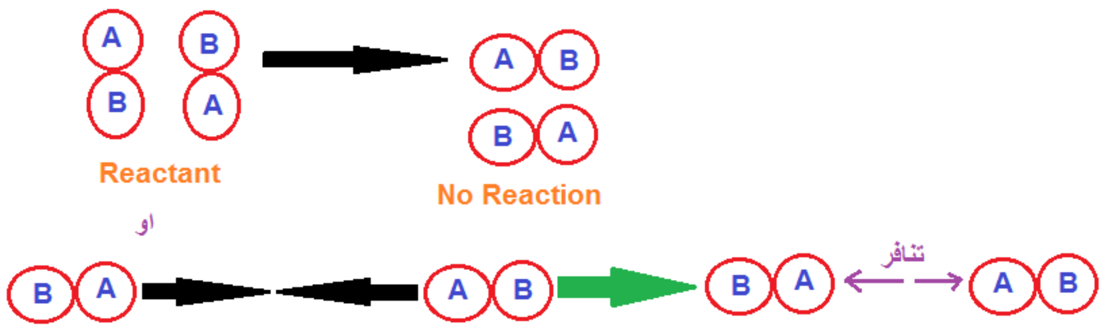
١. نظرية التصادم Collision Theory:

ويمكن تطبيق هذه النظرية على الغازات وتفترض ما يلي:

أ- يحدث التفاعل الكيميائي نتيجة لتصادم جزيئات المادة المتفاعلة مع بعضها.
ب- سرعة التفاعل تعتمد على عدد الاصطدامات المنتجة في وحدة الزمن، حيث لاتقود جميع التصادمات بين الجزيئات الى حدوث تفاعل كيميائي وعليه ممكن تقسيم التصادمات الى:

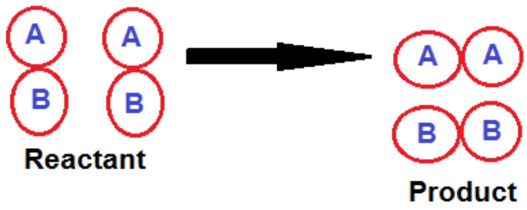
١. الاصطدامات غير المنتجة: وهي الاصطدامات بين جزيئات المواد المتفاعلة التي لا تؤدي الى حدوث تفاعل كيميائي ولا تعطي نواتج، اذ تقترب الجزيئات المتفاعلة من بعضها ونتيجة للتنافر فيما بينها تكون قوة التصادم غير كافية لحصول التفاعل الكيميائي. كما موضح في الشكل ٢٢ ادناه:

ئ



شكل ٢٢: التصادمات غير المنتجة.

٢. الاصطدامات المنتجة: وهي الاصطدامات التي تحدث بين جزيئات المواد المتفاعلة وتؤدي الى حدوث تفاعل كيميائي وتتطلب شرطين:
أ- ان تمتلك الجزيئات طاقة حركية عالية تساوي او تفوق طاقة التنشيط.
ب- ان يتوفر للجزيئات وضع فضائي مناسب لحدوث التفاعل والحصول على نتائجه:



شكل ٢٣: التصادمات المنتجة.

حساب معدل سرعة التفاعل حسب نظرية التصادم:

تفترض هذه النظرية بان التفاعل يحصل نتيجة تصادم جزيئتين معينتين وعليه فان:

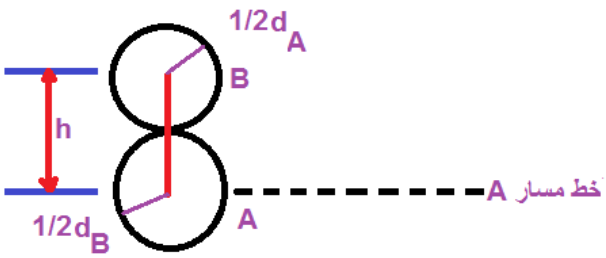
$$R = Z_{AB} \times F \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

حيث R معدل سرعة التفاعل، Z_{AB} تردد التصادم بين الجزيئتين A و B ، F الجزء الفعال من الاصطدامات.

أ- **حساب تردد التصادم الكلي Z_{AB}:**

لنفرض ان جزيئتي التفاعل A وB هما كرتان صلدتان انصاف اقطارهما $1/2d_A$ و $1/2d_B$ على التوالي وتتحركان بسرعة معينه U_A وU_B على التوالي:

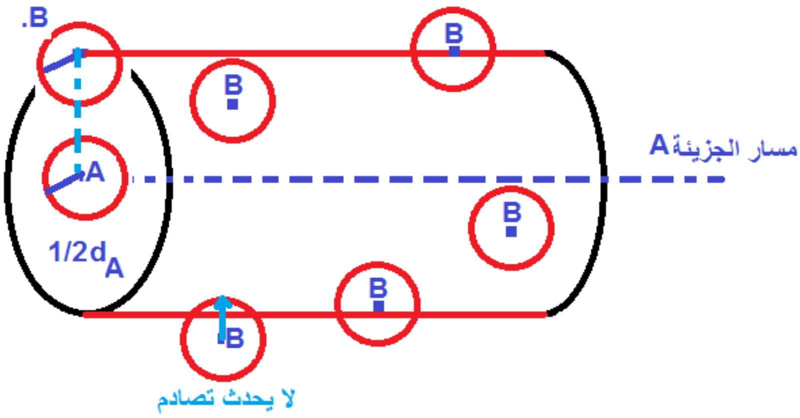
الحالة الأولى: تفترض بان الجزيئة A تتحرك لوحدها بمعدل سرعة قدرها U_A(m/s) في حاوية نصف قطرها h وبمسار مستقيم تحوي كلا من جزيئات A و B ولنفترض بان جميع الجزيئات B مستقرة (هذه الفرضية ستلغى لاحقا) ، فإذن اقرب مسافة بين مركزي الكرتين A و Bهي عنما تصدمان أي h كما موضحه في الشكل ٢٤ ادناه:



شكل ٢٤: حساب تردد التصادم حسب الحالة الأولى.

$$h = \frac{1}{2}d_A + \frac{1}{2}d_B \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2$$

حيث ان دوران المحورh حول مركز الكره A سيشكل دائرة ومسار A سيشكل أسطوانة كما في الشكل ٢٥ ادناه:



شكل ٢٥: التصادم الذي لا يؤدي الى تفاعل حسب الحالة الأولى.

ومساحة المقطع العرضي للأسطوانة المفترضة =نق٢ ×النسبة الثابتة

$$\sigma_{AB} = \pi \times h_{AB}^2 (m^2)\ldots\ldots 3$$

σ_{AB} مساحة المقطع العرضي للتصادم (يكافئ مساحة قاعدة الأسطوانة)، π النسبة الثابتة=3.14 ، فاذا سارت الجزيئة A مسافة مقدارها $U_A(m/s)$ في الثانية الواحدة وهي سرعتها ، فسوف تكون هذه المسافة مساوية لطول الأسطوانة(الارتفاع).

$$V_{AB} = \sigma_{AB} \times U_A \ldots\ldots 4$$

الارتفاع × مساحة القاعدة =حجم الأسطوانة

اذن ستصطدم الجزيئة A بجميع جزيئات B التي يقع مركزها ضمن مسار الجزيئة داخل محيط الأسطوانة المفترضة، فاذا كان العدد الكلي لجزيئات B في النظام N_B حيث يمكن حسابها للغازات المثالية كالاتي :

$$PV = nRT \,\&\, n = \frac{N(no.of\ molecules)}{A(Avogadro's\ No.)}\ldots\ldots 5$$

$$N = \frac{APV}{RT}\ldots\ldots 6$$

وعليه سيكون عدد جزيئات B في وحدة الحجم (N_B/V) وعليه فان

تردد التصادم للجزيئة A =حجم الأسطوانة المتكونة (معادلة ٤) × عدد جزيئات B التي تصطدم بها في وحدة الحجم أي:

$$Z_A = \frac{\sigma_{AB} \times U_A \times N_B}{V}\ldots\ldots 7$$

حيث ان Z_A عدد تصادمات جزية واحدة من A في وحدة الزمن (عدد التصادمات لكل ثانيه) مع جزيئات B التي يقع مركزها في حدود الأسطوانة (تردد التصادم). ولو فرضنا ان هناك N_A/V هي مجموع جزيئات A في وحدة الحجم بالإضافة الى وجود جزيئات B، اذن عدد التصادمات Z_{AB} لجزيئتي A-B بوحدة الحجم وبوحدة الزمن هي :

$$Z_{AB} = Z_A \times \frac{N_A}{V} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 8$$

Or

$$Z_{AB} = \frac{\sigma_{AB} \times U_A \times N_A \times N_B}{V^2}\ (m^{-3}s^{-1})\ (Collision\ Number) \ldots\ldots\ldots 9$$

عدد التصادم=عدد التصادمات مقسومة على الحجم والزمن.

الحالة الثانية: إذا كانت الجزيئتين A وB متشابهة، او ان الغاز نقي يحوي على جزيئات A فقط فالمعادلة ٣ تصبح

$$\sigma_{AA} = \pi \times d_{AB}^2 (m^2) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 10$$

حيث d نصف قطر الجزيئة A وان:

$$Z_{AA} = \frac{\frac{1}{2}\sigma_{AA} \times U_A \times N_A^2}{V^2}\ (m^{-3}s^{-1})\ (Collision\ Number) \ldots\ldots\ldots 11$$

حيث ان Z_{AA} عدد تصادم الجزيئات A مع بعضها.

ملاحظة: ادخل العامل 1/2 لضمان عدم احتساب التصادم الواحد بين كل جزيئتين متشابهتين لمرتين (لان A_1 تصطدم مع A_2وبالعكس).

الحالة الثالثة: لتجاوز الخطأ في الفرضية للحالة الأولى فان جزيئات B غير ثابته، لذلك يجب الاخذ بنظر الاعتبار السرعة النسبية U_{AB} او U_{AA} للجزيئات المتكونة:

أ- لو كانت كتلتي A وB مختلفتين وكذلك U_A وU_B مختلفة:

$$U_{AB} = (U_A^2 + U_B^2)^{\frac{1}{2}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 12$$

حيث ان UAB معدل السرعة النسبية. بتعويض المعادلة ١٢ في المعادلة ٧ نحصل على:

$$Z_A = \frac{\sigma_{AB}(U_A^2 + U_B^2)^{\frac{1}{2}} N_B}{V}\ (m^{-3}.s^{-1}) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 13$$

حيث Z_A تردد التصادم. وكذلك:

$$Z_{AB} = \frac{\sigma_{AB}(U_A^2 + U_B^2)^{\frac{1}{2}} N_A N_B}{V^2}\ (m^{-3}s^{-1})\ (Collision\ Number) \ldots\ldots\ldots 14$$

Z_{AB} يمثل تردد التصادم الكلي (عدد التصادم).

ب- إذا كان لدينا فقط جزيئات A فان متوسط السرعة النسبية لجزيئتين من A

$$U_{AA} = \sqrt[2]{2} U_A \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 15$$

لان جزيئات A تتحرك في كافة الاتجاهات فان معدل التصادمات التي تحدث بين الجزيئات المتحركة عمودیا أحدهما على الأخرى لذلك ادخل المعامل $\sqrt[2]{2}$. بتعويض ١٥ في ١١

$$Z_{AA} = \frac{\frac{\sqrt[2]{2}}{2}\sigma_{AA}\times U_A \times N_A^2}{V^2}\ (m^{-3}s^{-1})\ (Collision\ Number)\text{..................}16$$

العلاقات المهمة لحساب عدد التصادمات هي ١٣و١٤و١٦.

<u>حساب معدل سرعة الجزيئية U_{AB} او U_{AA} :</u>

ممكن حساب معدل سرعة الجزيئة بواسطة قانون ماكسويل-بولتزمان (قانون توزيع السرع) حيث ان:

$$U_{AB} = (\frac{8kT}{\pi\mu})^{\frac{1}{2}}\text{..}17$$

حيث ان k ثابت بولتزمان (1.38×10^{-23} J.k^{-1})، m الكتلة الجزئية للمادة و μ الكتلة المختزلة

$$\mu = \frac{m_A.m_B}{m_A+m_B}\text{..}18$$

اما بالنسبة للجزيئات المتشابهة بدلالة الكتلة الجزيئية للمادة:

$$U_{AA} = (\frac{16kT}{\pi m_A})^{\frac{1}{2}}\text{..}19a$$

ولنفس الجزيئات وبدلالة الوزن الجزيئي:

$$U_{AA} = (\frac{16kT}{\pi M_A})^{\frac{1}{2}}\text{..}19b$$

حيث ان M_A الوزن الجزيئي بوحدات Kg ، ومن الممكن الاستعاضة عن قيم U_{AA} و U_{AB} من المعادلات ١٧ و١٩ في المعادلات ١٣و ١٤ و ١٦ لإيجاد عدد التصادم.

<u>حساب الجزء الفعال من الاصطدامات F :</u>

يعرف الجزء الفعال هو ذلك الجزء من الجزيئات التي تتوفر فيها الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل نتيجة للاصطدام. فلو فرضنا بانه يمكن معاملة الجزيئات وكأنها كرات صلدة وبإمكانها ان تتبادل الطاقة الحركية على طول الخط الفاصل بين مراكز الجزيئات في اثناء التصادم.

اذن طبقا لقانون ماكسويل-بولتزمان لتوزيع الطاقة فان جزء التصادمات الفعال Fdε هو الذي يمتلك طاقة حركية تتراوح بين ε و ε+dε لكل جزيئه (حيث ان ε الطاقة الحركية او الانتقالية للجزيئات) ويمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية:

$$Fd\varepsilon = \frac{1}{kT}e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}.d\varepsilon\text{..}20$$

حيث ان k ثابت بولتزمان، فاذا كانت ε_{min} تمثل الطاقة الصغرى اللازمة للتفاعل ، اذن جميع التصادمات التي تنطبق عليها المعادلة ٢٠ والتي طاقتها اكبر من الطاقة الصغرى سوف تؤدي الى التفاعل حيث ان : $\varepsilon \geq \varepsilon_{min}$ ، وبهذا يمكن التعبير عن الجزء الفعال من الاصطدامات F :

$$\int_{\varepsilon_{min}}^{\infty} Fd\varepsilon = \int_{\varepsilon_{min}}^{\infty} \frac{e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}}{kT} d\varepsilon \ldots\ldots 21$$

فنحصل على تفاعل الجزيئات ذات الطاقة الصغرى ويعبر عنها:

$$F = e^{\frac{-\varepsilon_{min}}{kT}} \ldots\ldots 22$$

وإذا أردنا استخدام المعادلة ٢٢ بالنسبة لعدد المولات فان التعبير بعدد المولات بدل الجزيئات لابد من ادخال عدد أفوكادو حيث ان:

$$k = \frac{R(Gas\ constant)}{A^*(Avocardro'sNo)}$$

$$F = e^{A^* \frac{-\varepsilon_{min}}{RT}} \ldots\ldots 23a$$

$$F = e^{\frac{-E_{min}}{RT}} \ldots\ldots 23b$$

Where: $E_{min} = A^* \varepsilon_{min}$

حساب معدل سرعة التفاعل (R) :

ممكن حساب معدل سرعة التفاعل من العلاقة:

$$R = Z_{AB}.F \ldots\ldots 24$$

But $Z_{AB} = \frac{\sigma_{AB} \times U_A \times N_A \times N_B}{V^2}$ & $Z_{AA} = \frac{\frac{2\sqrt{2}}{2}\sigma_{AA} \times U_A \times N_A^2}{V^2}$ & $C_A = \frac{N_A}{V}$ & $C_B = \frac{N_B}{V}$

$$R = Z_{AB}.e^{\frac{-E_{min}}{RT}}.C_{A.}C_B \ldots\ldots 25$$

$$R = Z_{AA}.e^{\frac{-E_{min}}{RT}}.C_A^2 \ldots\ldots 26$$

حيث ان المعادلتين ٢٥ و٢٦ تمثل معدل سرعة التفاعل للجزيئات المختلفة والمتشابهة على التوالي:

حساب ثابت معدل سرعة التفاعل (k) :

للتفاعل:

$$A + B \longrightarrow P$$

$$R = k.C_{A.}C_B \text{..........} 27$$

But:

$$R = Z_{AB}.e^{\frac{-E_{min}}{RT}}.C_{A.}C_B \text{..........} 25$$

$$k = Z_{AB}.e^{\frac{-E_{min}}{RT}} \text{..........} 28a$$

المعادلة ٢٨ للتفاعل المولي ووحدة ثابت السرعة $mol^{-1}.dm^{-3}.s^{-1}$ اما للتفاعل الجزيئي

$$k = Z_{AB}.e^{A^* \frac{-\varepsilon_{min}}{RT}} \text{..........} 28b$$

حساب معامل التردد(A) :

$$U_{AB} = (\frac{8kT}{\pi\mu})^{\frac{1}{2}} \text{..........} 17$$

$$Z_{AB} = \sigma_{AB}.U_{AB} \text{..........} 29$$

$$k = \sigma_{AB}.(\frac{8kT}{\pi\mu})^{\frac{1}{2}}e^{\frac{-E_{min}}{RT}} \text{..........} 30$$

بمقارنة ٣٠ مع معادلة ارينيوس:

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \text{..........} 31$$

$$A = \sigma_{AB}.(\frac{8kT}{\pi\mu})^{\frac{1}{2}} \text{..........} 32$$

حيث A معامل التردد:

$$\sigma_{AB=\pi h_{AB}^2} \text{..........} 33$$

المعادلة ٣٣ تمثل المقطع العرضي للتصادم فإذن:

$$A = \pi h_{AB}^2.(\frac{8kT}{\pi\mu})^{\frac{1}{2}} \text{..........} 34$$

$$A = h_{AB}^2.(\frac{8\pi kT}{\mu})^{\frac{1}{2}} \text{..........} 35$$

بإدخال قيمة النسبة الثابتة داخل الجذر أصبحت المعادلة ٣٤ بالشكل الموجود في المعادلة ٣٥.