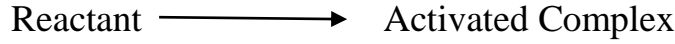


بالنسبة للغازات فعندما تسلك التفاعلات في الحالة الغازية سلوكا مثاليا:

$$\Delta(PV)^* = \Delta n^* RT \dots\dots\dots 27$$

حسب نظرية المعقد الفعال:



n_1

n_2

$$\Delta n^* = n_2 - n_1 \dots\dots\dots 28$$

$$E_a = (\Delta H^\circ)^* + RT - \Delta n^* RT \dots\dots\dots 29$$

$$E_a = (\Delta H^\circ)^* - (\Delta n^* - 1)RT \dots\dots\dots 30$$

بتعويض ٣٠ في ٢٦:

$$k = \left(\frac{k^* T}{h}\right) e^{\frac{(\Delta S^\circ)^*}{R}} \cdot e^{-\frac{[E_a + (\Delta n^* - 1)RT]}{RT}} \dots\dots\dots 31$$

$$k = \left(\frac{k^* T}{h}\right) e^{\frac{(\Delta S^\circ)^*}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{-\frac{(\Delta n^* - 1)RT}{RT}} \dots\dots\dots 32$$

$$k = e^{-(\Delta n^* - 1)} \left(\frac{k^* T}{h}\right) e^{\frac{(\Delta S^\circ)^*}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots\dots\dots 33$$

وعليه:

$$\Delta n^* = 1 - 1 = 0 \text{ for Unimolecular} \rightarrow e^{-(\Delta n^* - 1)} = e^1$$

$$\Delta n^* = 1 - 2 = -1 \text{ for bimolecular} \rightarrow e^{-(\Delta n^* - 1)} = e^2$$

ثم تعوض هذه القيم حسب نوع التفاعل في المعادلة ٣٣

حساب معامل التردد للمحاليل والغازات حسب نظرية المعقد الفعال:

بمقارنة المعادلة ٣٣ بمعادلة ارينيوس:

$$A = \left(\frac{k^* T}{h}\right) e^{\frac{(\Delta S^\circ)^*}{R}} \dots\dots\dots 18a$$

$$A = e^{-(\Delta n^* - 1)} \left(\frac{k^* T}{h}\right) e^{\frac{(\Delta S^\circ)^*}{R}} \dots\dots\dots 34$$

المعادلة ٣٤ معامل التردد للتفاعلات الغازية وان:

$$A = \left(\frac{ek^* T}{h}\right) e^{\frac{(\Delta S^\circ)^*}{R}} \dots\dots\dots 35$$

تمثل المعادلة ٣٥ معامل التردد للمحاليل الأحادية.

الاختلاف بين نظريتي التصادم ونظرية المعقد الفعال:

من نظرية التصادم حصلنا على ثابت معدل سرعة التفاعل:

$$k = \rho Z e^{\frac{-E}{RT}} \dots \dots \dots 36$$

حيث ان ρ معامل التصحيح (معامل الاحتمالية)

من نظرية المعقد الفعال حصلنا:

$$k = \left(\frac{k^{\cdot}T}{h}\right) e^{\frac{(\Delta S^{\circ})^*}{R}} \cdot e^{\frac{-(\Delta H^{\circ})^*}{RT}} \dots \dots \dots 16$$

نلاحظ ما يلي:

١. $Z = \left(\frac{k^{\cdot}T}{h}\right)$ أي ان Z تتناسب طريرا مع درجة الحرارة ولكن حسب نظرية التصادم Z

تتناسب طرديا مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة حيث ان $Z = \sigma \left(\frac{8k^{\cdot}T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$ و عليه فان

الحد $\left(\frac{k^{\cdot}T}{h}\right)$ اكبر من Z ولا تساويه .

$$e^{\frac{-E}{RT}} = e^{\frac{-(\Delta H^{\circ})^*}{RT}} \quad 2$$

٣. بمقارنة المعادلتين في الفقرة ١ نجد ان المعادلتين فقط بالحد $e^{\frac{(\Delta S^{\circ})^*}{R}}$ لذلك يمكن تفسير الانحراف في نتائج قيمة k حسب نظرية التصادم عن قيمتها المحسوبة في نظرية المعقد

الفعال بالاستناد على الحد $e^{\frac{(\Delta S^{\circ})^*}{R}}$ أي بالتغير بالانتروبي الذي يحدد انتظام الجزيئات اثناء سير التفاعلات و عليه يصبح لدينا عدة احتمالات :

أ- اذا كان قيمة التغير بالانتروبي سالبه أي اصغر من الصفر فان انتروبي المعقد الفعال

سيكون اقل من المواد المتفاعلة أي $e^{\frac{(\Delta S^{\circ})^*}{R}} < 1$ (قيمة انتروبي المعقد الفعال) وبذلك فان ثابت معدل سرعة التفاعل k المحسوب بوجب نظرية المعقد الفعال اقل قيمة من k المحسوب حسب نظرية التصادم. ولكي تتساوى قيم k حسب النظريتين يجب ان تكون $\rho < 1$.

ب- في حالة كون التغير بالانتروبي قيمة موجبة، اذن انتروبي المعقد الفعال يكون اكبر منه للمواد المتفاعلة، أي سيكون الانتظام في جزيئات المعقد الفعال اقل من المواد المتفاعلة لذلك يكون ثابت معدل سرعة التفاعل في هذه الحالة اكبر من القيمة المحسوبة من مثيلتها في نظرية التصادم (وهذا يعطي قيمة عالية للعامل ρ لكي تتساوى قيم k).

العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل:

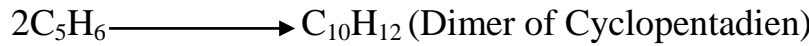
١. تأثير المذيب على ثوابت السرعة: في المحاليل المخففة تكون جزيئات المادة المذابة محاطة بجزيئات المذيب من جميع الجوانب. وهذا يعني بان على جزيئات المادة المذابة ان تصطدم بجزيئات المذيب المحيطة بها عدة مرات قبل ان تنتشر خلال المحلول. أي ان الحركة المقيدة في السوائل تعيق تلاقي جزيئات المذاب المتفاعلة مع بعضها البعض

في المحلول وبعد حصول عملية التصادم فان الجزيئات المتصادمة ستحاط أيضا بجزيئات المذيب. وهذه العملية تظهر تأثير المذيب على معدل سرعة التفاعل في التفاعلات الكيميائية التي تحصل في المحاليل، وكذلك يتأثر معدل سرعة التفاعل بتغير المذيب ويمكن بيان التأثير كما يلي:

- عملية التمدوب (Solvation): وهي ارتباط جزيئة المذاب بواحدة او أكثر من جزيئات المذيب، وان درجة التمدوب تتغير بتغير المذيب وبالتالي سيؤثر على ثابت السرعة.
- ثابت العزل الكهربائي: معظم التفاعلات في المحاليل تتضمن وجود أيونات او جزيئات قطبية وعليه تعتمد القوى الكهروستاتيكية بين المواد المتفاعلة على ثابت العزل للمذيب.
- لزوجة المذيب: يمكن ان يتحدد معدل سرعة التفاعلات في المحلول بالسرعة التي يمكن لجزيئين متفاعلين بالانتشار خلال المذيب والالتقاء مع بعضها وهذا يعتمد على لزوجة المذيب.

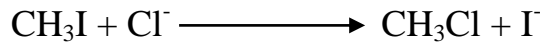
ويكون تأثير هذه النقاط واضحا في حالة تفاعل الجزيئات القطبية، اما إذا كانت المواد المتفاعلة غير قطبية فان ثابت سرعة التفاعل لا يتغير بتغير المذيب.

مثال ١:



$kdm^{-3}.mol^{-1}.s^{-1} \times 10^{-6}$	6	10	20
Solvent	CS_2	C_6H_6	C_2H_5OH

مثال ٢:



$kdm^{-3}.mol^{-1}.s^{-1}$	5×10^{-5}	1.4×10^{-4}	0.4
Solvent(substituted amides)	$HCONH_2$	$HCONHCH_3$	$HCON(CH_3)_2$

عندما يكون المذيب مادة متفاعلة فانه من غير الممكن تعيين رتبة التفاعل بالنسبة للمذيب.

- تأثير الضغط على معدل سرعة التفاعل: ممكن إيجاد العلاقة بين الضغط وثابت سرعة التفاعل بالاستناد الى الترموديناميك حيث ان معادلة فانن هوف-ايزوثيرم هي:

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* \dots\dots\dots 1$$

المعادلة ١ تمثل الطاقة الحرة اللازمة لتكوين الحالة الانتقالية، وبمفاضلة المعادلة ١ نسبة للتغير بالضغط وثبت درجة الحرارة:

$$-\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial P}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln K^*}{\partial P}\right)_T \dots\dots\dots 2$$

$$\text{But } \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial P}\right)_T = \Delta V^* \text{ where } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \dots\dots\dots 3$$

$$\Delta V^* = -RT \left(\frac{\partial \ln K^*}{\partial P} \right)_T \dots\dots\dots 4$$

ΔV^* حجم التنشيط ويمثل التغير في الحجم للتفاعل نتيجة لتكوين المعقد الفعال ويأخذ قيما موجبة اوسالبة. وبإعادة الترتيب وتكامل المعادلة ٤:

$$\int d \ln K^* = \frac{\Delta V^*}{RT} \int dp \dots\dots\dots 5$$

$$\ln K^* = \frac{-P\Delta V^*}{RT} + C \dots\dots\dots 6$$

من نظرية المعقد الفعال:

$$k = \left(\frac{k^{\ddagger} T}{h} \right) K^* \dots\dots\dots 7$$

بثبوت درجة الحرارة يكون المقدار $\frac{k^{\ddagger} T}{h}$ ثابت ولنرمز له بالرمز m ، وعليه تصبح المعادلة ٧:

$$k = mK^* \dots\dots\dots 8$$

بأخذ لوغار يتم طرفي المعادلة ٨:

$$\ln k = \ln m + \ln K^* \dots\dots\dots 9$$

بتعويض المعادلة ٦ في المعادلة ٩ والاستعاضة عن جميع الثوابت بثابت واحد يدعى Q:

$$\ln k = \frac{-P\Delta V^*}{RT} + Q \dots\dots\dots 10$$

بتطبيق الشروط الابتدائية على المعادلة ١٠ عند ضغط ابتدائي 1atm في حالة $p = p^\circ$ و $k = k^\circ$ فانه سيكون التغير بالحجم يساوي صفر أي ان:

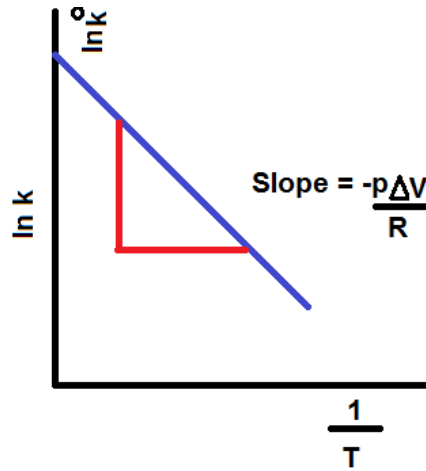
$$Q = \ln k^\circ \dots\dots\dots 11$$

Thus:

$$\ln k = \frac{-P\Delta V^*}{RT} + \ln k^\circ \dots\dots\dots 12$$

$$\ln \left(\frac{k}{k^\circ} \right) = -P \left(\frac{\Delta V^*}{RT} \right) \dots\dots\dots 13$$

k ثابت سرعة التفاعل بعد تسليط الضغط على المواد المتفاعلة اما k° تمثل ثابت السرعة عندما يكون الضغط المسلط يساوي 1atm. وبرسم المعادلة ١٢ ممكن استخراج حجم التنشيط .

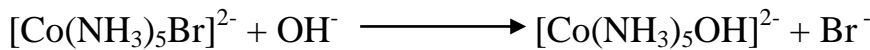


شكل ٢٨ : حساب حجم التنشيط.

تقسم التفاعلات الكيميائية حسب تأثير الضغط الى ثلاثة اقسام:

- التفاعلات التي يزداد معدل سرعتها بزيادة الضغط ، سيكون عندها التغير في حجم التنشيط سالب ، وفي هذا النوع من التفاعلات تزداد الشحنة عند تكون الحالة الانتقالية للمعقد الفعال باتجاه تكوين المواد الناتجة (يزداد تفكك الأيونات بزيادة الضغط).
- التفاعلات التي يقل معدل سرعتها بزيادة الضغط أي ان التغير في حجم التنشيط سيكون موجب ، ومثال عليها التفاعلات بين الأيونات التي تحمل شحن مختلفة حيث تقل الشحنة عند تكوين المعقد الفعال مما كانت عليه (يقل تفكك الايونات بزيادة الضغط).
- التفاعلات التي يكون تأثير الضغط عليها قليل. هذه التفاعلات تكون فيها شحنة المواد الناتجة نفس شحنة المعقد الفعال. (لا يؤثر الضغط على عدد الأيونات في المحلول).

مثال: التفاعل التالي:



وجد ان التفاعل من الدرجة الثانية وله عمر نصف 500s عندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة مساوية الى 1M، عند تسليط ضغط قدره 200 atm (في الحالة السائلة) وجد ان ثابت سرعة التفاعل يبلغ $2.2 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ في درجة حرارة 27°C احسب التغير في حجم التنشيط وماذا تعني هذه القيمة وماذا تستنتج من مقدارها :

$$\text{الحل: } k^\circ = \frac{1}{\text{at}_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{1 \times 500} = 0.002 \text{ dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\ln\left(\frac{k}{k^\circ}\right) = -P \left(\frac{\Delta V^*}{RT}\right) \rightarrow \ln \frac{2.2 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} = -200 \times \frac{\Delta V^*}{0.082 \times 300} \rightarrow$$

$$\Delta V^* = -0.018 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

التغير في حجم التنشيط سالب، وفي هذا النوع من التفاعلات تزداد الشحنة عند تكون الحالة الانتقالية للمعقد الفعال باتجاه تكوين المواد الناتجة (يزداد تفكك الأيونات بزيادة الضغط).