

حساب معامل الإعاقة الفراغية (ρ):

بمقارنة المعادلتين ادناه:

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

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

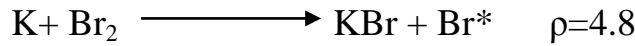
وجد عمليا ان قيمة Z_{AB} مساوية تقريبا لقيمة A بالنسبة للتفاعلات بين الذرات او الجذور الحرة او الجزيئات البسيطة. اما بالنسبة للتفاعلات المعقدة فان $Z_{AB} \geq A$ ويعزى ذلك الى معاملة الجزيئات على انها كرات صلدة غير مرنة حسب نظرية التصادم ولم يؤخذ بنظر الاعتبار الوضع الفراغي للجزيئة المؤدي الى احداث التصادم الفعال، حيث لا يسمح وضع الجزيئة في بعض الأحيان عن احداث التفاعل نظرا لوجود الإعاقة الفراغية. ولغرض معالجة هذه النقطة فقد ادخل معامل الإعاقة الفراغية ρ .

$$k = \rho Z_{AB} \cdot e^{\frac{-E_{min}}{RT}} \dots\dots\dots 36$$

حيث يمكن القول بان ρ هو عامل لتقريب القيم النظرية عن العملية حيث ان:

$$\rho = \frac{A}{Z_{AB}} \dots\dots\dots 37$$

حيث $\rho=1$ للتفاعلات البسيطة وان ρ اقل من واحد للتفاعلات المعقدة. ولكن لا توجد طريقة معينة حسب نظرية التصادم لحساب قيمة ρ وفي بعض الأحيان لا تساوي القيم أعلاه حيث وجد انها في بعض التفاعلات كما في ادناه:



نلاحظ من معادلة ارينوس ان معامل التردد A يتأثر بدرجة الحرارة حيث انه يتناسب طرديا مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة، أي ان الخصائص الي اظهرتها نظرية التصادم بخصوص ثابت معدل سرعة التفاعل لها نفس الخصائص لمعادلة ارينوس من حيث اعتمادها الاسي على الطاقة وشكل معامل التردد. أي ان نظرية التصادم البسيط تعطي تعبيراً صحيحاً ومطابقاً لمعادلة ارينوس.

حساب طاقة التنشيط E_a :

عند كتابة معادلة ارينوس بشكلها اللوغاريتمي:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots 38$$

بتفاضل المعادلة ٣٨ نسبة الى درجة الحرارة ستكون طاقة التنشيط حسب معادلة ارينوس تساوي القيمة في المعادلة ٤٠:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = 0 + \frac{E_a}{RT^2} \dots\dots\dots 39$$

$$E_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right) \dots\dots\dots 40$$

وعند الرجوع الى النتائج المستحصلة من نظرية التصادم والتي يمكن كتابتها بالشكل:

$$B = \sigma_{AB} \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 41$$

بفرض ان B ثابت لا يعتمد على درجة الحرارة وعليه فان:

$$k = BT^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_{min}}{RT}} \dots\dots\dots 42$$

والصيغة اللوغاريتمية للمعادلة ٤٢ هي:

$$\ln k = \ln B + \left[\frac{1}{2} \ln T - \frac{E_{min}}{RT} \right] \dots\dots\dots 43$$

بتفاضل المعادلة ٤٣ نسبة لدرجة الحرارة:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = 0 + \left[\frac{1}{2T} + \frac{E_{min}}{RT^2} \right] \dots\dots\dots 44$$

بمقارنة المعادلتين ٤٤ التي هي أحد صيغ نظرية التصادم و٣٩ التي هي أحد صيغ نظرية ارينيبوس نجد ان:

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{2T} + \frac{E_{min}}{RT^2} \dots\dots\dots 45$$

$$E_a = E_{min} + \frac{1}{2} RT \dots\dots\dots 46$$

تمثل المعادلة ٤٦ طاقة التنشيط حسب نظرية التصادم.

مثال ١: عند درجة حرارة 300k وضع غازي النيتروجين والأكسجين في حاوية حجمها 1m³ ، فاذا كان ضغط غازي النيتروجين والأكسجين هما على التوالي 80kPa و 21kPa وانصاف اقطار التصادم للأوكسجين والنيتروجين على التوالي هما 3.57×10⁻¹⁰ m و 3.74×10⁻¹⁰ m فاحسب : Z_A لجزئية واحدة من النيتروجين ولجزئته واحدة من الاوكسجين، Z_{AB} ، ثم اعد حساب Z_{AB} في درجتى حرارة 300k و 3000k على فرض ان قيم d وعدد الجزينات لا تتغير وان :

$(U_{N_2}^2 + U_{O_2}^2)^{\frac{1}{2}} \text{m.s}^{-1}$	T (k°)
625	300
2062	3000

الحل:

$$N_{N_2} = \frac{A^*PV}{RT} = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \times 80000 \text{Pa} \times 1 \text{m}^3}{8.314 \text{J.mol}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 300}$$

$$N_{N_2} = 1.93 \times 10^{25} \text{ \& } N_{O_2} = 5.07 \times 10^{27}$$

$$Z_{N_2} = \frac{\sigma_{AB}(U_{N_2}^2 + U_{O_2}^2)^{\frac{1}{2}} N_{O_2}}{V} = \frac{\pi h_{N_{O_2}}^2 (U_{N_2}^2 + U_{O_2}^2)^{\frac{1}{2}} N_{O_2}}{V}$$

$$\text{Where: } Z_{A_2} = \frac{\sigma_{AB}(U_{N_2}^2 + U_{O_2}^2)^{\frac{1}{2}} N_B}{V} \text{ \& } \sigma_{AB} = \pi h_{AB}^2$$

$$Z_{N_2} = \frac{3.14 \times \left[\left(\frac{3.74 + 3.57}{2} \right) \times 10^{-10} m \right] \times 625 \times 5.07 \times 10^{24}}{1 m^3}$$

$$= 1.39 \times 10^9 s^{-1}$$

$$Z_{O_2} = \frac{3.14 \times \left[\left(\frac{3.74 + 3.57}{2} \right) \times 10^{-10} m \right] \times 625 \times 1.93 \times 10^{25}}{1 m^3}$$

$$= 5.29 \times 10^9 s^{-1}$$

$$Z_{N_2, O_2} = \frac{\pi h_{N_2, O_2}^2 (U_{N_2}^2 + U_{O_2}^2)^{\frac{1}{2}} N_{N_2} N_{O_2}}{V^2}$$

$$Z_{N_2, O_2} = \frac{3.14 \times (3.66 \times 10^{-10})^2 (625)(1.93 \times 10^{25})(5.07 \times 10^{24})}{1}$$

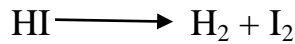
$$= 2.68 \times 10^{34} m^3 \cdot s^{-1} \text{ at } 300k$$

$$Z_{N_2, O_2} = 8.49 \times 10^{34} m^3 \cdot s^{-1} \text{ at } 3000k$$

عند المقارنة بين الدرجتين الحرارتين أعلاه فان قيمة Z لا تتأثر بشكل كبير بدرجة الحرارة.

س: يتجزأ يوديد الهيدروجين عند درجة حرارة 700k وضغط $101.325 kN \cdot m^{-2}$ وان طاقة التنشيط تساوي $184000 kJ \cdot mol^{-1}$ احسب ثابت سرعة التفاعل.

س: يتفكك يوديد الهيدروجين حسب المعادلة:



فاذا علمت بان قطر التصادم لجزيئة يوديد الهيدروجين 0.35nm وطاقة التنشيط للتفاعل $184000 kJ \cdot mol^{-1}$ احسب تردد التصادم علما بان عدد جزيئات يوديد الهيدروجين 1.05×10^{25} لكل وحدة حجم ، سرعة التفاعل عند 700k، وثابت معدل سرعة التفاعل.

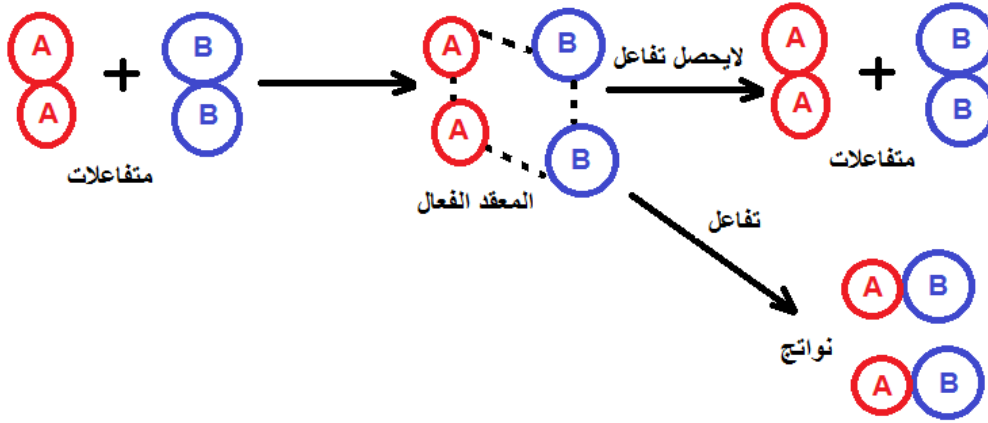
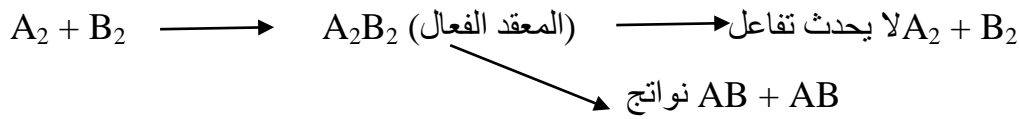
نظرية الحالة الانتقالية (نظرية المعقد الفعال):

تفترض هذه النظرية بان اقتراب دقائق المواد المتفاعلة من بعضها سيؤدي الى تكوين ترتيب فراغي مؤقت لهذه الدقائق يسمى المعقد الفعال حيث يكون غير مستقر بسبب طاقته العالية ، وسرعان ما يتفكك ليعطي احتمالين :

١. لا يحدث تفاعل لأنه يتفكك الى المواد المتفاعلة.

٢. يعطي النواتج

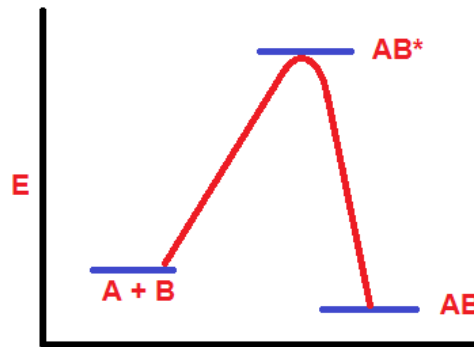
وتعتمد طريقة تفكك المعقد الفعال على كيفية تكسر الاواصر المتكونة بين ذراته، ممكن توضيح ذلك في المثال الموضح في الشكل ٢٦:



شكل ٢٦: تكوين المعقد الفعال حسب نظرية الحالة الانتقالية (نظرية المعقد الفعال).

طاقة التنشيط: هي الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لتكوين المعقد الفعال (حسب هذه النظرية) من المواد المتفاعلة.

المعقد الفعال (المركب الوسيط) يشبه الجزيئات الاعتيادية ما عدا انه لا يمتلك حالة توازن مستقرة حيث انه يقع عند الحاجز الطافي في قمة منحنى توزيع الطاقة كما موضح في الشكل ٢٧.



شكل ٢٧: مخطط الطاقة حسب نظرية المعقد الفعال.

والمعقد الفعال هو عبارة عن مركبات وسطية قصيرة العمر تعبر عن الحالة الابتدائية للتفاعل الى الحالة النهائية وليس لها القدرة على الرجوع مرة تلقائياً.

معدل سرعة التفاعل حسب نظرية المعقد الفعال:

هو عدد المعقدات الفعالة التي تعبر الحاجز الطاقى في الثانية.

$$R = [AB^*] \times v \dots\dots\dots 1$$

حيث R معدل سرعة التفاعل، [AB*] تركيز المعقد الفعال، v تردد التذبذب للمعقد عبر الحاجز باتجاه المواد الناتجة.

تفترض هذه النظرية ان المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية في حالة توازن:



$$\text{At } t=t \quad a \quad b \quad x$$

حسب نظرية المعقد الفعال:

$$R = (x) \times v \dots\dots\dots 2$$

حيث يمكن حساب التردد من قيمة الطاقة الاهتزازية او التذبذبية من خلال العلاقة التالية:

$$hw = k^*T \dots\dots\dots 3$$

حيث ان k' ثابت بولتزمان وبإعادة ترتيب المعادلة ٣:

$$v = \frac{k^*T}{h} \dots\dots\dots 4$$

بتعويض ٤ في ٢:

$$R = (x) \times \frac{k^*T}{h} \dots\dots\dots 5$$

ولكن إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فان معدل سرعة التفاعل يعطى بالمعادلة التالية:

$$R = k (a)(b) \dots\dots\dots 6$$

بالمقارنة بين المعادلتين ٥ و ٦:

$$k (a)(b) = (x) \times \frac{k^*T}{h} \dots\dots\dots 7$$

حيث ان k ثابت معدل سرعة التفاعل. وبإعادة ترتيب المعادلة ٧:

$$\frac{(x)}{(a)(b)} = \frac{kh}{k^*T} \dots\dots\dots 8$$

ولكن:

$$K_{eq}^* = \frac{(x)}{(a)(b)} \dots\dots\dots 9$$

Hence:

$$K_{eq}^* = \frac{kh}{k \cdot T} \dots\dots\dots 10$$

$$k = K_{eq}^* \frac{k \cdot T}{h} \dots\dots\dots 11$$

حساب الدوال الثرموديناميكية حسب نظرية المعقد الفعال:

بما ان التوازن بين المعقد الفعال والمواد المتفاعلة هو توازن ثرموديناميكي وان:

$$(\Delta G^\circ)^* = -RT \ln K_{eq}^* \dots\dots\dots 12$$

وان $(\Delta H^\circ)^*$ تمثل الزيادة في المحتوى الحراري عند تكوين المعقد الفعال وهي عبارة عن طاقة تنشيط:

$$(\Delta G^\circ)^* = (\Delta H^\circ)^* - T(\Delta S^\circ)^* \dots\dots\dots 13$$

بتعويض ١٣ في ١٢ مع القسمة على RT:

$$\ln K_{eq}^* = \frac{(\Delta S^\circ)^*}{R} - \frac{(\Delta H^\circ)^*}{RT} \dots\dots\dots 14$$

$$K_{eq}^* = e^{\frac{(\Delta S^\circ)^*}{R}} \cdot e^{-\frac{(\Delta H^\circ)^*}{RT}} \dots\dots\dots 15$$

وبتعويض المعادلة ١٥ في المعادلة ١١

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

المعادلة ١٦ تحسب ثابت سرعة التفاعل حسب نظرية المعقد الفعال وبالمقارنة مع نظرية ارينيوس:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \dots\dots\dots 17$$

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

$$e^{-\frac{(\Delta H^\circ)^*}{RT}} \approx e^{\frac{-E}{RT}} \dots\dots\dots 18b$$

$$k = \left(\frac{k \cdot T}{h}\right) e^{-\frac{(\Delta G^\circ)^*}{R}} \dots\dots\dots 18c$$

ثابت معدل سرعة التفاعل حسب نظرية المعقد الفعال بدلالة الطاقة الحرة للمعقد.

حساب طاقة التنشيط E_a حسب نظرية المعقد الفعال:

$$E_a = RT + (\Delta E^\circ)^* \dots\dots\dots 19$$

$(\Delta E^\circ)^*$ تمثل التغير بالطاقة عند التحول من مواد متفاعلة الى معقد نشط. ومن الديناميك الحراري فان:

$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + \Delta(PV) \dots\dots\dots 20$$

وحسب نظرية المعقد الفعال فان:

$$(\Delta E^\circ)^* = (\Delta H^\circ)^* - \Delta(PV)^* \dots\dots\dots 21$$

المعادلة ٢١ تمثل طاقة التنشيط للغازات، ولكن بالنسبة للمحاليل السائلة فان التغير بالحجم يكون قليلا أي ان:

$$\Delta(PV)^* = 0 \dots\dots\dots 22a$$

$$(\Delta E^\circ)^* = (\Delta H^\circ)^* \dots\dots\dots 22b$$

$$E_a = RT + (\Delta H^\circ)^* \dots\dots\dots 23$$

$$(\Delta H^\circ)^* = E_a - RT \dots\dots\dots 24$$

تمثل المعادلة ٢٤ طاقة تنشيط السوائل.

حساب قيمة ثابت معدل سرعة التفاعل حسب نظرية المعقد الفعال:

في المحاليل السائلة بان التغير في الحجم قليل أي ان $(\Delta PV)^*$ يساوي صفر نستخدم المعادلة ٢٤ ونعوضها بالمعادلة ١٦:

$$k = \left(\frac{k \cdot T}{h}\right) e^{\frac{(\Delta S^\circ)^*}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{RT}{RT}} \dots\dots\dots 25$$

$$k = \left(\frac{e^1 k \cdot T}{h}\right) e^{\frac{(\Delta S^\circ)^*}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots\dots\dots 26$$