

*** نظرية الحالة الانتقالية :-**

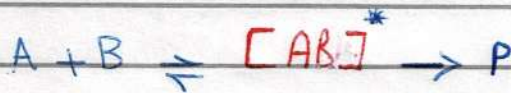
تتمثل هذه النظرية بنظرية سرعة التفاعل بالاطلاق حيث تحاول تفسير سرعة
على الأساس الديناميكي الكلاسيكي الذي تم استخدامه من قبل أرهنيكس حيث بالاعتماد
على هذه النظرية يجب أن تكون جزئيات المواد المتفاعلة قبل بدء تفاعلها المتفاعلة
وكونها بحالة السطح الذي يكون في حالة الاتزان مع المواد المتفاعلة تكون طاقة
هذا المعقد السطح أعلى من المواد المتفاعلة ولذا فهو يعتبر المعقد السطح
جزئياً لا تتفكك عن جزئيات الاستجابة إلا أنه يتفكك بسرعة لكي ينتج
وتعتبر سرعة التفاعل تم تأملين :-

**① تركيز المعقد السطح ← السرعة التي يتفكك عنها المعقد السطح
(أ) فواع**

مبدأ التفاعل وفقاً للديناميكا الحرارية :-



ومثال ذلك التفاعل الثنائي الجزيئي بين مادتين A و B .



حيث :- (*) معقد السطح

والاعتماد على ذلك أشتق أرهنيكس المعادلة العامة للسرعة النوعية

(k) لأي تفاعل

$$k = \frac{RT}{Nh} k^* \quad (1)$$

k :- السرعة النوعية

k* :- ثابت الاتزان بين المعقد السطح والمواد المتفاعلة

R :- ثابت الغازات (الأرقام موقاً مطلقاً) $8.314 \times 10^7 \text{ erg. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T :- درجة الحرارة المطلقة

N :- عدد أفوكادرو 6.023×10^{23} جزيئة لكل مول

h :- ثابت بلانك 6.625×10^{-27} أرك. ثانية

أستخدام مبدأ التوازن الحراري يمكن تقدير الثابت (K^*) بدلالة طاقة التنشيط الحرة (ΔG^*) و أنشاليم التنشيط (ΔH^*) و أنشاليم التنشيط (ΔS^*)

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

$$\ln K^* = -\frac{\Delta G^*}{RT} \quad (2) \quad \text{or} \quad K^* = e^{-\Delta G^*/RT} \quad (3)$$

$$\therefore \Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (4)$$

نعوض المعادلة (4) في المعادلة (2) فنحصل:

$$\ln K^* = -\frac{(\Delta H^* - T \Delta S^*)}{RT}$$

$$\ln K^* = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{T \Delta S^*}{RT}$$

$$\therefore K^* = e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} \quad (5)$$

نعوض المعادلة (5) في المعادلة (1) فنحصل:

$$k = \frac{RT}{N_h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} \quad (6)$$

نعوض المعادلة (3) في المعادلة (1) فنحصل

$$\text{or } k = \frac{RT}{N_h} \cdot e^{-\Delta G^*/RT} \quad (7)$$

عند مقارنة المعادلتين (6) و (7) نجد أن معامل التردد (A) يعاين $(\frac{RT}{N_h} \cdot e^{\Delta S^*/R})$ عند مقارنته أرى

$$A = \frac{RT}{N_h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \quad (8)$$

و (ΔH^*) يعاين طاقة التنشيط (E_a)

$$E_a = \Delta H^* \quad (9)$$

وعليه يمكن حساب السرعة النوعية بدلالة معامل التردد و طاقة التنشيط وذلك

بإستخدام المعادلتين (8) و (9) في المعادلة (6)

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (10)$$

مستمرة المادة (9) في نظرية التصادم مع المعادلة (10) في نظرية الحالة الانتقالية كمنهج

$$PZ e^{-E_a/RT} = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\therefore PZ = A$$

$$PZ = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{\Delta S^*/R} \dots (11)$$

المعادلة (11) يمكن تغييرها والاحتمالية بدلالة التردد الانتقالي حيث:

$$\Delta S^* = \ln \left(\frac{PZ \cdot Nh}{RT} \right) \cdot R$$

كما يمكن صياغ (Z) عدد التصادمات بسهولة ومعرفته عامل الإحصائية (P) بالرقم من نظرية التصادم للجزيئات المعقدة لدرجات نظرية الحالة الانتقالية أو نظرية التصادم المعقدة شايحت

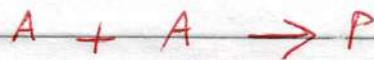
وقد وجد بأن حيث (ΔS^*) تكون حيث البنية وهذا يعني أنه تكون المعقد انتقالي يكون الترتيبياً من جزيئات المواد المتفاعلة لأن المواد المتفاعلة تكون مصحبة بنقص كبير في الانتروبي عندما تكون الجزيئات المتفاعلة ذات تعقيد أكثر، لذا يزداد النقص في الانتروبي وينبع من ذلك نقصاً في حيث المقدار $(e^{\Delta S^*/R})$ وبما أن المقدار $(\frac{RT}{Nh})$ يكون نفسه لجميع التفاعلات لذا تكون حيث (PZ) أقل بكثير منه، فعند المقارنة وهذا جيد يوضح هذه النظرية.

* تأثير طابع يرونتس على سرعة التفاعل

وحيث هذا النوع من التفاعلات في المحال صعباً أن ثابت سرعة التفاعل لتفاعل ما في الحالة السائلة غالباً ما يكون ثابتاً تقريباً للتفاعل نفسه في الحالة الغازية - أما إذا كان ثابت سرعة التفاعل يختلف عن قيمته في الحالة الغازية فهذا يدل على وجود تفاعل قوي بين المذيب والكتيبيات المتفاعلة أديب المذيب، يعتمد على ط.

أن سبب الامتزاز بين ثابت التفاعل في الحالة السائلة والحالة الغازية للتفاعل نفسه يمكن توضيحه باستخدام نظرية الاصطدام.

فإذا افترضنا تصادم جزئين في الحالة الغازية .

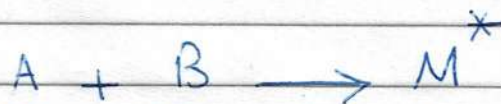


حيث عدد الاصطدامات في كل ثانية $\propto \frac{1}{2} N^2$ يعطى بالمعادلة

$$Z_{11} = Z N_A^2 \quad \dots (1)$$

فإذا افترضنا أن جزيئاً غريباً مثل (B) وجد في وسط التفاعل - فحيث تصادم بين A, B - تصادم بين B, B وهذا لا يؤثر على عدد تصادمات المادة A مع نظيرها وبالتالي ثابت سرعة التفاعل يبقى دون تغيير مع هذا إلا أن ثابت التفاعل في الحالة السائلة تقريباً لنفسه الغيت في الحالة الغازية وهذا يكون صحيحاً للمذيب المثالي مثل لأن المذيب غريب المثالي يبدل نظيراً تأثير الأذابة .

فإذا افترضنا بأن التفاعل التالي في الحالة السائلة



بتطبيق نظرية سرعة التفاعل المطلق (المحالة الانتقالية)

$$K^* = \frac{a^*}{a_A \cdot a_B} = \frac{V^* \cdot C^*}{V_A C_A \cdot V_B C_B} \quad \dots (2)$$

حيث: a^* - فعالية المعقد المنتظ
 a_A, a_B - فعالية المواد المتفاعلة A و B كما لتوالي .

V^* - معدل إفعال المعقد المنتظ
 V_A, V_B - معدل إفعال المواد المتفاعلة A و B كما لتوالي .

لذا فإن التوازن إفعال $C^* = K^* \left(\frac{V_A C_A - V_B C_B}{V^*} \right) \dots (3)$

$R = V C^* \dots (4)$

بالعوض عن C^* من معادلة (3) في معادلة (4) نحصل

$R = V \cdot K^* \left(\frac{V_A C_A - V_B C_B}{V^*} \right) \dots (5)$

من قانون لافيريه الثاني

$R = K C_A \cdot C_B \dots (6)$

بمساوي معادلتين (5 و 6) نحصل

$K \cancel{C_A} \cdot \cancel{C_B} = V K^* \left(\frac{V_A \cancel{C_A} - V_B \cancel{C_B}}{V^*} \right)$

$K = V K^* \left(\frac{V_A - V_B}{V^*} \right) \dots (7)$

$K^* = K T / v h K^* \dots (8)$

حيث K^* - ثابت الاتزان للنظام

بمضروب معادلة (8) في معادلة (7)

$K = K T / h K^* (V_A \cdot V_B / V^*) \dots (9)$



نحل معادلة (9) لنحصل على العلاقة التالية

والتعرف بواسطة معادلات سرعة التفاعل في المحاليل بالمعادلة في الحالة الغازية
 لفترض أن معادلات التفاعل (1) للغاز بالتساوي يجب أن تعادل (8)
 بالتساوي

$$(10) \quad K_g = kT / h K^* \Rightarrow \text{ثابت سرعة في حالة الغاز}$$

وبالتعويض من معادلة (9) في المعادلة (9) نحصل

$$(11) \quad K = K_g \left(\frac{V_A \cdot V_B}{V^*} \right)$$

المعادلة (11) توضح أن الاختلاف في ثابت سرعة التفاعل في الحالة
 المسائلة عن ثابت في الحالة الغازية يعزى معادل لسطح (تفاعلية) لكل
 من المواد المتفاعلة والمحفز لفعال تم التوازي. ومنه هنا يتبع ما يلي:

فإذا كان المذيب يخفض ثابت الطاقة الحرة (ΔG) للمواد المتفاعلة الترمز
 صفته لثابت الطاقة الحرة للمحفز لسطح (ΔG) فهذا يعني أن المواد
 المتفاعلة تدرب بسرعة بالمذيب أي أن ثابت معادلات التفاعلية (V_B, V_A)
 تكون صغيرة مقارنة مع (V^*) تكون ذات ثابت عالية وبذلك يكون ثابت
 سرعة التفاعل في الحالة المسائلة أصغر منه في الحالة الغازية.

أما إذا حدث العكس أي أن المحفز لسطح يكون أكثر أذابة في المذيب من المواد
 المتفاعلة فإن ثابت سرعة ترمز بهذه الحالة يكون أكبر في الحالة المسائلة مقارنة
 بالحالة الغازية.

ملاحظة / إذا كان التفاعل من التفاعلات التي لا تحدث في الحالة الغازية
 فأن الملول الذي يجب أخضاره كوسيط يجب أن يكون خفيف إلى
 ما لا نهاية لتكون حالة معادلات التفاعلية (1) فإن $K_0 = K$

$$K_0 = kT / h K^*$$

$$(12) \quad K = K_0 \left(\frac{V_A \cdot V_B}{V^*} \right)$$

بأخذ اللوغاريتم لظرف المعادلتين (12) نحصل

$$\log K = \log K_0 + \log V_A + \log V_B - \log V_{AB}^* \quad (13)$$

من معادلتين ديبياي - صيدل لعامل التفاعل

$$\log V_i = -\frac{1}{2} Z_i^2 \sqrt{I} \quad (14)$$

حيث:

Z_i : شحنة الأيون

I : القوة الأيونية (الدرجة)

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i \quad (15)$$

بالفرض من قيم معادل التفاعل بالمعادلتين (13) نحصل

$$\log K = \log K_0 - \frac{1}{2} \sqrt{I} (Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2)$$

$$\log K = \log K_0 - \frac{1}{2} \sqrt{I} (Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A^2 + 2Z_A Z_B + Z_B^2))$$

$$\log K = \log K_0 - \frac{1}{2} \sqrt{I} (Z_A^2 + Z_B^2 - Z_A^2 - 2Z_A Z_B - Z_B^2)$$

$$\log K = \log K_0 + \frac{1}{2} \times 2 \sqrt{I} Z_A \cdot Z_B$$

$$\log K = \log K_0 + \sqrt{I} Z_A Z_B$$

$$\log \frac{K}{K_0} = Z_A \cdot Z_B \sqrt{I} \quad (16)$$

حيث عند رسم علاقة بيانية بين $(\log \frac{K}{K_0})$ مقابل الجذر التربيعي \sqrt{I} نحصل على علاقة خط مستقيم ميله يساوي $(Z_A Z_B)$ حيث تمثل

هذه المعادلتين تأثير الملح أو الملح الأجنبي من حيث التفاعل.

حيث من العلاقة (16) نلاحظ أن قيمة ثابت سرعة التفاعل تعتمد على

حيث وأثره الأيونات الموجودة في المحلول وعلى هذا نلاحظ أن تأثيره الملح

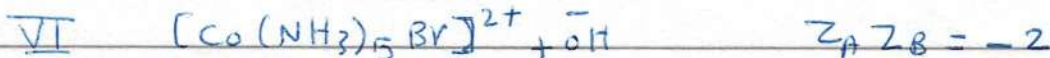
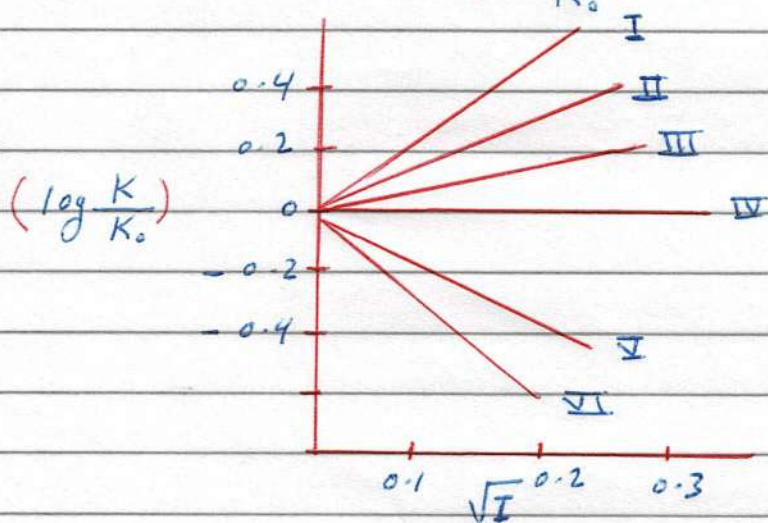
يمكن تمثيلها .

١- عندما تكون Z_A, Z_B موجبة فإن قيمة ثابت السرعة (K) سوف تزداد مع زيادة القوة الأيونية للأيونات الموجودة في المحلول .
(I)

٢- عندما تكون Z_A, Z_B سالبة فإن قيمة ثابت السرعة (K) سوف تقل مع زيادة القوة الأيونية (I).

٣- عندما تكون $Z_A, Z_B = 0$ فإن قيمة ثابت السرعة (K) لا تتأثر بتغير الأيونات .

فإذا تم رسم العلاقة بين $(\log \frac{K}{K_0})$ و (\sqrt{I})



نقطة برضا لكون في الكالات المتشابهة، لمتكثف اللامعات فحركتها
 النسبية السوية اوهودة مع لوكب لنظ وعلي فان صحت معادل لفعاليت
 (V_i) تنقص مع لعتبة لاربية للفرز (Z^2) حسب معادلة ديباي هكل
 ولذلك فاذا كانت جميع الايونات V_i لعتبات متشابهة فان لوكب لنظ
 تكون لعتبة نسبية عالية اذا ما عورنت باي واحدة من لعتبات الاخرى
 وهذا يعني ان (V^*) صغيره جدا، وليست $(\frac{V_A - V_B}{V^*})$ تكون عالية والسبب
 كذلك.

اما اذا كانت الايونات V_i لعتبة مختلفة فان لعتبة نسبية للوكب
 لنظ تكون صغيره عند مقارنتها مع لعتبات الاخرى وهذا يعني ان
 (V^*) الكبر من لعتبة $(\frac{V_A - V_B}{V^*})$ وبالنتيكة فان لعتبة $(V_A - V_B)$ وكذلك
 السراة تكون صغيرة.

واذا كانت احد مواد التفاعل غير مشحونة مثلا (B) فان لوكب
 (A) يلحقه لعتبة تكون لها الشحنة تقريبا وليست (V_A) متاخر
 واحد وهو يتقلد عن V_I وعتبة V_B التي لا تتاثر بالقوة الكروية لانت
 (B) عبارة عن جرد متبادل وعليه عند استخدام المعادلت (16) لوصف
 بعض كيوود وقعيول قريب ذلك ان لوكب ما يحل بالايون ليردوع
 في المحلول وصويول مع عتبة ثابت لسراة بعدة طرف اهرها لطرفين
 الثالثين.

- 1- نصل مع تقليل عتبة القوة الايونية (I) في المحلول
- 2- اصغى الايون ليردوع لكون ليركيب مع احد الايونات لمتقالات
 اوتلاها وضا يتقلد عتبة التفاعل بين الايونات لمتقالات داخل
 المحلول.