

[https://mnlotfollahi.profile.semnan.ac.ir/#about\\_me](https://mnlotfollahi.profile.semnan.ac.ir/#about_me)

[mnlotfollahi@yahoo.com](mailto:mnlotfollahi@yahoo.com)

**Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Third Edition, 1999.**

### **Home works:**

**Chapter 2: 5, 6, 7, 8, 18, 19, 20, 22, 23**

هر گروه ۲ یا ۳ نفره یک نسخه تحویل دهند.

**نکته مهم: اعضای هر گروه تا آخر ترم تغییر نکنند.**  
**نکته دوم: یا حل مسائل روی کاغذ انجام شود و با CamScanner عکس گرفته شود تا سیاه و سفید بوده و کادر ورق کامل باشد یا حل مسائل در Word تایپ شود و فایل آن ایمیل شود.**

## **فصل دوم**

### **سرعت واکنش های متجانس**

در واکنش های متجانس تمام ترکیب شونده در یک فاز که ممکن است گاز، مایع یا جامد باشد موجود هستند. همچنین در صورتیکه واکنش کاتالیزری باشد، کاتالیزر هم بایستی در همان فاز حضور داشته باشد. با وجود آنکه روش های متعددی برای بیان سرعت واکنش وجود دارد، در سیستم های متجانس، محاسبه سرعت بر مبنای واحد حجم سیال یا سیستم میباشد. سرعت واکنش سازنده ای مانند A عبارتست از:

$$r_A = \frac{1}{V} \left( \frac{dN_A}{dt} \right) \quad (1)$$

مولهای A که در اثر واکنش تولید می شود/(واحد حجم)/(واحد زمان)

با این تعریف، اگر A در واکنش به عنوان محصول ایجاد شود، سرعت مثبت است و اگر جسمی باشد که در واکنش به مصرف برسد سرعت منفی خواهد بود.

باین ترتیب متغیرهایی که در پیشرفت این قبیل واکنش ها موثر می باشند عبارتند از غلظت سازندگان، دما و فشار سیستم،

شکل ظرف واکنش، خواص سطحی مواد جامد در تماس با فاز و قابلیت نفوذپذیری سیال، در سرعت واکنش های متجانس اثری ندارند. بنابراین معادله سرعت ترکیب سازنده را میتوان بشکل زیر نشان داد:

$$r_A = f(\text{دما، غلظت، فشار})$$

این متغیرها بیکدیگر وابسته هستند. باین ترتیب که با مشخص کردن فشار، غلظت و دمای فاز را میتوان بدست آورد. پس میتوان بطور کلی رابطه زیر را نوشت:

$$r_A = f(\text{دما، غلظت})$$

### بستگی سرعت واکنش با غلظت

قبل از آنکه بتوانیم جمله مربوط به غلظت را در معادله سرعت بیابیم باید تفاوت های بین واکنش های مختلف را بدانیم. این وجه تمایز بر مبنای شکل و تعداد معادلاتی که برای بیان پیشرفت واکنش لازمست قرار داده می شود.

### واکنشهای Single vs. Multiple

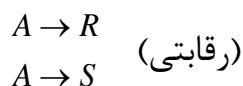
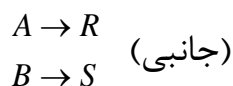
هنگامی که یک معادله شیمیایی و یک معادله سرعت برای نشان دادن پیشرفت واکنش کافی باشد واکنش را منفرد **Single** مینامند، و وقتی بیش از یک معادله شیمیایی برای توجیه تغییرات در واکنش و بیش از یک معادله سرعت برای محاسبه این تغییرات لازم باشد واکنش مرکب است.

### واکنش Multiple

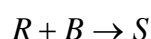
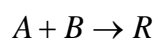
• واکنشهای سری یا پشت سرهم



• واکنشهای موازی (جانبی - رقابتی)



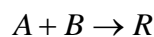
• مخلوط



واکنش مخلوط ذکر شده در فوق در حقیقت یک واکنش موازی نسبت به B و سری نسبت به A و R و S میباشد.

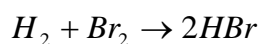
### واکنش های ابتدایی و غیر ابتدایی

واکنشهایی را که در یک مرحله صورت میگیرند واکنشهای ابتدایی می نامند و در آنها معادله سرعت توسط معادله شیمیایی مربوطه روشن میگردد.



$$-r_A = kC_A C_B$$

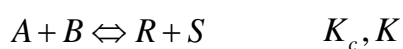
هنگامیکه هیچگونه رابطه مستقیمی بین معادله واکنش شیمیایی و سرعت وجود نداشته باشد با یک واکنش غیرابتدایی سروکار داریم.



$$r_{HBr} = \frac{k_1 [H_2] [Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr] / [Br_2]}$$

## تعادل در واکنشهای ابتدایی از نظر سینتیک شیمیایی

واکنش ابتدایی و برگشت پذیر را در نظر میگیریم



سرعت تشکیل R عبارتست از

$$\text{سرعت تشکیل} \quad r_{R,forward} = k_1 C_A C_B$$

$$\text{سرعت برگشت} \quad -r_{R,reverse} = k_2 C_R C_S$$

در حالت تعادل دو سرعت با یکدیگر برابرند.

$$r_{R,forward} + r_{R,reverse} = 0$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (2)$$

برای این واکنش مقدار  $K_c$  (ثابت تعادل) عبارتست از:

$$K_c = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (3)$$

در هنگام تعادل:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B}$$

نظر باینکه  $K_c$  و  $k_1/k_2$  ثابت هایی مستقل از غلظت بوده و هنگام تعادل با یکدیگر برابرند نتیجه میگیریم که در تمام غلظتها باید با یکدیگر مساوی باشند. ولی در شرایط غیر از حالت تعادل معادلات ۲ و ۳ صادق نیستند بنابراین:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} \left[ \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \right] \quad (4)$$

تنها در حالت تعادل

برای واکنش های غیرابتدایی نمیتوان مانند حالت قبل معادله ای کلی بدست داد.

### ملکولاریته و درجه واکنش

ملکولاریته یک واکنش ابتدایی عبارت از تعداد مولکولهایی است که در مرحله تعیین سرعت واکنش دخالت مینمایند. ملکولاریته یک واکنش معمولاً یک یا دو و بندرت سه میباشد.

- ملکولاریته تنها در مورد واکنشهای ابتدایی مطرح است و باید عددی صحیح باشد.
- با توجه به اینکه درجات واکنش مربوط به معادلات تجربی سرعت هستند لازم نیست حتماً عدد صحیح باشند اما مولکولاریته یک واکنش ابتدایی چون مربوط به مکانیسم حقیقی آن می باشد مسلماً عدد صحیح خواهد بود.
- درجه ی واکنش = جمع توان های غلظت در معادله ی سرعت
- (درجه ی واکنش = مولکولاریته)  $\Leftarrow$  واکنش ابتدایی
- مولکولاریته  $\leq 4$   $\Leftarrow$  واکنش غیر ابتدایی

$$r_A = k C_A^a C_B^b \dots C_C^c \quad (5)$$

$$a + b + \dots + d = n$$

درجه a نسبت به A

درجه b نسبت به B

و رویهم درجه n میباشد.

### ثابت سرعت k

وقتی معادله ی سرعت یک واکنش متجانس از درجه n باشد واحد ثابت سرعت عبارتست از:

$$(time)^{-1} (concentration)^{1-n} \quad (a6)$$

که در مورد یک واکنش درجه ی اول خواهد شد:

$$(b6) \quad (time)^{-1}$$

### معادلات سرعت واکنش

در بیان معادله سرعت میتوان از هر مقیاسی که معادل باغلظت باشد مثل فشارهای جزئی سازندگان استفاده نمود.

بنابراین:

$$r_A = k p_A^a p_B^b \dots p_D^d$$

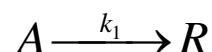
این مسئله درجه ی واکنش را تغییر نمیدهد و تنها باعث تغییر در بعد ثابت سرعت میشود. واکنشهای ابتدایی را غالباً با معادله ای که ثابت سرعت و نیز مولکولاریته را نشان میدهد بیان می نمایند، مثلاً معادله ی زیر



یک واکنش غیربازگشتی دو مولکولی با ثابت سرعت درجه دوم  $k_1$  را مشخص میکند که معادله سرعت آن عبارتست از:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A^2$$

نوشتن معادله ی ۷ بشکل:



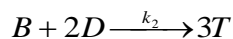
صحیح بنظر نمیرسد زیرا در اینصورت معادله سرعت واکنش بصورت زیر در خواهد آمد:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A$$

بنابراین باید بین یک معادله شیمیایی که میتوان آنرا در هر ضریب دلخواه ضرب نمود و معادله ای که یک واکنش ابتدایی را نمایش میدهد تفاوت قائل شد.

باید دانست که بیان یک واکنش ابتدایی به طریقی که ارائه شد برای رفع تمام مجهولات کافی بنظر نمیرسد بلکه گاهی لازمست که جسمی هم که ثابت سرعت مربوط بآنست مشخص گردد، مثلاً واکنش زیر را در نظر میگیریم.

(۸)



در صورتیکه پیشرفت واکنش را نسبت به B بسنجیم:

$$-r_B = k_2' C_A C_D^2$$

و اگر نسبت به D سنجیده شود:

$$-r_D = k_2'' C_B C_D^2$$

و بالاخره اگر نسبت به محصول واکنش یعنی T سنجیده شود:

$$r_T = k_2''' C_B C_D^2$$

از روی ضرایب معادله شیمیایی خواهیم داشت:

$$-r_B = -\frac{1}{2} r_D = \frac{1}{3} r_T$$

بنابراین

$$k_2' = \frac{1}{2} k_2'' = \frac{1}{3} k_2'''$$

معادله ی ۸ روشن نمینماید که  $k_2$  ثابت سرعت کدام معادله میباشد.

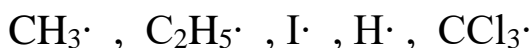
بنابراین برای جلوگیری از اشتباه، در نمایش یک واکنش ابتدایی که شامل چندین ترکیب شونده میباشد باید جسمی که مبنای محاسبات است مشخص گردد.

### مدل های سینتیک واکنش های غیر ابتدایی

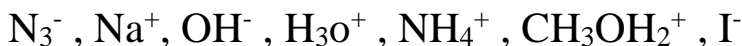
برای توجیه سرعت واکنش های غیرابتدایی فرض می کنیم که این فعل و انفعالات از یک سلسله واکنش های ابتدایی تشکیل گردیده اند ولی اندازه گیری و یا مشاهده مواد واسطه واکنش به علت ناچیز بودن مقادیر آنها غیر ممکن است. به این ترتیب فقط مواد ترکیب شونده و محصولات واکنش در طی یک فعل و انفعال به ظاهر ساده مشاهده می شوند.

مشخصات مواد واسطه ای واکنش ها را علم شیمی به دست می دهد و ممکن است آن ها را به شکل زیر تقسیم بندی نمود :

**رادیکال های آزاد ( بنیان های آزاد ):** اتم ها یا اجزای بزرگتری از مولکول های پایدار که دارای یک یا تعداد بیشتری الکترون های غیر مزدوج می باشند بنیان های آزاد نامیده می شوند . الکترون غیر مزدوج را با یک نقطه که روی فرمول جسم گذاشته می شود نشان می دهند . بعضی بنیان های آزاد نسبتا پایدار هستند مثل تری فنیل متیل . ولی به طور کلی بنیان های آزاد غیر پایدار و بسیار حساس می باشند . مثل :



**یون ها و اجسام قطبی:** اتم ها ، مولکول ها یا اجزایی از مولکول ها که دارای بار الکتریکی می باشند مثل :



را یون می نامند . این اجسام ممکن است به صورت مواد واسطه فعال در واکنش ها دخالت نمایند.

**مولکول ها:** واکنش پشت سر هم زیر را در نظر می گیریم :



معمولا این قبیل واکنش ها را به عنوان چندگانه (مرکب) مورد مطالعه قرار می دهند . ولی در صورتیکه جسم حاصل از واکنش اول R خیلی فعال باشد طول عمر آن بسیار کوتاه بوده و در نتیجه غلظت آن بسیار اندک خواهد شد . در چنین حالتی R به صورت مجزا R به دست نیامده و می توان آن را یک واسطه فعال در نظر گرفت .

### پیچیده های گذرا

برخوردهای متعدد مولکول های اجسام ترکیب شونده با یکدیگر منجر به توزیع نامتعادلی از انرژی بین آنها می گردد که ممکن است سبب اتساع یا فشرده شدن پیوندها و به وجود آمدن مولکول های ناپایدار و یا اجتماع ناپایدار چند مولکول شود که نوع اخیر بعدا به محصول واکنش و یا بر اثر برخوردهای دیگر به مولکول هایی با حداقل ترتاز انرژی تبدیل می شود . این حالات ناپایدار را پیچیده های گذرا می نامند .

واکنش هایی که از این طریق صورت می گیرند بر دو دسته هستند :



**واکنش های غیر زنجیری:** در واکنش های غیر زنجیری ماده واسطه در اولین فعل و انفعال حاصل شده و در مرحله بعدی که تشکیل محصول واکنش است به مصرف می رسد .

\* ( مواد واسطه ) → ترکیب شوندگان

محصولات واکنش → \* ( مواد واسطه )

**واکنش های زنجیری:** در واکنش های زنجیری ماده ی واسطه در اولین مرحله که شروع زنجیر نامیده می شود تشکیل می گردد . سپس در مرحله ی ادامه زنجیر با ترکیب شوندگان ترکیب شده و محصول واکنش را به وجود می آورد و در ضمن این عمل نیز مجددا ماده واسطه حاصل می شود . ماده واسطه در مرحله بسته شدن زنجیر به مصرف می رسد . به این ترتیب :

( ماده واسطه ) → ( ترکیب شونده )

محصول واکنش → ترکیب شونده + ( ماده

شروع زنجیر

ادامه زنجیر

واسطه )

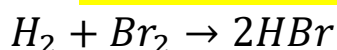
محصول → ( ماده واسطه )

بسته شدن زنجیر

مرحله اصلی واکنش های زنجیری ادامه زنجیر می باشد . در این مرحله ماده واسطه به مصرف نرسیده و در حقیقت مثل کاتالیزر عمل می نماید . به این ترتیب هر مولکول واسطه قبلا ز آنکه به مصرف برسد می تواند تا زمان زیادی به صورت کاتالیزر فعالیت نماید .

مثال های زیر نمونه هایی از چند مکانیسم محسوب می شوند ::

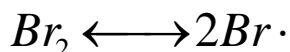
### ۱- بنیان های آزاد: مکانیسم واکنش زنجیری:



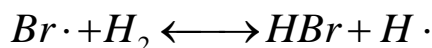
معادله سرعت تجربی آن عبارت است از :

$$r_{HBr} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr]/[Br_2]}$$

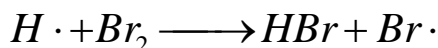
و مکانیسم واکنش را ممکن است به صورت زیر نشان داد :



شروع و خاتمه زنجیر

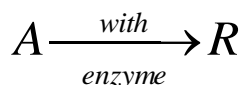


ادامه زنجیر

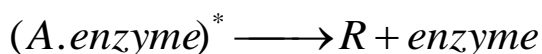
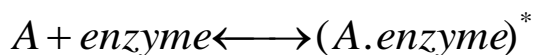


ادامه زنجیر

۲ - واسطه های مولکولی: مکانیسم غیر زنجیری : نوع معمولی تخمیر که به وسیله ی آنزیم ها تسریع می گردد .

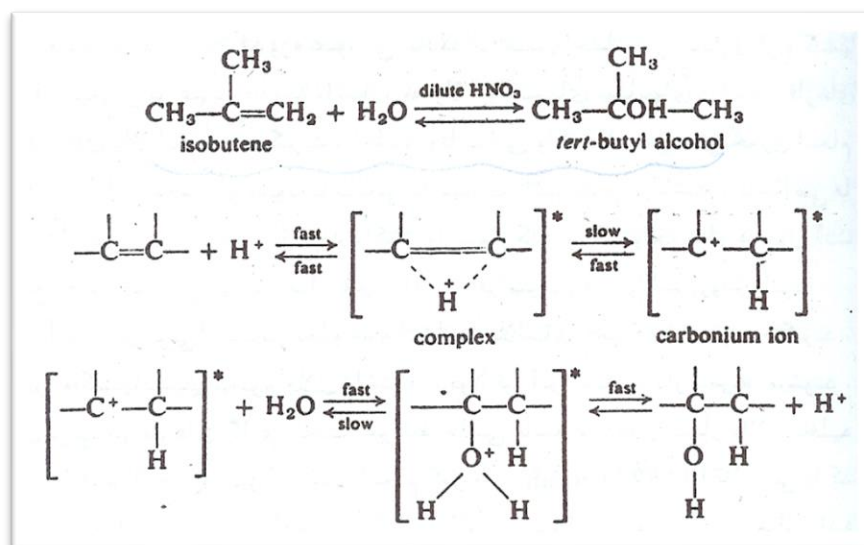


واکنش فوق به ترتیب زیر انجام می گیرد :

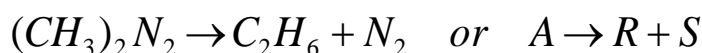


در این قبیل وکنش ها غلظت مواد واسطه ممکن است خیلی ناچیز نباشد که در این صورت برای مطالعه آنها روش تجزیه خاصی که نخستین بار به وسیله Michaelis و Menten (۱۹۱۳) عنوان شد مورد نیاز خواهد بود .

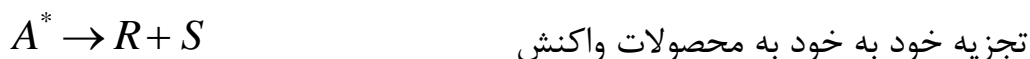
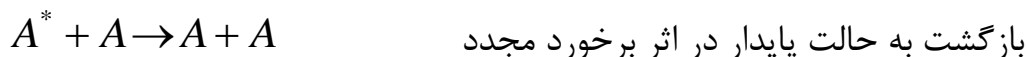
۳ - واسطه های یونی: مکانیسم غیر زنجیری کاتالیزری : سرعت آب گیری ئیدروکربور غیر اشباع ایزوبوتین در مجاورت کاتالیزر اسید شامل تشکیل چندین ماده واسطه قطبی است .



۴ - پیچیده های گذرا: مکانیسم غیر زنجیری : تجزیه خود به خود آزومتان

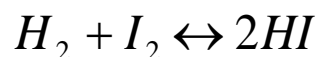


در شرایط مختلف ممکن است از درجه اول، دوم و یا بین این دو باشد. این قبیل پدیده ها را می توان با فرض وجود یک شکل غیر پایدار و پرنرژی از ترکیب شونده توضیح داد. بنابراین:

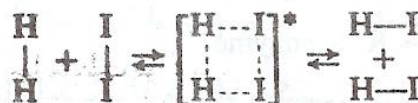


**Lindemann** (۱۹۲۲) برای اولین بار این قبیل واسطه ها را فرض نمود.

۵- پیچیده های گذرا: واکنش های غیر زنجیری: جسم واسطه واکنش زیر:



که یک فعل و انفعال ساده درجه دوم می باشد مثالی از نوع دیگر پیچیده های گذرا است که از تجمع مولکول ها حاصل می گردد:



این واکنش را یک فعل و انفعال چهار مرکزی می نامند.

ابتدا بنیان های آزاد را برای توضیح معادلات سرعت برخی از واکنش ها فرض نمودند بدون آن که دلیلی برای وجود آن ها در دست باشد. اما در سال های اخیر به دلیل تکمیل روش های حساس تر تجربی مانند اسپکتروسکوپی تجزیه ای با قدرت تفکیک زیاد و یا انجماد محلول های واکنش در دماهای بسیار پایین وجود تعداد زیادی از بنیان های آزاد مستقیماً مشاهده شده است. امروزه تصور می شود که این قبیل اجسام در بسیاری از واکنش ها نقش بسیار مهمی را بر عهده داشته باشند. معمولاً واکنش های بنیان های آزاد در فازهای گاز و در دماهای بالا صورت می گیرند. اغلب اوقات این واکنش ها به صورت زنجیری انجام گرفته و در مقابل تشعشع و وجود ناخالصی ها به شدت تأثیر پذیر می باشند. ناخالصی ها ممکن است با از بین بردن بنیان های آزاد واکنش را بسیار کند و یا متوقف نمایند. حال آن که اثر تشعشع به علت کمک در ایجاد بنیان های آزاد در افزایش سرعت واکنش روشن است.

واکنش های یونی اغلب در محلول های آبدار یا حلال های قطبی دیگر صورت می گیرند . سرعت این واکنش ها بستگی به نوع حلال داشته و معمولا در اثر اسید یا باز تسریع می شوند . واکنش های یونی در فازهای گازی تحت شرایط خاصی مانند دماهای بسیار بالا ، تخلیه الکتریکی و یا تابش اشعه X نیز ممکن است انجام گیرند . Olah (۱۹۷۰) اطلاعاتی را که تا کنون در مورد این قبیل واسطه های حساس آلی در دست است ، مورد بررسی قرار داده است . مواد واسطه از نوع گذرا Transition-type intermediates را اجسام ناپایداری فرض می نمایند که در قله انرژی قرار داشته باشد . هیچگونه دلیل مستقیمی برای وجود آن ها در دست نیست معهذ فرض موجود بودن این مواد می تواند نتایج تجربی را توجیه نماید . وجود مواد واسطه ای متشکل از مولکول های تجزیه شونده را در واکنش های مختلف در فازهای گاز و نیز مایع مشاهده نموده اند .

### روش امتحان مدل های سرعت

دو مسئله ، جستجو برای یافتن مکانیسم صحیح واکنش را مشکل می سازد . اول آنکه واکنش ممکن است دارای بیش از یک مکانیسم باشد مثلا از طریق بنیان های آزاد و نیز یونی انجام گیرد و سرعت نسبی آن ها با شرایط واکنش تغییر نماید . و دوم آنکه ، بیش از یک مکانیسم بتواند نتایج تجربی را توجیه نماید . حل چنین مسایلی دشوار بوده و احتیاج دانش خواص شیمیایی مواد شرکت کننده در واکنش دارد . با کنار گذاردن این مسایل می خواهیم ببینیم چگونه می توان مکانیسم خاصی را در توجیه نتایج آزمایشی به کار برد . برای انتخاب یک مکانیسم متشکل از چندین واکنش ابتدایی بایستی نتایج محاسباتی را با نتایج تجربی وفق دهیم . دو قانون در این مورد موجود است .

(۱) در صورتی که سازنده I در بیش از یک مرحله دخالت کند ، سرعت کلی آن برابر با مجموع سرعت های تغییر آن سازنده در واکنش ابتدایی است یا :

$$r_{i,net} = \sum_{\text{all elementary reactions}} r_i \quad (9)$$

(۲) نظر به اینکه غلظت مواد واسطه بسیار اندک است ، تغییرات آن ها در زمان های کوتاه زیاد نبوده و در نتیجه با خطای کم می توان سرعت تغییرات آن ها را برابر صفر

گرفت. این را حالت مداوم تقریبی می نامند و برای حل معادلات ریاضی به دست آمده ضروری است و نتایج حاصل از این کار اغلب با نتایج تجربی می دهد. طریقه حدس و خطا که برای به دست آوردن مکانیسم واکنش ها غالباً مورد استفاده قرار می گیرد، در مثال زیر نموده شده است:

مثال ۱ - جستجو برای به دست آوردن مکانیسم واکنش: واکنش غیر بازگشتی زیر



را مطالعه کرده و دریافته اند که سرعت تشکیل  $A_2B$  به وسیله معادله (۱۱) داده می شود

$$r_{A_2B} = \frac{0.72 C_A^2 C_B}{1 + 2C_A} = \frac{0.72 [A]^2 [B]}{1 + 2[A]} \quad (11)$$

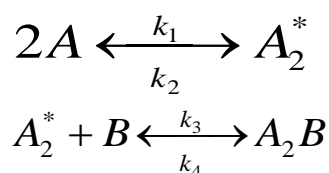
در صورتی که واسطه واکنش از مولکول های ترکیب شونده تشکیل یافته و واکنش زنجیری نباشد چه مکانیسمی با این معادله سرعت مطابقت می کند؟  
حل:

اگر واکنش (۱۰) ابتدایی بود، معادله سرعت عبارت می شد از:

$$r_{A_2B} = k C_A^2 C_B = k [A]^2 [B] \quad (12)$$

نظر به آنکه معادلات (۱۱) و (۱۲) مشابه یکدیگر نیستند، واکنش ابتدایی نمی باشد. بنابراین مکانیسم های مختلفی را در نظر گرفته و معادلات سرعت حاصل را با معادله تجربی مقایسه می کنیم. ابتدا یک مدل ساده دو مرحله ای اختیار کرده و در صورتی که به نتیجه نرسیدیم مدل های پیچیده تر سه، چهار یا پنج مرحله ای را امتحان خواهیم نمود.

مدل ۱: یک مدل دو مرحله ای بازگشتی، شامل واسطه  $A_2^*$  را که چون قابل مشاهده نیست، مقدار آن را بسیار ناچیز فرض می کنیم، در نظر می گیریم. بنابراین:



که در حقیقت از چهار واکنش ابتدایی تشکیل یافته است:



مقادیر  $k$  مربوط به اجسامی هستند که در واکنش مصرف می شوند. بنابراین  $k_1$  مربوط به  $A$ ،  $k_2$  مربوط به  $A_2^*$  و ... است. اکنون معادله سرعت تشکیل  $A_2B$  را در نظر می گیریم. به واسطه آنکه این جسم در واکنش های ۱۶ و ۱۷ دخالت می نماید، سرعت آن برابر با مجموع سرعت های دو واکنش است:

$$r_{A_2B} = k_3 [A_2^*][B] - k_4 [A_2B] \quad (۱۸)$$

نظر به اینکه غلظت جسم واسطه  $A_2^*$  قابل اندازه گیری نیست، معادله سطرعت فوق را در این حالت نمی توان از نظر تجربی امتحان نمود. بنابراین  $[A_2^*]$  را به وسیله غلظت اجسام دیگر که قابل اندازه گیری هستند مثل  $[A]$ ،  $[B]$  یا  $[AB]$  جانشین می سازیم. این عمل به این ترتیب صورت می گیرد که با استفاده از ۴ واکنش ابتدایی مربوط به  $A_2^*$  معادله زیر را به دست می آوریم:

(۱۹)

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2} k_1 [A]^2 - k_2 [A_2^*] - k_3 [A_2^*][B] + k_4 [A_2B]$$

چون غلظت  $A_2^*$  بسیار کوچک می باشد می توانیم فرض نماییم که سرعت تغییرات آن برابر صفر است. (حالت تداوم تقریبی)

$$r_{A_2^*} = 0 \quad (۲۰)$$

با استفاده از روابط (۱۹) و (۲۰) خواهیم داشت:

$$[A_2^*] = \frac{\frac{1}{2} k_1 [A]^2 + k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [B]} \quad (۲۱)$$

با قرار دادن در معادله ۱۸ سرعت تشکیل  $A_2B$  به صورت تابعی از مقادیر قابل اندازه گیری به دست می آید .

$$r_{A_2B} = \frac{\frac{1}{2}k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (22)$$

اگر  $k_2$  بسیار کوچک باشد داریم :

$$r_{A_2B} = \frac{1}{2}k_1[A]^2 \quad (23)$$

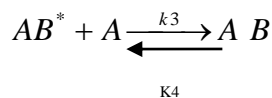
و اگر  $k_4$  خیلی کوچک باشد داریم :

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1k_3 / 2k_2)[A]^2[B]}{1 + (k_3 / k_2)[B]} \quad (24)$$

بنابراین مکانیسم فرض شده صحیح نمی باشد .

## مدل ۲:

برای دومین حدس نیز مدلی شبیه مدل ۱ اختیار می کنیم:



با روشی مشابه قبل داریم:

$$r_{A_2B} = k_3[AB^*][A] - k_4[A_2B] \quad (26)$$

با حذف  $AB^*$  داریم:

$$(27)$$

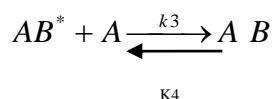
$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B] + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]} \quad (28)$$

$$\rightarrow r_{A_2B} = \frac{k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]}$$

اگر  $k_4$  کوچک باشد :

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1k_3/k_2)[A]^2[B]}{1 + (k_3/k_2)[A]} \quad (29)$$

به این ترتیب واکنش مورد نظر دارای مکانیسم زیر خواهد بود:



### وابستگی به درجه حرارت از قانون آرنیوس:

در واکنش های ابتدایی، معادله سرعت را می توان به صورت زیر نشان داد:

$$r_1 = f_1(\text{دما}) \quad f_2(\text{غلظت}) = K f_2 \quad (31)$$

طبق نظریه ی آرنیوس :

$$K = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (32)$$

### وابستگی به دما از نظر تئوری برخوردی :

تعداد برخوردهای مولکولها در یک گاز را می توان از تئوری سینتیک گازها به دست آورد

:



در مورد برخوردهای مولکول های مشابه خواهیم داشت :

$$Z_{AA} = \sigma^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = \sigma^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} C_A^2 \quad (37)$$

و برای دو مولکول غیر مشابه A,B داریم :

$$Z_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 n_A n_B \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} C_A C_B \quad (38)$$

البته فقط برخوردهایی که همراه با مقداری انرژی بیش از یک مقدار حداقل است منجر به واکنش می شوند.

ماکسول تعداد برخوردهایی را که منجر به انجام واکنش می شوند با ضریب زیر به دست می آورد :

$$e^{-E/RT} \quad E \gg RT$$

بنا براین معادله سرعت واکنش عبارت است از :

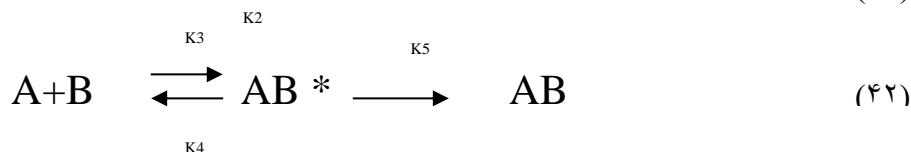
$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = K C_A C_B = Z_{AB} \frac{10^3}{N} e^{-\frac{E}{RT}} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} e^{-\frac{E}{RT}} C_A C_B \quad (39)$$

$$k \propto T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (40)$$

وابستگی به دما از نظر تئوری حالت واسطه :

طبق این نظریه اجسام ترکیب شونده ابتدا واسطه نا پایداری به نام پیچیده فعال تشکیل می دهند و سپس این جسم به محصول تبدیل می شود و همچنین همواره حالت تعادل بین ترکیب شونده ها و پیچیده فعال وجود دارد .

بنابراین در یک واکنش ابتدایی برگشت پذیر برای واکنش رفت می توانیم مدل زیر را ارائه نماییم :



$$K_c^* = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad k_5 = \frac{kT}{h}$$

بنابراین سرعت واکنش رفت عبارت خواهد بود از :

$$\frac{kT}{h} [AB^*] = \frac{kT}{h} K_c^* C_A C_B \quad (43)$$

می توان میزان ثابت تعادل پیچیده فعال را بر حسب انرژی آزاد گیبس بیان نمود:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = -RT \ln K_c^*$$

$$K_c^* = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (44)$$

و سرعت واکنش عبارت است از:

$$r_{AB,forward} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} C_A C_B \quad (45)$$

تغییرات  $\Delta S^*$ ,  $\Delta H^*$  با دما بسیار اندک است. همچنین جمله  $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$  را تقریباً می توان ثابت فرض کرد. بنابراین خواهیم داشت :

$$K_1 \propto T e^{\frac{-\Delta H_1^*}{RT}}$$

$$K_2 \propto T e^{\frac{-\Delta H_2^*}{RT}} \quad (46)$$

$$, \Delta H_1^* + \Delta H_2^* = \Delta H_r$$

رابطه ی بین  $\Delta H^*$  و انرژی فعالیت آرنیوس E با در نظر گرفتن روابط ترمودینامیکی :

$$E = \Delta H^* - RT \quad (47)$$

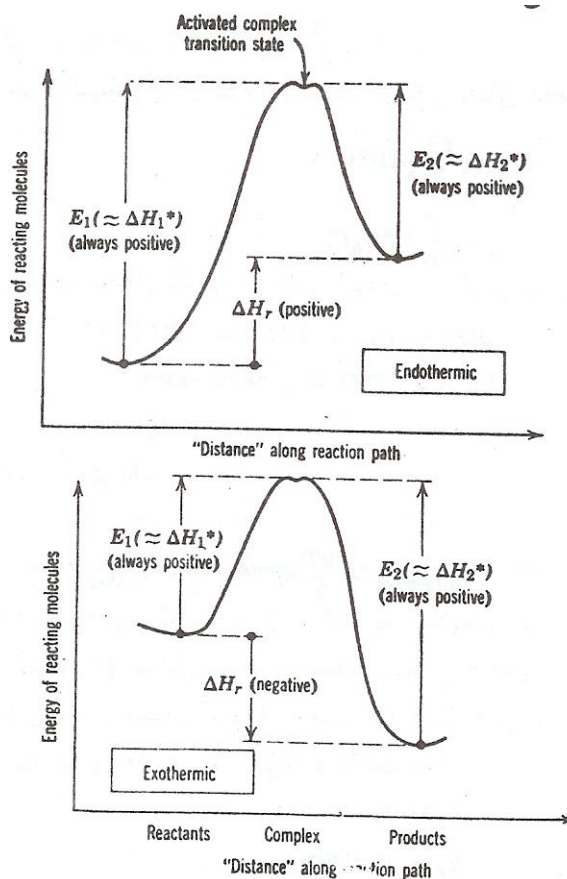
و برای گازها :

$$E = \Delta H^* - (\text{molecularity} - 1)RT \quad (48)$$

تفاوت بین  $E, \Delta H^*$  اندک بوده و در حدود RT می باشد . بنابراین تئوری حالت واسطه به طور تقریبی نشان می دهد که :

$$k \propto T e^{\frac{-E}{RT}} \quad (49)$$

شکل زیر انرژی های وابسته به اجسام ترکیب شونده و پیچیده های واسطه ای را در مورد چنین واکنشی نشان می دهد :



### مقایسه تئوری ها

مقایسه تیوری ها با قانون آرنیوس، رابطه زیر:

$$k \propto T^m e^{-E/RT} = k'_0 T^m e^{-E/RT}, \quad 0 \leq m \leq 1$$

بصورت خلاصه تغییرات جمله وابسته به دما را در معادله سرعت بر طبق آنچه از تئوری های مذکور پیش بینی می شود بدست می دهد. در مورد حالات پیچیده تر ممکن است  $T^m$  نسبت به دما حساس است، لذا اثر جمله اخیر در تغییرات  $k$  با دما بسیار نا چیز خواهد بود و در نتیجه خواهیم داشت:

$$k \propto e^{-E/RT} = k_0 e^{-E/RT}$$

می توان به طریق دیگری این مطلب را نشان داد، در صورتیکه از معادله ۵۱ ابتدا لگاریتم و سپس نسبت به  $T$  دیفرانسیل گرفته شود خواهیم داشت:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT}$$

نظر به اینکه در بسیاری از واکنشها  $mRT \ll E$  است، می توان از جمله  $mRT$  صرفنظر کرد و در نتیجه:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

یا:

$$k \propto e^{-E/RT}$$

این مطلب نشان می دهد که قانون آرنیوس تقریب بسیار خوبی از دو تئوری برخورد و حالت واسطه است.

### انرژی فعالیت و وابستگی به دما

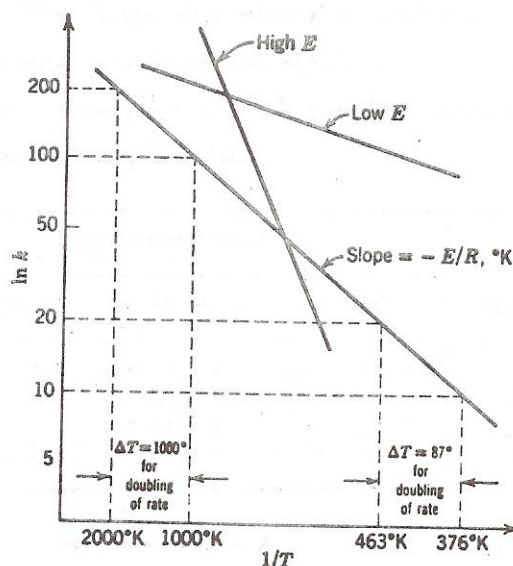
جدول ۱ - افزایش دمای لازم برای دو برابر کردن سرعت واکنش در مورد درجات حرارت و انرژی های فعالیت داده شده در جدول. یا حساسیت واکنش نسبت به دما

Temperature	Activation Energy E		
	10000 cal	40000 cal	70000 cal
$0^\circ C$	$11^\circ C$	$3^\circ C$	$2^\circ C$
$400^\circ C$	70	17	9
$1000^\circ C$	273	62	37
$2000^\circ C$	1037	197	107

جدول ۲ - سرعت های نسبی واکنش به صورت تابعی از انرژی فعالیت و دما

Temperature	Activation Energy E		
	10000 cal	40000 cal	70000 cal
$0^\circ C$	$1.48$	$1.24$	۱
$400^\circ C$	$7 \times 10^{52}$	$1.43$	$1.32 \times 10^2$
$1000^\circ C$	$1.54 \times 10^2$	$1.49$	$1.44$
$2000^\circ C$	$1.55$	$1.52$	$1.49 \times 10^2$

وابستگی واکنش به دما بوسیله انرژی فعالییت و دما مطابق آنچه در شکل ۲ و جداول ۱ و ۲ داده شده معین می شود. نتایج حاصل را می توان به صورت زیر خلاصه نمود:



شکل ۲ - نمایش وابستگی سرعت واکنش به دما

۱- با توجه به قانون آرنیوس منحنی تغییرات  $k$  بر حسب  $1/T$  یک خط مستقیم است که شیب آن در مورد انرژی فعالییت زیاد تند و در مورد انرژی فعالییت کم کوچک می باشد

۲- واکنشهای با انرژی زیاد در مقابل دما بسیار حساس بوده و بالعکس واکنشهای با انرژی فعالییت کم تقریباً در برابر دما غیر حساس هستند.

۳- یک واکنش شیمیایی در برابر دما، در درجات حرارت پایین تر بسیار حساس تر از درجات حرارت بالاتر است.

۴- با توجه به قانون آرنیوس دیده می شود که عامل برخورد (Frequency Factor) تأثیری بر روی حساسیت واکنش در مقابل دما ندارد. در حالت های معمولی حساسیت مختصر این عامل در مقابل درجه حرارت مطابق معادله ۵۱ داده می شود، معیناً این اثر بسیار ناچیز بوده و می توان از آن صرف نظر کرد.

مقادیر تجربی سرعت واکنشها معمولاً در حد یا کمتر از آن مقداری است که از تئوری برخورد تخمین زده می شود. نموداری از این مطلب در جدول ۳ نشان داده شده است. بنابراین می توان از تئوری برخورد برای تخمین حد بالای سرعت واکنس استفاده

نمود. معهذاً گاهی اوقات سرعت واکنش بسیار بزرگتر از مقدار تخمین زده شده می شود، که در این حالت با یک واکنش پیچیده یا کاتالیزوری سروکار می باشد. به ندرت و فقط در مورد واکنش های ابتدایی بین مولکولهای ساده تر اطلاعات کافی برای تخمین سرعت واکنش از تئوری حالت واسطه وجود دارد. در چنین حالتی مقادیر حاصل بیش از تئوری برخوردی به حقیقت نزدیک است.

جدول ۳- زمان تقریبی لازم برای آنکه ۵۰٪ واکنش صورت گیرد. محاسبات با استفاده از تئوری برخوردی انجام گرفته است.

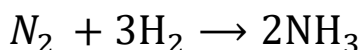
Temperature	Activation Energy E		
	10000 cal	40000 cal	70000 cal
0°C	$3 \times 10^{-5} \text{ sec}$	$3 \times 10^{19} \text{ sec}$	$3 \times 10^{43} \text{ sec}$
400°C	$10^{-9}$	$8 \times 10^2$	$4 \times 10^9$
1000°C	$2 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-8}$	30
2000°C	$10^{-13}$	$9 \times 10^{-11}$	$7 \times 10^{-11}$

۱- معادله شیمیایی نشان می دهد که آیا با یک واکنش منفرد سروکار داریم یا خیر. مثلاً معادله پیچیده ای مثل:



و یا معادله ای که ضرایب آن با تغییر شرایط و یا پیشرفت واکنش تفاوت می نماید، نمودار گویایی از یک واکنش چند گانه است.

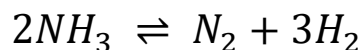
۲- معادله شیمیایی نشان می دهد که آیا یک واکنش منفرد ابتدایی است یا خیر زیرا تا بحال در هیچ واکنش ابتدایی مولکولار پخته بزرگتر از ۳ مشاهده نشده است. به عنوان مثال واکنش زیر ابتدایی نخواهد بود.



۳- مقایسه ای بین معادله شیمیایی و معادلات تجربی سرعت نشان می دهد که آیا واکنش مورد نظر ابتدایی است یا خیر.

۴- وجود تفاوت بسیار زیاد در مورد مقدار ضریب برخورد مشاهده و محاسبه شده از طریق تئوری های برخوردی با حالت واسطه ممکن است مبین یک واکنش غیر ابتدایی باشد البته این مطلب در همه حال صادق نیست مثلاً بعضی از واکنش های ایزومری شدن دارای ضریب برخورد کوچکی هستند در حالیکه ابتدایی می باشند.

۵- دو مسیر متفاوت برای یک واکنش ابتدایی برگشت پذیر در نظر می گیریم. در صورتیکه یکی از این دو مسیر در مورد واکنش رفت بر دیگری ترجیح داده شود برای واکنش برگشت نیز همین مسیر مرجح خواهد بود. این اصل به نام برگشت پذیری میکروسکوپی (Microscopic Reversibility) نامیده می شود. به عنوان مثال واکنش رفت در فعل و انفعال زیر:



در نظر اول یک فعل و انفعال ابتدایی دو مولکولی است که در طی آن دو مولکول آمونیاک با یکدیگر ترکیب شده و مستقیماً به چهار مولکول محصول واکنش تبدیل می شوند. ولی به موجب اصل برگشت پذیری میکروسکوپی واکنش برگشت پذیر نیز باید ابتدایی و شامل ترکیب مستقیم سه مولکول هیدروژن با یک مولکول ازت باشد و نظر به اینکه چنین تحولی غیر ممکن است فرض مکانیسم ابتدایی دو مولکول واکنش رفت نیز مردود خواهد بود.