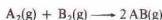


## سینتیک شیمیایی

$$A_2 \text{ سرعت ناپدیدشدن} = \frac{-\Delta[A_2]}{\Delta t}$$

چون غلظت  $A_2$  کوچک تر می شود،  $\Delta[A_2]$  مقداری منفی است. علامت منها در این عبارت می آید تا مقدار سرعت مثبت شود.

سرعت بر مبنای افزایش غلظت AB از لحاظ عددی با سرعت بر اساس غلظت  $A_2$  برابر نخواهد بود. فرض کنید که در یک لحظه معین غلظت  $A_2$  به اندازه  $2 \text{ mol/L}$  در  $2$  ثانیه افزایش یابد. در نتیجه، سرعت کاهش غلظت  $A_2$  برابر با  $1 \text{ mol/L}$  در  $2$  ثانیه خواهد بود. معادله شیمیایی زیر،



نشان می دهد که دو مول از AB به ازای مصرف هر مول از  $A_2$  تولید می شود. در همان فاصله زمانی که غلظت  $A_2$  به اندازه  $2 \text{ mol/L}$  در  $2$  ثانیه کاهش می یابد، غلظت AB باید  $4 \text{ mol/L}$  در  $2$  ثانیه افزایش یابد. به این ترتیب، سرعت افزایش غلظت AB برابر با  $2 \text{ mol/L}$  در  $2$  ثانیه است. این دو مقدار، یعنی سرعت ناپدید شدن  $A_2$ ،  $1 \text{ mol/L}$  در  $2$  ثانیه و سرعت پیدایش AB،  $2 \text{ mol/L}$  در  $2$  ثانیه، بیانگر سرعت یک واکنش در یک فاصله زمانی هستند. سرعت یک واکنش را می توان براساس سرعت ناپدید شدن یک ماده واکنش دهنده یا بر اساس پیدایش یک فرآورده بیان کرد، ولی اساس اندازه گیری سرعت باید مشخص شود.

سرعت یک واکنش، معمولاً، با پیشرفت آن تغییر می کند. در شکل ۱۴-۱، غلظت AB و  $A_2$  بر حسب زمان رسم شده است. اگر غلظت اولیه  $B_2$  یا غلظت اولیه  $A_2$  یکسان باشد، در آن صورت منحنی  $[B_2]$  بر حسب زمان با منحنی نشان داده شده برای  $[A_2]$  بر حسب زمان یکسان خواهد بود.

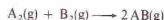
در شکل ۱۴-۱، غلظت فرآورده، یعنی AB، از صفر شروع می شود و در آغاز واکنش سرعت افزایش می یابد. طی این فاصله زمانی غلظت ماده واکنش دهنده یعنی  $A_2$ ، به سرعت کاهش می یابد. ولی هر دو منحنی نشان می دهند که با پیشرفت واکنش، تغییر غلظت آهسته تر می شود. سرعت اغلب واکنش های شیمیایی به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی دارد. با مصرف شدن این مواد، از سرعت واکنش کاسته می شود. سرعت در ابتدای واکنش را سرعت اولیه می نامند.

سرعت کاهش غلظت  $A_2$  در هر زمان معین را می توان از شیب منحنی  $[A_2]$  در نقطه مربوط به زمان مورد نظر به دست آورد. در شکل

سینتیک شیمیایی، مطالعه تندی، یا سرعت واکنش های شیمیایی است. شمار اندکی از عوامل، در تعیین سرعت وقوع یک واکنش دخالت دارند. مطالعه این عوامل، سر نخ هایی درباره چگونگی تبدیل مواد واکنش دهنده به فرآورده ها در واکنش های شیمیایی به دست می دهد. شرح تفصیلی چگونگی انجام یک واکنش براساس رفتار اتم ها، مولکول ها، و یون ها را مکانیسم واکنش گویند. اغلب تغییرات شیمیایی با مکانیسم هایی صورت می گیرند که شامل چند مرحله اند. هیچگاه نمی توانیم مطمئن شویم که یک مکانیسم پیشنهادی بیانگر واقعیت یک واکنش است - مکانیسم، فقط حدس سنجیده ای بر مبنای مطالعات سینتیکی است.

## ۱۴-۱ سرعت واکنش ها

واکنش فرضی زیر را در نظر بگیرید:



طی زمانی که واکنش رخ می دهد،  $A_2$  و  $B_2$  به تدریج مصرف می شوند. غلظت این دو ماده، که معمولاً بر حسب مول در لیتر بیان می شود، کاهش می یابد. چون در همان زمان، AB تولید می شود، غلظت AB افزایش می یابد. سرعت واکنش، میزان سرعت انجام این تغییرات است.

نماد غلظت هر یک از مواد، شامل فرمول شیمیایی آنهاست که در داخل کروشه قرار داده می شود. مثلاً، نماد  $[AB]$  بیانگر غلظت AB است. به این ترتیب، نماد  $\Delta[AB]$ ، بیانگر تغییر غلظت AB می باشد.

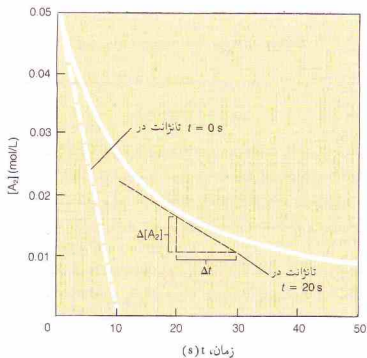
سرعت واکنش بین  $A_2$  و  $B_2$  را می توان بر حسب  $\Delta[AB]$  نشان داد، یعنی افزایش غلظت AB در فاصله زمانی معین،  $\Delta t$ :

$$\text{سرعت پیدایش AB} = \frac{\Delta[AB]}{\Delta t}$$

اگر غلظت AB بر حسب  $\text{mol/L}$  و زمان بر حسب ثانیه بیان شود، سرعت واکنش دارای واحدهای زیر خواهد بود،

$$\frac{\text{mol/L}}{s} = \text{mol/(L}\cdot\text{s)}$$

سرعت واکنش را می توان بر حسب کاهش غلظت  $A_2$  یا  $B_2$  در یک فاصله زمانی معین نیز بیان کرد. مثلاً، سرعت براساس غلظت  $A_2$ ، به صورت زیر خواهد بود:



شکل ۱۴ - ۲ تعیین سرعت واکنش با رسم تانژانت برای منحنی مربوط به  $[A_2]$  بر حسب زمان

برای هر واکنش شیمیایی، معادله‌ای ریاضی به نام معادله سرعت یا قانون سرعت می‌توان نوشت که غلظت مواد واکنش دهنده را به سرعت واکنش مربوط می‌سازد. برای واکنش



معادله سرعت زیر را می‌توان نوشت:

$$\text{سرعت} = k[N_2O_5]$$

این معادله به ما می‌گوید که سرعت واکنش با غلظت  $N_2O_5$  رابطه مستقیم دارد. اگر غلظت دو برابر شود، سرعت دو برابر می‌گردد. اگر غلظت سه برابر شود، سرعت نیز سه برابر می‌گردد. ثابت تناسب، یعنی  $k$  را ثابت سرعت نامند. قوم معادله سرعت و مقدار  $k$  را باید به طور تجربی به دست آورد. مقدار عددی  $k$  به دما و عبارت‌هایی که سرعت بر مبنای آنها بیان می‌شود بستگی دارد.

سرعت واکنش



با غلظت  $NO_2$  و ضرب در غلظت  $HCl$  متناسب است:

$$\text{سرعت} = k[NO_2][HCl]$$

دو برابر کردن غلظت  $NO_2$ ، سرعت واکنش را دو برابر می‌کند. دو برابر کردن غلظت  $HCl$  نیز سرعت واکنش را به دو برابر می‌رساند. اگر غلظت هر دو ماده واکنش دهنده را به طور همزمان دو برابر کنیم، سرعت واکنش چهار برابر می‌شود.

۱۴ - ۲، تانژانت منحنی در  $t = 0.8$  رسم شده است. تانژانت را می‌توان چنان گسترش داد که به روشنی بتوان تغییر  $[A_2]$  به میزان  $0.05 \text{ mol/L} (\Delta[A_2])$  را در فاصله زمانی  $10 \text{ s}$  مشاهده کرد ( $\Delta t$ ):

$$\begin{aligned} A_2 \text{ سرعت ناپدید شده} &= \frac{-\Delta[A_2]}{\Delta t} \\ &= \frac{-(-0.05 \text{ mol/L})}{10 \text{ s}} = 0.005 \text{ mol/(L.s)} \end{aligned}$$

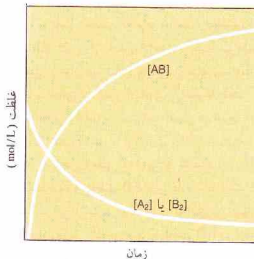
این مقدار، سرعت اولیه واکنش بر حسب ناپدید شدن  $A_2$  است. در  $t = 20 \text{ s}$ ، سرعت کاهش یافته است. توجه کنید که تانژانت منحنی در  $t = 20 \text{ s}$  به اندازه  $0.006 \text{ mol/L}$  - برای فاصله زمانی  $10 \text{ s}$  کاهش یافته است:

$$A_2 \text{ سرعت ناپدید شده} = \frac{-(-0.006 \text{ mol/L})}{10 \text{ s}} = 0.0006 \text{ mol/(L.s)}$$

به دست آوردن داده‌های لازم برای رسم منحنی غلظت، معمولاً دشوار است. غلظت باید در زمان‌های مشخص، در طی انجام واکنش و بدون اختلال اندازه‌گیری شود. بهترین روش برای این اندازه‌گیری‌ها، بر اندازه‌گیری پیوسته یک خاصیت که با انجام واکنش تغییر می‌یابد، استوار است. تغییر فشار، رنگ (پیدایش یا ناپدید شدن مواد رنگی)، قدرت اسیدی، رسانایی، حجم، گرانیوزی مورد استفاده قرار گرفته است.

## ۱۴ - ۲ غلظت و سرعت واکنش‌ها

سرعت واکنش‌ها معمولاً، به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی دارد. برای اغلب واکنش‌ها، بالا بردن غلظت مواد واکنش دهنده به معنی بالا بردن سرعت واکنش است. این اثر را بر مبنای نظریه برخورد می‌توان تبیین کرد (بخش ۱۴ - ۳ را ببینید). غلظت بالا به این معنی است که تعداد زیادی از مولکول‌ها در حجم معینی جمع شده‌اند. در این شرایط، برخوردهای بین مولکول‌های واکنش دهنده که منجر به تبدیل آنها به فرورده می‌شود، نسبتاً بالاست و در نتیجه واکنش سریع است.



شکل ۱۴ - ۱ منحنی‌های نشان‌دهنده تغییرات غلظت بر حسب زمان برای واکنش  $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$

برای واکنش



معادله سرعت به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

سرعت واکنش با مربع غلظت NO ضرب در غلظت  $\text{H}_2$  نسبت مستقیم دارد. اگر غلظت NO دو برابر شود، سرعت چهار برابر می‌شود ( $2^2$  برابر با ۴ است). یا دو برابر شدن غلظت  $\text{H}_2$ ، سرعت به دو برابر می‌رسد. اگر غلظت NO و  $\text{H}_2$  هر دو، دو برابر شود سرعت هشت برابر می‌گردد ( $2^2 \times 2 = 8$ ).

مرتبه یک واکنش، مجموع توان‌های عبارت‌های غلظت در معادله سرعت است. تجزیه به  $\text{N}_2\text{O}_5$ ، مرتبه اول است، زیرا توان  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  در معادله سرعت ۱ است:

$$\text{سرعت} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

واکنش بین  $\text{NO}_2$  و HCl، نسبت به  $\text{NO}_2$  مرتبه اول، نسبت به HCl مرتبه اول، و به طور کلی، مرتبه دوم است:

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}_2][\text{HCl}]$$

واکنش بین  $\text{NO}$  و  $\text{H}_2$ ، نسبت به NO مرتبه دوم، نسبت به  $\text{H}_2$  مرتبه اول، و به طور کلی، مرتبه سوم است.

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

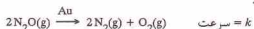
معادله سرعت یک واکنش، و در نتیجه مرتبه واکنش، باید به صورت تجربی تعیین شود. این ویژگی‌ها را نمی‌توان از معادله شیمیایی واکنش به دست آورد. مرتبه یک واکنش ممکن است عدد صحیح نباشد. واکنش‌هایی با مرتبه کسری و همچنین صفر، شناخته شده‌اند. تجزیه استالدهید ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ),

در  $450^\circ\text{C}$ ، معادله سرعت زیر را دارد،

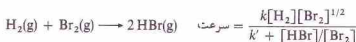
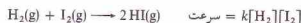
$$\text{سرعت} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

در نتیجه، مرتبه واکنش برابر با  $3/2$  است.

تجزیه  $\text{N}_2\text{O}(g)$  بر روی سطح طلا در فشار نسبتاً بالای  $\text{N}_2\text{O}$  برابر با صفر است:



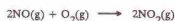
وقتی فشار  $\text{N}_2\text{O}$  بالا باشد، تجزیه با سرعت یکنواختی انجام می‌شود که به غلظت  $\text{N}_2\text{O}$  بستگی ندارد. واکنش‌های شیمیایی مشابه، ضرورتاً معادله سرعت یکسان ندارند. دو واکنش زیر را در نظر بگیرید:



مثال آخر، نشان می‌دهد که برخی از واکنش‌ها مرتبه ساده‌ای ندارند. توجه کنید که این معادله سرعت شامل عبارتی برای غلظت محصول (یعنی HBr) است.

### مثال ۱۴-۱

ارقام داده شده در جدول، در دمای  $25^\circ\text{C}$  برای واکنش زیر به دست آمده است:



فرد معادله سرعت و مقدار ثابت سرعت،  $k$ ، را به دست آورید.

آزمایش	غلظت اولیه		سرعت اولیه
	$\text{O}_2$ mol/L	NO mol/L	
A	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-6}$
B	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$14 \times 10^{-6}$
C	$3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$21 \times 10^{-6}$
D	$3 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$42 \times 10^{-6}$
E	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$189 \times 10^{-6}$

### حل

فرد معادله سرعت و مقدار ثابت سرعت، چنین است:

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

داده‌های جدول را برای پیدا کردن ناهای  $k$  و  $\text{O}_2$  به کار می‌گیریم.

در سه آزمایش اول (A، B، C)، غلظت NO ثابت است و غلظت  $\text{O}_2$  تغییر یافته است. بنابراین هر تغییری که در سرعت این واکنش‌ها مشاهده شود به تغییر غلظت  $\text{O}_2$  مربوط است. غلظت  $\text{O}_2$  در آزمایش B دو برابر غلظت آن در آزمایش A است و سرعت مشاهده شده در آزمایش B نیز دو برابر سرعت آزمایش A می‌باشد. مقایسه داده‌های آزمایش C با داده‌های آزمایش A نشان می‌دهد که سه برابر شدن غلظت  $\text{O}_2$ ، موجب سه برابر شدن سرعت شده است. در نتیجه مقدار  $\text{O}_2$  برابر با ۱ است. یعنی، سرعت واکنش با توان اول  $[\text{O}_2]$  نسبت مستقیم دارد.

در سه آزمایش آخری (یعنی D، E)، غلظت  $\text{O}_2$  ( $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) ثابت نگهداشته شده و غلظت NO تغییر داده شده است. افزایش سرعت مشاهده شده در این آزمایش‌ها، ناشی از افزایش غلظت NO است. غلظت NO در آزمایش D، دو برابر غلظت NO در آزمایش A است. ولی، سرعت مشاهده شده در آزمایش D، چهار برابر سرعت مشاهده شده در آزمایش C است. چنین به نظر می‌رسد که مربع  $[\text{NO}]$  باید در معادله سرعت ظاهر شود زیرا  $2^2$  برابر با ۴ است.

$$\frac{\Delta[A]}{t} = k[A] \quad (۱۴-۱)$$

با تغییر آرایش معادله، داریم:

$$-\frac{\Delta[A]}{[A]} = k \Delta t \quad (۱۴-۲)$$

که فرم دیفرانسیلی آن، چنین است:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt \quad (۱۴-۳)$$

با انتگرال‌گیری معادله ۱۴-۳، داریم:

$$\log\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = \frac{kt}{2.303} \quad (۱۴-۴)$$

که در آن،  $[A]_0$  غلظت اولیه A (غلظت در زمان صفر)،  $[A]$  غلظت A در زمان  $t$ ، و  $k$  ثابت سرعت است.

چون:

$$\log(a/b) = \log a - \log b$$

اولین عبارت معادله ۱۴-۴ را می‌توان به صورت زیر در آورد:

$$\log\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = \log[A]_0 - \log[A]$$

به این ترتیب معادله ۱۴-۴ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

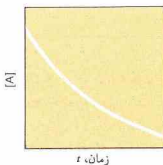
$$\log[A] = -\frac{kt}{2.303} + \log[A]_0 \quad (۱۴-۵)$$

معادله ۱۴-۵، فرم کلی معادله یک خط راست:

$$y = mx + b$$

با  $y = \log[A]$ ،  $x = t$ ،  $m = -k/2.303$ ،  $b = \log[A]_0$ . در نتیجه اگر  $\log[A]$  را بر حسب  $t$  رسم کنیم، یک خط راست با شیب  $(m)$  برابر با  $-k/2.303$  و برخوردگاه  $(b)$  برابر با  $\log[A]_0$  به دست می‌آوریم.

منحنی‌های نمونه برای واکنش‌های مرتبه اول در شکل‌های ۱۴-۳ و ۱۴-۴ نمایش داده شده است. در شکل ۱۴-۳، غلظت واکنش دهنده بر حسب زمان رسم شده است  $([A])$  بر حسب  $t$ . در شکل ۱۴-۴،  $\log[A]$  بر حسب  $t$  برای همان واکنش، رسم شده است. توجه کنید که شکل اخیر، خطی راست با شیب  $-k/2.303$  به دست می‌دهد. اگر برای یک واکنش معین، با ترسیم لگاریتم غلظت ماده



شکل ۱۴-۳ نمودار غلظت ماده واکنش دهنده،  $[A]$ ، بر حسب زمان،  $t$ ، برای یک واکنش مرتبه اول که برای آن،  $k =$  سرعت است.

با مقایسه داده‌های آزمایش E با آزمایش C، می‌توان این نتیجه‌گیری را بررسی کرد. غلظت NO سه برابر شده است:

$$\frac{3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 3$$

سرعت ۹ برابر شده است:

$$\frac{189 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}}{21 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}} = 9$$

چون  $3^2$  برابر ۹ است، نمای  $x$  باید ۲ باشد؛ عبارت غلظت NO به توان ۲ می‌رسد. معادله سرعت به صورت زیر است:

$$\text{NO}_2 \text{ سرعت پیدایش } = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

مقدار  $k$  را با استفاده از داده‌های هر یک از آزمایش‌ها نیز می‌توان به دست آورد. مقدار به دست آمده برای  $k$  در هر یک از آزمایش‌ها، یکسان خواهد بود. با استفاده از داده‌های آزمایش A، مقدار  $k$  را به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:

$$(7 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}) = k(1 \times 10^{-3} \text{ mol/L})^2(1 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$$

$$(7 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}) = k(1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3)$$

$$k = \frac{7 \times 10^{-6} \text{ (mol/L.s)}}{1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3}$$

$$k = 7 \times 10^3 \text{ L}^2/(\text{mol}^2.\text{s})$$

### ۱۴-۳ غلظت و زمان

سرعت واکنش (یا قانون سرعت) یک واکنش شیمیایی عبارت است از یک معادله ریاضی که سرعت واکنش را به غلظت مواد واکنش دهنده ربط می‌دهد. با محاسبات ساده‌ای می‌توان این معادله سرعت را به رابطه بین غلظت و زمان تبدیل کرد. در این بخش، استفاده از نوع اخیر معادله را برای سه نوع واکنش ساده، مورد بحث قرار می‌دهیم.

#### واکنش‌های مرتبه اول

تجزیه  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



نمونه‌ای از یک واکنش مرتبه اول است. معادله سرعت برای این واکنش به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

با نمایش غلظت واکنش دهنده با نماد  $[A]$ ، می‌توان معادله کلی زیر را نوشت:

$$\text{سرعت} = k[A]$$

این معادله سرعت را می‌توان بر مبنای سرعت کاهش غلظت A نوشت:

## حل

چون پرسش‌های مسئله بر حسب دقیقه است نه ثانیه، باید مقدار  $k$  به دست آمده در مثال ۱۴-۲ را از «/s» به «/min» تبدیل کنیم.

$$k = \left( \frac{1.35 \times 10^{-4}}{1 \text{ s}} \right) \left( \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) = 8.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

(الف) معادله ۱۴-۴ را به کار می‌بریم:

$$\log \left( \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} \right) = \frac{kt}{2.303}$$

$$\log \left( \frac{0.0300 \text{ mol/L}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \right) = \frac{(8.10 \times 10^{-3} / \text{min})(30.0 \text{ min})}{2.303}$$

$$= 0.1055$$

$$\frac{0.0300 \text{ mol/L}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \text{antilog } 0.1055$$

$$= 1.275$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{0.0300 \text{ mol/L}}{1.275}$$

$$= 0.0235 \text{ mol/L}$$

(ب) معادله ۱۴-۴ را مجدداً به کار می‌بریم:

$$\log \left( \frac{0.0300 \text{ mol/L}}{0.0200 \text{ mol/L}} \right) = \frac{(8.10 \times 10^{-3} / \text{min})t}{2.303}$$

$$2.303 \log 1.50 = (8.10 \times 10^{-3} / \text{min})t$$

$$t = \frac{2.303 \log 1.50}{8.10 \times 10^{-3} / \text{min}}$$

$$= \frac{2.303(0.176)}{8.10 \times 10^{-3} / \text{min}}$$

$$= 50.0 \text{ min}$$

(ج) این نوع مسئله را می‌توان با روش به کار رفته در بخش (ب)، حل کرد. چون هر ۹٪ از  $\text{N}_2\text{O}_5$  تجزیه شده است،  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  برابر با «۰٫۱» غلظت اولیه، یعنی  $[\text{N}_2\text{O}_5]$ ، است:

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.100[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

$$= 0.100(0.0300 \text{ mol/L})$$

$$= 0.00300 \text{ mol/L}$$

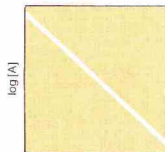
سپس، این مقدار را به شیوه قسمت (ب) در معادله ۱۴-۴ قرار می‌دهیم. راه دیگر برای حل مسئله این است که به معادله‌های زیر توجه کنیم،

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.100[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{0.100[\text{N}_2\text{O}_5]_0}$$

$$= 10.0$$

معادله ۱۴-۳ را دوباره به کار می‌بریم:



زمان،  $t$

شکل ۱۴-۴ نمودار لگاریتم غلظت ماده واکنش دهنده،  $\log[A]$ ، بر حسب زمان،  $t$ ، برای یک واکنش مرتبه اول که به صورت یک خط راست با شیب  $-k/2.303$  است.

واکنش دهنده بر حسب زمان، یک خط راست به دست آید، واکنش مرتبه اول است. علاوه بر این، مقدار ثابت سرعت، یعنی  $k$  را از شیب خط می‌توان به دست آورد.

## مثال ۱۴-۲

برای واکنش:



وقتی  $\log [\text{N}_2\text{O}_5]$  بر حسب  $t$  رسم می‌شود، یک خط راست به دست می‌آید. شیب این خط را از داده‌های واکنشی که در  $35^\circ\text{C}$  انجام شده، برابر با  $5.86 \times 10^{-3} / \text{s}$  شده است. مقدار ثابت سرعت،  $k$ ، برای این واکنش مرتبه اول را به دست آورید.

## حل

براساس معادله ۱۴-۴، شیب خط برابر است با:

$$\text{شیب} = -k/2.303$$

بنابراین،

$$-k/2.303 = -5.86 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$k = 1.35 \times 10^{-2} / \text{s}$$

## مثال ۱۴-۳

در مطالعه تجزیه  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  در  $35^\circ\text{C}$ ، غلظت اولیه  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ ، یعنی  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ ، برابر با  $3.00 \text{ mol/L}$  به اختیار شده است. با استفاده از ثابت سرعت به دست آمده در مثال ۱۴-۲، (الف) غلظت  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  پس از ۳٫۰ دقیقه را به دست آورید، (ب) پس از چند دقیقه، غلظت  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  برابر با  $2.00 \text{ mol/L}$  می‌رسد، (ج) پس از چند دقیقه، هر ۹٪ از  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  تجزیه می‌شود؟

مثال ۱۴ - ۵

نیمه عمر تجزیه  $N_2O_5(g)$  در  $65^\circ C$  برابر  $2.38 \text{ min}$  است. مقدار ثابت سرعت،  $k$ ، این واکنش را در دمای  $65^\circ C$  به دست آورید.

حل

از معادله ۱۴ - ۷ داریم،

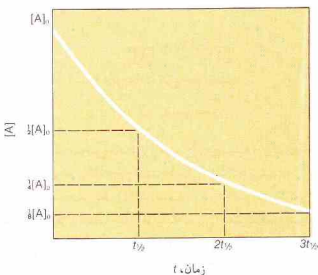
$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$$= \frac{0.693}{2.38 \text{ min}}$$

$$= 0.291/\text{min}$$

منحنی نشان داده شده در شکل ۱۴ - ۵، نمودار  $[A]$  بر حسب  $t$  برای واکنش مرتبه اول، مشابه با منحنی نشان داده شده در شکل ۱۴ - ۳ است. ولی، در شکل ۱۴ - ۵، نیمه عمر واکنش نشان داده شده است.

در آغاز واکنش ( $t = 0$ )، غلظت  $A$  برابر با  $[A]_0$  می باشد که در شکل ۱۴ - ۵ مشخص شده است. پس از گذشتن یک نیمه عمر، غلظت  $A$  به نصف غلظت اولیه، یعنی  $[A]_0 / 2$  می رسد. با فرا رسیدن دومین نیمه عمر، یعنی  $t = 2t_{1/2}$  در شکل ۱۴ - ۵، غلظت  $A$  دوباره نصف می شود و به  $[A]_0 / 4$  کاهش می یابد. این کاهش منظم غلظت، از ویژگی های واکنش های مرتبه اول است.



شکل ۱۴ - ۵ نمودار غلظت ماده واکنش دهنده،  $[A]$ ، بر حسب زمان،  $t$ ، برای یک واکنش مرتبه اول. سه نیمه عمر و غلظت های مربوطه، بر روی منحنی مشخص شده اند.

$$\log \left( \frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]} \right) = \frac{kt}{2.303} \quad (۴ - ۱۴)$$

$$\log 10 = \frac{(8.10 \times 10^{-3}/\text{min})t}{2.303}$$

$$t = \frac{2.303(\log 10)}{8.10 \times 10^{-3}/\text{min}}$$

$$= 284 \text{ min}$$

زمان لازم برای اینکه نصف ماده واکنش دهنده وارد واکنش شود را نیمه عمر آن واکنش،  $t_{1/2}$  نامند. اگر نصف غلظت اولیه واکنش دهنده ناپدید شود،

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \quad (۶ - ۱۴)$$

با قرار دادن معادله ۱۴ - ۶ در معادله ۱۴ - ۴ داریم:

$$\log \left( \frac{[A]_0}{[A]} \right) = \frac{kt}{2.303} \quad (۴ - ۱۴)$$

$$\log \left( \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} \right) = \frac{kt_{1/2}}{2.303}$$

$$\log 2 = \frac{kt_{1/2}}{2.303}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303(\log 2)}{k}$$

$$(۷ - ۱۴)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

توجه کنید که نیمه عمر هر واکنش مرتبه اول، ثابتی مستقل از غلظت ماده واکنش دهنده است.

مثال ۱۴ - ۴

نیمه عمر تجزیه  $N_2O_5(g)$  چقدر است؟  $35^\circ C$  ثابت سرعت این واکنش در این دما،  $1.0 \times 10^{-3}/\text{min}$  است.

حل

معادله را با قرار دادن ارقام در معادله ۱۴ - ۷ حل می کنیم:

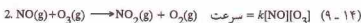
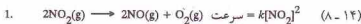
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (۷ - ۱۴)$$

$$= \frac{0.693}{8.10 \times 10^{-3}/\text{min}}$$

$$= 85.6 \text{ min}$$

## واکنش‌های مرتبه دوم

فرایندهای زیر نمونه‌هایی از واکنش‌های مرتبه دوم هستند. معادله‌های سرعت نیز در کنار معادلات شیمیایی آمده است.



به این ترتیب، دو عبارت کلی برای معادله سرعت واکنش‌های مرتبه دوم می‌توان نوشت:

$$(۱۰-۱۲) \quad \text{سرعت} = k[A]^2$$

$$(۱۱-۱۲) \quad \text{سرعت} = k[A][B]$$

در اینجا، فقط نوع اول معادله سرعت [معادله ۱۲-۱۰] که از نظر ریاضی ساده‌تر است، را بحث می‌کنیم. این معادله را برای توصیف معادلات سرعت واکنش‌های مرتبه دوم که در آنها فقط یک ماده واکنش‌دهنده (مانند آنچه که در معادله ۱۲-۸ نشان داده شده است) وجود دارد، می‌توان به کار برد. این معادله را همچنین برای مواردی که در آنها دو ماده واکنش‌دهنده (مانند معادله ۱۲-۹) اما با غلظت مساوی وجود دارند، می‌توان مورد استفاده قرار داد.

فرم دیفرانسیلی معادله سرعت (معادله ۱۲-۱۰) به صورت زیر است:

$$(۱۲-۱۲) \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

این معادله را با عملیات ساده ریاضی می‌توان به صورت زیر در آورد:

$$(۱۳-۱۲) \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

که در آن  $[A]$  غلظت اولیه  $A$  (غلظت در زمان  $t=0$ )،  $[A]$  غلظت در زمان  $t$ ، و  $k$  ثابت سرعت است. معادله ۱۲-۱۳ را به صورت زیر می‌توان درآورد:

$$(۱۴-۱۲) \quad \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

مقایسه معادله ۱۲-۱۴ با معادله کلی خط راست،

$$y = mx + b$$

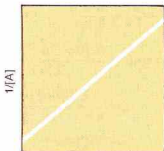
نشان می‌دهد که منحنی حاصل از ترسیم  $\frac{1}{[A]}$  برحسب  $t$ ، یک خط مستقیم با شیب  $k$  و برخوردگاه  $\frac{1}{[A]_0}$  است (شکل ۱۲-۶ را ببینید).

معادله نیمه عمر یک واکنش مرتبه دوم را به صورت زیر می‌توان به دست آورد، چون نصف مقدار اولیه  $A$  در  $t_{1/2}$  مصرف شده است:

$$(۱۵-۱۲) \quad [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

در نتیجه، از معادله ۱۲-۱۴ داریم:

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$



۴، زمان

شکل ۱۲-۶ - نمودار  $1/[A]$  برحسب زمان،  $t$ ، برای یک واکنش مرتبه دوم که در آن،  $[A]^2 = k$  سرعت، برای این نوع از واکنش‌های نوع دوم، نمودار  $1/[A]$  برحسب  $t$ ، به صورت خط راست است.

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (۱۶-۱۲)$$

توجه کنید که نیمه عمر این واکنش، مستقل از غلظت واکنش‌دهنده نیست. نیمه عمر یک واکنش معین مرتبه اول، صرف‌نظر از غلظت اولیه واکنش، یکسان است، ولی، نیمه عمر یک واکنش معین مرتبه دوم بر حسب غلظت اولیه ماده واکنش‌دهنده، متفاوت است.

## مثال ۱۲-۶

تجزیه  $\text{HI}(\text{g})$

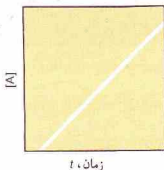


یک واکنش مرتبه دوم است و ثابت سرعت آن در  $410^\circ\text{C}$  برابر با  $1.0 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  است. در آزمایش انجام شده در  $410^\circ\text{C}$ ، غلظت اولیه  $\text{HI}(\text{g})$  برابر  $3.6 \times 10^{-3}$  بوده است. (الف) غلظت  $\text{HI}$  پس از گذشت ۱۲ دقیقه چقدر است؟ (ب) پس از چند دقیقه غلظت  $\text{HI}$  به  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  می‌رسد؟ (ج) نیمه عمر این سیستم چقدر است؟

## حل

مانند مثال پیش، بهتر است واحد زمان را به جای ثانیه، دقیقه بگیریم. مقدار  $k$  را از واحدهای « $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ » به واحدهای « $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ » تبدیل می‌کنیم.

$$k = \left( \frac{5.1 \times 10^{-4}}{1 \text{ (mol}\cdot\text{s)}} \right) \left( \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) = 3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$$



شکل ۱۴ - نمودار غلظت واکنش دهنده،  $[A]$  بر حسب زمان،  $t$ ، برای یک واکنش مرتبه صفر که برای آن، سرعت =  $k$ ، است. این نوع نمودارها برای واکنش‌های مرتبه صفر، خط راست هستند.



فرم دیفرانسیلی معادله سرعت واکنش مرتبه صفر به صورت زیر است:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (۱۴ - ۱۹)$$

که قابل تبدیل به معادله زیر است:

$$[A]_0 - [A] = kt \quad (۱۴ - ۲۰)$$

یا

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (۱۴ - ۲۱)$$

مقایسه معادله ۱۴ - ۲۱ با معادله یک خط مستقیم:

$$y = mx + b$$

نشان می‌دهد که ترمیم  $[A]$  بر حسب  $t$  برای یک واکنش مرتبه صفر، خطی راست با شیب  $-k$  و برخوردگاه  $[A]_0$  به دست می‌دهد (شکل ۱۴ - ۷ را ببینید).

معادله نیمه عمر واکنش مرتبه صفر را با توجه به اینکه در  $t_{1/2}$ ،  $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$  است می‌توان از معادله ۱۴ - ۲۰ به دست آورد. به این ترتیب:

$$kt_{1/2} = [A]_0 - \frac{1}{2}[A]_0 \quad (۱۴ - ۲۲)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

جدول ۱۴ - ۱ ویژگی‌های واکنش‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، و مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

مثال ۱۴ - ۷

از مطالعه تجزیه  $\text{NOCl}(\text{g})$  در  $200^\circ\text{C}$ :

(الف) معادله ۱۴ - ۱۴ را مورد استفاده قرار می‌دهیم:

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = kt + \frac{1}{[\text{HI}]_0}$$

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = [3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})][12 \text{ min}] + \frac{1}{0.36 \text{ mol/L}}$$

$$= 0.367 \text{ L/mol} + 2.78 \text{ L/mol}$$

$$= 3.15 \text{ L/mol}$$

$$[\text{HI}] = 0.32 \text{ mol/L}$$

(ب) با استفاده از معادله ۱۴ - ۱۳ داریم:

$$kt = \frac{1}{[\text{HI}]} - \frac{1}{[\text{HI}]_0}$$

$$[3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})]t = \frac{1}{0.25 \text{ mol/L}} - \frac{1}{0.36 \text{ mol/L}}$$

$$= 4.00 \text{ L/mol} - 2.78 \text{ L/mol}$$

$$= 1.22 \text{ L/mol}$$

$$t = 40 \text{ min}$$

(ج) نیمه عمر واکنش را از معادله ۱۴ - ۱۶ به دست می‌آوریم:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{HI}]_0}$$

$$= \frac{1}{[3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})][0.36 \text{ mol/L}]}$$

$$= 91 \text{ min}$$

توجه کنید که این نیمه عمر فقط در موردی صادق است که غلظت اولیه  $\text{HI}$  برابر با  $0.36 \text{ mol/L}$  باشد. برای سایر مقادیر  $[\text{HI}]_0$ ، مقدار  $t_{1/2}$  متفاوت است.

واکنش‌های مرتبه صفر

سرعت یک واکنش مرتبه صفر، مستقل از غلظت واکنش دهنده است، به طور کلی،

$$\text{سرعت} = k[\text{A}]^0 \quad (۱۴ - ۱۷)$$

و چون  $[\text{A}]^0 = 1$ ،

$$\text{سرعت} = k \quad (۱۴ - ۱۸)$$

تجزیه گازهای معین بر روی سطح کاتالیزورهای جامد، نمونه‌هایی از واکنش‌های مرتبه صفرند. دو واکنش‌های شیمیایی، کاتالیزور را بر روی پیکان واکنش می‌نویسند:

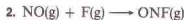




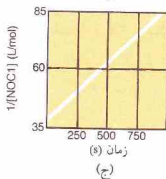
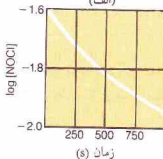
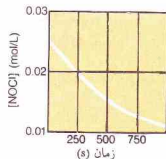
خود ممکن است واکنش دهنده مرحله بعدی باشد. مثلاً، تشکیل تیتروزیل فلئورید (ONF) را در نظر بگیرید:



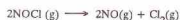
این واکنش مکانیسم دو مرحله‌ای دارد:



توجه کنید که معادله شیمیایی واکنش کلی شامل مجموع معادلات مراحل مکانیسم است. اتم‌های F تولید شده در مرحله اول، در مرحله دوم به مصرف می‌رسند، در نتیجه ضمن جمع زدن معادلات حذف می‌شوند. اتم‌های F، حد واسطه‌های واکنش‌اند، یعنی موادی که طی واکنش تولید می‌شوند و به مصرف می‌رسند، در نتیجه نه ماده واکنش دهنده و نه فرآورده واکنش هستند. ولی برخی واکنش‌ها در یک مرحله انجام می‌شوند. واکنش بین متیل برمید ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) و سدیم



شکل ۱۴-۸ نمودار داده‌های سینتیکی به دست آمده از مطالعه واکنش



در  $200^\circ\text{C}$ ، (الف) [NOCl] بر حسب  $\text{mol/L}$ ، (ب)  $\log[\text{NOCl}]$  بر حسب  $\text{L/mol}$ ، (ج)  $1/[\text{NOCl}]$  بر حسب  $\text{L/mol}$ ، چون نمودار (ج) خطی است، واکنش مرتبه دوم می‌باشد (جدول ۱۴-۱ را ببینید).

جدول ۱۴-۱ ویژگی‌های برخی واکنش‌ها

مرتبه	معادله	رابطه	نمودار	نیمه عمر
صفر	$k = \text{سرعت}$	$[\text{A}]_t - [\text{A}]_0 = kt$	[A] بر حسب t	$t_{1/2} = \frac{[\text{A}]_0}{k}$
یک	$k[\text{A}] = \text{سرعت}$	$\log \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = \frac{-kt}{2.303}$	$\log[\text{A}]$ بر حسب t	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
دو	$k[\text{A}]^2 = \text{سرعت}$	$\frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = kt$	$\frac{1}{[\text{A}]}$ بر حسب t	$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0}$



اطلاعات زیر به دست آمده است:

زمان (s)	[NOCl] (mol/L)
0	0.250
200	0.202
400	0.169
700	0.136
900	0.120

مرتبه این واکنش نسبت به NOCl، صفر، اول، یا دوم است؟

حل

جدول زیر را تنظیم می‌کنیم:

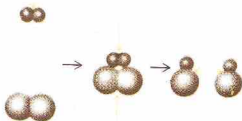
t (s)	[NOCl] (mol/L)	log [NOCl]	1/[NOCl] (L/mol)
0	0.250	-1.60	4.00
200	0.202	-1.69	4.95
400	0.169	-1.77	5.92
700	0.136	-1.87	7.35
900	0.120	-1.92	8.33

داده‌های این جدول را برای تهیه سه نمودار به کار می‌بریم: [NOCl] بر حسب  $\text{mol/L}$ ،  $\log[\text{NOCl}]$  بر حسب  $\text{L/mol}$ ، و  $1/[\text{NOCl}]$  بر حسب  $\text{L/mol}$ ، در شکل ۱۴-۸ می‌بینیم که نمودار  $1/[\text{NOCl}]$  بر حسب t خطی است. در نتیجه واکنش نسبت به NOCl مرتبه دوم می‌باشد (جدول ۱۴-۱ را ببینید).

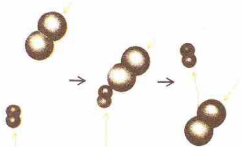
$$\text{سرعت} = k[\text{NOCl}]^2$$

### ۱۴-۳ واکنش‌های یک مرحله‌ای

معادله شیمیایی یک واکنش، رابطه استوکیومتری بین مواد واکنش دهنده اولیه و فرآورده‌های نهایی را به دست می‌دهد. اما اغلب مکانیسم یک واکنش شامل چندین مرحله است. فرآورده یک مرحله



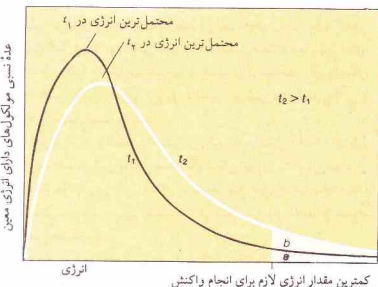
شکل ۱۴ - ۹. برخورد بین یک مولکول A<sub>۲</sub> و یک مولکول B<sub>۲</sub> که منجر به یک واکنش می‌شود.



شکل ۱۴ - ۱۰. برخورد بین یک مولکول A<sub>۲</sub> و یک مولکول B<sub>۲</sub> که منجر به انجام واکنش نمی‌شود.

اثر در مورد واکنش‌های گرمازا و گرماگیر مشاهده می‌شود. افزایش دما به میزان ۱۰°C، ۱۰٪ تا ۳۰۰٪ می‌شود. حرکت سریع‌تر مولکول‌ها در اثر افزایش دما، موجب افزایش تعداد برخوردهای مولکولی در واحد زمان می‌شود. اما این عامل به تنهایی نمی‌تواند افزایش سرعت را تبیین کند. افزایش دما از ۲۵°C به ۳۵°C سبب افزایش تعداد برخوردهای مولکولی به میزان ۲٪ می‌شود. روشن است که افزایش دما، تعداد برخوردهای مولکولی مؤثر را افزایش می‌دهد، و این عامل باید مهم‌تر از دو عامل دیگر باشد.

با بررسی شکل ۱۴ - ۱۱، می‌توان علت زیاده‌تر بودن برخوردهای



شکل ۱۴ - ۱۱. توزیع انرژی مولکولی در دماهای T<sub>۱</sub> و T<sub>۲</sub>.

هیدروکسید در اتیل الکل آبی به عنوان حلال،



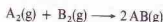
و واکنش زیر که در فاز گازی انجام می‌شود



نمونه‌هایی از واکنش‌های یک مرحله‌ای اند. در این بخش چگونگی انجام این نوع واکنش‌ها را بررسی خواهیم کرد. بحث ما در مورد چگونگی انجام یک مرحله از یک مکانیسم چند مرحله‌ای نیز صادق است.

### نظریه برخورد

نظریه برخورد در مورد سرعت واکنش‌ها، واکنش‌ها را براساس برخوردهای بین مولکول‌های واکنش‌دهنده توصیف می‌کند. فرض کنید که واکنش فاز گازی زیر:



همان‌طور که در شکل ۱۴ - ۹ نشان داده شده است، در اثر برخوردهای بین مولکول‌های A<sub>۲</sub> و B<sub>۲</sub> انجام گیرد. یک مولکول A<sub>۲</sub> و یک مولکول B<sub>۲</sub> با هم برخورد می‌کنند. پیوندهای A—A و B—B شکسته می‌شوند و دو پیوند جدید B—A تشکیل می‌دهند و دو مولکول AB صحنه برخورد را ترک می‌کنند. سرعت واکنش با تعداد برخوردهایی که در یک فاصله زمانی معین صورت می‌گیرند، متناسب است.

ولی محاسبات نشان می‌دهد که تعداد برخوردهای مولکولی در واحد زمان در چنین وضعیتی بسیار زیاد است. در دمای متعارفی و فشار ۱atm، حدود ۱۰<sup>۳۱</sup> برخورد در لیتر، طی یک ثانیه رخ می‌دهد. اگر هر برخورد بین یک مولکول A<sub>۲</sub> و یک مولکول B<sub>۲</sub> منجر به یک واکنش شود، فرایند طی کسری از ثانیه انجام می‌شود. اغلب واکنش‌ها، چنین سریع نیستند.

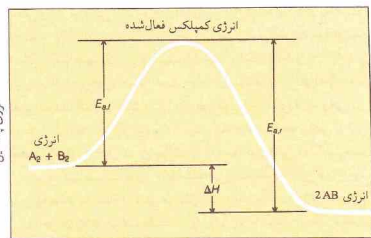
البته تمام برخوردهای بین A<sub>۲</sub> و B<sub>۲</sub> به انجام واکنش ختم نمی‌شود. تعداد برخوردهایی که به واکنش می‌انجامند، یعنی برخوردهای مؤثر، بخش بسیار کوچکی از کل برخوردهای بین مولکول‌های A<sub>۲</sub> و B<sub>۲</sub> است. دو دلیل برای نامؤثر بودن یک برخورد وجود دارد. نخست مولکول‌ها ممکن است جهت‌گیری مناسب نداشته باشند (شکل ۱۴ - ۱۰) یا ببینند. ثانیاً، برخورد ممکن است چنان آرام باشد که مولکول‌ها بدون تغییر بمانند. البته ابر الکترونی یک مولکول، بار منفی دارد. وقتی دو مولکول کند به یکدیگر نزدیک شوند، به علت دافعه ناشی از ابر الکترونی‌شان، از کنار هم رد می‌شوند. اما مولکول‌هایی که با سرعت زیاد در حرکت هستند، بر این دافعه غلبه می‌کنند؛ ضربه ناشی از برخورد بین آنها منجر به انجام واکنش می‌شود. برای یک برخورد مؤثر، مجموع انرژی مولکول‌های برخوردکننده، باید برابر یا، یا بیشتر از یک مقدار کمینه باشد.

اثر دما بر سرعت واکنش این دیدگاه را تقویت می‌کند. تقریباً، سرعت تمام واکنش‌های شیمیایی در اثر افزایش دما زیاد می‌شود. این



لامپ فلاش، پیش و پس از روشن شدن. لامپ حاوی سیم منیزیم در جو اکسیژن خالص است. با عبور جریان الکتریکی ضعیفی از سیم منیزیم، سیم گرم می‌شود و به این ترتیب انرژی فعال‌سازی واکنش تأمین می‌گردد. با انجام یک واکنش سریع، منیزیم اکسید، گرما و نور تولید می‌شود.

این صورت واکنشی انجام نمی‌شود. اگر کمپلکس چنان گسسته شود که دو مولکول AB به وجود آید، انرژی نشان داده شده با نماد  $E_{arr}$  بر روی شکل ۱۴ - ۱۲، به صورت انرژی جنبشی به مولکول‌های AB می‌رسد. تفاوت بین انرژی جذب شده،  $E_{arr}$ ، و انرژی آزاد شده،  $E_{ar}$  را تغییر آنتالپی،  $\Delta H$ ، واکنش نامند:



مختصات واکنش

شکل ۱۴ - ۱۲ نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش فرضی

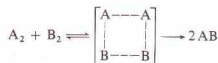


مولکولی در دمای بالاتر نسبت به دمای پایین‌تر دریاقت. دو منحنی توزیع انرژی مولکولی، یکی برای دمای  $T_1$  و دیگری برای دمای بالاتر، یعنی  $T_2$ ، نشان داده شده است. کمترین مقدار انرژی لازم برای واکنش، در شکل ۱۴ - ۱۱ مشخص شده است. تعداد مولکول‌هایی که در  $T_1$  دارای انرژی برابر یا بیشتر از این انرژی کمیته هستند، متناسب با مساحت،  $a$ ، زیر منحنی مربوط به  $T_1$  است.

منحنی مربوط به دمای  $T_2$  فقط اندکی در جهت انرژی بالاتر جا به جا شده است. ولی در  $T_2$ ، تعداد مولکول‌هایی که دارای انرژی کافی برای واکنش موفقیت‌آمیز در اثر برخورد دارند، بیشتر است و متناسب با مساحت  $a + b$  می‌باشد. به این ترتیب افزایش سرعت واکنش در اثر بالا بردن دما، در اصل به علت افزایش تعداد برخوردهای مؤثر است. افزایش تعداد کل برخوردها در واحد زمان فقط یک عامل جزئی است. تحلیل ریاضی اثر دما بر سرعت واکنش‌ها در بخش ۱۴ - ۷ آمده است.

### نظریه حالت گذار

نظریه حالت گذار، انرژی لازم برای انجام یک برخورد موفق را به صورتی نسبتاً متفاوت بیان می‌کند. اجازه بدهید دوباره به سراغ واکنش بین  $A_2$  و  $B_2$  برویم. در یک برخورد آرام، مولکول‌های  $A_2$  و  $B_2$  بر اثر یار مربوط به ایزالکترونی‌شان از یکدیگر دور می‌شوند و هیچگاه چنان به هم نزدیک نمی‌شوند که پیوندها  $A-B$  به وجود آیند. ولی در یک برخورد موفقیت‌آمیز، مولکول‌های پر انرژی  $A_2$  و  $B_2$  کمپلکس فعال‌شده کوتاه عمری مانند  $A_2B_2$  تشکیل می‌دهند. کمپلکس  $A_2B_2$  ممکن است گسسته شود و مولکول‌های  $AB$  تولید کند یا دوباره به صورت مولکول‌های  $A_2$  و  $B_2$  برآید:

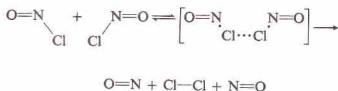


کمپلکس فعال‌شده را معمولاً در داخل گروه‌ش نشان می‌دهند، زیرا مولکولی نیست که بتوان آن را جدا ساخت یا شناسایی کرد. بلکه آرایشی ناپایدار از اتم‌هاست که فقط در یک لحظه وجود دارد. گاهی حالت گذار نیز نامیده می‌شود. در کمپلکس فعال‌شده، پیوندهای  $A-A$  و  $B-B$  ضعیف شده و تا حدودی گسسته‌اند، و پیوندهای  $A-B$  نیز به میزان جزئی تشکیل شده‌اند. کمپکس فعال‌شده، حالتی با انرژی پتانسیل نسبتاً بالاست.

نمودار انرژی پتانسیل واکنش بین  $A_2$  و  $B_2$  در شکل ۱۴ - ۱۲ نمایش داده شده است. این شکل نمایشگر نقش انرژی پتانسیل مواد در تغییرات واکنش در طی واکنش است. فواصل مربوط به مختصات واکنش بیانگر میزان پیشرفت در تولید فرآورده‌ها از مواد واکنش‌دهنده است.

تفاوت انرژی پتانسیل مواد واکنش‌دهنده،  $A_2$  و  $B_2$ ، و انرژی پتانسیل کمپلکس فعال‌شده،  $A_2B_2$ ، را انرژی فعال‌سازی نامند و با نماد  $E_{arr}$  به صورت انرژی جنبشی به مولکول‌های  $A_2$  و  $B_2$  می‌رساند. در

$N_2O$  کشیده و ضعیف شده و پیوند جدیدی بین اتم O و اتم N در مولکول NO وجود دارد، به صورت جزئی، به وجود آمده است. انرژی فعال‌سازی واکنش  $2NO, Cl_2 \rightarrow 2NO_2, Cl_2$  برابر با  $9.4 \times 10^4$  kJ/mol است. انرژی فعال‌سازی واکنش گرمایی که در شکل ۱۴-۱۳ نمایش داده شده به صورت زیر است:

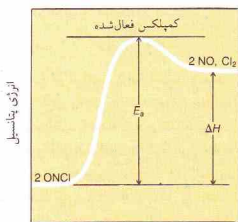


پیوندهای N-Cl هر دو مولکول ONCl در کمپلکس فعال شده، در شرف گسستن‌اند و پیوند جدید Cl-Cl در شرف تشکیل است. انرژی فعال‌سازی برای این واکنش  $9.4 \times 10^4$  kJ/mol و  $\Delta H$  برابر با  $+7.6$  kJ/mol است.

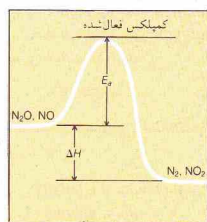
### ۱۴-۵. معادلات سرعت برای واکنش‌های یک مرحله‌ای

مولکولاریته یک مرحله از یک واکنش به عدهٔ مولکول‌های شرکت‌کننده در آن مرحله اشاره دارد. به این ترتیب مرحله‌ای از یک مکانیسم را برحسب آنکه دو یا سه مولکول در آن مرحله شرکت داشته باشند، می‌توان یک مولکولی، دو مولکولی، یا سه مولکولی نامید. اغلب واکنش‌ها در یک مرحله انجام نمی‌شوند، بلکه طی چند مرحله صورت می‌گیرند. هر مرحله را براساس مولکولاریته می‌توان توصیف کرد، ولی چنین توصیفی در مورد یک واکنش شامل بیش از یک مرحله صادق نیست.

مولکولاریته یک واکنش یک مرحله‌ای، تعیین‌کنندهٔ مرتبهٔ واکنش است. ضرایب معادلهٔ شیمیایی برای هر مرحله، به صورت‌نمایی در معادلهٔ سرعت ظاهر می‌شوند، مثلاً،



مختصات واکنش  
(ب)



مختصات واکنش  
(الف)

شکل ۱۴-۱۳ نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش‌های یک مرحله‌ای: (الف) یک واکنش گرمازا، و (ب) یک واکنش گرمایی

$$\Delta H = E_{a,r} - E_{a,f}$$

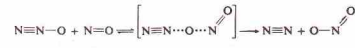
چون در این مثال،  $E_{a,r}$  بزرگ‌تر از  $E_{a,f}$  است،  $\Delta H$  منفی و واکنش گرمازا است.

انرژی فعال‌سازی، یک سد انرژی پتانسیل بین واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌هاست. گرچه انرژی مولکول‌های واکنش‌دهنده بالاتر از انرژی مولکول‌های فرآورده است، سیستم باید بیش از آنکه بتواند به حالت کم انرژی‌تر برسد، از تپهٔ انرژی پتانسیل بالا رود. وقتی مولکول‌های  $A_p$  و  $B_p$  که انرژی جنبشی نسبتاً کمی دارند به یکدیگر نزدیک شوند، انرژی آنها برای تولید کمپلکس فعال شده کافی نخواهد بود. در این مورد انرژی پتانسیل مولکول‌ها فقط برای بالا رفتن از دامنهٔ تپه کافی است. سپس با دفع یکدیگر، به پایین آمده و بدون تغییر از هم جدا می‌شوند.

اگر واکنش نمایش داده شده، در شکل ۱۴-۱۲ برگشت‌پذیر می‌بود، واکنش معکوس را می‌توانستیم خواندن شکل از راست به چپ تفسیر کنیم. انرژی فعال‌سازی برای واکنش معکوس برابر با  $E_{a,r}$ ، و انرژی آزاد شده در اثر تشکیل فرآورده‌ها (در این مورد  $A_p$  و  $B_p$ ) از کمپلکس فعال شده برابر با  $E_{a,r}$  خواهد بود. تغییر آنتالپی برای واکنش معکوس به قرار زیر است:

$$\Delta H = E_{a,r} - E_{a,f}$$

تغییر آنتالپی مثبت است، زیرا  $E_{a,r}$  بزرگ‌تر از  $E_{a,f}$  می‌باشد. در نتیجه واکنش معکوس گرمایی است. در شکل ۱۴-۱۳، دو نمودار انرژی پتانسیل نمایش داده شده است - یکی برای واکنش یک مرحله‌ای گرمازا و دیگری برای واکنش یک مرحله‌ای گرمایی. واکنش گرمازا بین  $N_2O$  و  $NO$  را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



نمودار کمپلکس فعال شده نشان می‌دهد که پیوند O-N در مولکول

چون سرعت واکنش با تعداد کل برخوردها در ثانیه متناسب است،

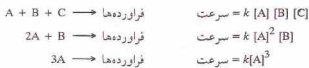
$$n \propto \frac{1}{2} n^2 \text{ سرعت}$$

تعداد مولکول‌های موجود در ظرف واکنش، یعنی  $n$ ، تعیین‌کننده غلظت  $A$  است؛ بنابراین  $n^2$  متناسب با  $[A]^2$  است. ثابت  $1/2$  را می‌توان در ثابت تناسب، یعنی  $k$ ، منظور کرد. در نتیجه،

$$r = k[A]^2 \text{ سرعت}$$

به این ترتیب نظریه برخورد را می‌توان برای توجیه این واقعیت تجربی که مولکولاریته یک مرحله تعیین‌کننده مرتبه واکنش است، به کار گرفت.

۳ - مراحل سه مولکولی. از لحاظ نظری سه نوع واکنش سه مولکولی وجود دارد:



مراحل سه مولکولی در مکانیسم واکنش مطرح می‌شوند. ولی چندان متداول نیستند، زیرا شامل برخورد همزمان بین سه جسم‌اند. چنین برخوردهایی که در آنها باید سه جسم به طور همزمان با یکدیگر برخورد کنند، نادر است.

مراحلی که در فهرست بالا آمده فقط بیانگر انواع احتمالات در مکانیسم واکنش‌هاست. مراحل مکانیسمی شامل مولکولاریته بالاتر از سه، هیچ‌گاه مطرح نشده است. شانس برخورد مؤثر و همزمان چهار جسم، چنان اندک است که هیچ‌گاه چنین برخوردی به عنوان بخشی از مکانیسم یک واکنش پیشنهاد نشده است.

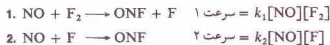
## ۱۴-۶ مکانیسم واکنش‌ها

معادله سرعت یک واکنش باید به صورت تجربی تعیین شود. براساس این معادله سرعت و شواهد تجربی دیگر (مانند شناسایی یک حد واسط واکنش)، مکانیسمی برای آن واکنش پیشنهاد می‌شود. به این ترتیب، مکانیسم فقط یک فرضیه است.

معادله سرعت زیر برای تشکیل نیتروزیل فلوئورید به صورت تجربی به دست آمده است:



مکانیسم‌های پیشنهادی و معادلات سرعت دو مولکولی مربوطه عبارتند از:



مجموع دو مرحله، واکنش کلی را به دست می‌دهد که در آن، اتم‌های  $F$  حد واسط واکنش‌اند. فرض می‌کنیم که مرحله اول بسیار آهسته‌تر از مرحله دوم باشد. مرحله ۱، به آهستگی اتم‌های  $F$  را تولید می‌کند. این

ضرب (۲) مربوط به  $A$  در معادله شیمیایی، نمای  $[A]$  در معادله سرعت است؛ ضرب  $B$  نیز نمای  $[B]$  می‌باشد. چون در این واکنش سه مولکول درگیرند، سه مولکولی است و معادله سرعت، به طور کلی، مرتبه سوم می‌باشد. این روش به دست آوردن معادلات سرعت را نمی‌توان در مورد تمام معادلات شیمیایی به کار برده فقط در صورتی به کار برده می‌شود که معادله شیمیایی به یک واکنش یک مرحله‌ای مربوط باشد. انواع مراحل زیر را در نظر می‌گیریم:

۱ - مراحل یک مولکولی. یک واکنش یک مرحله‌ای، مرتبه اول است:



چنین واکنشی، هنگامی رخ می‌دهد که یک مولکول پر انرژی  $A$  به مولکول‌های کوچکتری شکسته شود یا ساختار مولکولی جدیدی پیدا کند. سرعت واکنش، متناسب با غلظت مولکول‌های  $A$  است.

۲ - مراحل دو مولکولی. دو نوع مرحله دو مولکولی وجود دارد. نوع اول، چنین است:



این واکنش، در اثر برخورد بین مولکول‌های  $A$  و  $B$  رخ می‌دهد. سرعت واکنش متناسب با تعداد برخوردهای بین  $A$  و  $B$  در ثانیه است. اگر غلظت  $A$  را دو برابر کنیم، سرعت نیز دو برابر خواهد شد، زیرا تعداد مولکول‌های  $A$  در یک حجم معین، و تعداد برخوردهای بین  $A$  و  $B$  در یک ثانیه، به دو برابر خواهد رسید. اگر غلظت  $A$  را سه برابر کنیم، تعداد برخوردها در ثانیه سه برابر خواهد شد. هر تغییری در غلظت  $A$ ، در سرعت واکنش بازتاب پیدا می‌کند. در نتیجه سرعت واکنش با توان اول  $[A]$  متناسب است.

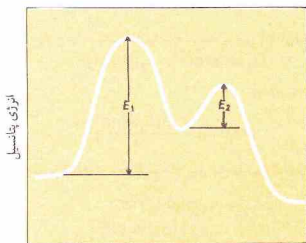
به همین ترتیب تغییر غلظت  $B$  تغییرات مشابهی در تعداد برخوردهای بین  $A$  و  $B$  در ثانیه به وجود می‌آورد. سرعت واکنش با توان اول  $[B]$  نیز متناسب است. در نتیجه واکنش نسبت به  $A$ ، مرتبه اول و نسبت به  $B$  نیز مرتبه اول و به طور کلی همان‌طور که در معادله سرعت نشان داده شده مرتبه دوم است.

دومین نوع مرحله دو مولکولی به صورت زیر است:



این مرحله در اثر برخورد بین دو مولکول  $A$  انجام می‌شود. فرض کنید که عدد مولکول‌های  $A$  در ظرف واکنش  $n$  باشد. تعداد برخوردها برای یک مولکول  $A$  در ثانیه متناسب با تعداد بقیه مولکول‌های  $A$ ، یعنی  $n-1$  است. تعداد کل برخوردهای  $n$  مولکول در ثانیه را می‌توان به غلط انتظار داشت که متناسب با  $n$  ضرب در  $(n-1)$  باشد. ولی با  $(n-1) \times 1/2 n$  متناسب است. ضرب  $1/2$  به این دلیل وارد شده است که یک برخورد دوبار به حساب نیاید - یکبار برای برخورد مولکول ۱ به مولکول ۲ و بار دیگر برای برخورد مولکول ۲ به مولکول ۱.

چون  $n$  عدد بسیار بزرگی است،  $(n-1)$  عملاً برابر با  $n$  می‌باشد. می‌توان گفت که تعداد کل برخوردها در ثانیه متناسب با  $1/2 n^2$  است.



مختصات واکنش

شکل ۱۴-۱۴ نمودار انرژی پتانسیل برای یک مکانیسم دو مرحله‌ای که در آن مرحله اول، مرحله تعیین‌کننده سرعت است.

نمایندهای معادله سرعت تجربی با ضرایب معادله شیمیایی یکسان‌اند. یک مکانیسم سه مولکولی یک مرحله‌ای، با این معادله سرعت سازگار است. ولی واکنش طی چند مرحله که هیچ‌کدام از آنها شامل برخورد سه مولکولی نیست، انجام می‌شود. تصور می‌شود که مرحله سوم آهسته‌ترین مرحله باشد:

- $CH_3OH + H^+ \rightarrow CH_3OH_2^+$  سرعت =  $k_1 [CH_3OH] [H^+]$
  - $CH_3OH_2^+ \rightarrow CH_3OH + H^+$  سرعت =  $k_2 [CH_3OH_2^+]$
  - $Br^- + Cl_3OH_2^+ \rightarrow CH_3Br + H_2O$  سرعت =  $k_3 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$
- طی مرحله اول حد واسط واکنش، یعنی  $CH_3OH_2^+$  تشکیل می‌شود. این حد واسط می‌تواند به  $CH_3OH$  و  $H^+$  تجزیه شود (مرحله ۲) یا با  $Br^-$  واکنش دهد و فرآورده‌ها را به وجود آورد (مرحله ۳). چون مرحله سوم، تعیین‌کننده سرعت است، سرعت کلی به آن بستگی دارد:

$$[Br^-] [CH_3OH_2^+] = k_3 \text{ سرعت } ۳ = \text{سرعت}$$

آسا این معادله شامل عبارتی برای غلظت حد واسط واکنش  $[CH_3OH_2^+]$  است. برای حذف این عبارت، فرض می‌کنیم که غلظت حد واسط واکنش  $CH_3OH_2^+$  پس از گذشتن مدتی از شروع واکنش ثابت بماند. یعنی حد واسط واکنش، به محض تولید، بی‌درنگ به مصرف برسد. حد واسط در مرحله ۱ تولید می‌شود:

$$CH_3OH_2^+ \text{ پیدایش } = k_1 [CH_3OH] [H^+]$$

در مراحل ۲ و ۳ مصرف می‌شود:

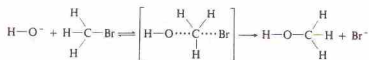
$$[Br^-] [CH_3OH_2^+] = k_2 [CH_3OH_2^+] + k_3 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$$

چون مرحله سوم بسیار آهسته‌تر از مرحله دوم است،  $k_3 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$  از  $k_2 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$  است. به این ترتیب می‌توان از عبارات

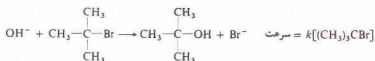
اتماها، به محض تولید، به سرعت در مرحله ۲ مصرف می‌شوند. به این ترتیب مرحله ۳، به مثابه «در تنگ بطری» برای واکنش است؛ واکنش کلی نمی‌تواند سریع‌تر از این مرحله باشد. چون مرحله ۱، سرعت کلی را کنترل می‌کند، مرحله تعیین‌کننده سرعت نام دارد. در همین دلیل معادله سرعت مرحله ۱، معادله سرعت برای تغییر کلی، با  $k = k_1$  است. براساس معادله سرعت، نمی‌توان گفت که واکنش مورد نظر یک مرحله‌ای است یا چند مرحله‌ای. دو واکنش مشابه زیر را در نظر بگیرید. واکنش متیل برمید،  $CH_3Br$ ، و یون  $OH^-$  مرتبه دوم است:



مکانیسمی یک مرحله‌ای با این معادله سرعت سازگار است. واکنش از طریق حالت گذاری انجام می‌شود که در آن، یون  $OH^-$ ، از سمت مقابل اتم Br به اتم C نزدیک می‌شود:



واکنش بین تری‌سری - بوتیل برمید،  $(CH_3)_3CBr$ ، و یون  $OH^-$ ، از لحاظ شیمیایی با واکنش بالا مشابه است، اما مرتبه اول می‌باشد:



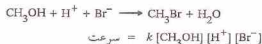
در این واکنش، راه نزدیک شدن  $OH^-$  به اتم C مرکزی به وسیله گروه‌های  $CH_3$  بسته شده است و مکانیسم متفاوتی با مکانیسم  $CH_3Br$  و  $OH^-$  دارد. این واکنش طی دو مرحله انجام می‌شود:

- $(CH_3)_3CBr \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$  سرعت =  $k_1 [(CH_3)_3CBr]$
- $(CH_3)_3C^+ + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH$  سرعت =  $k_2 [(CH_3)_3C^+] [OH^-]$

مرحله اول، مرحله‌ای یک مولکولی شامل یونش مولکول  $(CH_3)_3CBr$ ، مرحله تعیین‌کننده سرعت است. بنابراین معادله سرعت کلی، به معادله سرعت یک مولکولی مرحله ۱ مربوط می‌شود.

هر یک از مراحل یک مکانیسم چند مرحله‌ای دارای یک حالت گذار و یک انرژی فعال‌سازی است. نمودار یک مکانیسم دو مرحله‌ای که در آن، مرحله اول، تعیین‌کننده سرعت باشد، مانند واکنش اخیر یا واکنش  $NO$  و  $F_2$ ، مانند شکل ۱۴-۱۴ است. انرژی فعال‌سازی مرحله اول، یعنی  $E_1$  (نمودار را ببینید)، بالاتر از انرژی فعال‌سازی برای مرحله دوم، یعنی  $E_2$  می‌باشد. بنابراین، سرعت کلی، به سرعت عبور مولکول‌های واکنش‌دهنده از اولین سد انرژی پتانسیل بستگی دارد.

راستی، در مورد مکانیسمی چند مرحله‌ای که در آن مرحله اول، تعیین‌کننده سرعت نباشد، چه باید کرد؟ واکنش زیر را در نظر بگیرید.





صرف نظر کرد، زیرا بسیار کوچک تر از عبارت  $[CH_3OH^+]$  است:

$$\text{سرعت ناپدید شدن } CH_3OH_2^+ = \text{سرعت پیدایش } CH_3OH_2^+ \\ k_1 [CH_3OH] [H^+] = k_2 [CH_3OH_2^+]$$

بنابراین،

$$[CH_3OH_2^+] = \frac{k_1 [CH_3OH] [H^+]}{k_2}$$

با قراردادن این مقدار در معادله سرعت برای مرحله سوم، داریم:

$$\text{سرعت} = k_3 [CH_3OH_2^+] [Br^-] \\ \text{سرعت} = k_3 \left( \frac{k_1 [CH_3OH] [H^+]}{k_2} \right) [Br^-] \\ \text{سرعت} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [CH_3OH] [H^+] [Br^-]$$

ثابت‌های معادله را می‌توان به صورت یک ثابت در آورد:

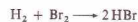
$$\text{سرعت} = k [CH_3OH] [H^+] [Br^-]$$

که همان معادله سرعت تعیین شده با روش‌های تجربی است. توجه کنید که

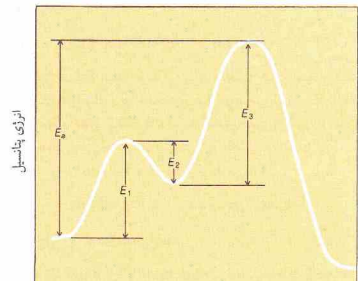
$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

نمودار واکنش برای یک مکانیسم سه مرحله‌ای مانند مکانیسم پیش را می‌توان به صورت شکل ۱۴ - ۱۵ نمایش داد. انرژی فعال‌سازی مراحل  $(E_1, E_2, E_3)$ ، بر روی نمودار مشخص شده است. توجه کنید که مرحله ۲ عکس مرحله ۱ است.

واکنش بین گاز  $H_2$  و بخار  $Br_2$  در دمای حدود  $200^\circ C$ ، نمونه‌ای از نوع مهمی از مکانیسم واکنش‌ها به نام مکانیسم زنجیری است:



مکانیسم این واکنش را در چهار بخش می‌توان توصیف کرد:



مختصات واکنش

شکل ۱۴ - ۱۵ نمودار انرژی پتانسیل برای یک مکانیسم سه مرحله‌ای که در آن، مرحله سوم، تعیین‌کننده سرعت است.

۱ - مرحله آغاز زنجیر. برخی از مولکول‌های  $Br_2$  به اتم‌های برم تفکیک می‌شوند:



۲ - مرحله انتشار زنجیر. اتم‌های  $Br$ ، حدواسط‌های واکنش‌پذیری به نام حاملان زنجیر هستند. یک اتم  $Br$  با یک مولکول  $H_2$  واکنش می‌دهد:



این واکنش، یک مولکول محصول،  $HBr$ ، یعنی یک حامل زنجیر، و یک اتم  $H$  تولید می‌کند. اتم  $H$  با مولکول  $Br_2$  واکنش می‌دهد:

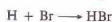


به این ترتیب یک مولکول دیگر  $HBr$  و حامل زنجیر اولیه، یعنی یک اتم  $Br$ ، تولید می‌شود. اتم  $Br$  با مولکول دیگری از  $H_2$  واکنش می‌دهد و چرخه واکنش از نو شروع می‌شود. این دو مرحله همواره تکرار می‌شود. ۳ - بازدارندگی زنجیر. اگر یک اتم  $H$  با یک مولکول  $HBr$  برخورد کند واکنش انجام شده مانع ادامه واکنش کلی می‌شود:



چون یک مولکول از فرآورده ( $HBr$ ) به مصرف می‌رسد و یک مولکول از ماده واکنش‌دهنده ( $H_2$ ) تولید می‌شود، این مرحله باعث آهسته شدن واکنش کلی می‌گردد. ولی منجر به شکستن زنجیر یا متوقف کردن واکنش نمی‌شود، زیرا یک حامل زنجیر ( $HBr$ ) نیز به وجود می‌آید.

۴ - مرحله پایانی واکنش زنجیری. با پیوستن دو حامل زنجیر به هم، در زنجیر از میان می‌روند:



واکنش  $H_2$  و  $Cl_2(g)$  مکانیسم مشابهی دارد. مخلوطی از این دو گاز در دمای متعارفی را می‌توان برای مدتی طولانی در تاریکی نگهداری کرد. اگر این مخلوط در معرض نور قرار گیرد، یک واکنش بسیار شدید انجام خواهد شد. نوره با تفکیک برخی از مولکول‌های  $Cl_2$  و تولید اتم‌های کلر، واکنش زنجیری آغاز می‌کند. واکنش  $H_2$  و  $Br_2$  نیز به نور حساس است، اما سرعت واکنش در دمای متعارفی کمتر است. بسیاری از واکنش‌ها با مکانیسم زنجیری انجام می‌شوند. واکنش‌های زنجیری معمولاً بسیار سریع هستند؛ برخی از آنها انفجاری می‌باشند.

## ۱۴-۷ معادلات سرعت و دما

تغییر ثابت سرعت، یعنی  $k$ ، با دما، به وسیله معادله زیر بیان می‌شود:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (14-23)$$

که در آن،  $A$  ثابت ویژه واکنش مورد مطالعه،  $E_a$  پایه لگاریتم طبیعی

که قابل تبدیل به معادله زیر است

$$2.303 \log k = 2.303 \log A - \frac{E_a}{RT} \quad (۱۴ - ۲۵)$$

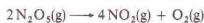
یا

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (۱۴ - ۲۶)$$

برای یک واکنش معین، دو متغیر  $k$  و  $T$  در این معادله وجود دارد. اگر معادله را به صورت زیر در آوریم:

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right) + \log A \quad (۱۴ - ۲۷)$$

می‌توانیم ببینیم که معادله به صورت معادله یک خط راست ( $y=mx+b$ ) است. نمودار  $\log k$  بر حسب  $1/T$ ، خطی راست با شیب  $E_a/2.303R$  و برخوردگاه  $\log A$  است (شکل ۱۴ - ۱۶). اگر مقادیر  $k$  در چند دما به دست آید و داده‌ها به همین شیوه ترسیم شود، مقدار  $E_a$  برای واکنش را از شیب منحنی می‌توان محاسبه کرد. همچنین  $A$  را با گرفتن آنتی‌لگاریتم از برخوردگاه  $\log A$  می‌توان به دست آورد. منحنی شکل ۱۴ - ۱۶ مربوط به یک واکنش مرتبه اول است:

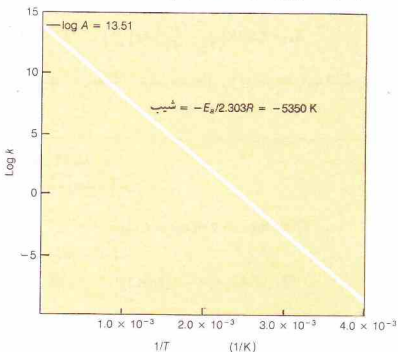


شیب منحنی برابر با  $K = 5350$  است که از آن می‌توان مقدار  $E_a$  را به دست آورد:

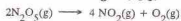
$$-\frac{E_a}{2.303R} = -5350 \text{ K}$$

$$E_a = (5350 \text{ K})(2.303)[8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}] \\ = 102,000 \text{ J/mol} = 102 \text{ kJ/mol}$$

برخوردگاه  $\log A$  برابر ۱۳٫۵۱ است، در نتیجه،



شکل ۱۴ - ۱۶ نمودار  $\log k$  بر حسب  $1/T$  برای واکنش



(۲٫۷۱۸...)،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی واکنش (بر حسب  $J/mol$ )،  $R$  ثابت مولی گاز  $[8.3143 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}]$ ، و  $T$  دمای مطلق است. این معادله نخستین بار توسط واسنته آرنیوس در ۱۸۸۹ پیشنهاد شد و به معادله آرنیوس مشهور است.

برای یک واکنش یک مرحله‌ای، ضریب  $e^{-E_a/RT}$  بیانگر کسری از مولکول‌هاست که دارای انرژی فعال‌سازی لازم برای یک واکنش موفقیت‌آمیزند (شکل ۱۴ - ۱۱ در بخش ۱۴ - ۴ را ببینید). ثابت  $A$ ، که به ضریب فرکانس مشهور است، در برگزیده سایر عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، مانند فرکانس برخوردهای مولکولی و شرایط هندسی لازم برای جهت‌گیری مولکول‌های برخوردکننده می‌باشد. معادله آرنیوس فقط یک معادله تقریبی است، ولی در اغلب موارد تقریب بسیار خوبی است.

معادله آرنیوس همچنین برای واکنش‌های چند مولکولی نیز معتبر است. برای واکنشی که از مکانیسمی مانند مکانیسم شکل ۱۴ - ۱۴ پیروی می‌کند، پارامترهای آرنیوس، مانند  $A$  و  $E_a$  همان پارامترهای مرحله اول ( $A_1$  و  $E_1$ ) هستند، زیرا مرحله اول، مرحله تعیین‌کننده سرعت است. ولی، در اغلب واکنش‌های چند مرحله‌ای،  $A$  و  $E_a$  ترکیبی از مقادیر مراحل جداگانه‌اند.

در واکنش سه مرحله‌ای بخش پیش که در آن مرحله سوم، مرحله تعیین‌کننده سرعت بود (شکل ۱۴ - ۱۵ را ببینید)،

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

ثابت سرعت هر مرحله را می‌توان براساس معادله آرنیوس بیان کرد (معادله ۱۴ - ۲۳ را ببینید). بنابراین،

$$k = \frac{A_1 e^{-E_1/RT} A_2 e^{-E_2/RT} A_3 e^{-E_3/RT}}{A_2 e^{-E_2/RT}}$$

یا

$$k = \frac{A_1 A_3}{A_2} e^{-(E_1 + E_3 - E_2)/RT}$$

در نتیجه پارامترهای آرنیوس برای ثابت سرعت کلی عبارتند از:

$$A = \frac{A_1 A_3}{A_2}$$

و

$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$

با بررسی این عبارات‌های انرژی در شکل ۱۴ - ۱۵ ( $E_1$  متهای  $E_p$  به اضافه  $E_p$ )، می‌توان دید که انرژی فعال‌سازی کل در این مورد (در شکل با  $E_a$  نشان داده شده است) برابر با بلندی سد انرژی پتانسیل مرحله سوم از انرژی پتانسیل واکنش‌دهنده‌های آغازین است.

اگر از معادله آرنیوس لگاریتم طبیعی بگیریم، داریم،

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (۲۴ - ۱۴)$$



حل

اجازه بدهید،

$$T_1 = 300. \text{ K}$$

$$T_2 = 400. \text{ K}$$

$$k_1 = 2.6 \times 10^{-8} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$k_2 = 4.9 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

مقدار  $R$  برابر با  $8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ، و با قراردادن داده‌ها در معادله ۱۴ - ۲۳، داریم،

$$(۲۳ - ۱۴)$$

$$\begin{aligned} E_a &= 2.30R \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \\ &= 2.30 [8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})] \left( \frac{300. \text{ K} (400. \text{ K})}{400. \text{ K} - 300. \text{ K}} \right) \log \left( \frac{4.9 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})}{2.6 \times 10^{-8} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})} \right) \\ &= [19.1 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})] (1200 \text{ K}) \log (1.88 \times 10^4) \\ &= (22.900 \text{ J}/\text{mol}) (4.28) \\ &= 98,000 \text{ J}/\text{mol} = 98.0 \text{ kJ}/\text{mol} \end{aligned}$$

## مثال ۱۴ - ۹

با استفاده از داده‌های مسئله ۱۴ - ۸، مقدار  $k_2$  را در  $500 \text{ K}$  محاسبه کنید.

حل

اجازه بدهید،

$$T_1 = 400. \text{ K}$$

$$T_2 = 500. \text{ K}$$

$$k_1 = 4.9 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

مجهول

$$E_a = 9.8 \times 10^4 \text{ J}/\text{mol}$$

با استفاده از معادله ۱۴ - ۳۲:

$$\begin{aligned} \log \left( \frac{k_2}{k_1} \right) &= \frac{E_a}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\ &= \frac{9.8 \times 10^4 \text{ J}/\text{mol}}{2.30 [8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]} \left( \frac{500. \text{ K} - 400. \text{ K}}{(400. \text{ K})(500. \text{ K})} \right) \\ &= (5.13 \times 10^3 \text{ K})(5.00 \times 10^{-4} \text{ K}) \\ &= 2.57 \end{aligned}$$

بنابراین،

$$\frac{k_2}{k_1} = \text{antilog } 2.57 = 3.7 \times 10^2$$

یا

$$\begin{aligned} k_2 &= (3.7 \times 10^2) k_1 \\ &= (3.7 \times 10^2) [4.9 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})] \\ &= 0.18 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

$$\log A = 13.51$$

$$A = 3.2 \times 10^{13} / \text{s}$$

مقادیر  $E_a$  و  $A$  برای یک واکنش را می‌توان از ثابت‌های سرعت در دو دمای متفاوت نیز به دست آورد. اگر ثابت سرعت در  $T_1$  برابر با  $k_1$  و در  $T_2$  برابر با  $k_2$  باشد، در آن صورت،

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2} \quad (۲۸ - ۱۴)$$

و

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad (۲۹ - ۱۴)$$

با کم کردن معادله ۱۴ - ۲۹ از معادله ۱۴ - ۲۸، داریم:

$$\log k_2 - \log k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad (۳۰ - ۱۴)$$

چون  $\log x - \log y = \log(x/y)$  است،

$$\log \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (۳۱ - ۱۴)$$

یا

$$\log \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (۳۲ - ۱۴)$$

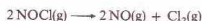
با حل این معادله برای به دست آوردن انرژی فعال‌سازی،  $E_a$ ، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_a = 2.303R \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (۳۳ - ۱۴)$$

استفاده از دو معادله اخیر، در مثال‌های زیر نمایش داده شده است.

## مثال ۱۴ - ۸

معادله سرعت واکنش



به صورت زیر است:

$$\text{Cl}_2 \text{ سرعت تشکیل} = k[\text{NOCl}]^2$$

ثابت سرعت،  $k$ ، برابر با  $1.0^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  در  $300 \text{ K}$  و  $3.0^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  در  $400 \text{ K}$  است. انرژی فعال‌سازی،  $E_a$ ، را برای این واکنش به دست آورید.

می‌توان  $MnO_2$  را بدون تغییر بازیابی کرد.

حضور یک کاتالیزور، اثر حتمی بر سرعت واکنش ندارد. یک واکنش کاتالیز شده دارای مسیر یا مکانیسم ویژه‌ای است که با واکنش کاتالیز نشده تفاوت دارد. مثلاً فرض کنید که واکنش کاتالیز نشده، با برخورد بین مولکول‌های X و Y صورت گیرد.



واکنش کاتالیز شده ممکن است مکانیسمی دو مرحله‌ای داشته باشد،

1.  $X + C \longrightarrow XC$
2.  $XC + Y \longrightarrow XY + C$

که در آن C کاتالیزور است. توجه کنید که کاتالیزور در مرحله اول به مصرف می‌رسد و در مرحله دوم دوباره تولید می‌شود. در نتیجه به طور مکرر به کار گرفته می‌شود. به این ترتیب فقط مقدار اندکی از کاتالیزور لازم است تا کار را انجام دهد. بنابراین کاتالیزور با گشودن مسیر جدیدی برای انجام واکنش، کار خود را انجام می‌دهد. مسیر کاتالیز شده دارای انرژی فعال‌سازی کلی کمتری نسبت به مسیر کاتالیز نشده است (شکل ۱۴ - ۱۷ را ببینید)؛ این امر سریع‌تر بودن واکنش کاتالیز شده را تبیین می‌کند. شکل ۱۴ - ۱۷، دو نکته دیگر را نیز بیان می‌کند:

۱ - تغییر آنتالپی،  $\Delta H$ ، برای واکنش کاتالیز شده برابر با  $\Delta H$  برای واکنش کاتالیز نشده است.

۲ - برای واکنش‌های برگشت پذیر، اثر کاتالیزور بر مسیر رفت واکنش با اثر آن بر مسیر برگشت یکسان است. انرژی فعال‌سازی واکنش برگشت،  $E_{aR}$  به همان میزان به وسیله کاتالیزور کاهش می‌یابد که انرژی فعال‌سازی مرحله رفت،  $E_{aF}$ .

یک کاتالیزور همگن، با مواد واکنش دهنده در یک فاز قرار دارد. اگر گاز کلر بر تجزیه گاز دی‌نیتروژن اکسید، نمونه‌ای از کاتالیز همگن در فاز گازی است. دی‌نیتروژن اکسید،  $N_2O_4$ ، در دمای متعارفی، نسبتاً واکنش ناپذیر است، اما در دمای نزدیک به  $60^\circ C$  بر اساس معادله زیر تجزیه می‌شود:

چون رابطه بین  $T$  و  $k$ ، نمایی است، هر تغییر کوچکی در  $T$ ، سبب تغییر نسبتاً بزرگی در  $k$  می‌شود. البته هر تغییری در ثابت سرعت، در سرعت واکنش بازنات پیدای می‌کند. برای واکنش مربوط به مثال‌های ۱۴ - ۸ و ۱۴ - ۹، افزایش دما به میزان  $100^\circ$ ، اثرهای زیر را خواهد داشت:

$300^\circ K$	سرعت را $18800$ برابر می‌کند
$400^\circ K$	سرعت را $367$ برابر می‌کند

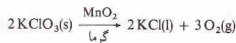
اثر شدید افزایش دما، آشکار است. ولی توجه کنید که سرعت واکنش در دمای پایین بیشتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد تا در دمای بالا.

انرژی فعال‌سازی بسیاری از واکنش‌ها، بین  $60 \text{ kJ/mol}$  تا  $250 \text{ kJ/mol}$  است که این مقادیر در حدود انرژی پیوندهای شیمیایی قرار دارند. با افزایش دما به میزان  $10^\circ$  از  $300^\circ K$  به  $310^\circ K$ ، تغییر سرعت واکنش با انرژی فعال‌سازی به صورت زیر است:

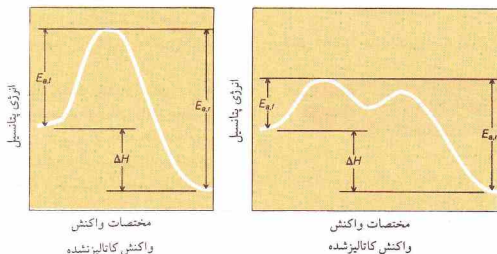
سرعت تقریباً دو برابر می‌شود	$E_a = 60 \text{ kJ/mol}$
سرعت تقریباً ۲۵ برابر می‌شود	$E_a = 250 \text{ kJ/mol}$

### ۱۲ - ۸ کاتالیزورها

کاتالیزور جسمی است که سرعت یک واکنش شیمیایی را بدون آنکه در واکنش مصرف شود، زیاد می‌کند. کاتالیزور را می‌توان بدون تغییر، در پایان واکنش بازیابی کرد. با گرم کردن پتاسیم کلرات ( $KClO_3$ ) می‌توان اکسیژن به دست آورد. با استفاده از مقدار کمی منگنز دی‌اکسید ( $MnO_2$ ) به عنوان کاتالیزور نیز می‌توان این واکنش را انجام داد. واکنش، در مجاورت  $MnO_2$  بسیار سریع است و تجزیه  $KClO_3$  با سرعت خوبی در دمای پایین انجام می‌شود:



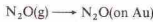
در واکنش‌های شیمیایی، کاتالیزور را بر روی پیکان می‌نویسند، زیرا کاتالیزور بر استوکیومتری کلی واکنش اثری ندارد. در پایان واکنش،



شکل ۱۴ - ۱۷ نمودار انرژی پتانسیل برای یک واکنش، در مجاورت یک کاتالیزور و در غیاب آن

وسیله پیوندهایی که از لحاظ قدرت با پیوندهای موجود در ترکیبات شیمیایی مشابه‌اند، به سطح پیوسته‌اند. پس از تشکیل این پیوندها، مولکول‌های جذب‌شده به طریق شیمیایی، دستخوش تغییراتی از لحاظ آرایش الکترونی می‌شوند. برخی از پیوندهای این مولکول‌ها ممکن است کشیده و ضعیف شوند و در مواردی هم بشکنند. مثلاً مولکول‌های هیدروژن، به صورت اتم هیدروژن بر سطح پلاتین، پالادیم، نیکل، و سایر فلزات جذب می‌شوند. بنابراین، لایه‌ای از مولکول‌ها یا اتم‌ها که به طریق شیمیایی جذب شده باشند، نقش حد واسطه واکنش در یک واکنش کاتالیز شده بر روی سطح را بازی می‌کنند. تجزیه  $N_2O$ ، به وسیله طلا کاتالیز می‌شود. مکانیسم پیشنهاد شده برای این تجزیه کاتالیز شده به وسیله طلا در شکل ۱۴ - ۱۸ نمایش داده شده است. مراحل مکانیسم به قرار زیر است:

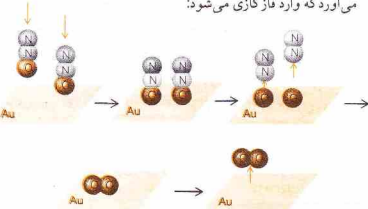
۱ - مولکول‌های  $N_2O(g)$  به طریق شیمیایی بر سطح طلا جذب می‌شوند:



۲ - پیوند بین اتم O و اتم N مجاور در مولکول  $N_2O$  با پیوستن اتم O به طلا، ضعیف می‌شود. با شکستن این پیوند  $N-O$ ، یک مولکول  $N_2$  خارج می‌شود:



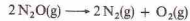
۳ - دو اتم O بر سطح طلا به هم پیوسته و یک مولکول  $O_2$  به وجود می‌آورد که وارد فاز گازی می‌شود:



شکل ۱۴ - ۱۸ شیوه پیشنهادی برای تجزیه  $N_2O$  بر روی Au

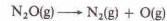


منظوره سطح مقطع یک مدبل کاتالیزوری که در اتمبیل‌ها به کار می‌رود. دود موتور که از سمت راست وارد می‌شود، به قسمت فوقانی مدبل هدایت می‌شود و پیش از خارج شدن از قسمت پایین و به سمت چپ، با فشار از روی بستر دوتایی دانه‌های کاتالیزوری عبور داده می‌شود. این دانه‌ها شامل  $Rh$  و  $Pt$  هستند و چندان طراحی شده‌اند که اکسایش  $CO$  و هیدروکربن‌ها به  $CO_2$  و همچنین، تبدیل اکسیدهای نیتروژن را به  $N_2$  و  $O_2$  کاتالیز کنند.



واکنش کاتالیز شده، با مکانیسم پیچیده‌ای که شامل مراحل زیر است، تجزیه می‌شود:

۱ - برخی از مولکول‌های  $N_2O$ ، بر اثر برخورد بین مولکول‌های  $N_2O$ ، انرژی کافی برای گسسته شدن پیدا می‌کنند:



۲ - اتم‌های اکسیژن، بسیار واکنش‌پذیرند و به آسانی با مولکول‌های  $N_2O$  واکنش می‌دهند:



فراورده‌های پایانی واکنش،  $N_2$  و  $O_2$  هستند. اتم O یک حد واسطه واکنش است نه یک فراورده نهایی. انرژی فعال‌سازی واکنش کاتالیز شده، حدود  $240 \text{ kJ/mol}$  است.

مقدار بسیار کمی گاز کلر، این واکنش را کاتالیز می‌کند. مسیر پیشنهاد شده برای واکنش کاتالیز شده، شامل مراحل زیر است:

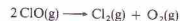
۱ - در دمای تجزیه، به ویژه در مجاورت نور، برخی از مولکول‌های کلر به اتم‌های کلر تجزیه می‌شوند:



۲ - اتم‌های کلر به آسانی با مولکول‌های  $N_2O$  واکنش می‌دهند:



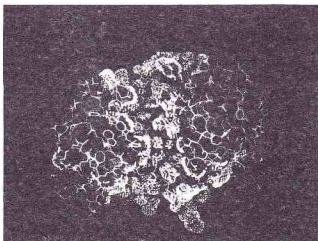
۳ - مولکول‌های ناپایدار  $ClO$  به صورت زیر تجزیه می‌شوند:



توجه کنید که در مرحله آخر، کاتالیزور به حالت اولیه‌اش در می‌آید. فراورده‌های پایانی واکنش کاتالیز شده ( $O_2$  و  $N_2$ ) با فراورده‌های واکنش کاتالیز شده  $Cl$  و  $ClO$ ، فراورده واکنش نیستند، زیرا پس از تولید شدن، طی مراحل بعدی، به مصرف می‌رسند. انرژی فعال‌سازی واکنش کاتالیز شده به وسیله کلر، حدود  $140 \text{ kJ/mol}$  است که به میزان قابل ملاحظه‌ای پایین‌تر از  $E_a$  برای واکنش کاتالیز شده ( $240 \text{ kJ/mol}$ ) می‌باشد.

در کاتالیز ناهمگن، مواد واکنش‌دهنده و کاتالیزور در فازهای مختلف قرار دارند. در این فرایندها، مولکول‌های واکنش‌دهنده بر سطح کاتالیزور جذب می‌شوند و واکنش در همان سطح انجام می‌شود. جذب سطحی، فرایندی است که در آن مولکول‌ها بر سطح جامد می‌چسبند. مثلاً زغال موجود در ماسک‌ها، گازهای خطرناک را به طور سطحی جذب می‌کند. در جذب فیزیکی معمولی، مولکول‌ها به وسیله نیروهای لندن بر روی سطح نگهداشته می‌شوند.

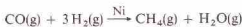
اما، کاتالیز ناهمگن، معمولاً از طریق جذب سطحی شیمیایی (یا جذب شیمیایی) صورت می‌گیرد که در آن، مولکول‌های جذب شده به



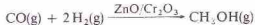
الگوی یک آنزیم

می‌کند. در این موارد، هر دو واکنش امکان‌پذیرند و فرآورده‌های به‌دست آمده به واکنش سریع تر تعلق دارند. بر حسب نوع کاتالیزور و شرایط واکنش، گرین مونتوسید و هیدروژن می‌توانند با هم ترکیب شده و فرآورده‌های گوناگونی تولید کنند.

در صورت استفاده از یک کاتالیزور کبالت یا نیکل، از  $H_2$  و  $CO$  مخلوطی از هیدروکربن‌ها به دست می‌آید. مثلاً، یکی از هیدروکربن‌های تولید شده، متان ( $CH_4$ )، است:

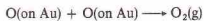


از سوی دیگر در مجاورت مخلوطی از اکسیدهای روی و کرومیک به عنوان کاتالیزور، متانول فرآورده عمدهٔ واکنش  $CO$  و  $H_2$  است:



مبدل کاتالیزوری مورد استفاده در اگزوز اتومبیل‌ها، کاربرد جدیدی از کاتالیز سطحی است. گرین مونتوسید و هیدروکربن‌های حاصل از سوخت‌های نوساخته موجود در دود موتور اتومبیل، از آلاینده‌های خطرناک هوا هستند. گازهای خارج شده از اگزوز اتومبیل همراه با مقداری هوا از روی کاتالیزوری که شامل فلز اکسیدهاست عبور داده می‌شود. گاز  $CO$  و هیدروکربن‌ها به  $CO_2$  و  $H_2O$  تبدیل می‌شوند که نسبتاً بی‌خطرند و در هوا رها می‌شوند. چون این کاتالیزور به وسیله سرب مسموم می‌شود، در اتومبیل‌های مجهز به این مبدل‌های کاتالیزوری باید بترین بدون سرب مصرف شود.

بسیاری از فرایندهای شیمیایی با روش‌های کاتالیزوری انجام می‌شوند، اما کاتالیزورهای طبیعی، موسوم به آنزیم‌ها اهمیت بیشتری برای بشر دارند. این مواد بسیار پیچیده، فرایندهای حیاتی مانند هضم، تنفس و سنتز سلولی را کاتالیز می‌کنند. انبوه واکنش‌های شیمیایی پیچیده‌ای که در بدن انجام می‌شوند، برای ادامه حیات ضروری‌اند، در دمای نسبتاً پایین بدن، در اثر آنزیم‌ها امکان‌پذیر می‌شوند. هزاران آنزیم شناخته شده است، و هر یک از آنها نقش ویژه‌ای دارد. تحقیق دربارهٔ ساختار و کارکرد آنزیم‌ها می‌تواند به درک ژرف‌تری از علت بیماری‌ها و مکانیسم رشد منجر شود.



انرژی فعال‌سازی برای تجزیهٔ کاتالیز شده بر سطح طلا، حدود  $120 \text{ kJ/mol}$  است که پایین‌تر از  $E_a$  برای تجزیهٔ کاتالیز نشده ( $240 \text{ kJ/mol}$ ) یا تجزیهٔ کاتالیز شده به وسیلهٔ کالر ( $140 \text{ kJ/mol}$ ) است. دومین مرحله از مکانیسم تجزیه کاتالیز شده با طلا، مرحله تعیین‌کنندهٔ سرعت است. سرعت این مرحله با کسری از سطح طلا که مولکول‌های  $N_2O$  را به طریق شیمیایی جذب می‌کند، متناسب است. اگر نصف سطح پوشیده شود، مرحله ۲ سریع‌تر از زمانی است که فقط یک ربع سطح اشغال شده باشد. این کسر یا فشار  $N_2O(g)$  نسبت مستقیم دارد. اگر فشار کم باشد، سطح پوشیده شده کوچک خواهد بود. در نتیجه سرعت واکنش متناسب با غلظت  $N_2O(g)$  است و تجزیه، مرتبه اول می‌باشد:

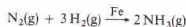
$$r = k[N_2O]$$

اگر فشار  $N_2O$  زیاد باشد، سطح طلا کاملاً پوشیده می‌شود؛ و کسر برابر با ۱ می‌شود. در این شرایط مرتبهٔ واکنش صفر می‌شود؛ یعنی تغییر غلظت  $N_2O(g)$  بر سرعت واکنش اثر ندارد:

$$r = k$$

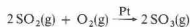
سطح طلا با بیشترین تعداد ممکن از مولکول‌های  $N_2O$  پیوند ایجاد می‌کند و فشار  $N_2O(g)$  برای اشباع کردن سطح کافی است. تغییرات کوچک در فشار  $N_2O(g)$ ، اثری بر سرعت تجزیهٔ مولکول‌های  $N_2O$  جذب شده بر سطح طلا ندارد.

ساختار الکترونی و آرایش اتم‌ها بر سطح یک کاتالیزور، تعیین‌کنندهٔ فعالیت آن است. نقص شبکهٔ بلوری و بی‌نظمی‌های آن، احتمالاً، مواضع فعال برای کاتالیز هستند. سطح برخی از کاتالیزورها را با افزودن موادی به نام پانی که فعالیت کاتالیزوری را افزایش می‌دهند، می‌توان تغییر داد. در سنتز آمونیاک،



با افزودن مقادیر بسیار اندک پتاسیم یا وانادیم به کاتالیزور آهن اثر آن را افزایش می‌دهند.

مسموم کاتالیزوری موادی هستند که مانع از فعالیت کاتالیزورها می‌شوند. مثلاً مقادیر کمی از آرسنیک، قدرت کاتالیزوری پلاتین برای کاتالیز کردن تولید گوگرد تیروکسید از گوگرد دی‌اکسید را از بین می‌برد:



احتمالاً، با تشکیل پلاتین آرسنید بر سطح پلاتین، فعالیت کاتالیزوری آن از بین می‌رود.

کاتالیزورها اغلب از نظر نوع فعالیت، به طور بسیار ویژه‌ای عمل می‌کنند. در برخی از موارد، یک جسم معین سنتز دسته‌ای از فرآورده‌ها را از واکنش‌های معینی کاتالیز می‌کند، در حالی که جسم دیگر به عنوان کاتالیزور سنتز مواد متفاوتی از همان واکنش‌دهنده‌ها عمل

### چکیده مطالب

سرعت یک واکنش را می‌توان بر اساس کاهش غلظت یک ماده واکنش‌دهنده در واحد زمان یا افزایش غلظت یک فرآورده در واحد زمان بیان کرد. سرعت واکنش معمولاً با غلظت مواد واکنش‌دهنده که به توان‌های گوناگونی (از جمله صفر) رسیده باشند، تناسب مستقیم دارد. رابطه ریاضی بین سرعت واکنش و غلظت مواد واکنش‌دهنده را معادله سرعت یا قانون سرعت نامند. ثابت تناسب در معادله سرعت، یعنی  $k$ ، را ثابت سرعت گویند. مرتبه یک واکنش برابری با مجموع نمایان (توان‌های) عبارات‌های غلظت در معادله سرعت است. فرم معادله سرعت را با اندازه‌گیری سرعت‌های اولیه دسته‌ای از واکنش‌ها که در آنها غلظت‌های اولیه مواد واکنش‌دهنده تغییر داده می‌شود، تعیین می‌کنند.

معادلات سرعت (که سرعت و غلظت را به هم ربط می‌دهند) را می‌توان به صورت عبارات‌های ریاضی که غلظت را به زمان ربط می‌دهند، در آورد. این عبارات‌ها را می‌توان برای پیدا کردن غلظت در هر زمان یا برای شناسایی مرتبه واکنش به کار برد (جدول ۱۴ - ۱ و ۱۴ - ۲ ببینید).

نیمه عمر یک واکنش، زمان لازم برای تبدیل نصف ماده واکنش‌دهنده به فرآورده‌هاست. برای واکنش‌های مرتبه اول، نیمه عمر مستقل از غلظت‌های اولیه واکنش‌دهنده‌هاست. برای سایر مرتبه‌های واکنش، نیمه عمر با غلظت اولیه تغییر می‌کند.

نظریه برخورد، بیانگر سرعت یک واکنش شیمیایی براساس برخوردهای بین مولکول‌های واکنش‌پذیر است. یک برخورد مؤثر (برخوردی که منجر به واکنش شود)، باید انرژی کافی داشته باشد و مولکول‌های برخوردکننده به

### مفاهیم کلیدی

**Activated complex** کمپلکس فعال‌شده (بخش ۱۴ - ۴). آرایه ناپایدار از اتم‌ها که فقط برای لحظه‌ای، طی یک واکنش شیمیایی وجود دارد. حالت گذار نیز نامیده می‌شود.

**Arrhenius equation** معادله آرنیوس (بخش ۱۴ - ۷). معادله‌ای که بیانگر چگونگی تغییر ثابت سرعت یک واکنش شیمیایی با دما و با انرژی فعال‌سازی است.

**Catalyst** کاتالیزور (بخش ۱۴ - ۱۳). ماده‌ای که بدون مصرف شدن در واکنش شیمیایی، سرعت آنرا افزایش می‌دهد.

**Chain mechanism** مکانیسم زنجیری (بخش ۱۴ - ۶). مکانیسمی چندمرحله‌ای برای یک واکنش که در آن، پس از یک مرحله اولیه، دو مرحله همواره تکرار می‌شوند. فرآورده اولین مرحله از این دو مرحله، ماده واکنش‌دهنده در مرحله دوم است، و فرآورده مرحله دوم نیز نقش ماده واکنش‌دهنده برای مرحله اول را دارد.

**Chemical adsorption** جذب سطحی شیمیایی (بخش ۱۴ - ۸). فرایندی که آن را کاتالیزورهای جامد و نامحکم عمل می‌کنند. مولکول‌های واکنش‌دهنده‌ای که به صورت سطح جذب شده باشند، به وسیله پیوندهایی که از نظر قدرت به پیوندهای شیمیایی شباهت دارند، به سطح کاتالیزور متصل می‌شوند و طی فرایندی، این مولکول‌ها جذب شده سطح می‌مانند. می‌گردند. **Collision theory** سینتیک شیمیایی (مقدمه). مطالعه سرعت و مکانیسم واکنش‌های شیمیایی.

**Collision theory** نظریه برخورد (بخش ۱۴ - ۴). نظریه‌ای که واکنش‌ها را براساس برخوردهای بین ذرات واکنش‌دهنده (اتمه‌ها، مولکول‌ها یا یون‌ها) توضیح می‌دهد.

**Effective collision** برخورد مؤثر (بخش ۱۴ - ۴). برخوردی بین دو ذره (اتمه‌ها، مولکول‌ها، یا یون‌ها) که منجر به انجام یک واکنش شود.

**Energy of activation** انرژی فعال‌سازی (بخش ۱۴ - ۴). تفاوت انرژی

صورت مناسبی جهت‌گیری کرده باشند.

نظریه حالت‌گذار، یک مرحله از واکنش شیمیایی را براساس دارا شدن یک حالت گذار (یا یک کمپلکس فعال‌شده) بیان می‌کند. با استفاده از یک نمودار انرژی پتانسیل می‌توان انرژی پتانسیل مواد واکنش‌دهنده، کمپلکس فعال‌شده، و فرآورده‌ها را نشان داد. انرژی فعال‌سازی، تفاوت بین انرژی پتانسیل واکنش‌دهنده و انرژی پتانسیل کمپلکس فعال‌شده، سد انرژی پتانسیل بین واکنش‌دهنده و فرآورده‌هاست. هر چه انرژی فعال‌سازی پایین‌تر باشد، واکنش سریع‌تر خواهد بود.

مکانیسم واکنش‌ها که ممکن است شامل یک یا چند مرحله باشد، بیانگر چگونگی انجام واکنش در سطح اتمی، مولکولی، یا یونی است. مولکولاریته یک مرحله از مکانیسم واکنش، تعیین‌کننده مرتبه آن واکنش است. معادلات سرعت مربوط به مراحل یک مکانیسم پیشنهادی باید چنان با هم سازگار باشند که معادله سرعت تعیین شده تجربی را برای واکنش به دست دهند.

انرژی دما سبب افزایش کسری از مولکول‌های دارای انرژی بالاتر از انرژی فعال‌سازی می‌شود. به این ترتیب سرعت واکنش افزایش می‌یابد. معادله آرنیوس، ثابت سرعت،  $k$  (که با افزایش دما افزایش می‌یابد)، انرژی فعال‌سازی،  $E_a$ ، و دمای مطلق،  $T$ ، را به هم ربط می‌دهد.

سرعت واکنش‌ها در افزایش کاتالیزور نیز افزایش می‌یابد. مکانیسم یک واکنش کاتالیز شده با مکانیسم واکنش کاتالیز نشده تفاوت دارد. مسیر کاتالیز شده، انرژی فعال‌سازی پایین‌تری دارد که بیانگر سریع‌تر بودن واکنش است.

بین انرژی پتانسیل کمپلکس فعال‌شده در یک واکنش.

**Enzyme** آنزیم (بخش ۱۴ - ۸). یک کاتالیزور طبیعی که در فرایند‌های زیست شیمیایی (مانند هضم، تنفس، یا سنتز سلولی) مؤثر است.

**First-order reaction** واکنش مرتبه اول (بخش‌های ۱۴ - ۲ و ۱۴ - ۳). واکنشی که در آن مجموع توان‌های (نمایان) عبارات‌های غلظت در معادله سرعت برابر ۱ می‌باشد. معادله سرعت دارای فرم کلی  $k[A]$  است.

**Half-life** نیمه عمر (بخش ۱۴ - ۳). زمان لازم آنکه نصف ماده واکنش‌دهنده برآرد واکنش شود. برای واکنش‌های مرتبه اول، نیمه عمر مستقل از غلظت اولیه مواد واکنش‌دهنده است. برای واکنش‌هایی که مرتبه‌های دیگر داشته باشند، نیمه عمر به غلظت اولیه مواد واکنش‌دهنده بستگی دارد.

**Heterogeneous catalyst** کاتالیزور ناهمگن (بخش ۱۴ - ۸). کاتالیزوری که در فازی متفاوت با فاز مواد واکنش‌دهنده باشد.

**Homogeneous catalyst** کاتالیزور همگن (بخش ۱۴ - ۸). کاتالیزوری که با مواد واکنش‌دهنده در یک فاز باشد.

**Molecularity** مولکولاریته (بخش ۱۴ - ۵). تعداد ذرات واکنش‌پذیر (اتمه‌ها، مولکول‌ها، یا یون‌ها) که درگیر باشند ممکن است یک مولکولی، دو مولکولی، یا سه مولکولی باشد.

**Order of a chemical reaction** مرتبه یک واکنش شیمیایی (بخش ۱۴ - ۲). مجموع توان‌های (نمایان) عبارات‌های غلظت در معادله سرعت یک واکنش.

**Rate constant** ثابت سرعت (بخش ۱۴ - ۲). ثابت تناسب در یک معادله سرعت.

**Rate-determining step** مرحله تعیین‌کننده سرعت (بخش ۱۴ - ۵). آهسته‌ترین مرحله در مکانیسم یک واکنش چند مرحله‌ای؛ مرحله‌ای که سرعت واکنش کلی را تعیین می‌کند.

در معادله سرعت برابر با ۲ باشد: قمرولی این معادله در صورت  
 $A^2 = k [A] [B]$  که سرعت، است.

**Third-order reaction** واکنش مرتبه سوم (بخش ۱۴ - ۲). واکنشی که در آن مجموع توان‌های (نماهای) عبارتهای غلظت در معادله سرعت برابر با ۳ باشد؛ فرم کلی معادله سرعت برای این واکنش‌ها به صورت  $A^3 = k [A]^3$  سرعت  $A^2 = k [A] [B]^2$  یا  $A [B]^3 = k [A] [B]^3$  سرعت، است.

**Transition state theory** نظریه حالت گذار (بخش ۱۴ - ۴). نظریه‌ای که براساس آن، ذرات واکنش دهنده (پیش از آنکه بتوانند فرآورده‌ای واکنش را تشکیل دهند، پابندی درازی افزایش ویژه، موسوم به حالت گذار، دارند.

**Zero-order reaction** واکنش مرتبه صفر (بخش‌های ۱۴ - ۲ و ۱۴ - ۳) واکنشی که در آن، سرعت یک مقدار ثابت و مستقل از غلظت است؛ معادله سرعت برای یک واکنش صفر شامل عبارت غلظت نیست (عبارت غلظت می‌تواند تا ب نامی صفر نیز داشته باشد) و فرم کلی آن به صورت،  $k =$  است.

**Rate equation** معادله سرعت (بخش ۱۴ - ۲). معادله‌ای ریاضی که سرعت یک واکنش شیمیایی را به غلظت واکنش دهنده‌ها مربوط می‌کند.

**Reaction intermediate** حد واسط واکنش (بخش ۱۴ - ۴). ماده‌ای که ماده یک واکنش شیمیایی تولید می‌شود و به مصرف می‌رسد، و به این ترتیب، نه ماده واکنش دهنده است و نه فرآورده واکنش.

**Reaction mechanism** مکانیسم واکنش (بخش ۱۴ - ۵). توصیف مفصل شیوه انجام یک واکنش که بر رفتار آنها، مولکول‌ها، یا یونها استوار است و می‌تواند بیشتر از یک مرحله داشته باشد.

**Reaction rate** سرعت واکنش (بخش ۱۴ - ۱). سرعت انجام یک واکنش که براساس افزایش غلظت یک فرآورده در واحد زمان یا کاهش غلظت یک ماده واکنش دهنده در واحد زمان بیان می‌شود؛ مقدار سرعت واکنش، طی انجام واکنش تغییر می‌کند.

**Second-order reaction** واکنش مرتبه دوم (بخش‌های ۱۴ - ۲ و ۱۴ - ۳). واکنشی که برای آن مجموع توان‌های (نماهای) عبارتهای غلظت

**مسائل\***

**سرعت واکنش، معادله سرعت**

۱۴ - ۱ در واکنشی که A، B و ماده C را تشکیل می‌دهند، داده‌های زیر از سه آزمایش به دست آمده‌اند:

[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	سرعت تشکیل C (mol/Ls)
۰.۳	۰.۱۵	$۷ \times 10^{-3}$
۰.۶	۰.۳	$۲۸ \times 10^{-3}$
۰.۳	۰.۳	$۱۴ \times 10^{-3}$

(الف) معادله سرعت این واکنش چیست؟ (ب) مقدار عددی ثابت سرعت،  $k$ ، چقدر است؟

۱۴ - ۲ در واکنشی که A و B تشکیل ماده C را می‌دهند، داده‌های زیر از سه آزمایش به دست آمده‌اند.

[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	سرعت تشکیل C (mol/Ls)
۰.۳	۰.۳	$۷ \times 10^{-3}$
۰.۶	۰.۶	$۱۴ \times 10^{-3}$
۰.۶	۰.۹	$۲۱ \times 10^{-3}$

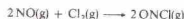
(الف) معادله سرعت این واکنش چیست؟ (ب) مقدار عددی ثابت سرعت،  $k$ ، چقدر است؟

۱۴ - ۳ معادله سرعت واکنش  $A + B \rightarrow C$  به صورت زیر بیان می‌شود:  
 $A^2 = k$  سرعت مصرف شدن A

مقدار ثابت سرعت،  $k$ ، برابر  $۱۰ \times ۱۰^{-۳}$  (واحد مشخص نیست) و  $۵.۰ \times ۱۰^{-۳} \text{ mol/L}$  است. واحد  $k$  و سرعت واکنش بر حسب  $\text{mol/Ls}$  چقدر است در صورتی که واکنش (الف) نسبت به A مرتبه صفر؛ (ب) نسبت به A مرتبه یک؛ (ج) نسبت به A مرتبه دوم، باشد.

۱۴ - ۴ معادله سرعت واکنش  $A + B \rightarrow C$  فقط بر حسب غلظت A بیان شده است. سرعت از بین رفتن A، هنگامی که  $۰.۲ \text{ mol/L} = [A]$  باشد،  $۸.۰ \times ۱۰^{-۳} \text{ mol/Ls}$  است. مقدار  $k$  را به دست آورید، در صورتی که واکنش، (الف) نسبت به A مرتبه صفر باشد؛ (ب) نسبت به A مرتبه اول باشد؛ (ج) نسبت به A مرتبه دوم باشد.

۱۴ - ۵ واکنش



نسبت به  $\text{NO(g)}$  از مرتبه دوم، نسبت به  $\text{Cl}_2\text{(g)}$  از مرتبه اول، و در کل مرتبه سوم است. سرعت آغازی واکنش مخلوطی از  $۲ \text{ mol}$  در  $\text{NO(g)}$  و  $۱ \text{ mol}$  در  $\text{Cl}_2\text{(g)}$  را به یک ظرف یک لیتری با مقادیر زیر مقایسه کنید: (الف) سرعت واکنش هنگامی که نیمی از  $\text{NO(g)}$  مصرف شده باشد؛ (ب) سرعت واکنش هنگامی که نیمی از  $\text{Cl}_2\text{(g)}$  مصرف شده باشد؛ (ج) سرعت واکنش هنگامی که دو سوم  $\text{NO(g)}$  مصرف شده باشد؛ (د) سرعت آغازی مخلوطی از  $۲ \text{ mol}$  در  $\text{NO(g)}$  و  $۲ \text{ mol}$  در  $\text{Cl}_2\text{(g)}$  را به یک ظرف یک لیتری؛ (ه) سرعت آغازی مخلوطی از  $۲ \text{ mol}$  در  $\text{NO(g)}$  و  $۱ \text{ mol}$  در  $\text{Cl}_2\text{(g)}$  را به یک ظرف نیم لیتری.

**۱۴ - ۶** واکنش تک مرحله‌ای



بسیارگشت‌پذیر است؛  $E_{\text{اف}} = ۲۸.۹ \text{ kJ}$  و  $E_{\text{ب}} = ۴۱.۸ \text{ kJ}$  است. نمودار انرژی پتانسیل این واکنش را رسم کنید.  $E_{\text{اف}}$ ،  $E_{\text{ب}}$  و  $\Delta H$  را در روی نمودار مشخص کنید.

۱۴ - ۷ چرب‌پزی از برخورد‌های بین مولکول‌های واکنش دهنده مؤثر نیستند؟  
 ۱۴ - ۸ یکی از خطاهای معمول و بسیار مهم در تعیین معادله سرعت یک واکنش، فرض این مطلب است که معادله سرعت یک واکنش را می‌توان با قراردادن ضرایب معادله شیمیایی به صورت  $n$  در معادله سرعت به دست آورد. چرا معادله سرعت را به این طریق نمی‌توان به دست آورد؟

**غلظت و زمان**

**۱۴ - ۹** واکنش

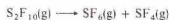


نسبت به  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  از مرتبه اول است. ثابت سرعت برای این واکنش در  $۶۵۰ \text{ K}$  برابر  $۸ \times ۱۰^{-۳} \text{ s}^{-۱}$  است. در مطالعه تجزیه  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ، غلظت اولیه آن  $۱.۶۵ \text{ mol/L}$  بوده است. (الف) غلظت  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  پس از ۱۲۵ ساعت چقدر است؟ (ب) چند ساعت طول می‌کشد تا غلظت  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  به  $۰.۱ \text{ mol/L}$  برسد؟ (ج) چند ساعت طول می‌کشد تا  $۷۵\%$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  تجزیه شود؟

\* مسائل مشکل‌تر با \* مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در بیوست آخر کتاب آمده است.



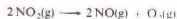
۱۴ - ۱۰ واکنش



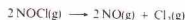
نسیب به  $S_2F_{10}(g)$  از مرتبه اول است. ثابت سرعت این واکنش در  $448K$  برابر  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  است. در مطالعه تجزیه  $S_2F_{10}(g)$  غلظت اولیه آن  $3.75 \text{ mol/L}$  بوده است. (الف) غلظت  $S_2F_{10}(g)$  پس از  $2.25$  ساعت چند خواهد بود؟ (ب) چند ساعت طول می‌کشد تا غلظت  $S_2F_{10}(g)$  به  $0.230 \text{ mol/L}$  برسد؟ (ج) چند ساعت طول می‌کشد تا  $9\% / 235$   $S_2F_{10}(g)$  تجزیه شود؟

۱۴ - ۱۱ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۴ نیمه عمر (بر حسب ساعت) تجزیه  $C_2H_6Cl(g)$  را در  $650K$  تعیین کنید.

۱۴ - ۱۲ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۴ نیمه عمر تجزیه  $S_2F_{10}(g)$  را در  $448K$  تعیین کنید.



یک واکنش مرتبه دوم است. و ثابت سرعت این واکنش در  $623K$  برابر  $1.0 \text{ mol/L} \cdot \text{s}$  است. در یک آزمایش در  $623K$  غلظت اولیه  $NO_2(g)$   $0.650 \text{ mol/L}$  بوده است. (الف) غلظت  $NO_2(g)$  پس از گذشت  $125$  چند خواهد بود؟ (ب) چند ثانیه طول می‌کشد تا غلظت  $NO_2(g)$  به  $0.100 \text{ mol/L}$  برسد؟ (ج) تجزیه  $NO_2(g)$



یک واکنش مرتبه دوم است و ثابت سرعت این واکنش در  $200^\circ C$  برابر  $1.0 \text{ mol/L} \cdot \text{s}$  است. در یک آزمایش در  $200^\circ C$  غلظت اولیه  $NOCl(g)$   $0.300 \text{ mol/L}$  بوده است. (الف) غلظت  $NOCl(g)$  پس از گذشت  $15$  دقیقه چند خواهد بود؟ (ب) چند دقیقه طول می‌کشد تا غلظت  $NOCl(g)$  به  $0.150 \text{ mol/L}$  برسد؟

۱۴ - ۱۵ نیمه عمر تجزیه  $NO_2(g)$  آورده شده در مطالعه ۱۴ - ۱۳ را تعیین کنید.

۱۴ - ۱۶ نیمه عمر تجزیه  $NOCl(g)$  آورده شده در مسئله ۱۴ - ۱۲ را تعیین کنید.

۱۴ - ۱۷ تجزیه  $N_2O_5(g)$ :



یک واکنش مرتبه اول است. نیمه عمر این واکنش در  $45^\circ C$  برابر  $21.8$  دقیقه است. ثابت سرعت این واکنش (بر حسب  $\text{s}^{-1}$ ) در این دما چند است؟

۱۴ - ۱۸ تجزیه سیکنوبوتان  $C_4H_{10}(g)$ :



یک واکنش مرتبه اول است. نیمه عمر این واکنش در  $700K$  برابر  $1.75$  ساعت است. ثابت سرعت این واکنش (بر حسب  $\text{s}^{-1}$ ) در این دما چند است؟

۱۴ - ۱۹ در مطالعه تجزیه  $SO_2Cl_2(g)$  در  $320^\circ C$ :

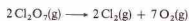


داده‌های زیر به دست آمده است:

زمان (دقیقه)	$[SO_2Cl_2]$ (mol/L)
۰	۰.۴۵۰
۱۰۰	۰.۳۹۴
۲۰۰	۰.۳۴۵
۳۰۰	۰.۳۰۲
۵۰۰	۰.۲۳۳
۷۰۰	۰.۱۷۹

با استفاده از این داده‌ها و با رسم نمودار تعیین کنید که آیا این واکنش نسبت به

$SO_2Cl_2$  از مرتبه صفره اول یا دوم است؟  
۱۴ - ۲۰ در مطالعه تجزیه  $Cl_2O_3(g)$  در  $100^\circ C$ :



داده‌های زیر به دست آمده است:

زمان (دقیقه)	$[Cl_2O_3]$ (mol/L)
۰	۰.۶۰۰
۱۵	۰.۴۸۲
۳۵	۰.۴۲۱
۵۰	۰.۳۹۵
۶۰	۰.۳۵۶
۷۲.۵	۰.۳۱۴

با استفاده از این داده‌ها و با رسم نمودار تعیین کنید که آیا این واکنش نسبت به  $Cl_2O_3$  از مرتبه صفره اول یا دوم است؟

### مکانیسم واکنش‌ها، کاتالیزورها

۱۴ - ۲۱ واکنش:



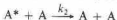
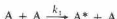
در دمای بالاتر از  $200^\circ C$  نسبت به  $ICl(g)$  و  $H_2(g)$  از مرتبه اول است. یک مکانیسم دو مرحله‌ای برای آن پیشنهاد کنید که مرحله اول تعیین‌کننده سرعت و بیانگر معادله سرعت باشد.

۱۴ - ۲۲ واکنش:



نسبت به  $NO_2Cl(g)$  از مرتبه اول است. مکانیسمی دو مرحله‌ای برای آن پیشنهاد کنید که مرحله اول تعیین‌کننده سرعت و توجیهی برای معادله سرعت باشد.

۱۴ - ۲۳ براساس نظریه برخورد، تجزیه مرتبه اول (فازدها  $A \longrightarrow$ ) طی مراحل زیر صورت می‌گیرد:



در مرحله ۱، دو مولکول با هم برخورد می‌کنند، انرژی منتقل شده و یک مولکول (با علامت  $A^*$ ) به حالت پرا انرژی می‌رسد. برخورد بعدی  $A^*$  می‌تواند سبب معکوس شدن این فرایند شود (مرحله ۲). به هر حال، برخی از مولکول‌های  $A^*$  تجزیه شده و در مرحله تعیین‌کننده سرعت فازدهایی را تشکیل می‌دهند. از روی این مکانیسم معادله سرعت واکنش را بنویسید با فرض اینکه  $[A^*]$  پس از گذشت مدتی ثابت خواهد شد (به این معنا که سرعت مصرف و تولید  $A^*$  یکسان خواهد شد). به خاطر داشته باشید چون مرحله ۳ آهسته است،  $k_3$  بسیار کوچکتر از  $k_1$  خواهد بود.

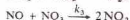
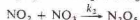
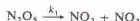
۱۴ - ۲۴ در واکنش



معادله سرعت به صورت زیر است

$$\text{سرعت مصرف شدن } N_2O_5 = \frac{k_1 k_2 [N_2O_5][NO]}{k_2 [NO_2] + k_3 [NO]}$$

مکانیسم پیشنهاد شده به صورت زیر است:



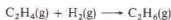
A برابر  $1 \times 10^{11}$  و  $E_p$  برابر  $209 \text{ kJ/mol}$  است. معادله سرعت نسبت به NO و  $\text{N}_2\text{O}$  در مرتبه اول است. ثابت سرعت این واکنش، در  $1000 \text{ K}$  چقدر است؟  
۱۴ - ۳۱ واکنش



نسبت به هر یک از واکنش دهندگان از مرتبه اول و در کل از مرتبه دوم برابر  $1400 \text{ K}$  برابر  $432 \text{ L}(\text{mols})^{-1} \text{ s}^{-1}$  و در  $1500 \text{ K}$  برابر  $591 \text{ L}(\text{mols})^{-1} \text{ s}^{-1}$  است. انرژی فعال سازی این واکنش چقدر است؟  
۱۴ - ۳۲ واکنش



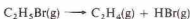
نسبت به هر یک از واکنش دهندگان از مرتبه اول و در کل از مرتبه دوم است. ثابت سرعت این واکنش در  $430 \text{ K}$  برابر  $1 \times 10^{-5} \text{ L}(\text{mols})^{-1} \text{ s}^{-1}$  و در  $450 \text{ K}$  برابر  $1 \times 10^{-2} \text{ L}(\text{mols})^{-1} \text{ s}^{-1}$  است. انرژی فعال سازی این واکنش چقدر است؟  
۱۴ - ۳۳ واکنش



نسبت به  $\text{H}_2$  و  $\text{C}_2\text{H}_4$  از مرتبه اول و در کل از مرتبه دوم است. انرژی فعال سازی این واکنش  $181 \text{ kJ/mol}$  و  $k$  آن در  $700 \text{ K}$  برابر  $1 \times 10^{-3} \text{ L}(\text{mols})^{-1} \text{ s}^{-1}$  است. مقدار  $k$  این واکنش در  $730 \text{ K}$  چقدر است.  
۱۴ - ۳۴ واکنش



نسبت به هر یک از واکنش دهندگان از مرتبه اول و در کل از مرتبه دوم است. انرژی فعال سازی این واکنش  $209 \text{ kJ/mol}$  و  $k$  آن در  $950 \text{ K}$  برابر  $7 \text{ L}(\text{mols})^{-1} \text{ s}^{-1}$  است. مقدار  $k$  این واکنش در  $1000 \text{ K}$  چقدر است؟  
۱۴ - ۳۵ واکنش

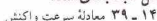


نسبت به  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  از مرتبه اول است. ثابت سرعت، در  $650 \text{ K}$  برابر  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  و انرژی فعال سازی،  $E_p$  آن  $226 \text{ kJ/mol}$  است. در چه دمایی ثابت سرعت برابر  $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  می شود؟  
۱۴ - ۳۶ واکنش



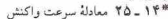
نسبت به  $\text{N}_2\text{O}_5$  از مرتبه اول است. ثابت سرعت، در  $650 \text{ K}$  برابر  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  و انرژی فعال سازی،  $E_p$  آن  $226 \text{ kJ/mol}$  است. در چه دمایی ثابت سرعت برابر  $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  می شود؟  
۱۴ - ۳۷ واکنش معینی در  $400 \text{ K}$  در مدت ۵ دقیقه ۵۰٪/۵۰٪ کامل شده است. همان واکنش در  $430 \text{ K}$  در ۵ دقیقه و ۵۰٪/۵۰٪ کامل شده است. انرژی فعال سازی این واکنش را محاسبه کنید.  
۱۴ - ۳۸ انرژی فعال سازی واکنشی که با افزایش دما از  $300 \text{ K}$  به  $310 \text{ K}$  سرعت آن ۱۰ برابر می شود، چقدر است؟

### مسائل طبقه بندی نشده

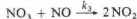
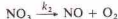
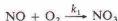


نسبت به  $\text{NO}(\text{g})$  از مرتبه دوم و نسبت به  $\text{H}_2(\text{g})$  از مرتبه اول است. (الف) معادله سرعت تشکیل  $\text{N}_2(\text{g})$  را بنویسید. (ب) اگر غلظت ها بر حسب  $\text{mol/L}$  بیان شده باشند، واحد ثابت سرعت،  $k$ ، چه خواهد بود؟ (ج) معادله سرعت

فرض کنید  $[\text{NO}]$  پس از مدتی ثابت شود (به این معنا که سرعت مصرف و تولید  $\text{NO}$  یکسان شود). نشان دهید که این مکانیسم به همان معادله سرعت منتهی می شود.



نسبت به  $\text{NO}$  از مرتبه دوم و نسبت به  $\text{O}_2$  مرتبه اول است. مکانیسم زیر برای آن پیشنهاد شده است:



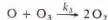
مرحله سوم این مکانیسم تعیین کننده سرعت است. فرض کنید  $[\text{NO}]$  پس از مدتی ثابت می شود (به این معنا که سرعت مصرف و تولید  $\text{NO}$  یکسان می شود). نشان دهید که این مکانیسم به همان معادله سرعت منتهی می شود. به خاطر داشته باشید  $k_3$  بسیار کوچکتر از  $k_1$  یا  $k_2$  است.



به طور تجربی به صورت زیر تعیین شده است:



مکانیسم زیر برای تجزیه  $\text{O}_3$  در نظر گرفته شده است:

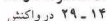


مرحله سوم این مکانیسم تعیین کننده سرعت است. فرض کنید  $[\text{O}]$  پس از مدتی ثابت می شود (به این معنا که سرعت مصرف و تولید  $\text{O}$  یکسان می شود). نشان دهید این مکانیسم به همان معادله سرعت منتهی می شود. به خاطر داشته باشید  $k_3$  بسیار کوچکتر از  $k_1$  یا  $k_2$  است.

۱۴ - ۲۷ با استفاده از نمودارهای انرژی پتانسیل چگونگی عمل کاتالیزور را توضیح دهید. آیا کاتالیزور بر روی مقدار  $\Delta H$  واکنش اثر می گذارد؟ آیا یک کاتالیزور می تواند سرعت واکنش را کم کند؟ آیا یک کاتالیزور فقط می تواند بر روی واکنش رفت یک واکنش برگشت پذیر تأثیر بگذارد؟ هر یک از پاسخ های خود را تبیین کنید.

۱۴ - ۲۸ دو مکانیسم تجزیه  $\text{O}_3$  در مسئله ۱۴ - ۲۶، انرژی های فعال سازی در نظر گرفته شده برای سه مرحله عبارتند از  $100 \text{ kJ}$ ،  $4 \text{ kJ}$ ،  $22 \text{ kJ}$  مقدار  $\Delta H$  واکنش کلی  $285 \text{ kJ}$  است. نمودار انرژی پتانسیل این واکنش را رسم کنید.

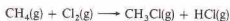
### معادلات سرعت و دما



A برابر  $8.2 \times 10^8$  و  $E_p$  برابر  $28.9 \text{ kJ/mol}$  است. معادله سرعت نسبت به  $\text{NO}_2\text{Cl}$  و  $\text{NO}$  از مرتبه اول است. ثابت سرعت این واکنش، در  $500 \text{ K}$  چقدر است؟  
۱۴ - ۳۰ واکنش





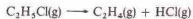


مکانیسم زنجیری دارد. عوامل انتشار زنجیر اتم‌های Cl و رادیکال‌های  $\text{CH}_3$  هستند و شواهد نشان می‌دهند که اتم‌های H در این مکانیسم درگیر نیستند. معادلات مربوط به مکانیسم این واکنش را نوشته و مراحل آغازی، انتشار و پایانی آن را مشخص کنید.

۱۴ - ۴۳ تفاوت بین کانالیزور ناهمگن و همگن چیست؟ شیوه عمل هر نوع از این کانالیزورها را توصیف کنید.

۱۴ - ۴۴ سنتز پیرومات‌ها در سال‌های اخیر ممکن شده است. بهترین روش تهیه آنها شامل اکسایش برمات‌ها به وسیله فلورین در محلول قلیایی است. علت مشکل بودن سنتز پیرومات‌ها چیست؟ قدرت اکسیدکنندگی پیرومات‌ها در چه حد است؟

مصرف شدن  $\text{NO}(\text{g})$  را بنویسید. آیا مقدار عددی k در این معادله با مقدار آن در معادله قسمت (الف) یکسان است؟  
۱۴ - ۴۵ واکنش



نسبت به  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  از مرتبه اول است. ثابت سرعت این واکنش در  $600\text{ K}$  برابر  $1.0 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$  و در  $650\text{ K}$  برابر  $1.6 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$  است. انرژی فعال‌سازی این واکنش چقدر است؟

۱۴ - ۴۱ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۴ - ۴۰ نیمه عمر تجزیه  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  را در (الف)  $600\text{ K}$ ؛ (ب)  $650\text{ K}$  محاسبه کنید.  
۱۴ - ۴۲ واکنش