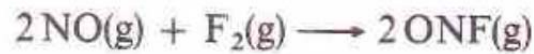


سرعت واکنشها، واکنشهای یک و چند مرحله ای، مکانیزم واکنشها

واکنشهای تک مرحله ای:

معادله شیمیایی یک واکنش، رابطه استوکیومتری بین مواد واکنش دهنده اولیه و فراورده‌های نهایی را به دست می‌دهد. اما اغلب مکانیزم یک واکنش شامل چندین مرحله است. فراورده یک مرحله خود ممکن است واکنش دهنده مرحله بعدی باشد. مثلاً، تشکیل نیتروزیل فلوئورید (ONF) را در نظر بگیرید:



این واکنش مکانیزم دو مرحله‌ای دارد:

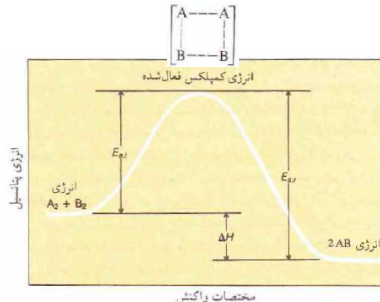
1.  $\text{NO}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ONF}(\text{g}) + \text{F}(\text{g})$
2.  $\text{NO}(\text{g}) + \text{F}(\text{g}) \longrightarrow \text{ONF}(\text{g})$

اتم‌های F، حد واسطه‌های واکنش‌اند، یعنی موادی که طی واکنش تولید می‌شوند و به مصرف می‌رسند

اما واکنشهای زیر در یک مرحله انجام می‌شوند:



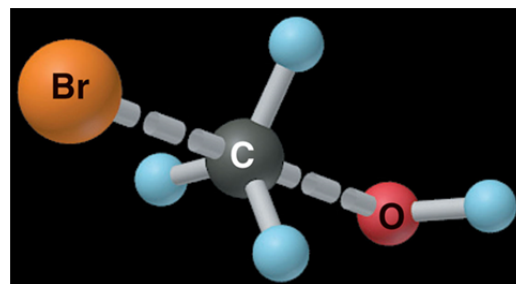
در واکنش اخیر یک حالت گذرا یا کمپلکس فعال تشکیل می‌شود که در آن یک پیوند در حال گسستن و یک پیوند جدید در حال تشکیل است.



تفاوت بین انرژی جذب شده،  $E_{a,f}$ ، و انرژی آزاد شده،  $E_{a,r}$  را تغییر آنتالپی،  $\Delta H$ ، واکنش نامند:

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

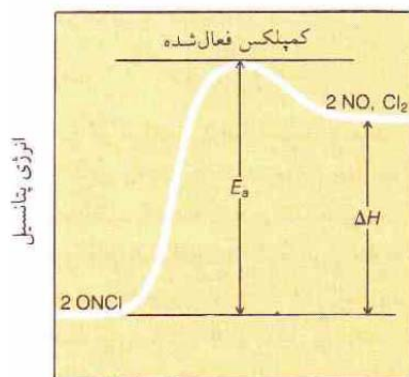
چون در این مثال،  $E_{a,r}$  بزرگتر از  $E_{a,f}$  است،  $\Delta H$  منفی و واکنش گرمازا است.



دلیل انجام واکنش برخورد بین مواد اولیه است. برخوردهایی که دارای انرژی کافی و در جهت مناسب باشند برخوردهای موثر هستند و منجر به تولید محصول می شوند. به اسلاید شماره 41 در این زمینه دقت کنید.

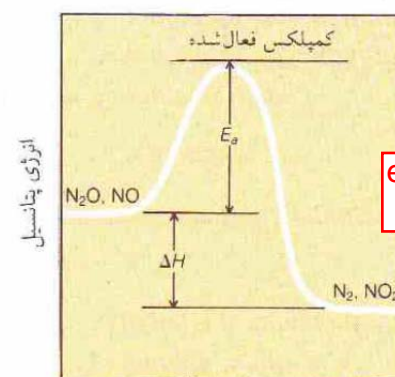
نمودار انرژی برای واکنشهای مرحله ای کرماگیر و گرماده در شکل زیر نشان داده شده است.

endothermic



مختصات واکنش

(ب)



مختصات واکنش

(الف)

exothermic

شکل ۱۴ - ۱۳ نمودار انرژی پتانسیل برای واکنشهای یک مرحله ای: (الف) یک واکنش گرمازا، و (ب) یک واکنش گرماگیر

مولکولاریته یک مرحله از یک واکنش به عدد مولکولهای شرکت کننده در آن مرحله اشاره دارد. به این ترتیب مرحله ای از یک مکانیسم را برحسب آنکه یک، دو، یا سه مولکول در آن مرحله شرکت داشته باشند، می توان یک مولکولی، دو مولکولی، یا سه مولکولی نامید.

به اسلاید زیر توجه کنید:

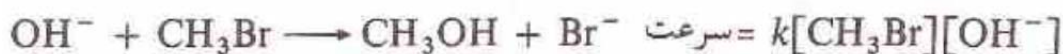
## REACTION MECHANISMS

**Table 16.6 Rate Laws for General Elementary Steps**

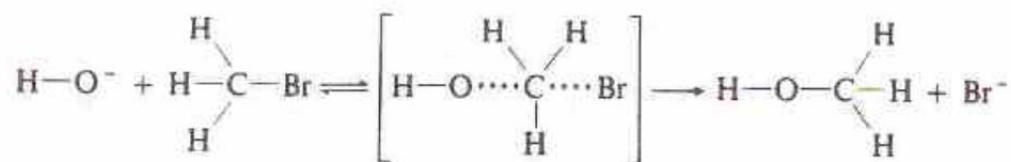
Elementary Step	Molecularity	Rate Law	
$A \longrightarrow \text{product}$	Unimolecular	Rate = $k[A]$	مرحله یک مولکولی
$2A \longrightarrow \text{product}$	Bimolecular	Rate = $k[A]^2$	مرحله دو مولکولی
$A + B \longrightarrow \text{product}$	Bimolecular	Rate = $k[A][B]$	مرحله دو مولکولی
$2A + B \longrightarrow \text{product}$	Termolecular	Rate = $k[A]^2[B]$	مرحله سه مولکولی

16-46

بر اساس معادله سرعت، نمی توان گفت که واکنش مورد نظر یک مرحله ای است یا چند مرحله ای. دو واکنش مشابه زیر را در نظر بگیرید. واکنش متیل برمید،  $\text{CH}_3\text{Br}$ ، و یون  $\text{OH}^-$  مرتبه دوم است:

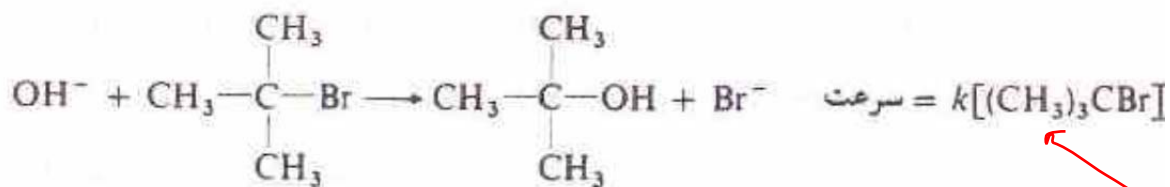


مکانیسمی یک مرحله ای با این معادله سرعت سازگار است. واکنش از طریق حالت گذاری انجام می شود که در آن، یون  $\text{OH}^-$ ، از سمت مقابل اتم  $\text{Br}$  به اتم  $\text{C}$  نزدیک می شود:

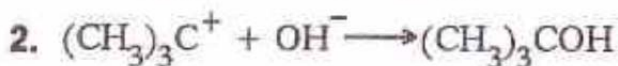
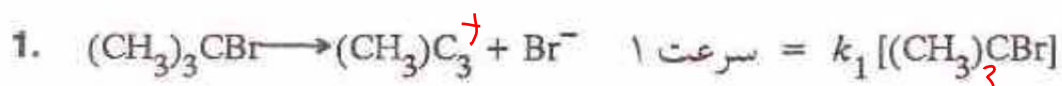




واکنش بین ترشری - بوتیل برمید،  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ، و یون  $\text{OH}^-$ ، از لحاظ شیمیایی با واکنش بالا مشابه است، اما مرتبه اول می باشد:



در این واکنش، راه نزدیک شدن  $\text{OH}^-$  به اتم C مرکزی به وسیله گروه های  $\text{CH}_3$  بسته شده است و مکانیسم متفاوتی با مکانیسم  $\text{OH}^-$  و  $\text{CH}_3\text{Br}$  دارد. این واکنش طی دو مرحله انجام می شود:



$$\text{سرعت ۲} = k_2[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{OH}^-]$$

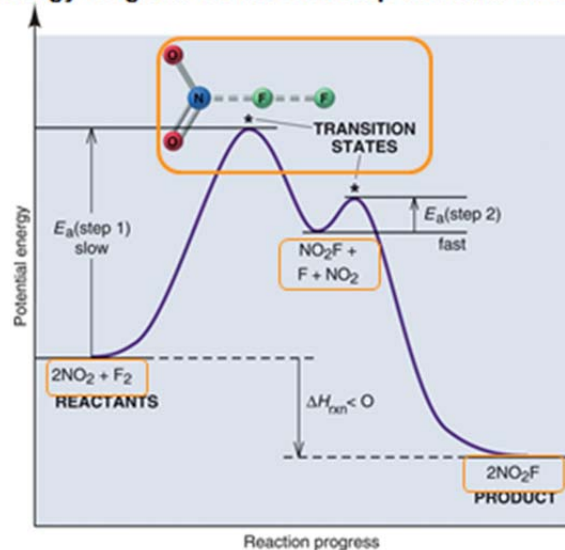
مرحله اول، مرحله ای یک مولکولی شامل یونش مولکول  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ، مرحله تعیین کننده سرعت است. (بنابراین معادله سرعت کلی، به معادله سرعت یک مولکولی مرحله ۱ مربوط می شود.)

چون این مرحله سرعت کلی را تعیین می کند مرحله تعیین کننده سرعت نام دارد و واکنش کلی نمی تواند از این مرحله سریعتر باشد.

نمودار انرژی برای یک واکنش دو مرحله ای در اسلاید زیر آمده است . توجه کنید که مرحله اول مرحله آهسته و تعیین کننده سرعت است و انرژی فعال سازی بیشتری دارد:

Figure 16.21

Reaction energy diagram for the two-step reaction of  $\text{NO}_2$  and  $\text{F}_2$ .



16-49

هر یک از مراحل یک مکانیسم چند مرحله ای دارای یک حالت گذار و یک انرژی فعال سازی است.

معادله سرعت یک واکنش باید به صورت تجربی تعیین شود.

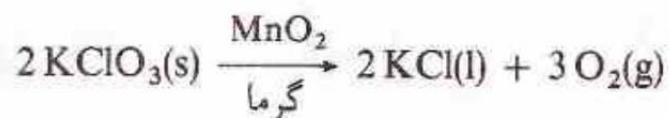
مولکولاریته یک واکنش یک مرحله ای، تعیین کننده مرتبه واکنش است. ضرایب معادله شیمیایی برای هر مرحله، به صورت نماهایی در معادله سرعت ظاهر می شوند، مثلاً،



اگر این واکنش یک مرحله ای باشد، مرتبه واکنش همان مولکولاریته واکنش (سه مولکولی) است یعنی واکنش کلی از مرتبه سوم می باشد.

## نقش کاتالیزور

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 ( $\text{KClO}_3$ )، می‌توان اکسیژن به دست آورد. با استفاده از مقدار کمی منگنز دیوکسید ( $\text{MnO}_2$ ) به عنوان کاتالیزور نیز می‌توان این واکنش را انجام داد. واکنش، در مجاورت  $\text{MnO}_2$  بسیار سریع است و تجزیه  $\text{KClO}_3$  با سرعت خوبی در دمای پایین انجام می‌شود:



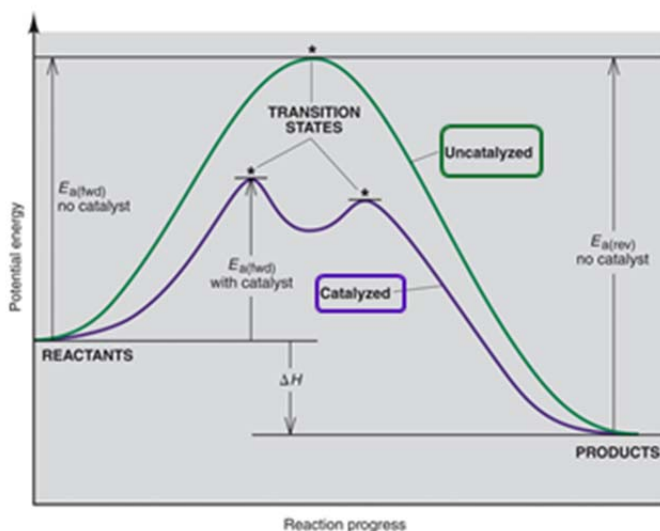
کاتالیزور ممکن است همگن باشد (یعنی با واکنش دهنده‌ها در یک فاز باشد) و یا ناهمگن باشد (مانند تجزیه گاز  $\text{N}_2\text{O}$  در سطح طلا، به خاطر می‌آورد این واکنش از چه مرتبه‌ای بود؟).

در کاتالیز ناهمگن، مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در فازهای مختلف قرار دارند. در این فرایندها، مولکول‌های واکنش دهنده بر سطح کاتالیزور جذب می‌شوند و واکنش در همان سطح انجام می‌شود.

نمودار انرژی واکنش برای واکنش در غیاب و در حضور کاتالیزور مقایسه شده است ( در حضور کاتالیزور واکنش از مسیر متفاوتی با انرژی فعال سازی کمتر پیش می رود):

Figure 16.22

Reaction energy diagram of a catalyzed and an uncatalyzed process.



16-51

توجه کنید که:

- ۱ - تغییر آنتالپی،  $\Delta H$ ، برای واکنش کاتالیز شده برابر با  $\Delta H$  برای واکنش کاتالیز نشده است.
- ۲ - برای واکنش های برگشت پذیر، اثر کاتالیزور بر مسیر رفت واکنش با اثر آن بر مسیر برگشت یکسان است. انرژی فعال سازی واکنش برگشت،  $E_{a,r}$  به همان میزان به وسیله کاتالیزور کاهش می یابد که انرژی فعال سازی مرحله رفت،  $E_{a,f}$ .

مراجع:

اسلایدها از کتاب سیلبرگ

تصاویر متنی و شکل های فارسی از کتاب مورتیمر، فصل 14