

# فصل دوم

## سینتیک واکنشهای همگن

## فهرست

۲-۱: مقدمه

۲-۲: واکنشهای منفرد و چندگانه

۲-۳: واکنشهای ابتدایی و غیرابتدایی

۲-۴: مولکولاریته و درجه واکنش

۲-۵: ثابت سرعت واکنش

۲-۶: بیان سرعت در واکنشهای غیرابتدایی

۲-۷: اثر دما بر سرعت واکنش

۲-۱: مقدمه

آزمایش های تجربی نشان داده اند که سرعت یک واکنش شیمیایی تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند طبیعت گونه های واکنش دهنده، غلظت گونه ها، دمای واکنش، فعالیت کاتالیزور، الگوی تماس واکنش دهنده ها، شدت نور و تابش در سیستم، میدان مغناطیسی و ... بستگی دارد. اما برای یک واکنش همگن، عوامل موثر، غلظت گونه های واکنش دهنده و دمای واکنش می باشد. پس برای واکنش  $aA \rightarrow rR$  می توان گفت:

$$-r_A = f(C_A, T) = f_1(C_A) \cdot f_2(C_A)$$

اما اگر فرض کنیم به نحوی واکنش را در یک دمای ثابت انجام داده ایم، تابعیت دما از بین می رود:

$$T = \text{cte} \rightarrow -r_A = K \cdot f(C_A)$$

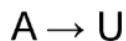
که به K ثابت سرعت واکنش گفته می شود.

## ۲-۲: واکنشهای منفرد و چندگانه

برای یک واکنش منفرد با یک معادله استوکیومتری، تنها یک معادله سرعت برای بیان پیشرفت واکنش کافی است. به عبارتی در یک واکنش منفرد، در هر شرایطی یک سری محصولات خاص تولید می شود:



در واکنشهای چندگانه مسیرهای مختلفی برای انجام واکنش وجود دارد. در این حالت به بیش از یک عبارت برای بیان پیشرفت واکنش نیاز داریم. واکنشهای چندگانه ممکن است به صورت سری، موازی یا پیچیده انجام گیرد.

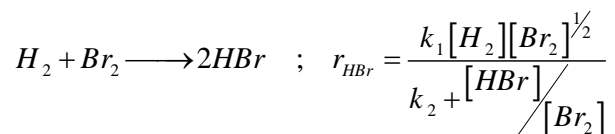


## ۳-۲: واکنشهای ابتدایی و غیر ابتدایی

در واکنش های ابتدایی، رابطه مستقیمی بین معادله استوکیومتری واکنش و معادله سرعت واکنش برقرار است.



در یک واکنش غیرابتدایی، هیچ ارتباطی میان معادله استوکیومتری و رابطه سرعت وجود ندارد. برای مثال:



نکته: اگر طرفین یک معادله استوکیومتری در عددی ضرب شود:

۱- در صورتیکه واکنش ابتدایی باشد، معادله سرعت تغییر می کند:



۲- در صورتیکه واکنش غیر ابتدایی باشد، معادله سرعت هیچ تغییری نمی کند:



## ۲-۴: مولکولاریته و درجه واکنش

مولکولاریته: صرفاً برای واکنشهای ابتدایی مورد استفاده قرار می گیرد و به تعداد مولکولهایی اطلاق می شود که در مرحله تعیین سرعت واکنش نقش دارند. به عنوان مثال برای واکنش زیر:



مولکولاریته برابر است با  $3 = 2 + 1$ .

درجه واکنش: واکنش کلی زیر (ابتدایی یا غیرابتدایی) را در نظر بگیرید:



در حالت کلی ضرایب نمایی  $\alpha$ ،  $\beta$  و ... درجه واکنش نسبت به A، B و ... نامیده می شوند. یعنی واکنش فوق

نسبت به A از درجه  $\alpha$  و نسبت به B از درجه  $\beta$  است. درجه کلی واکنش برابر با مجموع ضرایب نمایی  $n = \alpha + \beta + \dots$

می باشد. بنابراین برای واکنشهای ابتدایی مولکولاریته و درجه واکنش با یکدیگر برابر هستند.

**نکته:** درجه کلی یک واکنش الزاماً یک عدد صحیح نیست. این موضوع برای درجه واکنش نسبت به هر یک از اجزا نیز صادق است. به عنوان مثال برای واکنشی با معادله سرعت  $-r_A = KC_A^{1/2} C_B$  درجه واکنش نسبت به A برابر  $\frac{1}{2}$  و نسبت به B برابر ۱ و درجه کلی واکنش برابر  $\frac{3}{2} = \frac{1}{2} + 1$  است.

**نکته:** هرگاه واکنش نسبت به یکی از اجزا از درجه منفی باشد، برای آن واکنش درجه کلی تعریف نمی شود. به عنوان مثال برای واکنشی با معادله سرعت  $-r_A = K \frac{C_A}{C_B^{1/2}}$  که درجه واکنش نسبت به B منفی است، درجه کلی واکنش تعریف نمی شود.

## ۲-۵: ثابت سرعت واکنش، K

در بسیاری از موارد، برای بیان پیشرفت یک واکنش ابتدایی، از یک ثابت سرعت کلی نمی توان استفاده کرد و باید در هنگام نوشتن معادله سرعت برای جلوگیری از ابهام، جزء مورد نظر را که معادله سرعت بر اساس آن نوشته شده، مشخص کنیم. به عنوان مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



معادله سرعت بر اساس هر یک از اجزاء واکنش به صورت زیر خواهد بود:

$$-r_B = k_B C_B C_D^2 \quad -r_D = k_D C_B C_D^2 \quad r_T = k_T C_B C_D^2$$

که طبق ضرایب استوکیومتری:

$$k_B = \frac{1}{2} k_D = \frac{1}{3} k_T$$

و در نتیجه:

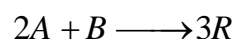
$$-r_B = -\frac{1}{2} r_D = \frac{1}{3} r_T$$

بنابراین به نکته گفته شده در فصل قبل می‌رسیم که برای واکنش کلی  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ :

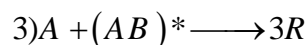
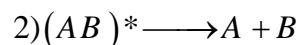
$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$$

## ۲-۶: بیان سرعت در واکنشهای غیرابتدایی

برای به دست آوردن معادله سرعت (تئوری) یک واکنش غیرابتدایی، آن واکنش را به صورت مجموعه ای از چند واکنش ابتدایی (یک مکانیسم) در نظر می‌گیریم. به عنوان مثال، واکنش غیر ابتدایی زیر را در نظر بگیرید:



فرض می‌کنیم واکنش بالا مجموع سه واکنش ابتدایی زیر باشد:



علامت \* نشان دهنده جسم واسطه است که قابل مشاهده نیست. زیرا مقدار آن بسیار ناچیز است و ما قادر به اندازه گیری غلظت آن نیستیم. مواد واسطه ممکن است به صورت رادیکال آزاد، یون یا مولکول باشد.

پس از فرض مکانیسم فوق به کمک دو قانون خاص معادله سرعت را بدست آورده و در انتها صحت معادله را به کمک داده های تجربی بررسی می‌کنیم. قوانین عبارتند از:

قانون اول: سرعت مصرف (یا تولید) یک واکنش دهنده یا محصول در واکنش اصلی برابر است با مجموع سرعت های مصرف (یا تولید) آن جزء در واکنش های مکانیسم:

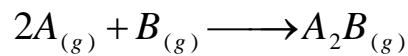
$$r_A = \sum_{i=1}^n (r_A)_i$$

(1: تعداد واکنش های مکانیسم)

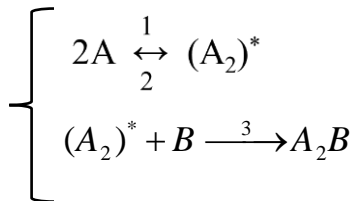
قانون دوم: تغییرات غلظت ماده واسطه (X) در طول زمان صفر است. به عبارت دیگر، سرعت تولید یا مصرف ماده واسطه صفر می باشد.

$$\frac{d[X]}{dt} \cong 0 \Rightarrow r_X = 0$$

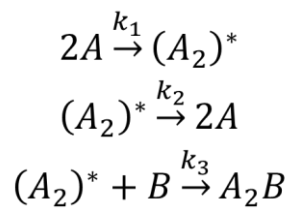
مثال: واکنش گازی غیرابتدایی زیر را در نظر بگیرید:



مکانیسم زیر برای این واکنش ارائه شده است. برای این مکانیسم فرضی، معادله سرعت مصرف A ( $-r_A$ ) را به دست آورید.



حل: سه واکنش مکانیسم فوق:



نوشتن قانون اول: معادله سرعت مصرف A با توجه به مکانیسم فوق:

در واکنش ۳، A نداریم

$$-r_A = \sum_{i=1}^3 (-r_A)_i = (-r_A)_1 + (-r_A)_2 + \cancel{(-r_A)_3}$$

$$-r_A = (-r_A)_1 + (-r_A)_2 = K_1 C_A^2 - K_2 C_{(A_2)^*}$$

دلیل منفی در رابطه ۲ این است که ماده A در معادله دوم تولید می شود، در حالیکه ما در حال نوشتن معادله سرعت مصرف A هستیم.

در رابطه فوق  $C_{(A_2)^*}$  غلظت جسم واسطه است که پیش از این گفتیم قابل اندازه گیری نیست. به عبارتی نباید در معادله سرعت نهایی غلظت مواد واسطه نوشته شود. بنابراین به سراغ قانون دوم می رویم و با استفاده از آن غلظت جسم واسطه را بدست آورده و در معادله فوق جایگزین می کنیم.

نوشتن قانون دوم:

$$r_{(A_2)^*} = (r_{(A_2)^*})_1 + (r_{(A_2)^*})_2 + (r_{(A_2)^*})_3 = 0$$

$$\Rightarrow k_1 C_A^2 - k_2 C_{(A_2)^*} - k_3 C_{(A_2)^*} C_B = 0 \quad \Rightarrow C_{(A_2)^*} = \frac{k_1 C_A^2}{k_2 + k_3 C_B}$$

با جایگذاری معادله  $C_{(A_2)^*}$  در معادله  $-r_A$  و گرفتن مخرج مشترک و ساده سازی داریم:

$$\Rightarrow (-r_A) = k_1 C_A^2 - k_2 \left( \frac{k_1 C_A^2}{k_2 + k_3 C_B} \right) = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B}{k_2 + k_3 C_B}$$

• در ابتدای واکنش ( $C_A$  و  $C_B$  زیاد):

$$k_3 C_B \gg k_2 \Rightarrow (-r_A) = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B}{\cancel{k_2} + k_3 C_B} = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B}{k_3 C_B} = k_1 C_A^2$$

بنابراین می توان گفت در ابتدای واکنش سرعت واکنش از درجه ۲ است.

• در انتهای واکنش ( $C_A$  و  $C_B$  کم):

$$k_3 C_B \ll k_2 \Rightarrow (-r_A) = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B}{k_2 + \cancel{k_3 C_B}} = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B}{k_2} = k' C_A^2 C_B$$

بنابراین می توان گفت در انتهای واکنش سرعت واکنش از درجه ۳ است.

## ۷-۲: اثر دما بر سرعت واکنش

قبلاً دیدیم جمله وابسته به دما در معادله سرعت،  $k$  یا ثابت سرعت می باشد.

$$-r_A = f(C_A, T) = f_1(T) f_2(C_A)$$

$$\text{When } T = \text{cte}; \quad -r_A = k f(C_A)$$

برای تعیین این نوع وابستگی تئوری هایی ارائه شده است که پرکاربردترین آن ها، "تئوری آرنیوس" می باشد.

$$\boxed{k = k_0 e^{-E/RT}} \Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

$k_0$ : مقدار ثابت در کلیه دماها

$E$ : انرژی فعالسازی (J/mole)

$R$ : ثابت جهانی گاز ها (8.314 J/mole.K)

$T$ : دمای مطلق (K)

این تئوری تطابق خوبی با داده های تجربی اکثر واکنش ها دارد.

مطابق با تئوری آرنیوس، در صورتیکه غلظت ها ثابت باشد، در دو دمای مختلف و با شرط ثابت بودن  $E$  داریم:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

از آن جا که سرعت با زمان ( $t$ ) رابطه عکس دارد، می توان گفت:

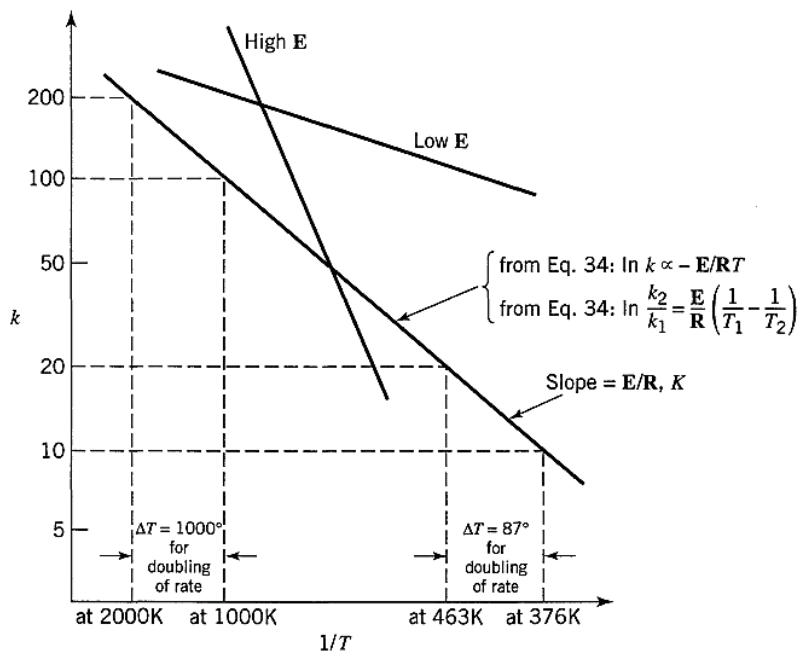
$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

با توجه به رابطه زیر:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

می توان گفت رابطه  $\ln k$  بر حسب  $1/T$  یک رابطه خطی است که عرض از مبدأ آن  $\ln k_0$  و شیب آن  $-E/R$  است

(مطابق شکل زیر).



دو نتیجه بسیار مهم از نمودار فوق قابل دریافت است:

۱- واکنشهایی که E بالاتری دارند (شیب بیشتری)، حساسیت بیشتری نسبت به دما دارند.

۲- در مورد تمامی واکنشها حساسیت به دما در دماهای پایین تر بیشتر از دماهای بالاست.

توجه شود که نظریه های دیگری هم مانند تئوری برخورد و تئوری حالت گذرا ارائه شده اند:

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

- تئوری آرنیوس؛  $m=0$
- تئوری برخورد؛  $m=0.5$
- تئوری حالت گذرا؛  $m=1$

مثال: در دمای K ۵۰۰، سرعت یک واکنش شیمیایی ۱۰۰۰ برابر سرعت آن در K ۴۰۰ است. اگر همین واکنش را در دمای K ۶۰۰ انجام دهیم، سرعت واکنش نسبت به K ۵۰۰ چند برابر خواهد بود؟

حل:

(1) 400 K ; (2) 500 K ; (3) 600 K

برای حالت ۱ و ۲:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \ln (10^3) = \left( \frac{E}{R} \right) \left( \frac{1}{400} - \frac{1}{500} \right) \Rightarrow \left( \frac{E}{R} \right) = 13815.51$$

برای حالت ۲ و ۳:

$$\Rightarrow \ln \frac{r_3}{r_2} = \left( \frac{E}{R} \right) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right) = (13815.51) \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{600} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{r_3}{r_2} = 4.60517 \Rightarrow \frac{r_3}{r_2} = 100$$