



مدرسان شریف

فصل اول


«مفاهیم پایه و سینتیک واکنش‌های همگن»

مقدمه

گاهی فرآیندهای شیمیایی صنعتی برای تولید اقتصادی محصول موردنظر، از یک یا چند ماده‌ی اولیه به صورت مراحل متوالی طراحی می‌شوند. مواد اولیه‌ی خام پس از عبور از چند واحد فرآورش فیزیکی (با هدف آماده‌سازی برای انجام واکنش‌های شیمیایی) به درون راکتور، فرستاده می‌شوند. سپس، محصولات واکنش نیز به منظور تبدیل به محصول دلخواه و کاربردی، مجدداً به مراحل فرآورش فیزیکی (جداسازی، خالص‌سازی و...) فرستاده می‌شوند. طراحی راکتورهای شیمیایی نیاز به کسب دانش و تجربه در بسیاری از زمینه‌ها مانند ترمودینامیک، سینتیک شیمیایی، پدیده‌های انتقال و مکانیک سیالات دارد. ارتباط میان محصولات با مواد اولیه ورودی به راکتور به ازای الگوهای تماس و اختلاط گوناگون و همچنین سینتیک‌های مختلف هدف اصلی طراحی می‌باشد. به طور کلی در یک واحد شیمیایی دو نوع عملیات بر روی مواد خام انجام می‌شود:

۱) **عملیات فیزیکی:** مجموعه کارهایی است که صرفاً جهت آماده‌سازی مواد خام انجام می‌شود و خواص مواد تغییر نمی‌کند. فرآیند جداسازی مهمترین عملیات فیزیکی به شمار می‌رود.

۲) **عملیات شیمیایی:** طی اینگونه عملیات، ماهیت و خواص فیزیکی و شیمیایی مواد تغییر می‌یابد.

نکته ۱: مواد شیمیایی با سه روش تجزیه، ترکیب و ایزومری هویت شیمیایی جدیدی پیدا می‌کنند. 

طبقه بندی واکنش‌های شیمیایی

یکی از روش‌های طبقه بندی واکنش‌های شیمیایی، دسته بندی براساس نوع و تعداد فازهای مختلف است. بر این اساس واکنش‌ها به دو دسته‌ی متجانس یا همگن و نامتجانس یا ناهمگن تقسیم بندی می‌شوند.

۱- **واکنش‌های همگن:** این نوع واکنش‌ها تنها در یک فاز انجام می‌شوند و تمامی واکنش دهندگان، محصولات و حتی کاتالیزور در یک فاز حضور دارند و هیچ‌گونه تغییر فازی در طول فعل و انفعال انجام نمی‌شود. لازمه‌ی وجود سیستم تک فازی، یکسان سازی دما، فشار و غلظت در تمامی سیستم است.

۲- **واکنش‌های ناهمگن:** واکنش‌هایی هستند که برای انجام آن‌ها وجود حداقل دو فاز ضروری است. در اینگونه واکنش‌ها، انجام واکنش در یک یا دو فاز و حتی فصل مشترک دو فاز امکان‌پذیر است. همچنین حداقل یکی از ۳ گروه مواد اولیه کاتالیزور و محصولات در فاز متفاوت قرار دارد.

نمونه‌های واقعی برای هر دسته از واکنش‌های ذکر شده در جدول زیر ارائه شده است:

کاتالیزوری	غیر کاتالیزوری	
اکثر واکنش‌ها در فاز مایع	اکثر واکنش‌ها در فاز گازی	همگن
واکنش‌هایی که در سیستم‌های کلوئیدی انجام می‌شود. واکنش‌های آنزیمی و میکروبیولوژی	واکنش‌های سریع مانند: احتراق در شعله	
سنتر آمونیاک، اکسیداسیون برای تولید اسید نیتریک، اکسیداسیون SO_2 به SO_3 ، شکست برش‌های نفتی.	احتراق زغال سنگ، تسویه سنگ‌های معدنی، اثر اسید بر جامدات، جذب همراه با واکنش در سیستم گاز - مایع، احیاء سنگ آهن	ناهمگن



برای نزدیک کردن واکنش‌های ناهمگن به همگن، استفاده از روش‌های زیر سودمند است:

۱- بهره‌گیری از حلال‌های صنعتی ۲- استفاده از همزن ۳- افزودن مواد تعلیق‌کننده ۴- خرد کردن فاز جامد در فاز مایع

کج مثال ۱: برای نزدیک کردن یک سیستم واکنش ناهمگن به شبه همگن، کدام روش مناسب است؟

- (۱) اضافه کردن بخار آب
(۲) گرم کردن مخلوط واکنش
(۳) استفاده از یک همزن و یا یک حلال شیمیایی
(۴) سرد کردن مخلوط واکنش

پاسخ: گزینه «۳» بهره‌گیری از حلال‌های صنعتی و همزن، یک سیستم واکنش همگن را به سیستم شبه همگن نزدیک می‌کند.

کج مثال ۲: کدام یک از روش‌های زیر، حالت میانی در طبقه‌بندی واکنش‌های شیمیایی است؟

- (۱) احتراق زغال سنگ
(۲) اکثر واکنش‌های فاز مایع
(۳) سنتز آمونیاک
(۴) واکنش‌های آنزیمی

پاسخ: گزینه «۴» محلول‌های محتوی آنزیم، سیستم‌هایی میان حالت همگن و ناهمگن ایجاد می‌کنند.

کج مثال ۳: مثالی از یک کاتالیزور متجانس در واکنش‌های شیمیایی فاز مایع، کدام است؟

- (۱) بخار آب
(۲) یک اسید یا یک قلیا
(۳) یک حلال خنثی
(۴) هیدروکربن پارافینی

پاسخ: گزینه «۲» اسید یا قلیا مثالی از کاتالیزور متجانس در واکنش‌های شیمیایی فاز مایع است.

روش دیگر طبقه‌بندی واکنش‌های شیمیایی، دسته‌بندی براساس برگشت‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها می‌باشد.

واکنش‌های برگشت‌ناپذیر: این واکنش‌ها تا تبدیل شدن کامل مواد اولیه به محصولات ادامه پیدا می‌کنند.

واکنش‌های برگشت‌پذیر: این واکنش‌ها تا رسیدن به زمان متعادل پیش می‌روند.

سرعت واکنش

سرعت واکنش یکی دیگر از پارامترهای مرتبط با واکنش‌های شیمیایی است که به بیان تندی انجام یک واکنش شیمیایی می‌پردازد. به عبارت دیگر، تندی و کندی تولید فرآورده‌ها یا مصرف شدن مواد اولیه را می‌رساند.

واکنش تک‌فازی (همگن) $aA + bB \rightarrow rR + sS$ را در نظر بگیرید. مناسب‌ترین روش برای بیان سرعت واکنش ترکیب شونده‌ی A به قرار زیر است:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{مقداری از ماده A که در اثر واکنش تبدیل می‌شود.}}{\text{(حجم) (زمان)}} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

با توجه به رابطه‌ی سرعت، اگر جزئی در واکنش تولید شود، سرعت (r_i) مثبت بوده و اگر جزئی در واکنش مصرف شود، (r_i) مقداری منفی خواهد بود و

باید به شکل $-r_i$ بیان شده تا حاصل مقداری مثبت باشد. در واکنش‌های همگن، متغیرهایی از جمله دما، فشار و ترکیب، بر سرعت واکنش تأثیر می‌گذارند.

ولی در واکنش‌های ناهمگن علاوه بر عوامل فوق، سرعت انتقال جرم، حرارت و... نیز از عوامل مؤثر بر سرعت واکنش می‌باشند.

در واکنش‌های همگن تقریباً همیشه حجم سیال درون راکتور با حجم راکتور برابر است. با فرض حجم ثابت، سرعت واکنش را می‌توان بر اساس تغییرات

$$r_i = \pm \frac{d\left(\frac{N_i}{V}\right)}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt}$$

غلظت نیز بیان کرد:

$$\begin{cases} \text{مصرف جزء } i & \text{اگر } r_i < 0 \Rightarrow -r_i > 0 \\ \text{تولید جزء } i & \text{اگر } r_i > 0 \end{cases}$$

در حالات زیر می‌توان حجم را ثابت فرض کرد:

۱- انجام واکنش در فاز مایع ۲- انجام واکنش‌های فاز گازی در یک راکتور صلب ۳- انجام واکنش‌های فاز گازی بدون تغییرات مول ($\Delta n = 0$)

می‌توان سرعت واکنش‌های ناهمگن را برحسب کمیت‌های مختلفی که همگی به هم ارتباط داشته و از نوع کمیت‌های شدتی هستند، بیان نمود:

$$r_i' = \frac{1}{w} \frac{dN_i}{dt} \quad (1) \text{ بر مبنای واحد جرم در سیستم‌های سیال - جامد:}$$

$$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} \quad (2) \text{ بر مبنای سطح مشترک در سیستم‌های دارای دو سیال یا بر مبنای واحد سطح در سیستم‌های گاز - جامد:}$$

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} \quad (3) \text{ بر مبنای واحد حجم جامد در سیستم‌های گاز - جامد:}$$

$$r_i'''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} \quad (4) \text{ بر مبنای واحد حجم راکتور، اگر با آنچه که بر مبنای واحد حجم سیال بیان شد، متفاوت باشد:}$$

$$r_i v = r_i' w = r_i'' s = r_i''' v_s = r_i'''' v_r \quad \text{می‌توان میان شکل‌های مختلف سرعت واکنش رابطه‌ی مقابل را برقرار نمود:}$$

مثال ۴: در واکنش $3A + 2B \rightarrow 4T$ کدام یک از روابط زیر برقرار است؟

$$\begin{aligned} 3(-r_A) = 2(r_B) = 4(-r_T) \quad (4) & \quad \frac{r_A}{3} = \frac{r_B}{2} = \frac{r_T}{4} \quad (3) & \quad \frac{-r_A}{3} = \frac{-r_B}{2} = \frac{r_T}{4} \quad (2) & \quad \frac{-r_A}{3} = \frac{r_B}{2} = \frac{-r_T}{4} \quad (1) \end{aligned}$$

پاسخ: گزینه «۲» در واکنش تک‌فازی $aA + bB \rightarrow rR + sS$ میان سرعت‌های واکنش، روابط روبرو برقرار است: $-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$

$$\frac{-r_A}{3} = \frac{-r_B}{2} = \frac{r_T}{4} \quad a=3, b=2, t=4 \quad \text{با توجه به توضیحات فوق برای واکنش مطرح شده داریم:}$$

همان‌طور که گفته شد، در واکنش‌های همگن، سرعت واکنش به دما، فشار و غلظت بستگی دارد. به دلیل همگن بودن و همچنین مشخص بودن دو فاکتور از سه فاکتور فوق، سومی هم مشخص شده و در نتیجه می‌توان معادله‌ی سرعت را فقط بر اساس غلظت و دما نوشت.

بطور کلی سرعت یک واکنش شیمیایی تحت تأثیر ترکیب (غلظت) و انرژی (دما) (انرژی فعال‌سازی) $(-E)$ مواد شرکت کننده در واکنش قرار دارد، از

$$-r_A = f[\text{جملات تابع غلظت، جملات تابع دما}] = K C_A^a = k_o \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \cdot C_A^a \quad \text{این رو داریم:}$$

$$a = \text{درجه واکنش}, \quad k = \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)^{1-a} \cdot \text{S}^{-1}, \quad \left(\frac{-E}{RT}\right) = \text{جمله تابع دما}, \quad k_o = \text{frequency factor}$$

توضیح:

مثال ۵: در واکنش $2N_2O_5 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow N_2O_5$ چه رابطه‌ای میان سرعت مصرف و تشکیل اجزای حاضر در واکنش وجود دارد؟

$$\begin{aligned} 2r_A = r_B = r_C \quad (4) & \quad -2r_A = -r_B = r_C \quad (3) & \quad \frac{-r_A}{2} = -r_B = r_C \quad (2) & \quad \frac{r_A}{2} = 2r_B = -r_C \quad (1) \end{aligned}$$

پاسخ: گزینه «۱» برای واکنش تک‌فازی مطرح شده $[a \underbrace{N_2O_5}_A + b \underbrace{O_2}_B \rightarrow c \underbrace{N_2O_5}_C]$ ، رابطه‌ی زیر میان اجزاء حاضر در واکنش برقرار است:

$$-\frac{r_A}{2} = -2r_B = r_C$$

مثال ۶: انرژی فعالیت یک واکنش چه نوع کمیتی است؟

(۱) منفی و تابع دمای واکنش (۲) منفی و ثابت (۳) مثبت و ثابت (۴) مثبت و تابع دمای واکنش

پاسخ: گزینه «۳» E (انرژی فعال‌سازی واکنش) کمیتی مثبت و ثابت است.

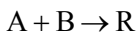
نکته ۲: در واکنش تک‌فازی $aA + bB \rightarrow rR + sS$ ، میان سرعت‌های واکنش بر مبنای هر کدام از اجزاء، رابطه‌ی زیر برقرار است:

$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s}$$

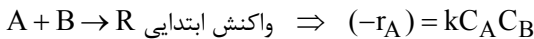


جمله‌ی تابع غلظت در معادله‌ی سرعت

واکنش منفرد: هرگاه فقط یک رابطه‌ی استوکیومتری و یک معادله‌ی سرعت برای بیان پیشرفت واکنش کافی باشد، واکنش را منفرد می‌نامند:



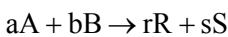
الف) واکنش ابتدایی: واکنشی است که در یک مرحله صورت گرفته و برای آن، سرعت واکنش مطابق با رابطه‌ی استوکیومتری واکنش می‌باشد.



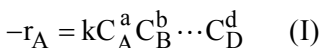
مولکولاریته: مولکولاریته یک واکنش ابتدایی عبارت است از: تعداد مولکول‌هایی که در آن واکنش، شرکت می‌کنند و معمولاً مقدار آن یک، دو و به ندرت سه می‌باشد.

نکته ۳: مولکولاریته صرفاً برای واکنش‌های ابتدایی استفاده می‌شود.

مکانیسم یک واکنش، مولکولاریته را تعیین کرده و همواره عددی صحیح است.



معمولاً، سرعت پیشرفت یک واکنش به شکل مقابل:



را می‌توان توسط رابطه‌ی به شکل عمومی روبرو بیان کرد:

توجه شود که در رابطه‌ی فوق d, \dots, b, a لزوماً برابر با ضرایب مواد D, \dots, B, A در رابطه‌ی استوکیومتری نیستند، a, \dots, b و سایر توان‌های غلظت

معادله‌ی (I) را درجه‌ی واکنش می‌نامیم، بنابراین واکنش (I) از درجه‌ی:

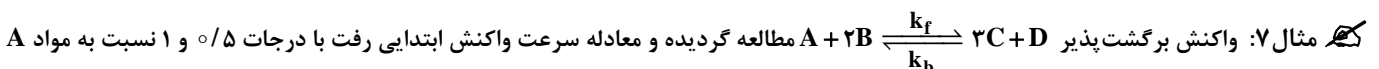
a نسبت به واکنش دهنده‌ی A ، b نسبت به واکنش دهنده‌ی B و n به صورت کلی می‌باشد.

در صورتی که درجه واکنش نسبت به یک سازنده منفی باشد، درجه کلی تعریف نمی‌شود.

درجه‌ی کلی یک واکنش لزوماً عددی صحیح نیست، و این موضوع در خصوص درجه‌ی یک واکنش نسبت به هر یک از اجزاء نیز صادق است. درجه یک

واکنش نسبت به هر واکنش دهنده از طریق انجام آزمایش‌های شیمیایی به دست می‌آید و می‌تواند عددی غیرصحیح باشد. در واکنش‌های تک مرحله‌ای و

ابتدایی، این درجه با ضریب استوکیومتری آن ماده در واکنش برابر است. ولی، عکس این قضیه برقرار نمی‌باشد.



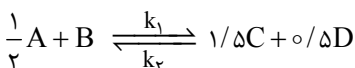
و B به ترتیب حاصل شده است. درجات واکنش برگشت، به ترتیب نسبت به C و D چیست؟

(۴) ۱/۵ و ۱/۵

(۳) ۱/۵ و ۵/۱

(۲) ۵/۱ و ۵/۱

(۱) ۵/۱ و ۵/۱



پاسخ: گزینه «۳» واکنش مطرح شده را می‌توان این‌گونه نیز مطرح نمود:

بدیهی است که واکنش برگشت نسبت به C ، از درجه‌ی ۱/۵ و نسبت به D ، از درجه‌ی ۵/۱ است.

ب) واکنش غیر ابتدایی: واکنشی است که هیچ‌گونه تطابقی میان رابطه‌ی استوکیومتری و معادله‌ی سرعت آن وجود ندارد و از نظر مکانیسم، چند مرحله‌ای است.

برخی مواقع می‌توان یک واکنش غیر ابتدایی را واکنشی کلی در نظر گرفت که طی چند مرحله ابتدایی انجام می‌شود. به عنوان مثال، واکنش غیر ابتدایی زیر را می‌توان بدین شکل فرض کرد:



نکته ۴: ابتدایی و غیر ابتدایی بودن واکنش به مکانیسم انجام واکنش برمی‌گردد، در صورتی که منفرد و چندگانه بودن واکنش به سینتیک و معادله

سرعت مربوط می‌شود.

در معادلات فوق عناصر ستاره‌دار، مواد واسطه‌اند. اگر واکنش دارای بیش از یک مکانیسم باشد، یا بیش از یک مکانیسم بتواند نتایج تجربی را توجیه کند، یافتن مکانیسم صحیح واکنش مشکل خواهد بود. به همین دلیل، از دو فرضیه برای آسان نمودن معادلات استفاده می‌شود:

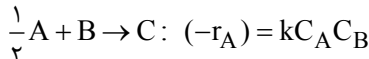
۱- در صورتی که یک سازنده در بیش از یک مرحله دخالت کند، سرعت کلی آن برابر مجموع سرعت‌های تغییر آن سازنده در تمام واکنش‌های ابتدایی می‌باشد.

۲- به دلیل آن که غلظت مواد واسطه بسیار کم است، تغییرات آن‌ها در زمان‌های کوتاه، زیاد نبوده و در نتیجه با خطای کم، می‌توان سرعت تغییرات آن‌ها را برابر صفر در نظر گرفت (این فرضیه به فرضیه حالت شبه پایدار معروف است).

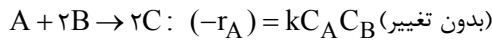
هرگاه طرفین یک معادله‌ی شیمیایی در عددی ضرب یا تقسیم شود:

(الف) اگر واکنش ابتدایی باشد، معادله‌ی سرعت تغییر می‌کند. (ب) اگر واکنش غیر ابتدایی باشد، معادله‌ی سرعت بدون تغییر می‌ماند.

برای مثال واکنش غیر ابتدایی مقابل را در نظر می‌گیریم:



$\Downarrow \times 2$



دلیل: در حالت کلی معادله‌ی سرعت یک واکنش غیرابتدایی، از رابطه‌ی استوکیومتری خود تبعیت نمی‌کند.

مثال ۸: سرعت انجام واکنش بنیادین (elementary) با استوکیومتری مقابل، بر اساس جزء B کدام است؟ $2A \xrightarrow{k_1} B$ $2B \xrightarrow{k_2} C$

$$r_B = 2k_1 C_A^2 - k_2 C_B^2 \quad (۴) \quad r_B = k_1 C_A^2 - \frac{1}{2} k_2 C_B^2 \quad (۳) \quad r_B = \frac{1}{2} k_1 C_A^2 - k_2 C_B^2 \quad (۲) \quad r_B = k_1 C_A^2 - k_2 C_B^2 \quad (۱)$$

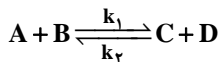
پاسخ: گزینه «۲» برای واکنش به فرم $2A \xrightarrow{k_1} B$ داریم:

$$-r_A = k_1 C_A^2 \Rightarrow +r_B = -\frac{1}{2} r_A = \frac{1}{2} k_1 C_A^2$$

و برای واکنش به فرم $2B \xrightarrow{k_2} C$ داریم:

$$-r_B = k_2 C_B^2 \Rightarrow r_B = \frac{1}{2} k_1 C_A^2 - k_2 C_B^2$$

مثال ۹: سرعت واکنش شیمیایی که دارای استوکیومتری مقابل است:



$$-r_A = k_B C_A^{\frac{1}{2}} C_B^{\frac{1}{2}} C_C^{\frac{0}{6}}$$

به صورت روبرو می‌باشد:

کدام یک از گزینه‌های زیر در مورد این واکنش صحیح است؟

(۱) واکنش فوق، ابتدایی و برگشتی است.

(۲) واکنش فوق، ابتدایی، ایزوترمال و دارای حجم ثابت محتوای واکنش است.

(۳) واکنش فوق، غیر ابتدایی و برگشتی می‌باشد و افزایش غلظت D هیچ گونه اثری بر روی سرعت واکنش ندارد.

(۴) واکنش فوق، غیر ابتدایی، ایزوترمال و دارای حجم ثابت محتوای واکنش و برگشتی است.

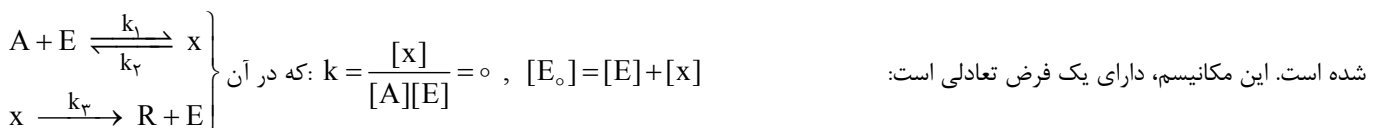
پاسخ: گزینه «۳» هیچ گونه تطابقی میان رابطه‌ی استوکیومتری و معادله‌ی سرعت این واکنش وجود ندارد، همچنین ترم مرتبط با غلظت D در

رابطه‌ی سرعت تعریف نشده است. قابل ذکر است رابطه‌ی سرعت واکنش‌های چند مرحله‌ای مانند معادلات سرعت واکنش‌های ابتدایی، ساده و شفاف نبوده و پیچیدگی‌های خاص خود را دارد. لذا، برای تعیین رابطه‌ی سرعت این واکنش‌ها در هر مرحله، واکنش را یک واکنش ابتدایی فرض کرده و با بهره‌گیری از تقریب حالت پایا، به تعیین معادله‌ی سرعت می‌پردازیم.

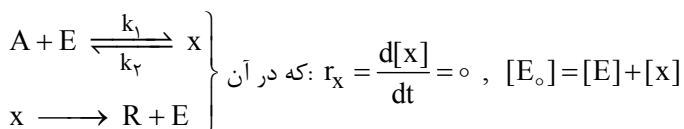
تقریب حالت پایا: در تقریب حالت پایا، تغییرات غلظت ذرات ناپایدار را صفر در نظر گرفته که در این صورت، می‌توان غلظت ذرات ناپایدار را از معادلات حاصله حذف نمود.

مکانیسم واکنش‌هایی که آن‌ها مثل کاتالیزور عمل می‌کند (توضیحات ذکر شده):

Michaelis و Menten در سال (۱۹۱۳) مکانیسم زیر را برای توجیه سینتیک واکنش‌هایی به کار بردند که آن‌ها، به عنوان کاتالیزور استفاده



در عبارات فوق $[E_0]$ غلظت کل آنزیم و $[E]$ ، غلظت آنزیم‌های آزاد موجود در مخلوط واکنش است، همچنین در سال (۱۹۲۵) دو دانشمند با نام‌های G.E. Briggs و J.B.S. Haldane، مکانیسم جدیدی را با در نظر گرفتن تقریب حالت پایا به جای فرض تعادلی برای این گونه واکنش‌ها، پیشنهاد کردند:





مثال ۱۰: معادله‌ی سرعت کلی $-r_A$ بر حسب $[A]$, $[E_0]$ و k_1, k_2, k_3 بر مبنای مکانیسم **Briggs** و **Haldane**، چگونه خواهد بود؟

$$r_R = \frac{k_1[A][E_0]}{k_2[A] + k_1 + k_3} \quad (۴) \quad r_R = \frac{k_2[A][E_0]}{k_1[A] + k_1 + k_3} \quad (۳) \quad r_R = \frac{k_2 k_3 [A][E_0]}{k_1[A] + k_2 + k_3} \quad (۲) \quad r_R = \frac{k_1 k_3 [A][E_0]}{k_1[A] + k_2 + k_3} \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۱»

$$r_x = k_1[A][E] - k_2[x] - k_3[x], \quad [E] = [E_0] - [x]$$

$$\Rightarrow r_x = k_1[A][E_0] - k_1[A][x] - k_2[x] - k_3[x] \quad \text{و} \quad r_x = 0 \Rightarrow [x] = \frac{k_1[A][E_0]}{k_1[A] + k_2 + k_3}$$

$$\Rightarrow r_R = k_3[x] = \frac{k_1 k_3 [A][E_0]}{k_1[A] + k_2 + k_3}$$

مثال ۱۱: معادله‌ی سرعت کلی $(-r_A)$ بر حسب $[A]$ و $[E_0]$ ، k_1 و k_2 بر حسب مکانیسم **Michaelis** و **Menten** به چه صورت می‌باشد؟

$$r_R = \frac{k_2[A][E_0]}{k_1 + k_2[E_0]} \quad (۴) \quad r_R = \frac{k_2 k_1 [A][E_0]}{k_1 + k_2[A]} \quad (۳) \quad r_R = \frac{k_2 k_1 [A][E_0]}{k_2 + k_1[A]} \quad (۲) \quad r_R = \frac{k_2^2 [A][E_0]}{k_2 + k_1[A]} \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۲»

$$k = \frac{[x]}{[A][E]} = \frac{[x]}{[A]([E_0] - [x])} \Rightarrow [x] = k[A][E_0] - k[A][x] \Rightarrow (1 + k[A])[x] = k[A][E_0] \Rightarrow [x] = \frac{k[A][E_0]}{1 + k[A]}$$

$$r_R = k_2[x] = \frac{k k_2 [A][E_0]}{1 + k[A]}, \quad k = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow r_R = k_2[x] = \frac{k_1 k_2 [A][E_0]}{k_2 + k_1[A]}$$

مثال ۱۲: واکنش پیچیده $A + B \rightarrow C$ با مکانیسم $\begin{cases} A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^* \\ A^* + B \rightarrow C \end{cases}$ انجام می‌شود. رابطه‌ی سرعت A کدام است؟

$$-r_A = \frac{k_2 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (۴) \quad -r_A = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_1 + k_3[B]} \quad (۳) \quad -r_A = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (۲) \quad -r_A = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۲» روابط سرعت، مرتبط با مکانیسم مطرح شده را می‌نویسیم:

$$-r_A = k_1[A] - k_2[A^*], \quad -r_A = k_2[A^*] - k_1[A] + k_3[A^*][B] = 0 \quad (*)$$

توجه شود که رابطه‌ی سرعت فوق بر اساس فرضیه حالت شبه پایدار بیان شده است.

$$\xrightarrow{*} [A^*] = \frac{k_1[A]}{k_2 + k_3[B]} \Rightarrow -r_A = k_1[A] - k_2 \frac{k_1[A]}{k_2 + k_3[B]} \Rightarrow -r_A = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3[B]}$$

مثال ۱۳: یک ترکیب شونده با نام «سوبسترا» در حضور یک آنزیم به محصولات واکنش تبدیل می‌شود. آنزیم، ماده‌ای با وزن مولکولی

بالا ($mw > 10000$) و شبیه به پروتئین‌ها می‌باشد که می‌تواند یک واکنش یا یک دسته از واکنش‌ها را به صورت ویژه «کاتالیز» کند، بسیاری از



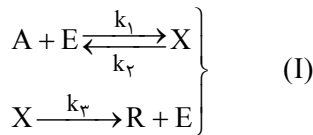
واکنش‌هایی که توسط آنزیم‌ها کاتالیز می‌شوند، عملکردی به صورت روبرو از خود نشان می‌دهند:

(۱) سرعت واکنش معمولاً با غلظت آنزیم به کار رفته $[E_0]$ در مخلوط واکنش متناسب است.

(۲) در غلظت‌های پایین از ترکیب شونده، سرعت واکنش متناسب با غلظت ترکیب شونده $[A]$ است.

(۳) در غلظت‌های بالا از ترکیب شونده، سرعت واکنش مستقل از غلظت ترکیب شونده است.

مکانیسمی پیشنهاد دهید که با این عملکرد سازگاری داشته باشد.



✓ پاسخ: فرض می‌کنیم که این گونه واکنش‌ها مطابق مراحل روبرو انجام می‌شوند:

$$[E_0] = [E] + [X] \quad (II)$$

از طرفی فرضیات روبرو نیز برقرار است:

$$\frac{dx}{dt} \cong 0 \quad (III)$$

حال با استفاده از تعریف تقریب حالت پایا می‌توان نوشت:

از طرف دیگر، با تعریف معادلات سرعت برای ترکیبات R و X داریم: (بر اساس روابط I)

$$\frac{d[R]}{dt} = k_3[X] \quad (IV)$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][E] - k_2[X] - k_3[X] = 0 \quad (v) \Rightarrow \frac{d[X]}{dt} = k_1[A]([E_0] - [X]) - k_2[X] - k_3[X]$$

$$[X] = \frac{k_1[A][E_0]}{(k_2 + k_3) + k_1[A]}$$

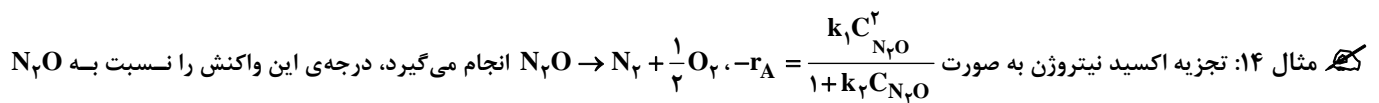
با حذف [E] از روابط (II) و (IV) خواهیم داشت:

حال اگر [X] را از رابطه‌ی بالا در رابطه‌ی (III) قرار دهیم، خواهیم داشت:

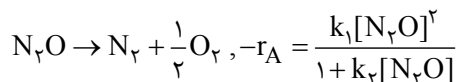
$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][E_0]}{(k_2 + k_3) + k_1[A]} = \frac{k_3 [A][E_0]}{[M] + [A]}$$

در رابطه‌ی فوق $[m] = \left(\frac{k_2 + k_3}{k_1}\right)$ می‌باشد، همچنین با بررسی رابطه‌ی بالا مشاهده می‌شود که با سه عملکرد سازگاری دارد:

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[R]}{dt} \begin{cases} [E_0] & \text{متناسب با} \\ [A] & \text{اگر } [A] \ll [M] \text{ متناسب با} \\ [A] & \text{اگر } [A] \gg [M] \text{ مستقل از} \end{cases} \quad \frac{d[R]}{dt} = k_3 [E_0]$$



بیابید. (A بیانگر واکنشگر اکسید نیتروژن و C نشان دهنده غلظت این ماده است)



✓ پاسخ:

$$C_{N_2O} \uparrow \Rightarrow -r_A = \frac{k_1}{k_2} [N_2O] \Rightarrow n = 1$$

$$C_{N_2O} \downarrow \Rightarrow -r_A = k_1 [N_2O]^2 \Rightarrow n = 2$$

از طرفی، با توجه به اینکه واکنش یک طرفه در نظر گرفته شده است، می‌توان نتیجه گرفت که $k_2 \ll k_1$ و در نتیجه: $-r_A = k_1 C_{N_2O}^2 \Rightarrow n = 2$

بنابراین درجه واکنش نسبت به N_2O برابر با ۲ می‌باشد.



واکنش‌های چندگانه

اگر بیش از یک رابطه‌ی استوکیومتری برای بیان تغییرات در یک واکنش لازم باشد، در آن صورت به بیش از یک معادله‌ی سرعت برای بیان تغییر ترکیب تمام مواد شرکت کننده در واکنش، نیاز است و این واکنش را چندگانه می‌نامند.

انواع واکنش‌های چندگانه:

۱- واکنش‌های متوالی: $A \rightarrow R \rightarrow S$

۲- واکنش‌های موازی: این دسته از واکنش‌ها به دو دسته‌ی رقابتی و جانبی تقسیم می‌شوند.

الف - واکنش‌های موازی رقابتی $\left. \begin{matrix} A \rightarrow R \\ B \rightarrow S \end{matrix} \right\}$ ب - واکنش‌های موازی جانبی $A + B \rightarrow R$

۳- واکنش پیچیده: $R + B \rightarrow S$. این واکنش نسبت به ترکیب شونده‌ی B موازی و نسبت به ترکیب شوندگان A، R و محصول S، متوالی است.

ثابت سرعت واکنش

برای واکنش همگن از درجه n، ابعاد ثابت سرعت k به صورت روبرو می‌باشد:

برای یک واکنش از درجه اول به صورت روبرو ساده می‌شود:

در حالت کلی می‌توان از ثابت سرعت واکنش، درجه واکنش را تشخیص داد:

$$n = 2 \Leftrightarrow [k] = \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \quad \text{و} \quad n = 1 \Leftrightarrow [k] = \frac{1}{\text{sec}} \quad \text{و} \quad n = 0 \Leftrightarrow [k] = \frac{\text{mol}}{\text{lit} \cdot \text{sec}}$$

مثال ۱۵: برای یک واکنش شیمیایی فاز گاز در دمای 400°K معادله‌ی سرعت به صورت روبرو گزارش شده است:

$$-\frac{dP_A}{dt} = 3/66 P_A^2 \left(\frac{\text{atm}}{\text{hr}} \right)$$

واحد ثابت سرعت واکنش کدام است؟

(۱) hr (۲) $\frac{1}{\text{hr}}$ (۳) atm (۴) $\frac{1}{\text{atm} \cdot \text{hr}}$

پاسخ: گزینه «۴» بر اساس رابطه‌ی سرعت داده شده می‌توان نوشت:

$$-\frac{dP_A}{dt} = 3/66 P_A^2 \left(\frac{\text{atm}}{\text{hr}} \right) \quad \frac{\text{atm}}{\text{hr}} = [3/66] \times \text{atm}^2 \Rightarrow [3/66] = \frac{1}{\text{atm} \cdot \text{hr}}$$

مثال ۱۶: در صورتی که معادله‌ی سرعت واکنش در مثال فوق به صورت زیر بازنویسی شود، مقدار ثابت سرعت واکنش به چه صورت در می‌آید؟

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{hr}} \right) \quad (\text{فشار را معادل } (pa) \times 10^5 \times 3/3 \text{ در نظر بگیرید})$$

(۱) $0/2402$ (۲) $0/1201$ (۳) $0/9152$ (۴) $0/6802$

پاسخ: گزینه «۳» بر اساس رابطه‌ی سرعت داریم:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{hr}} \right) \Rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{hr}} = [k] \times \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]^2 \Rightarrow [k] = \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{hr}}$$

$$k = 3/66 \left(\frac{1}{\text{atm} \cdot \text{hr}} \right), T = 400\text{K} \Rightarrow C = \frac{P}{RT} = \frac{13/3 \times 10^5}{8/314 \times 400} = 4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \Rightarrow k = 3/66 \frac{1}{\text{atm} \cdot \text{hr}} \times \frac{1 \text{ atm}}{4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} = 0/915 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{hr}} \right)$$

مثال ۱۷: برای واکنش با معادله‌ی سرعت $-r_A = kC_A^{\frac{1}{2}}$ ، واحد k عبارت است از:

$$\frac{\text{lit}^{\frac{1}{2}}}{\text{mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}} \quad (۴)$$

$$\frac{\text{mol}^{\frac{1}{2}}}{\text{lit}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}} \quad (۳)$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{lit} \cdot \text{sec}} \quad (۲)$$

$$\frac{\text{mol}^{\frac{1}{2}}}{\text{lit} \cdot \text{sec}} \quad (۱)$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{lit} \cdot \text{sec}} = [k] \left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow [k] = \frac{\text{mol}^{\frac{1}{2}}}{\text{lit}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}}$$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به رابطه‌ی عمومی سرعت و ابعاد مربوطه خواهیم داشت:

مثال ۱۸: یک واکنش شیمیایی دارای معادله‌ی سرعت به صورت $-r_A = 0.005 C_A^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right)$ می‌باشد. اگر غلظت را بر حسب $\left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right)$ و زمان بر

حساب (hr) باشد، مقدار و واحد ثابت سرعت واکنش به چه صورت خواهد بود؟ (k بر حسب $\frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{hr}}$ خواهد بود.)

$$0.0036 \quad (۴)$$

$$0.36 \quad (۳)$$

$$18 \times 10^3 \quad (۲)$$

$$18 \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۲» معادله‌ی سرعت را بر حسب ثابت سرعت واکنش مرتب نموده و با استفاده از تبدیل واحدها داریم:

$$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} = [0.005] \times \left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right)^2 \Rightarrow [0.005] = \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}{\text{mol}^2} = \frac{\text{lit}^2}{\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}} \Rightarrow k = 0.005 \frac{\text{lit}^2}{\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ hr}} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ lit}} \Rightarrow$$

$$k = 0.005 \times 3600 \times 10^3 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{hr}} = 18000 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{hr}}$$

جمله‌ی وابسته به دما در معادله‌ی سرعت یک واکنش

برای بسیاری از واکنش‌ها و به ویژه واکنش‌های ابتدایی، معادله‌ی سرعت واکنش را می‌توان به صورت حاصلضرب یک جمله‌ی وابسته به دما در یک جمله‌ی وابسته به غلظت بیان کرد:

$$r_i = f_i(\text{دما}) f_p(\text{غلظت}) = k \cdot f_p(\text{غلظت})$$

می‌توان وابستگی سرعت واکنش به دما را بر اساس معادلات وانتیهوف، آرنیوس، معادلات تئوری حالات واسطه و تئوری برخورد گازها مطالعه کرد، ولی در

این میان، قانون آرنیوس جامع‌تر است. بر اساس قانون آرنیوس، تأثیر دما را می‌توان در ثابت سرعت به شکل روبرو بیان نمود:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

در این معادله، k_0 ضریب برخورد، E انرژی فعالیت (فعال‌سازی)، R ثابت گازها و T درجه حرارت بر حسب کلونین می‌باشد.

k_0 و E مستقل از دما فرض می‌شوند. بنابراین، در محدوده‌ی بالایی از تغییرات دما، با تقریب مناسبی می‌توان از معادله‌ی آرنیوس بهره برد.

بر اساس قانون آرنیوس در دو دمای متفاوت که غلظت‌ها برابر هستند، با شرط ثابت بودن مقدار E ، داریم:

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

مثال ۱۹: ثابت سرعت یک واکنش در 227°C دو برابر ثابت سرعت آن در 127°C است. انرژی فعال‌سازی واکنش را تعیین کنید.

(ثابت گازها $R = 1/96 \frac{\text{cal}}{\text{gmolk}}$ و $\ln 2 \approx 0.698$)

$$27/5 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} \quad (۴)$$

$$22/04 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} \quad (۳)$$

$$2400 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} \quad (۲)$$

$$14/3 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} \quad (۱)$$

$$\ln 2 = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{127} - \frac{1}{227} \right) \Rightarrow E = 27/5 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$$

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به روابط بیان شده داریم:

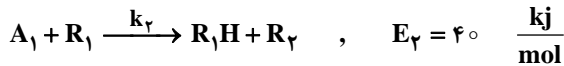


مثال ۲۰: اگر در یک واکنش درجه‌ی ۲ با حفظ سایر شرایط، غلظت اولیه نصف شود، ثابت سرعت واکنش (k) چه تغییری می‌کند؟

- (۱) دو برابر می‌شود. (۲) نصف می‌شود. (۳) تغییر نمی‌کند. (۴) $\frac{1}{4}$ برابر می‌شود.

پاسخ: گزینه «۳» ثابت سرعت واکنش صرفاً تابع دما می‌باشد.

مثال ۲۱: مکانیسم زنجیره‌ای زیر برای تجزیه‌ی حرارتی یک ترکیب شیمیایی پیشنهاد شده است:



در معادلات فوق، R_1 یک رادیکال بسیار فعال و A_4 یک مولکول پایدار است. با تحلیل مکانیسم واکنش مشخص شده برای ترکیب شیمیایی با زنجیره‌های

بسیار بلند، معادله‌ی سرعت تجزیه A_1 به صورت مقابل است:

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = \left[\frac{k_1 k_3 k_4}{2k_2} \right] [A_1] = k_{\text{obs}} [A_1]$$

انرژی فعال‌سازی کل واکنش بر حسب مقادیر انرژی فعال‌سازی مراحل مختلف واکنش کدام است؟

- (۱) $150 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (۲) $230 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (۳) $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (۴) $250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

پاسخ: گزینه «۴» اگر واکنش ابتدایی فرض شود، معادله‌ی سرعت را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A_1] - k_2[R_1][A_1] \quad (1)$$

$$-k_2[R_1][A_1] + k_3[R_2] - k_4[R_1][R_2] = 0$$

از آنجایی که R_1 یک عامل واسطه است، به کمک فرضیه حالت شبه پایدار داریم:

$$\frac{d[R_1]}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d[R_1]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[R_1][A_1] + k_3[R_2] - k_4[R_1][R_2] \quad (2)$$

همچنین R_2 نیز یک ماده‌ی واسطه است، مجدداً با استفاده از فرضیه حالت شبه پایدار می‌توان نوشت:

$$\frac{d[R_2]}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d[R_2]}{dt} = k_2[R_1][A_1] - k_3[R_2] - k_4[R_1][R_2] = 0 \Rightarrow [R_2] = \frac{k_2[R_1][A_1]}{k_3 + k_4[R_1]}$$

اگر مقدار $[R_2]$ محاسبه شده را در رابطه‌ی (۲) قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$k_1[A_1] - k_2[R_1][A_1] + k_3 \frac{k_2[R_1][A_1]}{k_3 + k_4[R_1]} - k_4 \frac{k_2[R_1]^2[A_1]}{k_3 + k_4[R_1]} = 0$$

$$2k_2k_4[A_1][R_1]^2 - k_1k_4[A_1][R_1] - k_1k_3 = 0 \Rightarrow \frac{k_1k_4[A_1] \pm \sqrt{k_1^2k_4^2[A_1]^2 + 4k_1k_3k_4[A_1]}}{4k_2k_4[A_1]}$$

$$R_1 = \frac{k_1}{4k_2} \pm \sqrt{\frac{k_1^2}{16k_2^2} + \frac{1}{2} \frac{k_1k_3}{k_2k_4}} \quad (3)$$