



شیمی فیزیک

دکتر توکلی

دانشگاه تهران

مروری بر
سینتیک
شیمیایی

معرفی سنیتیک شیمیایی

سنیتیک شیمیایی : بررسی سرعت واکنش شیمیایی و عوامل مو
آن

ارتباط نزدیک چگونگی سرعت واکنش های شیمیایی و نکات
وابسته به آن با مسائل جاری زندگی

اهمیت سرعت واکنش هایی که منجر به تهیه محصولات غذایی
، داروئی ، بهداشتی و صنعتی

شرط تعادل از قوانین سرعت ... توسط گولدبرگ و
واگ در سال ۱۸۶۷

پیشرفت سنیتیک شیمیایی پیرامون چگونگی تاثیر دما بر روی
سرعت واکنش های شیمیایی ... در سایه مطالعات
آرنیوس در سال ۱۸۸۹

شیمیدانها در سایه تجزیه و تحلیل روابط و نتایج به دست آمده سعی می کنند تا مکانیسم واکنش و جزئیات مراحل که مربوط آن می باشد را تعیین نمایند.

مکانیسم یک واکنش

توجه به تعیین تعداد مولکول های که در هر یک از مراحل بنیاد برای تشکیل محصول به یکدیگر برخورد می کند

تقسیم بندی واکنش های شیمیایی

تقسیم بندی از دیدگاههای مختلف

تقسیم بندی واکنش های شیمیایی به دو دسته **بنیادی** و **کلی**

از دید دیگر تقسیم واکنش های شیمیایی به واکنش های **سریع**

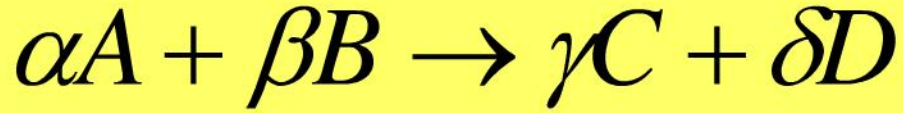
زمان انجام واکنش در واکنش های شیمیایی تابع **شرایط** آزمایش

و **ماهیت** مواد شرکت کننده در واکنش

به دلیل آسان بودن اندازه گیری های سینتیکی در واکنش های
کند بیشتر مطالعات در خصوص آنها به عمل آمده

تقسیم واکنش های شیمیایی از دید دیگر به واکنش های
برگشت پذیر و برگشت نا پذیر

تعریف سرعت واکنش



$$\text{(سرعت متوسط تشکیل C)} = + \frac{n_2(C) - n_1(C)}{(t_2 - t_1)} = + \frac{\Delta n(C)}{\Delta t}$$

$$\text{(سرعت متوسط از بین رفتن A)} = \frac{n_2(A) - n_1(A)}{(t_2 - t_1)} = - \frac{\Delta n(A)}{\Delta t}$$

قوانین دیفرانسیلی سرعت

- سرعت واکنش معکوس - سرعت واکنش مستقیم = سرعت واقعی واکنش
- بیان سرعت واکنشها توسط رابطه ریاضی:

تغییرات غلظت واکنشگرها

$$\text{Rate} = - \frac{d[\text{reactant}]}{d t}$$

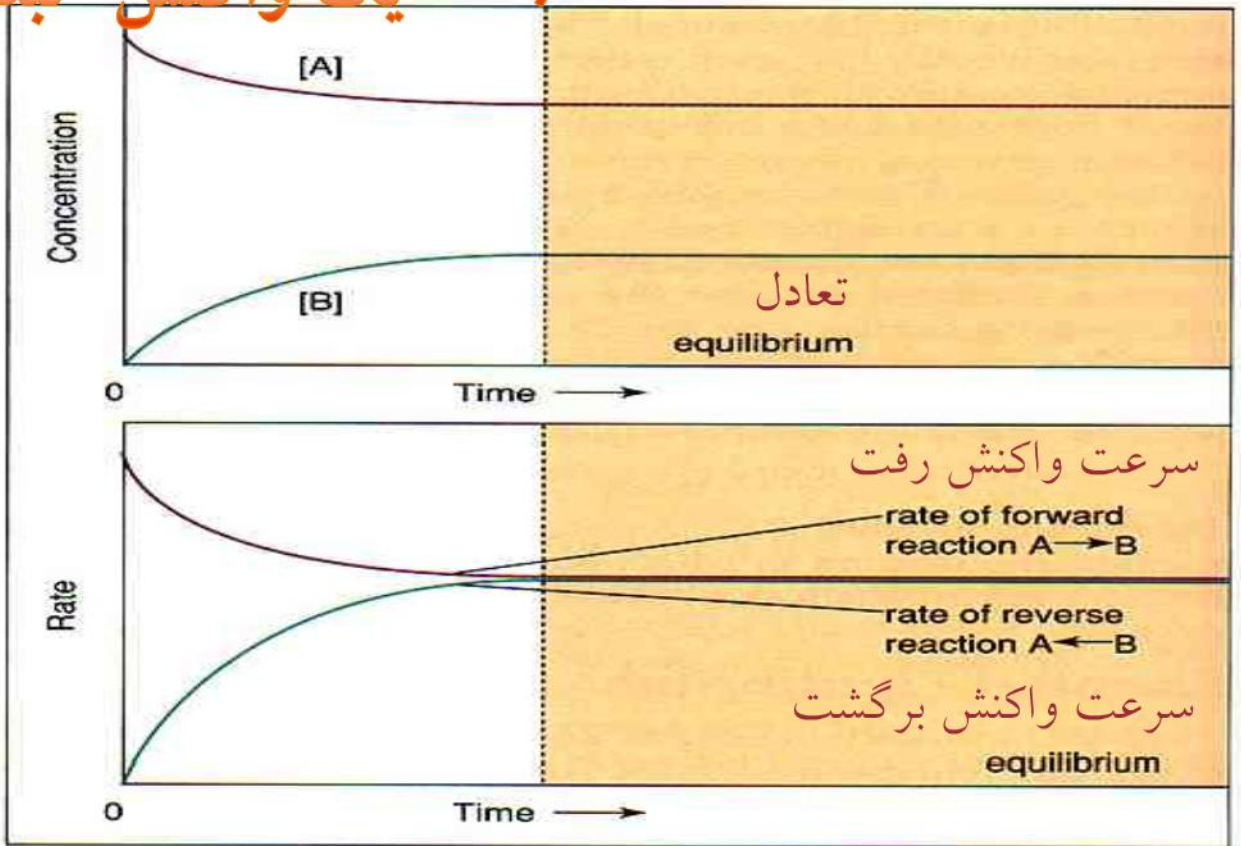
سرع



$$\text{Average rate} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

سرعت متوسط

نمودار تغییرات غلظت و سرعت بر حسب زمان برای یک واکنش تبدیل **A** به **B**



$$\text{(سرعت از بین رفتن A)} = -\frac{dnA}{dt}$$

$$\text{(سرعت تشکیل C)} = +\frac{dnC}{dt}$$

دو نوع تقسیم بندی دیگر در سینتیک شیمیایی :
یکی بر اساس **مرتبه واکنش** و دیگری بر پایه

مولکولاریته

مرتبه واکنش

$$R = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} = \text{سرعت واکنش}$$

تنها عقیده داشتند که نماد های n_1 و n_2 همه احوال بایستی

ضرایب α و β برابر بوده و غالباً اعداد درستی هم باشند

اما تجربه های مختلف نادرست بودن آن را ثابت نمود و تنها در واکنش های بنیادی با غلظت های کم یا متوسط است که این

شرط می تواند برقرار باشد

تقسیم واکنش های شیمیایی بر حسب مرتبه کلی : واکنش های مرتبه اول، مرتبه دوم و غیره

اهمیت مرتبه هر واکنش

دهنده :

● آشکار سازی چگونگی وابستگی سرعت واکنش با غلظت آن واکنش دهنده

● و دیگری کسب اطلاعات جالب و مفیدی پیرامون چگونگی انجام واکنش

مرتبه کلی بیان کننده چگونگی بستگی سرعت واکنش با غلظت

$$|k| = (\text{زمان})^{-1} \times (\text{غلظت})^{(1-n)} \text{ ابعاد ثابت سرعت}$$

مولکولاریته

واکنش

مولکولاریته یک واکنش بنیادی بیانگر تعداد مولکول های شرکت کننده در هر برخورد موثر برای به وجود آمدن محصول واکنش

در واکنش های یک مولکولی یک ذره نظیر مولکول ، یون ، اتم و غیره به عنوان واکنش دهنده وارد فعل و انفعال می شود و از آن ذرات سبکتری حاصل می گردد.

واکنش های برگشت ناپذیر و واکنش های برگشت پذیر

واکنش های برگشت پذیر و بحث ترمودینامیکی آنها

$$(R_f) = k_f [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

سرعت واکنش معکوس

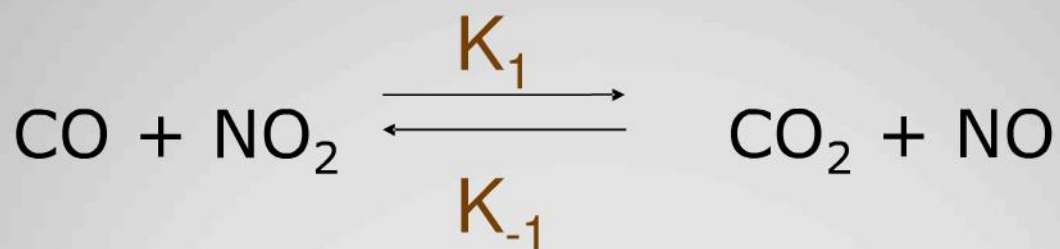
$$(R_r) = k_r [C]^{n'_1} [D]^{n'_2}$$

در موقع
تعادل:

سرعت واکنش معکوس = سرعت واکنش

سرعت واکنش و تعادل

- در تعادل سرعت واکنشهای رفت و برگشت برابر می گردد.



$$K_{eq} = K_1 / K_{-1}$$

واکنش های برگشت پذیر مرتبه اول

$$R_{\text{کل}} = R_f - R_r = -\frac{d[A]}{dt} = k_f[A] - k_r[B]$$

$$\ln \frac{X_e}{X_e - X} = (k_f + k_r)t$$

واکنش های برگشت ناپذیر مرتبه اول



در واکنش های مرتبه اول بنیادی :



رابطه دیفرانسیلی برای واکنش های مرتبه اول

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-\alpha kt}$$

با در نظر گرفتن تعریف زمان نیمه عمر

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_{0.2}} = \alpha k t_{\frac{1}{2}}$$

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

واکنش های برگشت ناپذیر مرتبه دوم



رابطه دیفرانسیلی سرعت برای آنها

$$\frac{-1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

انتگرال رابطه دیفرانسیلی

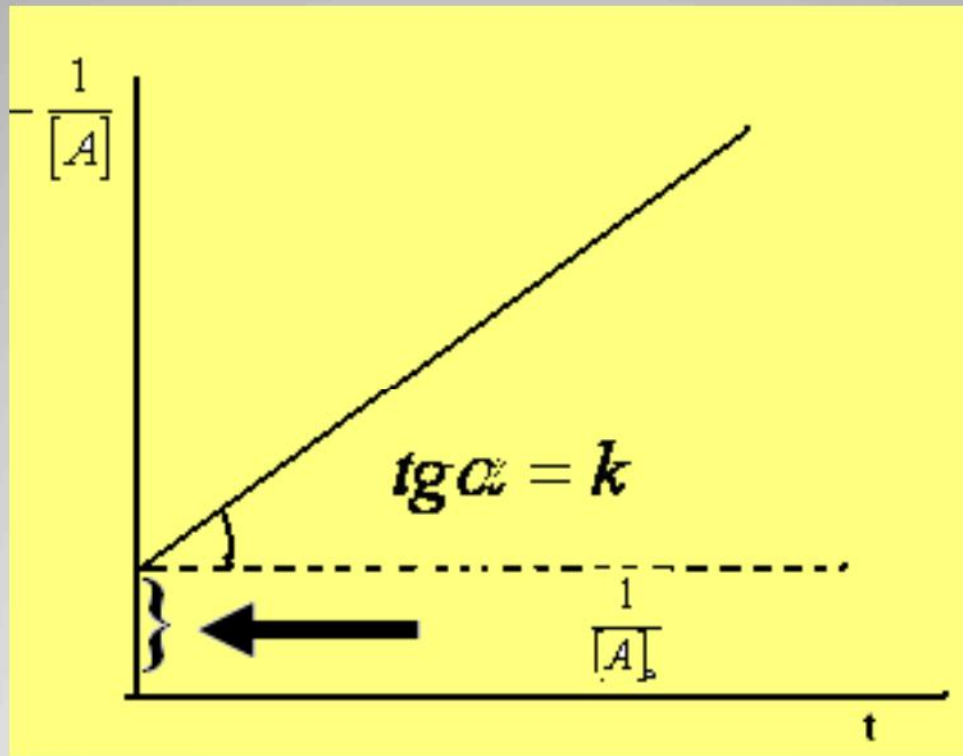
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

زمان نیمه عمر واکنش مرتبه دوم

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

اگر غلظت های اولیه واکنش دهنده ها برابر نباشد

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} = kt$$



تغییرات عکس غلظت با زمان در واکنش های برگشت ناپذیر مرتبه دوم با غلظت

واکنش های برگشت ناپذیر مرتبه سوم و بالاتر



معادله دیفرانسیلی برای این واکنش

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{-d[C]}{dt} = k[A][B][C]$$

با فرض مساوی بودن غلظت اولیه واکنش دهنده ها

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

و اگر واکنش از مرتبه n ام باشد

$$\frac{1}{[A]^{(n-1)}} - \frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} = (n-1)kt$$

زمان نیمه عمر چنین واکنشی

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k[A]_0^{(n-1)}}$$



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

اثر دما روی سرعت واکنش های

شیمیایی

دما : از عوامل موثر در سرعت واکنش

های شیمیایی

افزایش دما سبب افزایش

سرعت واکنش

رابطه K با درجه حرارت :

۱- رابطه آرنیوس

۲- تئوری Eyring

رابطه آرنیوس در مورد بستگی ثابت سرعت واکنش با

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

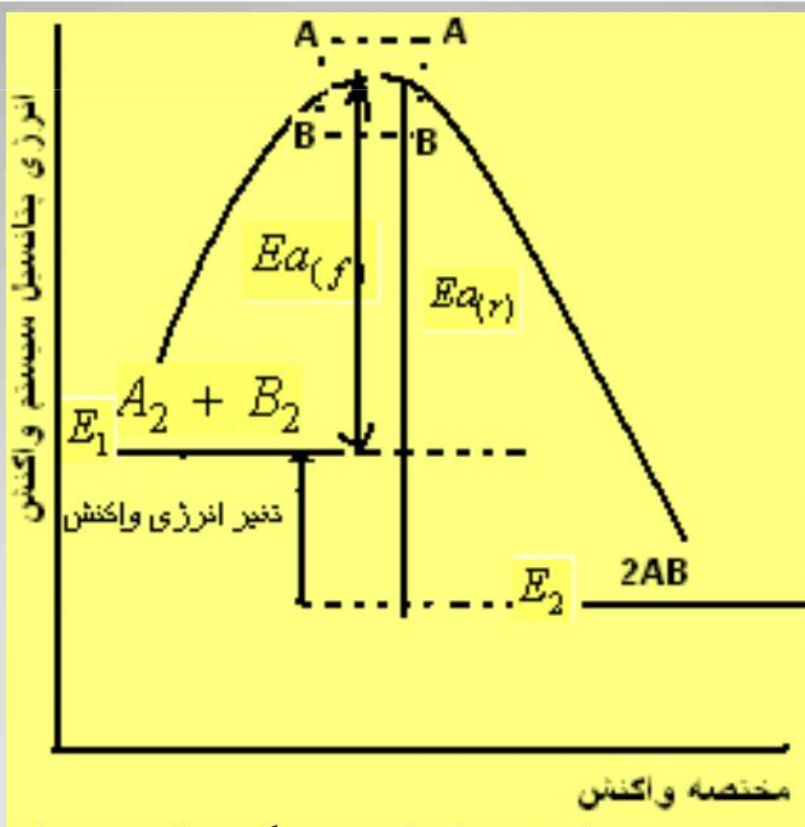
$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

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

انرژی فعالسازی

- انرژی فعالسازی (*activation energy*) اولین بار در سال ۱۸۸۹ توسط شیمی دان سوئدی سوانت آرنیوس معرفی شد. این انرژی به انرژی لازم برای آغاز واکنش گفته می شود.

- حداقل انرژی جنبشی برای تبدیل واکنش دهنده به محصولات



نمودار تغییر انرژی در یک واکنش بنیادی

گفتگوی بیشتر درباره انرژی

فعالسازی

دشواری تجزیه و تحلیل انرژی فعالسازی در واکنش های غیر بنیادی نسبت به واکنش های بنیادی

در واکنش های غیر بنیادی انرژی فعالسازی ممکن است در ارتباط با چند مرحله مختلف قرار گیرد.

در یک واکنش بنیادی انرژی فعالسازی = انرژی لازم برای تشکیل کمپلکس فعال بسیار ناپایدار از مواد واکنش دهنده

کاتالیزورها

ریشه لغوی

کاتالیزور از دو صفت کاتا و لیزور تشکیل شده است. در زبان یونانی "کاتا" به معنای پائین ، افتادن ، یا پائین افتادن است و "لیزور" به معنی قطعه قطعه کردن می باشد. در برخی زبانها کاتالیزور را به معنی گردهم آوردن اجسام دور از هم معرفی کرده اند .

تاریخچه

اولین گزارش استفاده از کاتالیزور ، مربوط به کریشف می باشد که با استفاده از یک اسید به عنوان کاتالیزور توانست نشاسته را به قند ، هیدرولیز کند.

- کاتالیزور: ماده ای که سرعت واکنش را افزایش می دهد در حالی که در استوکیومتری واکنش وجود آن لازم نیست.
- کاتالیزورها مسیری با انرژی فعال سازی کمتر و سرعت بیشتر برای واکنش فراهم می کنند.
- کاتالیزورها یا همگن (یک فازی) هستند یا غیر همگن. در کاتالیز ناهمگن عمل کاتالیز کردن در مرز بین دو فاز یا در سطح کاتالیزور انجام می گیرد.

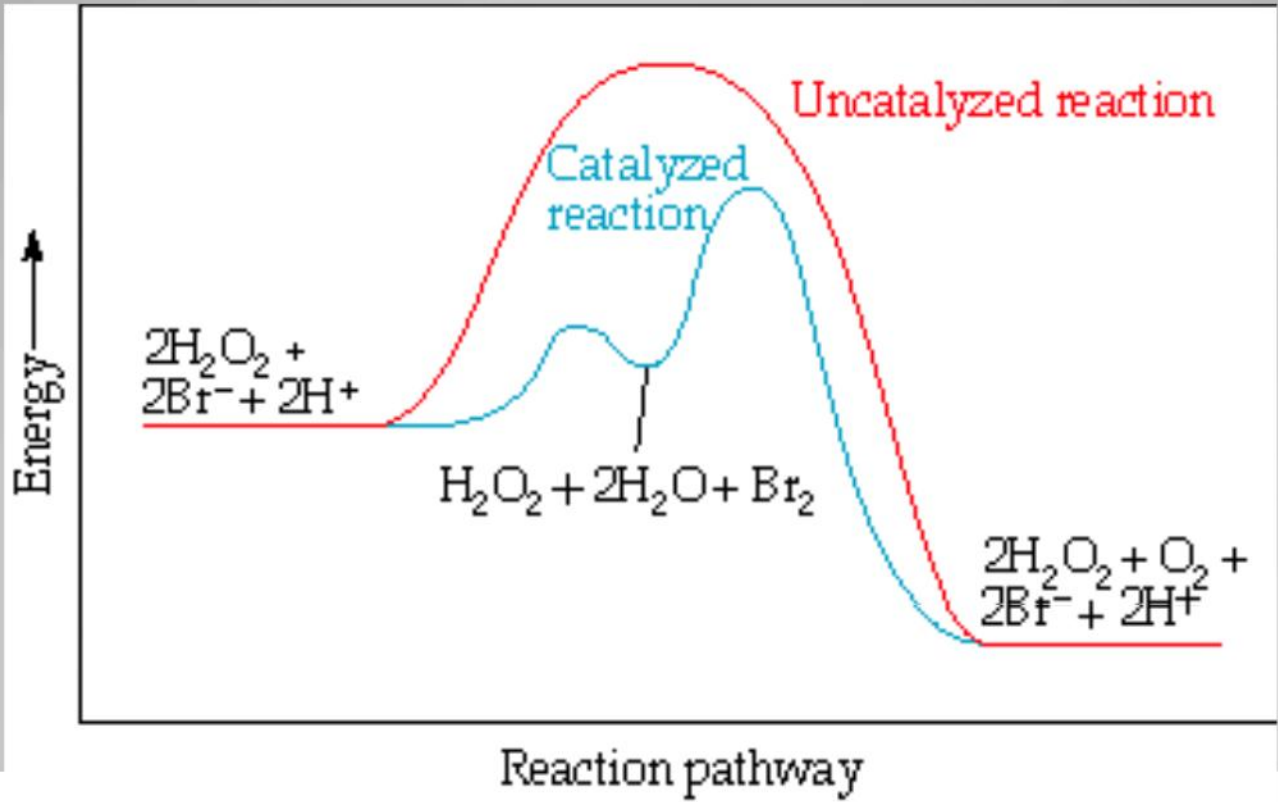
انواع کاتالیزور از نگاهی دیگر:

کاتالیزور به دو نوع کاتالیزور مرغوب و نامرغوب تقسیم می‌شود:

کاتالیزور مرغوب : کاتالیزور مرغوب به کاتالیزوری گفته می‌شود که فقط اجازه تشکیل یک نوع محصول را بدهد.

کاتالیزور نامرغوب : اگر در حضور کاتالیزور محصولات متفاوتی امکان تشکیل داشته باشند کاتالیزور نامرغوب تلقی می‌شود.

نمایش شماتیک یک واکنش در حضور کاتالیزور



فاکتور

فرکانس A

فاکتور فرکانس ، A ، در هر واکنش عامل مهمی در تعیین مقدار ثابت سرعت ، K ؛ آن واکنش است.

یکی بودن دیمانسیون A با دیمانسیون

K
مقدار ثابت سرعت هر واکنش همواره برابر با کسری از فاکتور
فرکانس آن

ارتباط E_a با ΔH° و A واکنش و ΔS° واکنش

$$K_c = \frac{K_f}{K_r}$$

$$K_c = \frac{A_f e^{-\frac{E_a(f)}{RT}}}{A_r e^{-\frac{E_a(r)}{RT}}} = \frac{A_f}{A_r} e^{-\left(\frac{E_a(f) - E_a(r)}{RT}\right)}$$

در صورت گاز بودن مواد واکنش دهنده و پیروی از قوانین ایده آل:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n(g)}$$
$$= e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} (RT)^{-\Delta n(g)}$$

$$K_c = e^{\frac{-\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} (RT)^{-\Delta n(g)}$$

$$\frac{A_f}{A_r} e^{-\frac{E_{a(f)} - E_{a(r)}}{RT}} = e^{\frac{-\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} (RT)^{-\Delta n_{(g)}}$$

$$\ln \frac{A_f}{A_r} - \frac{(E_{a(f)} - E_{a(r)})}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \Delta n_{(g)} \ln(RT)$$

$$E_{a(f)} - E_{a(r)} = \Delta H^\circ - \Delta n_{(g)} RT = \Delta E^\circ$$

$$\frac{A_f}{A_r} = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} e^{-\Delta n(g)} (RT)^{-\Delta n(g)}$$

$$k = BT^n e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

انرژی آزاد فعالسازی ، آنتالپی فعالسازی و آنترופی فعالسازی

انرژی آزاد فعالسازی : انرژی آزاد لازم برای تشکیل کمپلکس
فعال از مواد تشکیل دهنده

انرژی آزاد فعالسازی بیشتر از مواد واکنش دهنده و
مواد حاصل

انرژی آزاد فعالسازی شامل آنتالپی و آنتروپی فعالسازی

$$\Delta G^{\circ}_{\neq} = \Delta H^{\circ}_{\neq} - T\Delta S^{\circ}_{\neq}$$

مقدار ΔS°_{\neq} در واکنش های یک مولکولی که از هر مولکول واکنش دهنده یک مولکول کمپلکس فعال به وجود می آید تقریباً ناچیز است و ممکن است بتوان نوشت:

$$\Delta G^{\circ}_{\neq} \cong \Delta H^{\circ}_{\neq}$$

چگونگی پیش بینی سرعت برخی واکنش های ساده

برای پیش بینی k باید مقادیر E_a و A را پیش بینی نمود.
دو نظریه ساده برای پیش
بینی A :

- نظریه برخوردی سرعت واکنش های شیمیایی
- نظریه تشکیل کمپلکس فعال یا نظریه حالت گذار

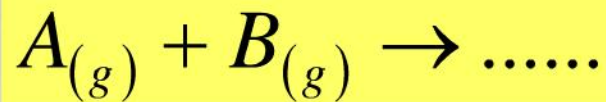
نظریه برخوردی سرعت واکنش های شیمیایی

از فرض های نظریه برخوردی : مولکول های واکنش دهنده در جریان برخورد های دائمی خود با یکدیگر انرژی لازم برای شرکت در واکنش را به دست آورده و از همین راه وارد واکنش می شوند

سرعت واکنش = تعداد کل برخوردها مولکول ها در واحد حجم و واحد زمان

کسری از برخوردها که دارای انرژی کافی هستند

محاسبه تعداد برخوردها



$$Z_{1,2} = N_1^* N_2^* \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

تعداد برخوردهای میان **A** و **B** در واحد حجم و

$N^*_1 =$ تعداد مولکولهای گاز شماره ۱ در واحد حجم

$N^*_2 =$ تعداد مولکولهای گاز شماره ۲ در واحد حجم

قطر متوسط مولکولی $\bar{d}_{1,2} = \frac{d_1 + d_2}{2}$ در حالی که σ

(قطر مولکول مورد نظر است)

$K =$ ثابت بولتزمن

$T =$ دما در مقیاس
کلوین

$\mu =$ جرم کاسته

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ، جرم مولکولی مورد نظر است که m

عبارت ثابت سرعت در نظریه برخورد

$$Z_{1.2} = \sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_1^* N_2^*$$

$$Z_{1.2}^m = Z_{1.2} \div N_A = \sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N_1^*}{N} N_2^*$$

$$Z_{1.2}^m = N \sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N_1^*}{N} \cdot \frac{N_2^*}{N}$$

$$Z_{1,2}^m = N \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} [A][B]$$

$$R = P Z_{1,2}^m e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$$= P N \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} [A][B]$$

$$k = P N \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$$B = N\sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$k = PBT^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-Ec}{RT}}$$

مقایسه عبارت ثابت سرعت در نظریه آرنیوس و در نظریه
برخوردی سرعت با هم

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$K = P B T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_e}{RT}}$$

$$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$$

$$A = PBe^{\frac{1}{2}T^{\frac{1}{2}}}$$

نارسایی هایی نظریه برخوردی سرعت واکنش

نظریه برخوردی سرعت فقط می تواند با برخی از داده های سینتیکی واکنش های بسیار ساده سازگار در آید .

در حالی که در موارد دیگر اختلاف نتایج تجربی با محاسبات نظری بیش از پیش آشکار می شود .

نظریه تشکیل کمپلکس فعال

بنا به نظریه تشکیل کمپلکس فعال در هر واکنش شیمیایی ، مولکولها یا اتمهای واکنش دهنده در جریان برخوردهای خود با یکدیگر ، نخست کمپلکس بسیار ناپایداری به نام کمپلکس فعال را تشکیل می دهند.

امکان تجزیه شدن این کمپلکس هم به محصول واکنش ، وهم به واکنش دهنده های اولیه

تشکیل کمپلکس فعال از نظر انرژی ، در قله انرژی فعالسازی و سرعت واکنش تابع سرعت عبور آن از قله مذکور است .

روش
ایرینگ



ثابت تعادل کمپلکس فعال

$$K^{\neq} = \frac{[ABC]}{[A][BC]}$$

سرعت تشکیل محصول = $v_c [ABC]$

$$[ABC] = K^{\neq} [A][BC]$$

$$\text{سرعت واکنش} = v_c K_{\neq} [A][BC]$$

ثابت حاصلضرب K_{\neq} در ترمودینامیک آماری به صورت $\frac{kT}{hv_c} \times K_{\neq}$ می باشد

$= K$ ثابت بولتزمن

$= h$ ثابت پلانک

$= T$ دما در مقیاس کلوین

$v_c =$ فرکانس آن شیوه ارتعاشی کمپلکس فعال که طی آن مولکول کمپلکس به محصولات و واکنش دهنده ها تجزیه می شود.

$$\text{سرعت واکنش} = \frac{kT}{h} K_{\neq} [A][BC]$$

$$k = \frac{kT}{h} K_{\neq}$$

$$K_{\neq} = C'T^{n'} e^{-\frac{E^{\circ}}{RT}}$$

ارتباط میان ثابت های به کار رفته در رابطه آرنوس و ثابت های به کار رفته در رابطه ثابت سرعت در نظریه تشکیل کمپلکس فعال

$$Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = CT^n e^{-\frac{E^\circ}{RT}}$$

$$\ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln C + n \ln T - \frac{E^\circ}{RT}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{n}{T} + \frac{E^\circ}{RT^2}$$

$$E_a = E^\circ + nRT$$

$$\ln A = \ln C + n \ln T + n$$

$$A = CT^n e^n$$

بحث ترمودینامیکی نظریه تشکیل کمپلکس فعال

ثابت سرعت از دید آرنیوس :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

سرعت از دید ترمودینامیکی :

$$k = \frac{kT}{h} (RT)^{-\Delta n(g)} e^{\frac{-\Delta H_{\neq}^{\circ}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{\neq}^{\circ}}{R}}$$

$$Ae^{\frac{-E_a}{RT}} = \frac{kT}{h} (RT)^{-\Delta n(g)} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$$\ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln \frac{k}{h} = \ln T - \Delta n \ln R - \Delta n \ln T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} - \frac{\Delta n(g)}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

ی واکنش در فاز محلول:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

$$\ln A = \ln \frac{kT}{h} - \Delta n \ln(RT) + \frac{\Delta S_{\ddagger}^{\circ}}{R} + (1 - \Delta n_{(g)})$$

$$A = \frac{kT}{h} (RT)^{-\Delta n_{(g)}} e^{(1 - \Delta n_{(g)})} e^{\frac{\Delta S_{\ddagger}^{\circ}}{R}}$$

کاربرد نظریه تشکیل کمپلکس فعال در مورد واکنش
دهنده های یونی (اثر قدرت یونی بر روی سرعت
واکنش)

$$K_c^\ddagger = \frac{[ABC]}{[A][BC]}$$

$$K_a^\ddagger = \frac{a_{ABC}}{a_A a_{BC}}$$

$$K_a^\neq = \frac{[ABC]}{[A][BC]} \cdot \frac{\gamma_{ABC}}{\gamma_A \gamma_{BC}}$$

$$\text{سرعت واکنش} = v_c K_a^\neq \frac{\gamma_A \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC}} [A][BC]$$

$$K = v_c K_a^\neq \frac{\gamma_A \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC}}$$

$$K = K_o \frac{\gamma_A \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC}}$$

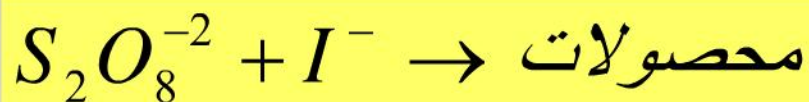
قانون حدی دبای - هوکل

$$\log \gamma_i = -0.51 Z_i^2 \sqrt{I}$$

سه حالت مشخص دربارهٔ اثر قدرت یونی بر روی سرعت واکنش های یونی با کمک رابطه

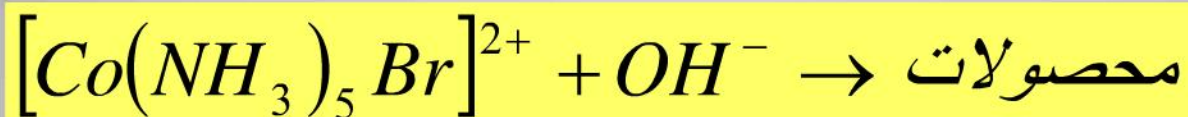
$$\text{Log}k = \text{Log}K_o + 1.02Z_A Z_{BC} \sqrt{I}$$

الف : هم علامت بودن یونهای A و BC .
مانند واکنش



در این حالت با افزایش قدرت یونی ، a ، ثابت سرعت واکنش
، k ، بزرگتر ؛ و در نتیجه سرعت واکنش با افزایش قدرت
یونی افزایش می یابد .

مت نبودن یونهای واکنش دهنده. مانند واکنش



در این حالت با افزایش قدرت یونی ، k ، ثابت سرعت واکنش ،
 k ، کوچکتر ؛ و در نتیجه سرعت واکنش با افزایش قدرت یونی
کاهش می یابد .

ج: بدون بار بودن یکی یا هر دو از دو واکنش دهنده. مانند واکنش



تاثیر بودن افزایش قدرت یونی بر روی ثابت سرعت .

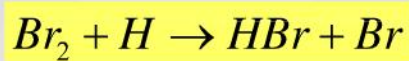
مکانیسم یک واکنش کلی و عبارت سرعت برای آن



(الف)



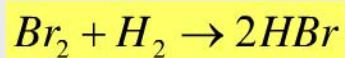
(ب)



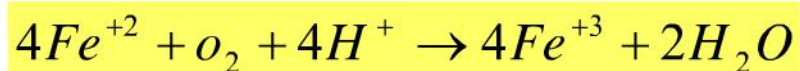
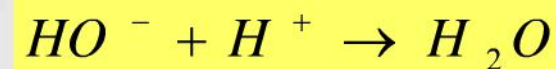
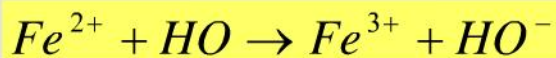
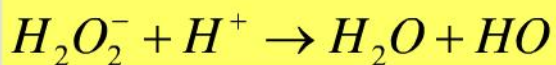
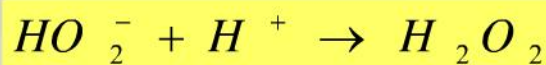
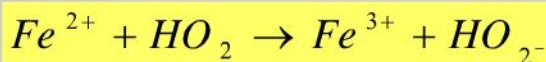
(ج)



(د)



واکنش کلی



واکنش کلی

شرایط یک مکانیسم عبارت است از :

الف) سازگاری مکانیسم با شرایط تجربی .

ب) مراعات نقطه نظر های مربوط به انرژی در مکانیسم .

ج) مراعات شرط برگشت پذیری میکروسکوپی در هر یک از مراحل مکانیسم .

تفایسه بودن مکانیسم پیشنهادی با واکنش های مشابه

بحث قانون سرعت و مکانیسم واکنش

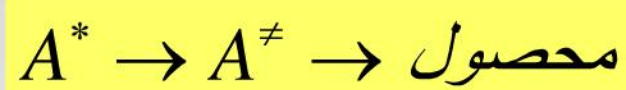
قابل پیش گویی بودن قانون سرعت یا عبارت سرعت یک واکنش بنیادی از روی معادله شیمیایی آن .

غیر قابل پیش گویی بودن قانون سرعت یا عبارت سرعت واکنش های کلی، از روی معادله شیمیایی آنها و محاسبه قانون سرعت آنها از راه تجربی

پیشگویی مکانیسم مناسب برای انجام یک واکنش از روی عبارت سرعت تجربی آن واکنش .

واکنشهای یک مولکولی با مرتبه متغیر در فاز گاز

لیندمن



$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]}$$

$$\text{سرعت} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_2 + k_{-1} [A]}$$

$$\text{سرعت} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A]$$

میزان برخورد

ها

بیشتر بودن سرعت برخورد های بین مولکولی در محلولها نسبت به گازها

به دلیل حضور حلال در محلولها ممکن است تعداد برخوردها بیشتر از مقداری باشد که بر اساس نظریه برخوردی برای آن ، در فاز گاز و در غلظتهای یکسان به دست می آید

کند تر بودن حرکت مولکولهای مایع در اطراف خود نسبت به حالت گاز

بر خلاف حالت گاز که در هر بار نزدیک شدن مولکولها به هم ، فقط امکان یک برخورد است ، در حال مایع ، به دلیل کند بودن جابه جایی مولکولها ، در صورتی که مولکولی در برخورد اول وارد واکنش نشود ، در پی آن ممکن است بتواند برخوردهای فوری دیگری نیز به عمل آورد .

با توجه به این دو نکته به طور تقریب می توان حدود تعداد بر خوردها در فاز مایع و گاز در شرایط یکسان را با هم مساوی گرفت .

های یونی در محلولها

واکنش های یونی در محلولها بیشتر معمول است تا در گاز

بستگی نزدیک فرآیند آبپوشی (حلالپوشی) با میزان بار الکتریکی موجود در واحد سطح

هر اندازه یونی کوچکتر بوده و یا بار الکتریکی آن بیشتر، عمل آبپوشی آن شدیدتر

نتیجتاً شدیدترین جاذبه بین یونهای جسم حل شده و مولکولهای حلال قطبی برقرار می شود .

نظریه کمپلکس فعال در محلولها

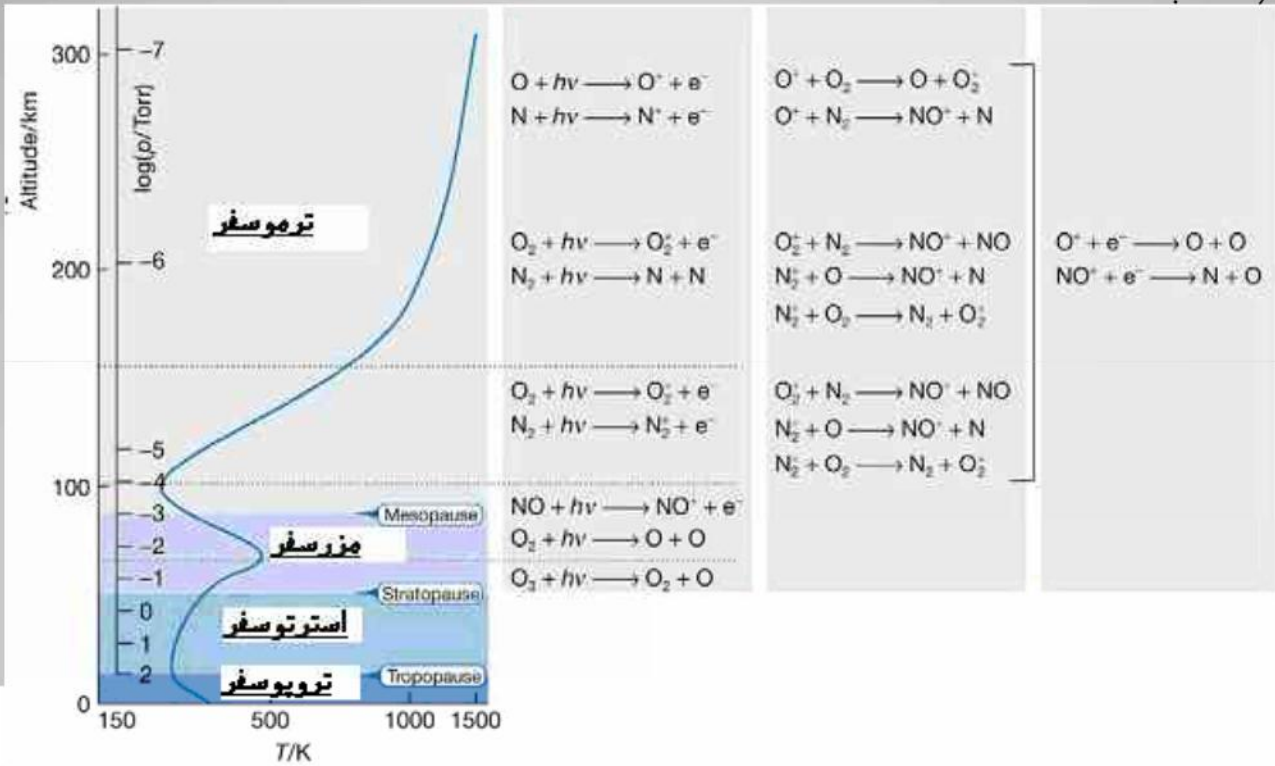
کاربرد نظریه کمپلکس فعال در محلولها و گازها، اساساً تفاوت چندانی با هم ندارد، حتی در محلولها به دلیل وجود انواع برخوردهای بین مولکولی که می توانند تعادل انرژیاتیکی را زودتر برقرار کنند، موقعیت نظریه ممکن است بهتر از حالت گاز باشد.

سینتیک شیمیایی در آتمسفر زمین

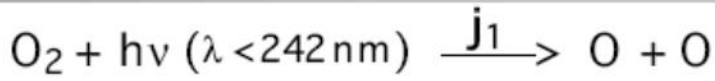
کاربردی مهم از اصول و روش های سینتیک شیمیایی در ارتباط با آتمسفر زمین بشمار می آید. سیستمی از لحاظ شیمیایی فعال بوده و توسط تابش اشعه خورشیدی بانجام می رسد.

۱) تولید اوزون

یک سری از واکنش هایی که از اهمیت بسزایی برخوردارند (و امروزه به خوبی شناخته شده اند) عبارت از مکانیزمی است که طی آن اوزون در ارتفاعی بین ۱۵ تا ۴۰ کیلومتری استراتوسفر تولید (و تخریب)



واکنش های کنترل کننده [O3]



$$\text{Rate Constant} = j_1 = \int_{\text{spectrum}} \phi_1(\lambda) I(\lambda) \sigma(\lambda) d\lambda$$

که

$\Phi(\lambda)$

بازده

$I(\lambda)$

= کوانتومی تفکیک

$\sigma(\lambda)$

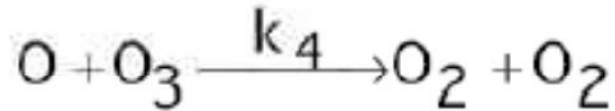
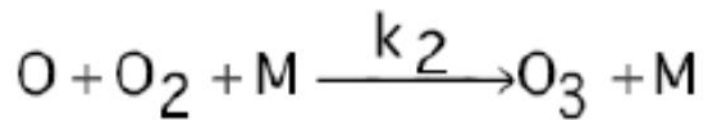
شدت تابش

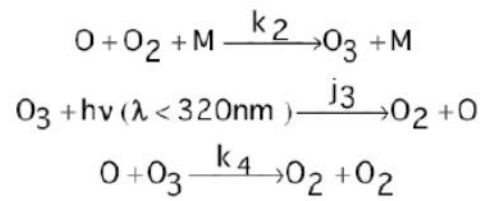
= [photons/cm².sec.nm]

سطح مقطع برای جذب

= [cm²/molecule]

پس از واکنش تفکیک ، سپس برخورد های سه عضوی منجر به O₃ می گردد.
از طریق واکنش های چیمن (۱۹۳۰):





اکنون ما عملکرد حالت پایا گونه برای [O] و [O₃] را صورت می دهیم.

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 2j_1[\text{O}_2] + j_3[\text{O}_3] - [\text{O}](k_2[\text{O}_2][\text{M}] + k_4[\text{O}_3]) = 0$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - j_3[\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_3] = 0$$

$$[\text{O}]_{ss} = \frac{2j_1[\text{O}_2] + j_3[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_2][\text{M}] + k_4[\text{O}_3]}$$

$$[\text{O}_3]_{ss} = \frac{k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]}{j_3 - k_4[\text{O}]}$$

با حل برای $[O_3]_{ss}$ بدست می آید:

$$[O_3]_{ss} = [O_2] \left(\frac{j_1}{2j_3} \right) \left\{ \left(1 + 4 \frac{j_3 k_2}{j_1 k_4} [M] \right)^{1/2} - 1 \right\}$$

$$[O_2] = 10^{17.5} \text{ molecule/cm}^3$$

$$[M] = [O_2] + [N_2] \sim 10^{18} \text{ molecule/cm}^3$$
 مقادیر متعارف پارامترهای تجربی عبارتند

$$j_1 = 10^{-11.6} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$j_3 = 10^{-3.5} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$k_2 = 10^{-32.7} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_4 = 10^{-14.9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

که در نتیجه بدست می آوریم:

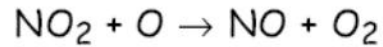
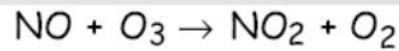
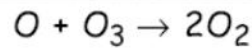
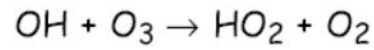
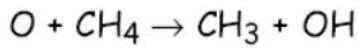
$$\frac{j_3 k_2}{j_1 k_4} [M] \sim 10^{7.9} \gg 1$$

$$[O_3] = [O_2] \left(\frac{j_1}{j_3} \frac{k_2}{k_4} [M] \right)^{1/2} \approx 10^{12.8} \frac{\text{molecules}}{\text{cm}^3} \text{ at } 30 \text{ km}$$

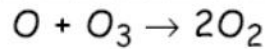
۲) تخریب اوزون :

حداقل سه چرخه کاتالیزی موجودند که منجر به تخریب اوزون اتمسفری O₃ (اکسیژن فرد) می گردند.

کاتالیز OH :



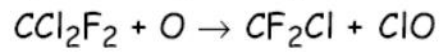
Photolysis of O₃



غیاب کاتالیز :

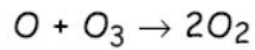
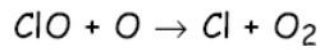
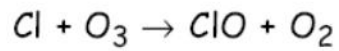
کاتالیز Cl_ مولینا و رالند (۱۹۷۴):

(CFC-12)



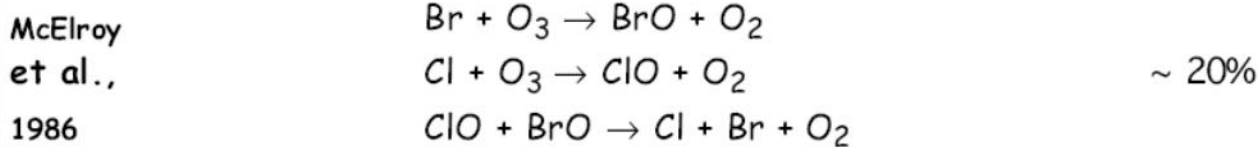
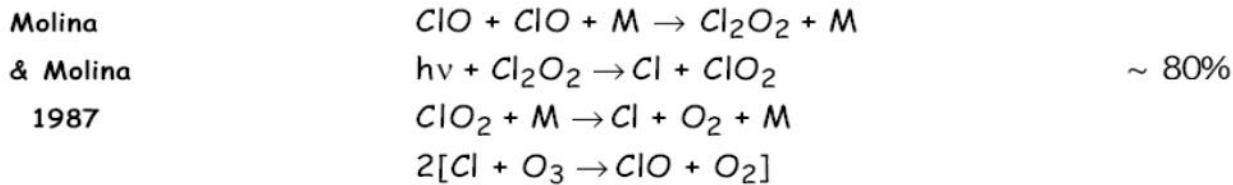
(CFC-11)

CCl_3F



در قطب جنوب، فرآیندهای مضاعفی که "اکسیژن فرد" را تخریب می کنند نیز حائز اهمیت اند ...

به ویژه



منابع و مآخذ



- شیمی فیزیک
دکتر حسین آقایی

- شیمی عمومی ۱
دکتر سید احمد میر شکرایی

- ترمودینامیک و سینتیک. جلسه ۳۳

(پروژه مشترک دانشگاه شهید بهشتی و دانشگاه MIT)

اساتید مدرس MIT:

Pro.M.OUNGI-BAWENDI

Pro.ROBERT-GUY GRIFFIN

استاد مترجم SBU:

دکتر منصور زاهدی

- **Chemical Box Models**

Markus Rex

موفق