



بخش ۱

سینتیک شیمیایی



هوای آلوده، بوی بدی دارد و چهره شهر را زشت می کند. چنین هوایی فرسودگی ساختمان ها و پوسیدگی خودروها را سرعت می بخشد. همچنین کاهش فراورده های کشاورزی و از بین رفتن برخی گونه های جانوری را در پی دارد. افزون بر اینها باعث به وجود آمدن و تشدید بیماری های تنفسی مانند برونشیت، آسم، سرطان ریه و بسیاری از بیماری های دیگر نیز می گردد. از این رو، امروزه داشتن هوایی پاک و سالم، دغدغه روزافزون بسیاری از ساکنان شهرهای صنعتی و کلان شهرها شده است.

آیا شیمی به ویژه سینتیک شیمیایی و کاربردهای آن برای حلّ این مشکلات و داشتن هوایی پاک تر، راهگشاست؟

هریک از شهروندان چه سهمی در میزان آلودگی هوای شهر خود دارند؟

واحد یادگیری ۱

موضوع : سرعت

از صفحه ۱ تا صفحه ۴ کتاب درسی

• هدف‌های آموزشی

- ۱- با واکنش‌های شیمیایی آهسته و سریع آشنا شود.
- ۲- توانایی دسته‌بندی واکنش‌ها را در گروه‌های سریع و آهسته کسب کند.
- ۳- سینتیک و ترمودینامیک را مکمل هم بداند.
- ۴- با واحدهای اندازه‌گیری سرعت آشنا شود.
- ۵- بین سریع بودن یک واکنش و خودبه‌خودی بودن آن تفاوت قائل شود.
- ۶- با نشانه‌های قابل اندازه‌گیری تغییرات شیمیایی برای اندازه‌گیری سرعت آشنا شود.
- ۷- مهارت اندازه‌گیری سرعت در واکنش‌های شیمیایی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- به‌عنوان یک شهروند مسئول به فکر کاهش سرعت برخی واکنش‌های شیمیایی باشد.
- ۹- به این آگاهی دست پیدا کند که می‌تواند سرعت برخی واکنش‌ها را کاهش دهد.



• فعالیت‌های پیشنهادی

تصاویری مانند حاشیه را به دانش‌آموزان نشان داده و از آنها بخواهید تا بین این تصاویر وجه مشترکی پیدا کنند. آنها را هدایت کنید تا به مفهوم سرعت واکنش یا زمان انجام این واکنش‌ها برسند. سپس با انجام آزمایش سدیم و منیزیم در آب مفهوم واکنش‌های سریع و کند را برای آنها بیان کنید.

واحد یادگیری ۲

موضوع : سرعت متوسط

از صفحه ۴ تا صفحه ۸ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- تفاوت تغییر تعداد مول برای واکنش دهنده و فراورده‌ها را درک کند.
- ۲- مهارت استخراج داده‌ها از روی نمودارهای مول - زمان را کسب و در خود تقویت کند.
- ۳- با مفهوم Δn آشنا شده و بتواند از روی جداول و نمودارها مقدار Δn را برای واکنش دهنده‌ها و فراورده تعیین کند.
- ۴- مهارت رسم نمودار تغییرات مول واکنش دهنده و فراورده‌ها برحسب زمان را در خود تقویت کند.
- ۵- مفهوم شیب نمودار مول - زمان را درک کند.
- ۶- رابطه بین سرعت مصرف واکنش دهنده و فراورده‌ها با ضرایب استوکیومتری مواد در واکنش را درک کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

در یک بادکنک مقداری جوش شیرین بریزید و آن را به دهانه یک ارلن که دارای سرکه است متصل کنید. به آرامی جوش شیرین را در سرکه بریزید و از دانش‌آموزان بخواهید دربارهٔ چگونگی اندازه‌گیری سرعت واکنش نظر بدهند. در هر مرحله آنها را راهنمایی کنید تا با خواص قابل اندازه‌گیری آشنا شوند و مفهوم تغییر مقدار ماده و تغییر مول را درک کنند و بتوانند به رابطه‌ای برای بیان سرعت دست یابند.



واحد یادگیری ۳

موضوع : محاسبه سرعت

از صفحه ۸ تا صفحه ۹ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- توانایی ارتباط شیب نمودار مول - زمان را با معادله واکنش کسب و در خود تقویت کند.
- ۲- بتواند با استفاده از سرعت تولید یا مصرف یک ماده، جدول تغییرات را برای سایر مواد تهیه کند.
- ۳- با کاربرد غلظت مولی در محاسبه سرعت آشنا شود.
- ۴- توانایی نوشتن نسبت سرعت مصرف یا تولید مواد شرکت کننده در واکنش را داشته باشد.
- ۵- رابطه سرعت واکنش با سرعت تولید یا مصرف مواد شرکت کننده در واکنش را درک کند.

واحد یادگیری ۴

موضوع : عوامل مؤثر بر سرعت
از صفحه ۱۰ تا صفحه ۱۳ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با عوامل مؤثر بر سرعت واکنش آشنا شود.
- ۲- بتواند از عوامل مؤثر بر سرعت واکنش در کنترل و یا تسریع واکنش‌ها استفاده کند.
- ۳- بتواند با بررسی شرایط مختلف در آزمایش‌های یکسان عامل مؤثر در افزایش سرعت واکنش را شناسایی کند.
- ۴- مفهوم قانون سرعت را درک کند.
- ۵- توانایی نوشتن رابطه سرعت واکنش برای واکنش‌های مختلف با استفاده از اطلاعات داده شده را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- مرتبه هر واکنش دهنده و واکنش و اثر تغییر آن در سرعت واکنش را درک کند.



واحد یادگیری ۵

موضوع : نظریه های سینتیک برخورد

از صفحه ۱۴ تا صفحه ۱۶ کتاب درسی

هدف های آموزشی

- ۱- با نظریه های سینتیک شیمیایی آشنا شود.
- ۲- مفهوم نظریه برخورد را درک کند.
- ۳- تأثیر تعداد برخوردها در افزایش یا کاهش سرعت واکنش ها را درک کند.
- ۴- مفهوم جهت گیری مناسب در برخورد را درک کند.
- ۵- توانایی تشخیص برخورد مؤثر و غیرمؤثر را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- توانایی پیشنهاد برخورد مؤثر برای یک واکنش شیمیایی ساده را کسب و در خود تقویت کند.
- ۷- با مفهوم انرژی فعال سازی و نماد آن آشنا شود.
- ۸- دریابد که برای انجام هر واکنش شیمیایی به حداقل انرژی نیاز است.



واحد یادگیری ۶

موضوع : نظریه حالت گذار

از صفحه ۱۷ تا صفحه ۱۹ کتاب درسی

• هدف‌های آموزشی

- ۱- با نظریه حالت گذار آشنا شده و مزیت این نظریه نسبت به نظریه برخورد را درک کند.
- ۲- با مفهوم پیچیده فعال آشنا شود.
- ۳- با مفهوم انرژی فعال سازی واکنش برگشت آشنا شده و شرایط برگشت پذیر بودن واکنش با توجه به E_a را درک کند.
- ۴- توانایی رسم نمودار انرژی - پیشرفت را کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- با مقایسه E_a و E_a' بتواند سرعت واکنش های رفت و برگشت را مقایسه کند.
- ۶- رابطه بین ΔH با E_a و E_a' را درک کند.
- ۷- توانایی رسم نمودار انرژی - پیشرفت را برای واکنش های بنیادی کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- توانایی محاسبه ΔH را با استفاده از مقادیر E_a و E_a' کسب و در خود تقویت کند.
- ۹- با مقایسه E_a و E_a' ، گرماده یا گرماگیر بودن واکنش را تشخیص دهد.
- ۱۰- با نقش دانشمندان مسلمان در پیشرفت علم شیمی آشنا شود.



واحد یادگیری ۷

موضوع : شیمی و زندگی از صفحه ۲۰ تا صفحه ۲۳ کتاب درسی

• هدف‌های آموزشی

- ۱- با آلاینده‌های هوا و عوامل ایجاد آنها و بیماری‌های ناشی از هوای آلوده آشنا شود.
- ۲- به نقش سینتیک شیمیایی در داشتن هوایی پاک و زندگی سالم پی ببرد.
- ۳- با گازهای خروجی از اگزوز خودروها و زیان‌های آنها آشنا شود.
- ۴- با سوختن ناقص کربن و تولید گاز SO_2 آشنا شود.
- ۵- لزوم حذف آلاینده‌های هوا را درک کند و برای حذف آنها راهکارهای مناسب پیشنهاد بدهد.
- ۶- دلیل ایجاد باران‌های اسیدی را درک و با ضررهای آنها آشنا شود.



واحد یادگیری ۸

موضوع : نقش کاتالیزورها از صفحه ۲۴ تا صفحه ۲۷ کتاب درسی

• هدف‌های آموزشی

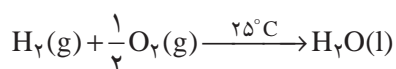
- ۱- با کاتالیزورها به عنوان یکی از عوامل مؤثر در سرعت واکنش‌ها آشنا شود.
- ۲- نقش کاتالیزگر در افزایش سرعت واکنش‌ها را بررسی کند.
- ۳- تأثیر کاتالیزگر بر مقدار E_a و E'_a را درک کند.
- ۴- بداند که کاتالیزگر بر سطح انرژی واکنش دهنده و فراورده و مقدار ΔH تأثیر ندارد.
- ۵- دلایل انتخاب یک کاتالیزگر برای یک واکنش را درک کند.
- ۶- با کاتالیزورهای موجود در آگروز خودروها آشنا شود.
- ۷- مبدل‌های کاتالیستی و ویژگی‌های فیزیکی آنها را بشناسد.
- ۸- با نقش عوامل دیگری که در سرعت واکنش مؤثر هستند آشنا شود.
- ۹- به عنوان یک شهروند مسئول به میزان آلاینده‌های تولید شده در شهر و کشور خود توجه کرده و در راه کاهش این آلودگی، رفتارهای صحیح را انجام و گسترش دهد.



ترمودینامیک و سینتیک شیمیایی

در شیمی ۳ با ترمودینامیک شیمیایی آشنا شدید. ترمودینامیک، دانش تابع‌های حالت است. کمیت‌هایی مانند مول (n)، دما (T)، حجم (V)، فشار (p)، انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، آنتروپی (S) و انرژی آزاد گیبس (G) در یک سامانه، تابع حالت هستند. هر تابع حالت تنها به حالت کنونی سامانه بستگی داشته و به مسیری که سامانه طی آن به این مقدار از تابع رسیده است، بستگی ندارد. بیان مقدار تابع‌های حالت یک سامانه، وضعیت سامانه را نشان می‌دهد. انجام فرایند در یک سامانه، باعث تغییر در هر تابع حالت شده و تغییر قابل اندازه‌گیری هر تابع حالت مانند، ΔE ، ΔH ، ΔS و ΔG نیز به مسیر انجام آن تغییر در سامانه بستگی ندارد.

به کمک ΔG یک واکنش می‌توان به خودبه‌خود بودن یا غیرخودبه‌خود بودن آن پی برد اما این کمیت مانند دیگر کمیت‌های ترمودینامیکی، دربارهٔ زمان، مسیر (سازو کار) انجام واکنش و نیز سرعت آن هیچ اطلاعاتی به ما نمی‌دهد. واکنش خودبه‌خود پس از آغاز بدون نیاز به محرک بیرونی ادامه یافته و از انجام آن، کار مفید به‌دست می‌آید (واکنش کارزا). در حالی که انجام واکنش غیرخودبه‌خود به محرک بیرونی نیاز داشته و برای انجام آن باید کار مفید هزینه شود (واکنش کارگیر). این ویژگی‌ها نشان می‌دهند که ترمودینامیک به خودبه‌خودی و غیرخودبه‌خودی بودن واکنش‌ها و نیز میزان پیشرفت آنها در شرایط معین می‌پردازد. برای روشن شدن این ویژگی، به واکنش زیر نگاه کنید:



$$\Delta G^\circ_{\text{واکنش}} = \Delta G^\circ_{\text{تشکیل}} [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -237 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

بر پایهٔ $\Delta G^\circ_{\text{واکنش}}$ درمی‌یابیم که این واکنش، خودبه‌خودی است و پس از آغاز، بدون عامل بیرونی، ادامه یافته و با پیشرفت زیادی که دارد، تا مرز کامل شدن پیش می‌رود (هرچه ΔG واکنشی منفی‌تر باشد، واکنش پیشرفت بیشتری داشته و فراورده‌های بیشتری تولید می‌کند).

حال این پرسش پیش می‌آید که اگر این نسبت مولی از مواد واکنش‌دهنده را در فشار ۱ atm و دمای 25°C درون سامانه بسته‌ای داشته باشیم، یک مول آب مایع و خالص به آسانی و سریع به دست می‌آید؟ ترمودینامیک به این پرسش پاسخی نمی‌دهد! زیرا آنچه در ترمودینامیک اهمیت دارد این است که سازنده‌های آغازین آب، همین واکنش‌دهنده‌ها هستند و ترمودینامیک پاسخگوی اینکه چه شرایطی برای انجام این واکنش نیاز است و یا چه زمانی طول می‌کشد تا انجام شود، نیست. پاسخ چنین پرسش‌هایی را باید در سینتیک شیمیایی جستجو کرد.

واکنش بالا در فشار ۱ atm و دمای 25°C آن قدر کند است که انجام نمی‌شود. از این رو شیمی‌دان‌ها می‌گویند: چنین واکنشی از دیدگاه ترمودینامیک مساعد و از دیدگاه سینتیک نامساعد بوده یا به‌طور سینتیکی کنترل می‌شود. اگر این واکنش در شرایط مناسب سریع انجام شود، به آن واکنش پربازده می‌گویند زیرا در مدت زمان کوتاهی، فراورده زیادی تولید می‌کند (واکنش‌های پربازده از هر دو دیدگاه ترمودینامیک و سینتیک مساعد هستند).

اینک باید پی برده باشید که سینتیک شیمیایی شاخه‌ای از دانش شیمی است که به بررسی مسیر انجام واکنش، سرعت آن و عوامل مؤثر بر سرعت واکنش می‌پردازد. سینتیک شیمیایی کاربردهای فراوانی دارد برای نمونه در فرایندهای صنعتی، سرعت واکنش‌ها به اندازه ثابت تعادل اهمیت دارد. در فرایندهای هابر، برای تولید آمونیاک، ثابت تعادل ما را از بیشترین بازده تولید NH_3 در دما و فشار معین آگاه می‌کند درحالی که اگر سرعت واکنش میان گازهای N_2 و H_2 بسیار کم باشد، بهره‌برداری از واکنش اقتصادی نیست. این نمونه نشان می‌دهد که برای پیش‌بینی رفتار یک سامانه شیمیایی باید ترمودینامیک و سینتیک شیمیایی هم‌زمان به کار گرفته شوند.

سرعت متوسط مصرف و تولید مواد شرکت‌کننده در واکنش

با تابع $y=f(x)$ آشنا هستید و می‌دانید که سرعت از یک واژه همگانی به نام نرخ یا آهنگ تغییر سرچشمه می‌گیرد. برای تابع $y=f(x)$ ، سرعت لحظه‌ای برابر با $\frac{dy}{dx}$ بوده و در گستره معین و قابل اندازه‌گیری از x ، سرعت متوسط برابر با $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ است. در فیزیک اگر جسمی روی محور x حرکت کند، برای نشان دادن بردار مکان آن در لحظه t می‌توان x را با تابعی از زمان نشان داد $x=f(t)$. حرکت این جسم را می‌توان با نمودار «مکان-زمان» بررسی کرد که در آن سرعت لحظه‌ای و سرعت متوسط جسم به ترتیب با $\frac{dx}{dt}$ و $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ گزارش می‌شوند.



در شیمی، مقدار (برحسب مول) و یا غلظت هر ماده شرکت کننده در واکنش (یا هر جزء واکنش مانند ماده i)، وابسته به زمان بوده و یک تابع به شمار می رود. بنابراین برای ماده i داریم:

$$n(i) = f(t) \text{ و } [i] = f(t)$$

($n(i)$ = مول ماده i ، t = زمان انجام واکنش، $[i]$ = غلظت مولی ماده i). انجام واکنش

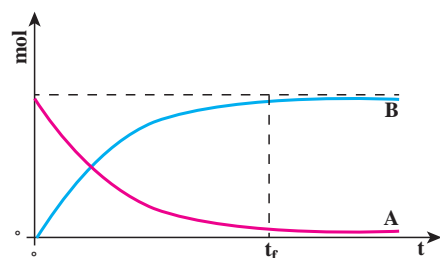
را می توان با نمودارهای «مول - زمان» و «غلظت - زمان» برای هر ماده شرکت کننده بررسی کرد که در آن سرعت لحظه ای و سرعت متوسط ماده i به ترتیب با $R(i) = \frac{dn(i)}{dt}$ و $\bar{R}(i) = \frac{\Delta n(i)}{\Delta t}$ یا $\bar{R}(i) = \frac{d[i]}{dt}$ گزارش می شوند.

نمودار «مول - زمان» برای واکنش: $A \rightarrow B$ ، که در آن A و B جامد یا مایع هستند،

به شکل زیر است (t_f = زمان پایان واکنش). این نمودار نشان می دهد

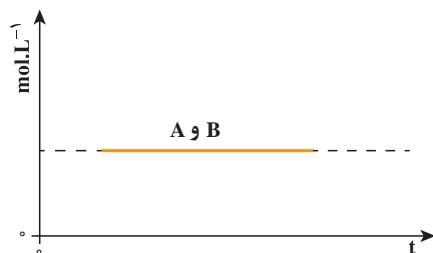
$\Delta n(A) = n(A)_f - n(A)_i < 0$ و $\Delta n(B) = n(B)_f - n(B)_i > 0$ بوده و چون سرعت متوسط

کمیتی مثبت است، می توان نوشت:



نمودار ۱

$$\bar{R}(A) = -\frac{\Delta n(A)}{\Delta t} \text{ و } \bar{R}(B) = +\frac{\Delta n(B)}{\Delta t}$$



نمودار ۲

از آنجا که غلظت ماده جامد و مایع

خالص در دمای معین، مقداری ثابت

بوده و به حجم سامانه بستگی ندارد،

نمودار «غلظت - زمان» برای مواد A و

B به شکل روبه رو است. بنابراین یکای

سرعت متوسط مصرف یا تولید ماده

جامد و مایع خالص، «مول بر زمان» است

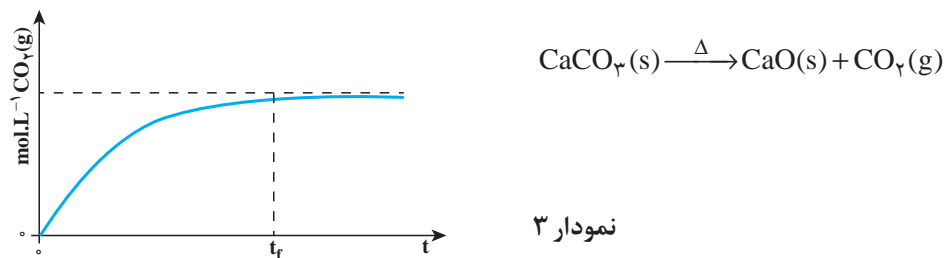
نه «غلظت بر زمان».

در این بخش فرض می شود که همه واکنش ها تا مرز کامل شدن پیش می روند

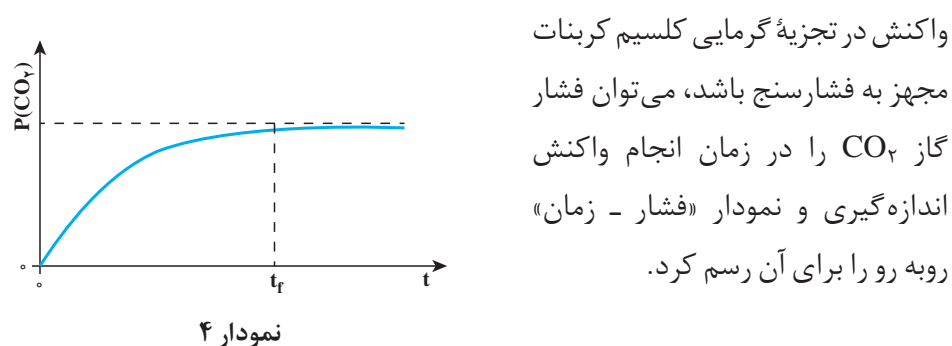
و یا مقدار A در پایان واکنش نزدیک به صفر خواهد شد (نه برابر با صفر). به چنین

واکنش هایی، واکنش یک طرفه می گویند.

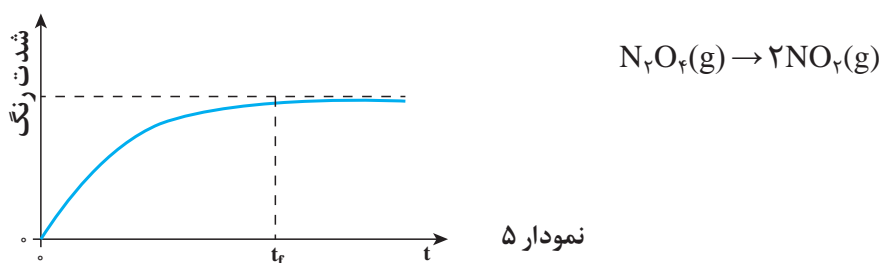
چون برای هر ماده به حالت گاز یا محلول، حجم ظرف یا محلول اهمیت زیادی دارد، سرعت متوسط تولید یا مصرف چنین موادی را در بیشتر موارد با یکای «غلظت مولی بر زمان» گزارش می‌دهند. بر این پایه نمودارهای «غلظت - زمان» برای گاز CO_2 حاصل از تجزیه گرمایی کلسیم کربنات جامد (سنگ آهک) بر حسب «مول - زمان» و «غلظت - زمان» برای اجزای جامد این واکنش مانند نمودار ۳ است.



گاهی اندازه‌گیری غلظت مولی یک ماده در زمان انجام واکنش دشوار است. در این شرایط می‌توان کمیتی مانند حجم گاز، فشار گاز یا شدت رنگ سامانه را که وابسته به غلظت است، در زمان انجام واکنش اندازه‌گیری کرد. سپس به جای نمودار «غلظت - زمان»، نمودار «کمیت وابسته به غلظت - زمان» را برای آن رسم نمود. برای نمونه اگر سامانه



در واکنش تجزیه گرمایی دی‌نیتروژن تترااکسید، N_2O_4 و NO_2 به ترتیب بی‌رنگ و خرمایی‌رنگ هستند. بنابراین می‌توان در زمان‌های گوناگون شدت رنگ سامانه را به دلیل تولید NO_2 خرمایی‌رنگ، با دستگاه رنگ‌سنج اندازه‌گیری و نمودار زیر را رسم کرد.



اندازه‌گیری سرعت واکنش

برای اندازه‌گیری R باید غلظت واکنش‌دهنده یا فراورده را با زمان دنبال کرد. در **روش شیمیایی**، چند ظرف با ترکیب یا مخلوط آغازی یکسان را در حمام با دمای ثابت جای می‌دهند و در فاصله‌های زمانی معین نمونه‌ها را از حمام درآورده و واکنش درون آنها را کند یا متوقف نموده و مخلوط را به سرعت تجزیه شیمیایی می‌کنند. روش‌های کند کردن می‌توانند سرد کردن، بیرون آوردن کاتالیزگر، رقیق کردن زیاد مخلوط واکنش یا افزودن گونه‌هایی که به سرعت با یک واکنش‌گر ترکیب می‌شوند، باشند. نمونه‌های گازی را بیشتر با یک طیف‌سنج جرمی یا یک کروماتوگراف گازی اندازه‌گیری می‌کنند.

روش‌های فیزیکی کمتر خسته‌کننده بوده و دقیق‌ترند. در این روش‌ها یک خاصیت فیزیکی وابسته سامانه در حال واکنش را به شکل تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌گیرند. این روش‌ها این امکان را فراهم می‌کنند که واکنش را همان‌گونه که پیش می‌روند، دنبال کنیم. برای یک واکنش گازی که با پیشرفت واکنش، در سامانه بسته، مول‌ها در آن تغییر می‌کنند می‌توان فشار کل را اندازه‌گیری کرد (به شرط آنکه واکنش جانبی رخ ندهد). اگر واکنشی با تولید فراورده گازی همراه باشد، می‌توان جرم مخلوط واکنش را در زمان‌های گوناگون در یک سامانه باز دنبال کرد (در کتاب درسی این روند مشاهده می‌شود). اگر یکی از گونه‌ها، فعال نوری باشد می‌توان چرخش نوری را بررسی کرد. برای واکنش‌های یونی در محلول‌ها می‌توان اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی با تابعی از زمان را به کار برد.

بیشتر واکنش‌گرها در یک ظرف بسته، مخلوط و نگهداری می‌شوند که به آن **روش ایستا** می‌گویند. در **روش جاری**، واکنش‌گرها پیوسته به درون ظرف واکنش در دمای ثابت، جریان داشته و فراورده‌ها پیوسته بیرون می‌روند. اندکی پس از آغاز واکنش، سیستم به حالت پایا رسیده و غلظت‌های خروجی با زمان، ثابت می‌مانند. رابطه سرعت و ثابت سرعت با اندازه‌گیری غلظت‌های خروجی برای چند غلظت ورودی، با سرعت جریان‌های گوناگون به دست می‌آیند. سیستم‌های جاری در صنایع تولید مواد شیمیایی کاربرد گسترده‌ای دارند.

به روش‌های بالا، روش‌های **سینتیکی کلاسیک** می‌گویند و برای واکنش‌هایی با نیمه‌عمر دست کم چند ثانیه به کار می‌روند (نیمه عمر زمانی است که در آن غلظت یک واکنش‌دهنده نصف می‌شود). **برای واکنش‌های سریع** که نیمه عمری از یک تا 10^{-11} ثانیه دارند مانند واکنش میان رادیکال‌های آزاد، واکنش‌های یونی در محلول‌های آبی و واکنش در سیستم‌های بیولوژیکی، روش‌های دیگری مانند **روش آسایش** به کار می‌رود.

سرعت واکنش

می‌دانید که سرعت متوسط هر ماده، متناسب با ضریب استوکیومتری آن ماده در معادله واکنش است. بنابراین می‌توان به تعداد اجزای واکنش، سرعت متوسط محاسبه کرد. از آنجا که کار کردن با یک سرعت، آسان‌تر از کار کردن با سرعت‌های گوناگون است، سرعت متوسط هر جزء واکنش را به ضریب استوکیومتری آن تقسیم می‌کنیم. نتیجه این تقسیم، یکسان بوده و به آن سرعت واکنش می‌گویند. مهم‌ترین ویژگی سرعت واکنش این است که به ضریب استوکیومتری اجزای واکنش بستگی ندارد.

بر این پایه برای واکنش $aA + bB \rightarrow cC + dD$ می‌توان نوشت:

$$R(\text{واکنش}) = \frac{\bar{R}(A)}{a} = \frac{\bar{R}(B)}{b} = \frac{\bar{R}(C)}{c} = \frac{\bar{R}(D)}{d}$$

اگر بخواهیم سرعت واکنش را با یکای مول بر زمان گزارش کنیم، رابطه بالا به شکل زیر درمی‌آید:

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{1}{a} \frac{\Delta n(A)}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta n(B)}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta n(C)}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta n(D)}{\Delta t}$$

اما اگر بخواهیم سرعت واکنش همگنی (در فاز گاز یا فاز محلول) را با یکای غلظت مولی بر زمان گزارش کنیم، می‌توان نوشت:

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{1}{a} \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta [B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta [C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta [D]}{\Delta t}$$

توجه کنید سرعت واکنش را نباید با واژه «سرعت متوسط واکنش» بیان کرد زیرا این کمیت می‌تواند به صورت زیر نیز ارائه شود:

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{1}{a} \frac{dn(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn(B)}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn(C)}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn(D)}{dt}$$

قانون سرعت

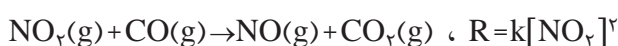
آزمایش‌ها و شواهد تجربی نشان می‌دهند که میان سرعت واکنش و غلظت واکنش‌دهنده‌ها رابطه‌ای مستقیم وجود دارد به گونه‌ای که برای واکنش «فرآورده‌ها $aA + bB \rightarrow$ » می‌توان نوشت:

$$R \propto [A]^m \cdot [B]^n \Rightarrow R = k[A]^m \cdot [B]^n$$

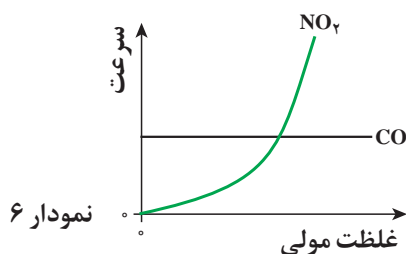


به این رابطه ریاضی میان سرعت واکنش و غلظت واکنش دهنده‌ها، **قانون سرعت** می‌گویند (برای هر واکنش از داده‌های تجربی به دست می‌آید). در این رابطه k ، **ثابت سرعت** نام دارد که مانند سرعت واکنش، کمیتی تجربی و وابسته به دما است. m و n توان غلظت مولی هر واکنش دهنده را نشان می‌دهد که به آن **مرتبه واکنش نسبت به آن واکنش دهنده** می‌گویند (در رابطه قبل سرعت واکنش برحسب A ، از مرتبه m و برحسب B از مرتبه n است).

مرتبه هر واکنش دهنده می‌تواند عدد درست، صفر یا کسری باشد. به مجموع مرتبه واکنش دهنده‌ها، **مرتبه کلی واکنش** (x) گفته می‌شود. در رابطه $R = k[A]^m[B]^n$ ، مرتبه کلی واکنش $x = n + m$ است. برای درک بهتر مفهوم مرتبه هر واکنش دهنده به واکنش روبه‌رو و قانون سرعت آن توجه کنید.



در اینجا سرعت واکنش برحسب NO_2 از مرتبه دو است. یعنی اگر در شرایط یکسان تنها $[\text{NO}_2]$ دو برابر شود، R چهار برابر می‌شود ($2^2 = 4$). همچنین سرعت واکنش برحسب CO ، از مرتبه صفر است. یعنی اگر $[\text{CO}]$ تغییر کند، R ثابت می‌ماند ($[\text{CO}]^0 = 1$). مرتبه کلی این واکنش، برابر با دو است ($x = 2 + 0 = 2$). به نمودار «سرعت - غلظت» این واکنش توجه کنید.



از روی یکای ثابت سرعت نیز می‌توان به مرتبه کلی واکنش پی برد. اگر رابطه $R = k[A]^m[B]^n$ را بازآرایی کرده و یکای هر کمیت را در این رابطه قرار دهیم، به یکای k می‌رسیم.

$$R = k[A]^m[B]^n \Rightarrow k = \frac{R}{[A]^m[B]^n} \Rightarrow ? = \frac{\text{mol.L}^{-1} \cdot (\text{time})^{-1}}{(\text{mol.L}^{-1})^m \cdot (\text{mol.L}^{-1})^n}$$

$$\Rightarrow ? = \frac{\text{mol.L}^{-1} \cdot (\text{time})^{-1}}{(\text{mol.L}^{-1})^{m+n}} \xrightarrow{m+n=x} ? = \frac{\text{mol.L}^{-1} \cdot (\text{time})^{-1}}{(\text{mol.L}^{-1})^x}$$

$$(\text{time})^{-1} \cdot (\text{mol.L}^{-1})^{1-x} = \text{یکای ثابت سرعت (k)}$$

بر این پایه، ثابت سرعت واکنش‌های مرتبهٔ صفر، یک، دو و سه، مطابق جدول زیر است.

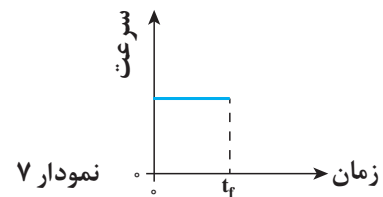
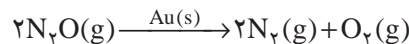
جدول ۱- یکای ثابت سرعت

مرتبهٔ کلی واکنش (x)	صفر (x=۰)	یک (x=۱)	دو (x=۲)	سه (x=۳)
یکای ثابت سرعت (k) $(\text{mol.L}^{-1})^{(1-x)} \cdot (\text{time})^{-1}$	$(\text{mol.L}^{-1}) \cdot (\text{time})^{-1}$	$(\text{time})^{-1}$	$(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}) \cdot (\text{time})^{-1}$	$(\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2) \cdot (\text{time})^{-1}$

برای نمونه اگر برای واکنشی $k = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ باشد، مرتبهٔ کلی واکنش، دو

است.

در واکنش‌های مرتبهٔ صفر تا هنگامی که مقداری از واکنش‌دهنده در سامانه وجود داشته باشد، سرعت واکنش مستقل از غلظت واکنش‌دهنده‌هاست. برای نمونه واکنش تجزیهٔ گاز دی‌نیتروژن مونواکسید روی کاتالیزگر طلا در فشار بالا، مرتبهٔ صفر بوده و نمودار «سرعت - زمان»، آن به صورت زیر است.



جدول زیر قانون سرعت برخی واکنش‌ها را نشان می‌دهد که از داده‌های تجربی مربوط به هر واکنش به دست آمده است.

جدول ۲- قانون سرعت برخی واکنش‌ها

شماره	فاز واکنش همگن	قانون سرعت	معادلهٔ واکنش
۱	گازی	$R = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
۲	گازی	$R = k[\text{N}_2\text{O}_5]$	$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
۳	گازی	$R = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$
۴	گازی	$R = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
۵	گازی	$R = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}$	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
۶	گازی	$R = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{NO}} 2\text{SO}_3$
۷	محلول	$R = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] + k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-][\text{H}^+]$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
۸	محلول	$R = k \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Hg}^{3+}]}$	$\text{Hg}^{2+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow 2\text{Hg}^{3+} + \text{Ti}^{4+}$

توجه کنید:

نمودارهای سرعت-زمان و سرعت - غلظت جزو هدف‌های آموزشی کتاب درسی نیست، تنها برای دبیران گرامی ارائه شده است.

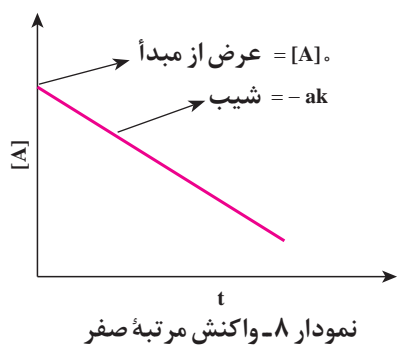
مقدار k به دما وابسته بوده و برای هر واکنش مقدار معینی است. در واکنش نخست $\left(\frac{3}{2}\right)$ یک ثابت بوده و تعیین مرتبه واکنش ممکن نیست. مرتبه واکنش پنجم، کسری $\left(\frac{3}{2}\right)$ است. در واکنش هفتم نیز هر جمله، مرتبه ویژه‌ای دارد. در واکنش ششم، NO سرعت واکنش را افزایش می‌دهد ولی در معادله کلی واکنش نمی‌آید و به آن کاتالیزگر می‌گویند. در واکنش هشتم، مرتبه نسبت به Hg^{2+} برابر با ۱- است. در واکنش‌های ۱، ۲، ۵، ۶، ۷ و ۸، توان‌ها در قانون سرعت می‌توانند متفاوت از ضریب‌های استوکیومتری در معادله واکنش باشند و قانون سرعت برای آنها از اندازه‌گیری سرعت واکنش به دست می‌آیند (نه از استوکیومتری واکنش). درحالی که برای واکنش‌های ۳ و ۴ توان‌ها در قانون سرعت با ضریب استوکیومتری واکنش دهنده‌ها همخوانی دارد.

روش‌های تعیین قانون سرعت

الف) روش گرافیکی (رسم نمودار): برای واکنش مرتبه صفر ($aA \rightarrow \dots$) می‌توان

نوشت:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 \rightarrow [A] - [A]_0 = -akt$$

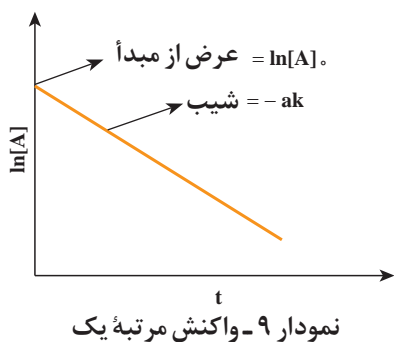


$[A]_0$: غلظت آغازی A : بدیهی است

که از رسم نمودار $[A]$ برحسب t ، خط راستی با شیب $-ak$ و عرض از مبدأ $[A]_0$ به دست می‌آید (نمودار ۸). زمان نیمه عمر چنین واکنش‌هایی، $t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2ak}$ است.

برای واکنش مرتبه یک ($aA \rightarrow \dots$) خواهیم داشت:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -akt$$



از رسم نمودار $\ln[A]$ برحسب t ، خط

راستی با شیب $-ak$ و عرض از مبدأ $\ln[A]_0$ به دست می‌آید (نمودار ۹).

زمان نیمه عمر چنین واکنش‌هایی برابر است با:

$$[A] = [A]_0 / 2 \rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -akt \rightarrow \ln \frac{1}{2} = -akt \frac{1}{2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$$

رابطه بالا نشان می‌دهد که زمان نیمه عمر واکنش‌های مرتبه اول به غلظت آغازی

واکنش دهنده وابسته نیست مانند تلاشی مواد پرتوزا.

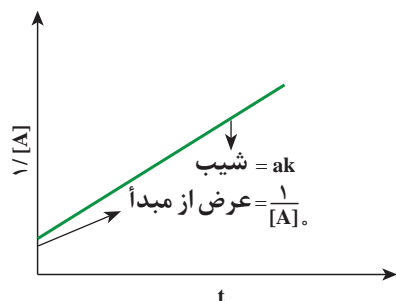
برای واکنش مرتبه دوم ($aA \rightarrow \dots$ یا $aA + bB \rightarrow \dots$) قانون سرعت دو شکل دارد،

$R = k[A]^2$ و $R = k[A][B]$ که در آن A و B واکنش دهنده‌های گوناگونی هستند. اگر

غلظت آغازی واکنش دهنده‌های A و B یکسان باشند، $R = k[A][B]$ رابطه‌ای همانند

$R = k[A]^2$ خواهد بود و خواهیم داشت:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt$$



نمودار ۱۰- واکنش مرتبه دو

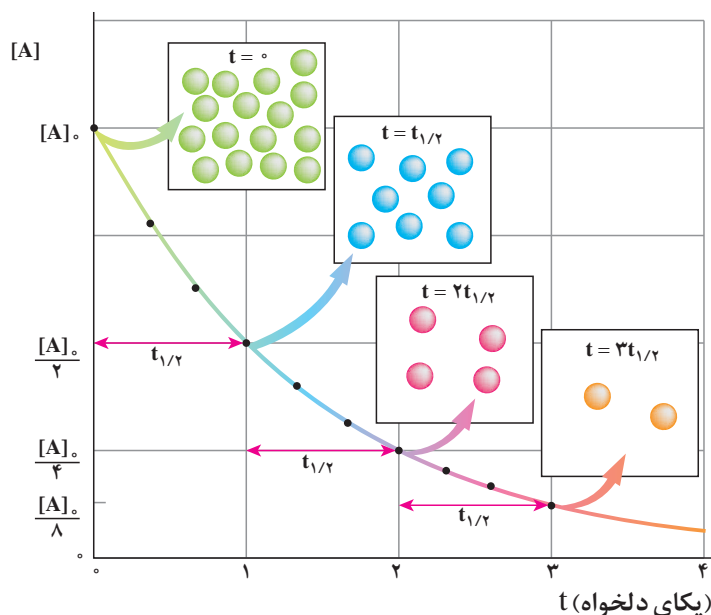
از رسم نمودار $[A]^{-1}$ بر حسب t، خط

راستی با شیب ak و عرض از مبدأ $[A]^{-1}_0$

به دست می‌آید (نمودار ۹).

زمان نیمه عمر در این واکنش‌ها،

$$\frac{1}{t_{1/2}} = \frac{1}{ak[A]_0} \text{ است (نمودار ۱۱).}$$



نمودار ۱۱- زمان نیمه عمر واکنش مرتبه دوم

برای واکنش $aA + bB \rightarrow \dots$ ، با غلظت آغازی متفاوت از A و B که از قانون سرعت

$R = k[A][B]$ پیروی می کند، خواهیم داشت:

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

ب) **روش نیمه عمر:** این روش هنگامی به کار می رود که قانون سرعت $R = k[A]^n$ و

($n \neq 1$) باشد. بر این پایه:

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{[A]_0}{[A]_0'} \right)^{1-n}$$

پ) **روش سرعت آغازی:** در این روش، سرعت آغازی (R_0) برای چند آزمایش با

غلظت های آغازی گوناگون برای یک واکنشگر اندازه گیری می شود. این روش می تواند برای واکنش هایی که قانون سرعت $R = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda$ دارند نیز به کار رود. اگر چند آزمایش ترتیب دهیم که غلظت آغازی B و دیگر گونه ها در آنها یکسان و تنها غلظت آغازی A تغییر کند، با رسم نمودار $\ln R_0$ بر حسب $\ln[A]_0$ می توان α را پیدا کرد. در آزمایش های دیگر می توان غلظت آغازی A و دیگر گونه ها را ثابت نگه داشت و غلظت آغازی B را تغییر داد. در این شرایط از رسم نمودار $\ln R_0$ بر حسب $\ln[B]_0$ می توان β را پیدا کرد و ...

نمونه حل شده: با توجه به جدول، قانون سرعت رابطه دست آورید.

آزمایش	$[A]_0$	$[B]_0$	$R_0 (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$
۱	۰/۱	۰/۱	۰/۲۵
۲	۰/۲	۰/۱	۰/۵
۳	۰/۱	۰/۲	۰/۲۵

پاسخ:

$$\frac{R_0(1)}{R_0(2)} = \frac{(k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta)_1}{(k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta)_2} = \frac{([A]_0^\alpha)_1}{([A]_0^\alpha)_2} \rightarrow \frac{0.25}{0.5} = \left(\frac{0.1}{0.2} \right)^\alpha \rightarrow \alpha = 1$$

$$\frac{R_0(1)}{R_0(3)} = \frac{(k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta)_1}{(k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta)_3} = \frac{([B]_0^\beta)_1}{([B]_0^\beta)_3} \rightarrow \frac{0.25}{0.5} = \left(\frac{0.1}{0.2} \right)^\beta \rightarrow \beta = 0$$

پس قانون سرعت، $R = k[A]$ خواهد بود.

ت) **روش مجزا کردن (Isolation):** این روش هنگامی به کار می رود که قانون

سرعت $R = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda$ باشد. در این روش نخست غلظت های آغازی را به گونه ای

برمی داریم که غلظت همه گونه ها به جز A بسیار زیاد باشد. با انجام واکنش غلظت دیگر گونه ها تقریباً ثابت مانده و $R=k[A]^{\alpha}$ گردد (این روش را شبه مرتبه سازی نیز می گویند)، اکنون می توان α را به دست آورد. با همین روند می توان β ، ... و λ را نیز به دست آورد.

نظریه های سینتیک شیمیایی

هر نظریه چارچوبی با فرض های روشن دارد. هریک از این فرض ها (اصول موضوعه) می تواند یک قانون علمی باشد (چنان که در فرض های نظریه اتمی دالتون، قانون پایستگی جرم در واکنش ها و قانون نسبت های معین وجود دارد). برای بررسی و درک چارچوب هر نظریه نخست باید فرض های آن را درک و در آن قلمرو به کار برد.

- نظریه های سینتیک شیمیایی، روند انجام واکنش ها را از دیدگاه ذره ای (میکروسکوپی) بررسی می کنند. ساده ترین نظریه در سینتیک شیمیایی، نظریه برخورد نام دارد.

الف) نظریه برخورد: فرض های نظریه برخورد به شرح زیر است:

سرعت مولکولی واکنش
در نظریه برخورد به سه
عامل بستگی دارد:
الف) سرعت برخورد میان
ذره های واکنش دهنده
ب) انرژی برخورد میان
ذره های واکنش دهنده
پ) کسری از برخوردها
که در جهت مناسب رخ
می دهد.

۱- باید ذره های واکنش دهنده با یکدیگر برخورد کنند تا واکنش انجام شود.
۲- از ساختار درونی ذره های واکنش دهنده چشم پوشی شده و آنها را گوی های سختی می دانند که در هنگام برخورد، تغییر شکل نمی دهند. این فرض برای ذره های یک اتمی و دواتمی، به واقعیت نزدیک تر است زیرا این ذره ها ساختار ساده تری دارند.
۳- این نظریه برای بررسی واکنش های بنیادی، میان ذره های ساده (یک اتمی یا دواتمی) و در فاز گاز به کار می رود.

۴- از آنجا که ذره های واکنش دهنده را گوی های سختی می دانند، این ذره ها تنها جنبش های انتقالی داشته و با یکدیگر برخوردهای کشسان دارند. برخورد کشسان، برخوردی است که مجموع انرژی جنبشی ذره ها پیش و پس از برخورد با هم برابر است. از این رو در این برخوردها، انرژی جنبشی تلف نشده و به انرژی پتانسیل نیز تبدیل نمی شود.
۵- فراورده ها از برخورد مؤثر ذره های واکنش دهنده تولید می شوند. برخوردی مؤثر است که در جهت مناسب و با انرژی کافی انجام شود.

۶- سرعت واکنش متناسب با شمار برخوردها در واحد حجم و واحد زمان است.
واکنش بنیادی: به واکنشی که در یک مرحله از واکنش دهنده ها، فراورده ها پدید می آیند، واکنش یک مرحله ای یا بنیادی می گویند. در قانون سرعت آنها،

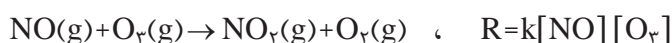
واکنش هایی که
در بیش از یک مرحله
انجام می شوند **واکنش
کلی یا چند مرحله ای**
نام دارند (چند واکنش
بنیادی پی در پی). در
این واکنش ها ضرورتی
نیست که توان ها در قانون
سرعت همان ضریب های
استوکیومتری در معادله ی
کلی واکنش باشند.



توان‌ها همان ضریب‌های استوکیومتری هستند.

به شمار ذره‌های واکنش‌دهنده در یک واکنش بنیادی، مولکولاریته می‌گویند (عددی درست و مثبت). مولکولاریته برای واکنش‌های بنیادی از نوع تجزیه و ایزومری شدن، برابر با یک، برای واکنش‌های بنیادی جایگزینی و ترکیب، برابر با دو است. مولکولاریته برابر با سه بسیار کمیاب و بالاتر از آن ممکن نیست (زیرا احتمال برخورد همزمان بیش از سه ذره در جهت مناسب و با انرژی کافی برای تولید فراورده‌ها، تقریباً صفر است).

برای نمونه واکنش زیر یک واکنش بنیادی دو مولکولی است و می‌توان با توجه به معادله واکنش، قانون سرعت را برای آن نوشت:



بر پایه قانون سرعت، اگر $[\text{NO}]$ و یا $[\text{O}_3]$ در دمای ثابت افزایش یابد، یعنی شمار ذره‌های واکنش‌دهنده در واحد حجم افزایش یابد شمار برخوردها در واحد حجم و واحد زمان و در پی آن، سرعت واکنش افزایش خواهد یافت.

در این واکنش برخورد مؤثر هنگامی رخ می‌دهد که NO از سر N به یکی از اکسیژن‌های کناری در O_3 با انرژی کافی برخورد کند.

این گفته‌ها نشان می‌دهد اگر واکنشی بنیادی باشد می‌توان برای آن برخورد مؤثر توصیف کرد یا اگر برخورد مؤثر برای واکنشی توصیف می‌شود به طور حتمی واکنش بنیادی است.

ب) نظریه حالت گذار: فرض‌های نظریه حالت گذار (نظریه پیچیده فعال) به شرح زیر است:

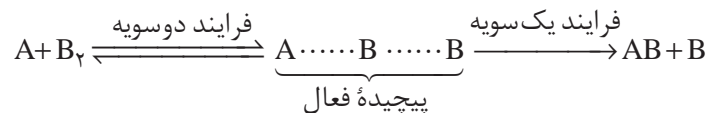
۱- ذره واکنش‌دهنده گوی سخت نبوده و ارتعاش پیوندهای کووالانسی در آن، اهمیت ویژه‌ای دارد.

۲- هنگام برخورد مؤثر میان ذره‌های واکنش‌دهنده به دلیل تغییر انرژی ارتعاشی پیوندها، برخی از پیوندهای اولیه سست شده و پیوندهای جدیدی میان اتم‌هایی که به هم برخورد کرده‌اند، شروع به تشکیل می‌کند. به این ترتیب ابر مولکولی با ساختار پیچیده‌تر پدید می‌آید که به آن پیچیده فعال یا حالت گذار می‌گویند.

۳- ساختار پیچیده فعال ناپایدار بوده و محتوای انرژی آن از واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها بیشتر است. این ساختار ناپایدار، عمر کوتاهی داشته و نمی‌توان با جداسازی مخلوط واکنش، آن را به دست آورد.

۴- تغییر در انرژی ارتعاشی پیوندهای سست درون پیچیده فعال، باعث گسستن برخی اتم‌ها از یکدیگر و به هم پیوستن برخی اتم‌ها به یکدیگر می‌شود. این ویژگی نشان می‌دهد که از تجزیه پیچیده فعال، واکنش دهنده‌ها یا فراورده‌ها پدید می‌آیند.

۵- تجزیه پیچیده فعال به واکنش دهنده‌ها، فرایندی دوسویه است. یعنی این ساختارها در هر لحظه می‌توانند به یکدیگر تبدیل شوند. در حالی که تجزیه پیچیده فعال به فراورده‌ها، فرایندی یک‌سویه است.

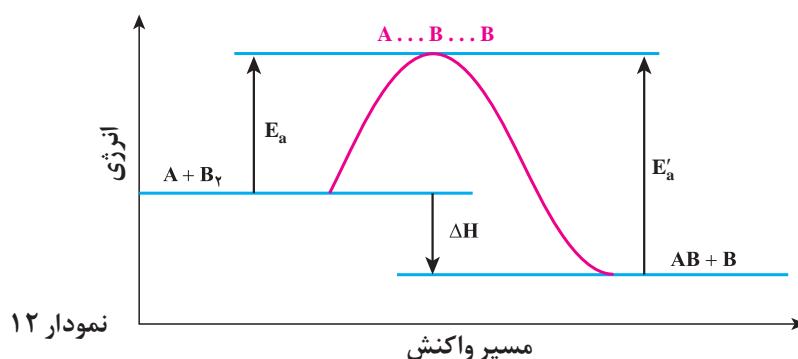
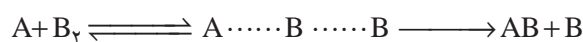
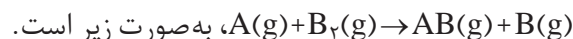


۶- سرعت واکنش به غلظت پیچیده فعال تشکیل شده در واحد زمان بستگی دارد.

۷- این نظریه برای واکنش‌های بنیادی و نیز چند مرحله‌ای (کلی) در فازهای گاز و محلول به کار می‌رود.

اینک بر پایه نظریه پیچیده فعال به بررسی ویژگی‌های واکنش‌های گرماده و گرماگیر می‌پردازیم.

بر پایه نظریه پیچیده فعال، روند انجام واکنش بنیادی گرماده



نمودار بالا نشان می‌دهد:

الف) E_a انرژی لازم برای تشکیل یک مول پیچیده فعال از واکنش دهنده‌ها است که

به آن انرژی فعالسازی واکنش رفت می‌گویند.

ب) اگر فرض کنیم که فراورده‌ها بتوانند به واکنش دهنده‌ها تبدیل شوند، E'_a انرژی

لازم برای تشکیل یک مول پیچیده فعال از فراورده‌ها است که به آن انرژی فعالسازی

واکنش برگشت می‌گویند.

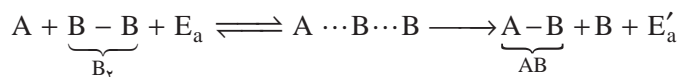
پ) E_a و E'_a همواره کمیت‌هایی مثبت هستند ($E_a > 0$, $E'_a > 0$).

ت) با کم کردن انرژی فعالسازی واکنش برگشت از انرژی فعالسازی واکنش رفت، تغییر آنتالپی واکنش به دست می‌آید. $\Delta H = E_a - E'_a$ در حالی که E_a و E'_a کمیت‌های سینتیکی هستند، ΔH کمیتی ترمودینامیکی بوده و $\Delta H = E_a - E'_a$ رابطه‌ای میان ترمودینامیک و سینتیک است. ویژگی‌های «آ، ب، پ و ت» در مورد واکنش‌های گرماگیر نیز به کار می‌روند.

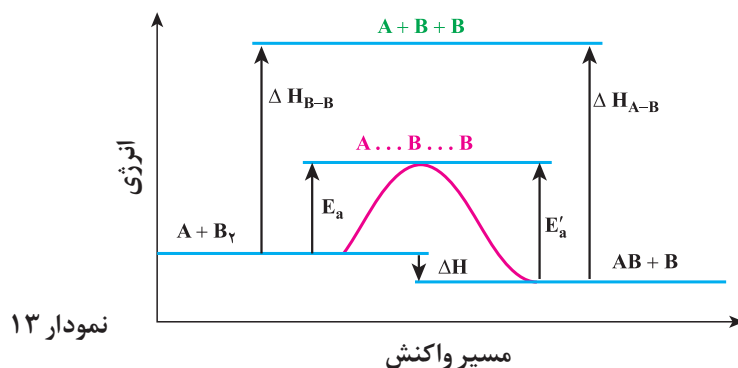
ث) چون در واکنش‌های گرماده $E_a < E'_a$ است، بنابراین $\Delta H_{\text{واکنش}} < 0$ بوده و در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت بیشتر از واکنش برگشت است زیرا هرچه انرژی فعالسازی واکنش بیشتر باشد، غلظت پیچیده فعال تشکیل شده در واحد زمان کمتر است (سرعت واکنش با انرژی فعالسازی آن رابطه وارونه دارد).

ج) در واکنش گرماده همواره $E'_a > |\Delta H|$ است اما نمی‌توان E_a را با $|\Delta H|$ مقایسه کرد.

برای همه واکنش‌ها در فاز گازی، E_a کمتر از آنتالپی آن پیوندی است که در تبدیل واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها شکسته می‌شود. همچنین، E'_a کمتر از آنتالپی آن پیوندی است که در تبدیل فراورده‌ها به واکنش دهنده‌ها شکسته می‌شود. برای مثال در واکنش:

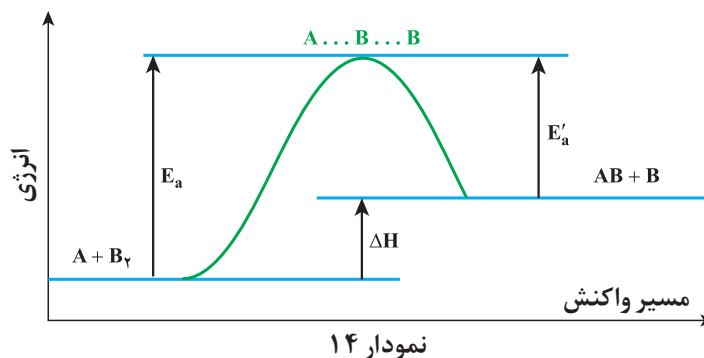


همواره $E_a < \Delta H_{B-B}$ و $E'_a < \Delta H_{A-B}$ است به این مقایسه در نمودار زیر توجه کنید (ΔH_{B-B} = آنتالپی پیوند B-B و ΔH_{A-B} = آنتالپی پیوند A-B).



از این نمودار درمی‌یابیم که در واکنش‌های گرماده همان گونه که E_a از E'_a کمتر است، مجموع آنتالپی پیوندها در واکنش دهنده‌ها کمتر از مجموع آنتالپی پیوندها در فراورده‌هاست.

بر پایهٔ نظریهٔ پیچیدهٔ فعال، روند انجام واکنش بنیادی گرماگیر:
 $A(g) + B_2(g) \rightarrow AB(g) + B(g)$ به صورت زیر است.



نمودار بالا نشان می‌دهد:

الف) چون در واکنش‌های گرماگیر $E_a > E'_a$ است، بنابراین $\Delta H_{\text{واکنش}} < 0$ بوده و در شرایط یکسان سرعت واکنش برگشت بیشتر از واکنش رفت است.

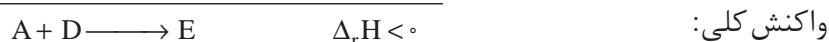
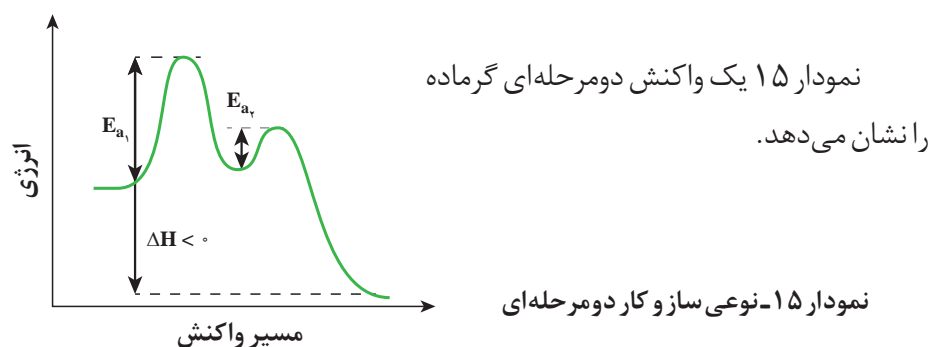
ب) در واکنش گرماگیر همواره $E_a > \Delta H$ است اما نمی‌توان E'_a را با ΔH مقایسه کرد.

پ) چون در واکنش‌های گرماگیر E'_a از E_a کمتر است، مجموع آنتالپی پیوندها در فراورده‌ها کمتر از مجموع آنتالپی پیوندها در واکنش‌دهنده‌ها می‌باشد.

واکنش چندمرحله‌ای (کلی)

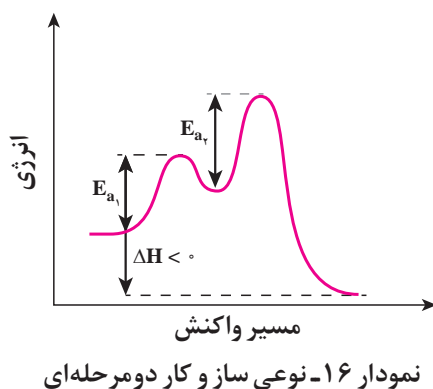
پیش از این دریافتید که یک واکنش چندمرحله‌ای یا کلی، شامل چند واکنش بنیادی پی در پی است. در واقع این واکنش‌ها همانند آنچه که معادلهٔ کلی واکنش نشان می‌دهد، انجام نمی‌شوند. به دیگر سخن از برخورد مستقیم ذره‌های واکنش‌دهنده مطابق معادلهٔ واکنش، فراورده‌ها تولید نمی‌شوند، از این رو نمی‌توان برای آنها براساس معادلهٔ واکنش برخورد مؤثر توصیف کرد. با این توصیف معادله این واکنش‌ها تنها استوکیومتری واکنش را نشان می‌دهد و نحوهٔ انجام (سازوکار) آن براساس داده‌های تجربی به دست می‌آید. به مراحل انجام یا مجموعه واکنش‌های بنیادی وابسته به یک واکنش کلی، سازوکار می‌گویند.

در واکنش‌های بنیادی تنها یک پیچیده فعال تشکیل می‌شود، از این رو در نمودار انرژی - مسیر واکنش آنها تنها یک قله (پیچیده فعال) دیده می‌شود، اما در واکنش‌های کلی مانند واکنش‌های دومرحله‌ای صفحهٔ بعد، در نمودار انرژی - مسیر واکنش دو پیچیده فعال مشاهده می‌شود.

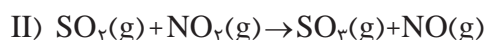
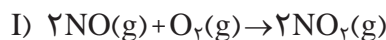


B: کاتالیزور، C: ذره حد واسط (چرا؟) چون در نمودار ۱۵ دو قله (پیچیده فعال) دیده می‌شود، یک واکنش با ساز و کار دومرحله‌ای است که در آن E_{a_1} بزرگ‌تر و سرعت واکنش در این مرحله کمتر از مرحله دوم است. از این رو گفته می‌شود مرحله نخست آن تعیین کننده سرعت (کلی) واکنش است (هر قله نشان‌دهنده یک پیچیده فعال و هر ذره میان دو قله، نشان‌دهنده یک ذره حد واسط می‌باشد).

توجه کنید قانون سرعت واکنش کلی شبیه به قانون سرعت مرحله کند است. در اینجا قانون سرعت $R = k[A][B]$ خواهد بود که k خود مجموعه‌ای از ثابت‌های سرعت مراحل آن است. انرژی فعالسازی واکنش کلی برابر با تفاوت انرژی بالاترین پیچیده فعال با واکنش‌دهنده‌هاست. در این نمونه انرژی فعالسازی واکنش برابر با E_{a_1} می‌باشد. نمودار انرژی - مسیر واکنش برای برخی واکنش‌های کلی با ساز و کار دومرحله‌ای می‌تواند همانند نمودار ۱۶ باشد. در این واکنش‌ها مرحله دوم کند بوده و تعیین کننده سرعت واکنش خواهد بود. در این واکنش‌ها انرژی فعالسازی واکنش کلی برابر با $E_{a_2} + \Delta H_1$ است (چرا؟)



اینک واکنش $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ که با $\text{NO}(\text{g})$ کاتالیز می‌شود و یک واکنش با سازوکار دومرحله‌ای است را در نظر بگیرید:



چون دو مولکول NO_2 در مرحله نخست تولید می‌شوند، مرحله دوم باید دو بار انجام شود. جمع دو بار از مرحله دوم با مرحله نخست، استوکیومتری کل واکنش، $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ را می‌دهد. به شمار دفعاتی که یک مرحله در سازوکار باید انجام شود تا واکنش کلی مانند آنچه که نوشته شده، یک بار انجام گیرد، عدد استوکیومتری می‌گویند. در این سازوکار، عدد استوکیومتری مرحله نخست برابر با یک و مرحله دوم برابر با دو است. عدد استوکیومتری یک مرحله را با ضریب استوکیومتری یک گونه شیمیایی (v) اشتباه نگیرید.

گونه‌هایی مانند NO_2 ، ذره حد واسط (در یک مرحله، تولید و در مرحله دیگری مصرف شده) و گونه‌هایی مانند NO که در واکنش کلی دیده نمی‌شوند، کاتالیزگر (در یک مرحله، مصرف و در مرحله دیگری تولید شده) نام دارند. مرحله I و II، هریک واکنش بنیادی بوده و جمع آنها واکنش کلی نام دارد.

کاتالیزگر و واکنش‌های کاتالیز شده

بازدارنده‌ها و کاتالیزگرها دو دسته از موادی هستند که باعث تغییر سرعت برخی واکنش‌ها می‌شوند.

بازدارنده ماده‌ای است که سرعت واکنش را کاهش می‌دهد. برای مثال تترااتیل سرب که سرعت سوختن مولکول‌های راست زنجیر بنزین را پایین می‌آورد، یک بازدارنده است.

کاتالیزگر ماده‌ای است که سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. برای مثال آلومینیم اکسید که سرعت فرایند کراکینگ را افزایش داده تا در دمای پایین‌تری انجام شود، یک کاتالیزگر است.

از آنجا که در این قسمت از کتاب درسی تنها کاتالیزگر بررسی شده است، ما نیز به توضیح ویژگی‌های آن می‌پردازیم.

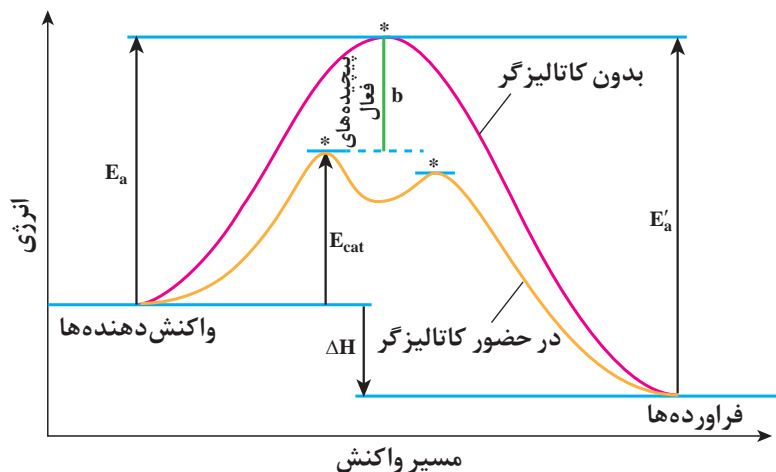
۱- کاتالیزگر از بین نرفته و می‌تواند بازیافت شود. هرچند گاهی بازیافت آن ممکن است به دلیل تنگناهای عملی، صددرصد نباشد.

۲- از آنجا که کاتالیزگر در یک مرحله از واکنش مصرف شده و در مرحله دیگری پدید



می‌آید، هر واکنش کاتالیز شده، یک واکنش کلی است.

۳- هر واکنش بنیادی هنگامی که کاتالیز می‌شود به یک واکنش کلی تبدیل می‌شود. برای مثال نمودار «انرژی - مسیر واکنش» برای یک واکنش بنیادی که در حضور کاتالیزگر، دو مرحله‌ای شده، به صورت زیر است.



شکل ۱۷

۴- همان گونه که نمودار نشان می‌دهد، کاتالیزگر واکنش را از مسیر دیگری پیش می‌برد که در این مسیر، محتوای انرژی بلندترین قله نسبت به واکنش کاتالیز نشده، کاهش یافته است. بر این اساس انرژی فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت، به یک اندازه کاهش یافته و ثابت سرعت‌های آنها، به یک نسبت افزایش می‌یابد اما ΔH واکنش هیچ تغییری نمی‌کند (به اثبات آن توجه کنید).

$$\Delta H_{\text{cat}} = E_{\text{cat}} - E'_{\text{cat}} = (E_a - b) - (E'_a - b) = E_a - E'_a \xrightarrow{\Delta H = E_a - E'_a} \boxed{\Delta H_{\text{cat}} = \Delta H}$$

۵- در صنعت برای افزایش سرعت یک واکنش می‌توان دما را بالا برد و یا از کاتالیزگر استفاده کرد. چون افزایش دما، از یک سو باعث مصرف بیشتر انرژی شده و از سوی دیگر ممکن است باعث تجزیه مواد حساس به گرما شود، استفاده از کاتالیزگر صرفه اقتصادی بیشتری دارد.

یکی از مثال‌های کتاب درسی، واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید است. هیدروژن پراکسید در ظرف‌های تیره رنگ نگهداری می‌شود زیرا در دمای اتاق و بر اثر روشنائی مطابق واکنش $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta H = -98 \text{ kJ}$ ، به کندی تجزیه می‌شود. این واکنش با افزودن برخی مواد کاتالیز می‌شود (جدول ۳). به ساز و کار این واکنش در حضور کاتالیزگرهای $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ و $\text{I}^-(\text{aq})$ توجه کنید.