



دانشگاه سindh
پنج

سینتیک و دینامیک شیمیایی

(کارشناسی ارشد شیمی)

دکتر محمد زکریانژاد دکتر بتول مکی آبادی

«امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.»^۱

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

۱. پیام مقام معظم رهبری به مناسبت آغاز هفته کتاب ۷۲/۱۰/۴

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	ده
فصل اول: مقدمه‌ای بر سینتیک شیمیایی	۱
هدف کلی	۱
هدف‌های یادگیری	۱
مقدمه	۱
۱-۱ معادلات سرعت و معادلات استوکیومتری	۲
۲-۱ عوامل مؤثر بر سرعت واکنش	۳
۱-۲-۱ ماهیت گونه‌های واکنش‌دهنده	۳
۲-۲-۱ غلظت واکنش‌دهنده‌ها	۳
۳-۲-۱ اثر دما	۳
۴-۲-۱ تأثیر حضور کاتالیزور	۴
۵-۲-۱ اندازه ذرات در واکنش‌های ناهمگن	۴
۶-۲-۱ اثر تابش	۴
۳-۱ ثابت‌های سرعت و واحدهای آن	۴
۴-۱ مرتبه و مولکولاریته واکنش‌های ساده	۵
۵-۱ معادلات سرعت انتگرالی واکنش‌های مرتبه صفر	۶
۶-۱ معادلات سرعت انتگرالی واکنش‌های مرتبه اول	۸
۷-۱ واکنش‌های شبه مرتبه اول	۱۰
۸-۱ معادلات سرعت انتگرالی واکنش‌های مرتبه دوم	۱۱
۹-۱ خودکاتالیزستی	۱۶
۱۰-۱ معادلات سرعت انتگرالی واکنش‌های مرتبه سوم	۱۶
۱۱-۱ معادلات سرعت انتگرالی واکنش‌های مرتبه n	۱۸
۱۲-۱ روش‌های تعیین مرتبه واکنش	۲۱

۲۱	۱-۱۲-۱ روش‌های نموداری
۲۱	۲-۱۲-۱ روش انتگرال‌گیری یا روش آزمون و خطا
۲۲	۳-۱۲-۱ روش جداسازی (ایزوله کردن)
۲۳	۴-۱۲-۱ روش دیفرانسیلی وانت هوف
۲۴	۵-۱۲-۱ روش تغییر جزئی با استفاده از زمان نیمه‌عمر
۲۶	۶-۱۲-۱ روش تغییر نسبت‌ها
۲۶	۷-۱۲-۱ روش سرعت‌های اولیه
۲۸	۸-۱۲-۱ روش آنالیز گویگنهام
۲۹	۹-۱۲-۱ روش مقایسه سرعت‌ها
۳۰	۱۳-۱ سینتیک واکنش‌های پیچیده
۳۰	۱-۱۳-۱ واکنش‌های موازی (جانبی) یا رقابتی
۳۵	۲-۱۳-۱ واکنش‌های متقابل (برگشت پذیر)
۳۸	۳-۱۳-۱ واکنش‌های متوالی
۴۶	۴-۱۳-۱ واکنش‌های زنجیری
۴۷	۵-۱۳-۱ سینتیک واکنش‌های زنجیری
۵۱	۶-۱۳-۱ واکنش‌های پلیمری شدن
۵۴	خلاصه فصل اول
۵۴	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل اول
۶۱	خودآزمایی تشریحی فصل اول

فصل دوم : دینامیک برهم‌کنش‌های مولکولی

۶۳	هدف کلی
۶۳	هدف‌های یادگیری
۶۳	مقدمه
۶۴	۱-۲ فواید مبادله انرژی
۶۵	۲-۲ تبادل انرژی در برخورد الاستیک
۶۶	۳-۲ تبادل انرژی در برخورد غیرالاستیک
۷۰	۴-۲ نقش نیروهای بین مولکولی در تعداد برخوردها
۷۲	۵-۲ بررسی برخورد دومولکول برحسب سرعت نسبی و جرم کاهش یافته
۷۷	۶-۲ رابطه بین پارامترهای برخورد کرات سخت
۸۲	۷-۲ محاسبه گذرگاه
۸۴	۸-۲ سطح جاذب برای واکنش‌های گرمازا
۸۵	۹-۲ سطح دافع برای واکنش‌های گرمازا
۸۶	۱۰-۲ روش‌های تجربی برای تعیین سطح مقطع برخورد واکنش‌زا
۸۶	۱-۱۰-۲ روش‌های کپه‌ای
۸۷	۲-۱۰-۲ روش‌های پرتوی
۸۹	۳-۱۰-۲ درخشندگی شیمیایی

۹۰	۲-۱۰-۴ فنون لیزری
۹۱	خلاصه فصل دوم
۹۱	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل دوم
۹۲	خودآزمایی تشریحی فصل دوم
۹۵	فصل سوم: نظریه‌های سینتیک شیمیایی در محاسبه انرژی فعال‌سازی
۹۵	هدف کلی
۹۵	هدف‌های یادگیری
۹۶	مقدمه
۹۶	۳-۱- برخوردهای مولکولی و سرعت واکنش‌ها
۹۷	۳-۲- اثر دما بر سرعت واکنش
۹۸	۳-۳- اثرات دما بر سرعت واکنش بر مبنای نظریه برخورد
۱۰۰	۳-۴- معادله آرنیوس
۱۰۱	۳-۴-۱ اثبات معادله آرنیوس
۱۰۴	۳-۵- نظریه برخورد
۱۰۷	۳-۵-۱ دلایل ضعف نظریه برخورد
۱۰۷	۳-۶- نظریه حالت گذار
۱۰۸	۳-۷- استنتاج مکانیک آماری معادله سرعت
۱۱۲	۳-۸- فرمول‌بندی ترمودینامیکی سرعت‌های واکنش
۱۱۷	۳-۹- مقایسه نظریه برخورد و نظریه حالت گذار
۱۲۰	۳-۱۰- آنتروپی فعال‌سازی
۱۲۰	۳-۱۱- امتیازات فرمول‌بندی ترمودینامیکی به نظریه سرعت مطلق واکنش
۱۲۱	۳-۱۲- واکنش‌های تک‌مولکولی
۱۲۲	۳-۱۳- نظریه‌های واکنش تک‌مولکولی
۱۲۲	۳-۱۳-۱ نظریه پرین
۱۲۲	۳-۱۳-۲ نظریه لیندمن
۱۲۷	۳-۱۳-۳ نظریه هینشل وود
۱۳۰	۳-۱۳-۴ نظریه PRKM
۱۳۱	۳-۱۴- انرژی فعال‌سازی یک واکنش پیچیده
۱۳۲	۳-۱۵- واکنش‌های سه مولکولی
۱۳۳	۳-۱۵-۱ مطالعه واکنش‌های سه مولکولی بر طبق نظریه برخورد ساده
۱۳۳	۳-۱۵-۲ مطالعه واکنش‌های سه مولکولی بر طبق نظریه تراز
۱۳۴	۳-۱۵-۳ مطالعه واکنش‌های سه مولکولی بر طبق نظریه مطلق
۱۳۷	خلاصه فصل سوم
۱۳۸	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل سوم
۱۴۱	خودآزمایی تشریحی فصل سوم

۱۴۳	فصل چهارم: سینتیک شیمیایی در محلول‌های مایع
۱۴۳	هدف کلی
۱۴۳	هدف‌های یادگیری
۱۴۳	مقدمه
۱۴۴	۱-۴ نظریه سرعت مطلق مربوط به واکنش در محلول‌های ایده‌آل
۱۴۶	۲-۴ نظریه سرعت مطلق در فاز محلول از دیدگاه ترمودینامیک
۱۴۷	۳-۴ نظریه سرعت مطلق قابل استفاده برای واکنش بین یون‌ها در محلول
۱۴۸	۴-۴ اثرات حلال بر روی ثابت‌های سرعت
۱۵۱	۵-۴ سینتیک جانشینی هسته‌دوستی آلیفاتیک واکنش‌های مرتبه دو و مرتبه یک
۱۵۲	۶-۴ جانشینی هسته‌دوستی آلیفاتیک، دوگانگی مکانیسم
۱۵۳	۴-۶-۱ واکنش S_N2 : مکانیسم و سینتیک مرحله تعیین‌کننده سرعت
۱۵۸	۴-۷ واکنش S_N1 (استخلاف هسته‌دوستی یک مولکول)
۱۶۳	۴-۸ سینتیک هیدروهالوژنزدایی، دوگانگی مکانیسم
۱۶۵	۴-۹ مکانیسم $E2$
۱۶۸	۴-۱۰ مکانیسم $E1$
۱۶۹	۴-۱۱ جهت‌گیری و واکنش‌پذیری در واکنش‌های $E1$
۱۷۰	۴-۱۲ اثر سینتیکی ایزوتوپ
۱۷۳	۴-۱۳ کاربرد نظریه مطلق در واکنش بین یون‌ها (اثر حلال)
۱۷۹	۴-۱۴ روابط خطی انرژی آزاد
۱۸۰	۴-۱۵ معادله هامت
۱۸۲	۴-۱۶ مفاهیم ترمودینامیکی روابط خطی انرژی آزاد
۱۸۳	۴-۱۷ استنتاج معادله هامت
۱۹۰	۴-۱۸ اثر حلال بر مقادیر ρ
۱۹۱	۴-۱۹ معادله تافت
۱۹۲	۴-۲۰ اثرات حلال بر سرعت واکنش
۲۰۱	۴-۲۱ واکنش‌های کنترل نفوذی
۲۰۱	۴-۲۲ طبقه‌بندی واکنش‌ها
۲۰۳	۴-۲۳ نفوذ و واکنش
۲۰۸	خلاصه فصل چهارم
۲۰۹	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل چهارم
۲۱۱	خودآزمایی تشریحی فصل چهارم
۲۱۳	فصل پنجم: سینتیک واکنش‌های کاتالیزوری
۲۱۳	هدف کلی
۲۱۳	هدف‌های یادگیری
۲۱۳	مقدمه

۲۱۴	۱-۵ تقسیم‌بندی واکنش‌های کاتالیزشده
۲۱۷	۲-۵ نمودار انرژی در واکنش‌های کاتالیزشده همگن
۲۱۸	۱-۲-۵ نقش یک کاتالیست برحسب انرژی فعال‌سازی آزاد گیبس
۲۱۸	۳-۵ نقش محیط واکنش به‌عنوان یک کاتالیست
۲۲۲	۴-۵ سینتیک واکنش‌های ناهمگن
۲۲۳	۱-۴-۵ واکنش‌های سطحی تک‌مولکولی
۲۲۵	۲-۴-۵ واکنش‌های سطحی دومولکولی
۲۳۰	۳-۴-۵ جذب چند گاز بر روی یک سطح جاذب
۲۳۲	۵-۵ جذب هم‌دمای فروندلیش
۲۳۳	۶-۵ معادله سرعت یک واکنش کاتالیزشده روی سطح یک جامد
۲۳۵	۷-۵ جذب محصولات بر روی سطح کاتالیزور و تأثیر آن در سرعت واکنش
۲۳۵	۸-۵ واکنش کاتالیزشده روی سطح با شرکت دو واکنش‌دهنده
۲۳۶	۹-۵ اثر دما بر واکنش‌های ناهمگن
۲۳۸	۱۰-۵ اثر دما بر واکنش‌های سطحی تک‌مولکولی
۲۳۸	۱۱-۵ اثر دما بر واکنش‌های سطحی دومولکولی
۲۳۹	۱۲-۵ سموم کاتالیستی یا آنتی کاتالیست‌ها
۲۳۹	۱۳-۵ واکنش‌های خود کاتالیزوری
۲۴۲	۱۴-۵ عبارت ریاضی واکنش‌های خود کاتالیزوری
۲۴۳	۱۵-۵ واکنش‌های کاتالیزشده با اسید- باز
۲۵۰	۱۶-۵ اثرات pH
۲۵۴	۱۷-۵ منحنی‌های دارای انحنا
۲۶۰	۱۸-۵ کاتالیزشدن آنزیمی
۲۶۱	۱۸-۵-۱ ویژگی‌های کاتالیزشدن آنزیمی
۲۶۱	۱۹-۵ مکانیسم و سینتیک واکنش‌های کاتالیزشده با آنزیم
۲۶۵	خلاصه فصل پنجم
۲۶۶	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل پنجم
۲۷۰	خودآزمایی تشریحی فصل پنجم
۲۷۲	پیوست
۲۷۳	پاسخنامه
۲۷۴	منابع

پیشگفتار

درس سینتیک و دینامیک شیمیایی از پنج فصل اساسی تشکیل می‌شود؛ فصل اول: مقدمه‌ای بر سینتیک شیمیایی، فصل دوم: دینامیک برهم‌کنش‌های مولکولی، فصل سوم: نظریه‌های سینتیک شیمیایی در محاسبه انرژی فعال‌سازی، فصل چهارم: سینتیک شیمیایی در محلول‌های مایع و فصل پنجم: سینتیک واکنش‌های کاتالیزوری. در این کتاب کوشش شده‌است مفاهیم و مبانی سینتیک شیمیایی به‌طور واضح و مبسوط بیان شود.

حجم مطالب در هر پنج فصل کمابیش در حدود یکدیگر است و برای فراگیری هر فصل می‌بایستی وقت به‌نسبت یکسانی را صرف کنید. در نگارش مطالب هر فصل سعی شده‌است از شیوه‌ای ساده و روان استفاده شود تا یادگیری آن‌ها برای خواننده آسان باشد. علاوه‌برآن، ترتیب ارائه مفاهیم به‌گونه‌ای است که از راه مطالعه آزاد می‌توانید قسمت‌های عمده‌ای از آن‌ها را به‌راحتی فرا گیرید.

در انتهای هر فصل خلاصه‌ای از مطالب به‌همراه تعدادی مسائل حل‌شده آورده شده‌است؛ مطالعه آن‌ها در یادگیری مطالب آن فصل تأثیر شایسته‌ای دارد. هر مثال را به‌دقت واری کنید و آن را به‌خوبی یاد بگیرید. بعد از مثال‌های حل‌شده یک خود آزمایی تشریحی از مطالب فصل مربوطه آمده‌است. هریک از مسائل را به‌طور کامل حل کنید و از این راه میزان یادگیری خودتان را از مطالب بیان‌شده بیازمایید. در هر تمرین اگر با اشکال روبه‌رو شدید، مطالب درسی مربوط به آن را دوباره مرور کنید. با مطالعه و یادگیری عمیق مطالب هر فصل از عهده حل تمرین‌ها و خودآزمایی‌های آن فصل به‌خوبی بر خواهید آمد.

انتقادات مفید خوانندگان موجب هدایت اینجانب در چاپ‌های بعدی است.

فصل اول

مقدمه‌ای بر سینتیک شیمیایی

هدف کلی

در این فصل علم سینتیک و کاربرد آن در شیمی تعریف می‌شود. انواع واکنش‌های شیمیایی بررسی و معادله سرعت مربوط به آن‌ها تعیین می‌شود.

هدف‌های یادگیری

۱. معادله سرعت واکنش و عوامل مؤثر بر سرعت واکنش بیان می‌شود.
۲. طبقه‌بندی مکانیسم واکنش‌ها، سرعت واکنش، ثابت سرعت و واحدهای آن بررسی می‌شود.
۳. معادلات سرعت انتگرالی واکنش‌ها براساس مرتبه واکنش و زمان نیمه‌عمر تعیین می‌شود.
۴. مرتبه واکنش‌های شیمیایی و روش‌های تعیین مرتبه واکنش بیان می‌شود.
۵. واکنش پلیمری شدن، انواع و ویژگی‌های سینتیکی این نوع واکنش تعریف می‌شود.

مقدمه

می‌توان علم شیمی فیزیک را به مطالعه ساختارها، تعادل و سرعت واکنش‌های شیمیایی یا پدیده‌های فیزیکی تقسیم‌بندی کرد. ساختارهای شیمیایی با روش‌های مکانیک کوانتومی توصیف می‌شوند؛ پدیده‌های تعادل توسط مکانیک آماری و ترمودینامیک مطالعه می‌شوند؛ و مطالعه سرعت‌ها موضوع علم سینتیک است. سینتیک را می‌توان به سینتیک فیزیکی، که به پدیده‌های فیزیکی از قبیل نفوذ و ویسکوزیته می‌پردازد و

سینتیک شیمیایی، که با سرعت واکنش‌های شیمیایی (تغییرات پیوند کووالانسی و غیرکووالانسی) سروکار دارد، تقسیم کرد. مطالعه مکانیسم‌های واکنش، کاربرد اصلی سینتیک شیمیایی است. همچنین کاربردهای عملی سینتیک شیمیایی عبارت‌اند از: بهینه‌سازی شرایط سنتز ترکیبات آلی، تعیین و کنترل پایداری محصولات تجاری از قبیل حالت و اشکال دوزهای دارویی، غذاها، رنگ‌ها و فلزات، اندازه‌گیری خواصی از حلال که به سرعت بستگی دارند.

۱-۱ معادلات سرعت و معادلات استوکیومتری

یک واکنش یک مرحله‌ای، تنها یک حالت گذار دارد؛ چنین فرایندی یک «واکنش بنیادی» نامیده می‌شود. بسیاری از واکنش‌های شیمیایی مشاهده‌شده (واکنش کلی) از دو یا تعداد بیشتری واکنش بنیادی تشکیل شده‌اند؛ چنین ترکیبی از واکنش‌های بنیادی یک واکنش پیچیده (مرکب) نامیده می‌شود (Zuman and Patel., 2014). اگر واکنش $A + B \rightarrow Y + Z$ بنیادی باشد، طبق قانون اثر جرم، معادله سرعت آن عبارت‌است از:

$$r = k[A][B] \quad (1-1)$$

به‌طور مشابه، اگر واکنش برگشتی مقابل یک واکنش بنیادی باشد، $A \xrightleftharpoons[k_r]{k_f} B$

معادله سرعت آن عبارت‌است از:

$$r = k_f[A] - k_r[B] \quad (2-1)$$

معادله سرعت برای واکنش‌های پیچیده ممکن است ارتباط پیچیده‌ای با استوکیومتری واکنش کلی داشته‌باشد. مثلاً معادله سرعت برای هیدرولیز قلیایی اتیل استات، که واکنش پیچیده‌ای است،



معادله سرعتی به‌شکل زیر دارد:

$$r = k[CH_3COOC_2H_5][OH^-] \quad (4-1)$$

بنابراین برای یک واکنش پیچیده نمی‌توان معادله سرعت را از معادله استوکیومتری استنتاج کرد، بلکه آن را باید به‌صورت تجربی مشخص کرد.

۱-۲ عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

۱-۲-۱ ماهیت گونه‌های واکنش‌دهنده

استحکام پیوندهای مولکولی و محیط پیرامون مولکول‌های واکنش‌دهنده بر روی سرعت واکنش تأثیر خواهند گذاشت. بعضی واکنش‌ها، برای مثال واکنش اسید با محلول بازی آن‌قدر سریع پیش می‌رود که به‌صورت لحظه‌ای و آنی است. یا برعکس واکنش N_2 و H_2 برای تشکیل NH_3 مولکولی در دمای اتاق و درغیاب کاتالیزور آن‌قدر آهسته پیش می‌رود که حتی بعد از گذشت میلیون‌ها سال نیز به پایان نمی‌رسد.

۱-۲-۲ غلظت واکنش‌دهنده‌ها

براساس قانون بقای جرم، سرعت یک واکنش با غلظت مولار واکنش‌دهنده‌ها متناسب است. به‌علت کاهش غلظت واکنش‌دهنده‌های مختلف با گذشت زمان، سرعت واکنش نیز تغییر می‌کند.

۱-۲-۳ اثر دما

سرعت اکثر واکنش‌ها وابستگی زیادی نسبت به دما دارد و درک اساس مولکولی برای این وابستگی هدف اصلی در تحقیقات تئوری سینتیک است. سرعت یک واکنش خاص که در دماهای معمولی بسیار آهسته است، ممکن است در دماهای بالا به‌صورت خیلی سریع و حتی انفجاری باشد. ثابت سرعت یک واکنش طبق معادله زیر معمولاً با دما ارتباط دارد که «معادله آرنیوس» نامیده می‌شود.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5-1)$$

که R ثابت گازی و T دمای مطلق است. معادله شامل دو پارامتر است: A که «فاکتور پیش‌نمایی» و E_a که «انرژی فعال‌سازی تجربی» نامیده می‌شود. A واحدهای ثابت سرعت را دارد. واکنش‌ها در محلول معمولاً دارای مقادیر E_a در محدوده $10-30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ هستند. دراصل سرعت واکنش به‌ازای هر افزایش $10^\circ C$ در دما، ۲ تا ۳ برابر می‌شود.

۴-۲-۱ تأثیر حضور کاتالیزور

سرعت یک واکنش ممکن است در حضور کاتالیزور افزایش یابد. به عنوان مثال دی اکسید منگنز باعث افزایش سرعت تجزیه پراکسید هیدروژن به آب و اکسیژن می شود.

۵-۲-۱ اندازه ذرات در واکنش های ناهمگن

از آنجاکه واکنش ناهمگن تنها در مرز سطوح بین فازهای واکنشگرها رخ می دهد، سرعت این چنین واکنش هایی با مساحت سطح متناسب است. به عنوان مثال، آتش زدن تکه های زغال سنگ یا فلز روی در هوا مشکل است، اما وقتی به صورت پودر درآمده و در هوا پخش شوند واکنش آن ها به صورت انفجاری پیش می رود.

۶-۲-۱ اثر تابش

نه تنها انرژی گرمایی بلکه انرژی تابشی نیز ممکن است سبب تغییر در سرعت واکنش های شیمیایی خاص شود. چنین واکنش هایی را واکنش های فوتوشیمیایی می نامند. اصطلاح انرژی تابشی به معنی انرژی به دست آمده از اشعه X ، اشعه فرابنفش، مرئی، زیر قرمز، امواج رادیویی و... است. واکنش بین H_2 و Cl_2 برای تشکیل HCl در حضور نور خورشید نمونه ای از چنین واکنش هایی است.

۳-۱ ثابت های سرعت و واحدهای آن

می توان عبارت سرعت یک واکنش مرتبه n را به صورت زیر معرفی کرد:

$$r = k[A]^n \Rightarrow k = r[A]^{-n} \quad (6-1)$$

با به کار بردن واحدهای $mol.lit^{-1}.s^{-1}$ برای r و $mol.lit^{-1}$ برای غلظت در تساوی بالا خواهیم داشت:

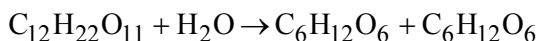
$$= mol^{(1-n)}.lit^{(n-1)}.s^{-1} = \text{واحد ثابت سرعت}$$

در سینتیک شیمیایی از هریک از واحدهای ثانیه (s)، دقیقه (min)، ساعت (hour) و سال (year) برای بیان زمان استفاده می شود. برای بیان حجم معمولاً از واحد لیتر (lit) و سانتی متر مکعب (cm^3)، همچنین از واحد مول (mol) برای بیان مقدار

ماده استفاده می‌کنند. علاوه بر آن در سینتیک شیمیایی از کمیت مولاریته (M) (mol.lit^{-1}) برای بیان غلظت استفاده می‌شود. نیازی نیست که غلظت همه واکنش دهنده‌های شرکت کننده در یک واکنش در تعیین سرعت واکنش مؤثر باشد. بنابراین یک اصطلاح جدید به نام مرتبه واکنش معرفی می‌شود که می‌توان آن را به این صورت تعریف کرد: «مرتبه یک واکنش توسط تعداد اتم‌ها یا مولکول‌هایی که غلظتشان در طول تغییر شیمیایی تغییر می‌کند و سرعت واکنش را تعیین می‌کند به دست می‌آید»

۴-۱ مرتبه و مولکولاریته واکنش‌های ساده

نیازی نیست که غلظت همه واکنش دهنده‌های شرکت کننده در یک واکنش در تعیین سرعت واکنش مؤثر باشد. بنابراین یک اصطلاح جدید به نام مرتبه واکنش معرفی می‌شود که می‌توان آن را به این صورت تعریف کرد: «مرتبه یک واکنش توسط تعداد اتم‌ها یا مولکول‌هایی که غلظتشان در طول تغییر شیمیایی تغییر می‌کند و سرعت واکنش را تعیین می‌کند به دست می‌آید.» مولکولاریته و مرتبه واکنش‌ها به طور لزوم یکسان نیستند. برای مثال در هیدرولیز ساکاروز:



در این واکنش دو واکنش دهنده حضور دارند ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ و H_2O)، بنابراین مولکولاریته واکنش ۲ است. قانون سرعت مشاهده شده به صورت زیر است:

$$\frac{-d[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]}{dt} \propto [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] \quad (7-1)$$

از آنجاکه سرعت واکنش توسط تغییرات تنها یک عبارت غلظتی $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$ تعیین می‌شود، بنابراین واکنش از مرتبه اول است. علت مرتبه اول بودن واکنش به این خاطر است که مقدار آب آن قدر زیاد و اضافی است که تغییرات غلظت آن در طول آزمایش بسیار ناچیز است. مرتبه واکنش، تعداد گونه‌های شیمیایی (مولکول‌ها، اتم‌ها یا یون‌ها) است که غلظتشان در سرعت واکنش اثر دارد. در حالی که مولکولاریته یک واکنش تعدادی از گونه‌های شیمیایی است که در واکنش شرکت می‌کنند. مولکولاریته یک مفهوم تئوری است و زمانی به کار می‌رود که مکانیسم واکنش مشخص شود. حال آنکه مرتبه واکنش یک مقدار تجربی است که به وسیله آزمایش مشخص می‌شود.

مولکولاریته واکنش بیش از ۳ مشاهده نشده است، زیرا احتمال برخورد بیش از ۳ مولکول به طور هم زمان بی نهایت کم است. تفاوت های گوناگون بین مولکولاریته و مرتبه یک واکنش در جدول ۱-۱ ارائه شده است.

جدول ۱-۱. تفاوت های بین مرتبه و مولکولاریته واکنش

مرتبه واکنش	مولکولاریته واکنش
مقدار تجربی است که از رابطه سرعت واکنش کلی به دست می آید.	یک مفهوم تئوری است که به مراحل تعیین کننده سرعت در مکانیسم واکنش بستگی دارد.
همه مقادیر حتی صفر را نیز شامل می شود.	معمولاً از ۳ تجاوز نمی کند و هرگز صفر نیست.
می تواند مقادیر کسری را نیز دربرگیرد.	همیشه یک عدد صحیح است.
نمی تواند از معادله موازنه شده شیمیایی به دست آید.	از یک معادله موازنه شده مجزا به دست می آید.
هیچ چیز را در مورد مکانیسم واکنش مشخص نمی کند.	بعضی حقیقت های بنیادی از مکانیسم واکنش را به دست می دهد.
با مجموع توان غلظت های مولار واکنش دهنده ها در معادله سرعت برابر است.	با تعداد مولکول های واکنش دهنده در یک مرحله از واکنش شیمیایی برابر است.

۱-۵ معادلات سرعت انتگرالی واکنش های مرتبه صفر

واکنشی که سرعت آن مستقل از غلظت واکنش دهنده باشد، یا اگر غلظت واکنش دهنده ها در طول جریان واکنش بدون تغییر بماند را واکنش مرتبه صفر گویند. سرعت یک واکنش مرتبه صفر ثابت است:

ثابت r

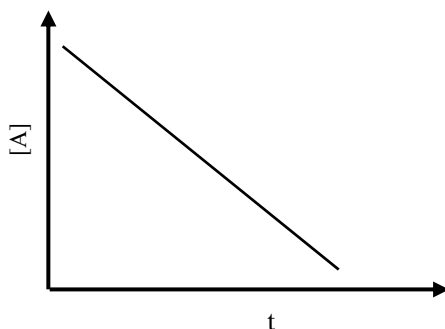
واکنش را به صورت زیر در نظر می گیریم:



$$\frac{-d[A]}{dt} = k_0 \quad (۹-۱)$$

$$[A] = [A]_0 - k_0 t \quad (۱۰-۱)$$

بدین ترتیب، نمودار غلظت - زمان واکنش مرتبه صفر خطی با شیب $-k_0$ است (شکل ۱-۱). واحد k_0 ، $(\text{mol.lit}^{-1}.\text{time}^{-1})$ است.



شکل ۱-۱. نمودار $[A]$ بر حسب زمان برای یک واکنش مرتبه صفر

در زمان نیمه عمر واکنش، با جایگذاری $t = t_{1/2}$ و $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ در معادله (۱-۱۰):

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_0} \quad \text{یا} \quad \frac{[A]_0}{2} = k_0 t_{1/2} \quad (11-1)$$

بنابراین در واکنش مرتبه صفر نیمه عمر به غلظت اولیه واکنش دهنده بستگی دارد. مثال ۱- ثابت سرعت یک واکنش مرتبه صفر برابر با $0.2 \text{ mol.lit}^{-1}.\text{h}^{-1}$ است. اگر بعد از نیم ساعت غلظت واکنش دهنده $0.05 \text{ mol.lit}^{-1}$ باشد، غلظت اولیه آنچه مقدار خواهد بود؟

حل: با جایگذاری این مقادیر در معادله $k_0 = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$ داریم:

$$0.2 = \frac{([A]_0 - 0.05)}{1/2} \Rightarrow 0.15 \text{ mol.lit}^{-1}$$

مثال ۲. مرتبه و ثابت سرعت تجزیه آمونیاک به روی نوار تنگستن را در دمای

856°C بیابید. اطلاعات تجربی داده شده به صورت زیر است:

$P_{\text{tot}}(\text{torr})$	228	250	273	318
$t(\text{s})$	200	400	600	1000

حل: نتایج بالا را می توان به صورت زیر نوشت:

ΔP	0	22	45	90
Δt	0	200	400	800
$\Delta P/\Delta t$	---	0.100	0.125	0.125

از این اطلاعات می توان دریافت که سرعت تغییرات فشار کمایش ثابت باقی

می ماند. بنابراین: $-\frac{\Delta P}{\Delta t} = \text{constant}(k)$ که اشاره دارد به اینکه سرعت واکنش به

غلظت یا فشار جزئی واکنش دهنده بستگی ندارد. بنابراین واکنش از نوع مرتبه صفر است. سرعت ویژه این واکنش برابر است با:

$$k = -\frac{\Delta P}{\Delta t} = 0.1117 \text{ torr}^{-1}$$

۶-۱ معادلات سرعت انتگرالی واکنش های مرتبه اول

معادله (۱۲-۱) معادله استوکیومتری برای واکنش بنیادی مرتبه اول است و رابطه (۱۳-۱) معادله سرعت دیفرانسیلی آن است.



$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \quad (13-1)$$

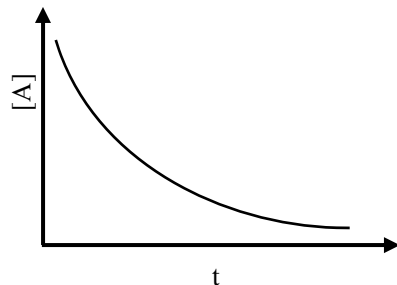
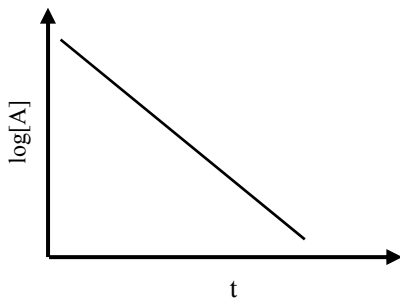
با جداسازی متغیرها و انتگرالگیری خواهیم داشت:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (14-1)$$

$$\ln([A]/[A]_0) = -kt \Rightarrow k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]_0 - [A]} \quad (15-1)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (16-1)$$

بنابراین برای واکنش مرتبه اول نمودار $\ln[A]$ ($\log[A]$) نسبت به t خطی است و ثابت سرعت مرتبه اول می تواند از شیب آن به دست آید (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱ الف) نمودار $[A]$ بر حسب زمان برای یک واکنش مرتبه اول
شکل ۲-۱ ب) نمودار $\log [A]$ بر حسب زمان برای یک واکنش مرتبه اول

برای واکنش (۱۲-۱) می توانیم رابطه سرعت را بر حسب غلظت محصول به صورت زیر بنویسیم:

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A] \quad (17-1)$$

با قراردادن عبارت $[A]_0 = [A] + [B]$ در رابطه (۱۵-۱) داریم:

$$\ln \left(\frac{[A]_0 - [B]}{[A]_0} \right) = -k t \quad (18-1)$$

برخی از نویسندگان متغیر x را برای کاهش غلظت واکنشگرها به کار می‌برند، که برای واکنش (۱۲-۱) مربوط به افزایش غلظت محصول است. بنابراین می‌توان رابطه (۱۸-۱) را به صورت زیر نوشت:

$$\ln(a - x/a) = -kt \quad a = [A]_0 \quad (19-1)$$

در زمان نیمه‌عمر واکنش ($t = t_{1/2}$) غلظت برابر با $[A] = [A]_0/2$ است. با جایگذاری در معادله (۱۵-۱) به دست می‌آوریم:

$$k_1 = \frac{20303}{t_{1/2}} \log \frac{[A]}{[A] - [A]_0/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{20303}{k_1} \log 2 = \frac{0.693}{k_1} \quad (20-1)$$

مشاهده می‌شود که معادله (۲۰-۱) مستقل از غلظت اولیه واکنشگر A ($[A]_0$) است. مثال ۳. داده‌های زیر از هیدرولیز متیل استات در 20°C با به کاربردن 0.05 N HCl به عنوان کاتالیست به دست آمده است: نشان دهید که واکنش از مرتبه اول است.

$t(\text{s})$	0	75	119	183	∞
حجم قلیای مورد استفاده (میلی لیتر)	9.62	12.10	13.10	14.75	21.5

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \quad \text{حل: } V_\infty - V_0 = 21.05 - 9.62 = 11.43 \text{ ml}$$

$t(\text{s})$	$V_\infty - V_t$	$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$
75	$21.05 - 12.10 = 8.95$	$k_1 = \frac{2.303}{75} \log \frac{11.43}{8.95} = 0.003259$
119	$21.05 - 13.10 = 7.95$	$k_1 = \frac{2.303}{119} \log \frac{11.43}{7.95} = 0.003264$
183	$21.05 - 14.75 = 6.30$	$k_1 = \frac{2.303}{183} \log \frac{11.43}{6.30} = 0.003254$

مقادیر ثابت k_1 نشان می‌دهد که واکنش از مرتبه یک است.

۷-۱ واکنش‌های شبه مرتبه اول

واکنش‌های دیگری وجود دارند که تک‌مولکولی نیستند اما از معادله واکنش مرتبه اول پیروی می‌کنند. بدین معنی که در چنین واکنش‌هایی بیش از یک مولکول درگیر است. واکنش دارای معادله سرعت مرتبه دوم به صورت زیر است:

$$r = k[A][B] \quad (12-1)$$

فرض کنید که غلظت واکنشگر B $[B]$ در طول واکنش ثابت باقی مانده است،

بنابراین:

$$r = k_{\text{obs}}[A] \quad , \quad k_{\text{obs}} = k[B] \quad (22-1)$$

در این حالت گفته می‌شود که واکنش مرتبه دوم به واکنش شبه مرتبه اول تبدیل شده است. k_{obs} ، ثابت سرعت شبه مرتبه اول است. در برخی موارد به صورت k_{app} (ثابت سرعت ظاهری) یا k_D نمایش داده می‌شود. اگر غلظت همه اجزای واکنش ثابت نگه داشته شود، آنگاه یک واکنش شبه مرتبه صفر خواهیم داشت.

اگر در رابطه سرعت $(1-21)$ ، $[A]_0 \gg [B]_0$ باشد، آنگاه غلظت واکنشگر A از $[A] = [A]_0$ به مقدار $[A] = 0$ کاهش می‌یابد و غلظت واکنشگر B $[B]$ در $[B]_0$ ثابت می‌ماند. برای مثال اگر $[B]_0 = 100[A]_0$ باشد، $[B]$ در اولین زمان نیمه عمر واکنش به میزان ۰/۵٪ و در پایان واکنش تنها به میزان ۱٪ کاهش می‌یابد که مقدار قابل ملاحظه‌ای نیست. اگر حلال جزئی از واکنشگرها باشد، آنگاه کاهش مقدار آن نسبت به دیگر واکنشگرها در طول واکنش ثابت بوده و تأثیری در سینتیک واکنش نخواهد داشت. روش دوم برای ثابت نگه داشتن غلظت واکنشگر، استفاده از سیستم بافر است. اگر محیط واکنش آب باشد و گونه B یون هیدرونیوم یا یون هیدروکسید باشد، آنگاه با استفاده از بافر pH می‌توان غلظت گونه B $[B]$ را در محیط واکنش ثابت نگه داشت. روش سوم شامل پدیده‌ای است که قادر به ایجاد مرتبه واکنش کاذب است. واکنش مرتبه اول کاذب از یک ماده محلول در حضور فاز جامد آن می‌تواند مثالی از این نمونه باشد. اگر سرعت حل شدن جامد سریع‌تر از سرعت واکنش جسم حل شده باشد، غلظت جسم حل شده ثابت باقی می‌ماند و واکنش مرتبه اول به واکنش مرتبه صفر کاذب تبدیل خواهد شد.

۸-۱ معادلات سرعت انتگرالی واکنش‌های مرتبه دوم

اگر سرعت یک واکنش توسط تغییرات غلظت دو واکنش‌دهنده و یا مجذور غلظت یک واکنش‌دهنده تعیین شود، در این صورت گفته می‌شود که واکنش از مرتبه دوم است. این چنین واکنش‌هایی را می‌توان به دو شکل کلی زیر نمایش داد:

حالت I: برای واکنش بنیادی زیر،



معادله سرعت دیفرانسیلی برابر است با:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \quad (24-1)$$

(به دلیل اینکه تنها یک گونه واکنشگر وجود دارد، به طور معمول ضریب استوکیومتری از رابطه سرعت حذف می‌شود). با جداسازی متغیرها و انتگرال‌گیری در محدوده‌های زمانی و غلظتی معین، خواهیم داشت:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t \Rightarrow k_2 = \frac{1}{t} \frac{c_A}{[A]_0([A]_0 - [A])} \quad (25-1)$$

بنابراین، برای این نوع واکنش‌های مرتبه دوم، نمودار $1/[A]$ بر حسب t یک نمودار خطی با شیب k_2 است (شکل ۳-۱). واحد معمول ثابت سرعت مرتبه دوم مطابق با رابطه (۲۵-۱) برابر است با:

$$k_2 = \frac{1}{s} \frac{\text{mol.lit}^{-1}}{(\text{mol.lit}^{-1}) \times (\text{mol.lit}^{-1})} = \frac{1}{s} \times \frac{1}{\text{mol.lit}^{-1}} = \text{lit.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (26-1)$$

برای به دست آوردن نیمه عمر واکنش می‌دانیم که در $t = t_{1/2}$ ، $[A] = [A]_0/2$ است. با قراردادن این مقادیر در رابطه (۲۵-۱) داریم:

$$k_2 = \frac{1}{t_{1/2}} \frac{[A]_0/2}{([A]_0 - [A]_0/2)} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_0} \quad (27-1)$$

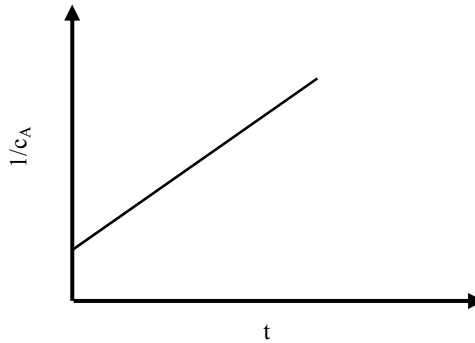
بنابراین برای یک واکنش مرتبه دوم، زمان لازم برای تبدیل کسر مشخصی از واکنش‌دهنده‌ها به محصولات به طور معکوس با غلظت اولیه واکنش‌دهنده‌ها متناسب است. رابطه (۲۷-۱) می‌تواند برای واکنش (محصول $A + B \rightarrow$) برای حالتی که $[A]_0 = [B]_0$ باشد به کار رود. روابط ذیل فرم‌های دیگری از رابطه سرعت (۲۷-۱) است.

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t} \quad (28-1)$$

$$[A]t = -\frac{[A]}{k[A]_0} + \frac{1}{k} \quad (29-1)$$

$$\frac{1}{[A]t} = \frac{1}{[A]_0 t} + k \quad (30-1)$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [A]} = \frac{1}{[A]_0} + \frac{1}{[A]_0 k} \quad (31-1)$$



شکل ۳-۱. نمودار $1/[A]$ بر حسب زمان برای یک واکنش مرتبه دوم

حالت II: واکنش بنیادی زیر را در نظر بگیرید:



رابطه سرعت دیفرانسیلی برای این واکنش برابر است با:

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_2 [A][B] \quad (33-1)$$

متغیر x را که برابر با کاهش غلظت واکنشگر A و B در زمان t است، به کار

می‌بریم و داریم:

$$[A]_0 = [A] + x \quad \text{و} \quad [B]_0 = [B] + x \quad (34-1)$$

بنابراین:

$$dx / dt = -d[A] / dt = -d[B] / dt \quad (35-1)$$