

# طراحی راکتورهای شیمیایی

تألیف

Octavelevenspiel

ترجمه

دکتر مرتضی سهرابی

(عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر)

انتشارات جهاد دانشگاهی

واحد صنعتی امیرکبیر

## فصل اول: مقدمه

۸	ترمودینامیک
۹	سینتیک شیمیایی
۱۰	تقسیم‌بندی واکنشها
۱۱	متغیرهایی که بر سرعت واکنش اثر می‌گذارند
۱۲	مشخص کردن سرعت واکنش
۱۳	طرح کلی و برنامه کار

## فصل دوم: سرعت واکنش متجانس

۱۸	بستگی سرعت واکنش با غلظت
۱۸	واکنش منفرد و مرکب
۱۹	واکنشهای ابتدائی و غیرابتدائی
۱۹	تعادل در واکنشهای ابتدائی از نظر سینتیک شیمیایی
۲۱	ملکولاریته و درجه واکنش
۲۱	ثابت سرعت
۲۱	معادلات سرعت واکنش
۲۳	مدلهای سینتیک واکنشهای غیرابتدائی
۲۴	پیچیده‌های گذرا
۲۷	روش امتحان مدل‌های سرعت
۳۰	جمله تابع دما در یک معادله سرعت
۳۰	وابستگی به درجه حرارت از قانون آرینوس
۳۰	وابستگی به دما از نظر ترمودینامیک
۳۱	وابستگی به دما از نظر تئوری برخوردی
۳۲	وابستگی به دما از نظر تئوری حالت واسطه
۳۵	مقایسه تئوریا
۳۶	انرژی فعالیت و وابستگی به دما
۳۷	سرعت واکنش مطابق با آنچه بوسیله تئوریا تخمین زده می‌شود
۳۸	جستجو برای یافتن مکانیسم
۴۱	تخمین سرعت واکنش از راه تئوری

۴۱	جمله وابسته به غلظت
۴۱	جمله وابسته به دما
۴۱	استفاده از مقادیر محاسبه شده در طراحی
۴۳	مسائل

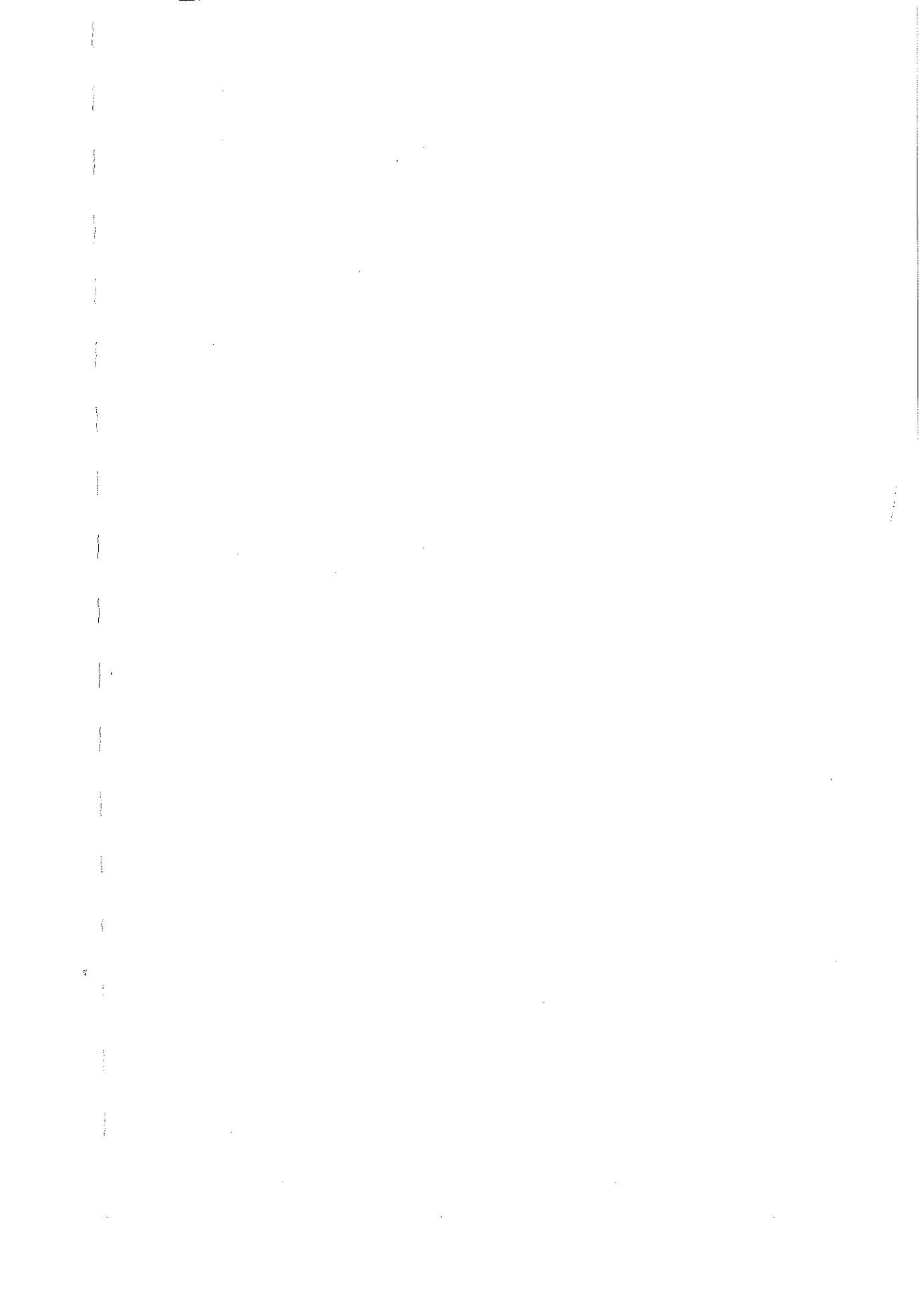
### فصل سوم: تفسیر نتایج حاصل از رآکتورهای ناپیوسته

۵۴	رآکتور ناپیوسته با حجم ثابت
۵۵	بررسی نتایج اندازه‌گیری فشار کلی در یک سیستم با حجم ثابت
۵۶	روش انتگرال برای تجزیه و تحلیل نتایج
۵۷	واکنشهای تک ملکولی برگشت‌ناپذیر درجه اول
۵۹	واکنشهای دو ملکولی برگشت‌ناپذیر درجه دوم
۶۱	واکنشهای سه ملکولی برگشت‌ناپذیر درجه سوم
۶۲	معادلات تجربی سرعت واکنشهای درجه $n$ ام
۶۳	واکنشهای درجه صفر
۶۶	واکنشهای برگشت‌ناپذیر موازی
۶۷	واکنشهای کاتالیزوری متجانس
۶۸	واکنشهای اتوکاتالیزوری
۷۰	واکنشهای پشت سرهم برگشت‌ناپذیر
۷۳	واکنشهای درجه اول برگشت‌پذیر
۷۴	واکنشهای برگشت‌پذیر درجه دوم
۷۴	واکنشهای برگشت‌پذیر، حالت کلی
۷۵	واکنشهایی با درجات انتقالی
۷۷	تجزیه و تحلیل نتایج به روش دیفرانسیل
۸۲	رآکتور ناپیوسته با حجم متغیر
۸۴	تجزیه و تحلیل به روش دیفرانسیل
۸۴	تجزیه و تحلیل به روش انتگرال
۸۴	واکنشهای درجه صفر
۸۵	واکنشهای درجه یک
۸۵	واکنشهای درجه دوم

# فصل اول

مقدمه

۷ صفحه



## فصل اول

## مقدمه

کلیه فرآیندهای صنعتی برای تولید اقتصادی فرآورده‌های مورد نظر از مواد اولیه بصورت یک دسته مراحل پشت سر هم طراحی میشوند .

شکل ۱ - یک حالت معمولی را نشان میدهد . مواد خام در ابتداء از یک رشته مراحل تغییر فیزیکی میگذرند تا بشکل قابل ترکیب درآیند . سپس آنها را وارد رآکتور مینمایند . محصولات واکنش باید مجدداً از مراحل تغییر فیزیکی مثل جدا سازی ، خالص سازی و غیره بگذرند تا فرآورده نهائی مورد نظر حاصل شود .

طراحی دستگاههای مربوط به فرآیندهای فیزیکی در درس عملیات واحد مورد مطالعه قرار میگیرد . در این کتاب ما به مرحله تغییر شیمیائی در یک فرآیند توجه مینمایم . از نظر اقتصادی این مرحله ممکنست فاقد اهمیت باشد مثلاً " از یک مخزن اختلاط تشکیل شود . ولی اغلب ، مرحله تغییر شیمیائی نبض فرآیند محسوب میشود یعنی مرحله‌ای که یک تحول را از نظر اقتصادی موجه یا مردود می‌کند .

طرح رآکتور یک مسئله ساده و معمولی نمی‌باشد بلکه برای هر فرآیند طرحهای متعددی را میتوان در نظر گرفت . در یک طرح اقتصادی فقط بهای رآکتور نیست که باید حداقل برسد زیرا در یک طرح پیشنهادی ممکنست بهای رآکتور اندک فرض شود ولی محصولات حاصل از آن بوجهی باشند که خالص سازی فرآورده‌ها هزینه بیشتری از یک طرح ثانوی در بر داشته باشد . بنابراین برای یک طرح صحیح ، تمام فرآیند را از نظر اقتصادی باید مورد توجه قرار داد .

در طرح رآکتور باید از اطلاعات ، علم و تجربه در بسیاری از زمینه‌ها مثل ترمودینامیک سینتیک شیمیائی - مکانیک سیالات ، انتقال حرارت انتقال جرم و اقتصاد بهره گرفت . مهندسی واکنشهای شیمیائی استفاده از کلیه این عوامل در طراحی رآکتور محسوب میشود .

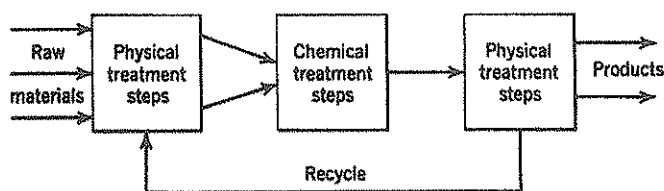
طرح رآکتورهای شیمیائی مبحثی است که فقط مختص مهندسی شیمی بوده و شاید

تنها زمینه‌ای است که مهندسی شیمی را بعنوان رشته جداگانه‌ای از مهندسی توجیه مینماید .  
در طرح راکتور به دو سؤال باید پاسخ داده شود :

۱- چه تغییراتی اتفاق می‌افتد؟

۲- این تغییرات با چه سرعتی روی می‌دهند؟

اولین سؤال مربوط به ترمودینامیک و دومی به فرآیندهای مختلف مثل سینتیک شیمیایی و انتقال حرارت و غیره مربوط میشود .



شکل ۱- یک فرآیند معمولی شیمیایی -

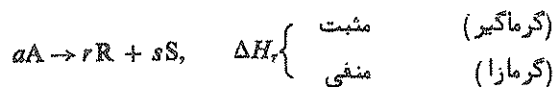
ارتباط دادن این مباحث بیکدیگر ممکنست بسیار مشکل باشد ، بنابراین در هر مطالعه بایستی از ساده‌ترین حالات آغاز نموده و با در نظر گرفتن عوامل دیگر ، به تجزیه و تحلیل پرداخت تا بتوان مسائل مشکلتری را نیز مورد بررسی قرار داد .

ابتداء نظری کلی به مطالب درسی می‌اندازیم . بعضی از آنها تکراری و بعضی تازه هستند ، بحث خود را با ترمودینامیک و سینتیک شیمیایی آغاز مینمائیم .

#### ترمودینامیک

ترمودینامیک دو نوع اطلاعات لازم در طراحی را ارائه میدهد ، حرارت آزاد شده در واکنش و حداکثر پیشرفت فعل و انفعال .

واکنشهای شیمیایی بدون استثناء همراه با آزاد شدن یا جذب حرارت میباشند و در یک طرح صحیح دانستن میزان آنها لازمست . فعل و انفعال زیر را در نظر میگیریم .



حرارت واکنش در دمای عبارت از مقدار حرارتی است که از محیط به سیستم منتقل میشود وقتی  $a$  مول از  $A$  به  $r$  مول از  $R$  و  $s$  مول از  $S$  تبدیل میگردد بشرط آنکه سیستم قبل و بعد از واکنش در یک دما و فشار باشد .

با معلوم بودن و یا محاسبه حرارت واکنش از روی اطلاعات و ارقام موجود در -

جداول ترموشیمی ، میزان اثرات حرارت در طول واکنش بدست میآید .

همچنین ترمودینامیک اجازه محاسبه ثابت تعادل  $K$  را با استفاده از مقادیر انرژی آزاد، ترکیب شوندگان میدهد. مثلاً در مورد واکنش فوق:

$$\Delta G^\circ = rG_B^\circ + sG_C^\circ - aG_A^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

با دانستن ثابت تعادل حداکثر مقدار محصولات حاصل از واکنش را میتوان

تخمین زد.

### سینتیک شیمیایی

در تحت شرایط مناسب ممکنست مواد را تغییر شکل داده و به اجسام جدید و متفاوتی تبدیل نمود. در صورتیکه این تغییر شکل با جابجا شدن یا توزیع مجدد اتمهای تشکیل دهنده همراه بوده و در نتیجه آن ملکولهای تازه‌ای تولید شود یک فعل و انفعال شیمیایی انجام گرفته است. علم شیمی به بررسی این پدیده‌ها میپردازد. مکانیسم و چگونگی انجام آنها، تغییرات فیزیکی و انرژی محصولات بدست آمده از واکنش و بالاخره سرعت حصول آنها را مورد مطالعه قرار میدهد.

سینتیک شیمیایی از نظر مهندسی شیمی بسیار اهمیت دارد. این علم عبارت از مطالعه عواملی است که بر سرعت واکنش اثر میگذارند و نیز توضیح این سرعت میباشد. دانستن آن از چند جهت مهم است.

۱- این علم برای محققین زمینه‌های شیمی فیزیک وسیله‌ایست که میتوانند با استفاده از آن طبیعت سیستمهای واکنش کننده را بمنظور درک چگونگی تشکیل و شکسته شدن پیوندهای شیمیایی و تخمین انرژی و پایداری آنها بشناسند.

۲- برای علماء شیمی اهمیت این علم بیشتر است زیرا طرز واکنش اجسام گویای ساختمان ملکولی آنها است و بدین ترتیب استحکام نسبی پیوندهای شیمیایی و ساختمان مولکولی اجسام را میتوانند دریابند.

۳- بعلاوه این علم پایه تئوریهای مهمی را در احتراق و انحلال تشکیل داده و نیز روشی بمنظور مطالعه انتقال حرارت و جرم و بدست آوردن پدیده‌های سرعت در سایر زمینه‌ها بدست میدهد.

۴- دانستن سینتیک شیمیایی برای یک مهندس شیمی بمنظور طرح دستگاههایی در مقیاس صنعتی که این واکنشها در آن انجام گیرد ضروریست، مسلمست که اگر واکنش آنقدر سریع باشد که سیستم را بتوان در حال تعادل فرض کرد، طرح ساده میشود. اطلاعات سینتیکی مورد لزوم نبوده و فقط از علم ترمودینامیک برای محاسبات استفاده بعمل میآید. روش بیان قوانین سرعت واکنش بستگی زیادی بنوع واکنش داشته و باین جهت ابتداء



انواع واکنشها را توضیح میدهیم .

### تقسیم بندی واکنشها

راههای متعددی برای تقسیم بندی واکنشها وجود دارد . در مورد مهندسی فعل و انفعالات شیمیایی بهترین روش تقسیم بندی بر اساس تعداد فازهای موجود میباشد . بطور کلی واکنشها را به دودسته همگون و غیر همگون تقسیم مینمایند . واکنشی را همگون مینامند که تنها در یک فاز صورت بگیرد ، و واکنشی را غیر همگون گویند که برای انجام آن حداقل دو فاز لازم باشد . بدیهی است در این تقسیم بندی تنها وجود دو فاز کافی است و اینکه واکنش تنها در یک فاز یا در هر دو فاز و یا در سطح مشترک صورت گیرد و یا ترکیب شوندگان و محصولات واکنش بین فازها تقسیم شده یا در یک فاز باقی بمانند بدون اهمیت است .

بعضی اوقات این تقسیم بندی کاملاً " گویا نیست . مثلاً " در مورد واکنشهای بیوشیمیایی و یا واکنشهای آنزیمی این مطلب روشن است .

در واکنشهای آنزیمی ، آنزیم در تشکیل پروتئینها دخالت میکند خود آنزیمها پروتئینهایی با جرم ملکولی زیاد و در اندازههای کلوئیدی بین ۱۰ تا ۱۰۰ میلی میکرون هستند . بنابراین محلولهای محتوی آنزیم سیستمهایی بین حالت همگون و غیر همگون میباشد . با وجود آنکه گاهی این سیستمها را ریز غیر همگون ( *micro heterogeneous* ) مینامند ، ما آنها را در تقسیم بندی جداگانه‌ای منظور خواهیم کرد زیرا با در نظر گرفتن سینتیک این واکنشها ، میتوان آنها را با توجه به شرایط ، همگون و یا غیر همگون محسوب کرد . مثالهای دیگری که تشخیص نوع سیستم در آنها مشکل است ، واکنشهای بسیار سریع مثل احتراق گازها میباشد . در این حالت وضعیت بسیار نامتجانسی در مورد غلظت و دما بوجود میآید . اما میتوان قبول کرد که تنها با یک فاز سرو کار نداریم زیرا لازمه وجود یک فاز وجود دما ، فشار و غلظت یکسان در سراسر سیستم میباشد . بنابراین نتیجه میگیریم که فقط با توجه به وضعیت واکنش ، میتوان نوع آنرا مشخص نمود .

نوع دیگری از فعل و انفعالات را که در این تقسیم بندی باید در نظر داشت ، واکنشهای کاتالیزری میباشد که سرعت آنها ( *rate* ) در اثر حضور موادی که جزء ترکیب شوندگان و یا محصولات واکنش نیستند تغییر مینماید . غلظت این مواد خارجی که آنها را کاتالیزر مینامند لازم نیست زیاد باشد . کاتالیزرها بصورت واسطه‌ای عمل مینمایند و باعث نقصان و یا افزایش سرعت واکنش شده و خود بدون تغییر و یا فقط با تغییر مختصری باقی مینمانند .

جدول (۱) تقسیم بندی انواع واکنشها را بموجب آنچه در این بخش آوردیم

همراه با مثالهایی در هر مورد نشان میدهد.

## جدول (۱)

تقسیم بندی واکنشهای شیمیایی که در طرح راکتور حائز اهمیت میباشند.

کاتالیزری	غیر کاتالیزری	
بیشتر واکنشهاییکه در فاز مایع صورت میگیرند	بیشتر واکنشهایی که در فاز گاز انجام میگیرند	همگون
واکنشهایی که در سیستم های کلوئیدی انجام میگیرند	واکنشهای سریع مثل احتراق تند	
سنتز آمونیاک، اکسید کردن آمونیاک بمنظور تهیه اسید نیتریک، شکستن کاتالیزری مواد نفتی - سنتز متانول	احتراق ذغال سنگ، تشویه سنگ معدن، اثر اسید بر روی اجسام جامد، جذب همراه با واکنش در سیستم گاز - مایع	غیر همگون

متغیرهایی که بر سرعت واکنش اثر میگذارند.

متغیرهای زیادی سرعت واکنش را تغییر میدهند، در سیستمهای همگون، دما، فشار، غلظت متغیرهای واضحی هستند، در سیستمهای غیر همگون بدلیل آنکه بیش از یک فاز موجود میباشد، مسئله پیچیده تر میشود. در طول واکنش مواد باید از فازی به فاز دیگر منتقل شوند. بنابراین سرعت انتقال جرم میتواند مهم باشد. مثلاً در احتراق ذغال سنگ نفوذ اکسیژن در فیلم گازی محیط بر قطعه ذغال، و لایه خاکستر موجود در سطح آن ممکنست عامل مهمی در محدود کردن سرعت واکنش بشمار آید بعلاوه انتقال حرارت نیز ممکنست اهمیت داشته باشد. مثلاً واکنش گرمائز را در نظر میگیریم که در سطح داخلی یک کاتالیزر جامد متخلخل صورت میگیرد. در این حالت مواد ترکیب شونده بایستی داخل تخلخل کاتالیزر شده و محصولات واکنش از آن خارج شوند. بعلاوه در نقاط مختلف کاتالیزر حرارت حاصل از واکنش آزاد میشود. در صورتیکه واکنش سریع بوده و حرارت فوراً خارج نگردد، توزیع دمای بسیار نامتجانسی در داخل قطعه کاتالیزر ایجاد میگردد که بنوبه خود سبب حاصل شدن سرعتهای گوناگونی در نقاط مختلف آن میشود. هرچه واکنش سریع تر باشد مسائل انتقال جرم و حرارت مهم تر بوده و در فعل و انفعالات بسیار تند حتی ممکنست عوامل محدود کننده واکنش بشمار آیند. بنابراین در واکنشهای غیر همگون، انتقال حرارت و جرم عوامل مهمی در مشخص کردن سرعت واکنش میباشند.

در تمام موارد، در صورتیکه واکنش شامل تعدادی از مراحل پشت سر هم باشد، کندترین آنها مهمترین اثر را داشته و میتوان گفت که عامل کنترل کننده فعل و انفعال میباشد. مسئله مهم مشخص کردن اثرات متغیرها بر روی هر یک از مراحل و شدت این تاثیرات است. تنها با دانستن کمیت هر یک از این عوامل است که میتوان تصویر روشنی از اثرات آنها بر روی سرعت واکنش بدست آورد. بعلاوه فقط داشتن این اطلاعات است که امکان استفاده از نتایج آزمایشگاهی را در تخمین و طرح دستگاههای بزرگ صنعتی میسر میسازد.

### مشخص کردن سرعت واکنش

سؤال دیگری که پیش میآید بیان کردن سرعت واکنش بوجهی است که مفیدترین و صحیحترین حالت ممکن را داشته باشد. برای این منظور تعدادی از معادلات سرعت را که همگی بهم ارتباط داشته و مبین خواص متمرکز (intensive) سیستم میباشد در نظر میگیریم. در ابتدا باید سازندهای مثل  $i$  موجود در واکنش را در نظر گرفت و سرعت واکنش را نسبت بآن سنجید. در صورتیکه تغییرات تعداد مولهای این جسم نسبت بزمان در اثر واکنش،  $dN_i/dt$  باشد معادلات سرعت باشکال مختلف بیان میشوند. بر مبنای واحد حجم سیال ترکیب شونده:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(حجم سیال) (زمان)}} \quad (3)$$

بر مبنای واحد جرم جامد در سیستمهای سیال - جامد

$$r_i' = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(جرم جامد) (زمان)}} \quad (4)$$

بر مبنای واحد سطح مشترک در سیستمهای متشکل از دو سیال یا به مبنای واحد سطح در سیستمهای گاز - جامد

$$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(سطح) (زمان)}} \quad (5)$$

بر مبنای واحد حجم جامد در سیستمهای گاز - جامد

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(حجم جامد) (زمان)}} \quad (6)$$

بر مبنای واحد حجم راکتور در صورتیکه با آنچه به مبنای واحد حجم سیال بیان گردید متفاوت باشد.

$$r_i''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(حجم رآکتور) (زمان)}} \quad (7)$$

در سیستمهای متجانس، حجم سیال موجود در رآکتور غالباً " برابر با حجم خود رآکتور میباشد. در چنین شرایطی  $V_r$  و  $V$  با یکدیگر برابر بوده و معادلات ۳ و ۷ مشابه یکدیگر خواهند بود. در سیستمهای غیرمتجانس با انواع معادلات مربوط به سرعت واکنش برخورد می شود و استفاده از یکی از معادلات بستگی به سهولت کاربرد آن دارد. سرعت واکنش تابعی از حالت و وضعیت سیستم خواهد بود.

$$r_i = f_i(\text{حالت سیستم})$$

شکل این تابع بدون توجه به نحوه بیان سرعت واکنش بدون تغییر میماند و تنها ثابت های تناسب و ابعاد آنها است که برای هر صورت از معادله سرعت تفاوت مینماید. با توجه به معادلات ۳ الی ۷ روابط زیر بین شکل های مختلف سرعت واکنش برقرار میباشد.

$$r_i''' (\text{حجم رآکتور}) = r_i'' (\text{حجم جامد}) = r_i' (\text{سطح جامد}) = r_i (\text{جرم جامد})$$

یا:

$$Vr_i = Wr_i' = Sr_i'' = V_r r_i''' = V_r r_i''' \quad (8)$$

### طرح کلی و برنامه کار

طرح کلی ما در این کتاب بر اساس زیر است، ابتدا<sup>۶</sup> از سیستمهای متجانس آغاز میکنیم (فصل ۲ تا ۱۰) و چگونگی بدست آوردن معادلات سرعت را با استفاده از تئوریهای موجود (فصل ۲) و همچنین به طریق تجربی (فصل ۳) شرح داده و سپس، کاربرد آنها را در طرح رآکتورهای غیر پیوسته و مداوم در حالت جریان کامل (فصل ۴ تا ۸) و غیر کامل در رآکتورهای حقیقی (فصل ۹ و ۱۰) مورد بررسی قرار میدهیم. سپس از پیچیدگی موجود در طرح سیستمهای نامتجانس بحث خواهیم کرد (فصل ۱۱) آنگاه مقدمات مسائل خاص مربوط به سیستمهای سیال - جامد بدون حضور کاتالیزر و سیستمهای متشکل از دو سیال و سیستمهای سیال - جامد با حضور کاتالیزر بتزئیب در فصول بعد (۱۲ تا ۱۵) مطرح خواهند گردید.

# فصل دوم

سرعت و انشای متجانس

۲۸ صفحه

## فصل دوم

## سرعت واکنشهای متجانس

در واکنشهای متجانس تمام ترکیب شونده‌ها در یک فاز که ممکن است گاز، مایع و جامد باشد موجود هستند. همچنین در صورتیکه واکنش کاتالیزری باشد، کاتالیزر هم بایستی در همان فاز حضور داشته باشد. با وجود آنکه روشهای متعددی برای بیان سرعت واکنش وجود دارد، در سیستمهای متجانس تنها یک طریق بکار میرود که عبارت از محاسبه سرعت بر مبنای واحد حجم سیال یا سیستم میباشد. باین ترتیب سرعت واکنش سازنده‌ای مانند A عبارتست از:

$$r_A = \frac{1}{V} \left( \frac{dN_A}{dt} \right) \quad \frac{\text{مولهای A که در اثر واکنش حاصل میشود}}{(\text{واحد حجم}) (\text{واحد زمان})} \quad (1)$$

با این تعریف، اگر A در واکنش بعنوان محصول ایجاد شود، سرعت مثبت است و اگر جسمی باشد که در واکنش بمصرف برسد سرعت منفی خواهد بود.

باین ترتیب متغیرهایی که در پیشرفت این قبیل واکنشها مؤثر میباشند عبارتند از غلظت سازندگان، دما و فشار سیستم، شکل ظرف واکنش، خواص سطحی مواد جامد در تماس با فاز و قابلیت نفوذ پذیری سیال، در سرعت واکنشهای متجانس اثری ندارند\* بنابراین معادله سرعت ترکیب سازنده را میتوان بشکل زیر نشان داد:

$$r_A = f(\text{غلظت، فشار و دما})$$

این متغیرها بیکدیگر وابسته هستند. باین ترتیب که با مشخص کردن فشار، غلظت و دمای فاز را میتوان بدست آورد. \*\* پس میتوان بطور کلی رابطه زیر را نوشت:

$$r_A = f(\text{غلظت، دما})$$

\*\* در مورد واکنشهای بسیار سریع در محلولها، قابلیت نفوذ پذیری سیال نقش مهمی را ایفاء میکند و نفوذ ملکولهای ترکیب شونده‌ها در داخل محلول قبل از برخورد با یکدیگر گاهی اوقات مرحله محدود کننده واکنش را تشکیل میدهند که در این صورت

در این فصل با اشکال مختلفی از این رابطه برخورد خواهیم کرد، به‌علاوه بر مبنای تئوریهای شیمیایی وابستگی سرعت واکنش را با غلظت و دما بیان خواهیم نمود و بالاخره مسئله تخمین سرعت واکنش را مورد مطالعه قرار خواهیم داد.

بستگی سرعت واکنش با غلظت

قبل از آنکه بتوانیم جمله مربوط به غلظت را در معادله سرعت بیابیم باید تفاوت‌های بین واکنشهای مختلف را بدانیم، این وجه تمایز بر مبنای شکل و تعداد معادلاتی که برای بیان پیشرفت واکنش لازمست قرار داده میشود.

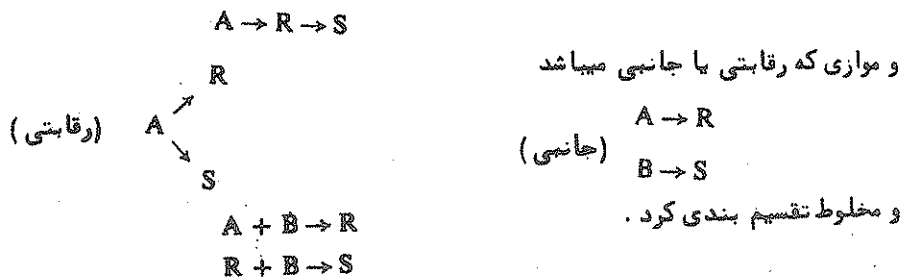
نظر بآنکه ما تنها به جمله مربوط به غلظت در معادله سرعت توجه داریم فرض میکنیم که دمای سیستم ثابت بماند.

واکنشهای منفرد و مرکب

معمولا " با در نظر گرفتن و مطالعه معادله شیمیایی و اجسام حاصل از واکنش در چند دما میتوان دریافت که با یک واکنش منفرد و یا مرکب سروکار داریم.

هنگامی که یک معادله شیمیایی و یک معادله سرعت برای نشان دادن پیشرفت واکنش کافی باشد واکنش را منفرد مینامند، و وقتی بیش از یک معادله شیمیایی برای توجه تغییرات در واکنش و بیش از یک معادله سرعت برای محاسبه این تغییرات لازم باشد واکنش مرکب است.

واکنشهای مرکب را میتوان به واکنشهای سری یا پشت سر هم:



واکنش مخلوط ذکر شده در فوق در حقیقت یک واکنش موازی نسبت به B و سری نسبت به A و R و S میباشد.

این مرحله را **microscopic limiting step** مینامند.

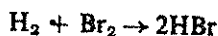
در حقیقت این وابستگی متغیرها تنهادر حالت تعادل صادق میباشد، معیذاً بطلت موجود نبودن رابطه مناسب تری فرض میکنیم که در مورد سیستمهایی که به سرعت تغییر نمیکنند ولو در حالاتی غیر از تعادل هم برقرار است.

واکنشهای ابتدائی و غیر ابتدائی

واکنش منفردی یا معادله زیر در نظر میگیریم:  $A + B \rightarrow R$   
 در صورتیکه فرض نمائیم مکانیسمی که سرعت واکنش را کنترل مینماید شامل برخورد یا ترکیب ملکولهای منفرد A با B بوده و در نتیجه آن محصول واکنش حاصل میگردد، تعداد برخوردهای ملکولهای A و B متناسب با سرعت واکنش خواهد بود. اما تعداد برخوردها در یک دمای معین متناسب با غلظت ترکیب شوندهگان در مخلوط واکنش میباشد بنابراین از بین رفتن ملکولهای A با معادله زیر داده میشود.

$$-r_A = kC_A C_B$$

این قبیل واکنشها را که در یک مرحله صورت میگیرند واکنشهای ابتدائی مینامند و در آنها معادله سرعت توسط معادله شیمیائی مربوطه روشن میگردد. هنگامیکه هیچگونه رابطه مستقیمی بین معادله شیمیائی و سرعت وجود نداشته باشد با یک واکنش غیر ابتدائی سروکار داریم. یک مثال معروف در این مورد واکنش بین تیدروژن و برم میباشد



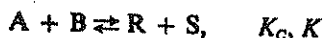
با معادله سرعت:

$$r_{HBr} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr]/[Br_2]}$$

واکنشهای پیچیده را میتوان تصور کرد که از یک سری فعل و انفعالات ابتدائی تشکیل شدهاند و دلیل آنکه ظاهراً " فقط با یک واکنش شیمیائی سروکار داریم آنستکه مقدار مواد واسطه‌ای بسیار قلیل و غیر قابل اندازه‌گیری است. این مطلب بعداً" مورد بحث قرار خواهد گرفت.

تبادل در واکنشهای ابتدائی از نظر سینتیک شیمیائی

واکنش ابتدائی و برگشت پذیر را در نظر میگیریم



سرعت تشکیل R عبارتست از

سرعت تشکیل  $r_{R,forward} = k_1 C_A C_B$

تشکیل

و سرعت برگشت R:

سرعت تبدیل  $-r_{R,reverse} = k_2 C_R C_S$

تبدیل

در حالت تعادل دو سرعت با یکدیگر برابرند



$$r_{B,forward} + r_{B,reverse} = 0$$

برگشت      رفت

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (2)$$

برای این واکنش مقدار  $K_C$  (ثابت تعادل) عبارتست از:

$$K_C = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (3)$$

در هنگام تعادل:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B}$$

نظر باینکه  $K_C$  و  $k_1/k_2$  ثابت‌هایی مستقل از غلظت بوده و هنگام تعادل با یکدیگر برابرند نتیجه میگیریم که در تمام غلظتها باید با یکدیگر مساوی باشند. ولی در شرایط غیر از حالت تعادل معادلات ۲ و ۳ صادق نیستند بنابراین.

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} \left[ = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \right] \text{ تنها در حالت تعادل}$$

برای واکنشهای غیر ابتدائی نمیتوان مانند حالت قبل معادله‌ای کلی بدست داد. مهذا Denbigh (۱۹۵۵) این مطلب را بررسی نموده و محدودیتهائی را که ترمودینامیک در شکل معادلات سرعت ایجاد مینماید روشن نموده است. بنابراین سرعت واکنش، تعادل را بصورت یک حالت دینامیکی مداوم که در آن عمل تبدیل ترکیب شوندگان به محصول و بالعکس مرتباً انجام میگردد توجیه میکند. پس میتوانیم حالت تعادل را به سه طریق زیر تعریف نمایم.

۱- از نظر ترمودینامیک وقتی سیستمی را در حال تعادل با محیط آن که در دما و فشار مشخصی است فرض میکنیم که انرژی آزاد سیستم در کمترین مقدار خود باشد. بنا بر این برای هر تغییر دور از حالت تعادل،

$$(\Delta G)_{p,T} > 0$$

۲- از نظر ترمودینامیک آماری، تعادل حالتی از سیستم است که شامل بیشترین وضعیت‌های ملکولی با احتمال برابر باشد. این وضعیتها از نظر ماکروسکوپی قابلیت تمایز ندارد. بنابراین بطور کلی حالتی از سیستم که بالاترین احتمال رسیدن بآن وجود دارد، بنام حالت تعادل خوانده میشود.

۳- از نظر سینتیک شیمیائی، سیستم وقتی در حال تعادل است که سرعتهای تمام واکنش‌های ابتدائی رفت و برگشت با یکدیگر برابر باشند. هر یک از این مفاهیم بستگی به تصور ما از انرژی-احتمالات و سرعت واکنش دارد. در حقیقت مفاهیم تعادل از نظر ترمودینامیک و ترمودینامیک آماری توصیف یک حالت مشترک از دو دید مختلف است.

حال آنکه تعادل از نظر علم سینتیک دارای مفهوم وسیع تری است زیرا درک آن نیاز به دانستن مکانیسم واکنشها در سیستم های خارج از حالت تعادل دارد. بنابراین این علم برای کمک به درک آنچه در سیستم اتفاق میدهد مفیدتر است.

ملکولاریته و درجه واکنش

ملکولاریته (Molecularity) یک واکنش ابتدائی عبارت از تعداد ملکولهای است که در مرحله تعیین سرعت واکنش دخالت مینمایند. ملکولاریته واکنشها معمولاً یک یا دو و بندرت سه میباشد. لازم بتذکر نیست که ملکولاریته تنها در مورد واکنشهای ابتدائی مطرح است و باید عددی صحیح باشد. غالباً مشاهده میشود که سرعت پیشرفت یک واکنش را که شامل اجسام A و B و ... D می باشد میتوان بشکل زیر نشان داد:

$$r_A = k C_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (5)$$

a و b و ... d لازم نیست ضرائب معادله شیمیائی مربوطه باشند. توانهای غلطت موجود در معادله (5) را درجه واکنش مینامند. باین ترتیب واکنش فوق

درجه a نسبت به A

درجه b نسبت به B

و رویهم از درجه n میباشد.

نظر بآنکه درجات واکنش مربوط به معادلات تجربی سرعت هستند لازم نیست حتماً عدد صحیح باشند اما ملکولاریته یک واکنش ساده چون مربوط به مکانیسم حقیقی آن میباشد مسلماً عدد صحیح خواهد بود.

ثابت سرعت k

وقتی معادله سرعت یک واکنش متجانس از درجه n به شکل رابطه 5 باشد، واحد ثابت سرعت عبارتست از:

$$(time)^{-1} (concentration)^{1-n} \quad (6a)$$

که در مورد یک واکنش درجه اول خواهد شد:

$$(time)^{-1} \quad (6b)$$

معادلات سرعت واکنش

در بیان معادله سرعت میتوان از هر مقیاسی که معادل با غلظت باشد مثل فشارهای جزئی سازندگان استفاده نمود.

$$r_A = k p_A^a p_B^b \dots p_D^d \quad \text{بنابراین}$$

این مسئله درجه واکنش را تغییر نمیدهد و تنها باعث تغییر در بعد ثابت سرعت میشود. واکنشهای ابتدائی را غالباً "با معادله‌ای که ثابت سرعت و نیز ملکولاریته را نشان میدهد بیان مینمایند. مثلاً" معادله زیر



یک واکنش غیر بازگشتی دو ملکولی با ثابت سرعت درجه دوم  $k_1$  را مشخص میکند که معادله سرعت آن عبارتست از:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A^2$$

نوشتن معادله ۷ بشکل:



صحیح بنظر نمی‌رسد زیرا در اینصورت معادله سرعت واکنش بصورت زیر درخواهد آمد:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A$$

بنابراین باید بین یک معادله شیمیائی که میتوان آنرا در هر ضریب دلخواه ضرب نمود و معادله‌ای که یک واکنش ابتدائی را نمایش میدهد تفاوت قائل شد.

باید دانست که بیان یک واکنش ابتدائی بطریقی که ارائه شد برای رفع تمام مجهولات کافی بنظر نمی‌رسد بلکه گاهی لازمست که جسمی هم که ثابت سرعت مربوط بآنست مشخص گردد. مثلاً "واکنش زیر را در نظر میگیریم.



در صورتیکه پیشرفت واکنش را نسبت به B بسنجیم:

$$-r_B = k_2' C_B C_D^2$$

و اگر نسبت به D سنجیده شود:

$$-r_D = k_2'' C_B C_D^2$$

و بالاخره اگر نسبت به محصول واکنش یعنی T سنجیده شود:

$$r_T = k_2''' C_B C_D^2$$

از روی ضرائب معادله شیمیائی خواهیم داشت:

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

بنابراین

$$k_2' = \frac{1}{2} k_2'' = \frac{1}{3} k_2'''$$

معادله (۸) روشن نمینماید که  $k_2$  ثابت سرعت کدام معادله میباشد.

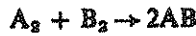
بنابراین برای جلوگیری از اشتباه، در نمایش یک واکنش ابتدائی که شامل

چندین ترکیب شونده میباشد باید جسمی که منای محاسبات است مشخص گردد.

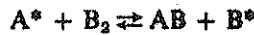
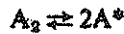
بطور مختصر باید در نشان دادن معادله سرعت دقت کافی می‌ذول گردد. بمنظور  
پیش‌گیری از هرگونه لغزش، بهترین روش نوشتن معادله شیمیایی مربوط و سپس افزودن  
معادله کامل سرعت بآن و ذکر بعد ثابت سرعت است.

مدلهای سینتیک واکنشهای غیر ابتدائی

برای توجیه سرعت واکنشهای غیر ابتدائی فرض میکنیم که این فعل و انفعالات  
از یک سلسله واکنشهای ابتدائی تشکیل گردیده‌اند. ولی اندازه‌گیری و یا مشاهده مواد  
واسطه‌ای واکنش بعلت ناچیز بودن مقادیر آن‌ها غیر ممکنست. باین ترتیب تنها مواد  
ترکیب شونده و محصولات واکنش در طی یک فعل و انفعال بظاهر ساده مشاهده میشوند.  
مثلاً "اگر سرعت واکنش زیر:

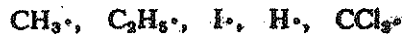


نشان دهد که فعل و انفعال، غیر ابتدائی است، میتوان برای توضیح سرعت آن یک رشته  
واکنشهای ابتدائی بصورت زیر در نظر گرفت.

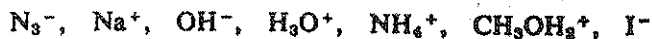


برای امتحان صحت چنین فرضیه‌ای باید دید که آیا معادله سرعت حاصل از آن با نتایج  
تجزیه‌ی وفق میدهد یا خیر. مشخصات مواد واسطه‌ای واکنشها را علم شیمی بدست میدهد  
و ممکنست آنها را بشکل زیر تقسیم بندی نمود:

رادیکالهای آزاد (بنیانهای آزاد) - آنها یا اجزاء بزرگتری از ملکولهای پایدار که دارای  
یک یا تعداد بیشتری الکترونها، غیر مزدوج میباشد، بنیانهای آزاد نامیده میشوند.  
الکترون غیر مزدوج را با یک "نقطه" که روی فرمول جسم گذاشته میشود نشان میدهند.  
بعضی بنیانهای آزاد نسبتاً "پایدار هستند مثل تری فنیل متیل. ولی بطور کلی بنیانهای  
آزاد غیر پایدار و بسیار حساس میباشند. مثل:



یونها و اجسام قطبی - آنها، ملکولها یا اجزائی از ملکولها که دارای بار الکتریکی  
میباشند مثل:



را یون مینامند. این اجسام ممکنست بصورت مواد واسطه فعال در واکنشها دخالت نمایند.  
مولکولها: واکنش پشت سر هم زیر را در نظر میگیریم:



معمولا" این قبیل واکنشها را بعنوان چند گانه (مرکب) مورد مطالعه قرار میدهند. ولی R در صورتیکه جسم حاصل از واکنش اول، R، خیلی فعال باشد طول عمر آن بسیار کوتاه بوده و در نتیجه غلظت آن بسیار اندک خواهد شد. در چنین حالتی R بصورت محزا R بدست نیامده و میتوان آنرا یک واسطه فعال در نظر گرفت.

### پیچیده‌های گذرا

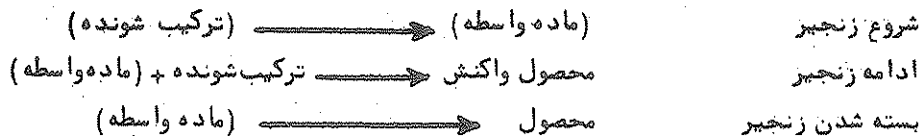
برخوردهای متعدد ملکولهای اجسام ترکیب شونده یا یکدیگر منحصر به توزیع نامتعادلی از انرژی بین آنها میگردد که ممکن است سبب اتساع یا فشردگی شدن پیوندها و بوجود آمدن ملکولهای ناپایدار و یا اجتماع ناپایدار چند ملکول شود که نوع اخیر بعدا" به محصول واکنش، و یا در اثر برخوردهای دیگر به ملکولهایی با حداقل تراز انرژی تبدیل میشود این حالات ناپایدار را پیچیده‌های گذرا مینامند.

واکنشهایی که از این طریق صورت میگیرند بر دو دسته هستند:

واکنشهای غیر زنجیری - در واکنشهای غیر زنجیری ماده واسطه در اولین فعل و انفعال حاصل شده و در مرحله بعدی که تشکیل محصول واکنش است بمصرف میرسد.



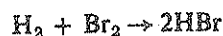
واکنشهای زنجیری - در واکنشهای زنجیری ماده واسطه در اولین مرحله که شروع زنجیر نامیده میشود تشکیل میگردد. سپس در مرحله ادامه زنجیر با ترکیب شونده ترکیب شده و محصول واکنش را بوجود میآورد و در ضمن این عمل نیز مجددا" ماده واسطه حاصل میشود. ماده واسطه در مرحله بسته شدن زنجیر بمصرف میرسد. باین ترتیب:



مرحله اصلی واکنشهای زنجیری ادامه زنجیر میباشد. در این مرحله ماده واسطه بمصرف نرسیده و در حقیقت مثل کاتالیزر عمل مینماید. باین ترتیب هر ملکول واسطه قبل از آنکه بمصرف برسد میتواند تا زمان زیادی بصورت کاتالیزر فعالیت نماید.

مثالهای زیر نمونه‌هایی از چند مکانیسم محسوب میشوند:

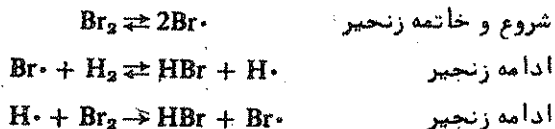
۱ - بنیانهای آزاد - مکانیسم واکنش زنجیری:



معادله سرعت تجربی آن عبارتست از:

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_2 + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

و مکانیسم واکنش را ممکنست بصورت زیر نشان داد:

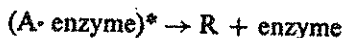
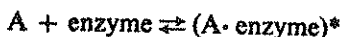


۲ - واسطه‌های ملکولی - مکانیسم غیرزنجیری - نوع معمولی تخمیر که بوسیله آنزیمها



تسریع میگردد .

واکنش فوق بترتیب زیر انجام میگردد



در این قبیل واکنشها غلظت مواد واسطه ممکنست خیلی ناچیز نباشد که در اینصورت برای

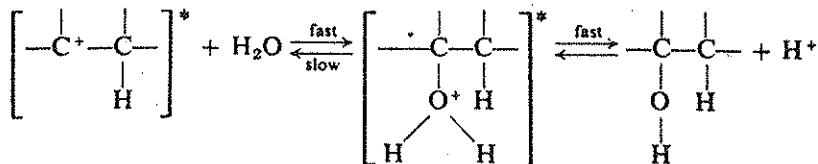
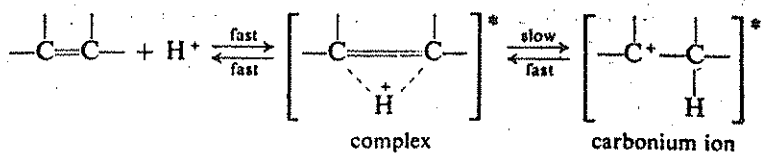
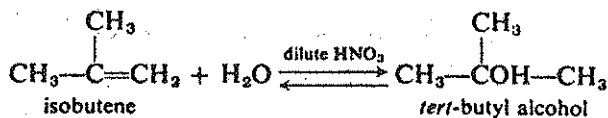
مطالعه آنها روش تجزیه خاصی که نخستین بار بوسیله Michaelis و Menten

(۱۹۱۳) عنوان شد مورد نیاز خواهد بود .

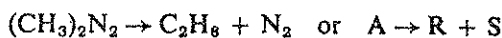
۳ - واسطه‌های یونی - مکانیسم غیر زنجیری کاتالیزری - سرعت آب گیری تیدروکربور

غیر اشباع ایزوبوتین در مجاوزت کاتالیزر اسید شامل تشکیل چندین ماده واسطه قطبی

است .



۴ - پیچیده‌های گذرا - مکانیسم غیر زنجیری - تجزیه خود بخود آزومتان



در شرایط مختلف ممکنست از درجه اول ، دوم و یا بین این دو باشد . این قبیل پدیده‌ها

را میتوان با فرض وجود یک شکل غیر پایدار و پیرانرژی از ترکیب شونده توضیح داد

بنابراین :

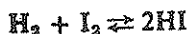
تشکیل ملکول پرنرزی  $A + A \rightarrow A^* + A$

بازگشت بحالت پایدار در اثر برخورد مجدد  $A^* + A \rightarrow A + A$

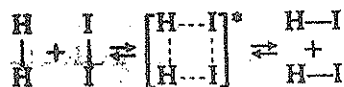
تجزیه خود بخود به محصولات واکنش  $A^* \rightarrow R + S$

Lindemann (۱۹۲۲) برای اولین بار این قبیل واسطه‌ها را فرض نمود

۵ - پیچیده‌های گذرا، واکنش غیر زنجیری - جسم واسطه و واکنش زیر:



که یک فعل و انفعال ساده درجه دوم میباشد مثالی از نوع دیگر پیچیده‌های گذرا است که از تجمع ملکولها حاصل میگردد:



این واکنش را یک فعل و انفعال چهار مرکزی مینامند.

ابتداء بنیانهای آزاد را برای توضیح معادلات سرعت برخی از واکنشها فرض نمودند بدون آنکه دلیلی برای وجود آنها در دست باشد. اما در سالهای اخیر بدلیل تکمیل روشهای حساس‌تر تجربی مانند اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای با قدرت تفکیک زیاد و با انجماد محلولهای واکنش در دماهای بسیار پائین وجود تعداد زیادی از بنیانهای آزاد مستقیماً مشاهده شده است. امروزه تصور می‌شود که این قبیل اجسام در بسیاری از واکنشها نقش بسیار مهمی را بر عهده داشته باشند. معمولاً واکنشهای بنیانهای آزاد در فازهای گاز و در دماهای بالا صورت میگیرند. اغلب اوقات این واکنشها بصورت زنجیری انجام گرفته و در مقابل تشعشع و وجود ناخالصیها بشدت تاثیر پذیر میباشند. ناخالصیها ممکنست با از بین بردن بنیانهای آزاد واکنش را بسیار کند و یا متوقف نمایند حال آنکه اثر تشعشع بعلت کمک در ایجاد بنیانهای آزاد در افزایش سرعت واکنش روشن است. واکنشهای یونی اغلب در محلولهای آبدار یا حلالهای قطبی دیگر صورت میگیرند. سرعت این واکنشها بستگی به نوع حلال داشته و معمولاً در اثر اسید یا باز تسریع میشوند. واکنشهای یونی در فازهای گازی تحت شرایط خاصی مانند دماهای بسیار بالا، تخلیه الکتریکی و یا تابش اشعه  $\gamma$  نیز ممکنست انجام گیرند. Olah (۱۹۷۰) اطلاعاتی را که تا کنون در مورد این قبیل واسطه‌های حساس‌آلی در دست است مورد بررسی قرار داده

است. مواد واسطه از نوع گذرا Transition-type intermediates

را اجسام ناپایداری فرض مینمایند که در قله انرژی قرار داشته باشد. هیچگونه دلیل مستقیمی برای وجود آنها در دست نیست معهذا فرض موجود بودن این مواد میتواند نتایج تجربی را توجیه نماید. وجود مواد واسطه‌ای متشکل از ملکولهای تجزیه شونده را در واکنشهای مختلف در فازهای گاز و نیز مایع مشاهده نموده‌اند.

## روش امتحان مدل‌های سرعت

دوم مسئله جستجو برای یافتن مکانیسم صحیح واکنش را مشکل مینماید. اول آنکه واکنش ممکنست دارای بیش از یک مکانیسم باشد مثلاً "از طریق بنیانهای آزاد و نیز یونی انجام گیرد و سرعت نسبی آنها با شرایط واکنش تغییر نماید. و دوم آنکه، بیش از یک مکانیسم بتواند نتایج تجربی را توجیه نماید. حل چنین مسائلی دشوار بوده و احتیاج به دانش در خواص شیمیایی مواد شرکت کننده در واکنش دارد. با کنار گذاردن این مسائل می‌خواهیم ببینیم چگونه میتوان مکانیسم خاصی را در توجیه نتایج آزمایشی بکار برد. برای انتخاب یک مکانیسم متشکل از چندین واکنش ابتدایی بایستی نتایج محاسباتی را با نتایج تجربی وفق دهیم. دو قانون در این مورد موجود است، (۱) در صورتیکه سازنده در بیش از یک مرحله دخالت کند سرعت کلی آن برابر با مجموع سرعت‌های تغییر آن سازنده در واکنش ابتدایی است یا:

$$r_{i, \text{net}} = \sum_{\text{all elementary reactions}} r_i \quad (9)$$

(۲) نظر باینکه غلظت مواد واسطه بسیار اندک است، تغییرات آنها در زمانهای کوتاه زیاد نبوده و در نتیجه با خطای کم میتوان سرعت تغییرات آنها را برابر صفر گرفت این را حالت مداوم تقریبی می‌نامند و برای حل معادلات ریاضی بدست آمده ضروری است و نتایج حاصل از این کار اغلب نتایج تجربی وفق میدهد.

طریقه حدس و خطا که برای بدست آوردن مکانیسم واکنش‌ها غالباً مورد استفاده قرار می‌گیرد در مثال زیر نموده شده است.

مثال ۱ - جستجو برای بدست آوردن مکانیسم واکنش. واکنش غیر بازگشتی زیر



را مطالعه کرده و دریافته‌اند که سرعت تشکیل  $A_2B$  بوسیله معادله (۱۱) داده میشود.

$$r_{A_2B} = \frac{0.72 C_A^2 C_B}{1 + 2C_A} = \frac{0.72 [A]^2 [B]}{1 + 2[A]} \quad (11)$$

در صورتیکه واسطه واکنش از ملکولهای ترکیب شونده تشکیل یافته و واکنش زنجیری نباشد چه مکانیسمی با این معادله سرعت مطابقت می‌کند؟  
حل:

اگر واکنش (۱۰) ابتدایی بود، معادله سرعت عبارت میشد از

$$r_{A_2B} = k C_A^2 C_B = k [A]^2 [B] \quad (12)$$

نظر بآنکه معادلات (۱۱) و (۱۲) مشابه یکدیگر نیستند، واکنش ابتدایی نمی‌باشد بنابراین مکانیسم‌های مختلفی را در نظر گرفته و معادلات سرعت حاصل را با



معادله تجربی مقایسه مینمائیم. ابتداءً یک مدل ساده دو مرحله‌ای اختیار کرده و در صورتیکه به نتیجه نرسیدیم مدل‌های پیچیده‌تر سه، چهار یا پنج مرحله‌ای را امتحان خواهیم نمود.

مدل ۱: یک مدل دو مرحله‌ای بازگشتی، شامل واسطه  $A_2^*$  را که چون قابل مشاهده نیست مقدار آنرا بسیار ناچیز فرض میکنیم در نظر میگیریم. بنابراین:



که در حقیقت از چهار واکنش ابتدائی تشکیل یافته است:



مقادیر  $k$  مربوط به اجسامی هستند که در واکنش مصرف میشوند، بنابراین  $k_1$  مربوط به  $A$ ،  $k_2$  مربوط به  $A_2^*$  و غیره است، اکنون معادله سرعت تشکیل  $A_2B$  را در نظر میگیریم. بواسطه آنکه این جسم در واکنشهای ۱۶ و ۱۷ دخالت مینماید، سرعت آن برابر با مجموع سرعت‌های دو واکنش است:

$$r_{A_2B} = k_3[A_2^*][B] - k_4[A_2B] \quad (18)$$

نظر به اینکه غلظت جسم واسطه  $A_2^*$  قابل اندازه‌گیری نیست، معادله سرعت فوق را در این حالت نمیتوان از نظر تجربی امتحان نمود. بنابراین  $[A_2^*]$  را بوسیله غلظت اجسام دیگر که قابل اندازه‌گیری میباشد مثل  $[A]$ ،  $[B]$  یا  $[AB]$  جانشین می‌نماییم. این عمل باین ترتیب صورت میگیرد که با استفاده از واکنش ابتدائی مربوط به  $A_2^*$  معادله زیر را بدست میآوریم:

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2}k_1[A]^2 - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][B] + k_4[A_2B] \quad (19)$$

چون غلظت  $A_2^*$  بسیار کوچک میباشد میتوانیم فرض نماییم که سرعت تغییرات آن برابر صفر است. (حالت مداوم تقریبی)

$$r_{A_2^*} = 0 \quad (20)$$

با استفاده از روابط (۱۹) و (۲۰) خواهیم داشت:

$$[A_2^*] = \frac{\frac{1}{2}k_1[A]^2 + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (21)$$

با قرار دادن در معادله (۱۸) سرعت تشکیل  $A_2B$  بصورت تابعی از مقادیر قابل اندازه‌گیری بدست میآید.

$$r_{A_2B} = \frac{\frac{1}{2}k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (22)$$

در جستجو برای یافتن یک مدل سرعت میتوان مقادیر ثابت‌های سرعت برخی از واکنشها را بطور دلخواه در نظر گرفت. چون معادله (۲۲) مشابه معادله (۱۱) نمیشود، لذا شکل ساده‌شده آنرا مقایسه مینمائیم. مثلاً "اگر  $k_2$  بسیار کوچک باشد معادله (۲۲) بشکل زیر در خواهد آمد.

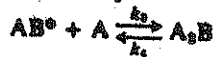
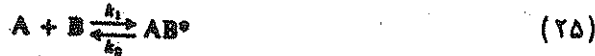
$$r_{A_2B} = \frac{1}{2}k_1[A]^2 \quad (23)$$

و اگر  $k_4$  خیلی کوچک باشد رابطه (۲۲) شکل (۲۴) را پیدا خواهد نمود:

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1k_3/2k_2)[A]^2[B]}{1 + (k_3/k_2)[B]} \quad (24)$$

هیچکدام از این حالات مخصوص با معادله تحریبی (۱۱) وفق نمیدهد بنابراین نتیجه میگیریم که مکانیسم فرض شده صحیح نیست.

مدل ۲ - نظر بآنکه اولین حدس معادله‌ای تقریباً "مشابه با (۱۱) بدست داد، برای دومین حدس نیز مکانیسمی شبیه مدل ۱ اختیار میکنیم.



با روشی مشابه حالت قبل خواهیم داشت:

$$r_{A_2B} = k_3[AB^*][A] - k_4[A_2B] \quad (26)$$

$AB^*$  را با استفاده از حالت مداوم تقریبی حذف مینمائیم.

$$r_{AB^*} = k_1[A][B] - k_2[AB^*] - k_3[AB^*][A] + k_4[A_2B] = 0$$

یا

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B] + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]} \quad (27)$$

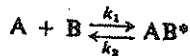
با جانشین کردن معادله (۲۷) در (۲۶) خواهیم داشت:

$$r_{A_2B} = \frac{k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]} \quad (28)$$

معادله (۲۸) را میتوان محدودتر نمود. اگر  $k_4$  کوچک باشد:

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1k_3/k_2)[A]^2[B]}{1 + (k_3/k_2)[A]} \quad (29)$$

از مقایسه معادله (۲۹) با (۱۱) روشن میشود که با یکدیگر معادلند. باین ترتیب واکنش مورد نظر دارای مکانیسم زیر خواهد بود:



باید دانست که در این مثال بدست آوردن معادله‌ای که با تئوری فرض شده کاملاً "منطبق باشد جنبه تصادفی داشته است. غالب اوقات معادلات متعددی را میتوان در نظر گرفت

که اعداد آزمایشی در آنها صدق نماید بویژه اگر این اعداد پراکنده باشند. بنابراین برای جلوگیری از خطر کنار گذاردن مکانیسم صحیح بهترین روش سبابت از امتحان نتایج تجربی در معادلات حاصل با استفاده از روشهای آماری است.

جمله تابع دما در یک معادله سرعت.

وابستگی به درجه حرارت از قانون آریینوس ( Arrhenius )

در مورد بسیاری از واکنشهای ابتدائی، معادله سرعت را میتوان بصورت حاصل ضرب دو جمله تابع غلظت در تابع دما نشان داد:

$$r_1 = f_1(\text{دما}) \quad f_2(\text{غلظت}) \quad (21)$$

$$= k \cdot f_2(\text{غلظت})$$

این قبیل واکنشها، جمله تابع دما یا ثابت سرعت واکنش تقریباً " در تمام س پیروی مینماید:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

ضریب برخورد ( frequency factor ) و  $E$

انرژی فعالیت ر ست\*. این معادله در فواصل زیادی از دما با نتایج تجربی منطبق است و از جهات مختلف بنظر میرسد که توافق بسیار خوبی با تغییرات حقیقی دما داشته باشد.

وابستگی به دما از نظر ترمودینامیک

بنظر میرسد که در مورد واحد انرژی فعالیت اختلاف عقیده‌هایی وجود دارد.

بعضی از نویسندگان از کالری و برخی از کالری برمول استفاده می‌کنند. رابطه ۳۲ نشان میدهد که واحد  $E$  باید کالری برمول باشد ولی برخلاف سایر کمیت‌های ترمودینامیکی مثل  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta G^\circ$ ، مقدار عددی  $E$  به ضرائب معادله شیمیایی بستگی ندارد. بنابراین در صورتیکه واحد کالری برمول بکار رود ممکنست به تعبیر غلطی منجر گردد. برای پرهیز از این امر واحد  $E$  را فقط کالری در نظر میگیریم. در واحد  $E$  مقصود از مول کدام است؟ منظور مولهایی است که در مرحله محدود کننده واکنش دخالت مینمایند مسلمست که میتوان مقدار عددی  $E$  را بدون توجه بدانها بدست آورد ولی اگر بخواهیم آنها را با کمیت‌های دیگری که در ترمودینامیک، تئوری برخوردها ( collision theory,

و تئوری حالت واسطه ( transition-state ) وجود دارند

مقایسه نمائیم بایستی مکانیسم واکنش و ملکولهایی که وارد واکنش میشوند معلوم باشد.

این مسئله با بکار بردن کمیت  $E/R$  حل خواهد شد زیرا تعداد مولها در  $E$

و  $R$  یکسان هستند.

وابستگی ثابت تعادل یک واکنش برگشت پذیر ابتدائی مانند



به دما بوسیله معادله وانتیهوف van't Hoff داده میشود:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (24)$$

چون  $K = K_c = [R]/[A] = k_1/k_2$  است میتوانیم معادله وانتیهوف را بصورت زیر بنویسیم:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

نظر بآنکه تفاضل دو جمله دیفرانسیلی برابر  $\Delta H_r/RT^2$  گردیده است میتوان فرض کرد (بدون آنکه دلیل خاصی در دست باشد) که هر جمله نیز برابر کمیتی نظیر آن باشد. بنابراین:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{and} \quad \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \quad (25)$$

که:

$$E_1 - E_2 = \Delta H_r \quad (26)$$

بعلاوه اگر فرض شود که انرژیهای فعالیت تابع دما نیستند از معادله (۲۵) میتوان انتگرال گرفت که در اینصورت رابطه آرينوس حاصل خواهد گردید.

وابستگی به دما از نظر تئوری برخوردی

تعداد برخوردهای ملکولها در یک گاز را میتوان از تئوری سینتیک گازها بدست آورد. در مورد برخوردهای ملکولهای مشابه A خواهیم داشت:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^{23} N_A} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} C_A^2$$

تعداد برخوردهای A با A  
 $\text{cm}^3$  (ثانیه)

که:

$\sigma$ : قطر ملکول به سانتیمتر

M: جرم ملکولی / N: جرم یک ملکول بر حسب گرم

$C_A$ : غلظت A بر حسب مول در لیتر

$n_A$ :  $NC_A/10^{23}$  cm<sup>3</sup> تعداد ملکولهای A

N: عدد آووگادرو  $6.023 \times 10^{23}$  مول/ملکول

$k = R/N$  ثابت بولتزمن برابر  $1.30 \times 10^{-16}$  erg/°K

تعداد برخوردهای دو ملکول غیر متشابه در مخلوطی از گازهای A و B بموجب تئوری

سینتیک گازها عبارتست از:

$$Z_{AB} = \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 n_A n_B \sqrt{8\pi kT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (38)$$

$$= \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi kT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} C_A C_B$$

در صورتیکه هر برخورد ملکولهای ترکیب شونده با یکدیگر منجر به ایجاد محصول واکنش گردد، معادله (۳۸) سرعت یک واکنش دو ملکولی را بدست خواهد داد. معمولاً "سرعت حقیقی خیلی کمتر از این مقدار میباشد، نتیجه میگیریم که تنها تعداد کمی از برخوردها منجر به واکنش میگردد. یعنی فقط برخوردهای شدید که با انرژی زیادی همراه هستند سبب فعل و انفعال خواهد شد. به عبارت دقیق تر، فقط برخوردهایی که همراه با مقداری انرژی بیش از یک مقدار حداقل  $E$  هستند منجر به واکنش خواهند گردید. قانون توزیع انرژیهای ملکولی منسوب به (Maxwell) ماکسول تعداد برخوردهایی را که همراه با مقداری انرژی متجاوز از یک مقدار حداقل هستند با ضرب زیر بدست میدهد:  $e^{-E/RT}$  بشرط آنکه  $E \gg RT$  باشد. نظر بآنکه ما فقط برخوردهای با انرژی بالا را در نظر میگیریم این شرط برقرار خواهد بود. بنابراین معادله سرعت واکنش عبارتست از:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B = (\text{سرعت برخورد}) \left( \frac{\text{mol}}{\text{liter} \cdot \text{sec}} \right) \left( \text{مقداری انرژی بیش از } E \text{ هستند} \right)$$

$$= Z_{AB} \frac{10^3}{N} e^{-E/RT}$$

$$= \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8\pi kT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-E/RT} C_A C_B \quad (39)$$

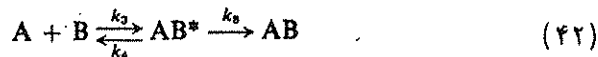
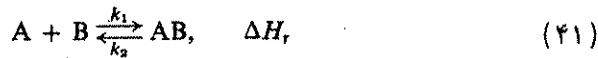
معادله مشابهی برای برخوردهای بین ملکولهای متشابه میتوان بدست آورد. معادله (۳۹) نشان میدهد که برای تمام واکنشهای دو ملکولی وابستگی ثابت سرعت به دما عبارتست از:

$$k \propto T^{1/2} e^{-E/RT} \quad (40)$$

وابستگی به دما از نظر تئوری حالت واسطه

تئوری حالت واسطه توضیح دقیق تری در مورد تبدیل ترکیب شوندگان به محصولات واکنش بدست میدهد. باین ترتیب که فرض مینمایند اجسام ترکیب شونده ابتداءً واسطه ناپایداری را که "پیچیده فعال شده" (activated complexes) نامیده میشود ایجاد می کنند

و سپس این جسم خود بخود تجزیه و به محصولات واکنش تبدیل میگردد .  
 بعلاوه فرض میکند که حالت تعادلی بین غلظتهای اجسام ترکیب شونده و پیچیده فعالی  
 شده در تمام لحظات وجود دارد و نیز سرعت تجزیه پیچیده برای تمام اجسام بوسیله  
 رابطه  $kT/h$  داده میشود که در آن ثابت بولتزمن و  $h$  ثابت پلانک و برابر  
 $h = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$  است . بنابراین در یک واکنش ابتدائی برگشت  
 پذیر برای واکنش رفت میتوانیم مدل زیر را ارائه نماییم :



$$K_C^* = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad k_5 = \frac{kT}{h}$$

بنابراین سرعت واکنش رفت عبارت خواهد بود از :  
 (سرعت تجزیه کمپلکس فعال شده) (غلظت کمپلکس فعال شده) = رفت  $r_{AB}$

$$= \frac{kT}{h} [AB^*]$$

$$= \frac{kT}{h} K_C^* C_A C_B \quad (43)$$

میتوان ثابت تعادل پیچیده فعال شده را بر حسب انرژی آزاد گیبس بیان نمود .

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = -RT \ln K_C^*$$

$$K_C^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{-\Delta H^*/RT - \Delta S^*/R} \quad (44)$$

و سرعت واکنش با عبارت زیر داده خواهد شد :

$$r_{AB, \text{forward}} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} C_A C_B \quad (45)$$

تغییرات  $\Delta S^*$  و  $\Delta H^*$  با دما بسیار اندک است . بعلاوه از سه جمله که مجموعاً  
 ثابت سرعت را در رابطه (۴۵) تشکیل میدهند ، جمله وسط  $e^{\Delta S^*/R}$  ، از دو جمله  
 دیگر بسیار کمتر حساس بوده و میتوان آنرا ثابت فرض کرد . بنابراین برای واکنش رفت و  
 همچنین برگشت در معادله (۴۱) تقریباً " خواهیم داشت :

$$k_1 \propto T e^{-\Delta H_1^*/RT}$$

$$k_2 \propto T e^{-\Delta H_2^*/RT} \quad (46)$$

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H_r \quad \text{که در آن:}$$

اکنون رابطه‌ای بین  $\Delta H^*$  و انرژی فعالیت آریینوس  $E$  جستجو مینمائیم. با وجود آنکه ارتباطی منطقی بین این دو موجود نیست، معیذا میتوان رابطه‌ای اختیاری وضع نمود. این عمل با در نظر گرفتن روابط ترمودینامیکی انجام میگردد. برای مایعات و جامدات داریم:

$$E = \Delta H^* - RT \quad (۴۷)$$

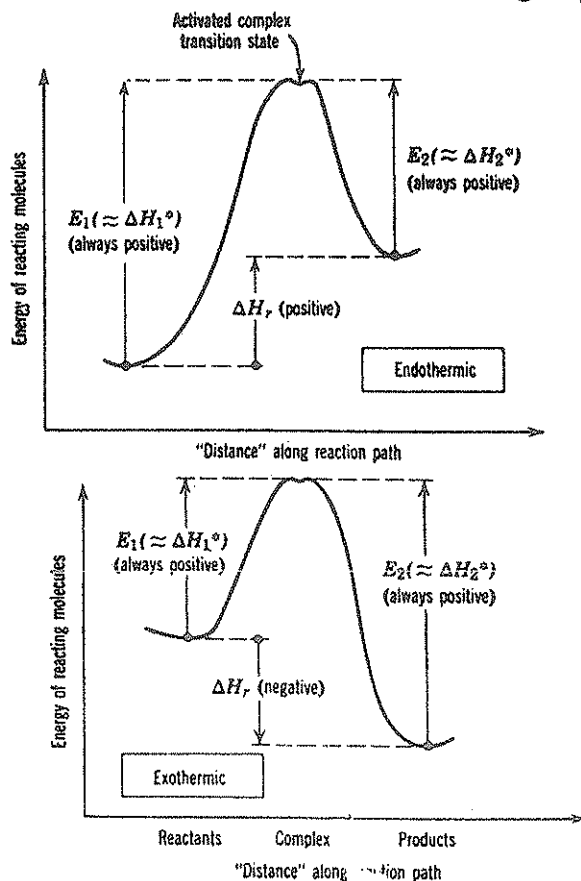
و برای گازها:

$$E = \Delta H^* - (\text{molecularity} - 1)RT \quad (۴۸)$$

با این بیان روشن میشود که تفاوت بین  $E$  و  $\Delta H^*$  اندک بوده و در حدود  $RT$  میباشد بنابراین تئوری حالت واسطه بطور تقریبی نشان میدهد که:

$$k \propto T e^{-E/RT} \quad (۴۹)$$

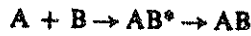
شکل (۱) انرژی‌های وابسته به اجسام ترکیب شونده و پیچیده‌های واسطه‌ای را در مورد چنین واکنشی نشان میدهد.



شکل ۱ - نمایش انرژی‌های وابسته به تغییر شکل ترکیب شونده‌گان محصولات در یک واکنش ابتدائی

مقایسه تئوریها

مطالعه تفاوت‌های موجود در تئوریهای برخوردی و حالت واسطه‌جالب توجه می‌باشد. فرض کنید A و B با یکدیگر برخورد کرده و تشکیل یک جسم واسطه ناپایدار را بدهند که بنوبه خود به محصول نهائی تبدیل شود. یا:



در تئوری برخوردی فرض می‌شود که سرعت واکنش بتوسط تعداد برخوردهای همراه با انرژی زیاد بین ترکیب شوندگان مشخص میگردد و تغییراتی که جسم واسطه ناپایدار پیدا می‌کند بدون اهمیت است. به عبارت دیگر تصور میشود که جسم واسطه با سرعت بسیار زیادی بدون آنکه اثری در سرعت کلی واکنش بجای گذارد به محصول نهائی تبدیل میگردد. برعکس در تئوری حالت واسطه فرض میشود که سرعت فعل و انفعال بتوسط تجزیه شدن جسم واسطه معین میگردد. ولی سرعت تشکیل این جسم واسطه آنقدر سریع است که میتوان آنرا همواره بحال تعادل فرض نمود و چگونگی تشکیل این جسم بدون اهمیت است. بنابراین تئوری برخوردی اولین معادله رابطه  $\eta$  را کند و کنترل کننده سرعت واکنش فرض میکند حال آنکه در تئوری حالت واسطه دومین معادله رابطه  $\eta$  همراه با محاسبات مربوط به غلظت جسم واسطه محدود کننده سرعت واکنش تصور میشود. در واقع این دو تئوری مکمل یکدیگر می‌باشند.

مقایسه تئوریها با قانون آرنیوس،

رابطه زیر:

$$k \propto T^m e^{-E/RT} \\ = k_0' T^m e^{-E/RT}, \quad 0 \leq m \leq 1$$

بصورت خلاصه تغییرات حمله وابسته به دما را در معادله سرعت بر طبق آنچه از تئوریهای مذکور پیش بینی میشود بدست میدهد. در مورد حالات پیچیده‌تر  $m$  ممکنست مقادیری در حدود ۳ یا ۴ داشته باشد. بدلیل آنکه حمله اکسپونانسیل خیلی بیش از  $T^m$  نسبت به دما حساس است، لذا اثر حمله اخیر در تغییرات  $k$  با دما بسیار ناچیز خواهد بود و در نتیجه خواهیم داشت:

$$k \propto e^{-E/RT} \quad (۳۲) \\ = k_0 e^{-E/RT}$$

میتوان بطریق دیگری این مطلب را نشان داد، در صورتیکه از معادله ۵۱ ابتداء لگاریتم و سپس نسبت به  $T$  دیفرانسیل گرفته شود خواهیم داشت:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT^2}$$



نظر باینکه در مورد بسیاری از واکنشها  $mRT \ll E$  است، میتوان از جمله  $mRT$  صرفنظر نموده و در نتیجه:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (32)$$

$$k \propto e^{-E/RT}$$

یا:

این مطلب نشان میدهد که قانون آرنیوس تقریب بسیار خوبی از دو تئوری برخوردار است و حالت واسطه است.

انرژی فعالیت و وابستگی به دما

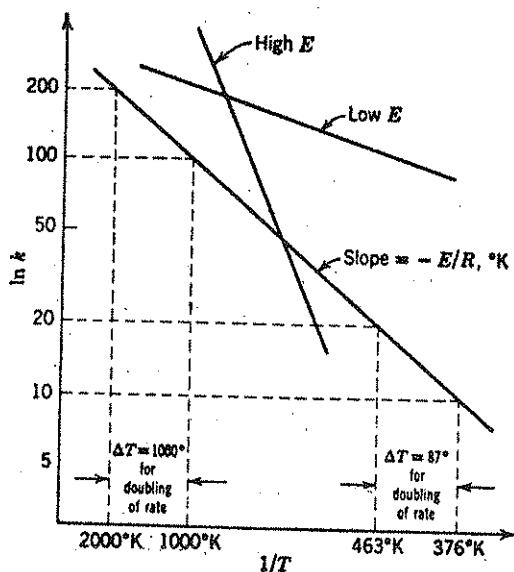
جدول ۱ - افزایش دمای لازم برای دو برابر کردن سرعت واکنش در مورد درجات حرارت و انرژیهای فعالیت داده شده در جدول. یا حساسیت واکنش نسبت به دما.

Temperature	Activation Energy $E$		
	10,000 cal	40,000 cal	70,000 cal
0°C	11°C	3°C	2°C
400°C	70	17	9
1000°C	273	62	37
2000°C	1037	197	107

جدول ۲ - سرعتهای نسبی واکنش بصورت تابعی از انرژی فعالیت و دما

Temperature	Activation Energy $E$		
	10,000 cal	40,000 cal	70,000 cal
0°C	$10^{48}$	$10^{24}$	1
400°C	$7 \times 10^{52}$	$10^{43}$	$2 \times 10^{33}$
1000°C	$2 \times 10^{54}$	$10^{49}$	$10^{44}$
2000°C	$10^{55}$	$10^{52}$	$2 \times 10^{49}$

وابستگی واکنش به دما بوسیله انرژی فعالیت و دما مطابق آنچه در شکل ۲ و جداول ۱ و ۲ داده شده معین میشود. نتایج حاصل را میتوان بصورت زیر خلاصه نمود:



شکل ۲ - نمایش وابستگی سرعت واکنش به دما

- ۱ - با توجه به قانون آرنیوس منحنی تغییرات  $k$  بر حسب  $1/T$  یک خط مستقیم است که شیب آن در مورد انرژی فعالیت زیاد تند و در مورد انرژی فعالیت کم کوچک می باشد.
  - ۲ - واکنشهای با انرژی فعالیت زیاد در مقابل دما بسیار حساس بوده و بالعکس واکنشهای با انرژی فعالیت کم تقریباً " در برابر دما غیر حساس هستند .
  - ۳ - یک واکنش شیمیایی در برابر دما ، در درجات حرارت پایین تر بسیار حساس تر از درجات حرارت بالاتر است .
  - ۴ - با توجه به قانون آرنیوس دیده میشود که عامل برخورد ( frequency factor ) تاثیر بر روی حساسیت واکنش در مقابل دما ندارد . در حالت های معمولی حساسیت مختصر این عامل در مقابل درجه حرارت مطابق معادله ۵۱ داده میشود . معیناً این اثر بسیار ناچیز بوده و میتوان از آن صرف نظر نمود .
- سرعت واکنش مطابق آنچه بوسیله تئوریها تخمین زده میشود .
- مقادیر تجربی سرعت واکنشها معمولاً " در حد یا کمتر از آن مقداری است که از تئوری برخوردی تخمین زده میشود . نموداری از این مطلب در جدول ۳ نشان داده شده است . بنابراین میتوان از تئوری برخوردی برای تخمین حد بالای سرعت واکنش استفاده نمود . معیناً گاهی اوقات سرعت واکنش بسیار بزرگتر از مقدار تخمین زده شده می شود ، که در این حالت با یک واکنش پیچیده یا کاتالیزری سرو کار میباشد .
- بندرت و فقط در مورد واکنشهای ابتدائی بین ملکولهای ساده تر اطلاعات کافی

برای تخمین سرعت واکنش از روی تئوری حالت واسطه وجود دارد. در چنین حالاتی مقادیر حاصل بیش از تئوری برخوردی بحقیقت نزدیک است.

جدول ۳ - زمان تقریبی لازم برای آنکه ۵۰٪ واکنش صورت گیرد. محاسبات با استفاده از تئوری برخوردی انجام گرفته است.

Temperature	Activation Energy $E$		
	10,000 cal	40,000 cal	70,000 cal
0°C	$3 \times 10^{-5}$ sec	$3 \times 10^{10}$ sec	$3 \times 10^{43}$ sec
400°C	$10^{-9}$	$8 \times 10^2$	$4 \times 10^0$
1000°C	$2 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-6}$	30
2000°C	$10^{-15}$	$9 \times 10^{-11}$	$7 \times 10^{-6}$

$$P_{A0} = P_{B0} = 0.5 \text{ atm.}$$

واکنش ساده گازی  $A + B \rightarrow$  محصولات

وزن ملکولی A : 100

قطر ملکولی :  $3.35 \times 10^{-8}$  cm.

جستجو برای یافتن مکانیسم

هر چقدر اطلاعات ما از آنچه در واکنش روی میدهد و نوع اجسام ترکیب شونده و نیز چگونگی عمل بیشتر باشد، اطمینان بیشتری در طراحی راکتور خواهیم داشت. بنابراین لازمست تا آنجا که از نظر دقت و هزینه یعنی عواملی که جنبه‌های اقتصادی یک تحول صنعتی را معین مینماید امکان دارد، عواملی که یک واکنش را تحت تاثیر قرار میدهند مورد مطالعه قرار گیرند.

یک واکنش را از سه نظر باید مورد نظر قرار داد: معادله شیمیایی، سینتیک و مکانیسم. بطور کلی معادله شیمیایی در ابتداء مورد بررسی قرار میگیرد و سپس سینتیک واکنش را مطالعه مینمایند و پس از بدست آمدن معادلات تجربی سرعت، مکانیسم واکنش بررسی میگردد. معمولا در هنگام مطالعه هر یک از این زمینه‌ها اطلاعات قابل استفاده در زمینه‌های دیگر نیز بدست خواهد آمد. مثلا "ممکنست نتایج حاصل از مطالعه سینتیک، تغییراتی در معادله شیمیایی مفروض ایجاد نماید و یا معادلات سرعت واکنش با مطالعه مکانیسم آن بدست آید. با وجود چنین عوامل مشترک نمیتوان برنامه تجربی مشخصی برای مطالعه فعل و انفعالات ارائه داد. بنابراین مطالعه یک واکنش تنها با زیرکی علمی همراه با در دست داشتن یک برنامه تجربی که بوسیله آن بتوان یک فرضیه را بر دیگر فرضیه‌های موجود که بر اساس اطلاعات بدست آمده پی ریزی شده‌اند رجحان داد، امکان

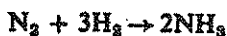
پذیر است .

با وجود آنکه نمی توان عوامل گوناگون این مسئله را بدقت موشکافی نمود ، در اینجا نکاتی را که در اغلب برنامه های تحقیقی مورد استفاده قرار میگیرد بیان مینمائیم .  
۱ - معادله شیمیائی نشان میدهد که آیا با یک واکنش منفرد سروکار داریم یا خیر . مثلاً " معادله پیچیده ای مثل :



و با معادله ای که ضرائب آن با تغییر شرایط و یا پیشرفت واکنش تفاوت مینماید ، نمودار گویائی از یک واکنش چندگانه است .

۲ - معادله شیمیائی نشان میدهد که آیا یک واکنش منفرد ابتدائی است یا خیر زیرا تا بحال در هیچ واکنشی ابتدائی ملکولارینته بزرگتر از ۳ مشاهده نشده است . بعنوان مثال واکنش زیر ابتدائی نخواهد بود .



۳ - مقایسه ای بین معادله شیمیائی و معادلات تجربی سرعت نشان میدهد که آیا واکنش مورد نظر ابتدائی است یا خیر .

۴ - وجود تفاوت بسیار زیاد در مورد مقدار ضریب برخورد مشاهده و محاسبه شده از طریق تئوریهای برخوردی با حالت واسطه ممکنست مبین یک واکنش غیر ابتدائی باشد البته این مطلب در همه حال صادق نیست مثلاً " بعضی از واکنشهای ایزومری شدن دارای ضریب برخورد بسیار کوچکی هستند در حالیکه ابتدائی میباشد .

۵ - دو مسیر متفاوت برای یک واکنش ابتدائی برگشت پذیر در نظر میگیریم . در صورتیکه یکی از این دو مسیر در مورد واکنش رفت بر دیگری ترجیح داده شود برای واکنش برگشت نیز همین مسیر مرجح خواهد بود . این اصل بنام برگشت پذیری میکروسکوپی ( microscopic reversibility ) نامیده میشود . بعنوان مثال واکنش رفت در فعل و انفعال



زیر :

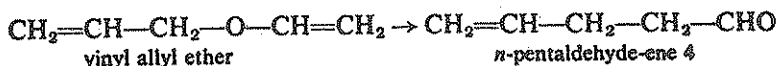
در نظر اول یک فعل و انفعال ابتدائی دو ملکولی است که در طی آن دو ملکول آمونیاک با یکدیگر ترکیب شده و مستقیماً " به چهار ملکول محصول واکنش تبدیل میشوند . ولی بموجب اصل برگشت پذیری میکروسکوپی واکنش برگشت نیز باید ابتدائی و شامل ترکیب مستقیم سه ملکول نیتروژن با یک ملکول ازت باشد و نظر باینکه چنین تحولی غیر ممکن است فرض مکانیسم ابتدائی دو ملکولی واکنش رفت نیز مردود خواهد بود .

۶ - اصل برگشت پذیری میکروسکوپی همچنین معین مینماید که تغییراتی مثل گسستگی بندهای شیمیائی ، سنتز ملکولی یا شکسته شدن آنها به یک نحو صورت گرفته و هر مرحله نیز متشکل از یک گام ابتدائی در مکانیسم کلی است . با توجه باین موضوع شکسته شدن

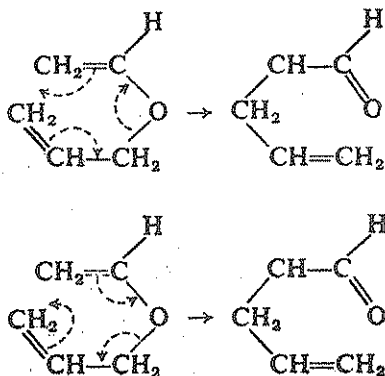
همزمان یک کمپلکس چهار ملکولی به محصول درواکنش زیر:



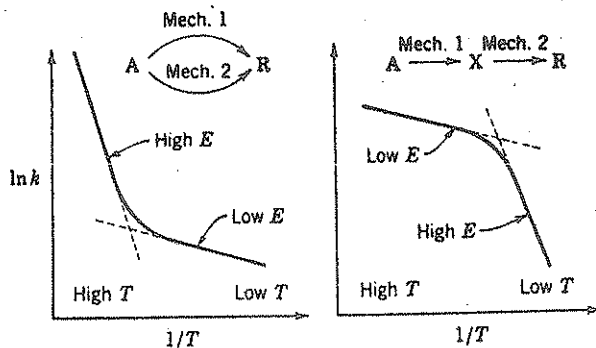
بسیار غیر محتمل است. البته این قانون در مورد عمل جابجایی دانستینه الکترونی در طول یک ملکول که بشکل پشت سرهم میگیرد صادق نمیباشد. بعنوان مثال تبدیل:



۱، میتوان بوسیله عمل جابجایی دانستینه الکترونی بشکل زیر توضیح داد.



۷- تغییر در مقدار انرژی فعالیت با دما مبین جهشی در مکانیسم کنترل کننده واکنش میباشد. بخاطر داریم که  $E$  بزرگ نشان دهنده یک واکنش خیلی حساس در برابر دما میباشد. افزایش  $E$  با اضافه شدن دما مبین آنستکه مکانیسم کنترل کننده به یک مسیر موازی و یا متفاوت تغییر کرده است و بر عکس نقصان  $E$  با افزایش دما نشان دهنده آنستکه



شکل ۳- تغییر در مقدار انرژی فعالیت مبین تغییر مکانیسم کنترل کننده واکنش میباشد.

مکانیسم کنترل کننده از یک مرحله ابتدایی به یک مرحله دیگر از یک سری مراحل پشت سرهم منتقل گردیده است. این نتایج در شکل ۳ نموده شده‌اند.

## تخمین سرعت واکنش از راه تئوری

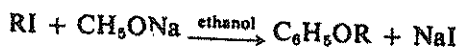
معادلات سرعت واکنش بطور کلی متشکل از دو عامل وابسته به دما و وابسته به غلظت میباشد. تخمین هر کدام از این عوامل را بنوبت مورد نظر قرار میدهیم.

## جمله وابسته به غلظت:

در صورتیکه در انجام یک واکنش مسیرهای مختلفی بتوان تصور کرد (مثلاً "واکنش غیر کاتالیزری و کاتالیزری"، فعل و انفعال مورد نظر از طریق تمام این مسیرها صورت خواهد گرفت البته مسلمست قسمت اعظم آن از طریق مسیری که دارای حداقل مقاومت باشد انجام خواهد گردید. تنها با دانستن انرژیهای تمام اجسام واسطه میتوان این مسیر مسلط و معادله سرعت مربوطه را حدس زد. نظر باینکه تحصیل این اطلاعات با دانش کنونی میسر نمیشد، بدست آوردن جمله وابسته به غلظت از نظر تئوری امکان پذیر نخواهد بود. در حقیقت معادله تجربی سرعت واکنش را غالباً "برای مطالعه انرژیهای اجسام واسطه مورد نظر قرار میدهند.

## جمله وابسته به دما

با فرض آنکه مکانیسم واکنش و نوع آن مشخص باشد، میتوان مقادیر ضریب برخورد و انرژی فعالیت را تخمین زد. ضریب برخورد محاسبه شده از تئوری برخوردی یا حالت واسطه ممکنست تا حدود ۱۰۰ برابر با مقدار حقیقی تفاوت داشته باشد البته در بعضی مواقع دقت از این مقدار هم کمتر است. با وجود آنکه محاسبه انرژی فعالیت با استفاده از تئوری حالت واسطه میسر میباشد، معیناً این قبیل محاسبات قابل اطمینان نبوده و بهتر است که انرژی فعالیت را با در نظر گرفتن نتایج تجربی حاصل از واکنشهایی با اجسام متشابه تخمین زد. مثلاً "انرژیهای فعالیت واکنش زیر برای یک دسته همولوگ بین ۲۱/۵ و ۲۳/۵ کیلو کالری میباشد.



که R عبارتست از:

CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	sec-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	iso-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	sec-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

استفاده از مقادیر محاسبه شده در طراحی

نتایج حاصل از محاسبات، صحت فرض تئوریها را نشان داده و بعلاوه شکل و

انرژیهای وابسته به اجسام واسطه را مشخص نموده و اطلاعاتی راجع به ساختمان شیمیایی بدست میدهد. ولی محاسبات تئوری به ندرت با نتایج تجربی حتی بمیزان ۵۰ درصد توافق دارد. بعلاوه بهیچوجه نمیتوان پیش بینی کرد که مقادیر سرعت محاسبه شده و تجربی در حدود یکدیگر هستند و یا بمیزان 10% برابر یا هم تفاوت دارند. بنابراین در محاسبات مهندسی این قبیل نتایج بهیچوجه قابل اطمینان نموده و حتما "بایستی نتایج تجربی را در طرح دستگاهها مورد استفاده قرار داد. مطالعات تئوری را فقط بعنوان کمکی برای تخمین حساسیت واکنش نسبت به دما و محاسبه حد بالایی سرعت واکنش و غیره میتوان بکار برد. طرح دستگاهها فقط بایستی متکی به امداد و نتایج تجربی باشد.

#### مطالعات وابسته به این فصل

- Friess, S. L., and Weissberger, A., Editors, *Techniques of Organic Chemistry, Vol. 8, Investigation of Rates and Mechanisms of Reaction*, Interscience Press, New York, 1953.
- Jungers, J. C., et al., *Cinétique chimique appliquée*, Technip, Paris, 1958.
- Laidler, K. J., *Chemical Kinetics*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1965.
- Moore, W. J., *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, New York, 1950, Ch. 17.

#### فهرست منابع

- Denbigh, K. G., *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1955, p. 442.
- Dolbear, A. E., *Am. Naturalist*, 31, 970 (1897).
- Lindemann, F. A., *Trans. Faraday Soc.*, 17, 598 (1922).
- Michaelis, L., and Menten, M. L., *Biochem. Z.*, 49, 333 (1913). This treatment is discussed by Laidler (1965) and by Friess and Weissberger (1953), see Related Readings.
- Ogg, R., *J. Chem. Phys.*, 15, 337 (1947).
- Olah, G. A., *Science*, 168, 1298 (1970).
- Rice, F. O., and Herzfeld, K. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 284 (1934).

## مسائل

- ۱- واکنشی دارای معادله شیمیائی  $A + B = 2R$  است. درجه واکنش چیست؟
- ۲- واکنش  $2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 = N_2O_5$  را در نظر میگیریم. بین سرعت تولید و مصرف سه جسم موجود در فعل و انفعال چه رابطه‌ای موجود است؟
- ۳- واکنشی بصورت  $\frac{1}{2}A + B = R + \frac{1}{2}S$  دارای معادله سرعتی بقرار زیر میباشد:

$$-r_A = 2C_A^{0.5}C_B$$

- رابطه سرعت واکنش در صورتیکه معادله شیمیائی بشکل  $A + 2B = 2R + S$  نوشته شود چیست؟
- ۴- واکنشی دارای معادله سرعتی بقرار زیر است

$$-r_A = 0.005C_A^2, \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{min}$$

- در صورتیکه غلظت را بر حسب  $\text{mol/l}$  و زمان را بر حسب ساعت بیان نمائیم مقدار و بعد ثابت سرعت را بدست آورید.

- ۵- یک واکنش در فاز گاز و در  $400^\circ\text{K}$  دارای معادله سرعتی بصورت زیر است:

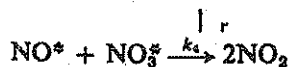
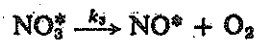
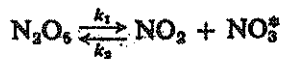
$$-\frac{dp_A}{dt} = 3.66p_A^2, \text{ atm/hr}$$

(الف) : بعد ثابت سرعت چیست؟

- (ب) : ثابت سرعت واکنش در صورتیکه معادله سرعت بشکل زیر باشد چه مقدار است؟

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A^2, \text{ mol/liter} \cdot \text{hr}$$

- ۶- نشان دهید مکانیسم زیر:

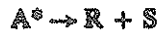
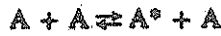


- که توسط Ogg در ۱۹۴۷ پیشنهاد گردیده است در مورد تجزیه  $N_2O_5$  که یک واکنش درجه اول است صادق بوده و آنر بخوبی توجیه مینماید.



۷- تجزیه جسم A در  $400^{\circ}\text{C}$  و فشار ۱ تا ۱۰ اتمسفر از یک واکنش درجه اول پیروی مینماید.

(الف) نشان دهید که مکانیسمی مشابه تجزیه آزوتان با مشاهدات تجربی سرعت وفق میدهد.



میدانیم که برای یک واکنش درجه اول مکانیسم‌های مختلفی را میتوان پیشنهاد نمود. برای اثبات آنکه تنها مکانیسم فوق صحیح است احتیاج به دلائل بیشتری میباشد.

(ب) برای انجام این منظور، چه آزمایش‌هایی را پیشنهاد مینمائید و چه نتایجی از این تجربیات انتظار دارید؟

۸- تجزیه نشان داده که تجزیه ازن در یک فاز متجانس دارای معادله سرعتی به شکل زیر است:

$$-r_{\text{O}_3} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$

(الف) درجه کلی واکنش چیست؟

(ب) یک مکانیسم دو مرحله‌ای ارائه دهید که قادر به توجیه معادله فوق باشد و توضیح دهید که این مکانیسم را چگونه امتحان مینمائید؟

۹- در تحت اثر عوامل اکسید کننده، اسید هیپوفسفر و به اسید فسفر و تبدیل میشود:



سرعت این عمل تبدیل دارای مشخصات زیر است. در غلظت‌های اندک عامل اکسید کننده:

$$r_{\text{H}_3\text{PO}_3} = k[\text{oxidizing agent}][\text{H}_3\text{PO}_2]$$

در غلظت‌های زیاد عامل اکسید کننده:

$$r_{\text{H}_3\text{PO}_3} = k'[\text{H}^+][\text{H}_3\text{PO}_2]$$

برای توجیه سرعت این واکنش، فرض شده است که یون هیدروژن بعنوان کاتالیزر عمل کرده و اسید هیپوفسفری غیر فعال را به یک شکل فعال که مشخصات آن روشن نیست تبدیل مینماید سپس این جسم واسطه با عامل اکسید کننده ترکیب شده و اسید فسفر و میدهد. نشان دهید که این فرضیات نتایج تجربی را بخوبی توجیه مینماید.

۱۰- اجسام A، B و D یا یکدیگر ترکیب شده و طبق معادله  $A + B + D = R + S$

اجسام R و S را تولید مینمایند. وقتی واکنش بمیزان زیادی انجام بگیرد

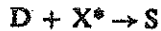
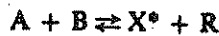
معادله سرعت بقرار زیر است:

$$r_R = kC_A C_B C_D / C_R$$

(الف) درجه واکنش چیست؟

دو مکانیسم زیر که شامل تشکیل یک جسم واسطه فعال میباشد برای توجیه سرعت واکنش فرض شده اند.

مکانیسم I :



مکانیسم II :



(ب) آیا این دو مکانیسم با نتایج تجربی وفق میدهند؟

(ج) در صورتیکه هیچکدام از آنها صادق نباشند، مکانیسمی ارائه دهید که سرعت واکنش فوق را توجیه نماید. اگر یکی از آنها صادق باشد، با چه آزمایشهایی میتوان نشان داد که مکانیسم مورد نظر صحیح است؟ در صورتیکه هر دو صادق باشند چگونه میتوان یکی از آن دو را انتخاب نمود؟

۱۱- جسم  $A_2B$  برطبق معادله  $A_2B = AB + \frac{1}{2}A_2$  تجزیه میشود

کوشش بسیاری شده است تا مکانیسم این واکنش را روشن نمایند ولی نتایج مایوس کننده بوده و هیچ معادله سرعتی که با نتایج تجربی وفق دهد بدست نیامده است. ملاحظات زیر با استفاده از نتایج تجربی حاصل گردیده است.

۱- در شروع هر آزمایش، واکنش نسبت به  $A_2B$  از درجه اول است.

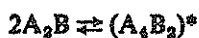
۲- وقتی تقریباً تمام  $A_2B$  تجزیه شود، نتایج با یک واکنش درجه دوم نسبت به  $A_2B$  توجیه میگردد.

۳- اضافه کردن  $AB$  به خوراک اثری در سرعت واکنش ندارد.

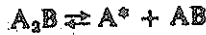
۴- اضافه کردن  $A_2$  به خوراک، سرعت واکنش را کند مینماید، ولی هیچگونه رابطه‌ای بین مقدار  $A_2$  افزوده شده و اثر کند کنندگی آن موجود نمیشود.

با امید آنکه مطالعات تئوری منجر به حصول یک شکل قابل قبول معادله سرعت گردد. مکانیسمهای زیر مورد بررسی قرار گرفته است.

مکانیسم I :



مکانیسم II :



(الف) آیا هیچکدام از این دو مکانیسم با نتایج تجربی وفق میدهد؟ در صورتیکه یکی از این دو غیر قابل قبول است دلایل خود را برای رد آن ارائه دهید.

(ب) در صورتیکه هیچکدام از این مکانیسمها صادق نیستند، آیا میتوانید مکانیسم دیگری ارائه دهید که با نتایج تجربی مطابقت داشته باشد؟

۱۴ - واکنش اولیه تجزیه اکسید نیترو که بصورت متحانس صورت میگیرد بقرار زیر است:



معادله سرعت فعل و انفعال عبارتست از:

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1[N_2O]^2}{1 + k_2[N_2O]}$$

مکانیسمی پیدا کنید که با این معادله سرعت وفق دهد.

۱۴ - پیرولیزاتان دارای انرژی فعالیتی برابر ۷۵۰۰۰ کالری است. سرعت تجزیه اتان در ۶۵۰°C چند برابر سریع تر از ۵۰۰°C صورت میگیرد.

۱۴ - در روزهای تابستان گاه گاه زنجیره‌ها به صدا در می‌آیند، می‌پزند و می‌جوند. ولی شبها که زنجیره‌های زیادی گرد هم جمع میشوند عمل تولید صوت بسیار جدی شده و صورت کاملاً منظمی بخود میگیرد. در ۱۸۹۷ Dolbear گزارش داد که صوت زنجیره‌ها نه تنها منظم است بلکه بموجب رابطه زیر تابع درجه حرارت نیز می‌باشد:

$$(\text{تعداد اصوات در } 15 \text{ ثانیه}) + 40 = (\text{دما به فارنهایت})$$

با فرض آنکه سرعت تولید این صدا نمودار مستقیمی از واکنش سوخت و ساز حشره است، انرژی فعالیت زنجیره‌ها را بر حسب کالری در فاصله دمای ۶۰ و ۸۰ درجه فارنهایت پیدا نمایید.

۱۵ - تجزیه نشان داده که واکنش اولیه تجزیه اکسید نیترو در یک فاز همگون بموجب رابطه زیر صورت میگیرد:



معادله سرعت واکنش عبارتست از:

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1[N_2O]^2}{1 + k_2[N_2O]} \text{ mol/liter} \cdot \text{min}$$

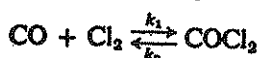
که در رابطه فوق:

$$k_1 = 10^{19.89} e^{-81,800/RT}$$

$$k_2 = 10^{8.89} e^{-28,400/RT}$$

- (الف) انرژی فعالیت این واکنش چه مقدار است؟  
 (ب) منحنی انرژی فعالیت این واکنش را مطابق شکل ۱ رسم نمایید.  
 ۱۶- در  $500^\circ\text{K}$  سرعت یک واکنش دو ملکولی ده برابر سرعت آن در  $400^\circ\text{K}$  است.  
 انرژی فعالیت این واکنش را بدست آورید.  
 (الف) با استفاده از قانون آرنیوس  
 (ب) با استفاده از تئوری برخوردی  
 (ج) درصد تفاوت سرعت واکنش در  $600^\circ\text{K}$  که با استفاده از این دو تئوری بدست میآید، چیست؟

۱۷- تولید و تجزیه فسژن بترتیب زیر صورت میگیرد:

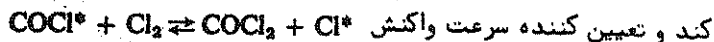
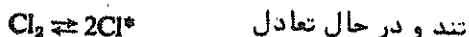


واکنش رفت:  $r_{\text{COCl}_2} = k_1[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$

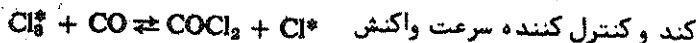
واکنش برگشت:  $-r_{\text{COCl}_2} = k_2[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{COCl}_2]$

(الف) آیا این معادلات سرعت از نظر ترمودینامیکی قابل قبول هستند.

- (ب) مشخص نمایید که کدامیک از دو مکانیسم زیر با نتایج تجربی منطبق میباشد.  
 مکانیسم I:



مکانیسم II:



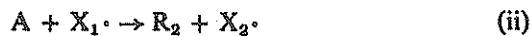
۱۸- واکنشهای زنجیری بنیانهای آزاد، تجزیه حرارتی تیدروکربورها غالباً "واکنشهایی از درجات  $500/5$ ،  $1/5$  و غیره میباشد و این خواص را میتوان بوسیله مکانیسم واکنشهای زنجیری بنیانهای آزاد که نخستین بار توسط Rice و Herzfeld (۱۹۳۴) پیشنهاد گردیده توضیح داد. بعنوان مثال فرض کنید که تیدروکربور A بصورت زیر تجزیه شده و اجسام  $R_1$  و  $R_2$  و ... را بوجود میآورد و  $X_1$  و  $X_2$  را که بنیانهای آزاد هستند اجسام واسطه تصور نمایید.

تشکیل بنیان آزاد:

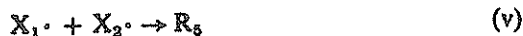


(i)

مراحل تشکیل و ازدیاد بنیانها چندین بار تکرار میشود.



مرحله قطع زنجیر مبین از بین رفتن بنیان آزاد است:



با استفاده از مراحل شروع و ادامه زنجیر یعنی روابط (i) ، (ii) و

(iii) درجه واکنش تجزیه A را پیدا کنید ، در صورتیکه قطع زنجیر:

(الف) مرحله (iv) باشد

(ب) مرحله (v) باشد

(ج) مرحله (vi) باشد

۱۹- واکنشهای آنزیمی مدرا این واکنشها جسمی که بنام ماده ترکیب پذیر نامیده میشود در اثر عمل یک آنزیم که جسمی شبیه پروتئین و دارای حرم ملکولی زیاد (بزرگتر از ۱۰۰۰۰۰) است به محصول تبدیل می‌گردد. آنزیم انجام تنها یک واکنش یا یک دسته واکنش خاص را میسر می‌سازد.

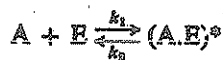


بسیاری از واکنشهای آنزیمی دارای مشخصات و خواص زیر هستند.

۱- سرعت واکنش متناسب با غلظت آنزیم موجود در مخلوط است.

۲- در غلظتهای کمتر از جسم ترکیب شونده، سرعت متناسب با غلظت آنست.

۳- در غلظتهای زیادتر جسم ترکیب شونده، سرعت واکنش بعد ثابت رسیده و مستقل از غلظت ترکیب شونده میشود. Michaelis و Menten (۱۹۱۳) برای نخستین بار این مشخصات عمومی را بوسیله مکانیسم زیر توضیح دادند.



یکی از مفروضات این مدل آنستکه غلظت جسم واسطه میتواند قابل توجه باشد و در این حالت مقدار کلی آنزیم بنحویزیر توزیع میگردد.

$$[E_0] = [E] + [(A.E)^*]$$

نظر بآنکه غلظت آنزیم در هر لحظه پساادگی قابل اندازه‌گیری نیست، معادله سرعتی بدست آورد که فقط شامل  $[E_0]$  و  $[A]$  بوده و نشان دهید که این معادله با نتایج

تجربی توافق دارد. در محاسبات خود از تقریب حالت مداوم استفاده نمائید.

۲۰- واکنشهای فتوشیمیایی (نوری) - این قبیل واکنشها بصورت متجانس و فقط در حضور نور و با سرعتی وابسته به شدت تشعشع صورت میگیرند و نمیتوان آنها را در تقسیم بندی واکنشها به متجانس و غیر متجانس دخالت داد. با توجه بمطالب فصل اول و اوائل فصل دوم بنظر شما چگونه این دسته بندی را باید تغییر داد و با تعبیر نمود که شامل واکنشهای فتوشیمی نیز بشود.

در صورتیکه سرعت یک واکنش متجانس تحت تاثیر میدان مغناطیسی، میدان

الکتریکی (مراجعه کنید به *Chem. Eng. News*, 37, 44, 28 فوریه ۱۹۶۶) امواج فیزیکی، نیروهای برشی سیال و غیره فرار گیرد، چگونه این عوامل را در دسته بندی وارد مینمائید؟