

# سنتیک شیمیایی

---

اثر دما روی سرعت واکنش های شیمیایی

## اثر دما روی سرعت واکنش های شیمیایی

---

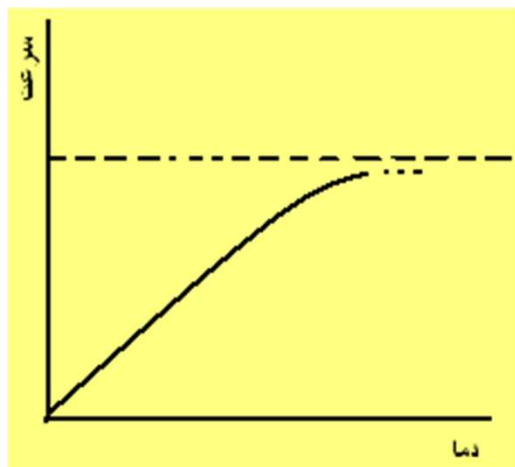
دما : از عوامل موثر در سرعت واکنش های شیمیایی

- افزایش دما سبب افزایش سرعت واکنش

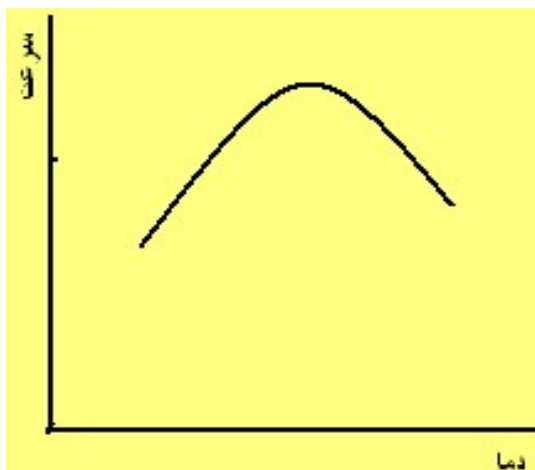
- دو یا سه برابر شدن سرعت بسیاری از واکنش های شیمیایی با افزایش هر  $10C^{\circ}$  دما

# منحنی تغییرات سرعت واکنش با دما

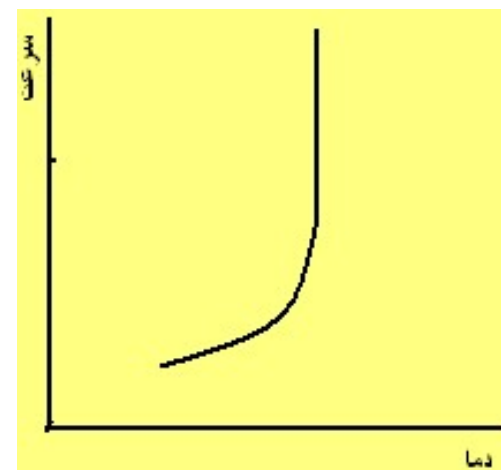
---



واکنشهای عادی



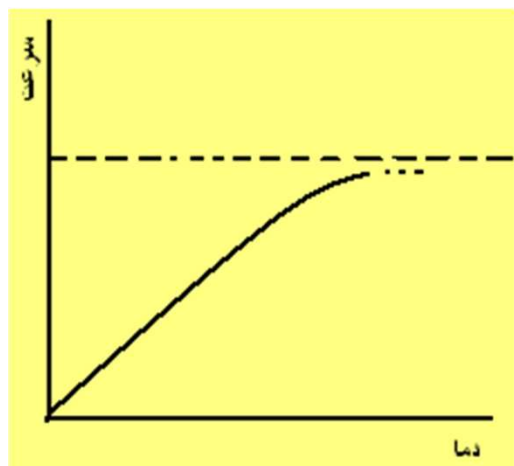
واکنش های کاتالیز شده،  
واکنشهای آنزیمی



واکنشهای انفجاری

# رابطه آرنیوس در مورد بستگی ثابت سرعت واکنش با دما

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



واکنشهای عادی

$k$

ثابت سرعت واکنش

$A$

ضریب پیش نمایی آرنیوس

$E_a$

انرژی اکتیواسیون یا فعال سازی

$R$

ثابت عمومی گازها

$T$

دمای کلوین

$e=2.71$

عدد نپر

$$0 < e^{-\frac{E_a}{RT}} < 1$$

## ضریب پیش‌نمایی آرنیوس یا فاکتور فرکانس ( $A$ )

---

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

یکی بودن دیمانسیون  $A$  با دیمانسیون  $K$

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

# انرژی فعالسازی $E_a$

---

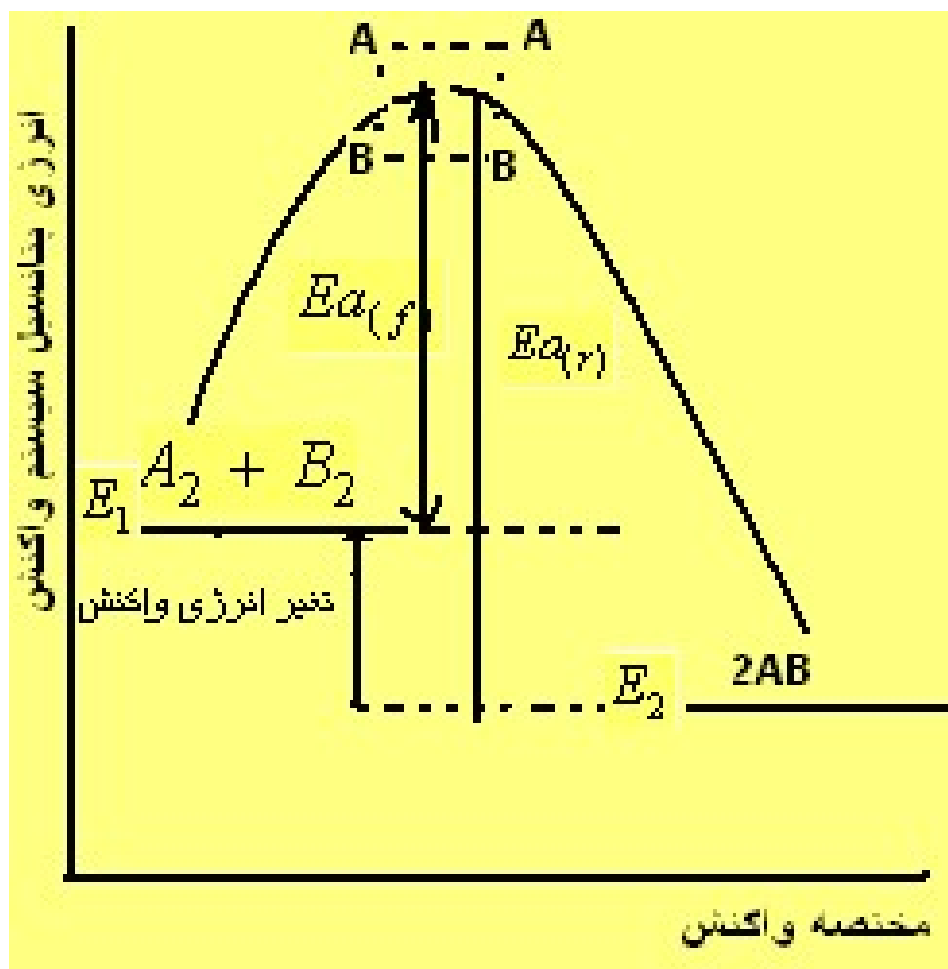
انرژی فعالسازی براساس پیشنهاد اولیه آرنیوس : حداقل مقدار انرژی لازم برای انجام واکنش

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

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

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

## نمودار تغییر انرژی در یک واکنش بنیادی



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

شکل خطی معادله آرنیوس

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A$$

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{1}{T} \right) + \log A$$

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

## ارتباط انرژی فعال سازی با آنتالپی واکنش



$$R_f = k_f [A]^\alpha [B]^\beta$$

سرعت واکنش رفت

$$R_r = k_r [C]^\gamma [D]^\delta$$

سرعت واکنش برگشت

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

در موقع تعادل:

سرعت واکنش معکوس = سرعت واکنش

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

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

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

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

---

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

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

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

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

---

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

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