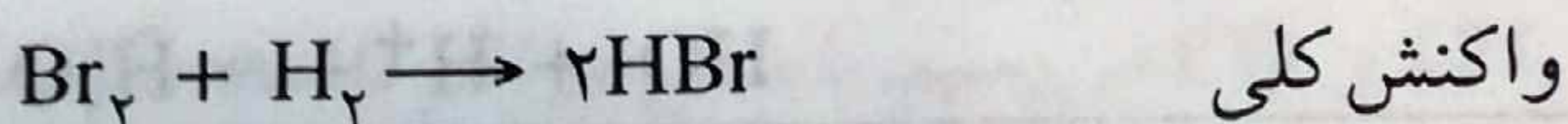
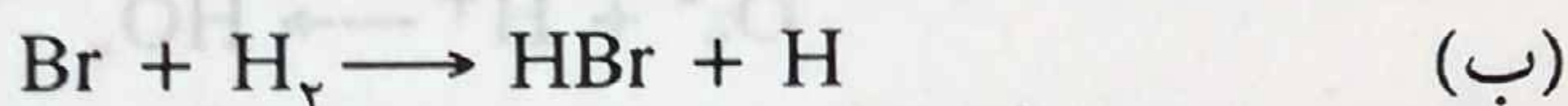


## برخی واکنشهای ویژه و مکانیسم آنها

در این فصل، نخست درباره مکانیسم یک واکنش کلی و عبارت سرعت برای آن بحث می‌کنیم. سپس واکنشهای نمونه چندی در فاز گاز و محلول را به مطالعه در می‌آوریم. در آخر، واکنشهای سریع را مورد بحث قرار می‌دهیم و مروری بر اثر قدرت یونی روی سرعت واکنش خواهیم داشت.

### ۱-۱۰ مکانیسم یک واکنش کلی و عبارت سرعت برای آن

یک واکنش کلی واکنشی است که انجام آن زائیده انجام چند واکنش بنیادی دیگر است. برای مثال واکنش  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$  به عنوان یک واکنش کلی آشنا است. این واکنش به طور تقریب از راه انجام واکنشهای بنیادی زیر صورت می‌گیرد



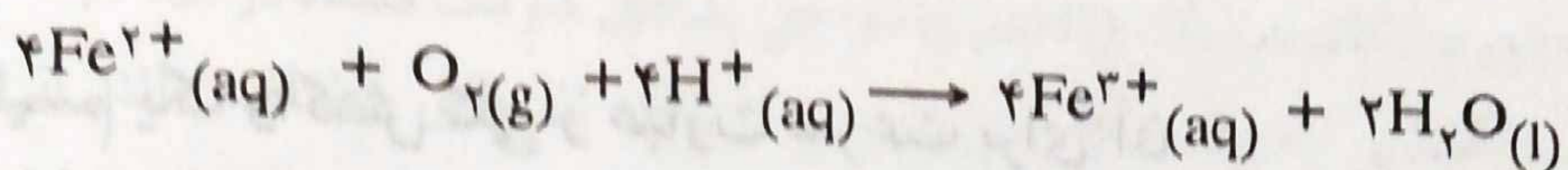
همانطور که دیده می‌شود، واکنش کلی داده شده خود ممکن است از جمع چهار واکنش بنیادی به شرح بالا به دست آید. بدینسان می‌توان دریافت که این واکنش کلی از راه برخورد مولکولهای  $Br_2$  با  $H_2$  در یک مرحله بنیادی رخ نمی‌دهد. یعنی در این شرایط، محصول واکنش از برخورد مولکولهای  $Br_2$  با  $H_2$  به وجود نمی‌آید، بلکه همانطور که دیده می‌شود، در گام نخست مولکولهای  $Br_2$  به واسطه عواملی چند به اتمهای  $Br$  تفکیک می‌شوند. شواهد تجربی این گفته را تأیید می‌کنند. در گام بعدی، از برخورد مؤثر اتمهای مذکور با مولکولهای  $H_2$ ، محصول  $HBr$  و اتمهای  $H$  به وجود می‌آید. به دنبال آن مراحل بعدی داده شده در بالا به نوبه خود انجام می‌شوند.

اینک پس از معرفی واکنش کلی  $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$  و مراحل بنیادی مربوط به آن، به تعریف مکانیسم یک واکنش می‌پردازیم. مکانیسم یک واکنش شامل همان مراحل بنیادی و

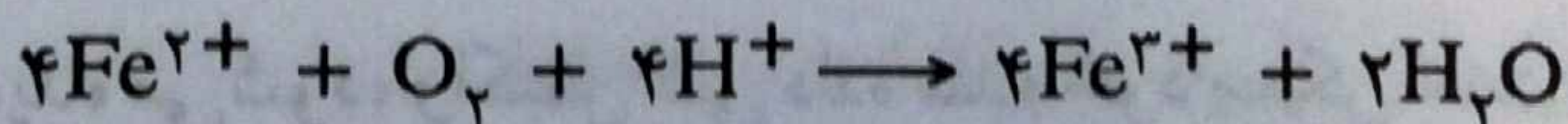
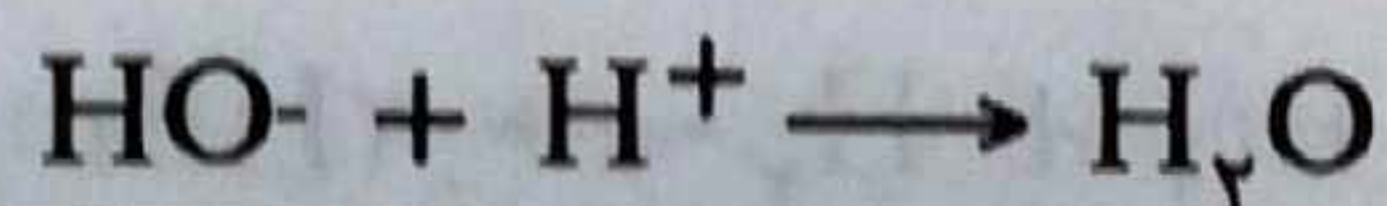
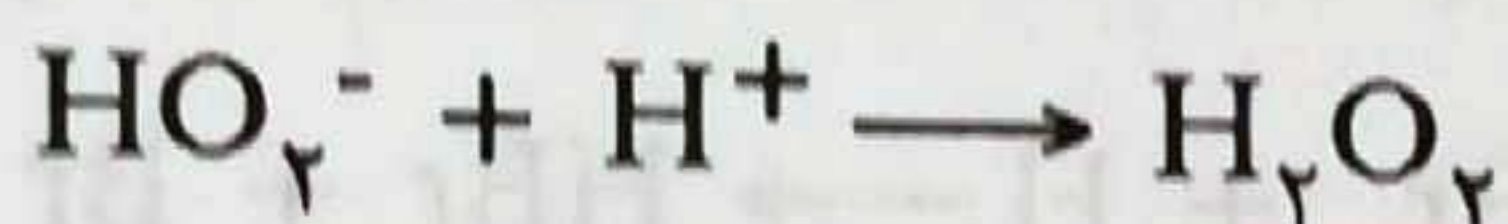
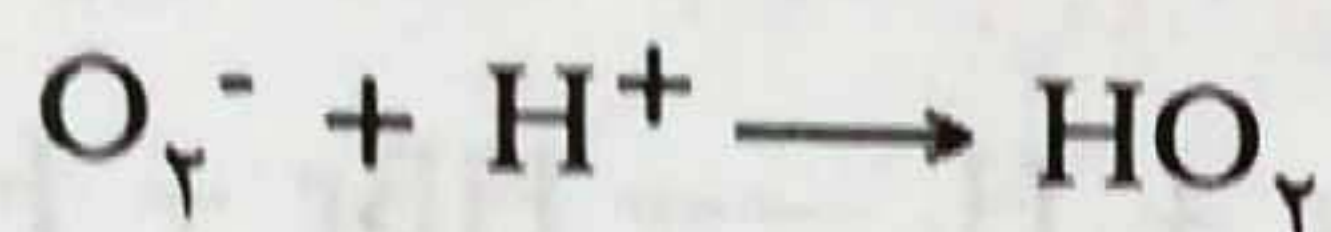


به دنبال همی است که واکنش کلی مورد نظر از راه آنها انجام می‌شود. از این رو، به واکنشهای بنیادی (الف) تا (د) به طور یکجا، مکانیسم واکنش  $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$  گفته می‌شود.

بیشتر واکنشهایی که با آنها روبرو هستیم، واکنشهای کلی می‌باشند، یعنی هر یک از آنها از راه مکانیسمی مناسب حال خود انجام می‌شوند. برای مثال واکنش



به عنوان یک واکنش کلی دیگر است. برای این واکنش مکانیسمی به شرح زیر پیشنهاد شده است. بایستی به یاد داشت که یک مکانیسم پیشنهادی ممکن است با واقع امر منطبق باشد یا نباشد



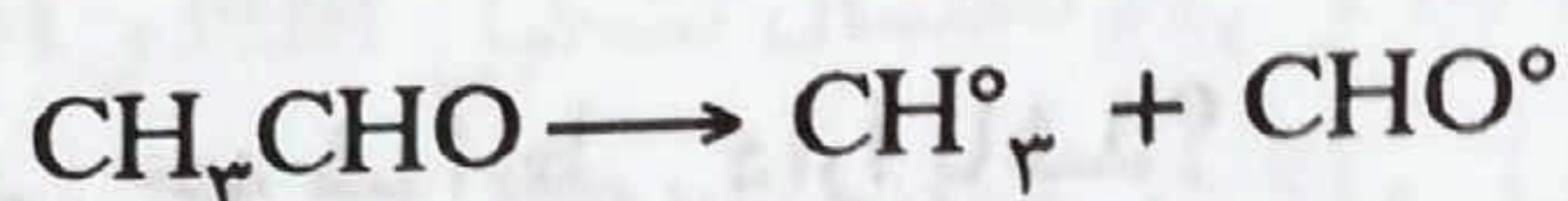
مکانیسم به شرح بالا، یکی از مکانیسمهای ممکن برای واکنش کلی داده شده است. برای آن ممکن است بتوان مکانیسم یا مکانیسمهای دیگری هم پیشنهاد نمود. در هر حال، برای پی‌بردن به این نکته که از میان مکانیسمهای پیشنهادی کدام واقعی‌تر است، به اطلاعات بسیار دقیق و شواهد علمی معتبر نیاز است.

مثال ۱۰-۱

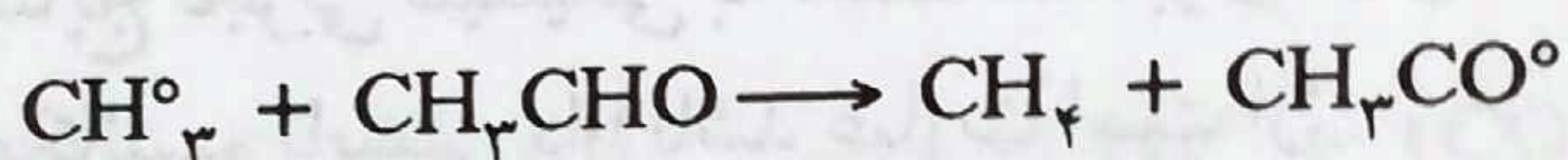
مکانیسم مناسبی برای واکنش تجزیه حرارتی استالدید  $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$  با فرض آنکه رادیکالهای  $CH_3^\circ$  و  $CHO^\circ$  در محیط واکنش تشکیل شوند پیشنهاد کنید.



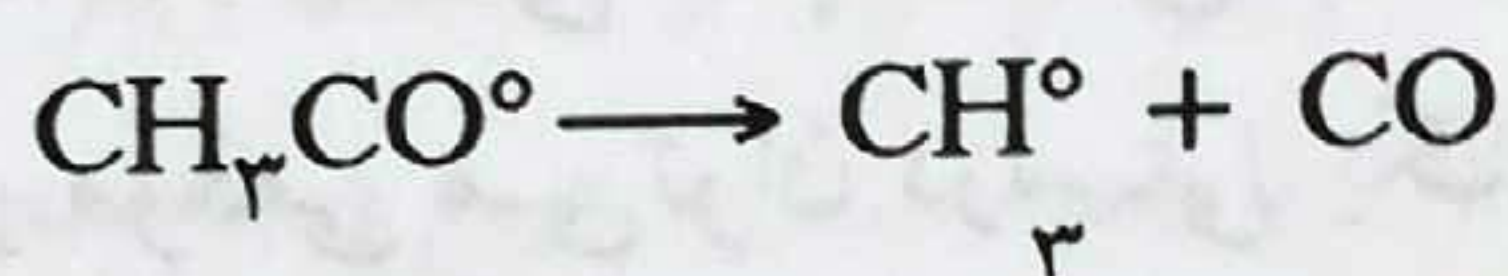
در صورتی که شواهد تجربی وجود رادیکالهای  $\text{CH}_3^\bullet$  و  $\text{CHO}^\bullet$  در محیط واکنش را تأیید کنند، می‌توان اولین مرحله از مکانیسم این واکنش را شامل تجزیه استالدید به رادیکالهای یاد شده دانست



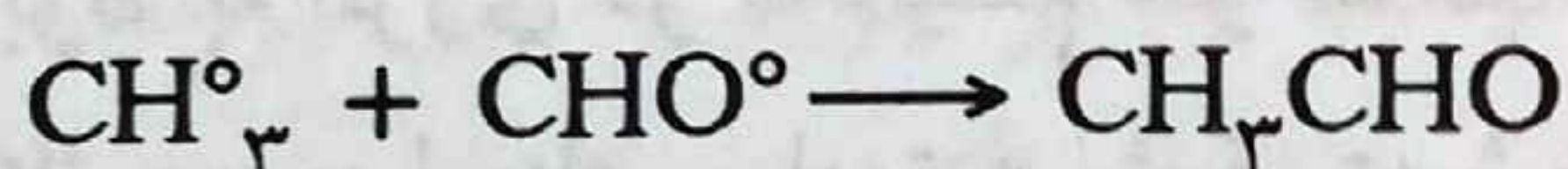
دومین مرحله از مکانیسم می‌تواند به صورت زیر در نظر گرفته شود



سومین مرحله ممکن است شامل تجزیه  $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$  باشد



حال هرگاه مرحله دیگری به شرح



را در نظر بگیریم، از جمع کردن چهار مرحله داده شده به همان واکنش تجزیه استالدید به  $\text{CH}_4$  و  $\text{CO}$  می‌رسیم. بایستی در نظر داشت مکانیسم به شرح بالا بسیار ساده و ممکن است تا حدودی دور از واقعیت باشد. از به هم پیوستن رادیکالهای متیل با هم می‌تواند اتان تشکیل شود، علاوه بر آن تجزیه  $\text{CHO}^\bullet$



نیز ممکن است پیش آید. در پی آن، احتمال انجام مرحله زیر نیز قوت خواهد گرفت







برای آن مکانیسم مناسبی را پیشنهاد کنید. [فرض کنید  $\text{NO}$  و  $\text{NO}_2$  در مراحل از مکانیسم پیشنهادی تشکیل و در مراحل دیگری از بین بروند.]

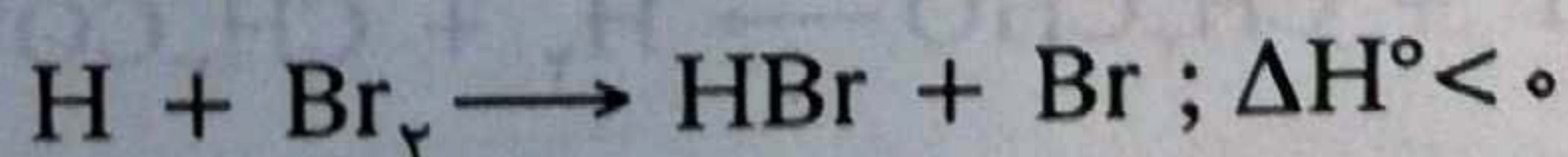
## ۱۰-۲ یک مکانیسم بایستی چه شرایطی دارا باشد؟

برای تأیید یک مکانیسم بایستی به نکات ترمودینامیکی و سینتیکی مربوط به آن توجه نمود. بهترین مکانیسم پیشنهادی برای یک واکنش آن مکانیسمی است که به طور کمی و کیفی بالاترین سازگاری را با نتایج تجربی سینتیکی به دست آمده برای آن واکنش داشته باشد. به طور کلی، شرایطی که یک مکانیسم بایستی دارا باشد عبارت است از:

(الف) سازگاری مکانیسم با نتایج تجربی. در موقعی که نتایج تجربی جمع‌آوری شده برای یک واکنش زیاد باشد، ارائه مکانیسمی که با تمامی آن داده‌ها سازگار باشد تا حدودی دشوار است. در هر حال، تنها در موقعی می‌توان درستی یک مکانیسم پیشنهادی را مورد تصدیق قرار داد که آن مکانیسم با تمامی داده‌های تجربی سرعت واکنش مورد مطالعه سازگاری داشته باشد.

(ب) نقطه نظرهای مربوط به انرژی در مکانیسم مراعات شده باشد. برای مثال اگر مولکولی در یک مرحله از مکانیسم به اجزای ساده‌تری شکسته شود، این شکسته شدن بایستی از راه از هم گسستن ضعیف‌ترین پیوند در مولکول انجام شود. تجزیه پراکسید دی‌ترسیوبوتیل به عنوان مثال مناسبی در این زمینه است. پیوند  $\text{O} - \text{O}$  در آن از بقیه پیوندها ضعیف‌تر است. بنابراین، مرحله آغازی مکانیسم می‌تواند شامل شکسته شدن پیوند  $\text{O} - \text{O}$  در ترکیب یاد شده باشد.

هرگاه در مکانیسمی، هم مراحل گرماده و هم مراحل گرماگیر در کار باشد، نقش تعیین کننده سرعت اغلب به عهده مرحله گرماگیر است. برای مثال، در مکانیسمی که برای واکنش  $\text{H}_2 + \text{Br}_2$  پیشنهاد شد دو مرحله زیر

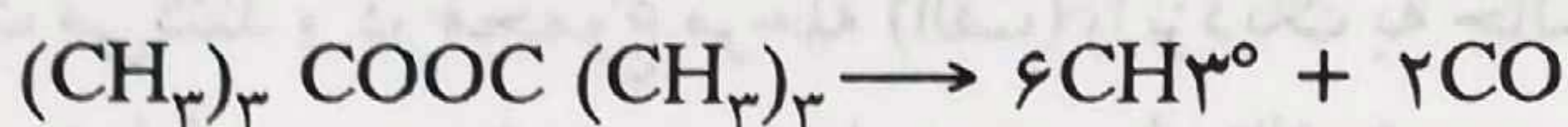


علاوه بر مراحل دیگر بیان شد. مرحله اول گرماگیر و مرحله دوم گرماده است. اغلب، مرحله گرماگیر کندتر از مرحله گرماده انجام می‌شود و مرحله تعیین کننده سرعت کلی واکنش همان



مرحله کند می باشد.

(ج) - مراعات شرط برگشت پذیری میکروسکوپی در هر یک از مراحل مکانیسم. شرط برگشت پذیری میکروسکوپی بدان معنا است که یک واکنش بنیادی بایستی بتواند از همان راهی که در جهت تشکیل محصولات پیش می رود، در جهت عکس آن هم برگردد. برای مثال، واکنش بنیادی  $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$  دارای شرایط برگشت پذیری میکروسکوپی است، زیرا همان طور که از برخورد میان  $\text{Br}$  و  $\text{H}_2$  احتمال تشکیل  $\text{HBr}$  و  $\text{H}$  در کار است، از برخورد میان  $\text{HBr}$  و  $\text{H}$  هم احتمال تشکیل واکنش دهنده های اولیه، یعنی  $\text{Br} + \text{H}_2$  در کار می باشد، به عبارت دیگر، کمپلکس فعال تشکیل شده در این واکنش  $\text{Br}\cdots\text{H}\cdots\text{H}$  ممکن است هم از واکنش دهنده ها و هم از محصولات تشکیل شود. در مقابل، واکنشی مانند تجزیه



از شرط برگشت پذیری میکروسکوپی برخوردار نیست، زیرا واکنش برگشت آن که شامل برخورد هم زمان  $6\text{CH}_3^\circ$  و  $2\text{CO}$  با هم است به هیچ وجه محتمل نمی باشد. بدینسان واکنش مذکور به عنوان یک واکنش بنیادی (یک مرحله ای) نیست و آن از راه یک مکانیسم مناسب انجام می شود.

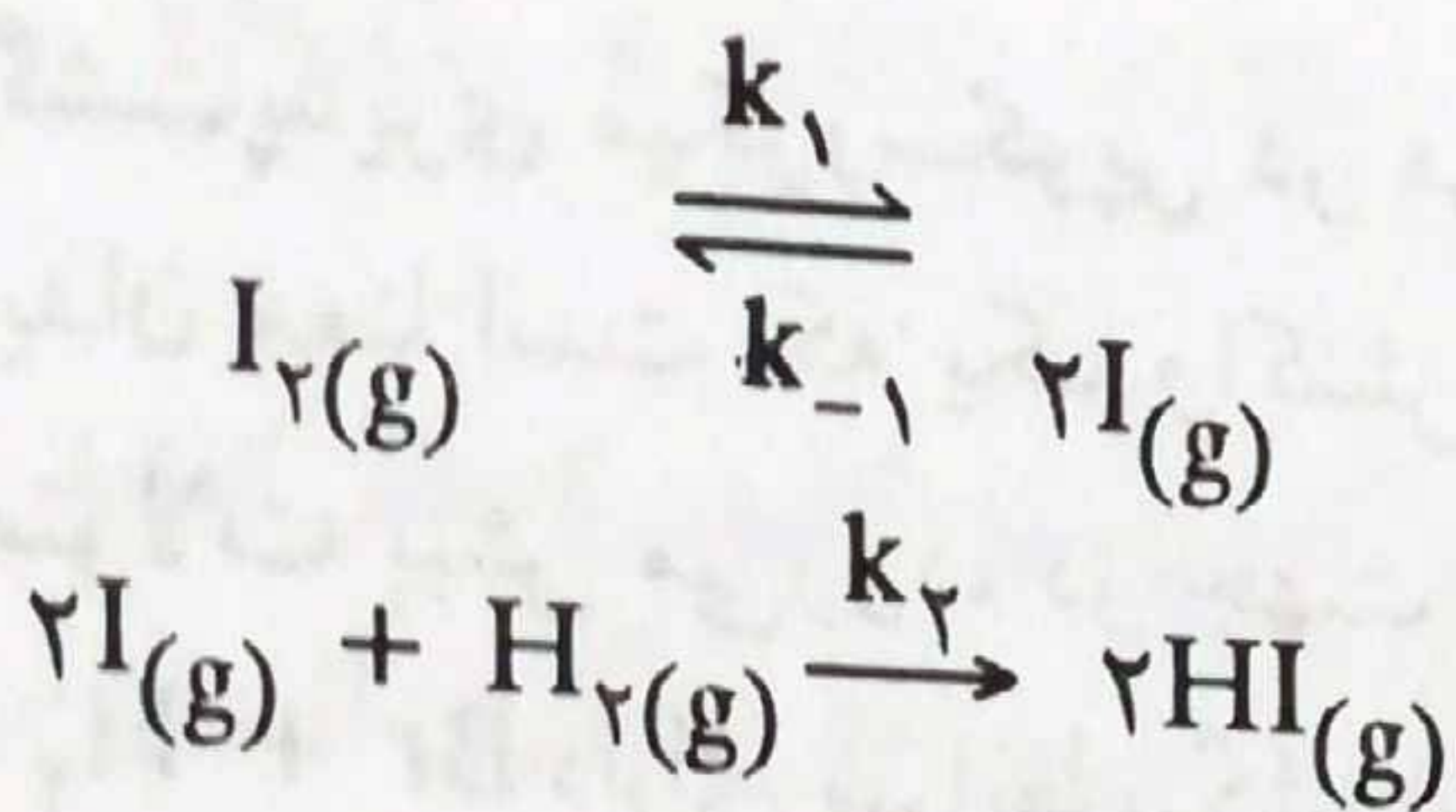
در اینجا بی مناسبت نیست متذکر شویم که هر مرحله بنیادی به کار رفته در یک مکانیسم، خواه واکنش مستقیم و خواه واکنش معکوس، می تواند یک مولکولی، دو مولکولی و احیاناً سه مولکولی باشد. بنابراین، در شرایط معمولی در هیچ مکانیسم پیشنهادی نبایستی مرحله یا مراحل که رفت یا برگشت آنها بیش از سه مولکولی باشد، به کار رود.

(د) - قابل مقایسه بودن مکانیسم پیشنهادی با واکنشهای مشابه. مکانیسم پیشنهادی برای یک واکنش بایستی با مکانیسم پیشنهاد شده برای سایر واکنشهای مشابه، قابل مقایسه باشد و با آنها تفاوت زیادی نداشته باشد. برای مثال مکانیسم پیشنهادی برای تجزیه استالدید بایستی با مکانیسم تجزیه سایر الدیدها تا حدودی همخوانی داشته باشد. با این وجود، واکنشهای مشابه زیادی یافت می شوند که از راه مکانیسمهای متفاوتی انجام می شوند. از این رو، در این مورد بایستی با احتیاط کامل به دآوری پرداخت.

۱۰-۳ نتیجه گیری عبارت سرعت واکنش از مکانیسم آن هرگاه مکانیسم یک واکنش کلی در دست باشد، از روی آن می توان عبارتی برای سرعت واکنش را به دست آورد. اینک با معرفی چند مثال ساده به گفتگو در این باره می پردازیم. از واکنش  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$  در یک دمای مناسب شروع می کنیم. مکانیسم ساده ای که برای آن پیشنهاد شده



است عبارت است از



(الف) تعادلی، سریع

(ب) کند

واکنش (الف) شامل دو واکنش، یکی رفت و دیگری برگشت است. واکنش (ب) به صورت یک واکنش یک طرفه در نظر گرفته شده است. واکنش (الف) در مقایسه با واکنش (ب) سریع است. از این رو، تمام اتمهای I که در یک مدت زمان معین از راه واکنش (الف) تشکیل می شود در واکنش (ب) مصرف نمی شود. بدینسان آن عده اتمهای I که مصرف نشده اند، در واکنش برگشت مرحله (الف) شرکت می کنند و در مجموع مرحله (الف) را نزدیک به حالت تعادل نگه می دارند. دلیل نوشتن عبارت «تعادلی، سریع» در سمت راست مرحله (الف) همین است.

در مکانیسم داده شده، به کند بودن مرحله (ب) اشاره شده است. دانستن این نکته اهمیت زیادی دارد، زیرا سرعت کندترین مرحله یک مکانیسم، تعیین کننده سرعت کلی واکنش است. به بیان دیگر، سرعت یک واکنش کلی همواره تابع سرعت کندترین مرحله شرکت کننده در مکانیسم آن واکنش است، یعنی یک واکنش کلی هیچ وقت نمی تواند سریعتر از کندترین مرحله آن انجام شود.

اکنون با دانستن اینکه مرحله (ب) به عنوان کندترین مرحله است، برای آن عبارت سرعت را می نویسیم (این مرحله علاوه بر کند بودن، محصول واکنش نیز از راه آن تشکیل می شود).

$$R_{(ب)} = k_2 [\text{H}_2][\text{I}]^2$$

I یک واسطه<sup>۲</sup> واکنشی است، یعنی در مرحله ای از مکانیسم تشکیل می شود و در مرحله یا مراحل دیگر آن از بین می رود. در عبارت سرعت یک واکنش بایستی غلظت گونه های واسطه ای را بر حسب غلظت واکنش دهنده ها و محصولات اصلی بیان داشت. برای این کار، از این اصل کمک می گیریم که در محیط واکنش، غلظت گونه های واسطه ای در یک دوره زمانی به نام دوره پایداری، ثابت می ماند. دوره پایداری واکنش، آن مدت زمان از عمر واکنش است که در آن سرعت تشکیل و از بین رفتن واسطه های واکنشی (گونه های واسطه ای) با هم مساوی است. در هر واکنش کلی، دوره پایداری پس از آنکه زمان مناسبی از شروع واکنش گذشت، برقرار می شود. آنگاه این دوره پایداری برای مدت زمانی که بر حسب نوع واکنش و شرایط آزمایش متفاوت



خواهد بود طول خواهد کشید و در پی آن دوره پایانی واکنش شروع خواهد شد. با توجه به نکات بالا، برای واکنش داده شده در دوره پایداری یا در حالت پایداری، داریم

$$k_1[I_2] = k_{-1}[I]^2 + k_2[I]^2[H_2]$$

چرا؟ از این تساوی به دست می آوریم

$$[I]^2 = \frac{k_1[I_2]}{k_{-1} + k_2[H_2]}$$

از قرار دادن این تساوی در عبارت سرعت داده شده برای مرحله (ب)،  $R_{(ب)}$  به دست می آید

$$R_{(ب)} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2[H_2]} [I_2] [H_2]$$

با در نظر گرفتن کند بودن مرحله (ب) و سریع بودن واکنش به هم پیوستن اتمهای  $I$ ، می توان نتیجه گرفت

$$k_{-1} \gg k_2$$

اکنون اگر در مخرج کسر بالا از  $k_2[H_2]$  در مقابل  $k_{-1}$  صرف نظر شود، به دست خواهد آمد

$$R_{(ب)} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [I_2][H_2]$$

با قرار دادن  $k = k_2 k_1 / k_{-1}$  به دست خواهیم آورد

$$R_{(ب)} = k[I_2][H_2]$$

این عبارت آخری شبیه عبارت سرعتی است که به طور تجربی برای واکنش  $H_2 + I_2$  در فاز گاز و در دماهای مناسب به دست می آید.

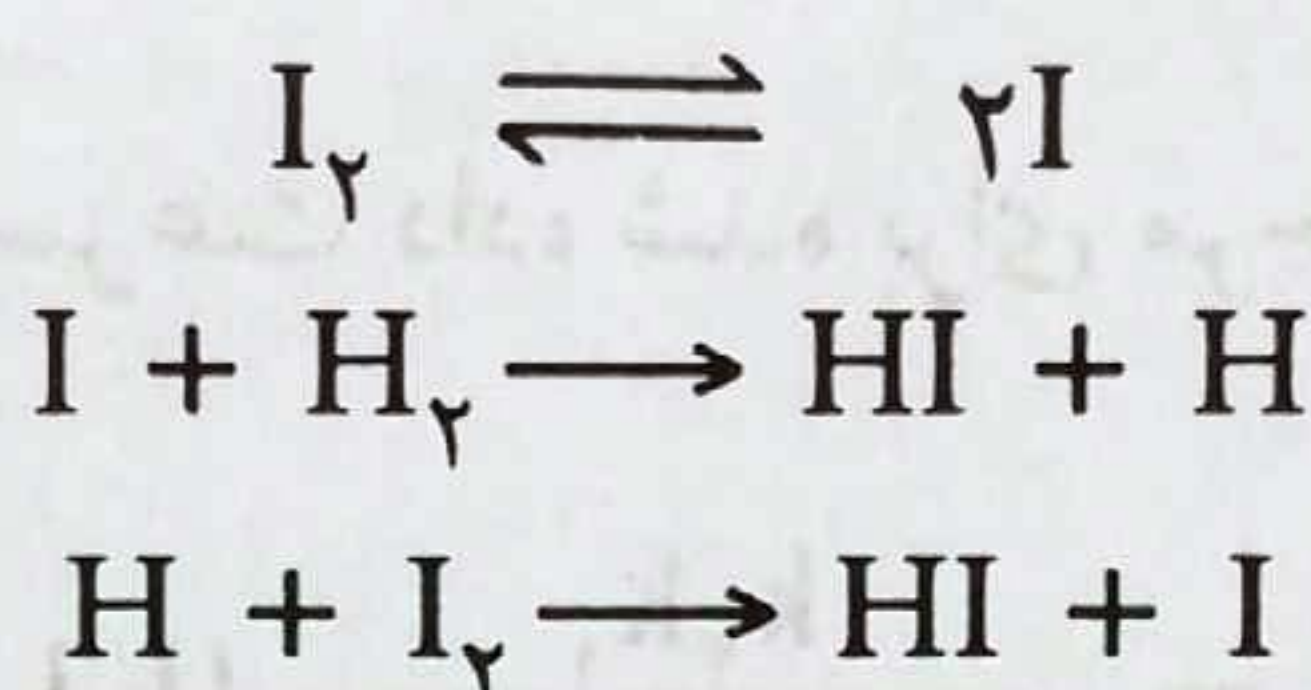
در اینجا لازم می دانیم به این نکته اشاره کنیم که در گذشته، مدتها عقیده داشتند که



واکنش  $I_2 + H_2$  به صورت یک واکنش بنیادی دو مولکولی است، زیرا برای سرعت تجربی آن عبارت

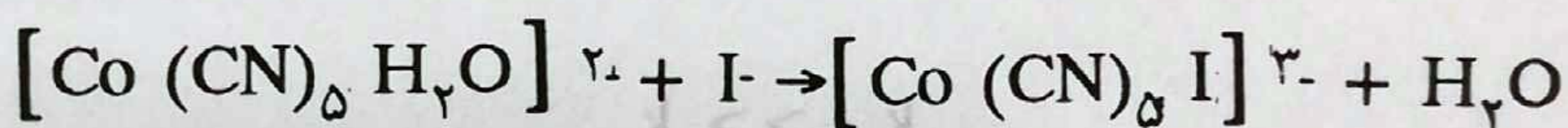
$$R = k[I_2][H_2]$$

را به دست می‌آوردند. بعدها بود که با در نظر گرفتن دیگر شواهد تجربی پیشنهاد شد که واکنش  $I_2 + H_2$  در دماهای مناسب، ممکن است قسمتی از راه مکانیسم به شرح بالا انجام شود. برای این واکنش علاوه بر مکانیسم بالا، مکانیسمی به شرح زیر نیز پیشنهاد شده است



مثال ۱۰-۲

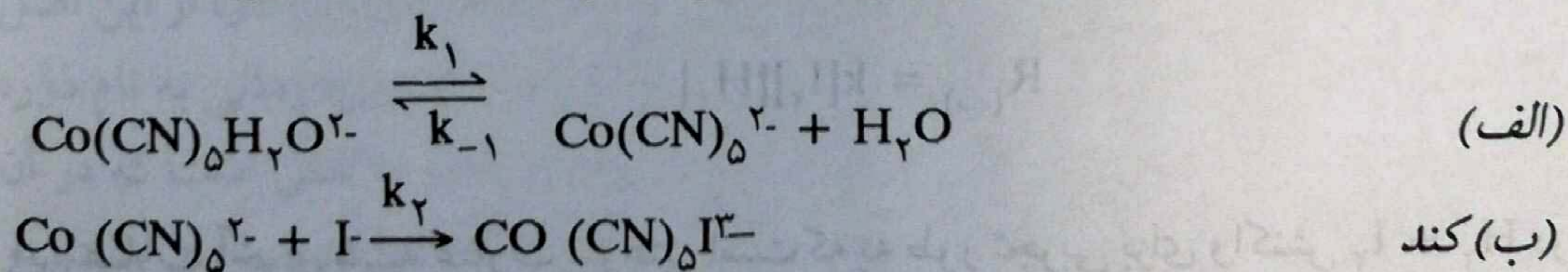
سرعت واکنش



در تجربه، از عبارت

$$\text{سرعت} = \frac{a [Co(CN)_5H_2O^{2-}][I^-]}{b + c [I^-]}$$

پیروی می‌کند (a, b و c مقادیر ثابتی هستند). با استفاده از مکانیسم زیر، عبارتی برای سرعت این واکنش که با عبارت تجربی بالا قابل قیاس باشد به دست آورید



پاسخ

برای پیدا کردن عبارت سرعت از مکانیسم داده شده، از تقریب برقرارشدن دوره پایداری استفاده می‌کنیم



در دوره پایداری داریم

$$k_1[\text{Co(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}] = k_{-1}[\text{Co(CN)}_5^{2-}][\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{Co(CN)}_5^{2-}][\text{I}^-]$$

$$[\text{Co(CN)}_5^{2-}] = \frac{k_1[\text{Co(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{I}^-]}$$

هرگاه این نتیجه را در عبارت سرعت مرحله (ب) از مکانیسم

$$R_{(ب)} = k_2[\text{Co(CN)}_5^{2-}][\text{I}^-]$$

قرار دهیم به دست می آوریم

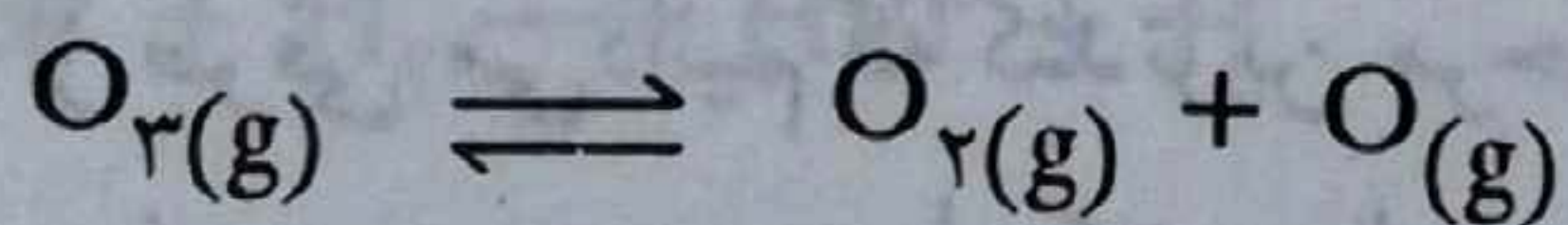
$$R_{(ب)} = \frac{k_2 k_1 [\text{Co(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}][\text{I}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{I}^-]}$$

این تساوی درست مانند عبارت سرعت تجربی داده شده است، و از مقایسه آن دو با هم خواهیم داشت

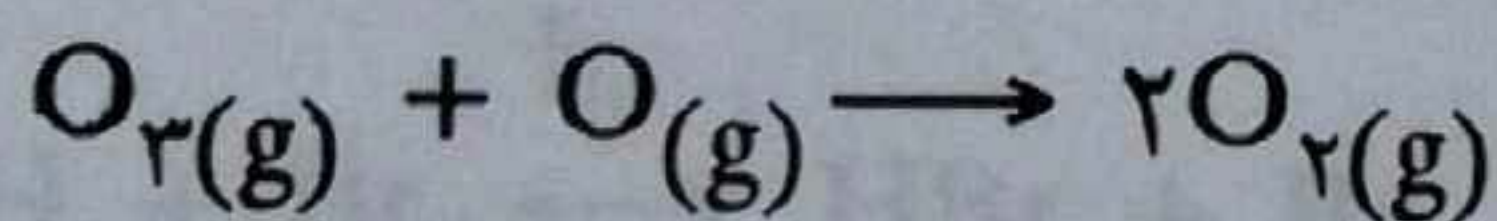
$$c = k_2, \quad b = k_{-1}[\text{H}_2\text{O}], \quad a = k_2 k_1$$

تمرین ۱۰-۲

لایه ازون در قسمتهای بالایی جو، در محافظت زمین از تابشهای خطرناک فرابنفش دارای نقش بسیار مهمی است. تجزیه ازون  $3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$  ممکن است از راه مکانیسم زیر انجام شود



تعادلی سریع:



کند:

(الف) کدام مرحله از مکانیسم، تعیین کننده سرعت است و قانون سرعت برای آن کدام است؟

(ب) عبارت سرعت واکنش کلی را به دست آورید.

۱۰-۴ استفاده از تقریب تعادلی سریع در به دست آوردن عبارت سرعت  
هرگاه در مکانیسمی یک مرحله، تعادلی سریع، در کار آید و به دنبال آن یک مرحله کند شرکت

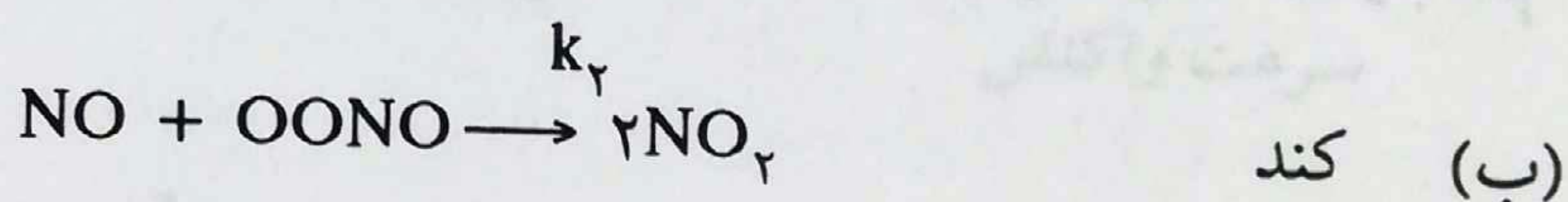
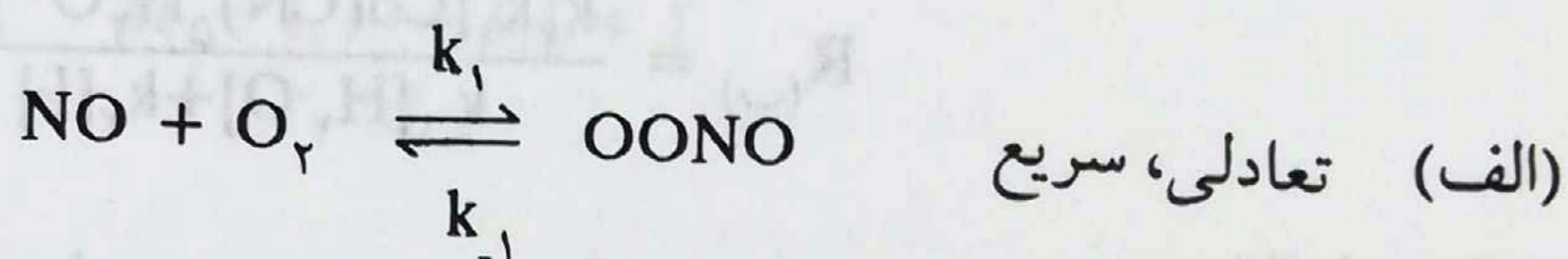


نماید، در مقایسه با تقریب دوره پایداری، به طور ساده‌تری می‌توان عبارت سرعت واکنش کلی را به دست آورد. با ذکر یک مثال چگونگی استفاده از این تقریب را شرح می‌دهیم.

واکنش  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  بر پایه داده‌های تجربی از مرتبه ۳ است و عبارت سرعت تجربی برای آن به صورت

$$\text{سرعت} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

می‌باشد. از این عبارت سرعت ممکن است چنین نتیجه‌گیری شود که واکنش مورد بحث یک واکنش بنیادی است. اما برخی شواهد تجربی بر تشکیل یک واسطه واکنش گواهی می‌دهند. از این رو، برخی معتقدند که واکنش بالا از راه مکانیسم زیر انجام می‌شود



مرحله (ب) در مقایسه با (الف) در حدی کند است که در دوره پایداری، موقعیت تعادلی مرحله (الف) را چندان آشفته نمی‌کند. در دوره پایداری برای مرحله (الف) تقریباً می‌توان داشت

$$k_1[\text{NO}][\text{O}_2] = k_{-1}[\text{OONO}]$$

از طرفی می‌دانیم که کندترین مرحله در یک مکانیسم، کنترل کننده سرعت واکنشی کلی است. عبارت سرعت مرحله کند در این مکانیسم چنین است

$$\text{سرعت} = k_2[\text{NO}][\text{OONO}]$$

سرعت تشکیل محصول<sup>۲</sup> برابر این مقدار است. چرا؟ این عبارت با عبارت سرعت تجربی داده شده قابل مقایسه نیست، زیرا در آن، غلظت یک گونه واسطه‌ای،  $\text{OONO}$ ، شرکت دارد. برای آنکه این عبارت سرعت با عبارت سرعت تجربی قابل مقایسه شود، بایستی  $[\text{OONO}]$  را بر حسب غلظت‌های واکنش دهنده‌ها نوشت. برای این کار از تساوی که برای مرحله «تعادلی سریع»



در بالا به دست آمد استفاده می‌کنیم. با توجه به آن

$$[\text{OONO}] = \frac{k_1[\text{NO}][\text{O}_2]}{k_{-1}}$$

از جایگزین کردن این تساوی در عبارت سرعت مرحله کند به دست خواهد آمد

$$\text{سرعت} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} = [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

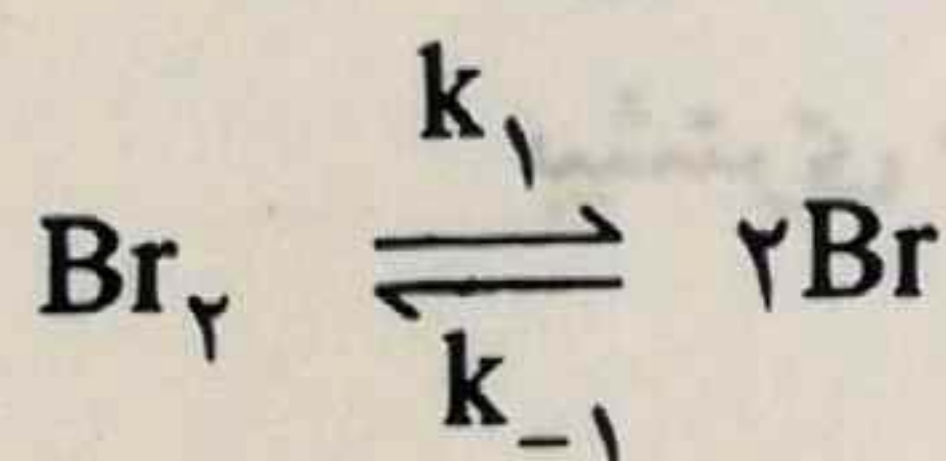
با رعایت تساوی  $k = k_2 k_1 / k_{-1}$  به دست خواهد آمد

$$\text{سرعت} = k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

این عبارت درست مانند عبارت سرعت تجربی به دست آمده برای واکنش داده شده است.

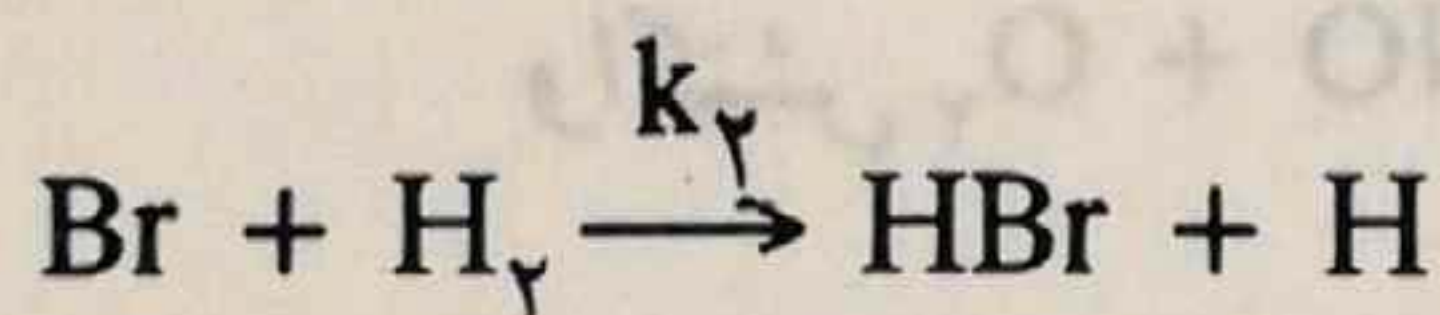
مثال ۳-۱۰

هرگاه واکنش  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  از راه مکانیسم زیر انجام شود، عبارت سرعت واکنش برای آن کدام است؟



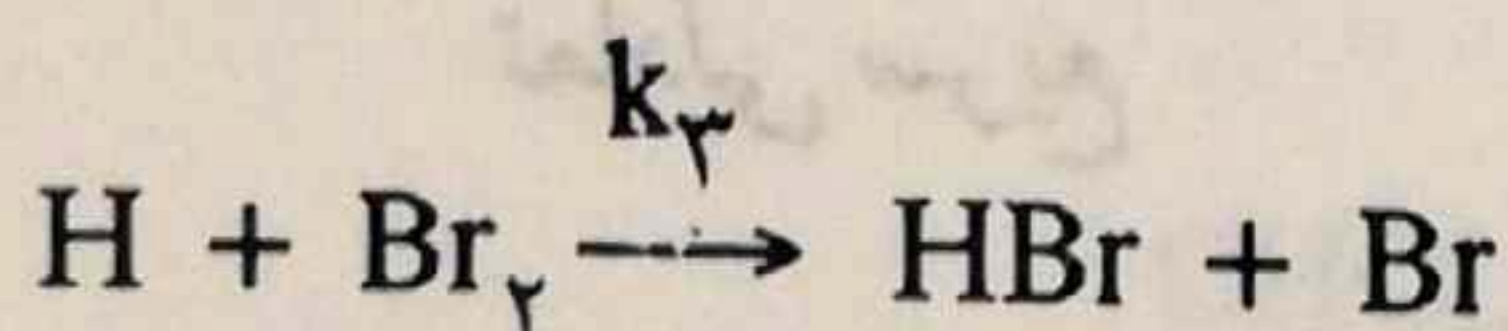
تعادلی سریع

(الف)



کند

(ب)



سریع

(ج)

پاسخ

مرحله (ب) تعیین کننده سرعت است چرا؟ عبارت سرعت برای آن چنین است

$$\text{سرعت} = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2]$$



سرعت تشکیل محصول ۲ برابر این سرعت است، چرا؟ در این عبارت سرعت،  $[Br]$  غلظت یک گونه واسطه‌ای است، بایستی آن را بر حسب غلظت واکنش دهنده‌های اصلی نوشت. برای این منظور از تقریب «تعادلی، سریع» در مورد مرحله الف استفاده می‌کنیم

$$k_1 [Br_2] \cong k_{-1} [Br]^2 \Rightarrow [Br] = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{1}{2}}$$

هرگاه در عبارت سرعت مرحله کند، به جای  $[Br]$  مقدار مساویش از تساوی بالا را قرار دهیم، به دست خواهد آمد

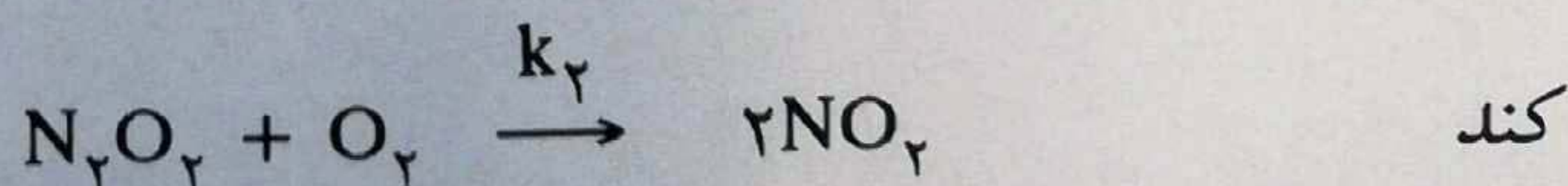
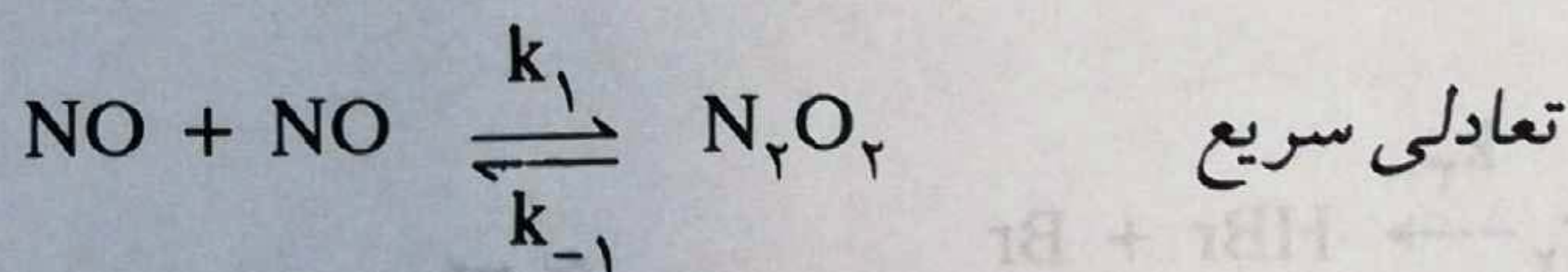
$$\text{سرعت} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{(عبارت سرعت تجربی)} \quad \text{سرعت} = k [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}$$

این عبارت قابل مقایسه با عبارت سرعت تجربی است که تقریباً در شرایطی چند برای واکنش مورد مطالعه به دست می‌آید. هرگاه شرایط عمل طوری باشد که واکنش برگشت مرحله (ب) هم قابل توجه شود، عبارت پیچیده‌تری با به کار بردن تقریب دوره پایداری برای سرعت واکنش کلی به دست می‌آید که با عبارتهای سرعت تجربی دیگر که با دقت بیشتری به دست آمده‌اند سازگاری دارد.

### تمرین ۱۰-۳

واکنش  $NO + O_2$  که شرح آن در متن آمد، می‌تواند از راه مکانیسم زیر نیز انجام شود

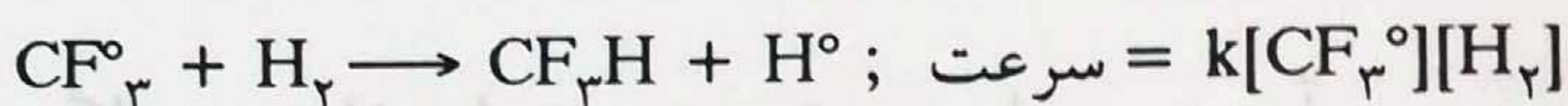
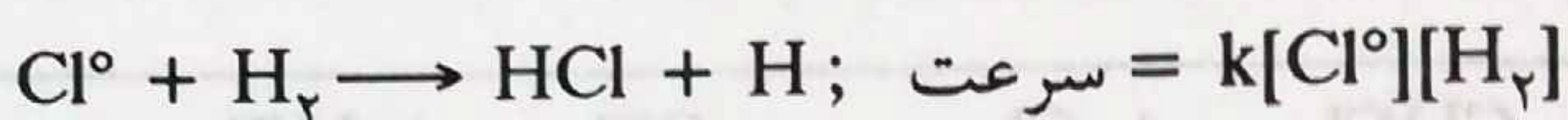
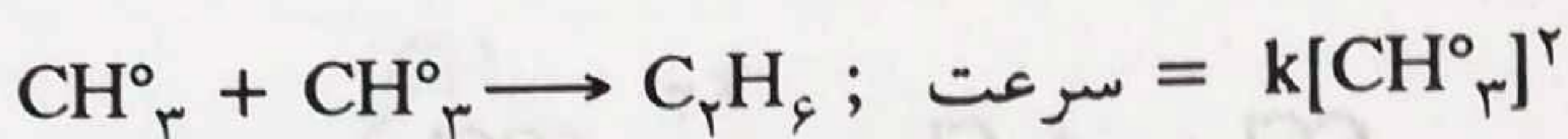


استدلال کنید که عبارت سرعتی که از این مکانیسم به دست می‌آید با عبارت سرعتی که در متن برای آن به دست آمد، یکی است.



## ۵-۱۰ بحث قانون سرعت و مکانیسم واکنش

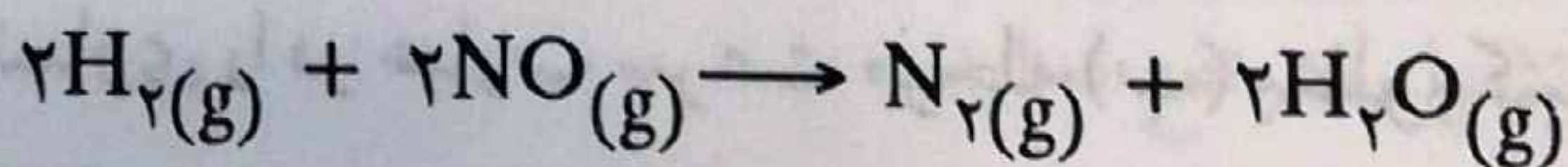
هر واکنش شیمیایی چه بنیادی و چه غیر بنیادی، دارای یک قانون سرعت تجربی مربوط به خود است. قانون سرعت یا عبارت سرعت یک واکنش بنیادی از روی معادله شیمیایی آن قابل پیشگویی است. برای مثال، قانون سرعت هر یک از واکنشهای بنیادی داده شده در زیر عبارت است از



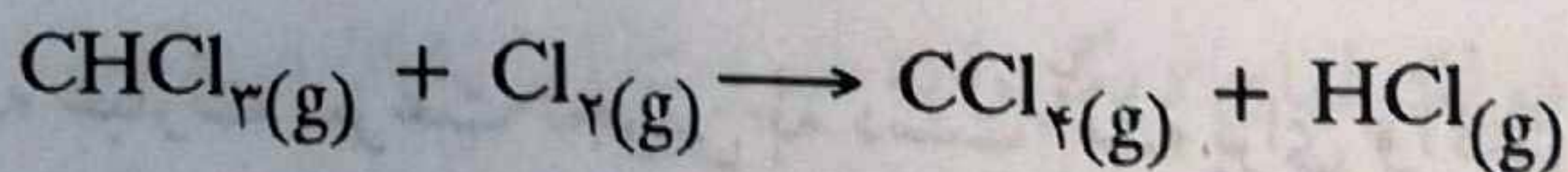
در مقابل، قانون سرعت یا عبارت سرعت واکنشهای کلی از روی معادله شیمیایی آنها قابل پیشگویی نیست و بایستی قانون سرعت آنها را از راه تجربی معلوم داشت. معرفی واکنشهای کلی زیر و عبارت سرعت تجربی به دست آمده برای آنها می تواند گویای این مسئله باشد



$$\text{سرعت} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$



$$\text{سرعت} = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

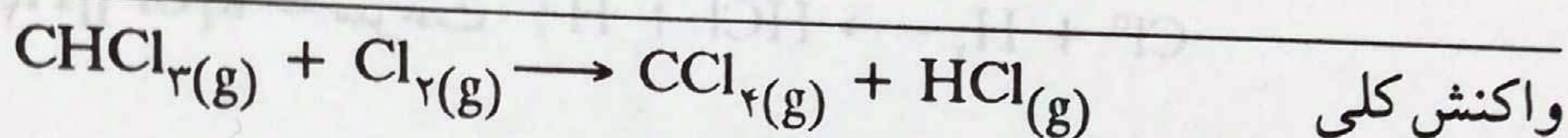
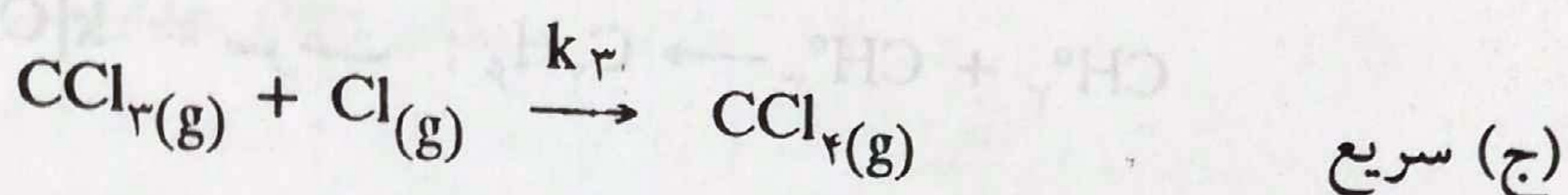
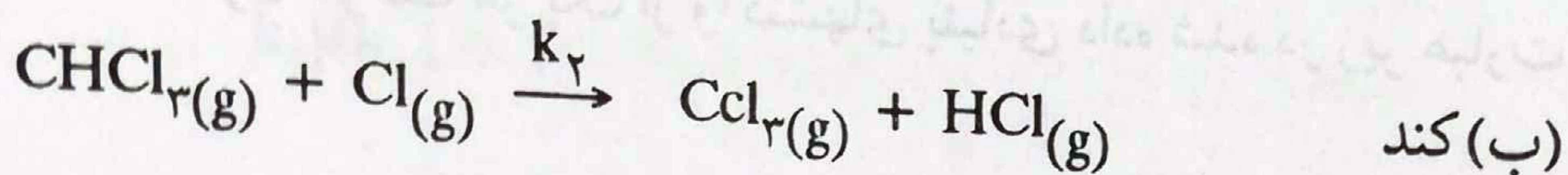
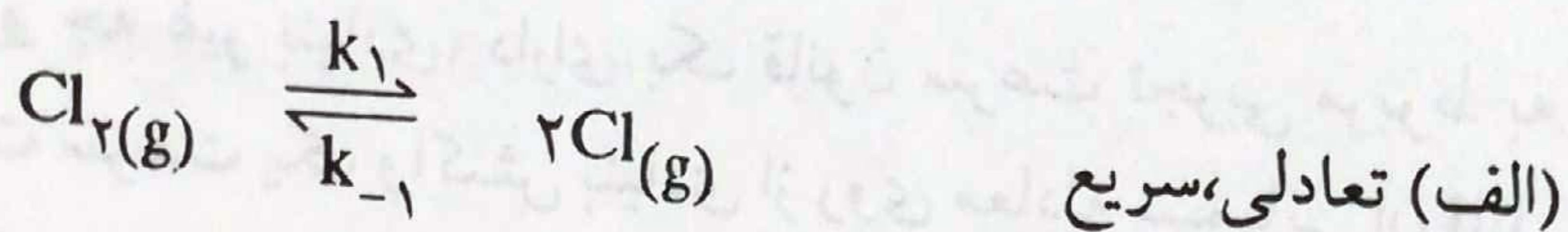


$$\text{سرعت} = k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

از روی عبارت سرعت تجربی یک واکنش معمولاً می توان مکانیسم مناسبی برای انجام آن واکنش را پیشگویی نمود. پیدا است که مکانیسم پیشنهادی بایستی بتواند همان عبارت سرعت تجربی را به دست دهد. برای مثال، در مورد واکنش میان کلروفرم و گاز کلر که عبارت



سرعت تجربی آن در بالا داده شد، می توان مکانیسم زیر را پیشنهاد نمود.



می توان از این مکانیسم همان عبارت سرعت تجربی را به دست آورد. مرحله (ب) در این مکانیسم تعیین کننده سرعت است. چرا؟ عبارت سرعت برای آن چنین است

$$\text{سرعت} = k_2 [\text{CHCl}_3][\text{Cl}]$$

مرحله (الف) را در موقعیت نسبتاً در حال تعادل می گیریم و از آنجا

$$[\text{Cl}] = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

حال هرگاه نتیجه این تساوی را در عبارت سرعت مرحله (ب) منظور کنیم به دست خواهیم آورد

$$\text{سرعت} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

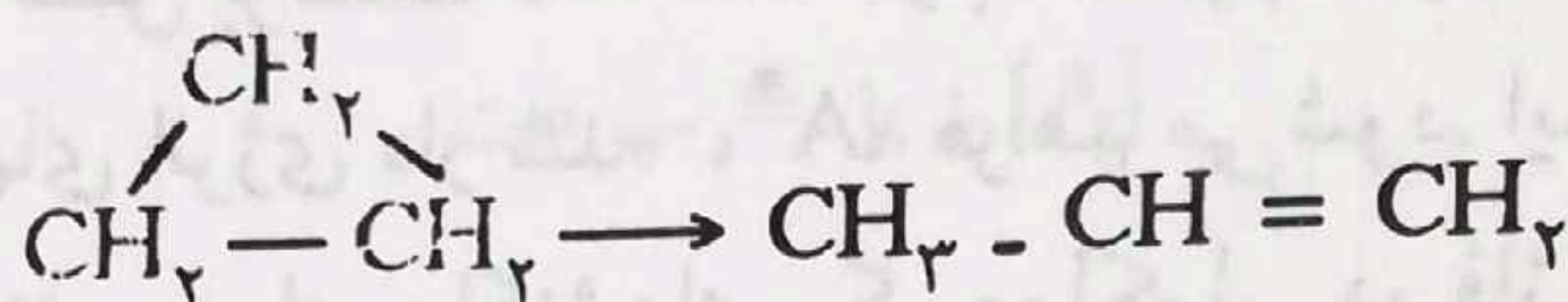
این عبارت دقیقاً شبیه عبارت سرعت تجربی به دست آمده برای واکنش گاز کلر با بخار کلرفرم است. چرا؟

در اینجا، این نکته شایان ذکر است که ممکن است بتوان دو یا چند مکانیسم را یافت که با یک عبارت سرعت تجربی متناظر باشند. در این موارد بایستی آن مکانیسمی که برای آن، شواهد تجربی بیشتری در کار است و با معیارهای نظری سازگاری بیشتری دارد را پذیرفت. هرگاه فرضاً دو یا چند مکانیسم از این نقطه نظرها امتیازی بر هم نداشته باشند، در آن صورت برای ترجیح دادن یکی بر دیگری دلیلی در کار نخواهد بود.



## ۱۰-۶ واکنشهای یک مولکولی با مرتبه متغیر در فاز گاز

در واکنشهای یک مولکولی، کمپلکس فعال از یک مولکول واکنش دهنده تنها تشکیل می شود. کمپلکس فعال از راه برخورد مولکول واکنش دهنده با مولکولهای دیگر و کسب انرژی لازم تشکیل می شود. می توان واکنشهای یک مولکولی را به دو دسته تقسیم کرد. یک دسته آنهایی که شامل واکنشهای ایزومری شدن مانند تبدیل سیکلو پروپان به پروپن هستند

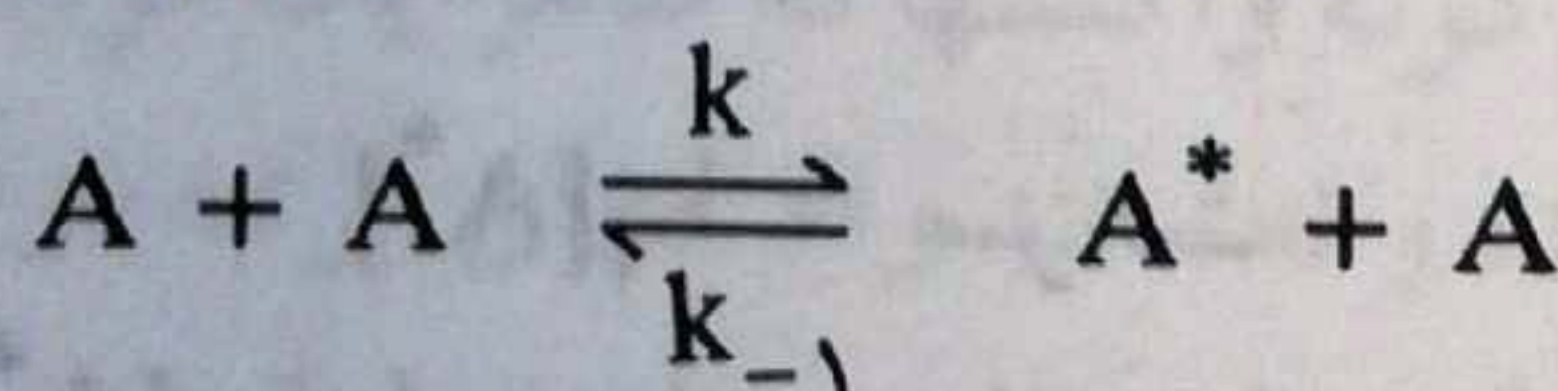


دسته دیگر، شامل تجزیه مولکولهای سنگینتر به اجزاء سبکتر، مانند تجزیه اتان به رادیکالهای متیل است



در توجیه چگونگی تشکیل کمپلکس فعال در واکنشهای یک مولکولی، مقداری دشواری در کار است. هرگاه بگوییم که کمپلکس فعال در این گونه واکنشها از راه برخورد مولکول واکنش دهنده با مولکولهای دیگر و کسب انرژی لازم تشکیل می شود، در آن صورت تعداد برخوردها و از آنجا تعداد مولکولهای کمپلکس فعال تشکیل شده با مربع غلظت متناسب خواهد بود. این نتیجه گیری با واقعیت یک مولکولی بودن واکنش سازگار نیست. در هر حال، لیندمن<sup>۱</sup> در سال ۱۹۲۲ برای واکنشهای یک مولکولی در فاز گاز مکانیسمی را پیشنهاد کرد که تا حدودی توانست مشکل وابسته به این واکنشها را مرتفع نماید.

مطابق نظر لیندمن، برخی از مولکولهای واکنش دهنده در جریان برخورد با یکدیگر انرژی دار می شوند. از این رو، در هر لحظه ای تعدادی از مولکولها، دارای چنان انرژی کافی هستند که بتوانند بدون دریافت انرژی بیشتر به کمپلکس فعال تبدیل شوند. فرایند انرژی دار شدن یک مولکول از راه برخورد با مولکولهای دیگر را به صورت زیر نشان می دهیم



A مولکول واکنش دهنده در حالت عادی است و A\* مولکول انرژی دار شده ای است که بدون



دریافت انرژی بیشتر می تواند به کمپلکس فعال تبدیل شود



هرگاه سرعت تبدیل مولکولهای انرژی دار شده به محصولات، از سرعت انرژی زدایی از آنها از راه برخورد (شرکت در واکنش برگشت داده شده در بالا) کوچکتر باشد، امکان برقرار شدن یک غلظت پایا برای مولکولهای انرژی دار شده،  $A^*$  فراهم می شود. اینک با در نظر گرفتن این مطلب، مکانیسم کامل لیندمن برای واکنشهای یک مولکولی در فاز گاز را به شرح زیر معرفی می کنیم



در دوره پایداری واکنش، داریم

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

از آنجا

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

محصول واکنش از راه مرحله (ب) داده شده در مکانیسم تشکیل می شود. سرعت آن عبارت است

$$\text{سرعت} = k_2[A^*]$$

هرگاه در این تساوی به جای  $[A^*]$  مقدار مساویش از تساوی قبل را منظور کنیم به دست آوریم

$$\text{سرعت} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} \quad (۱۰-۱)$$



در شرایطی که فشار به اندازه کافی بالا باشد، می توان داشت  $k_1[A] \gg k_{-1}$  با توجه به آن، می توان در مخرج کسر بالا از  $k_1$  در برابر  $k_{-1}[A]$  صرف نظر کرد تا برای سرعت به دست آید

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

با رعایت قرار داد  $\frac{k_2 k_1}{k_{-1}} = k_\infty$  به دست خواهد آمد

$$\text{سرعت} = k_\infty [A]$$

با این حساب واکنش در چنین شرایطی از مرتبه اول است و  $k_\infty$  ثابت سرعت مرتبه اول در فشارهای بالا را می رساند. ایزومری شدن متیل ایزوسیانید به استونیتریل در فاز گاز از چنین ویژگی پیروی می کند



در فشارهای بالا، ثابت سرعت مرتبه اول برای آن مطابق تساوی زیر است

$$k_\infty = 4.0 \times 10^{13} e^{-\frac{38400}{RT}}$$

از طرف دیگر، در فشارهای پایین می توان داشت  $k_1[A] \ll k_2$  را سرعت واکنش چنین شرایطی به صورت زیر خلاصه می شود

$$\text{سرعت} = k_1 [A]^2$$

از این رو، واکنش در فشارهای پایین به صورت مرتبه دوم عمل می کند. در فشارهای متوسط، این گونه واکنشها که ظاهراً یک مولکولی به نظر می رسند، نه مانند واکنشهای مرتبه اول رفتار می کنند و نه مانند واکنشهای مرتبه دوم. سرعت آنها در این فشارها از عبارت

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



## تمرینها و مسائل

۱۰-۱ هرگاه واکنش  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  به صورت یک واکنش یک مرحله‌ای فرض شود، آیا شرط برگشت پذیری میکروسکپی برای آن برقرار است یا نه؟ (خیر، چرا؟)  
[برگشت پذیری میکروسکپی بدان معنی است که هر یک از واکنشهای مستقیم و معکوس از نظر مولکولاریته، در یک مرحله بنیادی تنها، قابل انجام باشد و کمپلکس فعال، هم از واکنش دهنده‌ها و هم از محصولات داده شده در معادله استوکیومتری قابل تشکیل باشد].

۱۰-۲ مکانیسم واکنش  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$  عبارت است از



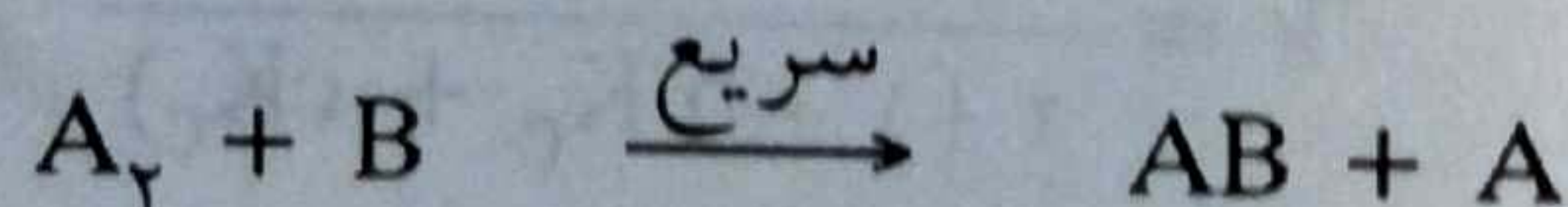
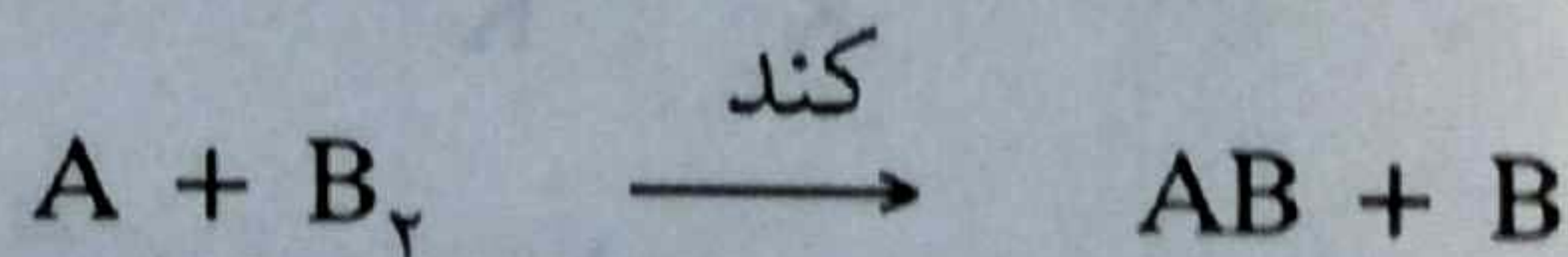
تعادلی سریع



کند

عبارت سرعت واکنش کلی داده شده کدام است؟ [برای به دست آوردن عبارت سرعت واکنش کلی، از تقریب تعادلی سریع، استفاده کنید].

۱۰-۳ مکانیسم واکنش  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$  عبارت است از



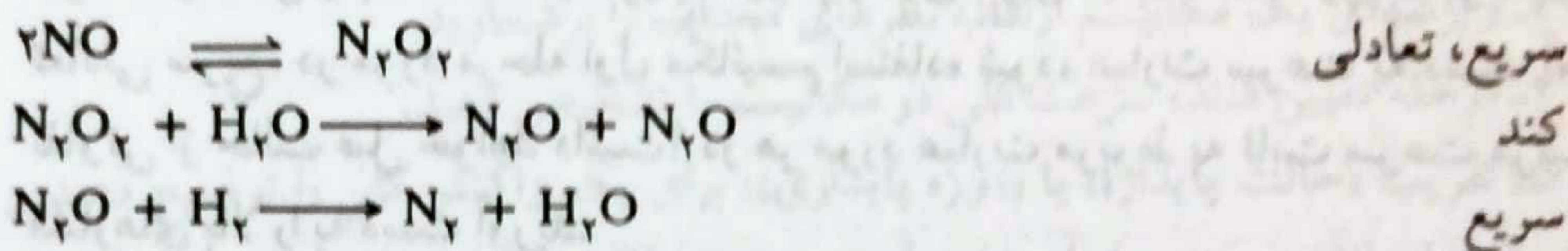


کدام مرحله از مکانیسم به عنوان تعیین کننده سرعت است و سرعت تشکیل محصول چند برابر مرحله تعیین کننده سرعت است؟ عبارت سرعت تشکیل محصول را به دست آورید [کندترین مرحله تعیین کننده سرعت کلی واکنش است. سرعت تشکیل محصول دو برابر سرعت مرحله کند است، چرا؟ برای به دست آوردن عبارت سرعت تشکیل محصول، از تقریب برقراری دوره پایداری استفاده کنید.]

۴-۱۰ قانون تجربی سرعت برای واکنش  $2H_2 + 2NO \rightarrow N_2 + 2H_2O$  عبارت است از

$$N_2 \text{ سرعت تشکیل} = k[NO]^2[H_2]$$

آیا مکانیسم به شرح زیر با قانون تجربی سرعت سازگار است یا نه؟



(از تقریب، تعادلی، سریع کمک بگیرید)

۵-۱۰ واکنش کلی  $A + 2B \rightarrow C$  از راه مکانیسم زیر انجام می شود



عبارت سرعت تشکیل محصول برای آن کدام است؟ (از تقریب، تعادلی سریع، کمک بگیرید).

۶-۱۰ قانون تجربی سرعت برای واکنش  $NO_2 + CO \rightarrow CO_2 + NO$  عبارت است از

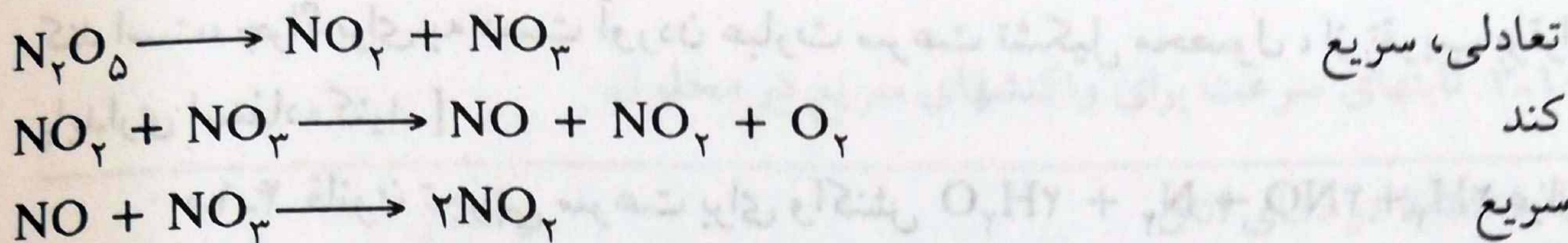
$$NO_2 \text{ سرعت تشکیل محصول} = k[NO_2]$$

با توجه به آن، مکانیسم مناسبی را که با قانون تجربی داده شده سازگار باشد برای واکنش پیشنهاد کنید. [یک مرحله آهسته  $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$  که در پی آن یک مرحله



سریع در کار می‌آید در مکانیسم در نظر بگیرید.]

۷-۱۰ یک مکانیسم پیشنهادی برای تجزیه  $N_2O_5$  به  $NO_2$  و  $O_2$  عبارت است از



الف - واکنش کلی کدام است؟

ب - عبارت سرعت برای تجزیه  $N_2O_5$  کدام است؟ [ قانون تجربی سرعت برای تجزیه  $N_2O_5$  از مرتبه اول است.]

۸-۱۰ مکانیسم لیندمن در مورد واکنشهای یک مولکولی در فاز گاز را بنویسید، عبارت سرعت واکنش را با استفاده از تقریب دوره پایداری، برای آن به دست آورید. هرگاه از تقریب، تعادلی سریع، در مورد مرحله اول مکانیسم استفاده شود، عبارت سرعت به دست آمده چه تفاوتی از حالت قبل خواهد داشت؟ در هر مورد عبارت مربوط به ثابت سرعت مرتبه اول در فشارهای بالا را به دست آورید.



## ۱-۱۱ تعریف کاتالیزور

عده‌ای از عناصر و ترکیبات به دلیل داشتن خواص ویژه می‌توانند سرعت برخی از واکنشهای شیمیایی را شدیداً تحت تأثیر خود قرار دهند. این گونه عناصر و ترکیبات که به طور اختیاری یا اتفاقی در محیط واکنش قرار می‌گیرند و باعث تغییر سرعت واکنش می‌شوند و در عین حال در جرگه واکنش دهنده‌ها و محصولات اصلی هم نیستند کاتالیزور یا کاتالیست<sup>۱</sup> نام گرفته‌اند.

کاتالیزورها معمولاً سرعت واکنشها را زیاد می‌کنند و از همین نظر به آنها اغلب کاتالیزورهای مثبت گفته می‌شود. در مقابل برخی مواد، سرعت برخی واکنشها را کم می‌کنند و به آنها کند کننده‌ها<sup>۲</sup> می‌گویند. برخی از مؤلفان در مورد کند کننده‌ها اصطلاح کاتالیزور منفی را به کار می‌برند، با این وجود بیشتر مؤلفان بر آن نظر هستند که بایستی اصطلاح کاتالیزور را منحصرأ در مورد موادی به کاربرد که سرعت واکنشهای شیمیایی را افزایش می‌دهند.

چون در بیشتر موارد، بدون آنکه در صفات و خواص شیمیایی کاتالیزورهای شرکت کننده تغییری حاصل شود، در پایان عمل در محیط واکنش بر جای می‌مانند. مقدار بسیار کمی از آنها برای سرعت بخشیدن به واکنش کافی است.

معمولاً طرز عمل کاتالیزورها را به این ترتیب توضیح می‌دهند که آنها در مرحله یا مراحل واسطه‌ای با یکی از واکنش دهنده‌ها یا بیشتر، واکنش می‌دهند و گونه‌های واسطه‌ای فعالی را به وجود می‌آورند؛ این گونه‌های واسطه‌ای در مرحله یا مراحل بعدی به محصول واکنش و کاتالیزور به کار رفته تبدیل می‌شوند. در این میان ممکن است شکل ظاهری یا بعضی از صفات فیزیکی کاتالیزورها تغییر نماید. برای مثال بلورهای ریز بی‌اکسید منگنز که در تجزیه کلرات پتانسیم به عنوان کاتالیزور به کار می‌رود، در پایان به صورت پودر کاملاً نرم در می‌آید. از گفته‌های بالا می‌توان دریافت که کاتالیزور با شرکت در یک واکنش، مراحل بنیادی آن را تغییر می‌دهد و از آنجا مکانیسم یک واکنش معین در حضور کاتالیزور با مکانیسم آن در غیاب کاتالیزور با هم یکی نیست.

لازم به یادآوری است که کاتالیزورها نمی‌توانند موقعیت تعادل در واکنشهای شیمیایی را جابه‌جا نمایند. به عبارت دیگر، میزان پیشرفت یک واکنش مشخص، در یک شرایط معین، چه در حضور کاتالیزور و چه در غیاب آن با هم فرقی ندارد. در واقع کاتالیزور به همان نسبت که ثابت سرعت واکنش مستقیم را افزایش می‌دهد ثابت سرعت واکنش معکوس را هم بالا می‌برد، و چون داریم

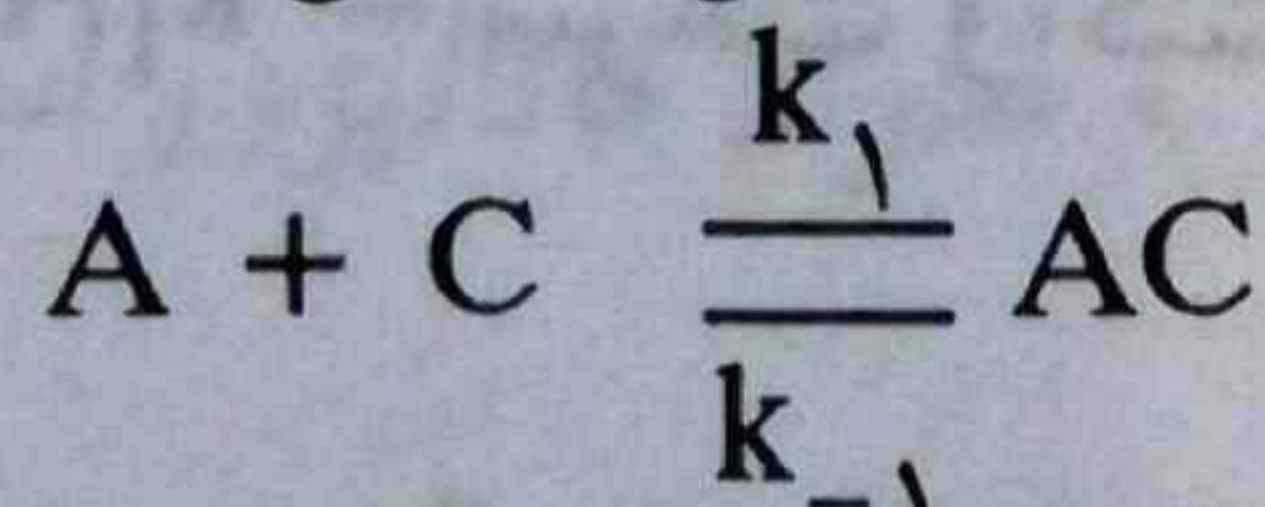
$$K_c = \frac{k_{\text{مستقیم}}}{k_{\text{معکوس}}} \quad (۱-۱۱)$$



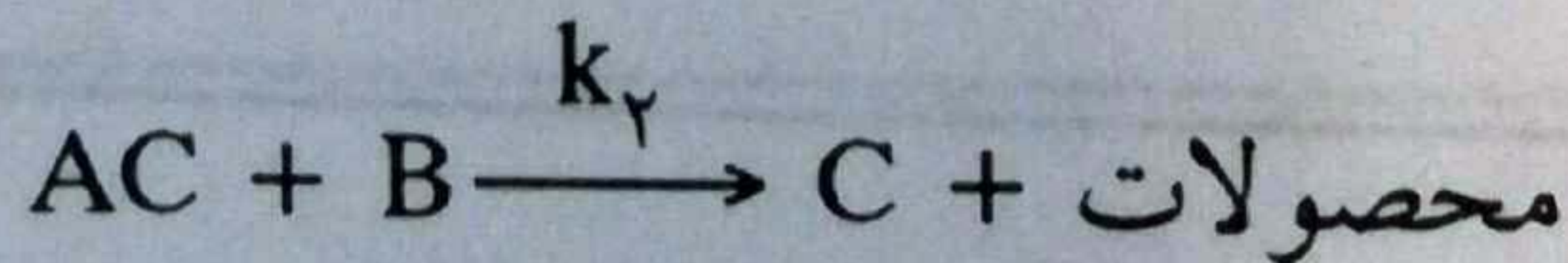
### ۱۱-۳ پیشنهاد یک مکانیسم برای واکنشهای کاتالیز شده در فاز همگن و تدوین عبارت سرعت برای آن

اکنون واکنش: محصولات  $A+B \rightarrow$  را که به وسیله کاتالیزور  $C$  کاتالیز می شود در نظر می گیریم. در مورد چگونگی شرکت کاتالیزور در واکنش، می توان پیشنهاد کرد که کاتالیزور  $C$  در گام نخست با یکی از واکنش دهنده ها مثلاً  $A$  واکنش می دهد و واسطه ناپایدار  $AC$  را به وجود می آورد. پیداست که انرژی فعالسازی این مرحله می بایستی از انرژی فعالسازی واکنش  $A+B$

در حالت بدون کاتالیزور کمتر باشد، تا واکنش در این حالت با سرعت بیشتری انجام شود



در گام بعدی واسطه  $AC$  با واکنش دهنده  $B$  واکنش می دهد، و طی آن کاتالیزور  $C$  آزاد می شود و محصولات واکنش نیز به وجود می آیند (گاه واسطه  $AC$  مستقیماً به محصولات و کاتالیزور تبدیل می شود).





با توجه به مکانیسم بالا، سرعت تشکیل محصول عبارت است از

$$\text{سرعت واکنش} = k_2[B][AC]$$

با استفاده از تقریب برقراری دوره پایداری، می توان نوشت

$$k_1[A][C] = k_{-1}[AC] + k_2[B][AC]$$

$$[AC] = \frac{k_1[A][C]}{k_{-1} + k_2[B]}$$

از آنجا، برای سرعت واکنش به دست خواهد آمد

$$\text{سرعت واکنش} = \frac{k_2 k_1 [A][B][C]}{k_{-1} + k_2[B]} \quad (3-11)$$

همانطور که از تساوی بالا پیداست، سرعت واکنش هم به غلظت واکنش دهنده های A و B و هم به غلظت کاتالیزور بستگی دارد. این بستگی از راه تجربه نیز مورد تصدیق واقع شده است. در حالت های ویژه، می توان عبارت سرعت به دست آمده را ساده تر کرد. برای مثال، اگر سرعت تجزیه AC به A و C خیلی بیشتر از سرعت واکنش آن با B باشد، یعنی برای آن داشته باشیم  $k_{-1} \gg k_2$ ، در آن صورت در شرایطی که غلظت [B] خیلی بالا نباشد، می توان از  $k_2[B]$  در مخرج کسر عبارت سرعت واکنش در معادله (3-11) صرف نظر کرد تا به دست آید

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

با رعایت تساوی  $k = k_2 k_1 / k_{-1}$  خواهیم داشت

$$\text{سرعت واکنش} = k[A][B][C] \quad (4-11)$$

در این شرایط، واکنش کاتالیز شده نسبت به هر یک از واکنش دهنده های A، B و کاتالیزور C از مرتبه اول است. جسم واسطه ای که تحت این شرایط تشکیل می شود واسطه آرنیوس<sup>۱</sup> نام دارد.



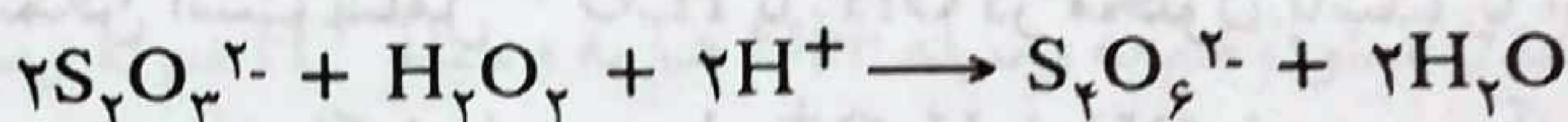
بر عکس، هرگاه واسطه AC بیشتر در واکنش با B برای تشکیل محصول شرکت کند، یعنی برای آن شرط  $k_2 \gg k_{-1}$  در کار باشد، در آن صورت می توان از  $k_{-1}$  در برابر  $k_2[B]$  در مخرج کسر معادله (۱۱-۳) صرف نظر کرد تا به دست آید

$$(۱۱-۵) \quad \text{سرعت واکنش} = k_1[A][C]$$

جسم واسطه ای که تشکیل آن با توصیف بالا جور باشد، واسطه وان ت هف<sup>۱</sup> نام دارد.

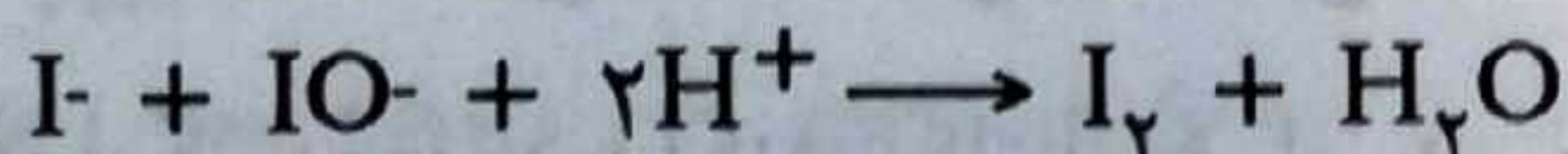
#### مثال ۱۱-۲

محلول آب اکسیژنه اسیدی، یون تیوسولفات در محلول را اکسید می کند. این واکنش به وسیله یون یدید و یون مولیبدات کاتالیز می شود. در هر مورد مکانیسم مناسب برای آن کدام است؟



پاسخ

در موقعی که یون  $I^-$  به عنوان کاتالیز، باشد، مکانیسم پیشنهادی به صورت زیر است



از شواهد تجربی بر می آید که واسطه  $IO^-$  به عنوان یک واسطه وان ت هف عمل می کند

هرگاه از یون مولیبدات به عنوان کاتالیزور استفاده شود، مراحل عمل و محصول واکنش متفاوت از قبل خواهد بود





( این مرحله منطقاً نمی تواند یک مرحله بنیادی باشد )



در اینجا،  $\text{MoO}_4^{2-}$  رفتار یک واسطه آرنیوس را داراست.



## چگونگی پیشبینی سرعت برخی واکنشهای ساده

از یک دید کلی، برای پیشبینی سرعت یک واکنش، بایستی به پیشبینی ثابت سرعت آن واکنش،  $k$ ، پرداخت. همان طور که در فصل ۸ دیدید ثابت  $k$  خود با دو ثابت دیگر، یکی فاکتور فرکانس  $A$ ، و دیگری انرژی فعالسازی  $E_a$ ، در ارتباط است

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

از این رو برای پیشبینی  $k$  بایستی مقادیر  $A$  و  $E_a$  را پیشبینی نمود. در حال حاضر دو نظریه ساده برای پیشبینی  $A$  موجود است، یکی نظریه برخوردی سرعت واکنشهای شیمیایی و دیگری نظریه تشکیل کمپلکس فعال یا نظریه حالت گذار. در مقابل، برای پیشبینی  $E_a$  فعلاً نظریه ساده و مناسبی در دست نیست و تنها در برخی موارد به کمک روابطی نیمه تجربی می توان حدود تقریبی آن را تخمین زد.

### ۹-۱ نظریه برخوردی سرعت واکنشهای شیمیایی

نظریه برخوردی سرعت، یکی از نتایج حاصل از نظریه جنبشی گازها است. در این نظریه ارتباط میان فاکتور فرکانس،  $A$ ، و فرکانس برخورد کشف می شود. در گام نخست، برای محاسبه  $A$ ، مولکولها را مانند گویهای سختی در نظر می گیرند. این فرض، برای برخی از واکنشها که فقط با شرکت اتمها و مولکولهای ساده همراه اند، ممکن است تا حدی درست باشد، اما در جاهایی که با مولکولهای پیچیده تر سر و کار داریم اختلاف میان محاسبات نظری و نتایج تجربی بیش از پیش آشکارتر می شود، که برای رفع آن می بایستی نظریه را با جزئیات بیشتری مورد مطالعه قرار داد.

یکی از فرضهای اساسی نظریه برخوردی آن است که مولکولهای واکنش دهنده در جریان برخوردهای دائمی خود با یکدیگر، انرژی لازم برای شرکت در واکنش را به دست آورده و از همین راه وارد واکنش می شوند. با استفاده از نظریه جنبشی گاز می توان تعداد برخوردهای مولکولها با هم در واحد حجم و واحد زمان را محاسبه کرد. اما در بیشتر اوقات، اغلب این برخوردها، در شرایط عادی فاقد انرژی لازم برای انجام واکنش هستند و مولکولهای برخورد کننده بدون انجام واکنش از هم دور می شوند، و تنها کسر ناچیزی از برخوردها که انرژی کافی برای انجام واکنش دارند وارد واکنش می شوند. البته بر اساس نظریه جنبشی گازها می توان کسری از برخوردهای با انرژی معین را هم حساب کرد. اکنون با قبول این فرض که کلیه برخوردهای دارای انرژی کافی بتوانند وارد واکنش شوند، برای سرعت واکنش در سطح مولکولی می توان نوشت



(کسری از برخوردها که دارای انرژی کافی است)  $\times$  تعداد کل برخوردها مولکولها با هم در واحد حجم و واحد زمان = سرعت واکنش)

(۱-۹)

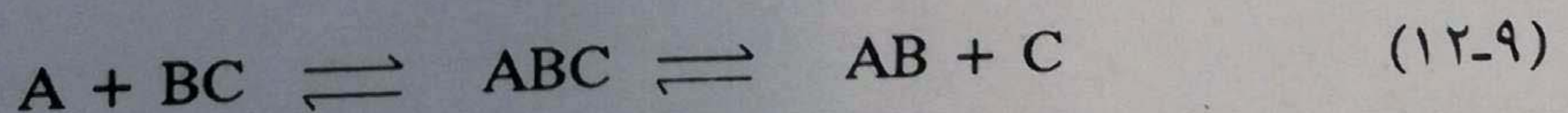
از توجه نمودن به تساوی بالا می توان راهی را برای پیشبینی سرعت برخی واکنشهای ساده در فازگازی به دست آورد.



## ۹-۶ نظریه تشکیل کمپلکس فعال

بنا به نظریه تشکیل کمپلکس فعال<sup>۲</sup> در هر واکنش شیمیایی، مولکولها یا اتمهای واکنش دهنده در جریان برخوردهای خود با یکدیگر، نخست کمپلکس بسیار ناپایداری به نام کمپلکس فعال را تشکیل می دهند، سپس این کمپلکس ممکن است هم به محصول واکنش، و هم به واکنش دهنده های اولیه تجزیه شود. علاوه بر آن، کمپلکس فعال از نظر انرژی، در قله انرژی فعالسازی تشکیل می شود و در واقع سرعت واکنش تابع سرعت عبور آن از قله مذکور است (شکل ۹-۱ را ملاحظه کنید). پلرز و ویگنر<sup>۳</sup> به عنوان اولین کسانی بودند که با تکیه بر سطوح ویژه انرژی پتانسیل به محاسبه سرعت واکنشهای شیمیایی پرداختند، (آنها سرعت واکنش میان اتمها و مولکولهای هیدروژن را محاسبه نمودند). اما طرح ریزی اساسی نظریه تشکیل کمپلکس فعال در سال ۱۹۳۰ به وسیله هنری ایرینگ<sup>۴</sup> صورت گرفت که در آن زمانها از آن به نام نظریه سرعت مطلق واکنش<sup>۵</sup> یاد می شد. البته این نام برای آن چندان مناسب نیست، زیرا در آن، باز هم نمی توان انرژی فعالسازی را پیشبینی نمود. از طرفی چون در این نظریه، بیشتر به ماهیت کمپلکس فعال و خواص آن توجه می شود، از این رو بهتر است برای آن همان نام نظریه تشکیل کمپلکس فعال یا نظریه حالت گذار<sup>۶</sup> را به کار برد.

برای طرح ریزی نظریه کمپلکس فعال، ممکن است، از روشهای مختلفی که همگی کم و بیش تقریبی هستند استفاده نمود. با این وجود، به دلیل آنکه این نظریه با بسیاری از نتایج تجربی سینتیکی سازگار است، در حال حاضر یکی از مهمترین نظریه ها در پیشبینی سرعت واکنشهای شیمیایی به حساب می آید. در اینجا از روش ایرینگ کمک می گیریم. برای این منظور فرض می کنیم که واکنش میان اتمهای A و مولکولهای BC صورت گیرد. هرگاه واکنش مورد بحث تعادلی باشد، کمپلکس فعال تشکیل شده، ABC، ممکن است هم با واکنش دهنده ها و هم با مواد حاصل در حال تعادل باشد



1. reaction cross section

2. activated complex theory

3. Pelzer and wigner

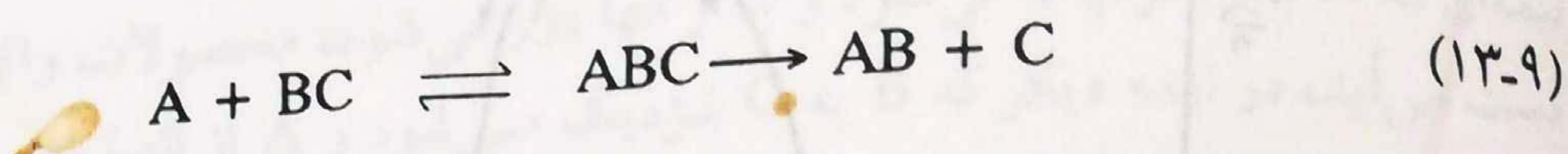
4. Henry Eyring

5. absolute reaction rate theory

6. transition state theory



در شرایطی که میان واکنش دهنده‌ها و مواد حاصل تعادل برقرار نباشد، باز فرض می‌شود که میان کمپلکس فعال تشکیل شده و مواد واکنش دهنده یک حالت تعادل ویژه برقرار است



شکل ۹-۱ تغییر انرژی آزاد سیستم واکنش را در جریان تبدیل واکنش دهنده‌های آن به مواد حاصل نشان می‌دهد. در قدم اول فرض می‌شود که مواد واکنش دهنده و مواد حاصل با هم در حال تعادل باشند. در این شرایط، در هر لحظه تعدادی کمپلکس فعال در ظرف آزمایش موجود است که برخی از آنها در حال گذشتن از قله انرژی آزاد در جهت تشکیل محصولات هستند و برخی دیگر در جهت مخالف آن به واکنش دهنده‌ها تجزیه می‌شوند. حال اگر می‌توانستیم این کمپلکس‌ها را زیر نظر بگیریم، آنگاه می‌دیدیم برخی از آنها از مواد واکنش دهنده و برخی هم از مواد حاصل تشکیل می‌شوند. در موقع تعادل، سرعت تشکیل مولکولهای کمپلکس از واکنش دهنده‌ها و از محصولات الزاماً بایستی با هم برابر باشد، زیرا در موقع تعادل سرعت‌های مستقیم و معکوس با هم مساوی است.

اکنون بنا به فرض، اگر ناگهان تمامی مواد حاصل از ظرف عمل خارج شود، تشکیل کمپلکس از مواد حاصل متوقف می‌شود، اما تشکیل آن از مواد اولیه با همان سرعت قبل ادامه می‌یابد. به بیان دیگر، تعادل میان کمپلکس و مواد واکنش دهنده، با خارج شدن محصول واکنش از ظرف عمل، به هم نمی‌خورد. معنای این گفته آن است که

کمپلکس فعال  $\rightleftharpoons$  مواد واکنش دهنده  
هر یک از تعادل‌های  
محصول واکنش  $\rightleftharpoons$  کمپلکس فعال  
مستقل از یکدیگر هستند.

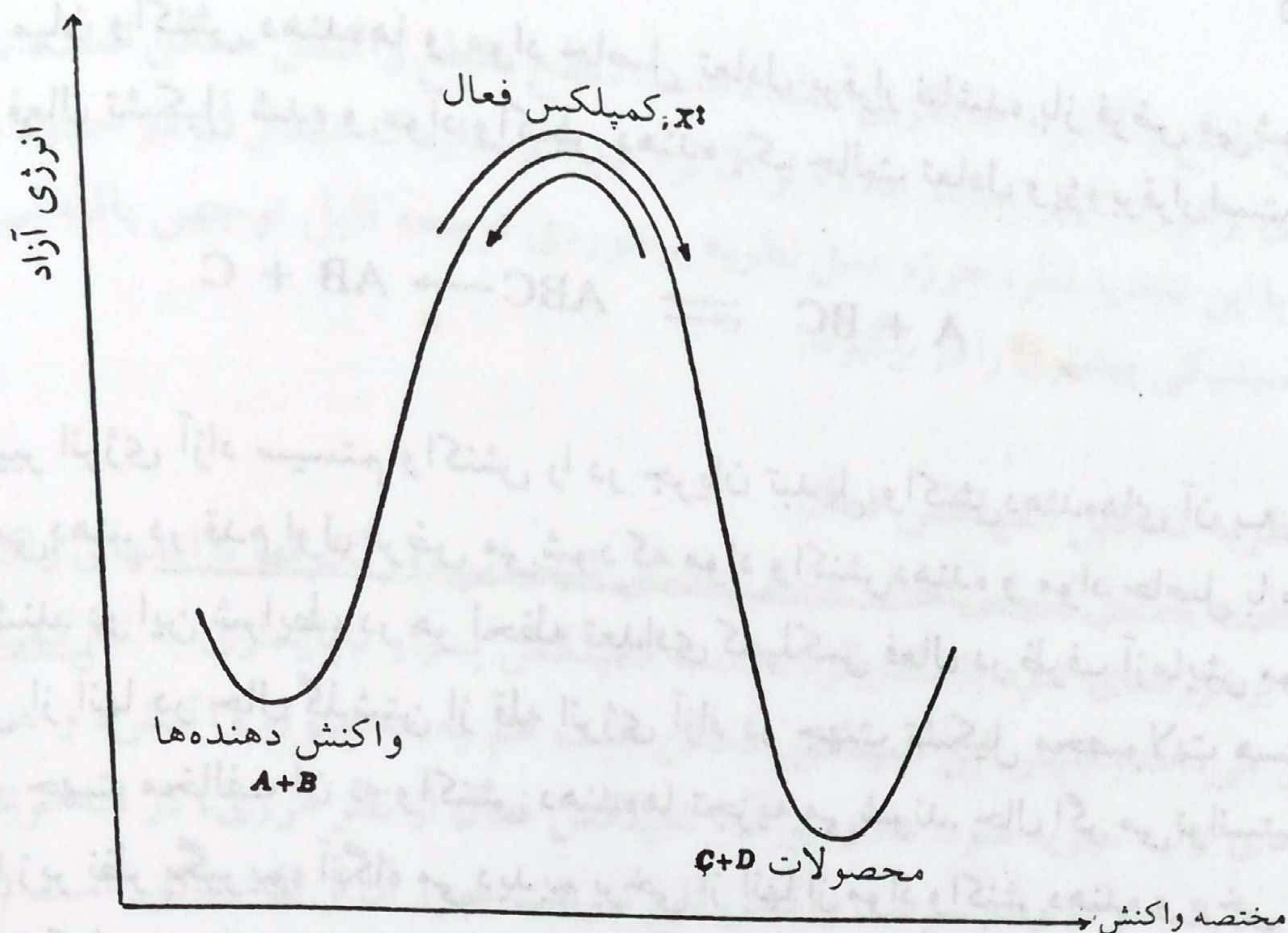
در اینجا لازم است تأکید کنیم وقتی می‌گوییم مواد واکنش دهنده با کمپلکس فعال در حال تعادل است، منظورمان آن تعداد کمپلکس‌هایی است که درست در لحظه‌ای پیش، از مواد واکنش دهنده حاصل شده‌اند.

در این نظریه باز فرض بر آن است که ساختار کمپلکس فعال تا حدودی، هم شبیه مواد اولیه و هم شبیه مواد حاصل است. علاوه بر آن، سرعت تجزیه مولکولهای کمپلکس به مواد حاصل و واکنش دهنده با هم مساوی است.

ثابت تعادل تشکیل کمپلکس فعال،  $ABC$ ، از واکنش دهنده‌های  $A$  و  $BC$  عبارت است

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





شکل ۹-۱ نمودار تغییر انرژی آزاد در جریان تشکیل کمپلکس فعال و تبدیل آن به مواد حاصل یا واکنش دهنده‌ها.

بایستی در نظر داشت که تعادل مربوط به تشکیل کمپلکس فعال از مواد واکنش دهنده، تعادلی ویژه و کاملاً متمایز از تعادل‌های معمولی است؛ زیرا با روش‌های معمولی نمی‌توان ثابت تعادل آن را به دست آورد. دلیل این کار یکی بسیار ناپایدار بودن کمپلکس فعال است که به محض تشکیل شدن یا به محصولات، یا به واکنش دهنده‌ها تجزیه می‌شود، دیگری اینکه علقت تعادلی آن بسیار اندک است و به همین دلیل تعیین آن از راه‌های تجزیه‌ای امکان‌پذیر نیست. با این وجود از راه‌های ترمودینامیک آماری می‌توان حدود مقدار ثابت تعادل تشکیل کمپلکس فعال،  $K^\ddagger$ ، از واکنش دهنده‌ها را تخمین زد.

هرگاه مولکول کمپلکس ABC را خطی فرض کنیم، چهار درجه آزادی ارتعاشی دارا خواهد بود. این چهار ارتعاش در طرح زیر نشان داده شده‌اند

