





$$\textcircled{IV} \text{ in } \textcircled{I} \Rightarrow \boxed{r_R = \frac{k_1 k_2 [E_0] [A]}{k_2 + k_3 + k_1 [A]}}$$

صورت دفعی مستقیم  $k_1$   $\Rightarrow r_R = \frac{k_2 [E_0] [A]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [A]} \Rightarrow r_R = \frac{k_2 [E_0] [A]}{[M] + [A]} \quad \textcircled{V}$

$M$  ثابت میانی - معین

بررسی خواص دانفری آرشی بر مبنای معادله سرعت بدست آمده:

۱-  $[E_0]$  در صورت انت  $\leftarrow$  رابطه مستقیم دارد ✓

۲-  $[A] \downarrow \Rightarrow \textcircled{V}$  در رابطه:  $r_R = \frac{k_2 [E_0] [A]}{[M]} = \frac{k_2 [E_0]}{[M]} [A]$

۳-  $[A] \uparrow \Rightarrow \textcircled{V}$  در رابطه:  $r_R = \frac{k_2 [E_0] [A]}{[A]} = k_2 [E_0]$

واکنش سرعت و انرژی به دما

$$k = A e^{-E/RT} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

$$k = A T^{1/2} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

$$k = A T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

۱- آروغ

محدوده تغییرات دما

۲- نظریه برخورد

۳- نظریه حالت گذرا

۳ نظریه

A: ضریب  
E: انرژی فعال سازی

نکات: واکنش های دارای انرژی فعال سازی برابر ، ضرایب سینتیکی برابر تغییرات دما دارند.

\* در دماهای پایین ضرایب واکنش نسبت به دما سینتیکی از ضرایب آن در دماهای بالا است.

\* برای بسیاری از واکنش ها ، سرعت های سینتیکی شده از تقریب برخوردها بزرگتر از مقادیر تجربی است.

\* از مقادیر سرعت واکنش می توان مستقیماً داد و ستد تقریب برخوردها مطابق است یا نظریه حالت گذرا:

- اگر در دماهای سرعت فقط علقه مواد اولیه موجود باشد ، تقریب برخوردها مطابق است.

- اگر در دماهای سرعت فقط علقه محصولات موجود باشد ، تقریب حالت گذرا مطابق است.

مثال ۲-۳

فراوانی باستویرا سیت شیر در دمای ۶۲°C به مدت ۳ دقیقه در دمای ۷۴°C به مدت ۱۵ s انجام می گیرد. انرژی فعال سازی این فراوانی چقدر است؟

حل

$$t_1 = 3 \text{ min} = 180 \text{ s}$$

$$T_1 = 62^\circ\text{C} + 273 = 335 \text{ K}$$

$$T_2 = 74^\circ\text{C} + 273 = 347 \text{ K}$$

$$t_2 = 15 \text{ s}$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

$$k_1 = A \exp\left(\frac{-E}{RT_1}\right) \quad (1)$$

$$k_2 = A \exp\left(\frac{-E}{RT_2}\right) \quad (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{A \exp\left(\frac{-E}{RT_1}\right)}{A \exp\left(\frac{-E}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{-E}{RT_1} - \frac{-E}{RT_2}\right)$$



$$\Rightarrow \frac{\kappa_I}{\kappa_r} = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_I}\right)\right]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{t_2}{t_1}$$

$$\Rightarrow \frac{t_r}{t_1} = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$\ln \left( \frac{t_r}{t_i} \right) = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_i} \right)$$

$$\Rightarrow E = RT \ln \alpha \quad \text{J/mol}$$

\* مثل سدیم: تغییر داده های حاصل از راکتور نامیوسه (batch)

واکنش ها / حجم ثابت / همه واکنش های فاز مایع (یا فاز محلول) / liquid (L) / aqueous (aq.)

واکنش های فاز گاز به شرط اینکه:

مجموع ضرایب استوکیومتری محصولات = مجموع ضرایب استوکیومتری مواد اولیه

حجم متغیر ← واکنش های فاز گاز به شرط اینکه:

مجموع ضرایب استوکیومتری محصولات  $\neq$  مجموع ضرایب استوکیومتری مواد اولیه

- میزان تبدیل (درصد تبدیل) Conversion

تعریف کلی (هم حجم ثابت، هم حجم متغیر)

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

در حجم ثابت:  $x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$

$$C_A = C_{A0} (1 - x_A)$$