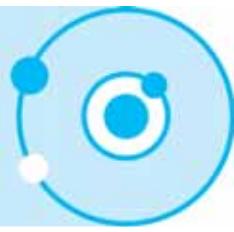


## فصل اول سینتیک شیمیایی

### بررسی سازوکار واکنش‌های شیمیایی

بخش دوم



در قسمت قبل، درباره‌ی سرعت واکنش صحبت کردیم و از راههای مختلف، سرعت واکنش‌های گوناگون را به دست آوردیم. اما پیش از این اشاره کردیم که یکی از کارهای علم سینتیک، بررسی مسیر انجام واکنش است. در این قسمت می‌خواهیم، درباره‌ی چگونگی انجام واکنش‌ها و شیوه‌ی تبدیل واکنش‌دهنده‌ها به فراورده‌ها بحث کنیم.

در حل مسائل سرعت، واکنش شیمیایی را به صورت تجربی بررسی می‌کنیم و بیشتر به جنبه‌های ماکروسکوپی آن‌ها می‌پردازیم. ولی برای یافتن پاسخ بسیاری از پرسش‌های مطرح شده در ذهن شما، باید واکنش‌ها را در سطح مولکولی (میکروسکوپیک) بررسی کرد. منظور از جنبه‌های ماکروسکوپی، کمیت‌های قابل اندازه‌گیری واکنش‌دهنده‌ها (ها) یا فراورده‌ها (ها)، مانند جرم، حجم، فشار، غلظت و رنگ است. برای مثال، در واکنش فرضی  $A \rightarrow B(g)$  با کاهش تدریجی تعداد مول‌های A از ۲ مول به  $5/0$  مول می‌توانیم سرعت متوسط مصرف A را در یک بازه‌ی زمانی مشخص تعیین کنیم. در اینجا، تعداد مول‌های A قابل اندازه‌گیری است. حال اگر بخواهیم، همین واکنش را در سطح مولکولی و از دید میکروسکوپیک بررسی کنیم، باید به دنیای ذره‌های ریز، یعنی اتم‌ها، مولکول‌ها و یون‌ها برویم و شیوه‌ی تبدیل مولکول‌های A را به مولکول‌های B مطالعه کنیم. به این کار، بررسی سازوکار واکنش، می‌گویند.

بررسی جزء به جزء مراحل انجام یک واکنش یا بررسی فرایند انجام شده در مقیاس میکروسکوپی، سازوکار واکنش نامیده می‌شود.

شاید فکر کنید که بررسی مسیر واکنش از دید ذره‌ای و میکروسکوپی کار ساده‌ای است، ولی احتمالاً حواستان به این نکته نیست که ابعاد دنیای ذره‌های ریز یعنی اتم‌ها، مولکول‌ها و یون‌ها، با ابعاد دنیای ما خیلی تفاوت دارد. به دو مثال زیر توجه کنید:

۱- جرم هر انسان میانسال به طور معمول بین  $60\text{ تا }90$  کیلوگرم است، اما جرم یک مول مولکول آب یعنی  $18\text{ مولکول}$ ، فقط ۱۸ گرم می‌باشد.

۲- قد یک انسان میانسال بین  $100\text{ تا }190$  سانتی‌متر است، اما قطر یک مولکول هیدروژن فقط  $74\text{ pm}$  یعنی  $74 \times 10^{-12}$  متر می‌باشد.

هدف از این دو مثال ساده این بود که متوجه شوید، ما در بررسی سازوکار یک واکنش با یک مشکل بزرگ به نام کوچک بودن بیش از اندازه‌ی ذره‌های ریز مواجه هستیم، پس مجبوریم درباره‌ی شیوه‌ی انجام و مراحل انجام واکنش حدس و گمان بزنیم و به نظریه‌پردازی پردازیم. حتی ممکن است برای یک واکنش مسیرهای مختلفی را حدس بزنیم که البته تنها یکی از آن‌ها به واقعیت نزدیک است و با آزمایش و استفاده از ابزارهای تجربی، می‌توانیم مسیر درست را مشخص کنیم.

برای بررسی سازوکار واکنش‌های شیمیایی، دو نظریه‌ی مهم و اساسی مطرح شده است که واکنش‌های شیمیایی را در سطح مولکولی بررسی می‌کنند. این دو نظریه عبارتند از: ۱- نظریه‌ی برخورد ۲- نظریه‌ی حالت گذار

**نکته** اساس هر دو نظریه، برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده است، ولی میان آن‌ها تفاوت‌هایی بنیادی وجود دارد.

توضیح: منظور این است که در هر دو نظریه‌ی برخورد و حالت گذار، بیان می‌شود که قدم اول برای انجام یک واکنش، برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده است تا امکان انجام واکنش بین آن‌ها و اعمال تغییر در پیوندهای آن‌ها فراهم شود. حال به بررسی نظریه‌ی اول، یعنی نظریه‌ی برخورد می‌پردازیم.

#### نظریه‌ی برخورد

در این نظریه، باید بین ذره‌های واکنش‌دهنده که به صورت گویی‌های سخت در نظر گرفته می‌شوند، برخورد صورت گیرد. طبق این نظریه، سرعت واکنش، به تعداد برخوردهای بین ذره‌های واکنش‌دهنده (در واحد حجم و در واحد زمان) بستگی دارد. با توجه به تعریف

$$\bar{R}_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} (\text{mol.L}^{-1}.s^{-1}) \quad \text{یا} \quad \bar{R}_A = \frac{A_{\text{اکن}} - A_{\text{اکن}}}{\Delta t} \quad \text{لایه} \quad \text{یا} \quad \bar{R}_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} (\text{mol.L}^{-1})$$

باید تعداد مول‌های A را که در یک مدت زمان معین و در حجم مشخص ظرف واکنش مصرف می‌شود را حساب کنیم، به عبارت دیگر، باید تعداد مولکول‌های A که وارد واکنش شده و به فراورده تبدیل شده‌اند، معین شوند. از طرف دیگر، بیان شده که در نظریه‌ی برخورد، مسیر انجام واکنش، برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده است، یعنی باید بین ذره‌های A، برخورد صورت گیرد تا بتواند به فراورده تبدیل شوند، پس می‌توانیم نتیجه بگیریم که در این نظریه، سرعت واکنش تابع تعداد برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده که منجر به واکنش می‌شوند (mol)، در واحد زمان (s) و در واحد حجم ظرف واکنش (L) است.

### کدام مطلب نادرست است؟ -۱

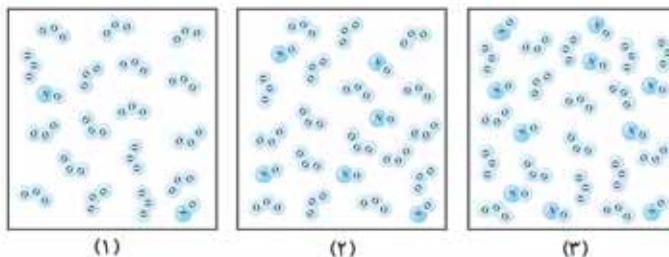
- (۱) در سازوکار واکنش، یک واکنش را در مقیاس میکروسکوپی بررسی می‌کنیم.
  - (۲) اساس هر دو نظریه‌ی برخورد و حالت گذار، برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده است.
  - (۳) در نظریه‌ی برخورد، سرعت واکنش به تعداد برخوردهای بین ذره‌های واکنش‌دهنده در واحد حجم بستگی دارد.
  - (۴) بین دو نظریه‌ی برخورد و حالت گذار تفاوت‌های بنیادی وجود دارد.
- در نظریه‌ی برخورد، سرعت واکنش به تعداد برخوردهای بین ذره‌های واکنش‌دهنده (در واحد حجم و در واحد زمان) بستگی دارد.  
بنابراین گزینه‌ی (۳) درست است.

### اثر افزایش تعداد برخوردها

فرض کنید در یک روز تابستانی با افراد خانواده به شهر بازی رفته‌اید و سوار ماشین بر قی شده‌اید. هر چقدر تعداد ماشین بر قی‌های که در محوطه‌ی حرکت ماشین‌ها وجود دارند، زیادتر باشد، احتمال تصادف ماشین شما با ماشین‌های دیگر بیشتر می‌شود. از این مثال می‌خواهیم برای بیان بهتر یک مطلب در نظریه‌ی برخورد، استفاده کنیم. واکنش نیتروژن مونواکسید ( $\text{NO}$ ) با اوزون ( $\text{O}_3$ ) را در نظر بگیرید:

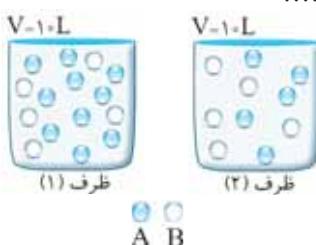
$$\text{NO(g)} + \text{O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$$

در شکل‌های (۱) تا (۳) واکنش میان این دو گاز در سه حالت مختلف نشان داده شده است.



اگر با دقت به شکل‌ها نگاه کنید، متوجه می‌شویم که از ظرف (۱) تا ظرف (۳) تعداد مولکول‌های  $\text{O}_3$  ثابت ولی تعداد مولکول‌های  $\text{NO}$  در حال افزایش است. احتمال برخورد بین مولکول‌های  $\text{NO}$  با مولکول‌های  $\text{O}_3$  در ظرف (۲) بیشتر از ظرف (۱) است. به همین ترتیب، چون تعداد مولکول‌های  $\text{NO}$  در ظرف (۳) از تعداد این مولکول‌ها در ظرف (۲) بیشتر است، بنابراین احتمال برخورد مولکول‌ها در ظرف (۳) از ظرف (۲) بیشتر می‌باشد. از این جمله می‌توانیم نتیجه بگیریم که افزایش غلظت، موجب افزایش تعداد برخوردها و در نتیجه، افزایش سرعت واکنش می‌شود.

### با توجه به شکل‌های رو به رو، می‌توان بیان کرد که سرعت واکنش در ..... است زیرا ..... -۲



- (۱) دو ظرف یکسان - حجم ظرف‌ها برابر است.

- (۲) ظرف (۲) بیشتر - غلظت ذره‌ها در ظرف (۲) بیشتر است.

- (۳) ظرف (۱) بیشتر - در ظرف (۱) ذره‌ها با نیروی بیشتری به یکدیگر برخورد می‌کنند.

- (۴) ظرف (۱) بیشتر - تعداد برخوردها در ظرف (۱) بیشتر است.

با توجه به شکل، در ظرف (۱) تعداد ذره‌های A و B بیشتر است، پس در این ظرف احتمال برخورد بین ذره‌های A و B بیشتر بوده و به همین دلیل، تعداد کل برخوردها افزایش یافته و در نتیجه سرعت واکنش افزایش می‌یابد. بنابراین گزینه‌ی (۴) درست است.

ذره‌های موجود در ظرف واکنش، با یکدیگر برخوردهای زیادی دارند، اما اگر قرار باشد، همه‌ی این برخوردها به انجام واکنش و تولید فراورده منجر شوند، سرعت واکنش‌ها خیلی زیاد می‌شود. برای مثال در واکنش  $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightarrow 2\text{HI(g)}$ ، در یک مخلوط  $\text{H}_2$  و  $\text{I}_2$  در دما و فشار عادی، هر مولکول  $\text{H}_2$  حدود  $10^{10}$  برخورد در یک ثانیه با مولکول‌های  $\text{I}_2$  انجام می‌دهد. اگر همه‌ی این برخوردها به انجام واکنش منجر می‌شد، باید واکنش در یک لحظه به طور کامل انجام می‌شد. اما بررسی‌های انجام شده، نشان می‌دهد که در شرایط عادی، از هر  $10^{13}$  برخورد بین مولکول‌های  $\text{I}_2$  و  $\text{H}_2$ ، فقط یکی از آن‌ها منجر به تولید  $\text{HI}$  می‌شود. به نظر شما چرا همه‌ی برخوردهای بین ذره‌های واکنش‌دهنده، نمی‌توانند منجر به انجام واکنش شود؟ نظریه‌ی برخورد، یک جواب ساده برای این پرسش دارد.

طبق نظریه‌ی برخورد، از میان کل برخوردها بین ذره‌های واکنش‌دهنده، فقط تعداد بسیار کمی از آن‌ها، منجر به انجام واکنش و تولید فراورده می‌شوند که به آن‌ها برخورد مؤثر می‌گویند.

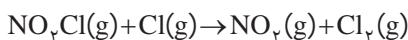
یک برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده می‌انجامد که دارای دو ویژگی زیر باشد:

نکته ۱- جهت‌گیری مناسب ۲- انرژی کافی

حال، به بررسی این دو عامل می‌پردازیم.

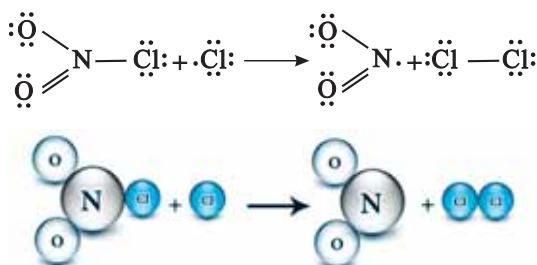
### جهت‌گیری مناسب ذره‌های برخورد کننده

برای این‌که برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده به واکنش و تولید فراورده بیانجامد، باید این ذره‌ها، در جهت مناسبی به یکدیگر نزدیک شده، برخورد کنند.

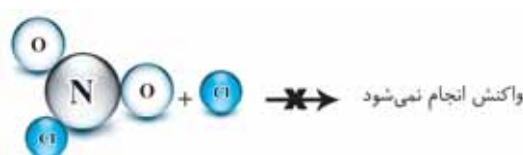
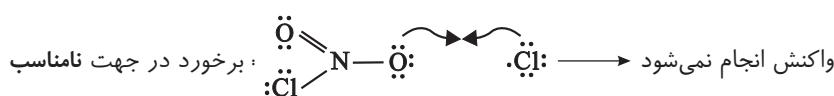
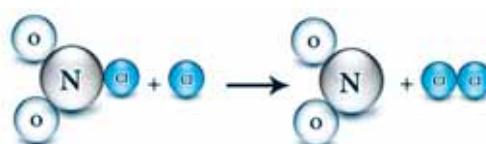
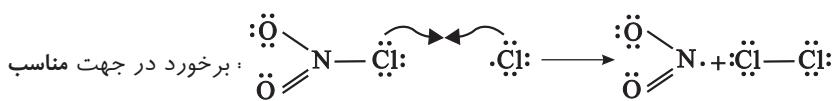


برای مثال به واکنش روبه‌رو توجه کنید:

ساختر لیوپس واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌های واکنش به صورت زیر است:



طبق نظریه‌ی برخورد، برای انجام واکنش، باید بین رادیکال کلر (Cl·) و مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$ ، برخورد انجام شود. اگر به فراورده‌های واکنش، توجه کنید، متوجه می‌شوید که  $\text{Cl}_2$  یکی از فراورده‌های واکنش است. یعنی باید پیوند کووالانسی بین رادیکال کلر و اتم کلر مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$  تشکیل شود. برای رسیدن به این هدف، جهت مناسب برخورد، جهتی است که در آن رادیکال کلر به اتم کلر مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$  برخورد کند و به همین دلیل، برخورد رادیکال کلر با اتم‌های اکسیژن مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$  برخورد در راستای مناسب نیست و نمی‌تواند منجر به انجام واکنش دلخواه ما شود.

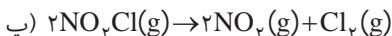
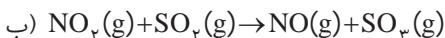
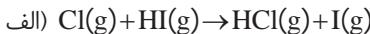


پس به عنوان یک نکته به یاد داشته باشید که:

در واکنش‌های ساده‌ی فاز گازی، پس از این‌که شکل مولکول‌های واکنش‌دهنده و فراورده را ملاحظه کردید، برای انجام واکنش، مولکول‌های واکنش‌دهنده را در راستای اتم‌هایی به یکدیگر برخورد دهید که قرار است بین آن‌ها یک پیوند جدید تشکیل شود.

## مثال ۱

در هر یک از واکنش‌های زیر، جهت‌گیری مناسب را برای واکنش، با رسم شکل نشان دهید.

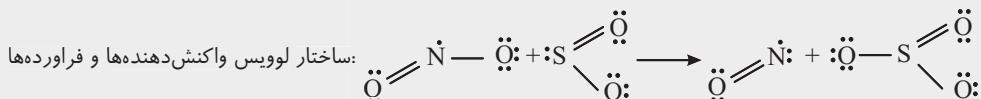


پاسخ: (الف) فراورده‌ی واکنش،  $\text{HCl}$  است، پس باید پیوند بین اتم کلر با اتم هیدروژن مولکول  $\text{HI}$  تشکیل شود. بنابراین جهت مناسب برخورد،

جهتی است که در آن اتم کلر با اتم هیدروژن مولکول  $\text{HI}$  برخورد کند. این برخورد در شکل زیر نشان داده شده است:



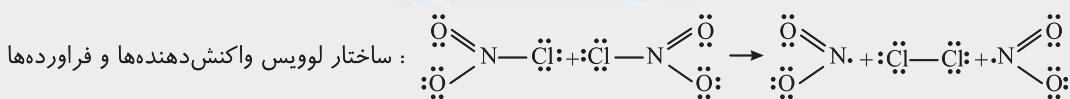
ب) از واکنش دو مولکول  $\text{NO}_2$  و  $\text{SO}_2$ ، مولکول‌های  $\text{NO}$  و  $\text{SO}_3$  تولید شده‌اند، پس باید یک اتم  $\text{O}$  از  $\text{NO}_2$  کم شده و به  $\text{SO}_2$  اضافه شود، یعنی باید پیوند بین یکی از اتم‌های اکسیژن  $\text{NO}_2$  با اتم گوگرد مولکول  $\text{SO}_2$  تشکیل شود. بنابراین جهت مناسب برخورد، جهتی است که در آن، یکی از اتم‌های اکسیژن مولکول  $\text{NO}_2$  با اتم گوگرد مولکول  $\text{SO}_2$  برخورد کند. این برخورد در شکل زیر نشان داده شده است:



پ) برای انجام واکنش، باید دو مولکول یکسان  $\text{NO}_2\text{Cl}$  در جهت مناسب با هم برخورد کنند.  $\text{Cl}$  یکی از فراورده‌های واکنش است، پس باید

پیوند بین اتم  $\text{Cl}$  یک مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$ ، با اتم  $\text{Cl}$  مولکول دیگر تشکیل شود، بنابراین جهت مناسب برخورد، جهتی است که در آن، اتم  $\text{Cl}$

یک مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$  به اتم  $\text{Cl}$  مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$  دیگر برخورد کند. این برخورد در شکل زیر نشان داده شده است:



## انرژی کافی ذره‌ها هنگام برخورد

از میان همه‌ی برخوردها، فقط تعداد محدودی منجر به انجام واکنش می‌شوند. این تعداد، افزون بر داشتن جهت‌گیری مناسب، باید دارای انرژی کافی نیز باشد.

برای درک بهتر جمله‌ی بالا، به مثال زیر توجه کنید:

بانک‌ها برای حساب‌های قرض‌الحسنه‌ی خود، جوازی قرار می‌دهند تا انگیزه‌ی مشتریان خود را برای افتتاح حساب و یا افزایش موجودی، بیش‌تر کنند. اما قبل از هر قرعه‌کشی، در تبلیغات بانک اعلام می‌شود که حداقل موجودی برای شرکت در قرعه‌کشی، برای مثال  $A$  تومان است. یعنی افرادی می‌توانند در قرعه‌کشی شرکت کنند و احتمال برندۀ شدن آنها وجود دارد که موجودی آنها به اندازه‌ی  $A$  و یا بیش‌تر از آن باشد. در واکنش‌های شیمیایی هم،

این پدیده‌ای گونه‌ای دیگر وجود دارد. بار دیگر، واکنش  $\text{NO}_2\text{Cl(g)} + \text{Cl(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$

را در نظر بگیرید. فرض کنید، تعدادی از برخوردهای بین مولکول‌های  $\text{NO}_2\text{Cl}$  و اتم‌های  $\text{Cl}$  در

جهت صحیح انجام شده‌اند، اما فقط تعداد اندکی از این برخوردها که جهت‌گیری مناسبی هم دارند،

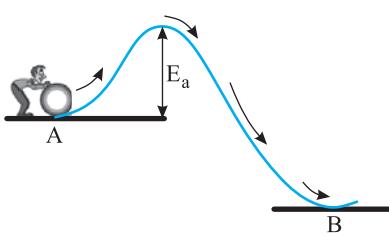
منجر به انجام واکنش می‌شوند. این برخوردها، حداقل انرژی لازم برای انجام واکنش را دارند. به

عبارت دیگر، در واکنش‌های شیمیایی برای تبدیل واکنش‌دهنده‌ها به فراورده‌ها (حرکت از نقطه‌ی

$A$  به نقطه‌ی  $B$  در شکل روبرو)، مقداری انرژی لازم است. این مقدار انرژی را انرژی فعالسازی

$(E_a)$  می‌نامند و به صورت زیر تعریف می‌شود:

انرژی فعالسازی ( $E_a$ )، حداقل انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی است.



حال، به نظر شما، انرژی فعالسازی صرف چه عملی می‌شود؟ در پاسخ به این پرسش باید گفت که در واکنش  $\text{NO}_2\text{Cl}(g) + \text{Cl}(g) \rightarrow \text{NO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$  واکنش دهندها، مولکول‌های  $\text{NO}_2\text{Cl}$  و اتم‌های  $\text{Cl}$  هستند. در اطراف اتم‌های  $\text{Cl}$  و مولکول‌های  $\text{NO}_2\text{Cl}$ ، مقداری تراکم بار منفی ناشی از حضور الکترون در لایه‌ی ظرفیت اتم‌های آنها وجود دارد که این تراکم بار منفی به صورت جفت الکترون‌های پیوندی، جفت الکترون‌های ناپیوندی و همچنین الکترون‌های تک (روی اتم‌های  $\text{Cl}$ ) است. هنگامی که یک اتم  $\text{Cl}$  برای انجام واکنش به یک مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$  نزدیک می‌شود، این نیروهای دافعه می‌توانند اعمال شوند و در نتیجه مانع از نزدیک شدن آسان ذره‌ها به یکدیگر می‌شوند. اگر مجموع انرژی جنبشی مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$  و اتم کلری که در جهت مناسب در حال برخورد به یکدیگر هستند، برابر یا بیشتر از این انرژی دافعه باشد، مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$  و اتم کلر می‌توانند به هم نزدیک شوند و با یکدیگر برخورد کنند. پس از برخورد، مقداری از انرژی جنبشی ذره‌ها، صرف سست شدن پیوند بین اتم‌های واکنش دهنده می‌شود تا آنها را برای تبدیل شدن به فراورده‌ها آماده کند.

پس می‌توانیم نتیجه بگیریم که انرژی فعالسازی صرف دو پدیده می‌شود:

۱ غلبه بر نیروهای دافعه‌ی بین مولکول‌ها و نزدیک شدن آنها به یکدیگر برای انجام برخورد.

۲ سست کردن برخی پیوند‌های واکنش دهنده‌ها، این پیوند‌ها همان‌های هستند که با شکستن آنها، مولکول‌های واکنش دهنده می‌توانند به مولکول‌های فراورده تبدیل شوند.

برای مثال، در واکنش  $\text{NO}_2\text{Cl}(g) + \text{Cl}(g) \rightarrow \text{NO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$  انرژی فعالسازی صرف ضعیف کردن پیوند کوالانسی بین اتم  $\text{N}$  و اتم  $\text{Cl}$  در مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}$  می‌شود.

مقدار انرژی فعالسازی ( $E_a$ ) برای هر واکنش مقدار مشخصی است و تابع این می‌باشد که واکنش مورد نظر، جزء کدام دسته از نکته واکنش‌هاست و انرژی پیوند واکنش دهنده‌های آن چه مقدار می‌باشد. برای اغلب واکنش‌های شیمیایی، انرژی فعالسازی در محدوده‌ی ۰ تا ۳۳۰ کیلوژول بر مول مشاهده شده است.

به دو مثال زیر توجه کنید:

معادله‌ی واکنش	$E_a (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$2\text{N}_2\text{O}_5(g) \rightarrow 4\text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g)$	۱۰۳/۴
$\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NOCl}(g) + \text{Cl}(g)$	۸۵

### تست

#### -۳ با توجه به نظریه‌ی برخورد، کدام مطلب درست است؟

- ۱ از میان همه‌ی برخوردها بین ذره‌های واکنش دهنده، بیشتر آنها منجر به انجام واکنش می‌شود.
- ۲ از میان همه‌ی برخوردها بین ذره‌های واکنش دهنده، برخوردهایی که انرژی کافی دارند، منجر به انجام واکنش می‌شوند.
- ۳ در واکنش  $\text{NO}_2\text{Cl}(g) + \text{Cl}(g) \rightarrow \text{NO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$ ، همه‌ی برخوردهای بین  $\text{Cl}(g)$  و اتم کلر در مولکول  $\text{NO}_2\text{Cl}(g)$ ، منجر به انجام واکنش می‌شود.
- ۴ از میان همه‌ی برخوردها برخوردهایی که جهت‌گیری مناسب دارند و انرژی آنها برابر یا بیشتر از  $E_a$  باشد، منجر به انجام واکنش می‌شوند.

از میان همه‌ی برخوردها فقط تعداد محدودی منجر به انجام واکنش می‌شوند. این تعداد، افزون بر داشتن جهت‌گیری مناسب، باید انرژی کافی هم داشته باشدند برخورد بین  $\text{Cl}_2(g)$  و اتم کلر در  $\text{NO}_2\text{Cl}(g)$ ، اگر انرژی کافی داشته باشد، به انجام واکنش و تولید  $\text{Cl}_2(g)$  منجر می‌شود. بنابراین گزینه‌ی (۴) درست است.

### نارسایی‌های نظریه‌ی برخورد

نظریه‌ی برخورد، مدلی ساده برای توجیه واکنش‌های شیمیایی است. این نظریه نارسایی‌هایی دارد که در ادامه به آنها اشاره می‌کیم.

- ۱ نظریه‌ی برخورد برای واکنش‌های ساده در فاز گازی به کار می‌رود. از این نظریه نمی‌توان برای توجیه واکنش‌هایی استفاده کرد که در حالت محلول انجام می‌شوند زیرا در حالت محلول، فاصله‌ی بین ذره‌های واکنش دهنده کم است و نمی‌توان فاز گازی ذره‌ها را جدا از یکدیگر و مستقل در نظر گرفت.

در نظریه‌ی برخورد، ذره‌های واکنش دهنده به صورت گوی‌هایی سخت در نظر گرفته می‌شوند که برخوردی کشسان دارند. در صورتی که می‌دانیم، ذره‌های واکنش دهنده، ضمن مبالغه‌ی انرژی بر یکدیگر نیز اثر می‌گذارند.

در نظریه‌ی برخورد، فقط حرکت‌های انتقالی ذره‌های واکنش دهنده در نظر گرفته می‌شود. در صورتی که حرکت‌های چرخشی و ارتعاشی ذره‌های واکنش دهنده نیز در شیوه‌ی انجام واکنش نقش دارند.

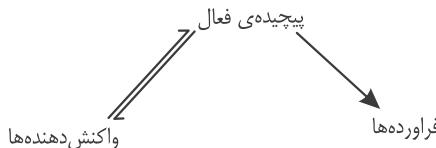
با استفاده از نظریه‌ی برخورد، فقط می‌توان گفت که انرژی فعالسازی وجود دارد، ولی نمی‌توان مقدار آن را محاسبه کرد.

**تذکر :** نظریه‌ی برخورد، یک مدل بسیار ساده برای توجیه مسیر انجام واکنش‌هاست و فقط برای واکنش‌های گازی قابل استفاده است. به همین دلیل، نظریه‌ی کامل‌تری به نام نظریه‌ی حالت گذار در سال ۱۹۳۵ ارائه شد که در قسمت بعدی به بررسی آن می‌پردازیم.

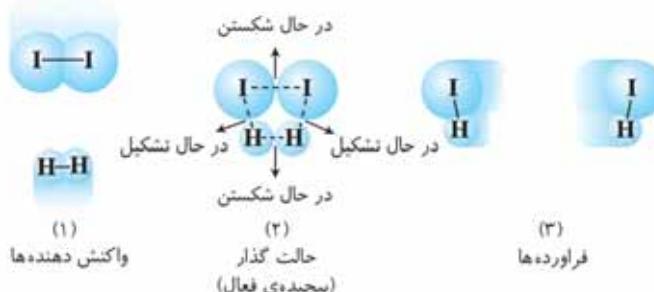
## نظریه‌ی حالت گذار

در نظریه‌ی حالت گذار، برخی از نارسایی‌های نظریه‌ی برخورد بر طرف شده است. از جمله این که این مدل، افزون بر واکنش در فاز گازی، برای فاز محلول نیز قابل استفاده است.

در نظریه‌ی برخورد، بیان کردیم که برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده، اگر در جهت مناسب و با انرژی کافی باشد، می‌تواند منجر به انجام واکنش شود. در نظریه‌ی حالت گذار، دید ما کمی فرق می‌کند. در این نظریه، مسیر واکنش این گونه است که پس از برخورد در جهت مناسب و با انرژی کافی، ذره‌های واکنش‌دهنده، ابتدا برای مدت زمانی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و ماده‌ای به نام حالت گذار یا پیچیده‌ی فعال را به وجود می‌آورند، که این پیچیده‌ی فعال می‌تواند به فراورده‌ها تبدیل شود.



برای مثال، واکنش  $I_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2HI(g)$  را در نظر بگیرید. پس از برخورد مولکول‌های  $H_2$  و  $I_2$  در جهت مناسب و با انرژی کافی، این مولکول‌ها مدت زمانی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، پیوندهای موجود در واکنش‌دهنده‌ها یعنی  $H_2$  و  $I_2$  به تدریج، دچار تغییر شده و سست می‌شوند. از طرف دیگر، امکان تشکیل تدریجی پیوند بین اتم‌های  $H$  و  $I$  برای تولید فراورده‌های واکنش یعنی  $HI$  فراهم می‌شود. به شکل زیر به دقت توجه کنید:



حالت ۱: مولکول‌های  $H_2$  و  $I_2$  در حال برخورد با یکدیگر در جهت مناسب و با انرژی کافی هستند.

حالت ۲: پیوند  $H-H$  در مولکول  $I_2$  و همچنین پیوند  $I-I$  در مولکول  $H_2$  به تدریج در حال شکستن و همزمان با آن، پیوند  $I-H$  در مولکول  $HI$  در حال تشکیل است. به این حالت پیچیده‌ی فعال یا حالت گذار می‌گویند.

حالت ۳: فراورده‌ی واکنش، یعنی  $HI$  از پیچیده‌ی فعال تولید می‌شود.

حالت گذار یا پیچیده‌ی فعال، ماده‌ای حد واسطه بین واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها است که در آن هم‌زمان پیوندهای اولیه در حال شکستن و پیوندهای جدید در حال تشکیل هستند.

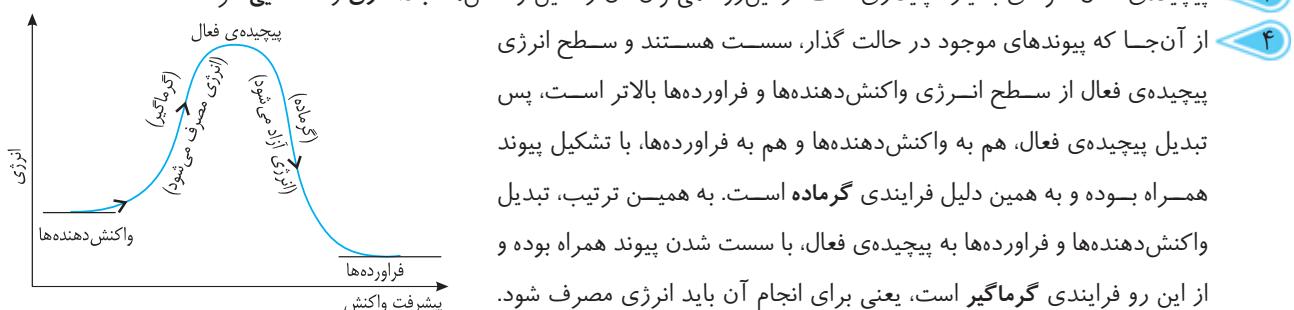
در شیمی ۲، خوانده‌اید که تشکیل پیوند با آزاد شدن انرژی و رسیدن به سطح انرژی پایین‌تر همراه است. همچنین، شکستن پیوند با مصرف انرژی و رسیدن به سطح انرژی بالاتر همراه است. حالا دوباره به شکل نگاه کنید.

مولکول‌های واکنش‌دهنده، پیوندهای فراورده، پیوندهای  $I-I$  و  $H-H$  کامل  $I-H$  را دارند، اما در پیچیده‌ی فعال این واکنش، پیوند کاملی وجود ندارد و همه‌ی پیوندها سست هستند. از این مطلب می‌توانیم نتیجه‌های زیر را بگیریم:

۱ سطح انرژی پیچیده‌ی فعال از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها بالاتر است. یعنی در همه‌ی واکنش‌ها (چه گرم‌آگیر و چه گرم‌ماده)، آنتالپی ( $H$ ) و انرژی درونی ( $E$ ) پیچیده‌ی فعال از آنتالپی ( $H$ ) و انرژی درونی ( $E$ ) واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها بیشتر است.

با توجه به این که سطح انرژی یک ذره با پایداری آن، رابطه‌ی وارونه دارد، بنابراین پیچیده‌ی فعال از واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها ناپایدارتر است.

۲ پیچیده‌ی فعال، گونه‌ی بسیار ناپایداری است. از این‌رو، نمی‌توان آن را حین واکنش‌ها، جداسازی و شناسایی کرد.



## تست

-۴ کدام مطلب درباره پیچیدهی فعال نادرست است؟

(۱) سطح انرژی آن از سطح انرژی واکنش دهنده‌ها بالاتر است.

(۲) تبدیل آن به واکنش دهنده‌ها گرماده است.

(۳) تشکیل آن از فراورده‌ها گرماده است.

(۴) ذره‌ای نایابدار است و نمی‌توان آن را حین واکنش جداسازی و شناسایی کرد.

سطح انرژی پیچیدهی فعال از سطح انرژی واکنش دهنده‌ها و همچنین از سطح انرژی فراورده‌ها بالاتر است، بنابراین تشکیل پیچیدهی فعال هم از واکنش دهنده‌ها و هم از فراورده‌ها گرماده است. بنابراین گزینه (۳) درست است.

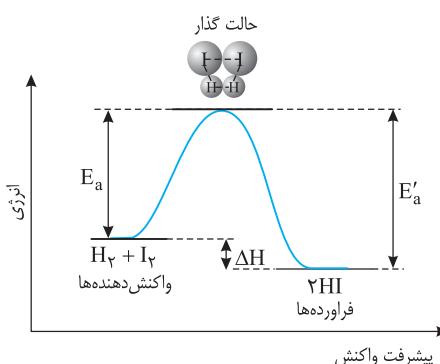
 انرژی فعالسازی ( $E_a$ ) در نظریه‌ی حالت گذار

در نظریه‌ی حالت گذار، مهم‌ترین نکته برای انجام واکنش، تشکیل پیچیدهی فعال از واکنش دهنده‌هاست. به عبارت دیگر، قله‌ی منحنی واکنش مربوط به پیچیدهی فعال است. ذره‌های واکنش دهنده پس از برخورد در جهت مناسب، اگر دارای انرژی کافی باشند، می‌توانند خود را به حالت گذار برسانند و سپس به فراورده‌ها تبدیل شوند. بنابراین در این نظریه، انرژی فعالسازی به صورت زیر تعریف می‌شود:

مقدار انرژی لازم برای تشکیل یک مول پیچیدهی فعال از واکنش دهنده‌ها را انرژی فعالسازی واکنش رفت می‌نامند و آن را با نماد  $E_a$  یا  $E_a(S_{\text{in}})$  نشان می‌دهند.

مولکول‌های فراورده‌ی یک واکنش هم ممکن است بتوانند با هم واکنش داده، واکنش دهنده‌ها را دوباره تولید کنند. اگر از شیمی ۳ به یاد داشته باشید، به این واکنش‌ها، برگشت‌پذیر می‌گویند. در این دسته از واکنش‌ها، انرژی فعالسازی برگشت را هم می‌توانیم به صورت زیر تعریف کنیم: مقدار انرژی لازم برای تشکیل یک مول پیچیدهی فعال از فراورده‌ها را انرژی فعالسازی واکنش برگشت می‌نامند و آن را با نماد  $E'_a$  یا  $E_a(Z=0)$  نشان می‌دهند.

برای مثال، در نمودار زیر که مربوط به واکنش  $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$  است،  $E_a$  و  $E'_a$  نشان داده شده‌اند:



اگر به نمودار بالا به دقت نگاه کنید، متوجه می‌شویم که می‌توانیم  $E_a$  و  $E'_a$  را به صورت زیر هم تعریف کنیم:

$E_a$ : تفاوت سطح انرژی یک مول پیچیدهی فعال و واکنش دهنده‌ها،  $E'_a$ : تفاوت سطح انرژی یک مول پیچیدهی فعال و فراورده‌ها

در نمودار بالا سه کمیت  $E_a$ ,  $\Delta H$  و  $E'_a$  نشان داده شده‌اند.  $\Delta H$  یک کمیت ترمودینامیکی است، ولی  $E_a$  و  $E'_a$  دو کمیت سینتیکی هستند.

با توجه به نمودار، می‌توانیم رابطه‌ی زیر را بین این سه کمیت داشته باشیم:

$$\Delta H = E_a - E'_a$$

انرژی فعالسازی واکنش برگشت – انرژی فعالسازی واکنش رفت

## تست

-۵ در یک واکنش برگشت‌پذیر، اگر انرژی فعالسازی واکنش رفت و برگشت به ترتیب برابر ۴۵ و ۹۲ کیلوژول بر مول باشد،  $\Delta H$  واکنش رفت بر حسب کیلوژول کدام است؟

$$-137 \quad (۴)$$

$$+137 \quad (۳)$$

$$+47 \quad (۲)$$

$$-47 \quad (۱)$$

$$\Delta H = E_a - E'_a = E_a - (برگشت) = 45 - 92 = -47 \text{ kJ}$$

بنابراین گزینه (۱) درست است.

۶- در واکنش فرضی  $C + D \rightarrow A + B$ , اگر سطح انرژی فراوردها به اندازه‌ی ۶۲ کیلوژول از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها پایین‌تر باشد و همچنین از تبدیل پیچیده‌ی فعال به واکنش‌دهنده‌ها ۲۹ کیلوژول گرما آزاد شود،  $E_a'$  بر حسب کیلوژول بر مول کدام است؟

۶۲ (۴)

۳۳ (۳)

۹۱ (۲)

۲۹ (۱)

سطح انرژی فراوردها به اندازه‌ی ۶۲ کیلوژول از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها پایین‌تر است.  $\Delta H = -62 \text{ kJ}$   
تبدیل پیچیده‌ی فعال به واکنش‌دهنده‌ها، ۲۹ کیلوژول گرما آزاد می‌کند.  $E_a' = 29 \text{ kJ}$

$$\Delta H = E_a - E_a' \Rightarrow E_a' = E_a - \Delta H = 29 - (-62) = 91 \text{ kJ/mol}$$

بنابراین گزینه‌ی (۲) درست است.

### مقایسه‌ی نظریه‌ی برخورد و نظریه‌ی حالت گذار

پیش از این‌که به ادامه‌ی مباحث مربوط به انرژی فعالسازی بپردازیم، می‌خواهیم یک مقایسه بین دو نظریه‌ی برخورد و حالت گذار که در حال بررسی آن‌ها هستیم، انجام دهیم. این دو نظریه، شباهت‌ها و تفاوت‌هایی دارند.

(الف) شباهت‌ها:

۱- هر دو نظریه، به بررسی واکنش‌ها، در سطح مولکولی (میکروسکوپیک) می‌پردازند.

۲- اساس هر دو نظریه، برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده‌هاست.

۳- در هر دو نظریه، از یک حداقل انرژی لازم برای انجام واکنش صحبت می‌شود. یعنی در هر دو نظریه، انرژی فعالسازی تعریف می‌شود.

(ب) تفاوت‌ها:

بین دو نظریه‌ی برخورد و حالت گذار، تفاوت‌های بنیادی وجود دارد که عبارتند از:

۱- نظریه‌ی برخورد برای واکنش‌های ساده در فاز گازی به کار می‌رود و نمی‌توان از آن برای توجیه واکنش‌هایی استفاده کرد که در حالت محلول انجام می‌شوند. اما نظریه‌ی حالت گذار، در هر دو فاز گاز و محلول قابل استفاده است.

۲- در نظریه‌ی برخورد، مسیر واکنش این‌گونه در نظر گرفته می‌شود که ذره‌های واکنش‌دهنده، پس از برخورد در جهت مناسب و با انرژی کافی، می‌توانند به فراوردها تبدیل شوند، اما در نظریه‌ی حالت گذار، ذره‌های واکنش‌دهنده، پس از برخورد، مدت زمانی در کنار یک‌دیگر قرار می‌گیرند و یک ذره‌ی نایاب‌دار به نام پیچیده‌ی فعال را به وجود می‌آورند. به عبارت دیگر، وجود پیچیده‌ی فعال، فقط در نظریه‌ی حالت گذار مطرح شده است و در نظریه‌ی برخورد، صحبتی از پیچیده‌ی فعال نشده است.

۳- با استفاده از نظریه‌ی برخورد، فقط می‌توان گفت که انرژی فعالسازی وجود دارد ولی نمی‌توان مقدار آن را محاسبه کرد، در حالی که در نظریه‌ی حالت گذار، می‌توان با استفاده از تفاوت سطح انرژی یک مول پیچیده‌ی فعال و واکنش‌دهنده‌ها یا استفاده از  $\Delta H$  واکنش، مقدار انرژی فعالسازی را محاسبه کرد.

به تفاوت تعریف انرژی فعالسازی در دو نظریه‌ی برخورد و حالت گذار توجه کنید:

نکته

• نظریه‌ی برخورد: حداقل انرژی لازم برای شروع واکنش

• ۱- انرژی لازم برای تشکیل یک مول پیچیده‌ی فعال از واکنش‌دهنده‌ها

• ۲- تفاوت سطح انرژی یک مول پیچیده‌ی فعال با واکنش‌دهنده‌ها

۷- کدام مطلب درباره‌ی نظریه‌های برخورد و حالت گذار نادرست است؟

۱) هر دو نظریه، واکنش‌ها در سطح میکروسکوپی بررسی می‌کنند.

۲) در نظریه‌ی برخورد، تبدیل پیچیده‌ی فعال هم به واکنش‌دهنده‌ها و هم به فراوردها گرماده است.

۳) نظریه‌ی حالت گذار، علاوه بر واکنش‌های گازی، واکنش‌های فاز محلول را هم بررسی می‌کند.

۴) در نظریه‌ی حالت گذار، برخی از نارسانی‌های نظریه‌ی برخورد برطرف شده است

پیچیده‌ی فعال و حالت گذار فقط در نظریه‌ی حالت گذار تعریف شده است و در نظریه‌ی برخورد، فقط به برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده اشاره شده و ذره‌ای به نام پیچیده‌ی فعال در نظریه‌ی برخورد وجود ندارد. بنابراین گزینه‌ی (۲) درست است.

## مراحل رسم ساختار پیچیده‌ی فعال

در بررسی سازوکار یک واکنش در نظریه‌ی حالت گذار، ساختار و شیوه‌ی تشکیل پیچیده‌ی فعال بسیار مهم است. برای رسم ساختار پیچیده‌ی فعال می‌توانید از مراحل زیر استفاده کنید:

۱ ساختار لوویس واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها را رسم کنید.

۲ ساختار لوویس واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها را با هم مقایسه کنید تا پیوندهایی که در واکنش‌دهنده‌ها باید شکسته شوند و همچنین پیوندهای جدیدی که باید در فراورده‌ها تشکیل شوند، برای شما مشخص شود.

۳ ذره‌های واکنش‌دهنده را در جهتی به هم نزدیک کنید که اتم‌هایی که باید بین آن‌ها پیوند جدید تشکیل شود، در مجاورت هم قرار گیرند. در پیچیده‌ی فعال، تنها پیوندهایی که باید شکسته یا تشکیل شوند را به صورت نقطه‌چین نمایش دهید (سایر پیوندها، بدون تغییر می‌مانند).

پیچیده‌ی فعال، ذره‌ی بسیار ناپایداری بوده و وضعیت پیوندها و همچنین وضعیت الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت اتم‌ها در آن به طور کامل مشخص نیست، بنابراین در هنگام رسم ساختار پیچیده‌ی فعال، جفت الکترون‌های ناپیوندی را در آن نمایش نمی‌دهند.

نکته

اگر قرار است یک پیوند دوگانه و یا سه‌گانه بین اتم‌های واکنش‌دهنده‌ها شکسته شود و یا یک پیوند دوگانه و یا سه‌گانه در فراورده‌ها تشکیل شود، در هنگام رسم ساختار پیچیده‌ی فعال، لازم نیست دو و یا سه سری نقطه‌چین بین اتم‌ها رسم کنید و رسم یک نقطه‌چین کافی است زیرا پیچیده‌ی فعال یک ذره‌ی بسیار ناپایدار است و نقطه‌چین‌ها تنها نشان‌دهنده‌ی شکستن و یا تشکیل پیوندها می‌باشند و نشان‌دهنده‌ی تعداد پیوندهای بین اتم‌ها نمی‌باشد.

نکته

برای این‌که مراحل بالا رو به خوبی یاد بگیرید، چند مثال را با هم حل می‌کنیم:

**مثال ۲** ساختار پیچیده‌ی فعال را در واکنش  $\text{NO}_2(g) + \text{F}_2(g) \rightarrow \text{NO}_2\text{F}(g) + \text{F}(g)$  رسم کنید.

پاسخ: مرحله‌ی (۱): ساختار لوویس واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها را رسم می‌کنیم:



مرحله‌ی (۲): اگر به ساختار لوویس واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها دقت کنید، متوجه می‌شوید که برای انجام واکنش، باید پیوند بین اتم N در  $\text{NO}_2$  با اتم F در  $\text{F}_2$  تشکیل شود و پیوند بین دو اتم F در مولکول  $\text{F}_2$  باید شکسته شود.



مرحله‌ی (۳) و (۴): برای این‌که پیوندی بین اتم N در  $\text{NO}_2$  با اتم F در  $\text{F}_2$  تشکیل شود، جهت مناسب برخورد، جهتی است که در آن اتم N در  $\text{NO}_2$  با اتم F در  $\text{F}_2$  برخورد کند. پیوند N با F در حال تشکیل و پیوند F با F در حال شکستن هستند. بنابراین این دو پیوند را باید با نقطه‌چین نمایش دهیم. سایر پیوندها بدون تغییر هستند.



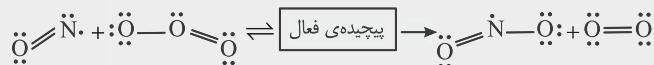
اگر به معادله‌ی نوشته شده در بالا توجه کنید، متوجه می‌شوید که بین واکنش‌دهنده‌ها و حالت گذار از نماد برگشت‌پذیر ( $\rightleftharpoons$ ) استفاده کردۀ‌ایم.

**دلیل:** پس از تشکیل پیچیده‌ی فعال، دو امکان وجود دارد، امکان اول این است که پیچیده‌ی فعال به فراورده‌ها تبدیل شود که در این صورت واکنش مورد نظر ما انجام شده است. امکان دوم هم این است که پیچیده‌ی فعال دوباره به واکنش‌دهنده‌ها تبدیل شود و انرژی فعالسازی جذب شده را آزاد کند. اگر این اتفاق بیفتد، واکنشی انجام نشده است. از آن‌جا که سطح انرژی پیچیده‌ی فعال هم از واکنش‌دهنده‌ها و هم از فراورده‌ها بالاتر است، تبدیل پیچیده‌ی فعال هم به واکنش‌دهنده‌ها و هم به فراورده‌ها گرماده بوده و با آزاد شدن انرژی همراه است، پس امکان تبدیل پیچیده‌ی فعال هم به واکنش‌دهنده‌ها و هم به فراورده‌ها وجود دارد. اما مطلوب آن است که پیچیده‌ی فعال به فراورده‌ها تبدیل شود.

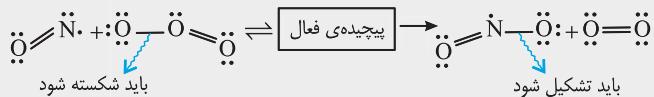
### مثال ۳

ساختار پیچیده‌ی فعال را در واکنش  $\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{NO}_2(g) + \text{O}(g)$  رسم کنید.

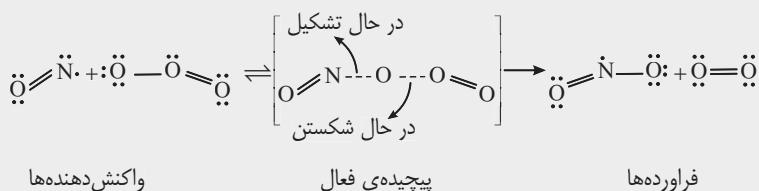
پاسخ: مرحله‌ی (۱): ساختار لوویس واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها را رسم می‌کنیم:



مرحله‌ی (۲): اگر به ساختار لوویس واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها دقت کنید، متوجه می‌شوید که برای انجام واکنش، باید پیوندی بین اتم N در NO با اتم O در O<sub>2</sub> تشکیل شود و پیوند بین دو اتم اکسیژن در O<sub>2</sub> باید شکسته شود.



مرحله‌ی (۳) و (۴): برای این که پیوند بین اتم N در NO با اتم O در O<sub>2</sub> تشکیل شود، جهت مناسب برخورد، جهتی است که در آن اتم N در NO با اتم O در O<sub>2</sub> برخورد کند. پیوند N با O در حال تشکیل و پیوند O با O در حال شکستن هستند، بنابراین این دو پیوند را باید با نقطه‌چین نمایش دهیم. سایر پیوندها بدون تغییر هستند.



واکنش‌دهنده‌ها

پیچیده‌ی فعال

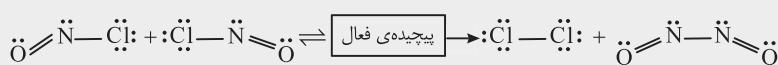
فراورده‌ها

در جدول زیر، ساختار لوویس مهم‌ترین ترکیب‌هایی که در بحث رسم ساختار پیچیده‌ی فعال استفاده می‌شوند، جمع‌آوری شده است.

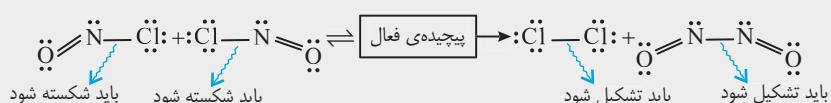
ساختار لوویس	ترکیب	ساختار لوویس	ترکیب
$\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{C}}\text{I}\cdot$	ClO	$\text{N}\equiv\ddot{\text{O}}$	NO
$:\text{C}\equiv\text{O}\cdot$	CO	$:\ddot{\text{O}}\text{N}\equiv\ddot{\text{O}}$	$\text{NO}_2$
$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$	$\text{CO}_2$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{N}=\ddot{\text{O}} \end{array}$	$\text{NO}_3$
$\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$	$\text{N}_2\text{O}_2$	$\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}-\text{Cl}\cdot$	NOCl
$\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{C}}\text{I}\cdot-\ddot{\text{C}}\text{I}\cdot$	$\text{Cl}_2$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\   \\ \text{N}-\ddot{\text{C}}\text{I}\cdot \end{array}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$
$\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}$	$\text{O}_2$	$\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}\cdot$	$\text{O}_3$

ساختار پیچیده‌ی فعال را در واکنش  $2\text{NOCl}(g) \rightarrow \text{Cl}_2(g) + \text{N}_2\text{O}_2(g)$  رسم کنید.

پاسخ: مرحله‌ی (۱): ساختار لوویس واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها را رسم می‌کنیم:



مرحله‌ی (۲): اگر به ساختار لوویس واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها دقت کنیم، متوجه می‌شویم که برای انجام واکنش، باید یک پیوند بین دو اتم Cl و یک پیوند بین دو اتم N تشکیل شود و پیوند N با Cl در ۲ مولکول هم باید شکسته شوند.



### مثال ۴