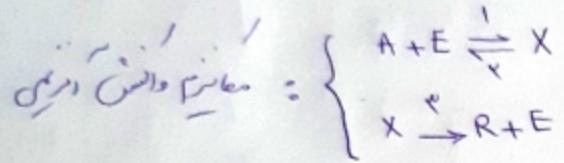
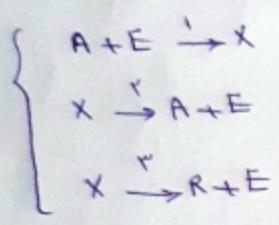


خصوصیات اغلب واکنش‌های آروماتیک:

- ۱- سرعت واکنش با غلظت تولیدکننده آروماتیک $[E_0]$ متناسب است.
- ۲- سرعت واکنش با غلظت A هم است (انتی‌آروماتیک)، سرعت واکنش با $[A]$ متناسب است.
- ۳- سرعت واکنش A زیاد، (آروماتیک) ، ، ، مستقل از $[A]$ می‌شود.



حل:



مرحله اول: بازبینی مراحل مکانیزم

مرحله دوم: نوشتن سرعت واکنش برای یک جهت معین، بر اساس مکانیزم

$$r_R = +k_3 [X]$$

تولید آروماتیک ۳

(I)

مرحله سوم: نوشتن سرعت واکنش برای حد واسط

$$r_X = \frac{+k_1 [A][E]}{\text{تولید آروماتیک ۱}} + \frac{-k_2 [X]}{\text{مصرف آروماتیک ۲}} + \frac{-k_3 [X]}{\text{مصرف آروماتیک ۳}} \quad (II)$$

* قبل از اعمال فرض حالت پایدار، برای واکنش‌های کاتالیز شده آروماتیک رابطه استفاده می‌کنیم.

$$\begin{aligned} [E_0] &= [E] + [X] \quad (III) \\ [E] &= [E_0] - [X] \end{aligned}$$

(III) in (II): $r_X = k_1 [A] ([E_0] - [X]) - k_2 [X] - k_3 [X]$

مرحله چهارم: استفاده از فرض حالت پایدار و درست آوردن غلظت متوسط بر مبنای سایر غلظت‌ها

فرض حالت پایدار $r_X = 0$

$$\Rightarrow r_X = k_1 [E_0] [A] - k_1 [X] [A] - k_2 [X] - k_3 [X] = 0$$

$$- [X] (k_2 + k_3) + k_1 [A] [E_0] = 0$$

$$\Rightarrow [X] = \frac{k_1 [E_0] [A]}{(k_2 + k_3) + k_1 [A]} \quad (IV)$$

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

صورت دفعی تصحیح بر k_1 صورت دفعی تصحیح بر k_1

$$\Rightarrow r_R = \frac{k_2 [E_0] [A]}{\left(\frac{k_2 + k_2}{k_1}\right) + [A]} \Rightarrow r_R = \frac{k_2 [E_0] [A]}{[M] + [A]} \quad \textcircled{V}$$

M ثابت میماند - معین

بررسی خالص دانستن آنتی برهنی معادله سرعت نسبت آمده:

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

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

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

واستفاده سرعت واکنش بر ما

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

$$k = A T^{1/4} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

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

- ۱- آرومن
 محدوده تغییرات (مابین کم)
 ۲- نظریه برخورد
 ۳- نظریه حالت گذرا

A: ضریب
 E: انرژی فعال سازی

نکات: واکنش های دارای انرژی فعال سازی زیاد، حساسیت بیشتری در برابر تغییرات دما دارند.

* در مباحث مابین حساسیت واکنش نسبت به دما بیشتر از حساسیت آن در مباحث بالا است.

* برای بسیاری از واکنشها، سرعتها به قدری کمی شده اند که تقریب برخوردها بزرگتر از مقادیر تجربی است.

از معادله سرعت واکنش می توان استنباط داد که تقریب برخوردها صادق است یا نظریه حالت گذرا:

- اگر در معادله سرعت فقط علقه مواد اولیه موجود باشد، تقریب برخوردها صادق است.

- اگر در معادله سرعت فقط علقه محصولات موجود باشد، تقریب حالت گذرا صادق است.

مثال ۲-۳

فراوانی یا احتمال واکنش سیر در دمای ۶۲°C به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۴°C به مدت ۱۵ s انجام می گیرد. انرژی فعال سازی این فراوانی چقدر است؟

$$t_1 = 30 \text{ min} = 1800 \text{ s}$$

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

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

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

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

برای دمای اول: $k_1 = A \exp\left(\frac{-E}{RT_1}\right)$ ①

برای دمای دوم: $k_2 = A \exp\left(\frac{-E}{RT_2}\right)$ ②

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

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

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

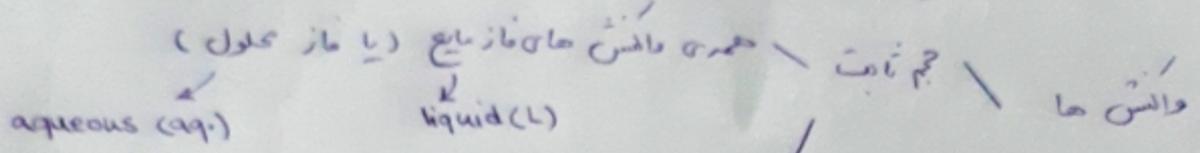
$$\Rightarrow \frac{t_2}{t_1} = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

\uparrow $\frac{E}{R}$ $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

از دو طرف \ln میگیریم $\Rightarrow \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

$$\Rightarrow E = \frac{R \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

* مثل سدم : تصفیه داده های حاصل از رانور نامیوسه (batch)



فازهای مایع (یا گاز محلول) به شرط اینکه:

مجموع فازهای استوکیومتری محمولات = مجموع فازهای استوکیومتری مواد اولیه

حجم متغیر ← فازهای مایع (یا گاز محلول) به شرط اینکه:

مجموع فازهای استوکیومتری محمولات ≠ مجموع فازهای استوکیومتری مواد اولیه

Conversion (درصد تبدیل) - میزان تبدیل

$$x_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}}$$

تعریف کلی (مجموع حجم ثابت، هم حجم متغیر)

در حجم ثابت: $x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}$

$$C_A = C_{A_0} (1 - x_A)$$