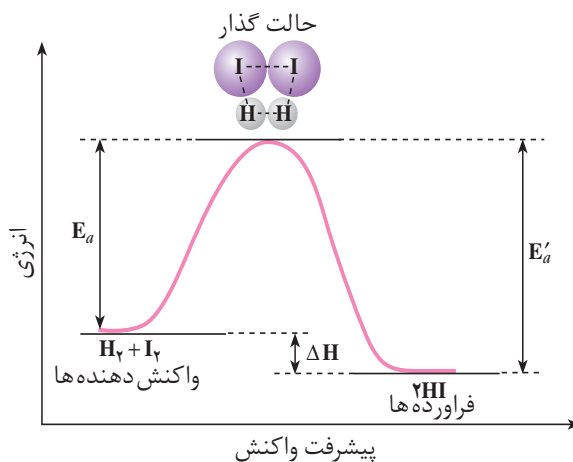


شکل ۱۱ تشکیل پیچیده‌ی فعال در واکنش $H_2(g)$ با $I_2(g)$. خط چین‌ها پیوندهای شیمیایی در حال گسستن یا در حال تشکیل را نشان می‌دهد.

همان طوری که ملاحظه می‌کنید برای تشکیل مولکول‌های HI پیوندهای $H-H$ و $I-I$ به تدریج شکسته و پیوند $H-I$ به تدریج تشکیل می‌شود. حالت‌های (آ) تا (پ) مراحل تشکیل HI را نشان می‌دهند. به حالت (ب) که در آن هم‌زمان پیوندهای اولیه در حال شکستن و پیوندهای جدید در حال تشکیل هستند **حالت گذار یا پیچیده‌ی فعال** می‌گویند. به همین دلیل این نظریه به نظریه‌ی حالت گذار یا نظریه‌ی پیچیده‌ی فعال شهرت یافته است. پیچیده فعال گونه‌ی بسیار ناپایداری است. از این رو نمی‌توان آن را حین واکنش‌ها جداسازی و شناسایی کرد.

شیوه‌ی نمایش سطح انرژی واکنش دهنده‌ها، حالت گذار و فراورده‌ی این واکنش در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۲ نمودار انرژی برحسب پیشرفت واکنش برای واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$. E_a انرژی فعالسازای این واکنش است. E'_a انرژی فعالسازای واکنش $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ است. اگر این واکنش را واکنش برگشت بنامیم، کدام واکنش، رفت یا برگشت، سریع‌تر است؟ چرا؟

مولکول‌های فراورده‌ی این واکنش نیز ممکن است بتوانند با هم واکنش داده، مواد واکنش دهنده را دوباره تولید کنند. چنین واکنش‌هایی برگشت‌پذیر نامیده می‌شوند.

همان طوری که برای واکنش یاد شده در نمودار شکل ۱۲ دیده می شود، مقدار انرژی فعالسازی واکنش برگشت بیش تر از انرژی فعالسازی واکنش رفت است. از این رو سرعت واکنش برگشت کم تر از سرعت واکنش رفت است (چرا؟) تفاوت دو انرژی فعالسازی رفت و برگشت مقدار آنتالپی واکنش، ΔH ، را معین می کند.

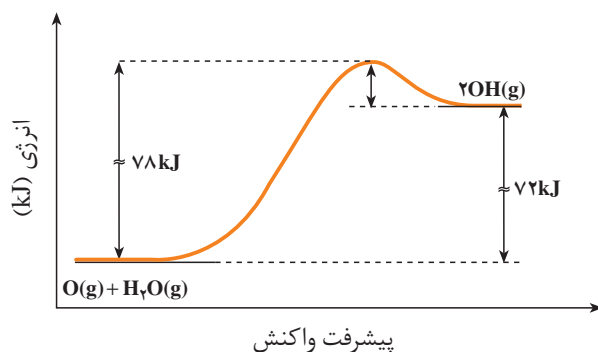
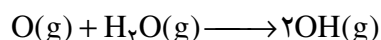
بنابراین می توان نتیجه گرفت که هر چه E_a برای یک واکنش کم تر باشد سرعت آن واکنش بیش تر است. در ضمن اگر (برگشت) $E_a < E_a$ (رفت) واکنش گرماده و اگر (برگشت) $E_a > E_a$ (رفت) واکنش گرماگیر خواهد بود.

فکر کنید

مخلوط هیدروژن-اکسیژن به شدت انفجاری و خطرناک است. اما می توان این مخلوط را برای مدتی طولانی (شاید هزارها سال!) نگاه داشت، بدون این که واکنشی میان این دو گاز رخ دهد. این تناقض ظاهری را چگونه توجیه می کنید؟

خود را بیازمایید

۱- با توجه به نمودار داده شده مقدار E_a و ΔH را برای واکنش زیر معین کنید.



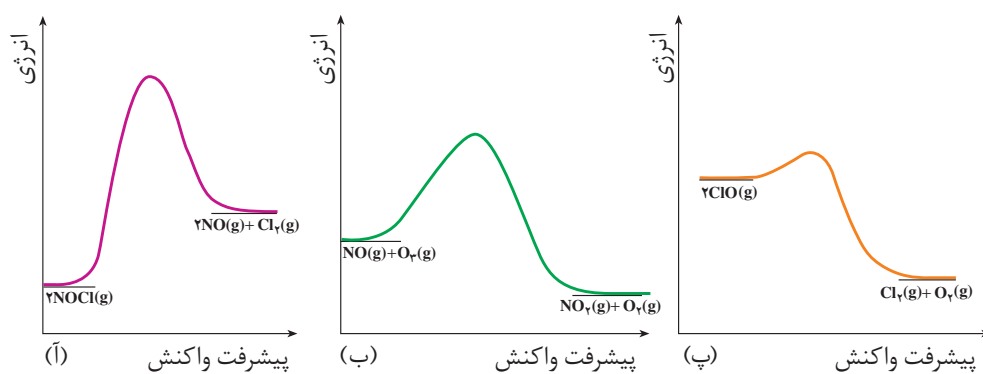
آ. آیا واکنش گرماده یا گرماگیر است؟

ب. چه رابطه ای میان ΔH و انرژی فعالسازی واکنش های رفت و برگشت وجود دارد؟

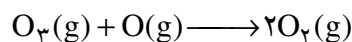
۲- هر یک از شکل های صفحه ی بعد به یک واکنش خاص تعلق دارد.

آ. انرژی فعالسازی و ΔH هر واکنش را روی شکل مشخص کنید.

ب. سرعت کدام واکنش در شرایط یکسان بیش تر است؟ چرا؟

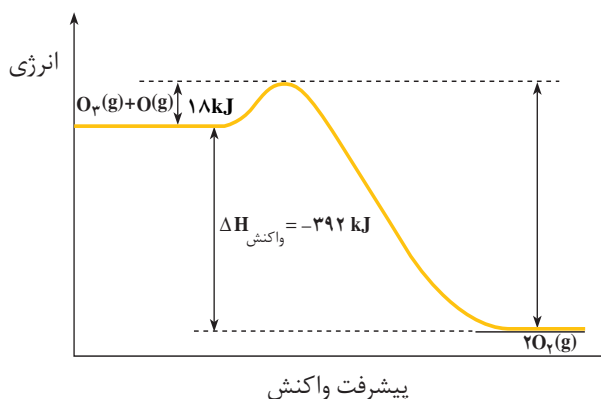


۳- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



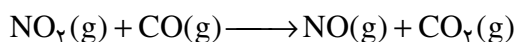
نمودار انرژی این واکنش به صورت زیر است. انرژی فعالسازی واکنش برگشت را

محاسبه کنید.



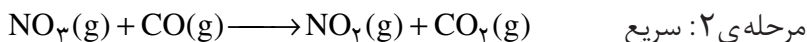
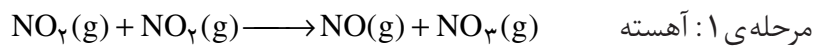
ساز و کار واکنش‌های شیمیایی

یکی از هدف‌های سینتیک شیمیایی آشنایی با چگونگی انجام یک واکنش در سطح ذره‌ای است. برای این منظور باید به آن چه طی واکنش بر ذره‌های سازنده‌ی واکنش دهنده‌ها یا فراورده‌ها می‌آید و چگونگی تبدیل واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها توجه کرد. بسیاری از واکنش‌های شیمیایی طی چند مرحله انجام می‌شود. بررسی جزء به جزء مراحل انجام شدن یک واکنش یا بررسی فرایند انجام شده در مقیاس میکروسکوپی **ساز و کار واکنش** نامیده می‌شود. به عنوان مثال، واکنش زیر را در نظر بگیرید:



شواهد تجربی نشان می‌دهند که این واکنش از طریق ساز و کار دو مرحله‌ای

زیر انجام می شود:



معادله ی واکنش کلی از جمع کردن معادله های مراحل تشکیل دهنده ی سازوکار به دست می آید. این معادله را به دست آورید.

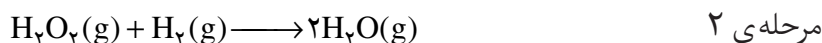
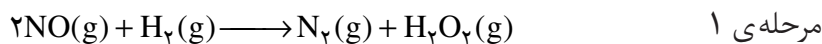
واکنش بنیادی واکنشی است یک مرحله ای که طی آن فراورده از برخورد مستقیم واکنش دهنده ها به دست می آید.

در این گونه واکنش ها ضریب استوکیومتری هر واکنش دهنده مرتبه ی واکنش نسبت به آن را مشخص می کند.

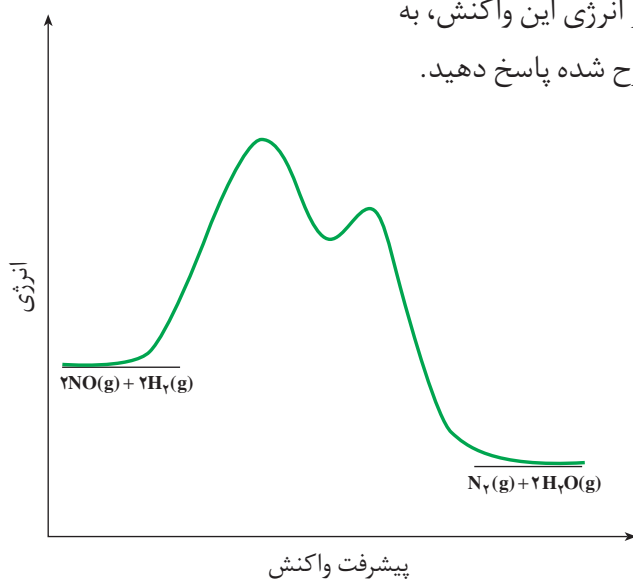
یک واکنش کلی اغلب از چند واکنش بنیادی تشکیل شده است. از این رو مرتبه ی واکنش های چند مرحله ای را باید به طور تجربی اندازه گیری کرد.

در واکنش های چند مرحله ای آهسته ترین مرحله، سرعت واکنش را در کنترل خود دارد. به این مرحله **تعیین کننده ی سرعت** می گویند.

سازوکار زیر برای یک واکنش پیشنهاد شده است:



با توجه به نمودار انرژی این واکنش، به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.



آ. با استفاده از واکنش های ۱ و ۲ واکنش کلی را به دست آورید.

ب. انرژی فعالسازی هر مرحله را روی شکل نشان دهید.

پ. آیا جمله ی زیر درست است:

«برای هر مرحله از یک واکنش، یک حالت گذار وجود دارد».

ت. کدام یک از این مراحل کندتر است؟ چرا؟

ث. کدام مرحله نقش مهم تری در تعیین سرعت واکنش کلی دارد؟ چرا؟

ج. اگر گونه ای را که طی یک مرحله تولید و طی مرحله ی پس از آن به مصرف می رسد،

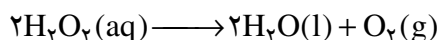
واسطه بنامیم، در این صورت گونه ی واسطه در این واکنش کدام است؟ در ضمن جای آن

روی نمودار کجاست؟

پاسخ خود را شرح دهید.

کاتالیزرها

آموختید که می‌توان با تغییر غلظت واکنش دهنده‌ها و دما سرعت واکنش‌های شیمیایی را تغییر داد. اکنون با عامل دیگری آشنا می‌شوید که می‌تواند سرعت واکنش‌های شیمیایی را تغییر دهد. برای درک اثر این عامل واکنش تجزیه‌ی محلول هیدروژن پراکسید (آب اکسیژنه) را در نظر بگیرید:

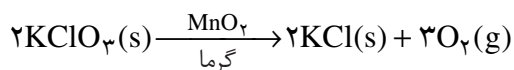


آب اکسیژنه در دمای اتاق با سرعت بسیار کمی تجزیه می‌شود، شکل ۱۳-آ. در صورتی که اگر به محلول واکنش اندکی آهن (II) سولفات جامد افزوده شود، واکنش با سرعتی چشم‌گیر به وقوع می‌پیوندد، شکل ۱۳-ب.

سرعت تجزیه‌ی محلول آب اکسیژنه را می‌توان با جمع‌آوری گاز اکسیژن آزاد شده در مدت زمان معین بررسی کرد. در غیاب کاتالیزگر در مدت چند دقیقه مقدار کمی اکسیژن آزاد می‌شود در صورتی که در حضور کاتالیزگر در همین مدت زمان، مقدار زیادی گاز اکسیژن تولید می‌شود.

در این واکنش یون Fe^{2+} یک کاتالیزگر است. کاتالیزگر ماده‌ای است که سرعت واکنش‌های شیمیایی را افزایش می‌دهد ولی در واکنش مصرف نمی‌شود. به طور کلی در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی صنعتی لازم است که سرعت واکنش به طریقی افزایش داده شود تا تولید فراورده‌های حاصل از آن از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. اگر چه می‌توان با افزایش دما سرعت واکنش را به مقدار قابل توجهی افزایش داد ولی از آن جا که افزایش دما با مصرف انرژی همراه است، چنین اقدامی صرفه‌ی اقتصادی نخواهد داشت. از سوی دیگر بسیاری از مواد نسبت به گرما حساس هستند و به سادگی در اثر گرما تجزیه می‌شوند. به همین دلیل اغلب مناسب‌تر است که برای افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی از کاتالیزرها استفاده کرد.

واکنش تجزیه‌ی پتاسیم کلرات بر اثر گرما را در نظر بگیرید. این واکنش با منگنز دی‌اکسید کاتالیز می‌شود.



در غیاب کاتالیزگر، این واکنش بسیار آهسته انجام می‌شود. فرض کنید که نمودار انرژی این واکنش در حضور و در غیاب کاتالیزگر به صورت نشان داده شده در شکل ۱۴ باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود کاتالیزگر از طریق کاهش انرژی فعالسازی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.

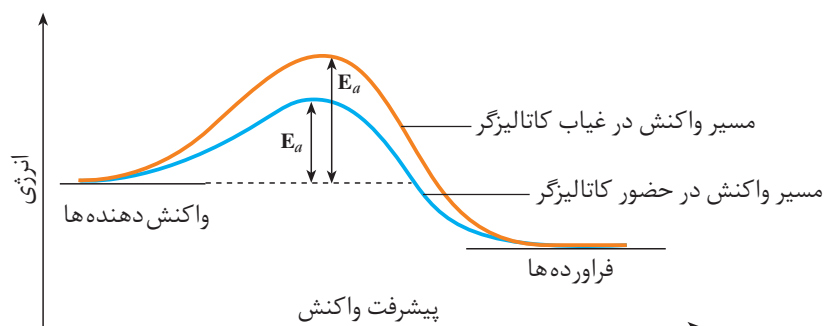


(آ)



(ب)

شکل ۱۳ واکنش تجزیه‌ی هیدروژن پراکسید در حضور محلول آبی دارای یون $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ به عنوان کاتالیزگر. (آ) پیش از افزایش محلول $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ (ب) پس از افزایش محلول $\text{FeSO}_4(\text{aq})$.



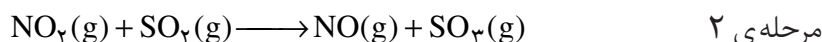
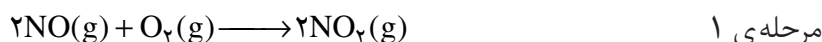
شکل ۱۴ اثر کاتالیزگر بر مسیر انجام شدن یک واکنش

انواع واکنش های کاتالیز شده

با توجه به نوع فاز کاتالیزگر و مواد واکنش دهنده، واکنش های کاتالیز شده به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم می شوند.

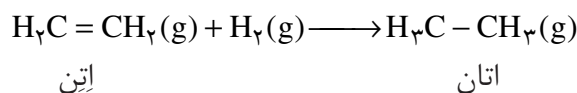
فکر کنید

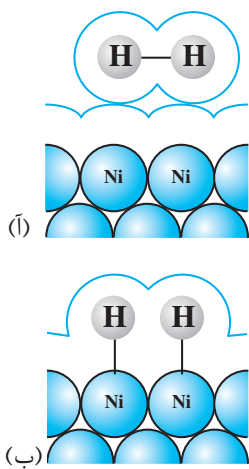
ساز و کار دو مرحله ای زیر را در نظر بگیرید.



معادله ی واکنش مرحله ی ۲ را در عدد ۲ ضرب کرده با معادله ی واکنش مرحله ی ۱ جمع کنید. با توجه به معادله ی کلی واکنش، هدف از انجام این واکنش تولید کدام ماده بوده است؟ کدام ماده نقش کاتالیزگر دارد؟ اگر در واکنشی کاتالیزگر و واکنش دهنده ها همگی در یک فاز باشند، به آن، واکنش کاتالیز شده ی همگن گفته می شود. آیا این واکنش، کاتالیز شده ی همگن است؟

یکی از واکنش های کاتالیز شده ی ناهمگن که در آن کاتالیزگر و واکنش دهنده ها در دو فاز گوناگون قرار دارند، واکنش افزایش مولکول H_2 به پیوند دوگانه در ترکیب های آلی سیر نشده (مانند آلکن ها) و تبدیل آن ها به یک ترکیب سیر شده (مانند آلکان ها) است. برای این منظور از فلزهایی مانند نیکل (Ni)، پلاتین (Pt) و پالادیم (Pd) استفاده می شود. به این واکنش هیدروژن دار شدن می گویند. واکنش هیدروژن دار شدن از جمله واکنش های مهم در صنعت نفت و به ویژه در صنایع غذایی (تهیه روغن های گیاهی جامد) به شمار می آید. ساده ترین مثال واکنش های هیدروژن دار کردن، تبدیل اِتن به اتان است.





شکل ۱۵ انواع جذب سطحی. (آ) جذب فیزیکی و (ب) جذب شیمیایی

این واکنش در غیاب کاتالیزگر بسیار آهسته انجام می شود ولی در حضور گرد ریز نیکل، پالادیم یا پلاتین به عنوان کاتالیزگر، چه در فشارهای بالای گاز هیدروژن و چه در دمای اتاق، سریع انجام می شود. این فلزها با جذب مواد واکنش دهنده روی سطح خود واکنش هیدروژن دار شدن را کاتالیز می کنند.

جذب سطحی در سطح جامدها به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می شود، شکل ۱۵. در جذب فیزیکی ماده ی جذب شونده با سطح جاذب هیچ گونه پیوند شیمیایی تشکیل نمی دهد و تنها جاذبه هایی از نوع وان دروالسی ایجاد می شود، شکل ۱۵. آ. در صورتی که در جذب شیمیایی ماده ی جذب شونده با سطح جاذب پیوند شیمیایی تشکیل می دهد، شکل ۱۵. ب. آشکار است که جذب شیمیایی قوی تر از جذب فیزیکی است. در فرایند هیدروژن دار شدن این، جذب شیمیایی گاز هیدروژن روی سطح نیکل به واکنش سرعت می بخشد.

خود را بیازمایید

- در هر مورد نمودار انرژی بر حسب پیشرفت واکنش را روی یک کاغذ میلی متری رسم کنید.
- ۱- یک واکنش گرماگیر تک مرحله ای که آنتالپی آن $+10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ است.
 - ۲- یک واکنش دومرحله ای که در آن یک ترکیب واسطه تشکیل می شود و مرحله ی نخست آن گرماگیر و کل واکنش گرماده است.
 - ۳- یک واکنش تک مرحله ای که انرژی فعالسازی واکنش رفت و برگشت آن به ترتیب ۲۶ و ۴۳ کیلوژول بر مول است.
- اگر این واکنش در حضور کاتالیزگری انجام شود که انرژی فعالسازی واکنش رفت را به اندازه ی $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ کاهش دهد، آنتالپی واکنش چه تغییری خواهد کرد؟ چرا؟

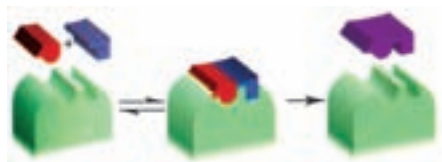
بیش تر بدانید

طبیعت طراح و استفاده کننده از انواع کاتالیزرها است. حتی ساده ترین باکتری ها هم صدها نوع از کاتالیزگرهای زیستی را مورد استفاده قرار می دهند که آنزیم نامیده می شوند. آنزیم ها واکنش های شیمیایی گوناگونی را سرعت می بخشند که در سلول ها انجام می شود. به طوری که می توان گفت که زندگی هر موجود زنده ای بدون وجود آنزیم ها ممکن نیست.

در بدن انسان مجموعه ای از واکنش های پیچیده انجام می شود. همه ی این واکنش ها باید با سرعت های کنترل شده و دقیقی انجام شوند تا انسان را زنده نگه دارند. آنزیم ها برای کنترل این واکنش ها نقش حیاتی دارند. بیش تر آنزیم ها پروتئین هایی با مولکول های بزرگ هستند. هر واکنشی که در بدن انسان انجام

می‌شود، آنزیم ویژه‌ای به آن سرعت می‌بخشد. نکته‌ی جالب این است که برخی آنزیم‌ها فقط تولید یک ماده‌ی خاص در یک واکنش ویژه را کنترل می‌کنند.

اگر چه آنزیم‌ها مولکول‌های بزرگی هستند، ولی واکنش‌ها فقط در جایگاه‌های ویژه‌ای از آنزیم کاتالیز می‌شود. موادی که در این جایگاه‌ها واکنش می‌دهند را سوبسترا می‌گویند. با یک مدل ساده که به مدل قفل و کلید مشهور است می‌توان ویژه بودن عمل کاتالیزی آنزیم‌ها را نشان داد. در شکل زیر سوبسترا به صورتی که نشان داده شده است در جایگاه خاصی از آنزیم قرار می‌گیرد و واکنش مورد نظر به وقوع می‌پیوندد. این جایگاه خاص **جایگاه فعال** نامیده می‌شود.



نمایش ساده‌ای از شیوه‌ی عمل آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزگرهای زیستی