10-The rate law predicted by the following two-step mechanism is Rate = k[A][B].True False

$A \rightarrow C + B$ *slow*

$A + B \rightarrow C + E$ *fast*

قوانین سرعت

در قانون سرعت، سرعت واکنش متناسب با ثابت سرعت (k) و غلظت واکنش‌دهنده‌ها است. غلظت واکنش‌دهنده‌ها می‌توانند توان‌های مختلفی را به خود اختصاص دهند. اگر واکنش ابتدایی باشد، توان با ضرائب استوکیومتری برابر است. در غیر این صورت هر توانی را می‌تواند داشته باشد.

$Rate = k\,[A]^x\,[B]^y$

درجه واکنش

به مجموع توان‌های غلظت مواد واکنش‌دهنده در قانون سرعت، درجه واکنش می‌گویند. بنابراین درجه واکنش نشان‌دهنده نحوه تغییر سرعت واکنش با تغییر غلظت (اکتیوتیه) مواد واکنش دهنده در اثر انجام واکنش می‌باشد.

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

$Rate = k\,[A]^x\,[B]^y$ $\qquad x + y = n$: order of reaction

مثال) درجه واکنش زیر را مشخص کنید.

$$Rate\ (Ms^{-1}) = k[A][B]^{1/2}[C]^2$$

$$1 + ½ + 2 = 3.5 = 7/2$$

نکته: درجه یک واکنش ممکن است که عدد صحیح نباشد.

مثال) در واکنش ذیل، سرعت واکنش از رابطه $rate=k[A][B]^2$ پیروی می‌کند. اگر غلظت واکنش-دهنده‌ها دو برابر شود، سرعت واکنش چند برابر می‌شود.

$A+2B \rightarrow Product$

راه حل: با توجه به رابطه ۸ برابر می‌شود.

مثال) در واکنش داده شده تعداد مولکولاریته و قانون سرعت را بیان کنید.

$$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$$

راه حل: تعداد مولکولاریته ۲ و قانون سرعت $k[NO_3][CO]$

12-The oxidation of iodide ions by arsenic acid in acidic aqueous solution occurs according to the net reaction $H_3AsO_4 + 3I^- + 2H_3O^+ \rightarrow H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$. The experimental rate law for this reaction is Rate = $k[H_3AsO_4][I^-][H_3O^+]$. What is the order of the reaction with respect to I^- ?1

14-The gas phase reaction of nitrogen dioxide and carbon monoxide was found by experiment to be second order with respect to NO_2, and zeroth-order with respect to CO below 25° C.$NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$Which one of the following mechanisms is consistent with the observed reaction order?d

A.	$NO_2 + 2CO \leftrightharpoons N + 2CO_2$	*fast*
	$N + NO_2 \rightarrow 2NO$	*slow*
B.	$NO_2 + 2CO \rightarrow N + 2CO_2$	*slow*
	$N + NO_2 \rightarrow 2NO$	*fast*
C.	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$	*fast*
	$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$	*slow*
D.	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$	*slow*
	$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$	*fast*

ثابت سرعت[۳]

ثابت سرعت به معنای سرعت واکنش در یک شرایط کنترل‌شده یا استاندارد می‌باشد. به عبارت دیگر، تغییرات غلظت مواد واکنش‌دهنده یا فراورده با زمان است، در صورتی‌که اجزای واکنش‌دهنده‌ها در غلظت واحد باشند. لذا ثابت سرعت، تنها نشان‌دهنده سرعت در شرایط خاص است و چون غلظت اجزای

[3] Rate constant

واکنش، دائما در حال تغییر است نشان دهنده سرعت واکنش نیست. ثابت سرعت خود دارای رابطه‌ای با دما است که در رابطه ۴ ذکر شده است.

$$k = AT^m \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad 0 \leq m \leq 3 \qquad (۴)$$

در رابطه ۴، T دما بر حسب کلوین، R ثابت گازها، Q میزان انرژی فعالسازی، m ثابت و A فاکتور فرکانس برخورد اتم‌ها با هندسه مناسب بوده و دارای واحدی برابر با ثابت سرعت است.

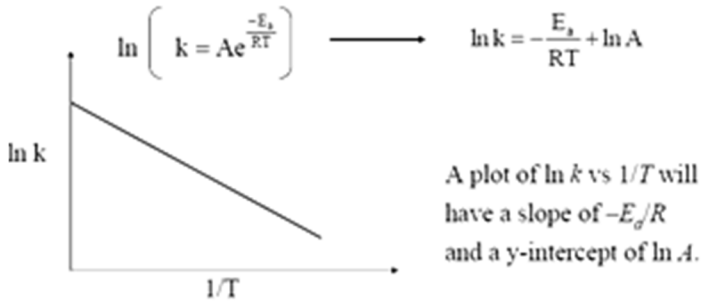
نکته: مقدار m با توجه به نظریه‌های مختلف، مقادیری بین صفر تا سه را به خود اختصاص می‌دهد. به عنوان مثال، در نظریه برخورد مقدار ۰/۵ و در نظریه سرعت مطلق، مقدار ۱ را دارا است. در واکنش‌های پیچیده این مقدار به ۳ می‌رسد.

در صورتی‌که توان دما (m) صفر باشد، رابطه به رابطه آرنیوس تبدیل می‌شود که این رابطه در بسیاری از فرایندهای متالورژیکی و واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$k = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad (۵)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{Q}{R}\ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (۶)$$

در صورتی‌که میزان ثابت سرعت واکنش در دو دمای مختلف موجود باشد، میزان انرژی فعالسازی برای یک واکنش توسط رابطه ۶، تخمین زده می‌شود. همچنین شیب نمودار شکل ۱۰ نیز که بر حسب لگاریتم ثابت سرعت به معکوس دما است، نشان‌دهنده انرژی فعالسازی می‌باشد و عرض از مبدا نمودار نیز نمایانگر فاکتور فرکانس خواهد بود.



شکل ۱۰- نمودار تغییر ثابت سرعت بر حسب دما

مثال) در دمای ۶۳ درجه سانتی گراد، ۳۰ دقیقه طول می‌کشد تا شیر پاستوریزه شود و در دمای ۷۴ درجه سانتی گراد در مدت ۱۵ ثانیه همان پاستورازاسیون (بدون تغییر شیمیایی) صورت می‌گیرد، انرژی اکتیواسیون را پیدا کنید.

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{Q}{R}\ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \ln(\frac{t_1}{t_2})$$

$$\ln\left(\frac{30}{\frac{15}{60}}\right) = \frac{Q}{8.314}\ \left(\frac{1}{74+273} - \frac{1}{63+274}\right) \rightarrow Q = 422000\frac{j}{mole}$$

مثال) انرژی اکتیواسیون برای واکنش درجه اول، ۵۰/۲ کیلوژول بر مول در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد است. در چه دمایی ثابت سرعت دو برابر می‌شود.

(1) $k_2 = 2k_1$ (2) $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \ln\left(\frac{2k_1}{k_1}\right) = \ln(2) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

(3) $\frac{E_a}{R} = \frac{50.2\ \text{kJ/mol} \times \frac{10^3\text{J}}{1\text{kJ}}}{8.314\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 6.04\times10^3\text{K}$

(4) $\ln(2) = 0.693 = 6.04\times10^3\text{K} \times \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T_2}\right)$

(5) $\frac{1}{T_2} = 3.24\times10^{-3}\text{K}^{-1} \longrightarrow \boxed{T_2 = 308\ \text{K}}$

1. TRUE or FALSE: Changes in the temperature or the introduction of a catalyst will affect the rate constant of a reaction:

FALSE. The rate constant is not dependant on the presence of a catalyst. Catalysts, however, can affect the total rate of a reaction.