

## اثبات معادلات سرعت، غلظت و نیمه عمر واکنش های مراتب صفر تا ۳

توجه: معادلات به شرطی برقرارند که مفروضات زیر رعایت شوند:

۱- واکنش در دمای ثابت انجام شود، لذا ثابت سرعت، ثابت است.

۲- حجم سیستم در حین واکنش ثابت باشد، بنابراین از معادله زیر پیروی میکند:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots$$

۳- واکنش برگشت ناپذیر باشد، اگر ثابت تعادلی بسیار بزرگ باشد این شرط نیز رعایت شده است.

## واکنش های مرتبه صفر

$aA \longrightarrow \text{product.}$

$$r = k [A]^0$$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A \quad \xrightarrow{\int_1^2} \int_1^2 d[A] = -\int_1^2 k_A dt$$

$$[A]_2 - [A]_1 = -k_A \Delta t$$

معادله خطی غلظت زمان

محاسبه نیمه عمر مرتبه صفر

$$\frac{[A] = \frac{[A]_0}{2}}{\longrightarrow} t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_A}$$

## واکنش های مرتبه یک

$aA \longrightarrow \text{product}$ .

$$r = k [A] \longrightarrow -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_A dt \xrightarrow{\int_1^2} \ln \left( \frac{[A]_2}{[A]_1} \right) = -k_A (t_2 - t_1)$$

$$\xrightarrow{t=0} [A] = [A]_0 \exp(-k_A t)$$

$$\frac{[A] = \frac{[A]_0}{2}}{\longrightarrow} t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A}$$

## واکنش های مرتبه دوم

این سری واکنش ها دارای 2 فرم کلی هستند که هر دو در این قسمت بررسی خواهند شد.

فرم اول  $aA \longrightarrow product$ .

$$r = k [A]^2 \longrightarrow -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k_A dt \xrightarrow{\int_1^2} \frac{1}{[A]_2} - \frac{1}{[A]_1} = k_A (t_2 - t_1)$$

$$\xrightarrow{t_1=0} \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t$$

معادله خطی غلظت

$$\longrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_A [A]_0}$$

فرم دوم

$aA + bB \longrightarrow product$ .

$$r = k [A][B] \longrightarrow -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A][B]$$

معادله اخیر دارای 3 متغیر است، لذا باید غلظت یکی را بر حسب دیگری نوشته و جایگزین کرد تا عمل انتگرال گیری صورت گیرد، مقادیر ریجنت که در واکنش مصرف میشوند باید متناسب با ضرایب استوکیومتری خود باشند لذا:

$$\frac{\Delta[B]}{\Delta[A]} = \frac{b}{a} = \frac{[B] - [B]_0}{[A] - [A]_0} \longrightarrow [B] = [B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0 + \frac{b}{a}[A]$$

مقادیر را در معادله قبل جایگزین، و انتگرال گیری میکنیم:

$$\frac{1}{a} \int_1^2 \frac{1}{[A] \left( [B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0 + \frac{b}{a}[A] \right)} d[A] = - \int_1^2 k dt$$

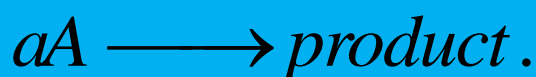
راهنمایی انتگرال اخیر:

$$\int \frac{1}{x(p+sx)} dx = -\frac{1}{p} \ln \left( \frac{p+sx}{x} \right)$$

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B] / [B]_0}{[A] / [A]_0} = kt$$

## واکنش های مرتبه سوم

این سری واکنش ها نیز شامل 3 فرم کلی هستند، که به دلیل طولانی و خسته کننده بودن معادلات انتگرالی فقط فرم کلی اولیه آن بررسی میشود.



$$r = k [A]^3 \longrightarrow -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^3 \longrightarrow \frac{d[A]}{[A]^3} = -k_A dt$$

$$\int_1^2 \longrightarrow \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_A t$$

معادله خطی

$$\longrightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2k_A [A]_0^2}$$