

فصل هشتم

سینتیک شیمیائی

تمامی نکات و خلاصه مباحثت شیمی عمومی مورثیه

گروه آموزشی شیمی ناحیه ۲ ری

www.ShimiPedia.ir

سینتیک علمی است که در رابطه با سرعت واکنش ها بحث

می کند :

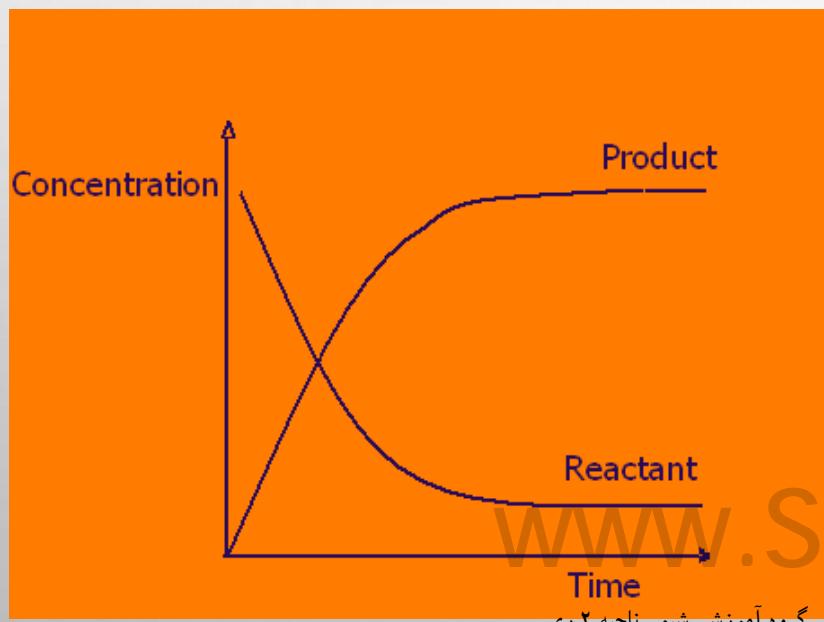
در ابتدا ببینیم چه عواملی روی سرعت واکنش موثر است ؟

عوامل موثر عبارتند از: غلظت واکنشگر ها، کاتالیزور،

دما، سطح تماس و همزدن.

تأثیر غلظت

نمودار زیر تغییرات مواد اولیه و فرآورده های واکنش را بر حسب زمان نشان می دهد. بلافاصله پس از شروع واکنش غلظت مواد اولیه شروع به کاهش کرده و غلظت فرآورده ها شروع به افزایش میکند و سرانجام واکنش به تعادل می رسد. همانگونه که در شکل



مشخص می باشد غلظتها ابتدا سریع وسپس آهسته تغییر می کنند. پس برای بیان کمی سرعت، مشتق غلظت نسبت به زمان را به کار می بریم.

قوانين سرعت دیفرانسیلی

عبارت ریاضی که چگونگی تغییرات سرعت واکنش با غلظت مواد را نشان می دهد، قانون دیفرانسیلی سرعت نامیده می شود. به عنوان مثال برای واکنش زیر:



قانون دیفرانسیلی سرعت به صورت زیر است :

$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A]^n[B]^m$$

n درجه واکنش نسبت به A و m درجه واکنش نسبت به B می باشد.

($m+n$) درجه کلی واکنش را نشان می دهد. n و m باید به طور تجربی مشخص گردند و ممکن است با ضرایب استوکیومتری موجود در واکنش برابر نباشد.

ثابت k که در قانون دیفرانسیلی سرعت وارد می شود، ثابت سرعت نام دارد و تابع ماهیت واکنش دهنده ها و درجه حرارت می باشد.

واکنش درجه یک

برای اینکه ببینیم چگونه غلظت بازمان تغیر می کند ، باید فواین
کامل سرعت را بنویسیم . برای مثال واکنش درجه یک زیر را درنظر
می گیریم .



$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

قانون سرعت دیفرانسیلی

برای راحتی کار، غلظت N_2O_5 را

با C نشان می دهیم. درنتیجه :

$$-\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow -\frac{dC}{C} = kdt$$

www.ShimiPedia.ir

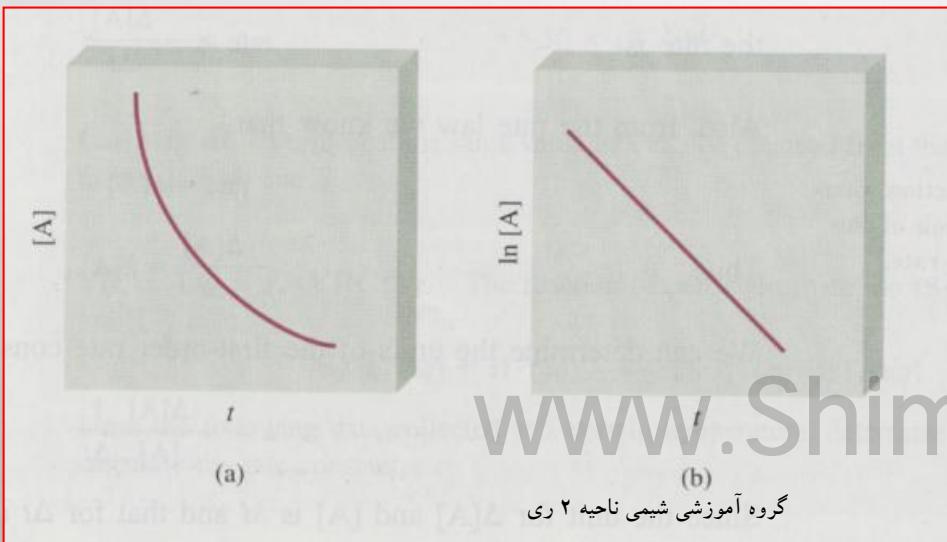
از دو طرف انتگرال می‌گیریم:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

غلظت در شروع واکنش و C_0 غلظت در زمان t می‌باشد. اگر منحنی تغییرات $\ln C$ را بر حسب زمان (t) رسم نمائیم، خط مستقیمی

بدست می‌آید با شیب $-k$.

شکل روی رو این منحنی را نشان می‌دهد.



واکنش درجه دو

به واکنش دیمر شدن بوتادین که یک واکنش درجه دو می باشد ، توجه می نمائیم .



$$-\frac{d[C_4H_6]}{dt} = k[C_4H_6]^2$$

اگر غلظت C را با C_4H_6 نشان دهیم .

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2 \Rightarrow -\frac{dC}{C^2} = kdt$$

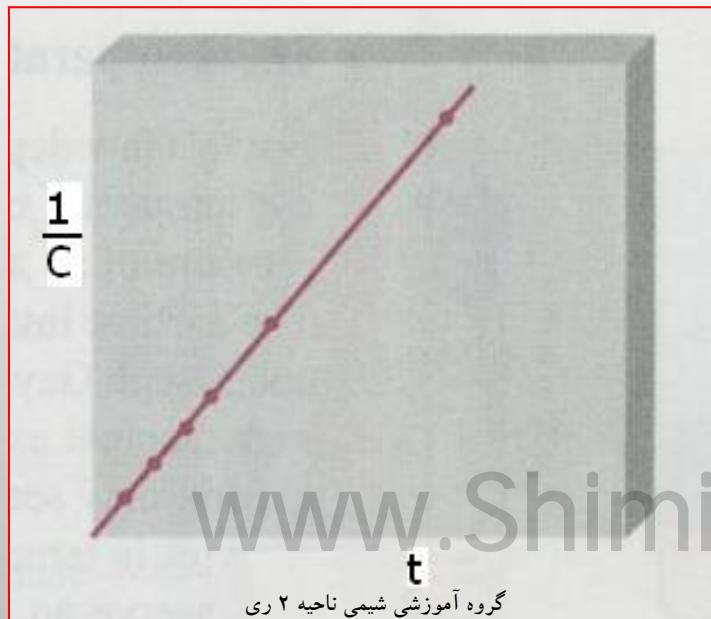
از دو طرف انتگرال می‌گیریم :

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$$

اگر (1/c) را بر حسب زمان (t) رسم نمائیم خط راستی بدست می‌آید

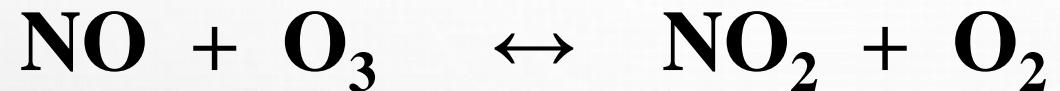
با شیب K.

شکل رو برو این منحنی را نشان می‌دهد.



مکانیسم واکنش

بعضی از واکنشها در طی یک مرحله صورت می‌گیرند. مانند واکنش زیر:



اما برخی چنین مسیر ساده‌ای را طی نمی‌کنند. برای مثال واکنش زیر را در نظر می‌گیریم:



اگر این واکنش بخواهد در طی یک مرحله صورت گیرد باید پنج ذره به طور همزمان با هم برخورد نمایند که احتمال آن بسیار کم می باشد و مسیر واقعی واکنش شامل دو مرحله پی در پی می باشد .



واکنش های پیچیده تر ممکن است دارای مراحل بیشتری باشند. هر یک از این مراحل یک واکنش مقدماتی (بنیادی) می باشند. مجموع واکنش های مقدماتی ، مکانیسم واکنش نامیده می شود.

واکنش های مقدماتی

واکنشی که در آن یک مولکول اثر کننده وجود دارد را یک مولکولی می گوئیم. تجزیه یا نوآرائی یک مولکول پر انرژی مثالهای این نوع واکنش می باشد:



واکنشی که در آن دو مولکول اثر کننده شرکت دارد، دومولکولی نامیده می شود.



واکنشی که در آن سه مولکول شرکت دارد ، سه مولکولی می گوئیم .



N_2 گیرنده انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوند جدید می باشد .

درجه یک واکنش مقدماتی با تعداد ذرات شرکت کننده در آن بسیار است.

مکانیسم واکنش و معادله سرعت

هدف، یافتن رابطه ای بین سرعت و درجه کلی واکنش می باشد.

برای این منظور واکنش کلی زیر را در نظر می گیریم.



فرض می کنیم مکانیسم

این واکنش به صورت

روبرو باشد:

سرعت تشکیل C و D تابع سرعت کندترین مرحله واکنش می باشد.

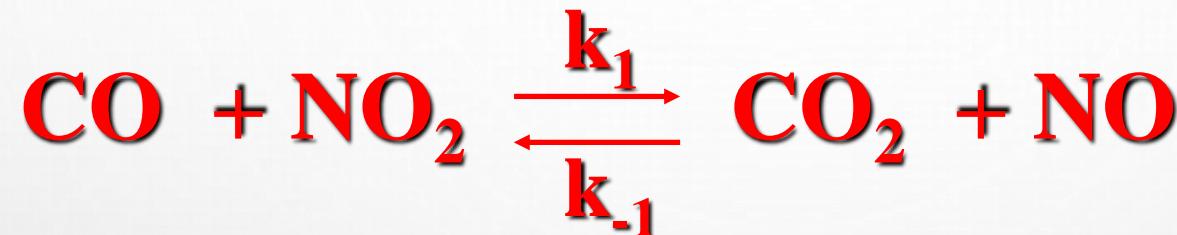
فرض می کنیم که در واکنش بالا، کندترین مرحله، مرحله اول بوده و ثابت سرعت آن K_1 باشد.

در نتیجه معادله سرعت مشاهده شده برابر است با:

$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A][B]$$

سرعت واکنش و تعادل

در حالت تعادل برای سرعت واکنش رفت و برگشت با یکدیگر برابر می باشد. برای مثال واکنش زیر را در نظر می گیریم.



$$k_1 [CO]_e [NO_2]_e = k_{-1} [CO_2]_e [NO]_e \quad \text{در حالت تعادل}$$

علامت e نشانه حالت تعادل می باشد. با نو آرائی رابطه فوق به رابطه

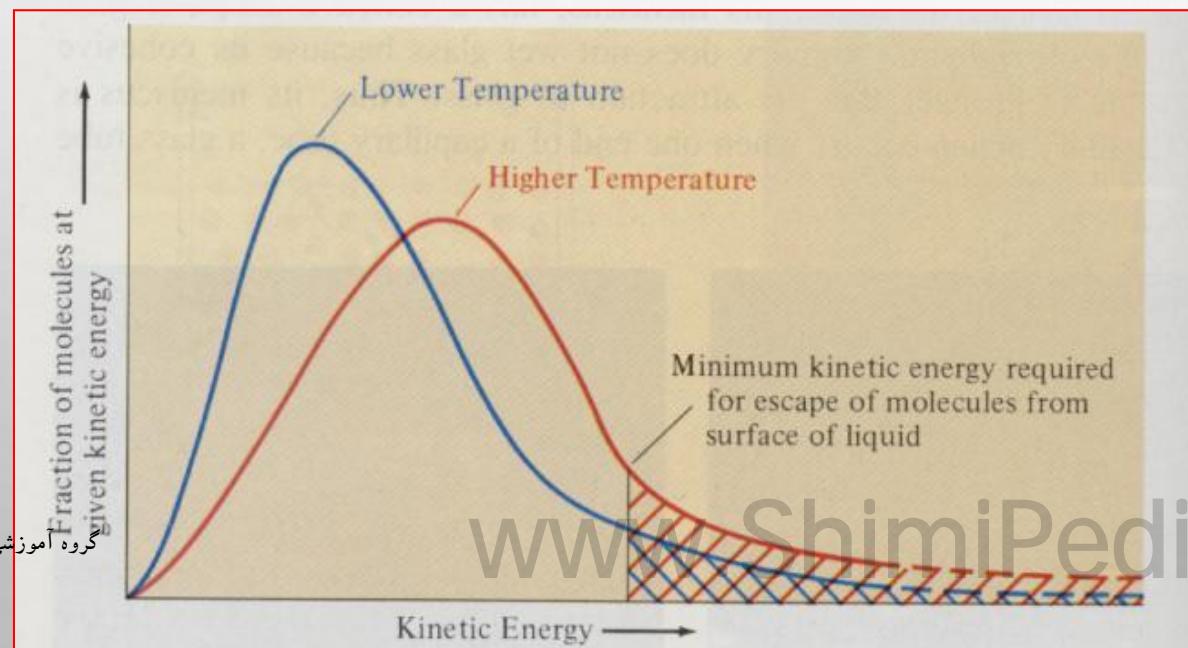
$$\frac{[CO_2]_e [NO]_e}{[CO]_e [NO_2]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = k_{eq}^{eq} \quad \text{زیر و ثابت تعادل (Ke) می رسمیم.}$$

اثر دمای سرعت واکنش

طبق نظریه برخورد، برای اینکه دوماده A و B با هم ترکیب شوند باید دومولکول درجهت مناسب و با انرژی با یکدیگر برخورد نمایند.

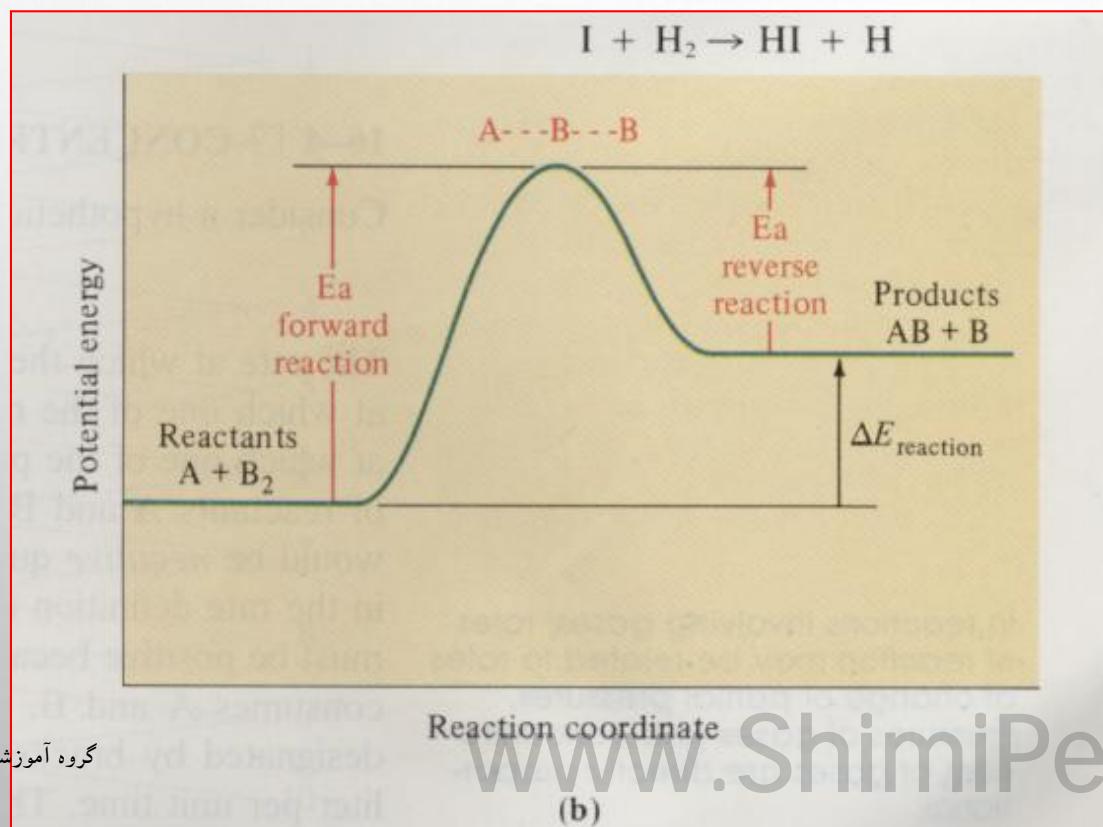
تنها مولکول هایی می توانند با یکدیگر ترکیب شوند که در موقع برخورد دارای یک حداقل انرژی بنام انرژی فعال سازی (E_a) باشند.

در شکل زیر منحنی توزیع انرژی ماکسول - بولتزمن در دو درجه حرارت مختلف رسم شده است. هر چه دما بیشتر باشد تعداد مولکولهایی که انرژی فعالسازی لازم را دارند بیشتر می شود و در نتیجه سرعت واکنش افزایش می یابد.



شکل زیر رابطه بین انرژی فعالسازی واکنش رفت (E_{af}) و واکنش

برگشت (E_{ar}) را با تغییرات انرژی کل واکنش نشان می دهد.



$$\Delta E = E_{af} + E_{ar}$$

آرینوس رابطه تجربی زیر را بین ثابت سرعت واکنش و انرژی فعالسازی یک واکنش ارائه داد.

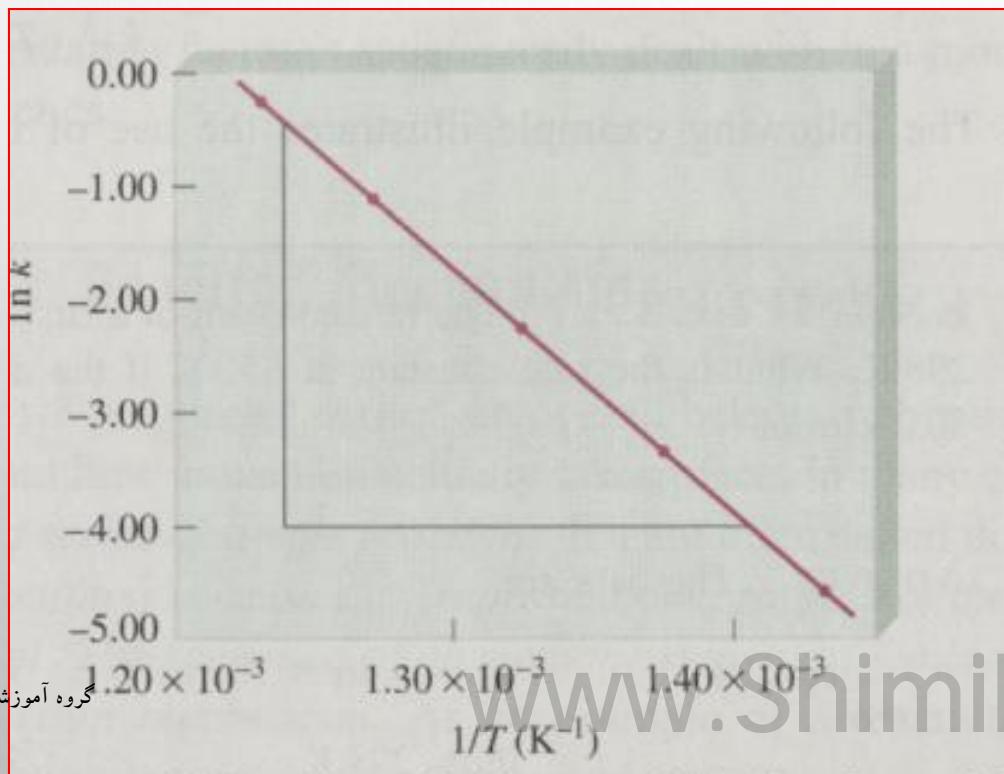
$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$
 یک عدد ثابت می باشد . A

با گرفتن لگاریتم طبیعی از دو طرف داریم

$$\ln k = \ln A - \left(E_a / RT \right)$$

معادله فوق نشان می دهد که اگر منحنی تغییرات $\ln k$ را بر حسب $1/T$

رسم نمائیم، خط راستی بدست می آید باشیب $-E_a / R$



با معلوم بودن انرژی فعالسازی و ثابت سرعت در یک دمای معین می توان با استفاده از این رابطه زیر ، ثابت سرعت را در هر دمائی محاسبه کرد .

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

مثال : انرژی فعالسازی و ثابت سرعت واکنش زیر را در دمای 305 k محاسبه کنید .



مثال : انرژی فعالسازی و ثابت سرعت واکنش زیر را در دمای 305 k محاسبه کنید .



$$K_1 = 5.03 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1} \text{ at } 298 \text{ k}$$

$$K_2 = 6.71 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1} \text{ at } 333 \text{ k}$$

در ابتدا با استفاده از K_2, K_1 در دو دما انرژی فعالسازی را حساب

می کنیم .

$$\ln \frac{6.71}{5.03 \times 10^{-2}} = -\frac{Ea}{1.99} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{298} \right) \Rightarrow$$

$$Ea = 21300 \text{ cal} = 2103 \text{ kcal}$$

پرای محاسبه ثابت سرعت در دما ۳۰۵ از انرژی فعالسازی بدست آمده و دمای ۳۳۳ k استفاده می کنیم . درنتیجه :

$$\ln \frac{6.71}{k_2} = -\frac{21300}{1.99} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{333} \right) \Rightarrow k_2 = 0.36 M^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

کاتالیزورها

ماده ای که سرعت واکنش را زیاد می کند در حالی که در استوکیومتری واکنش وجود آن لازم نیست را کاتالیزور می گوئیم.

کاتالیزورها مسیر انجام واکنش را عوض می کنند بطوریکه در مسیر جدید انرژی فعالسازی کمتر باشد.

برای مثال واکنش زیر رادر نظر می گیریم:



این واکنش کند است زیرا برای کندن دو الکترون از یون Ti^+ با پد سه کاتیون به هم برخورد کند که غیر محتمل به نظر می رسد.

اما این واکنش توسط یونهای Mn^{2+} به طریق زیر کاتالیزور می شود :



در مکانیسم جدید به جای برخورد سه کاتیون ، سه برخورد دوتائی

سریع صورت می گیرد .

انواع کاتالیزورها

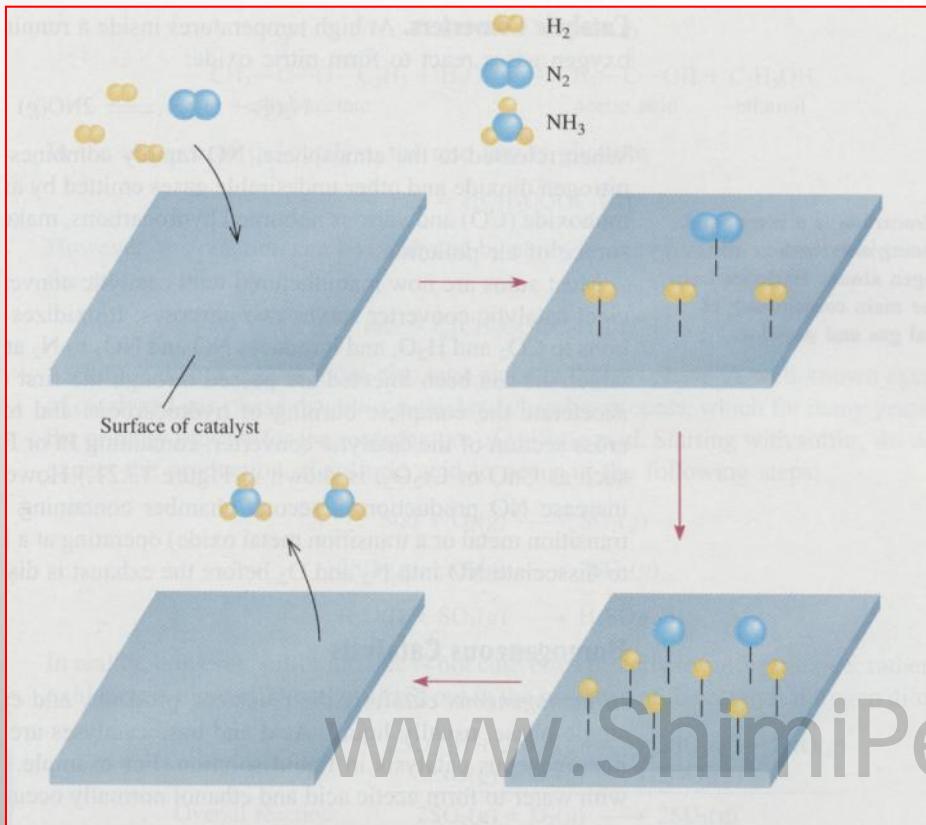
اگر مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در یک فاز باشند، کاتالیزور راهنمگن می‌گوئیم.

اگر عمل کاتالیز کردن در مرز بین دو فاز یا در سطح کاتالیزور انجام شود، کاتالیزور ناهمگن نامیده می‌شود. یکی از بهترین مثال‌های این نوع کاتالیزکردن، هیدروژن دار شدن ترکیب‌های اشباع نشده است.



این واکنش در فاز گازی بسیار کند می باشد امادر مجاورت پودر فلزاتی مثل نیکل، پلاتین و پالادیم به سرعت انجام می شود. این فلزات هیدروژن را روی سطح خود جذب می کنند و واکنش در سطح فلز رخ می دهد.

نحوه عمل کاتالیزور در
شکل روی نشان داده
شده است.



مثال : انرژی فعالسازی واکنشی در 25°C ، 50 kJ/mol می باشد. بر اثر افزودن یک کاتالیزور مناسب، سرعت واکنش 10^6 برابر افزایش یافته است. انرژی فعالسازی واکنش را در حضور کاتالیزور حساب کنید.

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea_1 - Ea_2}{2.303 RT}$$

$$\log \frac{10}{10^6} = \frac{50000 - Ea_2}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

گروه آموزشی شیمی ناحیه ۲ ری
 $Ea_2 = 16000 \text{ J/mol} = 16 \text{ kJ/mol}$