

به نام آنکه در ما گفتن آموخت

سینتیک شیمیایی

آزمون نامه آموزشی شیمی

میرقائمی

منطبق با برنامه آزمون ۷ آبان ۹۵

ویژه پایه چهارم دبیرستان



آنچه در گذشته خوانده اید ...

از قسمت قبل یادتون هست که مباحث مربوط به بررسی مفهوم سرعت در واکنش های شیمیایی به طور کامل توضیح داده شد و در آخر هم سعی کردیم با حل یک مثال ساده، تفهیم این مباحث رو برای شما آسون تر کنیم. اگر به هر دلیلی موفق نشدید که قسمت قبل رو مطالعه کنید، پیشنهاد می کنم ابتدا از لینک زیر اونو دانلود و مطالعه کنید، بعد بیان سراغ این قسمت.

<http://www.kanoon.ir/Article/134188>

معادله سرعت واکنش، مرتبه واکنش و نمودارهای [سرعت - زمان]

در یک واکنش شیمیایی، به رابطه بین سرعت واکنش و غلظت مواد واکنش دهنده، معادله سرعت یا قانون سرعت می گوییم. این رابطه در حجم و دمای ثابت برای واکنش فرضی $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ به صورت زیر می باشد:

$$R_{\text{Reaction}} = k[A]^m[B]^n$$

که در آن k ثابت سرعت واکنش، $[A]$ ، $[B]$ غلظت مواد واکنش دهنده و m, n همان ضرایب استوکیومتری A, B در معادله یک مرحله ای (با بنیادی) می باشد.

نکته: مقدار ثابت سرعت واکنش (k) برای هر واکنش به صورت تجربی تعیین می شود و تابعی از ماهیت واکنش دهنده ها، انرژی فعال سازی^۱ و دما (بر حسب کلوین) می باشد:

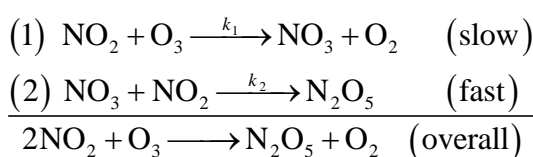
$$k = A.e^{\left(\frac{E_a}{R.T}\right)} \quad (\text{Arrhenius Equation})$$

با توجه به معادله اخیر با افزایش دما و کاهش انرژی فعال سازی با استفاده از کاتالیزگر، می توان مقدار ثابت سرعت واکنش و در نهایت، سرعت واکنش را افزایش داد.

نکته: برای واکنش های چند مرحله ای مقادیر m, n بصورت تجربی و از داده های مربوط به اندازه گیری های آزمایشگاهی بدست می آید.

نکته: در واکنش های چند مرحله ای، معادله سرعت کلی همان معادله سرعت مربوط به مرحله ای است که آهسته ترین سرعت را دارد. (البته به شرطی که در آهسته ترین واکنش، ذره حد واسط به عنوان واکنش دهنده وجود نداشته باشد)

به عنوان مثال واکنش بین گاز نیتروژن دی اکسید و اوزون در دمای ۲۳۱ کلوین به صورت زیر می باشد:



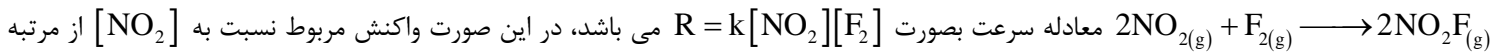
$$R_{(\text{overall})} = k_1 [\text{NO}_2][\text{O}_3]$$

¹ Activation Energy



نکته: مقادیر مربوط به غلظت مواد جامد یا مایع خالص در معادله سرعت تاثیر داده نمی شوند.

نکته: در یک واکنش شیمیایی، به مجموع توان های واکنش دهنده ها در معادله سرعت، مرتبه واکنش می گویند. به عنوان مثال در واکنش



اول، نسبت به $[\text{F}_2]$ از مرتبه اول و در کل از مرتبه دوم محسوب می شود.

نکته: مرتبه واکنش می تواند عدد اعشاری و یا حتی منفی نیز باشد.

نکته: در بعضی از واکنش ها، سرعت واکنش مستقل از غلظت واکنش دهنده ها می باشد و تنها به مقدار ثابت سرعت واکنش (k) بستگی دارد. به این

دسته از واکنش ها، واکنش های مرتبه صفر می گوئیم.



نکته: برای واکنش های مرتبه اول و دوم و مرتبه های دیگر، نمودار (سرعت-زمان) به شکل زیر می باشد:



نکته: برای بدست آوردن واحد ثابت سرعت واکنش (k)، می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$[k] : \frac{\text{mol}^{(1-n)}}{\text{Lit}^{(1-n)} \cdot \text{s}}$$

که در آن n مرتبه کلی واکنش می باشد.



نظریه های حاکم بر سینتیک شیمیایی

تا کنون به بررسی روند انجام واکنش های شیمیایی در مقیاس میکروسکوپی و مطالعه سرعت واکنش ها به صورت تجربی پرداختیم. به منظور بررسی دقیق چگونگی انجام یک واکنش شیمیایی لازم است که به مطالعه مرحله به مرحله آن واکنش در ابعاد مولکولی (میکروسکوپی) بپردازیم. به این فرآیند مکانیسم واکنش یا سازوکار واکنش می گوئیم.

در بررسی سازوکارهای واکنش های شیمیایی دو نظریه وجود دارد:

(۱) نظریه برخورد

(۲) نظریه حالت گذار (نظریه پیچیده فعال)

نکته: اساس هر دو نظریه بر مبنای برخورد بین ذرات واکنش دهنده شکل گرفته است اما میان آن ها تفاوت های زیادی وجود دارد.

• نظریه برخورد

بر طبق این نظریه سرعت یک واکنش شیمیایی به تعداد برخوردهای موثر یا کارا بین ذرات واکنش دهنده، در واحد حجم و زمان بستگی دارد. به عبارت دیگر یک واکنش شیمیایی زمانی صورت می پذیرد که میان ذرات واکنش دهنده برخوردهای موثر رخ دهد. فاکتورهای یک برخورد موثر (کارا) عبارتند از:

(a) تعداد برخورد کافی

با افزایش تعداد برخوردها در بین ذرات واکنش دهنده می توان احتمال انجام واکنش را افزایش داد.

نکته: افزایش غلظت مواد واکنش دهنده و همچنین افزایش دما دو عامل اصلی در افزایش تعداد برخوردهای کافی در بین ذرات واکنش دهنده محسوب می شوند.

نکته: اگر حداقل یکی از مواد واکنش دهنده به حالت گازی باشد، با افزایش فشار نیز می توان تعداد برخوردهای کافی در بین ذرات واکنش دهنده را افزایش داد.

نکته: فاکتور تعداد برخوردهای کافی یک شرط لازم (و نه کافی) برای انجام واکنش های شیمیایی محسوب می شود.

(b) جهت گیری مناسب ذرات واکنش دهنده هنگام برخورد

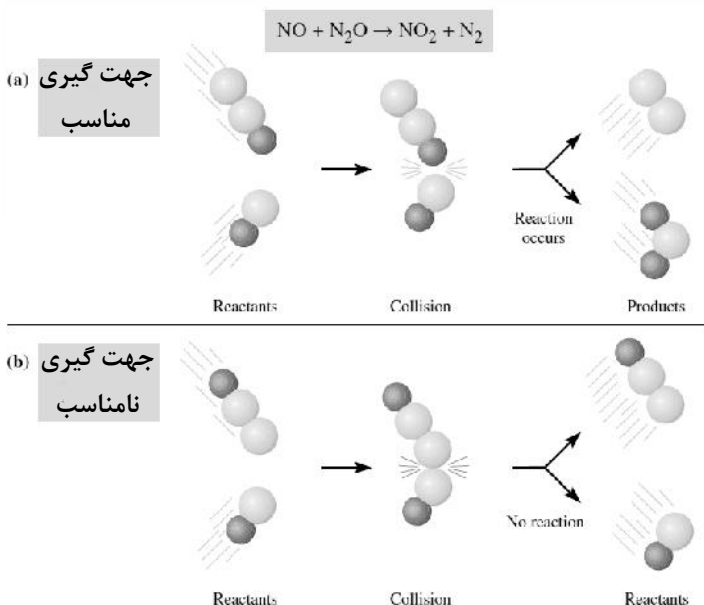
با برخورد ذرات واکنش دهنده با یکدیگر در جهت مناسب احتمال انجام

واکنش افزایش می یابد.

نکته: منظور از جهت گیری مناسب، برخورد اتم هایی است که قرار است با هم واکنش دهند و منجر به تشکیل فرآورده ها شوند:

نکته: فاکتور جهت گیری مناسب ذرات واکنش دهنده هنگام برخورد یک

شرط لازم (و نه کافی) برای انجام واکنش های شیمیایی محسوب می شود.





(C) انرژی کافی هنگام برخورد

با افزایش انرژی ذرات واکنش دهنده به هنگام برخورد می توان احتمال انجام واکنش را افزایش داد.

نکته: ذرات واکنش دهنده به هنگام برخورد باید دارای یک انرژی اولیه جهت انجام واکنش باشند. به حداقل انرژی لازم برای انجام واکنش انرژی فعال سازی می گوئیم.

نکته: افزایش دما یک عامل مهم در افزایش انرژی لازم به هنگام برخورد ذرات واکنش دهنده محسوب می شود.

نکته: فاکتور انرژی کافی هنگام برخورد با برقرار بودن دو شرط قبلی یک شرط کافی برای انجام واکنش های شیمیایی محسوب می شود.

نکته: نارسایی های نظریه برخورد عبارتند از:

۱. در نظر گرفتن ذرات واکنش دهنده به صورت کره های سخت.
۲. قابلیت توجه واکنش های ساده ای که فقط در فاز گازی رخ می دهند.
۳. عدم امکان محاسبه انرژی فعال سازی.
۴. نادیده گرفتن سازوکار واکنش در حفاصل برخورد موثر واکنش دهنده ها و تشکیل فرآورده ها.
۵. عدم در نظر گرفتن حرکت های چرخشی و ارتعاشی برای ذرات واکنش دهنده.

• نظریه حالت گذار

بر طبق این نظریه ذرات واکنش دهنده پس از برخورد با یکدیگر از یک حالت ناپایدار و گذرا عبور کرده و به فرآورده ها تبدیل می شوند. به این حالت ناپایدار که در آن هم زمان پیوندهای اولیه در حال شکستن و پیوندهای جدید در حال تشکیل هستند حالت گذار یا پیچیده فعال می گوئیم.

به عنوان مثال در واکنش $I^- + CH_3Cl \longrightarrow CH_3I + Cl^-$ داریم:



نکته: از جمله ویژگی های حالت گذار می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. سطح انرژی آن از واکنش دهنده ها و فرآورده ها بالاتر است و دارای ساختاری کاملا ناپایدار می باشد.
۲. در ساختار آن فقط پیوندهایی که قرار است شکسته یا تشکیل شوند سست هستند و با نقطه چین نشان داده می شوند.
۳. بدلیل ناپایداری زیاد نمی توان آن را حین واکنش جداسازی و شناسایی کرد.
۴. تشکیل حالت گذار از واکنش دهنده ها یک فرآیند گرماگیر است.

نکته: مانند نظریه برخورد، برای تبدیل ذرات واکنش دهنده به حالت گذار، جهت گیری مناسب و انرژی کافی به هنگام برخورد دو شرط اساسی محسوب می شوند.

نکته: برای رسم ساختار حالت گذار ابتدا ساختار لوویس ذرات برخورد کننده را در جهت مناسب و در کنار یکدیگر رسم می کنیم، سپس پیوندهایی که قرار است شکسته و تشکیل شوند را با نقطه چین و ما بقی پیوند ها را با خط تیره نمایش می دهیم.



نکته: برتری های نظریه حالت گذار عبارتند از:

۱. در نظر گرفتن تاثیر ذرات بر یکدیگر.
۲. قابلیت توجیه واکنش هایی که در فاز محلولی و گازی رخ می دهند.
۳. امکان محاسبه انرژی فعال سازی.
۴. بررسی دقیق سازوکار واکنش در حداصل برخورد موثر واکنش دهنده ها و تشکیل فرآورده ها.
۵. در نظر گرفتن تمامی حرکت های انتقالی، چرخشی و ارتعاشی برای ذرات واکنش دهنده.

عوامل موثر بر سینتیک واکنش های شیمیایی

همانطور که از بخش های قبل به یاد دارید، برای تبدیل ذرات واکنش دهنده به فرآورده ها لازم است تا میان آن ها یک برخورد موثر رخ دهد، بنابراین هر عاملی که منجر به افزایش تعداد این برخوردها و یا آسان تر شدن این عمل شود، باعث افزایش سرعت واکنش می گردد. به طور کلی عوامل گوناگونی بر سرعت واکنش های شیمیایی تاثیر می گذارند که مهمترین آن ها عبارتند از:

۱. طبیعت یا ماهیت شیمیایی واکنش دهنده ها

به طور کلی هرچه فعالیت شیمیایی یک واکنش دهنده بیشتر باشد، واکنش پذیری آن بیشتر و در نتیجه سرعت واکنش بیشتر خواهد بود.

نکته: طبیعت واکنش دهنده ها مهمترین عامل تعیین کننده سرعت در یک واکنش است اما نمی توان از آن به عنوان یک متغیر درجهت بهبود بخشیدن به سرعت واکنش ها استفاده کرد زیرا با تغییر ماهیت واکنش دهنده ها نوع واکنش نیز تغییر خواهد کرد.

۲. حالت فیزیکی واکنش دهنده ها

به طور کلی هرچه سطح تماس بین واکنش دهنده ها در یک واکنش بیشتر باشد، سرعت واکنش بیشتر خواهد بود.

نکته: در یک واکنش شیمیایی سطح تماس بین واکنش دهنده هایی که در فاز گازی و محلولی هستند بسیار بیشتر از سطح تماس آن ها در فاز جامد است، بنابراین سرعت واکنش در این فازها بیشتر است.

نکته: اگر همه واکنش دهنده ها در یک فاز (محلولی یا گازی) باشند، سرعت واکنش بیشتر خواهد بود، در صورتی که اگر واکنش دهنده ها در چند فاز مختلف باشند، سطح تماس در بین آن ها کاهش یافته و از سرعت واکنش کاسته می شود.

نکته: با پودر کردن یا خرد کردن واکنش دهنده هایی که در فاز جامد هستند می توان سرعت واکنش را تا حد بسیار زیادی افزایش داد.

۳. غلظت واکنش دهنده ها

در اکثر واکنش های شیمیایی، هرچه غلظت واکنش دهنده ها بیشتر باشد، تعداد برخوردها بیشتر شده و سرعت واکنش افزایش می یابد.

نکته: در واکنش های مرتبه صفر، سرعت واکنش از غلظت واکنش دهنده (ها) مستقل است و فقط به دما، ماهیت واکنش دهنده (ها) و انرژی فعال سازی واکنش، وابسته است.



۴. دما

به طور کلی با افزایش دما در یک واکنش شیمیایی (گرماگیر یا گرماده)، سرعت واکنش افزایش می یابد.

نکته: در یک واکنش شیمیایی با افزایش دما، جنبش ذرات واکنش دهنده بیشتر شده، سطح انرژی واکنش دهنده ها افزایش یافته و در نتیجه تعداد برخوردهای موثر افزایش می یابد.

نکته: به طور کلی تاثیر افزایش دما بر واکنش هایی که دارای انرژی فعال سازی بیشتری هستند، بیشتر است.

۵. فشار

در یک واکنش یک طرفه که حداقل یکی از واکنش دهنده ها در فاز گازی باشد، با افزایش فشار، سرعت واکنش افزایش می یابد.

نکته: در یک واکنش شیمیایی یک طرفه که حداقل یکی از واکنش دهنده ها به حالت گازی است، با افزایش فشار در سیستم، حجم کاهش یافته و غلظت ماده گازی زیاد می شود.

۶. کاتالیزگر

به طور کلی در یک واکنش شیمیایی با افزودن کاتالیزگر، سرعت واکنش افزایش می یابد.

نکته: به ماده ای که باعث افزایش سرعت واکنش می شود ولی در واکنش مصرف نمی گردد، کاتالیزگر یا کاتالیزور می گوئیم. کاتالیزگرها از طریق تغییر مسیر و سازوکار واکنش و در نهایت کاهش انرژی فعال سازی، منجر به افزایش سرعت واکنش می شوند.

نکته: حضور کاتالیزگر بر سطح انرژی واکنش دهنده ها و فرآورده ها بی تاثیر است، بنابراین افزودن کاتالیزگر تاثیری بر H واکنش ندارد.

تاثیر کاتالیزگر بر یک واکنش شیمیایی

افزایش	کاهش
سرعت واکنش رفت و برگشت (به یک اندازه)	انرژی فعال سازی واکنش رفت و برگشت (به یک اندازه)
غلظت پیچیده فعال	سطح انرژی پیچیده فعال
پایداری پیچیده فعال	زمان انجام واکنش
تعداد مراحل یک واکنش (احتمالی)	مسیر انجام واکنش (احتمالی)

نکته: کاتالیزگرها بر پارامترهای ترمودینامیکی یک واکنش تاثیر نمی گذارند، به بیان دیگر کاتالیزگرها موجب خودبه خودی شدن واکنش هایی غیر خودبه خودی نمی شوند.

نکته: برتری های کاتالیزگر نسبت به دما :

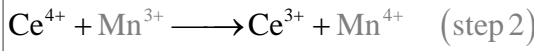
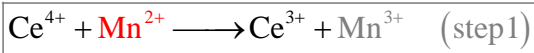
۱. صرفه جویی در مصرف انرژی و کاهش هزینه
۲. جلوگیری از آسیب دیدن موادی که نسبت به گرما حساس بوده و تجزیه می شوند.



نکته: به واکنش هایی که در آن کاتالیزگر و تمامی مواد واکنش دهنده در یک فاز باشند، واکنش کاتالیز شده همگن می گوئیم، در غیر این صورت آن واکنش از نوع کاتالیز شده ناهمگن است.

به عنوان مثال برای واکنش سه مرحله ای $2\text{Ce}^{4+} + \text{Ti}^+ \xrightarrow{\text{Mn}^{2+}} 2\text{Ce}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ ، یون های Mn^{3+} و Mn^{4+} ذرات حد واسط و یون Mn^{2+}

کاتالیزگر می باشد و واکنش فوق از نوع کاتالیز شده همگن است. مراحل واکنش فوق در شکل مقابل نشان داده شده است.



نکته: اگر یک کاتالیزگر به صورت یون (مانند $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \dots$) نشان داده شود در فاز

محلولی یا (aq) قرار دارد، همچنین کاتالیزگرهای فلزی و اکسید فلزی (مانند $\text{V}_2\text{O}_5, \text{MnO}_2, \text{Ni}, \text{Pt}, \dots$) در فاز جامد یا (s) هستند.

نکته: به طور کلی، تمام واکنش هایی که کاتالیزگر آن ها در فاز جامد است از نوع واکنش کاتالیز شده ناهمگن محسوب می شوند.

نکته: هرچه ذرات کاتالیزگر کوچک تر باشد، سطح فعال آن افزایش یافته و در نتیجه سرعت واکنش افزایش می یابد.

آزمون نامه آموزشی شیمی
میرقائمی