

« سینتیک شیمیایی »

با یک نگاه سطحی به پیرامون اطراف خود که مملوء از واکنش‌های شیمیایی است در می‌یابیم که برخی از این واکنش‌ها سریع، برخی کند و برخی دیگر نیز بی‌نهایت کند هستند در دنیای امروزی بنا به حساسیت انسان به زمان در صنعت تلاش می‌شود که سرعت برخی از واکنش‌ها را افزایش داده و در نتیجه در مدت زمان کمتری فرآورده‌ی مورد نظر را تولید کنند اما همیشه افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی مطلوب نبوده و برخی مواقع نیز کاهش سرعت واکنش‌ها برای نگهداری و افزایش طول عمر مواد مد نظر بوده (حفظ کتاب‌های دست‌نویس قدیمی با ارزش در مقابل پوسیدگی بر اثر تجزیه شدن). علاوه بر این شیمی‌دان‌ها در پی یافتن واکنش‌های پربازده برای تولید یک فرآورده‌ی شیمیایی هستند واکنش پربازده واکنشی است که در مدتی کوتاه مقدار چشم‌گیری فرآورده تولید کند، فرآورده‌ای خالص که تولید آن صرفه اقتصادی داشته باشد. یکی از شاخه‌های علم شیمی که به مطالعه سرعت واکنش‌های شیمیایی و چگونگی انجام آن‌ها می‌پردازد «سینتیک شیمیایی» نام دارد.

اصطلاح سینتیک از واژه‌ی یونانی «سینتیس» به معنی «حرکت» گرفته شده است و علم سینتیک علم مطالعه‌ی، ناظر بر تجزیه فرآیندهایی که در آن‌ها مواد واکنش‌دهنده تجزیه و تبدیل به محصول می‌گردند که اساس مطالعه سرعت و چگونگی انجام واکنش‌های شیمیایی است.

☑ به‌طور خلاصه «سینتیک» در یک کلمه یعنی «سرعت»

واکنش‌های شیمیایی از نظر زمان انجام واکنش به سه دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از :

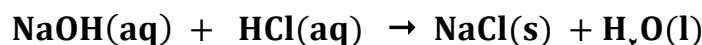
۱) واکنش‌های سریع (تند) : واکنش‌هایی که زمان انجام این واکنش‌ها کم و در حدود ثانیه می‌باشند. به عنوان مثال:

❖ سوختن بنزین در سیلندر خودرو

❖ واکنش $O_2(g)$ و $H_2(g)$ که با ایجاد جرقه در محیط واکنش به صورت انفجاری رخ می‌دهد.

❖ فرو بردن کبریت روشن در بنزین

❖ ختنی شدن اسید و باز :



❖ سوختن الیاف آهن در اکسیژن خالص

❖ واکنش فلزات فعال (گروه‌های قلیایی و قلیایی خاکی) با آب

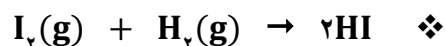
استثناء : منیزیم با آب سرد واکنش نمی‌دهد و Be هم که اصلاً با آب واکنش نمی‌دهد.



۲) واکنش‌های کند (آهسته) : که انجام واکنش روزها و یا هفته ها طول می کشد. به عنوان مثال :

❖ زنگ زدن اشیاء آهنی و تبدیل شدن آن‌ها به اکسید فلزی

❖ ماندن شیر در هوای آزاد



۳) واکنش‌های بسیار کند (خیلی آهسته) : که انجام واکنش در حدود سال‌ها و قرن‌ها طول می کشد. به عنوان مثال :

❖ تجزیه ماده‌ی سازنده‌ی کاغذ (سلولز) به مقداری خرده کاغذ (گلوکز)

❖ واکنش آهن با آب

❖ هضم غذا در معده بدون آنزیم که مدت زمان انجام واکنش 10^9 ثانیه (۳۲ سال)

❖ واکنش منیزیم با آب سرد

❖ واکنش تبدیل آب اقیانوس‌ها به اسید نیتریک در مجاورت هوا



❖ فاسد شدن یک جسد مومیایی شده‌ی باستانی

❖ زنگ زدن آهن در هوای معمولی، به طوری که در این شرایط زنگ زدن کامل یک قطعه آهن ممکن است سال‌ها طول بکشد.

❖ تبدیل گرافیت به الماس : $C \text{ (الماس)} \rightarrow C \text{ (گرافیت)}$

نتیجه گیری : سرعت واکنش‌های شیمیایی در شرایط یکسان از دما و غلظت با هم تفات دارند و برخی از آن‌ها تند و برخی کند می باشند.

حال می خواهیم واکنش تبدیل آب اقیانوس‌ها به اسید نیتریک در مجاورت هوا را از دید ترمودینامیکی بررسی کنیم.



چون تغییرات آنتالپی برای واکنش بالا منفی می باشد در نتیجه تبدیل آب اقیانوس‌ها به اسید نیتریک به طور خودبه خودی در طبیعت انجام می شود ولی آن قدر آرام که سال‌ها به طول می انجامد. (از لحاظ ترمودینامیکی خود به خودی ولی از نظر سینتیکی به طور بسیار کند) این واکنش به واسطه‌ی سد سینتیکی بر سر راه آن از نظر سینتیکی پایدار و به دلیل $\Delta G < 0$ از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند.

یادآوری: ترمودینامیک خودبه‌خود بودن یا غیرخودبه‌خودی بودن یک واکنش را تعیین می‌کند اگر تغییرات آنتالپی (ΔH) واکنش منفی باشد واکنش خودبه‌خودی، در غیر این صورت به صورت غیرخودبه‌خودی خواهد بود. در واقع ترمودینامیک امکان وقوع یک واکنش را بررسی می‌کند نه چگونگی آن را.

* پس در نتیجه خودبه‌خودی بودن یک واکنش به تنهایی دلیل بر وقوع آن واکنش نبوده بلکه باید از نظر سینتیکی نیز انجام پذیر باشد. به این ترتیب سینتیک شیمیایی و ترمودینامیک شیمیایی را می‌توان مکمل یکدیگر دانست.

* چون آنتالپی (H) و سطح انرژی (E) واکنش‌دهنده‌ها یا فرآورده‌ها به‌طور مطلق قابل اندازه‌گیری نیست پس نمی‌توان به کمک آن‌ها سرعت یک واکنش شیمیایی را تعیین کرد.

نکته: واکنش‌های زیادی وجود دارند که ترمودینامیک امکان وقوع آن‌ها را پیش‌بینی می‌کند اما از دید سینتیک راه مناسبی برای وقوع آن‌ها وجود ندارد.

نکته: خود به‌خودی بودن یک واکنش از دید ترمودینامیک به این معنا نیست که واکنش یاد شده بایستی سریع انجام شود. به‌طور خلاصه داریم:

وظایف حیصلی سینتیک:

- بررسی سرعت واکنش‌های شیمیایی.
- بررسی عوامل موثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی.
- ساختار و ویژگی گونه‌هایی که در هر مرحله از واکنش تولید یا مصرف می‌شود. (ماهیت)
- بررسی شرایط بهینه برای انجام واکنش.
- بررسی «چگونگی» انجام واکنش‌های شیمیایی و نحوه‌ی تبدیل مواد به یکدیگر.

وظایف حیصلی ترمودینامیک:

- مقایسه‌ی سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها و بررسی تغییر آنتالپی (ΔH)
- بررسی تغییر آنتروپی (ΔS)
- بررسی پیشرفت واکنش
- بررسی «امکان» وقوع واکنش‌ها یا به عبارت دیگر تعیین خودبه‌خودی یا غیرخودبه‌خودی واکنش‌ها

مفهوم سرعت و مسائل مربوط به آن

به واکنش میان برم و اسید فرمیک در محلول آبی توجه کنید :



(بی رنگ) (بی رنگ) (بی رنگ) (قرمز رنگ)

وقتی محلول Br_2 و محلول HCOOH را در ظرف واکنش روی هم بریزیم محلول در ابتدا به دلیل زیاد بودن غلظت Br_2 قرمز رنگ است (حجم و غلظت هر دو محلول را یکسان در نظر می‌گیریم) با گذشت زمان مولکول‌های Br_2 با HCOOH واکنش می‌دهند و به تدریج از بین می‌روند از این رو غلظت Br_2 در ظرف واکنش به تدریج کم و کم‌تر می‌شود و از آن‌جا محلول نیز کم رنگ و کم رنگ‌تر شده تا این که سرانجام به بی‌رنگی می‌گراید.

حال برای بررسی در سطح مولکولی، یک واکنش $A \rightarrow B$ گازی را در یک دوره‌ی زمانی ۶۰ دقیقه در نظر می‌گیریم مقداری A در ظرف واکنش قرار می‌دهیم تا بتدریج به B تبدیل شود ظرف واکنش در آغاز ($t=0$) تنها دارای مولکول‌های A است اما با گذشت زمان مولکول‌های A به مولکول‌های B تبدیل می‌شود. بدین‌سان هر چه زمان بیشتری از شروع واکنش بگذرد از تعداد مولکول‌های A در ظرف کاسته شده بر تعداد مولکول‌های B افزوده می‌شود.

هر چه که این مراحل در زمان کوتاه‌تری رخ دهد می‌گوییم که پیشرفت واکنش بیشتر است.

حال با اشاره به این دو مثال خواستیم تعریفی ملموسی از پیشرفت واکنش و سرعت واکنش ارائه دهیم :

به کم شدن مقدار واکنش‌دهنده‌ها و زیاد شدن مقدار فرآورده‌ها با گذشت زمان پیشرفت واکنش گویند. به مقدار پیشرفت یک واکنش در واحد زمان، سرعت واکنش گویند و بیان‌گر سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها یا سرعت تولید فرآورده‌ها است که هر دو با گذشت زمان کاهش می‌یابند.

❖ پیشرفت یک واکنش به معنای آن است که چه مقدار از واکنش‌دهنده‌ها به فرآورده‌ها تبدیل می‌شود و به معنای سریع بودن آن نیست ممکن است یک واکنش پیشرفت زیادی داشته باشد ولی سرعت آن بسیار کند باشد؛ زیرا لزوماً رابطه‌ای میان پیشرفت واکنش و سرعت انجام آن وجود ندارد. به طور مثال واکنش $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ در دمای اتاق پیشرفت خوبی دارد ولی بسیار آهسته انجام می‌شود.

❖ سرعت واکنش به ما می‌گوید که واکنش یاد شده تا چه اندازه سریع روی می‌دهد سرعت واکنش کمیتهی تجربی است و با اندازه‌گیری سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها یا سرعت تولید فرآورده‌ها معین می‌شود.

با کمک ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری واکنش‌دهنده‌ها یا فرآورده‌ها مانند جرم - حجم - فشار - غلظت - رنگ و با توجه به شرایط لازم برای انجام واکنش به ویژه دما و فشار، می‌توان سرعت یک واکنش شیمیایی را تعیین کرد برای این منظور ابتدا

چگونگی بدست آوردن سرعت مصرف گونه‌های واکنش‌دهنده و تولید فرآورده را مطرح کرده و سپس توسط آن‌ها سرعت واکنش‌ها را بدست می‌آوریم.

سرعت‌های قابل اندازه‌گیری :

(الف) سرعت متوسط (ب) سرعت لحظه‌ای (در بخش نمودارها توضیح داده می‌شود)

(الف) سرعت متوسط : به تغییرات یکی از ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری ماده (مول، غلظت، حجم) بر مدت زمان لازم بر انجام این تغییرات «سرعت متوسط» می‌گویند که همواره مثبت بوده و آن را با \bar{R} نشان می‌دهند. سرعت متوسط از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید :

$$\bar{R} = \frac{\left| \text{تغییرات یک کمیت قابل اندازه‌گیری} \right|}{\text{مدت زمان لازم برای انجام تغییرات}} = \frac{|\Delta q|}{\Delta t}$$

(مثال) برای واکنش $2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$ مطابق جدول مقابل سرعت متوسط مصرف NO_2 و تولید NO را

در بازه‌ی زمانی ۵ تا ۱۰ ثانیه بر حسب $\frac{mol}{l.s}$ بدست آورید؟

زمان (s) \ غلظت	۵	۱۰	۲۰
NO_2	۳/۳	۲/۷	۱/۹
NO	۰/۸	۰/۱۴	۰/۲۲
O_2	۰/۴	۰/۷	۰/۱۱

حل : کمیت قابل اندازه‌گیری در این مسئله نیز غلظت مولار می‌باشد. بنابراین مطابق رابطه‌ی زیر و با توجه به تغییرات زمانی

$$\Delta t_1 = 5s \text{ و } \Delta t_2 = 10s \text{ داریم :}$$

$$\bar{R} = \frac{\left| \text{تغییرات غلظت مولار} \right|}{\text{مدت زمان}} = \frac{|\Delta m|}{\Delta t} = \frac{|m_2 - m_1|}{t_2 - t_1}$$

سرعت متوسط مصرف گونه‌ی NO_2 در فاصله ۵ تا ۱۰ ثانیه :

$$\Delta [NO_2] = [NO_2]_2 - [NO_2]_1 = 2/7 \frac{mol}{l} - 3/3 \frac{mol}{l} = -0.7 \frac{mol}{l}$$

$$\bar{R}_{NO_2} = \frac{|\Delta [NO_2]|}{\Delta t} = \frac{|-0.7|}{10s - 5s} = \frac{0.7 \frac{mol}{l}}{5s} = 0.14 \frac{mol}{l.s}$$

سرعت متوسط تولید گونه NO در فاصله زمانی ۵ تا ۱۰ ثانیه :

$$\Delta[NO] = [NO]_t - [NO]_0 = 0.14 \frac{mol}{l} - 0.08 \frac{mol}{l} = 0.06 \frac{mol}{l}$$

$$\bar{R}_{NO} = \frac{|\Delta[NO]|}{\Delta t} = \frac{0.06}{0.5} = \frac{0.12 mol.l^{-1}}{0.5} = 0.24 \frac{mol}{l.s}$$

نکته : برای یک واکنش با گذشت زمان مقدار مواد واکنش دهنده کم شده و مقدار محصولات زیاد می شود.

منفی بودن تغییرات یک کمیت قابل اندازه گیری (Δq) برای ماده ای نشان دهنده ی کاهش مقدار آن ماده طی واکنش می باشد که اشاره به یک واکنش دهنده دارد.

$$\bar{R}_{\text{واکنش دهنده}} = -\frac{\Delta q}{\Delta t} = -\frac{q_t - q_0}{t_t - t_0}$$

مثبت بودن تغییرات یک کمیت قابل اندازه گیری (Δq) برای ماده ای نشان دهنده ی افزایش مقدار آن ماده طی واکنش می باشد که اشاره به یک فرآورده دارد.

$$\bar{R}_{\text{فرآورده}} = \frac{\Delta q}{\Delta t} = \frac{q_t - q_0}{t_t - t_0}$$

نکته : مقدار سرعت و مقدار کمیت قابل اندازه گیری (مول، غلظت، حجم) همواره مثبت ولی مقدار تغییرات کمیت قابل اندازه گیری می تواند علاوه بر مثبت بودن منفی هم باشد.

$$\left. \begin{aligned} \bar{R}_{\text{واکنش دهنده}} &= -\frac{\Delta q}{\Delta t} && \text{برای سرعت متوسط مصرف یک واکنش دهنده} \\ \bar{R}_{\text{فرآورده}} &= \frac{\Delta q}{\Delta t} && \text{برای سرعت متوسط تولید یک فرآورده} \end{aligned} \right\} \text{به طور کلی رابطه ی سرعت متوسط :}$$

توجه : با توجه به این که در فرمول سرعت واکنش، زمان در مخرج کسر قرار دارد، هر چه واکنش بیشتر پیش رود سرعت آن کمتر می شود پس اگر زمان به سمت صفر میل کند ($t \rightarrow 0$) سرعت واکنش به سمت بی نهایت میل خواهد کرد ($R \rightarrow \infty$) و بالعکس هر چه زمان زیادتر شود سرعت واکنش کم تر می شود.

نکته : سرعت واکنش تابع غلظت واکنش دهنده ها است.

نکته : در لحظه ی شروع واکنش (بیشترین مقدار مواد اولیه در صورت و کمترین زمان در مخرج) سرعت تبدیل واکنش دهنده ها به فرآورده ها یا به عبارتی سرعت مصرف مواد اولیه هم زیاد است.

نکته: در لحظه‌ی شروع واکنش به علت پیشرفت سریع واکنش (تولید محصول بیشتر در کم‌ترین زمان) سرعت تولید محصول یا فرآورده هم زیاد است.

نکته: با گذشت زمان برای یک واکنش سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها کاهش می‌یابد.

نکته: با گذشت زمان برای یک واکنش سرعت واکنش کاهش می‌یابد.

نکته: با گذشت زمان برای یک واکنش، کاهش غلظت واکنش‌دهنده‌ها مانع پیشرفت سریع واکنش شده و مقدار فرآورده تولیدی (Δn) کاهش یافته و باعث کاهش سرعت تولید فرآورده‌ها می‌شود.

$$\left. \begin{array}{l} \text{بر حسب تغییر مول } \left(\frac{\Delta n}{\Delta t}\right) \\ \text{بر حسب غلظت } \left(\frac{\Delta [x]}{\Delta t}\right) \\ \text{بر حسب تغییر حجم } \left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right) \end{array} \right\} \text{انواع سرعت:}$$

سرعت بر حسب تغییر مول: سرعت یک واکنش را می‌توان بر حسب تعداد مول‌های یکی از مواد واکنش‌دهنده که در واحد زمان در محیط واکنش مصرف می‌شود و یا تعداد مول‌های یکی از مواد حاصل که در واحد زمان در محیط واکنش تولید می‌شود، بیان کرد تعداد مول‌های یک ماده را با n نشان می‌دهند و واحد آن مول می‌باشد.

محاسبه تعداد مول‌های یک ماده: (۱) بواسطه جرم ماده (۲) بواسطه حجم ماده

(۱) به واسطه جرم ماده: اگر مسئله جرم ماده مورد نظر را بدهد و تعداد مول ماده را بخواهد در این صورت با استفاده از فرمول زیر تعداد مول‌های مورد نظر را محاسبه می‌کنیم.

$$n = \frac{\text{مقدار ماده بر حسب جرم } (m)}{\text{جرم مولی ماده } (M)} \quad \text{تعداد مول‌های } m \text{ گرم از ماده‌ای با جرم مولی } M \text{ برابر است با:}$$

(۲) به واسطه حجم ماده: اگر صورت مسئله حجم گاز مورد نظر را بدهد و تعداد مول را بخواهد در این صورت مطابق قانون آووگادرو در دما و فشار ثابت یک مول از گازهای مختلف، حجم ثابت و برابری دارند و این حجم در شرایط (STP) یا متعارفی برابر ۲۲/۴ لیتر یا ۲۲۴۰۰ سی‌سی است. بنابراین داریم:

$$\text{تعداد مول } (n) = \frac{\text{حجم داده شده در مسئله بر حسب لیتر در شرایط متعارفی}}{۲۲/۴ \frac{l}{mol}} = \frac{\text{حجم داده شده در مسئله بر حسب سی‌سی در شرایط متعارفی}}{۲۲۴۰۰ \frac{cc}{mol}}$$

نکته) STP (Standard Temperature and pressure) (شرایطی که در آن دما 0°C و فشار 1atm می‌باشد)

نکته) یک لیتر = ۱۰۰۰ میلی لیتر = ۱۰۰۰ سی سی = ۱۰۰۰ سانتی متر مکعب = $\frac{1}{1000}$ متر مکعب

حال با درک معنی مول روابط سرعت برای مواد واکنش دهنده و فرآورده‌ها به صورت زیر می‌باشد :

$$\bar{R}_{\text{(فرآورده)}} = \frac{\Delta n_{\text{(فرآورده)}}}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{\text{mol}}{\text{واحد زمان}}$$

$$\bar{R}_{\text{(واکنش دهنده)}} = - \frac{\Delta n_{\text{(واکنش دهنده)}}}{\Delta t} = - \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{\text{mol}}{\text{واحد زمان}}$$

نکته : اگر سرعت مطابق روابط فوق محاسبه شود واحد آن $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$ یا $\frac{\text{mol}}{\text{min}}$ یا $\frac{\text{mol}}{\text{h}}$

نکته : تفاضل یا حاصل جمع دو عبارت زمانی معنی دارد که دارای یکا یا ابعاد یکسانی باشند.

$$\text{معنی ندارد} = 1 \text{ mol} - 3 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad \text{و} \quad 3 \text{ mol} - 2 \text{ mol} = 1 \text{ mol}$$

سرعت بر حسب تغییر غلظت : در شیمی محلول‌ها معمولاً با تغییرات غلظت مولی سروکار داریم به طور کلی هر گاه تمامی گونه‌های موجود در یک واکنش به حالت گاز (g)، محلول‌های آبی (aq) یا محلول‌های غیرآبی (Sol) باشند در این صورت سرعت واکنش را علاوه بر تغییرات مول نسبت به زمان، می‌توان بر حسب تغییرات غلظت مولی نسبت به زمان بیان کرد. غلظت مولی یا مولاریته : به تعداد مول‌های ماده‌ی حل شونده در یک لیتر محلول، غلظت مولی یا مولاریته گفته می‌شود یکای غلظت مولی، مول بر لیتر ($\frac{\text{mol}}{\text{lit}}$) که آن را با M (مولار) نشان می‌دهند، غلظت مولی یک ماده را با قراردادن فرمول شیمیایی آن ماده در داخل کروشه مشخص می‌کنند.

$$[A] = \text{غلظت مولی } A = \frac{\text{تعداد مول های حل شونده}}{\text{حجم محلول}} = \frac{n}{V} = \frac{\text{mol}}{L}$$

و برای محاسبه غلظت مواد جامد (s) یا مایع (L) خالص نیز از رابطه‌ی زیر استفاده می‌کنیم.

$$\text{غلظت مولی} = \frac{\text{چگالی}}{\text{جرم مولی}} = \frac{\rho}{M} = \frac{\text{g/L}}{\text{g/mol}} = \frac{\text{mol}}{L}$$

به عنوان مثال غلظت مولی آب خالص در دمای ۲۵°C برابر است با ؟ (چگالی آب خالص در ۲۵°C، برابر $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ و

$$(M_{H_2O} = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}})$$

$$\rho_{H_2O} = 1 \frac{g}{cm^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1L} = 1000 \frac{g}{L} \quad [H_2O] = \frac{1000 \frac{g}{L}}{18 \frac{g}{mol}} = 55.5M$$

در واقع یک لیتر آب خالص حاوی ۵۵/۵ مول آب می باشد یا به عبارتی ۵۵/۵ مول آب حجمی به اندازه‌ی یک لیتر را اشغال می کند.

حال با پی بردن به معنی غلظت روابط سرعت برای واکنش دهنده‌ها و محصولات به قرار زیر می باشند.

$$\bar{R}_{\text{(فرآورده)}} = \frac{\Delta[\text{فرآورده}]}{\Delta t} = \frac{[\text{فرآورده}]_p - [\text{فرآورده}]_1}{t_p - t_1} = \frac{\text{mol}}{\text{واحد زمان}} = \frac{\text{mol}}{L \cdot \text{واحد زمان}}$$

$$\bar{R}_{\text{(واکنش دهنده)}} = - \frac{\Delta[\text{واکنش دهنده}]}{\Delta t} = - \frac{[\text{واکنش دهنده}]_p - [\text{واکنش دهنده}]_1}{t_p - t_1} = \frac{\text{mol}}{\text{واحد زمان}} = \frac{\text{mol}}{L \cdot \text{واحد زمان}}$$

اگر سرعت واکنش مطابق روابط فوق محاسبه شود واحد آن $(\frac{mol}{L.s})$ یا $(\frac{M}{s})$ و $(\frac{mol}{L.min})$ یا $(\frac{M}{min})$ و $(\frac{mol}{L.h})$ یا $(\frac{M}{h})$ می باشد.

نکته ۱: چگالی ماده جامد (S) یا مایع خالص (L) در دمای معین ثابت است جرم مولی هر ماده نیز مقداری ثابت است از این رو می توان دریافت که غلظت مولی آن‌ها نیز عددی ثابت است.

نکته ۲: در مورد گازها با توجه به فشار گاز می توان چگالی و در نتیجه غلظت آن را تغییر داد. بنابراین غلظت گازها می تواند تغییر کند.

نکته ۳: علاوه بر تعریف مولاریته برای مواد جامد و مایع خالص با کمی تأمل می توان دریافت که تغییرات غلظت برای آن‌ها مفهومی ندارد زیرا همواره برای آن‌ها با تغییر تعداد مول، حجم نیز به همان نسبت تغییر می کند، یعنی با کم شدن تعداد مول به همان اندازه حجم نیز کم می شود و بالعکس، از این رو غلظت ماده‌ی جامد یا مایع خالص ثابت می ماند.

نکته ۴: نمی توان سرعت مصرف یا تولید مواد جامد (S) یا مایع خالص (L) را به دلیل ثابت بودن غلظت آن‌ها بر حسب تغییرات غلظت نسبت به زمان بیان کرد.

نکته ۵: اگر مواد جامد (S) یا مایع (L) به صورت خالص نباشند در واقع با یک محلول سروکار داریم که غلظت آن قابل تغییر است.

سرعت واکنش بر حسب تغییر حجم: هرگاه تمامی گونه‌های واکنش دهنده یا فرآورده در یک واکنش به حالت گاز باشند می توان سرعت واکنش را بر حسب تغییر حجم نسبت به زمان بیان کرد. به عبارتی تنها زمانی می توان سرعت را بر حسب تغییر حجم نوشت که واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها به حالت گازی باشند، چون گازها تراکم پذیر بوده و در حین انجام واکنش حجم آن‌ها تغییر می کند.

نکته: مواد جامد (s) و مایع (L) و همچنین محلولها (aq و Sol) غیرتراکم پذیر بوده و حجم آنها در یک واکنش ثابت می ماند در نتیجه نمی توان سرعت آنها را بر حسب تغییر حجم نسبت به زمان بیان کرد.

روابط سرعت برای واکنش دهنده ها و محصولات به قرار زیر است:

$$\bar{R}_{\text{(واکنش دهنده)}} = \frac{\Delta V[\text{واکنش دهنده}]}{\Delta t} = \frac{V_p[\text{واکنش دهنده}] - V_1[\text{واکنش دهنده}]}{t_p - t_1} = \frac{\text{واحد حجم}}{\text{واحد زمان}}$$

$$\bar{R}_{\text{(فرآورده)}} = \frac{\Delta V[\text{فرآورده}]}{\Delta t} = \frac{V_p[\text{فرآورده}] - V_1[\text{فرآورده}]}{t_p - t_1} = \frac{\text{واحد حجم}}{\text{واحد زمان}}$$

نکته: اگر سرعت واکنش مطابق روابط فوق محاسبه شود واحد آن دو برابر با $(\frac{L}{S}$ یا $\frac{cm^3}{S}$ یا $\frac{CC}{S}$ یا $\frac{mL}{S}$)،

$(\frac{L}{min}$ یا $\frac{CC}{min}$ یا $\frac{mL}{min}$)، $(\frac{L}{h}$ یا $\frac{CC}{h}$ یا $\frac{mL}{h}$) خواهد بود.

نکته ۱) برای تبدیل سرعت بر حسب غلظت $(\frac{mol}{L.S})$ به سرعت بر حسب مول $(\frac{mol}{S})$ آن را در حجم ضرب می کنیم.

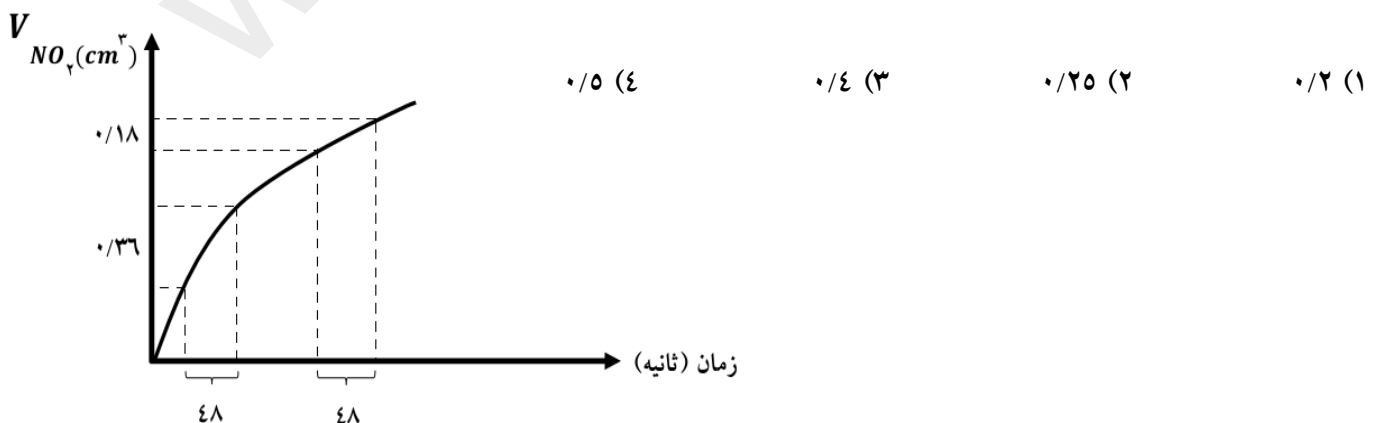
$$\frac{mol}{L.S} \xrightarrow{?} \frac{mol}{S} \Rightarrow \frac{mol}{L.S} \times L \rightarrow \frac{mol}{S}$$

نکته ۲) با توجه به نمودار سرعت بر حسب مول $(\frac{mol}{S})$ به سرعت بر حسب غلظت $(\frac{mol}{L.S})$ آن را تقسیم بر حجم می کنیم.

$$\frac{mol}{S} \xrightarrow{?} \frac{mol}{L.S} \Rightarrow \frac{mol}{L.S} \div L \rightarrow \frac{mol}{S}$$

تست: با توجه به نمودار مقابل، سرعت متوسط تشکیل گاز NO_p در واکنش گازی $N_pO_q \rightarrow 2NO_p$ در ۴۸ ثانیه ی B

نسبت به ۴۸ ثانیه ی A چند برابر است؟



حل : اولاً نمودار حجم - زمان را داریم و سرعت را باید بر حسب تغییرات حجم نسبت به زمان محاسبه کنیم.

$$\left(\text{در } 48 \text{ ثانیه } A \right) \Rightarrow \Delta V_{NO_2} = 0.36 \text{ cm}^3$$

$$\left(\text{در } 48 \text{ ثانیه } B \right) \Rightarrow \Delta V_{NO_2} = 0.18 \text{ cm}^3$$

$$\bar{R}_{(\text{فرآورده})} = \frac{\Delta V_{[\text{فرآورده}]}}{\Delta t}$$

$$\bar{R}_{(NO_2)} = \frac{0.36 \text{ cm}^3}{48 \text{ s}} \quad : \text{سرعت در بازه‌ی زمانی } A \text{ برای } NO_2$$

$$\bar{R}_{(NO_2)} = \frac{0.18 \text{ cm}^3}{48 \text{ s}} \quad : \text{سرعت در بازه‌ی زمانی } B \text{ برای } NO_2$$

$$\frac{\left(\text{در } 48 \text{ ثانیه } B \right)}{\left(\text{در } 48 \text{ ثانیه } A \right)} = \frac{\frac{0.18 \text{ cm}^3}{48 \text{ s}}}{\frac{0.36 \text{ cm}^3}{48 \text{ s}}} = \frac{0.18}{0.36} = 0.5$$

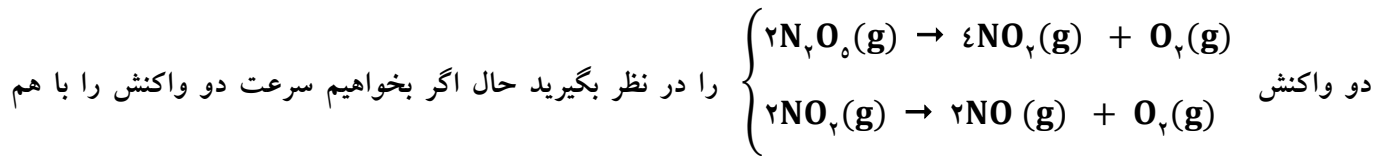
بر حسب تغییر مول : حالت‌های گاز (g)، محلول‌های آبی (aq)، محلول‌های غیرآبی (Sol)، مواد جامد (S)، مایع خالص (L).

بر حسب تغییر غلظت : حالت‌های گاز (g)، محلول‌های آبی (aq)، محلول‌های غیرآبی (Sol).

بر حسب تغییر حجم : فقط برای گازها (g).

انواع سرعت به‌طور خلاصه :

سرعت واکنش :



مقایسه کنیم سرعت واکنش‌ها را باید نسبت به کدام ماده از آن‌ها به دست آورد تا بتوان پاسخی به این سوال داد؟ و یا این که در واکنش $2NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2NO_2F(g)$ سرعت مصرف شدن F_2 را می‌دانیم و می‌خواهیم سرعت تولید $2NO_2F$ را به دست آوریم؟

و سوالات متداول دیگر ...

نکته ۱: سرعت متوسط تولید و مصرف هر یک از مواد واکنش دهنده در یک واکنش یکسان نیستند.

نکته ۲: سرعت متوسط تولید یا مصرف مواد در یک واکنش موازنه شده با ضریب استوکیومتری آن‌ها رابطه مستقیم دارد بنابراین هر چه ضریب استوکیومتری ماده‌ای بزرگ‌تر باشد مقدار مول تولید شده یا مصرف شده آن در زمان انجام واکنش بیشتر بوده و سرعت تولید یا مصرف بیشتری نسبت به مواد دیگر با ضریب کم‌تر دارد.

نکته ۳: چنانچه در یک واکنش، ضرایب چند ماده با هم برابر باشند سرعت تولید یا مصرف آن‌ها نیز برابر خواهد بود. به عنوان مثال در واکنش گازی $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$ سرعت واکنش نسبت به تولید H_2O (دارای بزرگترین ضریب استوکیومتری) از همه بیشتر و سرعت واکنش نسبت به NO یا NH_3 از همه کمتر (دارای کمترین ضریب استوکیومتری) و همچنین سرعت مصرف NH_3 با سرعت تولید NO برابر است (دارای ضرایب استوکیومتری یکسان).

نکته ۴: با تقسیم سرعت متوسط تولید یا مصرف مواد شرکت کننده در واکنش بر ضرایب آن‌ها، نتایج یکسانی برای همه گونه‌ها بدست می‌آید که آن را سرعت متوسط واکنش گفته و با $\bar{R}_{\text{واکنش}}$ نشان می‌دهند که در واقع نشان دهنده‌ی سرعت متوسط واکنش بدون در نظر گرفتن ماده‌ای معین بوده و برای همه‌ی گونه‌های شرکت کننده در واکنش مقداری یکسان می‌باشد.

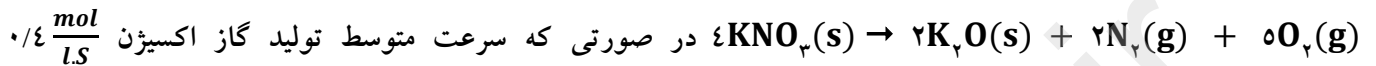
$$\bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{\text{سرعت یکی از مواد شرکت کننده در واکنش}}{\text{ضریب استوکیومتری آن ماده}}$$

$$\bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{\bar{R}_A}{a} = \frac{\bar{R}_B}{b} = \frac{\bar{R}_C}{c} = \frac{\bar{R}_D}{d} \quad \text{برای واکنش فرضی } aA + bB \rightarrow cC + dD$$

نکته ۵: برای واکنش فرضی $aA + bB \rightarrow cC + dD$ روابط سرعت متوسط مواد شرکت کننده در واکنش با ضرایب استوکیومتری آنها به صورت زیر است:

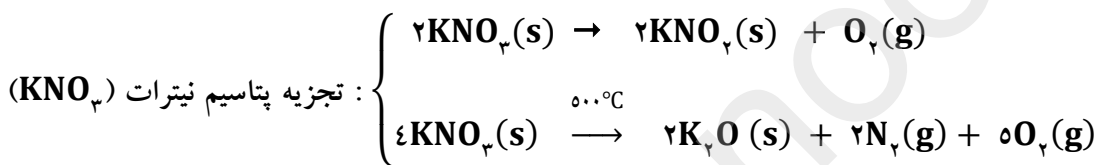
$$\frac{\bar{R}_A}{a} = \frac{\bar{R}_B}{b} = \frac{\bar{R}_C}{c} = \frac{\bar{R}_D}{d} \quad , \quad \frac{\bar{R}_A}{a} = \frac{\bar{R}_C}{c} = \frac{\bar{R}_D}{d} = \frac{a}{c} \quad \text{و} \quad \dots$$

(مثال) پتاسیم نیترات در ظرفی به حجم ۲ لیتر و دمایی بالاتر از 500°C مطابق واکنش زیر تجزیه می‌شود.



باشد، سرعت متوسط تشکیل $\text{N}_2(\text{g})$ را برحسب $\frac{\text{mol}}{\text{L.S}}$ محاسبه کنید؟

حل: ابتدا به تجزیه پتاسیم نیترات در شرایطهای مختلف توجه کنید.



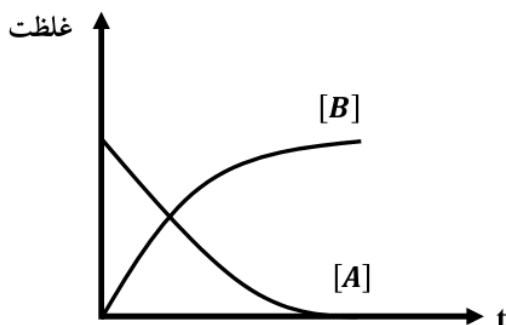
$$\bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{\bar{R}_{\text{N}_2}}{2} = \frac{\bar{R}_{\text{O}_2}}{5} \Rightarrow \bar{R}_{\text{N}_2} = \frac{2}{5} \bar{R}_{\text{O}_2} = \frac{2}{5} \left(0.16 \frac{\text{mol}}{\text{L.S}} \right) = 0.128 \frac{\text{mol}}{\text{L.S}}$$

نمودارهای «غلظت-زمان» و «سرعت-زمان» در واکنش‌های کامل

در واکنش $A \rightarrow B$ با گذشت زمان از غلظت واکنش دهنده‌ها (A) کاسته می‌شود و بر غلظت فرآورده‌ها (B) افزوده می‌شود.

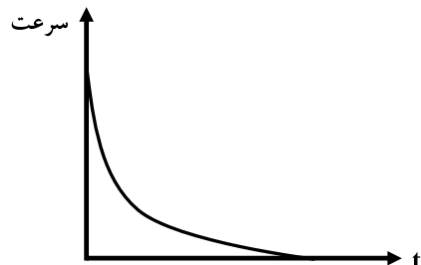
پس نمودار «غلظت-زمان» برای واکنش دهنده‌ها، نزولی و برای فرآورده‌ها، صعودی خواهد بود.

نمودار زیر، نمودار یک واکنش کامل است که تمام مواد واکنش دهنده به فرآورده‌ها تبدیل شده‌اند و در نهایت غلظت واکنش دهنده‌ها، به صفر رسیده است.



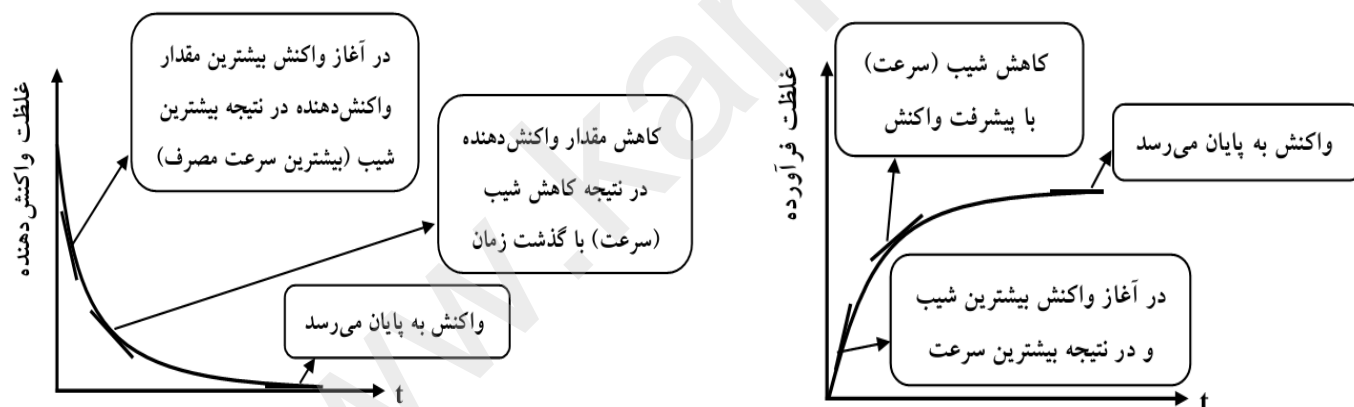
نکته) شیب خط مماس بر منحنی غلظت در هر لحظه (البته قدر مطلق آن)، نشان‌دهنده‌ی سرعت لحظه‌ای تولید یا مصرف مواد شرکت‌کننده در واکنش است که با گذشت زمان کاهش می‌یابد تا به صفر برسد.

نمودار «سرعت - زمان» در واکنش کامل به صورت زیر است:



در لحظه‌ی شروع واکنش، به علت زیاد بودن غلظت واکنش‌دهنده‌ها، سرعت دارای بیشترین مقدار و در پایان واکنش، سرعت صفر می‌باشد.

نکته) سرعت واکنش یعنی سرعت تولید فرآورده یا سرعت مصرف واکنش‌دهنده، همواره تابع غلظت واکنش‌دهنده‌ها است که با گذشت زمان به دلیل کاهش غلظت واکنش‌دهنده‌ها، کم می‌شود.

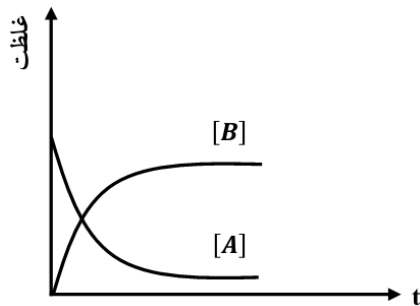


نمودارهای «غلظت - زمان» و «سرعت - زمان» در واکنش‌های تعادلی

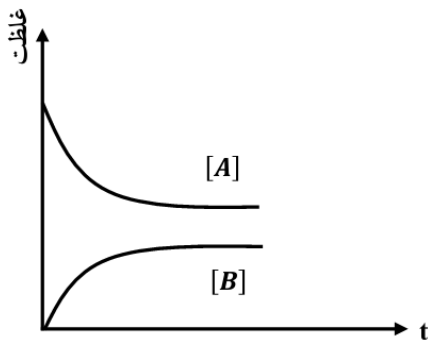
واکنش‌هایی وجود دارند که سرعت آن‌ها پس از مدتی نه به صفر بلکه به مقدار ثابتی می‌رسد به این واکنش‌ها، واکنش‌های تعادلی می‌گویند.

در واکنش تعادلی $A \rightleftharpoons B$ نمودار تغییرات «غلظت - زمان» این گونه است (غلظت فرآورده‌ها در شروع واکنش صفر بوده است): چنان‌که می‌بینید در نمودار «غلظت - زمان» واکنش‌های تعادلی، برخلاف آنچه در واکنش‌های یک‌طرفه داشتیم،

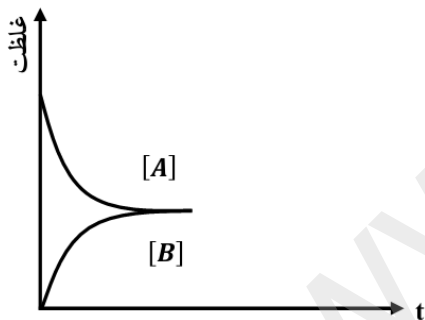
غلظت واکنش دهنده‌ها به صفر نمی‌رسد، بلکه در زمان برقراری تعادل، غلظت واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها به مقدار ثابتی می‌رسد و در این لحظه منحنی مربوط به غلظت مواد به صورت خط افقی در می‌آید.



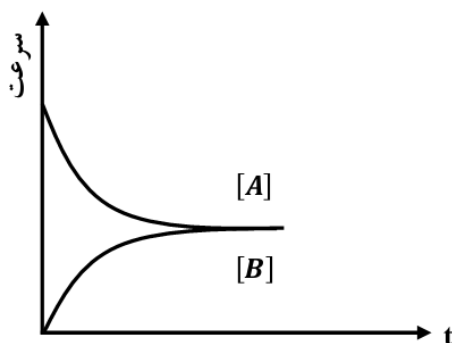
نکته) در هنگام تعادل، غلظت واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها لزوماً با یکدیگر برابر نیستند.



نکته) در هنگام تعادل، غلظت واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها می‌توانند با یکدیگر برابر باشند.



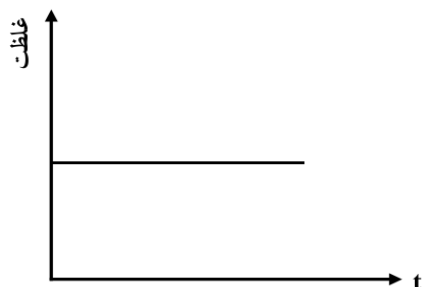
برخلاف واکنش‌های یک‌طرفه، در واکنش‌های تعادلی سرعت واکنش صفر نمی‌شود. این واکنش ابتدا در جهت رفت انجام می‌شود اما با گذشت زمان و کاهش غلظت (A) سرعت واکنش رفت کم می‌شود و از آنجا که رفته رفته بر غلظت فرآورده‌ها (B) اضافه می‌شود، سرعت واکنش برگشت به تدریج افزایش می‌یابد تا جایی که سرعت واکنش‌های رفت و برگشت با هم برابر شود و واکنش به تعادل برسد.



نمودارهای «غلظت - زمان» و «مقدار - زمان» مواد جامد و مایع

غلظت مواد جامد (S) و مایع خالص (l) مقدار ثابتی است و در واکنش‌ها با گذشت زمان تغییر نمی‌کند.

در واکنش تجزیه‌ی پتاسیم کلرات $2KClO_3(s) \rightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$ با گذشت زمان و پیشرفت واکنش، مقدار پتاسیم کلرات کم می‌شود اما غلظت آن در طی انجام واکنش ثابت می‌ماند.



از آنجا که با گذشت زمان، سرعت واکنش (همان قدرمطلق شیب نمودار «مقدار - زمان» کم می‌شود، پس این نمودار برای یک ماده‌ی جامد (یا مایع) واکنش‌دهنده و همین‌طور فرآورده به صورت روبه‌رو خواهد بود.

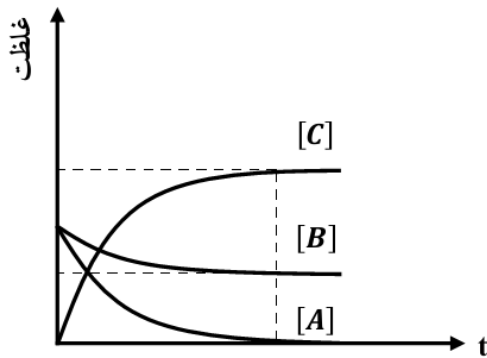


واکنش‌دهنده‌ی محدودکننده و نمودار «غلظت - زمان» یا «مقدار - زمان»

اگر در یک واکنش، واکنش‌دهنده‌ی محدودکننده وجود داشته باشد، پس از گذشت مدت زمانی (زودتر از همه) واکنش‌دهنده‌ی محدودکننده تمام می‌شود و در این لحظه در حقیقت واکنش به پایان رسیده است و غلظت (مقدار) سایر مواد موجود در واکنش مقدار ثابتی باقی می‌ماند.

در نمودار «غلظت - زمان»، از لحظه‌ی تمام شدن واکنش‌دهنده‌ی محدودکننده، منحنی مواد دیگر به صورت یک خط افقی در می‌آید که نشانگر عدم تغییر (ثابت ماندن) غلظت (مقدار) این مواد است. نکته‌ی قابل توجه دیگر این است که غلظت واکنش‌دهنده‌های دیگر (به جز محدودکننده) با توجه به تمام شدن واکنش، هیچ‌گاه به صفر نمی‌رسد.

نمودار «غلظت - زمان» برای واکنش گازی $2A + B \rightarrow 3C$ که در آن واکنش‌دهنده‌ی A یک عامل محدودکننده می‌باشد، به این صورت است:



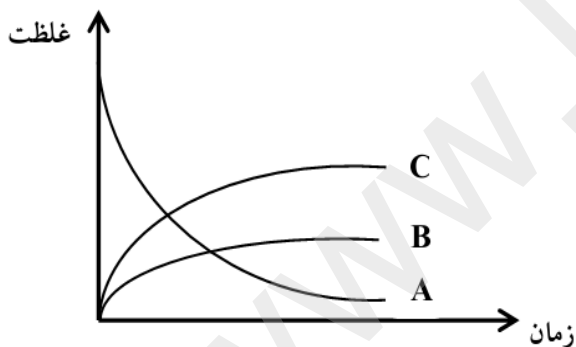
« بدست آوردن معادله واکنش شیمیایی از روی نمودار مربوطه »

در برخی از تست‌ها نمودار منحنی‌های مربوط به گونه‌های یک واکنش شیمیایی داده شده و در پاسخ، معادله واکنش شیمیایی را از شما می‌خواهند برای بدست آوردن معادله‌ی واکنش شیمیایی به ترتیب زیر عمل کنید:

۱) تغییرات غلظت مواد را در یک بازه‌ی زمانی برای همه گونه‌ها بدست آورید که تغییرات غلظت منفی بیانگر واکنش‌دهنده و تغییرات غلظت مثبت بیانگر فرآورده می‌باشد.

۲) تغییرات غلظت گونه‌ها را بر کوچکترین تغییر غلظت تقسیم کنید تا ضرایب استوکیومتری گونه‌ها بدست آید.

تست: کدام معادله‌ی واکنش مربوط به نمودار مقابل است و سرعت واکنش با سرعت کدام گونه در واکنش برابر است؟



حل: با توجه به نمودار C و B فرآورده و A واکنش‌دهنده است. لذا ۱ و ۲ درست نیست. همچنین شیب نمودار A از همه بیشتر و شیب نمودار B از همه کمتر است. در نتیجه بیشترین ضریب استوکیومتری مربوط به A و کمترین مربوط به B است که با گزینه‌ی ۳ هماهنگ است. از طرفی سرعت متوسط واکنش با گونه‌ای در واکنش برابر است که ضریب استوکیومتری آن یک (کمترین) باشد یعنی B.

تیپ بندی مسائل سینتیک :

تیپ اول مسائل : ایجاد ارتباطی بین تغییرات مقدار یا غلظت ماده با سرعت متوسط تولید یا مصرف همان ماده.

مثال) برای واکنش گازی $2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$ در مدت ۷ دقیقه مقدار $128.2/2$ گرم گاز NO تولید شده است. سرعت تولید NO چند مول بر دقیقه است؟ ($N=14, O=16$)

$$\bar{R}_{NO} = \frac{\Delta n_{NO}}{\Delta t} = \frac{128.2}{30} \frac{mol}{7 min} = 0.61 \frac{mol}{min}$$

$$n = \frac{\text{گرم داده شده در مسئله}}{\text{جرم مولی}}$$

مثال) در واکنش آهن با هیدروکلریک اسید در شرایط STP، بعد از گذشت ۳ دقیقه، $4/48L$ افزایش حجم داشتیم. سرعت تولید هیدروژن چند مول بر ساعت است؟

جواب : اول از همه باید بدانیم که فلزات واسطه در واکنش با اسیدها از ظرفیت کم تر خود استفاده می کنند.



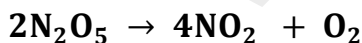
افزایش حجم به دلیل تولید گاز بوده است و تنها گاز تولید شده در واکنش، هیدروژن است.

$$\bar{R}_{H_2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} = \frac{0.2 mol}{\frac{1}{20} h} = 4 \frac{mol}{h}$$

$$n_{H_2} = \frac{4.48L}{22.4L} = 0.2 mol$$

تیپ دوم مسائل: محاسبه‌ی سرعت متوسط واکنش نسبت به یک ماده با معلوم بودن سرعت متوسط واکنش نسبت به ماده‌ی دیگر.

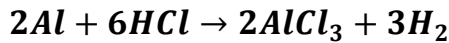
مثال) اگر سرعت متوسط تجزیه‌ی N_2O_5 در یک ظرف ۵ لیتری، $0/8$ مول بر دقیقه باشد، سرعت متوسط تشکیل NO_2 چند مول بر لیتر بر دقیقه است؟



$$\bar{R}_{[N_2O_5]} = \frac{0.8 \frac{mol}{min}}{5L} = 0.16 mol.l^{-1}.min^{-1}$$

$$\frac{1}{2} \bar{R}_{[N_2O_5]} = \frac{1}{4} \bar{R}_{[NO_2]} \rightarrow \frac{1}{2} \times 0.16 \frac{mol}{L.min} = \frac{1}{4} \bar{R}_{[NO_2]} \rightarrow \bar{R}_{[NO_2]} = 0.32 \frac{mol}{L.min}$$

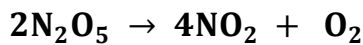
مثال) سرعت متوسط تولید گاز هیدروژن در واکنش Al با هیدروکلریک اسید برابر ۱۵ مول بر ثانیه است، چند ثانیه طول می کشد تا ۸۴ گرم Al در هیدروکلریک اسید حل شود؟ (Al=27)



$$\frac{1}{3} \bar{R}_{H_2} = \frac{1}{2} \bar{R}_{Al} \rightarrow \frac{1}{3} \times 15 \frac{mol}{s} = \frac{1}{2} \bar{R}_{Al} \rightarrow \bar{R}_{Al} = 10 \frac{mol}{s}$$

$$\bar{R}_{Al} = \frac{\Delta n}{\Delta t} \rightarrow 10 \frac{mol}{s} = \frac{84}{27} \frac{mol}{\Delta t} \rightarrow \Delta t = 0.31s$$

مثال) جدول زیر مقدار NO₂ در زمانهای مختلف از واکنش تجزیه‌ی N₂O₅ را نشان می‌دهد. سرعت متوسط تجزیه‌ی N₂O₅ در هر یک از بازه‌های زمانی زیر چند $\frac{mol}{min}$ است؟



زمان (min)	۰	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
تعداد مول NO ₂	۰	۸	۱۲	۱۴	۱۵	۱۵

(۱) آغاز تا پایان واکنش

(۲) دقیقه‌ی ۵ تا ۱۵ واکنش

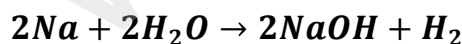
$$\text{قسمت ۱} \quad \bar{R}_{NO_2} = \frac{15}{20} = 0.75 \frac{mol}{min}$$

$$\frac{1}{4} \bar{R}_{NO_2} = \frac{1}{2} \bar{R}_{N_2O_5} \Rightarrow \frac{1}{4} \times 0.75 \frac{mol}{min} = \frac{1}{2} \bar{R}_{N_2O_5} \rightarrow \bar{R}_{N_2O_5} = 0.375 \frac{mol}{min}$$

$$\text{قسمت ۲} \quad \bar{R}_{NO_2} = \frac{14 - 8}{10} = 0.6 \frac{mol}{min}$$

$$\frac{1}{4} \bar{R}_{NO_2} = \frac{1}{2} \bar{R}_{N_2O_5} \Rightarrow \frac{1}{4} \times 0.6 \frac{mol}{min} = \frac{1}{2} \bar{R}_{N_2O_5} \rightarrow \bar{R}_{N_2O_5} = 0.3 \frac{mol}{min}$$

تست: اگر در واکنش سدیم با آب در مدت ۲ دقیقه ۵۶۰۰ میلی لیتر گاز در شرایط استاندارد تولید شود سرعت مصرف فلز



سدیم در این واکنش تقریباً چند مول بر ثانیه است؟

۰/۰۰۴۱۶ (۴)

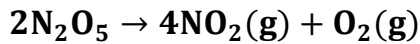
۰/۰۲۵ (۳)

۱۵/۰۲ (۲)

۱۲/۰۲۵ (۱)

تیپ سوم مسائل: ارتباط سرعت متوسط واکنش با سرعت مصرف یا تولید یکی از مواد.

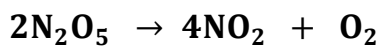
مثال) سرعت واکنش زیر $0.14 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ است، پس از سه دقیقه چند مول N_2O_5 تجزیه می شود؟



$$\bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{1}{2} \bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_5} \rightarrow 0.14 = \frac{1}{2} \bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_5} \rightarrow \bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_5} = 0.28 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_5}}{\Delta t} \rightarrow 0.28 \frac{\text{mol}}{\text{s}} = \frac{\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_5}}{3 \times 60\text{s}} \rightarrow 0.28 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times 180\text{s} \rightarrow \Delta n_{\text{N}_2\text{O}_5} = 50.4 \text{mol}$$

مثال) اگر در مدت ۲۵ ثانیه $\frac{3}{6}$ مول NO_2 از تجزیه N_2O_5 تولید شده باشد، سرعت واکنش زیر چند مول بر دقیقه است؟



$$\bar{R}_{\text{NO}_2} = \frac{3.6 \text{mol}}{\frac{25}{60} \text{min}} = 8.65 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{1}{4} \bar{R}_{\text{NO}_2} \rightarrow \bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{1}{4} \times 8.65 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 2.16 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

تست: اگر رابطه‌ی سرعت واکنش برای فرآیند گازی شکل به صورت زیر باشد، کدام مطلب نادرست است؟

$$\bar{R}_{\text{واکنش}} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

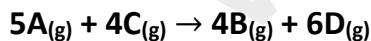
(۱) اگر $\bar{R}_{\text{واکنش}} = 0.02 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ باشد، $\bar{R}_A = 6 \text{ mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ است.

(۲) در نمودار غلظت - زمان واکنش، شیب نمودار D نسبت به دیگر گونه‌ها تندتر است.

(۳) در صورتی که در مدت زمان ۲۰ ثانیه، $\frac{0}{8}$ مول C مصرف شود، سرعت تولید D برابر $\frac{0}{4}$ مول بر ثانیه خواهد بود.

(۴) در گستره‌ی زمانی یکسان رابطه‌ی $5\bar{R}_A = 6\bar{R}_C$ در واکنش آن برقرار است.

حل: معادله‌ی موازنه شده‌ی واکنش به صورت زیر است:

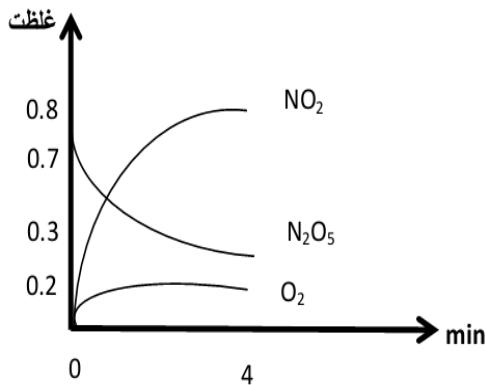


$$\bar{R}_{(B)} = -\frac{\Delta n(B)}{\Delta t} = \frac{0.8}{20} = 0.04 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$\frac{\bar{R}_B}{4} = \frac{\bar{R}_D}{6} \Rightarrow \bar{R}_D = 0.06 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

تیپ چهارم مسائل: به دست آوردن سرعت واکنش از روی نمودار تغییرات «غلظت - زمان» یا «مول-زمان».

مثال) با توجه به نمودار زیر، در بازه‌ی زمانی «آغاز واکنش تا دقیقه‌ی چهارم» $\bar{R}_{[NO_2]}$ و $\bar{R}_{[N_2O_5]}$ را بر حسب مول بر لیتر بر دقیقه حساب کرده و با هم مقایسه کنید. چه رابطه‌ای میان $\bar{R}_{[N_2O_5]}$ و $\bar{R}_{[NO_2]}$ و ضرایب استوکیومتری N_2O_5 , NO_2 وجود دارد؟



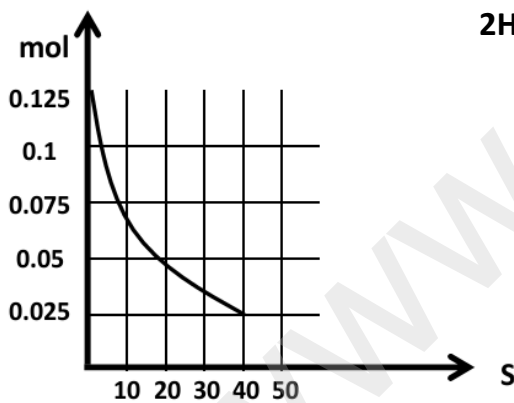
$$\bar{R}_{[NO_2]} = \frac{0.8 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{4 \text{ min}} = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\frac{1}{4} \bar{R}_{[NO_2]} = \frac{1}{2} \bar{R}_{[N_2O_5]}$$

$$\frac{1}{4} \times 0.2 = \frac{1}{2} \bar{R}_{[N_2O_5]} \rightarrow \bar{R}_{N_2O_5} = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$\bar{R}_{[NO_2]}$ دو برابر $\bar{R}_{[N_2O_5]}$ است. پس ضریب استوکیومتری NO_2 دو ضریب استوکیومتری N_2O_5 است.

مثال) نمودار زیر تغییر مقدار هیدروژن پراکسید را بر حسب زمان، در حین انجام واکنش زیر، نشان می‌دهد.



پس از گذشت چند ثانیه حجم گاز اکسیژن به ۸۰۰ میلی لیتر می‌رسد؟ (چگالی گاز اکسیژن را $1/5 \text{ g} \cdot L^{-1}$ در نظر بگیرید.)

ابتدا از طریق حجم گاز اکسیژن (۸۰۰ میلی لیتر) مول گاز اکسیژن را پیدا کرده و سپس از طریق مول اکسیژن تولیدی و معادله‌ی واکنش، به مقدار مول مصرفی H_2O_2 می‌رسیم:

$$\frac{0.8 \times 1.5}{32 \times 1} = \frac{x}{2} \rightarrow x = 0.075 \text{ mol}$$

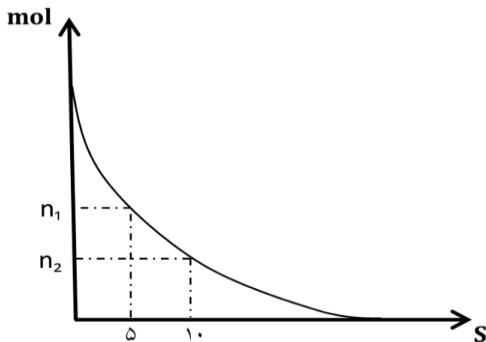
با توجه به میزان مصرف H_2O_2 داریم:

$$\Delta n = n_2 - n_1$$

$$-0.075 = x - 0.125 \rightarrow x = 0.05 \text{ mol}$$

با توجه به نمودار در زمان ۲۰ ثانیه مقدار H_2O_2 به $0/05$ مول رسیده است.

مثال) نمودار زیر مربوط به تجزیه گاز دی‌نیتروژن پنتوکسید در یک ظرف ۴ لیتری است، اگر سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن در فاصله‌ی زمانی ۵ تا ۱۰ ثانیه برابر $0.5 \text{ mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ باشد، n_1 و n_2 به ترتیب کدام یک از اعداد زیر می‌توانند باشند؟ (اعداد را از چپ به راست بخوانید).



- (۱) 0.75 ، $\frac{7}{12}$ (۲) $\frac{11}{12}$ ، 0.75
 (۳) 0.5 ، $\frac{1}{6}$ (۴) $\frac{7}{6}$ ، 0.5

حل: واکنش تجزیه گاز دی‌نیتروژن پنتوکسید به صورت $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ است که سرعت تولید گاز اکسیژن در فاصله‌ی زمانی ۵ تا ۱۰ ثانیه به ما داده شده است یعنی:

$$\bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_5} = 2\bar{R}_{\text{O}_2} \rightarrow \bar{R}_{\text{NH}_3} = 2 \times 0.5 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l.s}}$$

$$\bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_5} = -\frac{\Delta n}{\Delta t} \rightarrow 1 \frac{\text{mol}}{\text{l.min}} = -\frac{\Delta n \text{ mol}}{5\text{s}} \times \frac{60\text{s}}{1\text{min}} \times \frac{1}{4\text{l}} \rightarrow 1 = -3\Delta n \rightarrow n_2 - n_1 = -\frac{1}{3}$$

باید $n_2 - n_1$ برابر $-\frac{1}{3}$ شود پس ناچار تک‌تک گزینه‌ها رو امتحان می‌کنیم، تنها گزینه‌ای که درست است، گزینه (۳) می‌باشد.

تیپ پنجم مسائل: مسائلی با وجود واکنش دهنده محدود کننده.

مثال) ۹ گرم آلومینیم را در ۲۰۰ میلی لیتر محلول 0.6 مولار مس (II) سولفات وارد می‌کنیم. اگر فرض کنیم پس از ۵ دقیقه، واکنش پایان می‌پذیرد، سرعت واکنش بر حسب mol.min^{-1} کدام است؟ ($\text{Al}=27$)



چون در روی سوال اطلاعات داده شده مربوط به دو ماده است پس یکی از مواد باید واکنش دهنده‌ی محدود کننده باشد یعنی به طور کامل باید مصرف شود. پس تناسب‌های مربوطه برای هر دو ماده را می‌نویسیم و هر کدام که عدد کوچکتری شد، همان ماده واکنش دهنده‌ی محدود کننده است.

$$\text{مقدار} = \frac{9\text{gr}}{2 \times 27} = \frac{1}{6} = 0.16\text{mol}$$

$$\text{مقدار } \text{CuSO}_4 = \frac{0.6 \times 0.2\text{L}}{3} = 0.04\text{mol} \quad \checkmark$$

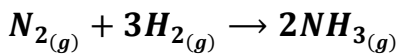
حال باید تعداد مول‌های موجود در 0.2 لیتر محلول 0.6 مولار CuSO_4 را حساب کنیم.

$$\text{غلظت مولار} = \frac{\text{تعداد مول های حل شده}}{\text{حجم محلول (لیتر)}} \Rightarrow 0.6 = \frac{x \text{ mol}}{0.2 \text{ L}} \Rightarrow x = 0.12 \text{ mol CuSO}_4$$

$$\text{CuSO}_4 \text{ مصرف بر حسب سرعت واکنش بر حسب } \bar{R}_{\text{CuSO}_4} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{0.12 \text{ mol}}{5 \text{ min}} = 0.024 \text{ mol. min}^{-1}$$

$$\bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{1}{3} \text{CuSO}_4 = \frac{1}{3} \times 0.024 \text{ mol. min}^{-1} = 0.008 \text{ mol. min}^{-1}$$

مثال) ۳/۶ لیتر گاز نیتروژن و ۸/۴ لیتر گاز H₂ را در شرایط STP به منظور تهیه آمونیاک مخلوط می‌کنیم. اگر بازده درصدی واکنش ۴۰٪ باشد و واکنش در مدت ۴۵۰ ثانیه انجام پذیرد سرعت واکنش بر حسب تولید آمونیاک، چند mol.min⁻¹ است؟



$$N_2 = \frac{3.6 \text{ L}}{1 \times 22.4} = 0.16$$

$$H_2 = \frac{8.4 \text{ L}}{3 \times 22.4} = 0.125 \text{ کوچک‌تر، پس محدود کننده}$$

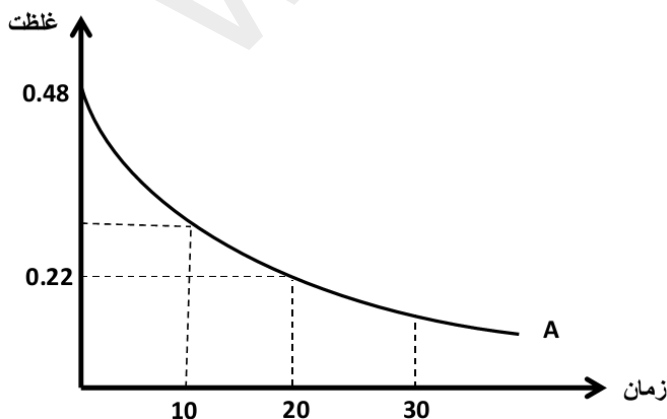
$$\frac{8.4 \text{ L} \times \frac{40}{100}}{3 \times 22.4} = \frac{x}{2} \Rightarrow x = 0.1 \text{ mol NH}_3$$

$$\Delta t = 450 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 7.5 \text{ min}$$

$$\bar{R}_{NH_3} = \frac{0.1}{7.5} = 0.013 \text{ mol. min}$$

تیپ ششم مسائل : نیاز به ابتکار عمل دارد.

مثال) با توجه با نمودار مقابل، چنانچه سرعت متوسط واکنش گازی $2A \rightarrow B$ از ثانیه‌ی دهم تا بیستم واکنش، برابر ۰/۰۰۴ مول بر لیتر بر ثانیه و حجم ظرف واکنش برابر ۱۰ لیتر باشد، سرعت متوسط مصرف شدن ماده‌ی A از شروع واکنش تا ثانیه‌ی دهم چند مول بر ثانیه است؟



از ثانیه 10 تا 20 :

$$\bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{1}{2} \bar{R}_{[A]} = 0.004 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} \Rightarrow \bar{R}_{[A]} = 0.008 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}}$$

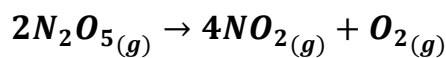
$$\bar{R}_{[A]} = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} \Rightarrow 0.008 = \frac{-\Delta[A]}{20 - 10} \Rightarrow 0.008 = \frac{-(0.22 - [A]_{10})}{10}$$

$$[A]_{10} = 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\bar{R}_{[A]} \text{ از ثانیه 10 تا 20} = \frac{-(0.3 - 0.48) \text{ mol.L}^{-1}}{10 \text{ s}}$$

$$\bar{R}_{[A]} = 0.018 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} \times 10 \text{ L} = 0.18 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

مثال) مقداری گاز N_2O_5 را در یک ظرف ۱۰ لیتری وارد می‌کنیم، ۵ دقیقه پس از شروع واکنش زیر، ۱۶ مول گاز در ظرف واکنش وجود دارد. اگر سرعت متوسط تولید O_2 در این واکنش، 0.04 مول بر لیتر بر دقیقه باشد، تعداد مول اولیه N_2O_5 را تعیین کنید؟



اگر تعداد مول اولیه گاز N_2O_5 را x در نظر بگیریم.

$$\bar{R}_{\text{O}_2} = 0.04 \frac{\text{mol}}{\text{L.min}} = \frac{\Delta n(\text{O}_2)}{5 \text{ min}} \Rightarrow \Delta n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol}$$

$$\Delta n(\text{NO}_2) = 4 \times 2 \text{ mol}$$

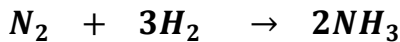
$$\Delta n(\text{N}_2\text{O}_5) = -2 \times 2 = -4 \text{ mol}$$

$$x - 4 + 8 + 2 = 16 \rightarrow x = 10 \text{ mol}$$

مثال) ۶ مول H_2 را به همراه مقداری N_2 وارد یک ظرف سربسته‌ی یک لیتری می‌کنیم تا واکنش گازی $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ در آن انجام شود. در صورتی که پس از گذشت ۲۰ ثانیه از شروع واکنش ۱۰ مول گاز در ظرف واکنش وجود داشته باشد و سرعت کل واکنش در این بازه‌ی زمانی $0.02 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ باشد، چند درصد از N_2 تا این لحظه در واکنش مصرف شده است؟

حل : این رابطه را به خاطر داشته باشید :

مقدار باقی مانده = مقدار مصرف شده (X) - مقدار اولیه (A)



$$A - X \quad A - 3X \quad +2X$$

$$A - X \quad 6 - 3X \quad +2X$$

در رابطه‌ی بالا دو پارامتر A و X مجهول هستند، می‌توانیم مقدار X را با استفاده از سرعت واکنش به دست آوریم

$$\bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{1}{2} \bar{R}_{NH_3} \rightarrow \bar{R}_{NH_3} = 2 \times 0.02 = 0.04 \frac{\text{mol}}{\text{l.s}} \times 1 \text{ l} = 0.04 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$\bar{R}_{NH_3} = + \frac{\Delta N_{NH_3}}{\Delta t} = \frac{\text{تعداد مول } NH_3 \text{ تولید شده}}{\Delta t} \rightarrow 0.04 = \frac{2x}{20}$$

$$2x = 20 \times 0.04 = 0.8 \rightarrow x = 0.4 \text{ mol}$$

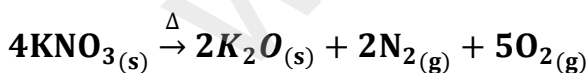
$$A - 0.4 + 6 - 1.2 + 0.8 = 10 \rightarrow A = 4.8 \text{ mol}$$

$$N_2 \text{ درصد مصرف} = \frac{\text{تعداد مول مصرف شده } N_2}{\text{تعداد مول اولیه } N_2} \times 100 = \frac{0.4 \times 100}{4.8} = 8.33\%$$

مثال) اگر در واکنش تجزیه‌ی پتاسیم نیترات در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتیگراد، پس از گذشت ۵ دقیقه ۰/۲۸ مول از آن باقی مانده و ۰/۰۶ مول گاز N_2 آزاد شده باشد، مقدار اولیه‌ی پتاسیم نیترات برابر چند مول و سرعت متوسط تشکیل گاز اکسیژن چند مول بر ثانیه است؟

۰/۰۰۰۴ - ۰/۵ (۴) ۰/۰۰۴ - ۰/۵ (۳) ۰/۰۰۰۵ - ۰/۴ (۲) ۰/۰۰۵ - ۰/۴ (۱)

حل :



$$N_2: \Delta t = 5 \text{ min} \quad , \quad \Delta n = 0.06 \text{ mol} \Rightarrow \bar{R}_{N_2} = \frac{0.06 \text{ mol}}{5 \text{ min}} = 0.012 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\bar{R}_{KNO_3} = \frac{4}{2} \bar{R}_{N_2} = 2 \times 0.012 = 0.024 \text{ mol.min}^{-1}$$

$$\text{مقدار مصرف } KNO_3 \text{ در } 5 \text{ دقیقه} = 5 \text{ min} \times 0.024 \text{ mol.min}^{-1} = 0.12 \text{ mol}$$

$$KNO_3 \text{ مقدار باقی مانده‌ی آن} + \text{مقدار مصرف شده‌ی آن} = 0.12 \text{ mol} + 0.28 \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$$

$$\bar{R}_{O_2} = \frac{5}{2} \bar{R}_{N_2} = \frac{5}{2} \times 0.012 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\Rightarrow \bar{R}_{O_2} = \frac{0.03 \text{ mol}}{60 \text{ s}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

تست : ۱/۲۶ گرم جوش شیرین در مدت ۱۵۰ ثانیه در ظرفی تجزیه شده است. سرعت متوسط تولید گاز CO_2 با چگالی $1.1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ را بر حسب $L \cdot \text{min}^{-1}$ کدام است؟

- ۰/۱۶ (۱) ۰/۱۲ (۲) ۰/۲۲ (۳) ۰/۲۶ (۴)

تست : اگر در یک واکنش که با مصرف N_2O_4 همراه است، پس از ۱/۵ دقیقه، ۰/۵ مول از آن باقی مانده و در این گستره‌ی زمانی با سرعت ۰/۰۸ مول بر ثانیه مصرف شده باشد، تعداد مول‌های N_2O_4 در آغاز واکنش کدام است؟

- ۷/۲ (۱) ۷/۷ (۲) ۴/۸ (۳) ۴/۲ (۴)

تست : با توجه به واکنش گازی: $SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$ ، که در یک ظرف سر بسته‌ی ۲ لیتری در دمای ثابت با سرعت متوسط $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ بر حسب مصرف SO_2Cl_2 انجام می‌گیرد، پس از ۱۰ دقیقه، چند مول گاز SO_2 آزاد می‌شود؟

- 2.4×10^{-4} (۱) 2.4×10^{-3} (۲) 2.6×10^{-2} (۳) 2.6×10^{-4} (۴)

تست : برای واکنش $2A + 3B \rightarrow 2C + D$ تغییرات مقدار ماده‌ی B در ثانیه‌ی اول، دوم، سوم، چهارم بعد از شروع واکنش به ترتیب ۹، ۶، ۳، ۱ مول می‌باشد. سرعت متوسط تولید C بر حسب مول بر ثانیه در طول این مدت چقدر است؟

- ۲/۵ (۱) ۴/۷۵ (۲) ۳/۱۶ (۳) ۴/۲ (۴)

توجه شود که تغییرات مقدار B در زمانهای مختلف داده شده است نه خود مقدار B.

$$\bar{R}_B = \frac{9+6+3+1}{4} = \frac{\text{مجموع تغییرات}}{\text{زمان}} = 4.75 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

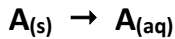
$$\frac{\bar{R}_B}{3} = \frac{\bar{R}_C}{2} \rightarrow \frac{4.75}{3} = \frac{\bar{R}_C}{2} \rightarrow \bar{R}_C = 3.16 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

تست : ۲ مول جامد X را در 250 میلی لیتر آب می ریزیم پس از یک دقیقه غلظت X به $2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ می‌رسد. سرعت انحلال X چند است؟

- ۴ (۱) ۰/۶ (۲) ۸ (۳) ۰/۰۱ (۴)

حل : ماده‌ی X به تدریج در آب حل می‌شود در نتیجه غلظت محلول در ابتدا صفر است.

غلظت یک ماده به مقدار ماده‌ی حل شده بستگی دارد نه مقدار جامد حل نشده.



$$\text{تغییر تعداد مول} = \frac{\text{تغییر تعداد مول}}{\text{حجم ظرف به لیتر}} \rightarrow \text{تغییر غلظت} = \frac{0.6-0}{60} = 0.01 \text{ mol}$$

$$\bar{R}_A = \frac{0.6-0}{60} = 0.01 \text{ mol.s}^{-1}$$

تست : 8 گرم نمونه‌ی ناخالص کلسیم کربنات با خلوص ۸۰٪ طی مدت ۳۰ ثانیه تجزیه می‌شود اگر چگالی گاز تولید شده در دمای واکنش برابر $1/1 \text{ g.L}^{-1}$ باشد سرعت متوسط تولید این گاز بر حسب L.min^{-1} چقدر است؟

(۱) ۵/۱۲ (۲) ۴/۷ (۳) ۲/۵۶ (۴) ۳/۶

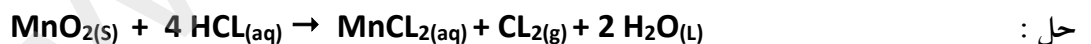


$$8 \text{ grCaCO}_3 \times \frac{80 \text{ grCaCO}_3}{100 \text{ grCaCO}_3} \times \frac{1 \text{ molCaCO}_3}{100 \text{ grCaCO}_3} \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ molCaCO}_3} \times \frac{44 \text{ grCO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \times \frac{1 \text{ L CO}_2}{1.1 \text{ grCO}_2} = 2.56 \text{ L CO}_2$$

$$\bar{R}_{\text{CO}_2} = \frac{2.56}{0.5} = 5.12 \text{ L.min}^{-1}$$

تست : ۳۶/۸ گرم منگنز دی اکسید ناخالص با محلول هیدروکلریک اسید طی مدت ۱۰ ثانیه واکنش می‌دهند تا گاز کلر تولید شود. اگر سرعت متوسط مصرف HCL در این مدت برابر $8/2 \text{ mol.min}^{-1}$ باشد درصد خلوص منگنز دی‌اکسید کدام است؟ (ناخالصی‌ها با اسید واکنش نمی‌دهند)

(۱) ۸۰ (۲) ۷۲ (۳) ۸۵ (۴) ۷۰



سرعت مصرف HCL در مدت ۱۰ ثانیه برابر $8/2 \text{ mol.min}^{-1}$ است، در نتیجه مقدار مصرف شده HCL در این مدت برابر است با :

$$\bar{R}_{\text{HCL}} = \frac{\Delta n}{\Delta t} \rightarrow 8/2 = \frac{\Delta n}{0.166 \text{ min}} \rightarrow \Delta n = 1.36 \text{ mol HC}$$

در این مدت ۱/۳۶ مول HCL مصرف شده است. پس مقدار MnO_2 مصرف شده بر حسب گرم برابر است با :

$$1.36 \text{ mol HCL} \times \frac{1 \text{ mol MnO}_2}{4 \text{ mol HCL}} \times \frac{87 \text{ gr MnO}_2}{1 \text{ mol MnO}_2} = 29.58 \text{ gr MnO}_2$$

$$\text{درصد خلوص} = \frac{\text{مقدار خالص}}{\text{مقدار ناخالص}} \times 100 \rightarrow \text{درصد خلوص} = \frac{29.58}{36.8} \times 100 = 80\%$$

تست: در ظرفی حاوی ۲۷۲ گرم NH_3 و ۴۸۰ گرم O_2 واکنش $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ انجام می‌شود اگر پس از ۱۰ ثانیه واکنش به پایان برسد سرعت متوسط تولید H_2O و سرعت متوسط واکنش بر حسب mol.s^{-1} کدام است؟ ($\text{NH}_3=17$ و $\text{O}_2=32$)

- (۱) $1/8$ و $1/4$ (۲) $2/3$ و $1/3$ (۳) $1/8$ و $1/3$ (۴) $2/4$ و $1/4$

$$\text{مول } \text{O}_2 = \frac{480 \text{ gr}}{32 \text{ gr}} = 15 \text{ mol} \quad , \quad \text{مول } \text{NH}_3 = \frac{272 \text{ gr}}{17 \text{ gr}} = 16 \text{ mol}$$

چون واکنش دهنده‌ها به نسبت ضرایب استوکیومتری خود وجود ندارند، پس یکی از آن‌ها واکنش‌دهنده‌ی محدود کننده است:

$$\text{O}_2 = \frac{15}{5} = 3 \quad , \quad \text{NH}_3 = \frac{16}{4} = 4$$

O_2 محدود کننده است. و باید سرعت واکنش را بر مبنای O_2 حساب کرد:

$$\bar{R}_{\text{O}_2} = \frac{15}{10} = 1.5 \text{ mol.s}^{-1} \quad \textcircled{1}$$

$$\bar{R}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6}{5} \bar{R}_{\text{O}_2} = \frac{6}{5} \times 1.5 = 1.8 \text{ mol.s}^{-1} \quad \textcircled{2}$$

$$1,2 \rightarrow \bar{R}_{\text{واکنش}} = \frac{\bar{R}_{\text{O}_2}}{5} = \frac{\bar{R}_{\text{H}_2\text{O}}}{6} = 0.3 \text{ mol.s}^{-1}$$

تست: در واکنش $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ اگر در مدت زمان ۱۰ ثانیه‌ی اول واکنش، ۴ مول NO_2 تولید شود، در ۵ ثانیه‌ی اول واکنش چند لیتر O_2 می‌تواند تولید شده باشد؟

- (۱) $5/6$ (۲) $11/2$ (۳) $14/4$ (۴) $22/4$

حل: سرعت تولید O_2 ، $\frac{1}{4}$ سرعت تولید NO_2 است. یعنی در ۱۰ ثانیه‌ی اول به ازای تولید هر ۴ مول NO_2 ، یک مول O_2 تولید می‌شود. (لیتر $22/4 =$ یک مول O_2)

اما از ما مقدار تولید شده‌ی O_2 در ۵ ثانیه‌ی اول واکنش خواسته شده نه در ۱۰ ثانیه. همانطور که می‌دانیم سرعت در لحظات ابتدای واکنش بیشتر است یعنی در ۵ ثانیه‌ی اول بیشتر از ۵ ثانیه‌ی دوم است. پس تعداد مول‌های تولیدی در ۵ ثانیه‌ی اول بیشتر از ۵ ثانیه‌ی دوم است.

بنابراین در ۵ ثانیه‌ی اول، تعداد مول‌های تولیدی بیشتر از $11/2$ لیتر، در ۵ ثانیه‌ی دوم کمتر از $11/2$ لیتر و در ۱۰ ثانیه‌ی اول در مجموع $22/4$ لیتر می‌باشد. $22/4 <$ مقدار تولیدی در ۵ ثانیه‌ی اول $< 11/2$ با توجه به توضیحات تنها گزینه ۳ می‌تواند درست باشد.

عوامل موثر بر سرعت واکنش :

- ۱- ماهیت (طبیعت) واکنش دهنده‌ها ۲- حالت فیزیکی ۳- غلظت ۴- دما ۵- فشار ۶- کاتالیزگر

۱- ماهیت (طبیعت) واکنش دهنده‌ها

عناصر شیمیایی موجود در جدول تناوبی دارای فعالیت‌های شیمیایی متفاوتی هستند به طوری که در گروه‌های فلزات، فعالیت شیمیایی در یک گروه از بالا به پایین افزایش و در یک دوره از چپ به راست کاهش می‌یابد (فعالیت شیمیایی فلزات قلیایی بیشتر از فلزات قلیایی خاکی) در گروه‌های نافلزات نیز فعالیت شیمیایی در یک گروه از بالا به پایین کاهش می‌یابد. فسفر قرمز در مجاورت هوا نسبتاً پایدار است، فسفر سفید (به علت تفاوت در آرایش و تعداد اتم‌ها «ماهیت») نسبت به فسفر قرمز واکنش پذیر بوده که آن را زیر آب نگهداری می‌کنند.

} فعالیت شیمیایی فلزات قلیایی
 Li : به آرامی با آب واکنش می‌دهد.
 K : با آب بسیار سریع واکنش می‌دهد.
 Cs : واکنش به صورت انفجاری رخ می‌دهد.

} فعالیت شیمیایی فلزات قلیایی خاکی
 Be : با آب واکنش نمی‌دهد.
 Mg : با آب گرم واکنش می‌دهد.

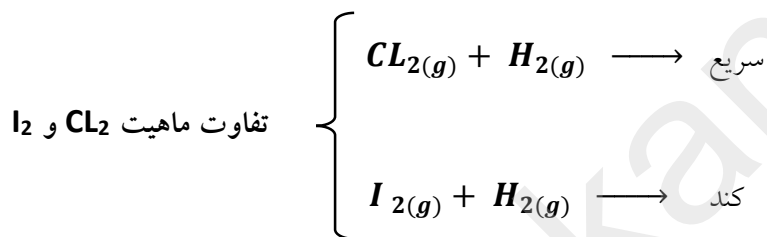
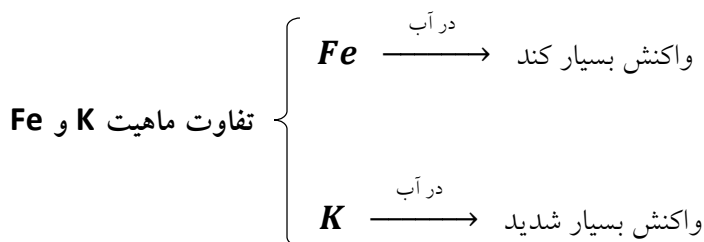
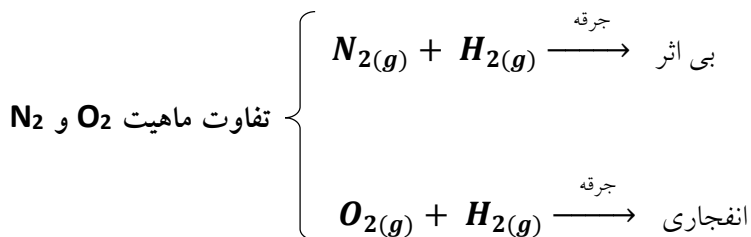
فلزات قلیایی IA	فلزات قلیایی خاکی IIA
H	
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
→ کاهش فعالیت شیمیایی	

افزایش فعالیت شیمیایی ↓

هالوژنها VII
F
Cl
Br
I

کاهش فعالیت شیمیایی ↓

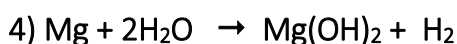
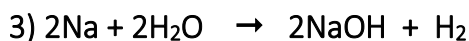
هر چه فعالیت شیمیایی مواد واکنش‌دهنده در واکنش بیشتر باشد یا به عبارتی ماهیت (طبیعت یا جنس یا نوع) مواد واکنش‌دهنده در واکنش فعال تر باشد سرعت واکنش نیز بیشتر می‌شود.



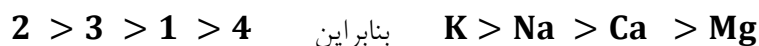
۱. فسفر قرمز از گرم کردن فسفر سفید در غیاب هوا حاصل می‌شود که پلی مر فسفر سفید است.

۲. P_4O_6 تولید شده در مجاورت هوای بیشتر به P_4O_{10} یا بصورت فرمول ساده P_2O_5 تبدیل می‌شود.

مثال ۱) سرعت واکنش‌های زیر را با هم مقایسه کنید؟



حل : با توجه به فعالیت بیشتر فلزات قلیایی از فلزات قلیایی خاکی و افزایش فعالیت از بالا به پایین در یک ستون نتیجه می‌گیریم که :



نکته ۱) ماهیت واکنش دهنده‌ها مهمترین عامل در تعیین سرعت یک واکنش محسوب می‌شود و اثر آن از پنج عامل دیگر بیشتر است.

نکته ۲) ماهیت گونه‌ها یک عامل ثابت بوده و غیر قابل تغییراند به عبارتی به عنوان یک متغیر برای بهبود سرعت واکنش‌ها مطرح نیست و نمی‌توان آن را برای افزایش یا کاهش سرعت یک واکنش تغییر داد.

۲- حالت فیزیکی (میزان سطح تماس)

حالت فیزیکی مواد واکنش‌دهنده از دیگر عوامل موثر بر سرعت یک واکنش می‌باشد به طوریکه اگر حالت فیزیکی مخلوط مواد اولیه به گونه‌ای باشد که واکنش دهنده‌ها سطح تماس بیشتری ایجاد کنند واکنش با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. در واقع هر چه ذره‌های تشکیل دهنده‌ی ماده تحرک و آزادی عمل بیشتری داشته باشند سطح تماس بیشتر و در نتیجه سرعت واکنش بیشتر می‌شود. همانطور که در شیمی ۳ خوانده‌اید فاز بخشی از ماده است که خواص شیمیایی و حالت فیزیکی آن یکسان است بنابراین سرعت واکنش معین برای حالتی که واکنش دهنده‌ها در یک فاز (مثلاً همگی گاز یا محلول در آب) هستند بیشتر از حالتی است که در دو فاز مختلف (مثلاً یکی گاز و دیگری جامد) باشند زیرا در حالت تک فازی، تحرک و آزادی مواد واکنش‌دهنده بیشتر در نتیجه سطح تماس و سرعت واکنش بیشتر می‌شود در حالی که در حالت دو فازی واکنش تنها در مرز میان دو فاز انجام می‌شود (سطح تماس کمتر) و هر چه این مرز و سطح تماس بیشتر باشد سرعت واکنش بیش‌تر است.

سیستم تک فازی (سطح تماس بیشتر) :

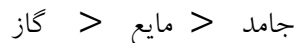
- دو گاز
- دو مایع مخلوط شدنی
- سیستم دو فازی (سطح تماس کمتر)

- گاز و جامد
- گاز و مایع
- جامد و مایع
- جامد و جامد

نکته ۱) سطح تماس برای مواد واکنش‌دهنده‌ی تک فازی بیشتر از دو فازی است.

نکته ۲) هر چه مواد واکنش‌دهنده سطح تماس بیشتری داشته باشند سرعت واکنش بیشتر می‌شود.

نکته ۳) برای یک واکنش معین همواره سطح تماس ذره های واکنش دهنده و سرعت واکنش به صورت زیر است.

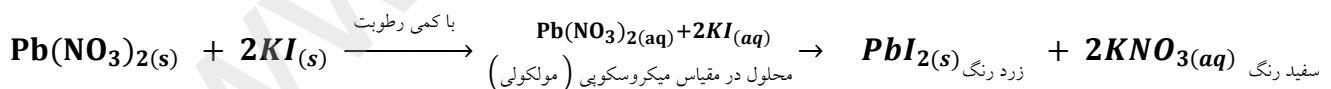


نکته ۴) با خرد کردن یا پودر کردن واکنش دهنده های جامد، می توان سطح تماس مواد واکنش دهنده را افزایش داده و سرعت واکنش را بیشتر کنیم برای مثال براده ی آهن سریعتر از یک قطعه آهن با HCL واکنش می دهد.

نکته ۵) برای مقایسه سرعت یک واکنش در دو حالت مختلف برای مواد واکنش دهنده، قرار داشتن واکنش دهنده در یک « حالت فیزیکی » کافی نبوده بلکه باید همگی در یک فاز باشند برای مثال در واکنش جامد با جامد با اینکه حالت فیزیکی مواد یکسان می باشد ولی به علت تفاوت در خواص شیمیایی (بعد از مخلوط، همگن و یکنواخت نمی شوند) دو فاز متفاوت محسوب شده و سرعت واکنش برای آن کمتر است.

مثال ۱) هنگامی که مقدار معین از پتاسیم یدید (KI(s)) و سرب (II) نیترات (Pb(NO₃)₂(s)) را در یک هاون چینی می ریزیم و برای مدتی این دو جامد سفید رنگ را ضمن ساییدن مخلوط می کنیم، جامد زرد رنگی به آرامی تشکیل می شود این ماده چیست؟ و تشکیل آن را چگونه توجیه می کنید؟

حل : سرعت واکنش بین دو ماده جامد بسیار کند است ولی حضور مقدار معین حلال مناسب تحرک ذره های جامد را بیشتر می کند و موجب افزایش سرعت واکنش می شود در این مثال نیز موقعی که دو جامد در هاون سائیده و مخلوط می شوند مقداری از رطوبت موجود در هوا جذب بلورها شده و موجب تحرک ذره های جامد می شود به عبارتی در مقیاس میکروسکوپی در سطح بلورهای KI و Pb(NO₃)₂ فاز محلول ایجاد شده در نتیجه باعث تسریع در روند واکنش می شود و PbI₂ جامد زرد رنگ، که محصول واکنش فوق می شود را بوجود می آورد.



مثال ۲) در یک کارخانه تولید کننده نشاسته از آرد گندم، انفجار مهیبی روی داده است در کدام مکان امکان وقوع چنین انفجاری بیشتر است؟ انبار گندم یا انبار آرد؟ چرا؟

حل : احتمال وقوع انفجار در انبار آرد نسبت به انبار گندم بیشتر است زیرا در انبار آرد، مقدار زیادی ذرات ریز وجود دارند که سطح تماس آن ها با اکسیژن هوا بیشتر و در نتیجه احتمال وقوع انفجار در آن بیشتر است.

۳- غلظت

هر گاه غلظت واکنش دهنده‌های یک واکنش را افزایش دهیم سرعت آن واکنش افزایش می‌یابد. افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها، تعداد برخوردها در واحد حجم و در پی آن تعداد برخوردهای کارا (موثر) که منجر به انجام واکنش می‌شوند افزایش یافته در نتیجه سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

به طور کلی: می‌توان گفت سرعت واکنش با غلظت واکنش دهنده‌ها رابطه مستقیمی دارد و با افزایش غلظت، سرعت واکنش افزایش و با کاهش غلظت، سرعت واکنش کاهش می‌یابد.

یک نمونه از واکنش‌هایی که غلظت بر روی سرعت واکنش تأثیر می‌گذارد می‌توان به تفاوت سوختن الیاف آهن در مجاورت هوا (شامل $\frac{1}{5}$ اکسیژن) و همچنین در مجاورت اکسیژن خالص اشاره کرد که به صورت زیر است:

در مجاورت هوا (شامل $\frac{1}{5}$ اکسیژن) روی شعله داغ و سرخ می‌شود ولی نمی‌سوزد. }
 الیاف آهن } با وارد کردن الیاف داغ و سرخ شده (تأمین انرژی فعالسازی واکنش) در یک ارلن پر از اکسیژن، الیاف به شدت می‌سوزد.

توجه: دقت شود که غلظت تنها در مورد محلول (aq) یا فاز گازی (g)، با تغییر فشار غلظت مواد گازی تغییر می‌کند (که در بحث فشار اشاره خواهیم کرد) و در مواد جامد (S) و یا مایع خالص (L) غلظت همواره ثابت است و تغییر نمی‌کند. به عنوان مثال در واکنش‌های زیر با چند برابر کردن غلظت واکنش دهنده‌ها، سرعت واکنش تغییر نمی‌کند.



« قانون سرعت »

همان طور که گفتیم سرعت یک واکنش با غلظت مواد واکنش دهنده متناسب است (با افزایش غلظت، سرعت واکنش افزایش می‌یابد و بالعکس) برای مثال اگر واکنش فرضی $aA + bB \rightarrow cC + dD$ را در نظر بگیرد رابطه‌ی تناسبی غلظت واکنش دهنده‌ها با سرعت واکنش به صورت زیر می‌باشد:

$$R \propto [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

که در آن n_1 و n_2 به ترتیب مرتبه‌ی جزئی واکنش نسبت به گونه‌ی A و B بوده و برای هر واکنش مقادیر متفاوتی دارند و می‌توانند عددهای درست یا اعشاری باشند.

برای اینکه تساوی بالا را به یک تساوی تبدیل کنیم آن را در یک مقدار ثابتی ضرب می‌کنیم که این مقدار ثابت را ثابت سرعت واکنش نامیده و با K نشان می‌دهند.

$$R = K [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

معادله ریاضی بالا را، معادله سرعت یا قانون سرعت نامیده و پس از مطالعه سرعت یک واکنش، می‌توان قانون سرعت را برای آن واکنش نوشت با استفاده از این رابطه می‌توان سرعت واکنش را در هر لحظه محاسبه کرده و نمودار سرعت - زمان مربوط به واکنش مورد نظر را رسم کرد.

نکته: K در رابطه‌ی قانون سرعت عاملی به نام ثابت سرعت واکنش بوده و کمیته تجربی است و به دما، انرژی فعالسازی و طبیعت واکنش دهنده‌ها وابسته بوده و برای هر واکنش مقداری متفاوت دارد به طوری که اگر مقدار K بزرگتر باشد واکنش سریعتر انجام می‌گیرد و اگر مقدار K کوچکتر باشد واکنش کندتر انجام می‌گیرد.

« مرتبه‌ی کلی واکنش »

پس از مطالعه سرعت واکنش شیمیایی و نوشتن قانون سرعت برای آن، حاصل جمع مرتبه‌های جزئی واکنش برابر با مرتبه‌ی کلی واکنش می‌شود برای واکنش فرضی $aA + bB \rightarrow cC + dD$ که قانون سرعت برای آن برابر:

$$R = K [A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad \text{می‌باشد مرتبه کلی واکنش عبارتست از:} \quad n = n_1 + n_2$$

مثال) اگر برای یک واکنش فرضی قانون سرعت بصورت مقابل باشد $R = K [A]^2 [B]^1$ مطلوبست محاسبه:

الف) مرتبه‌های جزئی واکنش نسبت به A و B ؟

ب) مرتبه کلی واکنش؟

ج) اگر غلظت A سه برابر و غلظت B دو برابر شود سرعت واکنش چند برابر می‌شود؟

حل:

الف) مرتبه واکنش نسبت به A برابر ۲ و نسبت به B برابر ۱ است.

ب) $n = 2 + 1 = 3$ بنابراین مرتبه کلی واکنش ۳ است.

$$R = K [A]^2 [B]^1 = K [3A]^2 [2B]^1 = K [9A]^2 [2B]^1 = 18 K [A]^2 [B]^1 \quad \text{ج)}$$

پس سرعت واکنش ۱۸ برابر می‌شود.

K طبق رابطه آرنوس از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{که در آن } A: \text{ مقدار ثابتی است که بطور تجربی تعیین می‌شود.}$$

$$e: \text{ عدد نپرین (۲/۷۱۸)} \quad R: \text{ ثابت عمومی گازها معادل } \frac{8.314}{\text{mol.K}} \quad T: \text{ دمای مطلق (بر حسب کلوین)}$$

« محاسبه‌ی مرتبه‌های جزئی و نوشتن رابطه سرعت برای یک واکنش »

به طور تجربی سرعت یک واکنش را در غلظت‌های متفاوتی از واکنش دهنده‌ها بدست آورده و سپس با توجه به سرعت‌ها و غلظت‌های متفاوت از واکنش دهنده‌ها، مرتبه‌های جزئی واکنش را بدست می‌آورند. به این ترتیب بهتر است آن دو آزمایشی را مقایسه کنیم که در آن فقط یک گونه تغییر کرده است برای درک بهتر به مثال زیر توجه کنید.

مثال) با توجه به جدول مقابل رابطه سرعت واکنش $2A + 2B \rightarrow 3C + D$ را پیدا کرده و ثابت سرعت K را برای این

واکنش بدست آورید؟

شماره آزمایش	غلظت اولیه A	غلظت اولیه B	سرعت اولیه واکنش
۱	۰/۱	۰/۱	$1/23 \times 10^{-2}$
۲	۰/۱	۰/۲	$4/92 \times 10^{-2}$
۳	۰/۲	۰/۱	$2/46 \times 10^{-2}$

حل: معادله کلی سرعت بصورت $R = K [A]^{n_1} [B]^{n_2}$ از مقایسه آزمایش شماره ۱ با ۲ درمی‌یابیم که غلظت گونه B تغییر کرده ولی غلظت گونه A ثابت می‌ماند بنابراین:

$$\frac{\text{سرعت آزمایش 1}}{\text{سرعت آزمایش 2}} = \frac{R_1}{R_2} = \frac{K [A]^{n_1} [B]^{n_2}}{K [A]^{n_1} [B]^{n_2}} \rightarrow \frac{1/23 \times 10^{-2}}{4/92 \times 10^{-2}} = \frac{[0.1]^{n_2}}{[0.2]^{n_2}} \rightarrow \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^{n_2} \rightarrow n_2 = 2$$

از آنجا که غلظت گونه A طی این دو آزمایش ثابت می‌ماند و مقدار K برای یک واکنش در هر شرایطی ثابت می‌باشد بنابراین از صورت و مخرج کسر حذف می‌شوند برای پیدا کردن n_1 نیز باید دنبال ۲ تا آزمایش باشیم که در آن غلظت گونه A متغیر بوده و غلظت گونه B ثابت می‌ماند از مقایسه آزمایش ۱ با ۳ نیز می‌توان به شکل بالا n_1 را محاسبه کرد.

$$\frac{\text{سرعت آزمایش 1}}{\text{سرعت آزمایش 3}} = \frac{R_1}{R_3} = \frac{K [A]^{n_1} [B]^{n_2}}{K [A]^{n_1} [B]^{n_2}} \rightarrow \frac{1/23 \times 10^{-2}}{2/46 \times 10^{-2}} = \frac{[0.1]^{n_1}}{[0.2]^{n_1}} \rightarrow \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{n_1} \rightarrow n_1 = 1$$

بنابراین معادله سرعت $R = K[A][B]^2$ بوده و واکنش از مرتبه ۳، (۱ + ۲ = ۳) می‌باشد برای محاسبه K نیز به طور انتخابی داده‌های یکی از آزمایش‌ها را در معادله‌ی سرعت بدست آورده جای‌گذاری کرده و تنها مجهول معادله، یعنی K را محاسبه می‌کنیم.

$$1 \text{ آزمایش شماره 1} \rightarrow R = K[A][B]^2 \rightarrow 1/23 \times 10^{-2} = K[0.1][0.1]^2 \rightarrow$$

$$K = \frac{1/23 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{10^{-3} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} \rightarrow K = 12/3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

تست : با توجه به داده‌های جدول زیر، اگر $[O_2(g)]$ و $[NO(g)]$ نسبت به آزمایش (۱) به ترتیب ۵ و ۱۰ برابر شوند،



شماره‌ی آزمایش	$[O_2(g)]$	$[NO(g)]$	$R(\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1})$
۱	$1/1 \times 10^{-2}$	$1/3 \times 10^{-2}$	$3/2 \times 10^{-3}$
۲	$1/1 \times 10^{-2}$	$2/2 \times 10^{-2}$	$6/4 \times 10^{-3}$
۳	$1/1 \times 10^{-2}$	$2/6 \times 10^{-2}$	$1/28 \times 10^{-2}$

۲۰۰ (۱)

۳۰۰ (۲)

۴۰۰ (۳)

۵۰۰ (۴)

تست : واکنش بنیادی روبرو $A + 3B \rightarrow 2D + C$ ، در فاز گازی انجام می‌شود اگر حجم ظرف از یک لیتر به $\frac{1}{3}$ لیتر کاهش

یابد سرعت واکنش چند برابر می‌شود؟

۲۷ (۱) ۸۱ (۲) $\frac{1}{27}$ (۳) $\frac{1}{81}$ (۴)

حل: با کاهش حجم غلظت افزایش می‌یابد از طرفی واکنش نیز بنیادی است در نتیجه :

$$R = K[A][B]^3 \rightarrow R = K[3][3]^3 \rightarrow R = 81K$$

تست : اگر ثابت سرعت واکنش $A \rightarrow B$ ، $k = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ باشد، پس از چند ثانیه 0.4 mol.l^{-1} از غلظت A

کاسته می‌شود؟

۸۰ (۱) ۲۰ (۲) ۸ (۳) ۲ (۴)

حل : در واکنش‌های مرتبه‌ی صفر، یکای ثابت سرعت برابر با یکای سرعت است، در این سؤال نیز یکای ثابت سرعت برابر

با یکای سرعت می‌باشد، بنابراین واکنش مرتبه‌ی صفر بوده و سرعت واکنش نیز همان $k = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ است.

$$\bar{R} = \frac{|\Delta[A]|}{\Delta t} \rightarrow 2 \times 10^{-2} = \frac{0.4}{\Delta t} \rightarrow \Delta t = 20 \text{ s}$$

تست : واکنش گازی $2A \rightarrow 2B + C$ از مرتبه‌ی ۲ است وقتی که ۴۰٪ از واکنش‌دهنده مصرف شده باشد سرعت این

واکنش چند برابر سرعت آغازی خواهد شد؟

$\frac{3}{5}$ (۱) $\frac{9}{25}$ (۲) $\frac{5}{3}$ (۳) $\frac{25}{9}$ (۴)

حل : چون واکنش از مرتبه‌ی دوم است در نتیجه :

وقتی ۴۰٪ از A مصرف شده باشد غلظت A به $\frac{3}{5}$ اولیه می‌رسد در نتیجه :

$$R = K \left[\frac{3}{5} \right]^2 \rightarrow \frac{9}{25} \text{ سرعت آغازی}$$

نکته: زمانی که تعداد مول‌های واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها برابر باشند همواره تعداد کل مول‌ها در داخل ظرف ثابت است. زیرا هر چه از تعداد مول‌های واکنش دهنده‌ها کاسته شود به همان تعداد مول، از فرآورده‌ها تولید می‌شود.



لازم به ذکر است که برخی واکنش‌ها وجود دارند که مرتبه واکنش برای آن‌ها صفر می‌باشد یعنی توان غلظت مواد واکنش دهنده یا به عبارتی مرتبه‌ی جزئی هر یک از واکنش دهنده‌ها در رابطه‌ی سرعت، صفر می‌باشد در نتیجه سرعت واکنش برای این گونه از واکنش‌ها مستقل از غلظت بوده و تغییر غلظت بر سرعت واکنش بی‌تأثیر می‌باشد (در مبحث ساز و کار توضیح خواهیم داد).

نکته: برای همه‌ی واکنش‌های شیمیایی، به استثناء واکنش‌های شیمیایی با مرتبه‌ی صفر، تغییرات غلظت مواد واکنش دهنده بر روی سرعت واکنش تأثیر می‌گذارد.

یکای ثابت سرعت در انواع واکنش‌ها به صورت زیر است:

$$S^{-1} \cdot L \cdot mol^{-1} \text{ (مرتبه‌ی کلی واکنش - ۱)} \quad K \text{ یکای } K$$

تست: در واکنش $3A(g) + B(s) \rightarrow C(g) + D(s)$ ، ثابت سرعت واکنش برابر $4.8 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$ است، اگر غلظت

ماده‌ی A را از 0.4 به 0.8 مولار افزایش دهیم، سرعت واکنش چند برابر می‌شود؟ (قلم چی)

- (۱) دو برابر (۲) چهار برابر (۳) شش برابر (۴) نه برابر

حل: با توجه به یکای ثابت سرعت ($\text{mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$)، واکنش از مرتبه‌ی دوم است. بنابراین با دو برابر کردن غلظت ماده‌ی A

$$R = K [A]^2 \text{ سرعت واکنش چهار برابر می‌شود.}$$

تست: در واکنش فرضی و بنیادی $aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g)$ ، اگر مقدار ثابت سرعت واکنش (k) برابر

$$10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot l^2 \cdot s^{-1} \times 4/7 \text{ باشد } X \text{ بر حسب مولاریته کدام است؟}$$

$R(\text{mol} \cdot l^{-1} \cdot s^{-1})$	$[B]$	$[A]$	آزمایش
24×10^{-4}	۳	۴	۱
12×10^{-4}	۲۴	۱	۲
$14/4 \times 10^{-2}$	X	۶	۳

۱۲ (۴)

۱۰ (۳)

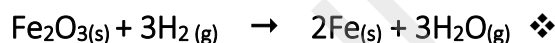
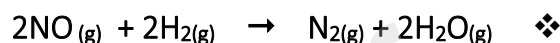
۴ (۲)

۸ (۱)

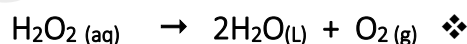
۴- اثر فشار

در واکنش‌های یک طرفه‌ای که حداقل یکی از مواد واکنش‌دهنده در فاز گازی باشد، افزایش فشار منجر به افزایش غلظت (افزایش تعداد برخوردهای موثر) و در نتیجه آن نیز باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود. زیرا با افزایش فشار، مولکول‌های گازی فشرده و به هم نزدیک می‌شوند در نتیجه تعداد مولکول‌های گازی در واحد حجم (غلظت) افزایش می‌یابد.

تغییر فشار بر سرعت واکنش تأثیر دارد :



تغییر فشار بر سرعت واکنش بی‌تأثیر است :



نکته ۱) تغییر فشار زمانی بر روی سرعت یک واکنش یک طرفه تأثیر می‌گذارد که حداقل یکی از واکنش‌دهنده‌ها در فاز گازی باشد.

نکته ۲) در واکنش‌های گازی، کاهش حجم باعث افزایش فشار و افزایش حجم باعث کاهش فشار می‌گردد.

$$R \propto (\text{سرعت واکنش}) \propto P \propto \left(\frac{1}{V}\right) \propto (\text{عکس حجم})$$

اثر فشار بر روی واکنش‌های ۲ طرفه (تعادلی) را در فصل دوم - تعادل - بررسی خواهیم کرد.

۵- اثر دما

دما نیز یکی دیگر از عوامل موثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی است به طوری که در یک واکنش یک طرفه افزایش دما باعث افزایش سرعت و کاهش دما باعث کاهش سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌شود. به عبارتی دما با سرعت واکنش‌های شیمیایی رابطه‌ای مستقیم دارد :

$$R \propto (\text{سرعت واکنش}) \propto (\text{دما})$$

افزایش دمای یک واکنش، انرژی جنبشی ذرات شرکت‌کننده در واکنش را زیاد کرده، در نتیجه احتمال برخورد موثر بین ذرات بیش‌تر شده و سرعت واکنش زیاد می‌شود برای مثال سرعت واکنش بور با هیدروژن در دمای 37°C در حدود $2/6$ برابر سرعت آن در دمای 27°C است.

نکته ۱) در اثر افزایش انرژی جنبشی ذرات، مولکول‌های مواد واکنش‌دهنده آسان‌تر می‌توانند انرژی فعالسازی را بدست آورده و به پیچیده‌ی فعال تبدیل شوند در نتیجه تعداد مولکول‌هایی که در واحد زمان به پیچیده‌ی فعال و سپس به فرآورده تبدیل می‌شوند افزایش یافته و سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

نکته ۲) دما به دو طریق موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود:

۱. افزایش تعداد کل برخوردهای بین مولکول‌ها

۲. افزایش تعداد برخوردهای موثر (اثر بیشتری نسبت به مورد اول در افزایش سرعت دارد)

نکته ۳) افزایش دما سرعت همه‌ی واکنش‌های یک طرفه‌ی گرماگیر و گرماده را افزایش می‌دهد.

نکته ۴) هر چه انرژی فعالسازی برای یک واکنش بیشتر باشد افزایش دما سرعت آن واکنش را بیشتر افزایش می‌دهد.

نکته ۵) در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی به ازای افزایش هر ۱۰ درجه دما، سرعت واکنش دو برابر شده و زمان آن واکنش نصف می‌شود.

دمای آب		آب سرد	آب گرم
سرعت واکنش فلزات قلیایی با آب		بسیار زیاد	بسیار زیاد
سرعت واکنش فلزات قلیایی خاکی با آب	Be	بی اثر	بی اثر
	Mg	بسیار کند	نسبتاً سریع
	Ca Sr	بسیار زیاد	بسیار زیاد

دما ۴۰ ۳۰ ۲۰ ۱۰

سرعت 4R 3R 2R R

زمان $\frac{t}{8}$ $\frac{t}{4}$ $\frac{t}{2}$ t

* دقت کنید برای واکنش‌های گرماده نیز افزایش دما باعث افزایش سرعت می‌شود و با اصل لوشاتلیه در بخش واکنش‌های تعادلی (دو طرفه) اشتباه نکنید.

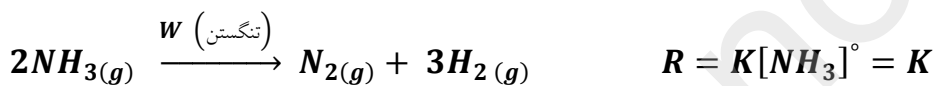
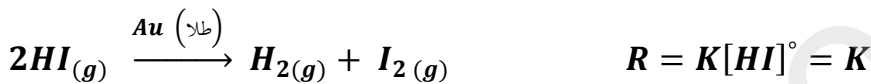
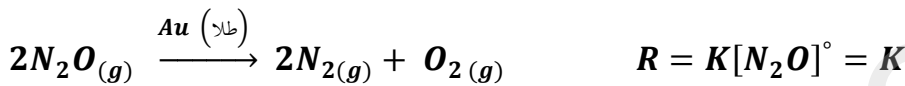
« واکنش‌های مرتبه‌ی صفر »

در بررسی واکنش‌های شیمیایی در می‌یابیم که برخی واکنش‌های شیمیایی وجود دارند که برای آن‌ها تغییر غلظت مواد واکنش‌دهنده، هیچ تأثیری بر سرعت واکنش نمی‌گذارد زیرا از آنجایی که در این واکنش‌ها، فرآیند انجام واکنش بر سطح یک کاتالیزگر جامد صورت می‌گیرد بنابراین وقتی که سطح کاتالیزگر به طور کلی از مواد واکنش‌دهنده پوشیده می‌شود (قبل از پوشیده شدن سطح واکنش از مرتبه یک می‌باشد) در چنین شرایطی دیگر افزایش غلظت مواد واکنش‌دهنده هیچ تأثیری بر تسریع روند واکنش نداشته در نتیجه مرتبه‌ی مواد واکنش‌دهنده به صفر می‌رسد (سرعت واکنش همواره ثابت

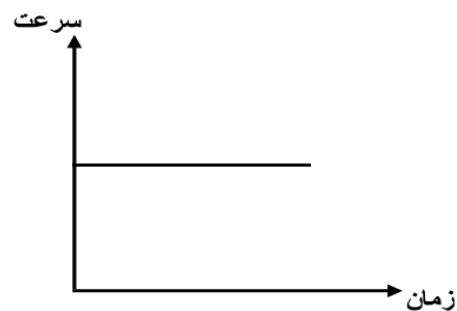
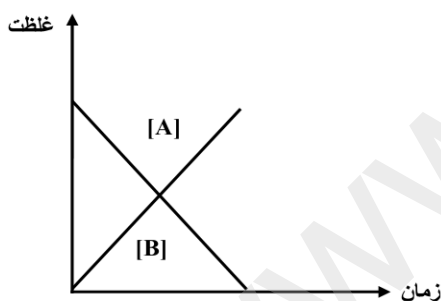
می‌ماند) برای واکنش فرضی $A \rightarrow B$ رابطه قانون سرعت بصورت مقابل است.

$$R = K[A]^0 = K$$

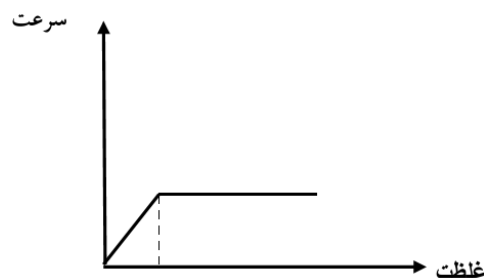
برخی از این واکنش‌ها عبارتند از :



نمودارهای غلظت - زمان و سرعت - زمان برای واکنش‌های مرتبه صفر که به عنوان واکنش فرضی $A(g) \rightarrow B(g)$:



نمودار سرعت واکنش



قبل از پوشیده شدن کامل سطح کاتالیزگر توسط واکنش‌دهنده‌ها

واکنش از مرتبه‌ی ۱ بوده و به محض پوشیده شدن کامل سطح،

واکنش از مرتبه‌ی صفر شده و سرعت مستقل از غلظت می‌شود.

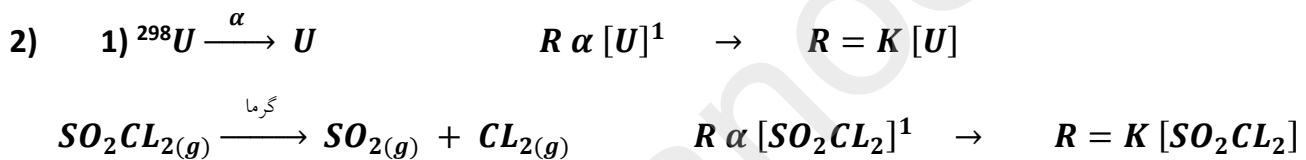
نکته ۱) بیشتر واکنش‌های شیمیایی از نوع واکنش‌های شیمیایی با مرتبه‌ی یک و دو می‌باشند.
 نکته ۲) واکنش‌های مرتبه ۳ کمیاب هستند.

« واکنش‌های مرتبه یک »

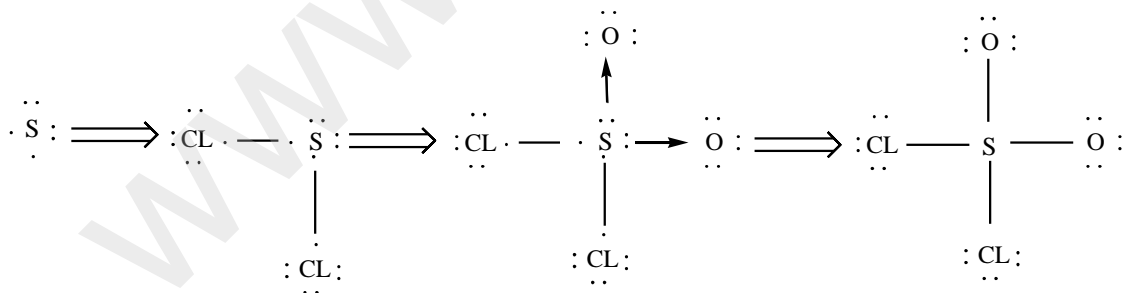
برخی از واکنش‌های دیگر نیز وجود دارند که سرعت واکنش برای آن‌ها متناسب با غلظت واکنش دهنده‌ها است به طوری که با ۲ برابر شدن غلظت واکنش دهنده، سرعت واکنش نیز دو برابر می‌شود برای این گونه واکنش‌ها در رابطه‌ی قانون سرعت، توان غلظت واکنش دهنده یک می‌باشد که به واکنش‌های مرتبه یک معروف هستند برای واکنش فرضی رابطه‌ی قانون سرعت :

$$R = K[A]^1$$

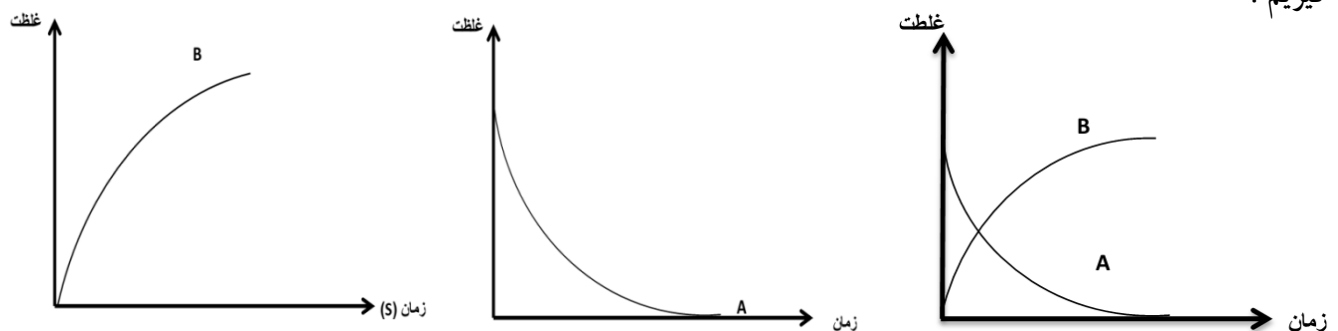
مثلاً متلاشی شدن هسته اورانیوم یا تجزیه سولفوریل کلرید بر اثر گرما یک واکنش مرتبه یک می‌باشند.

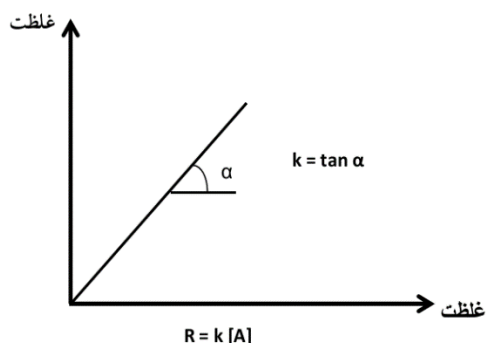


فرمول مولکولی و ساختار آرنوس سولفوریل کلرید به صورت مقابل می‌باشد که یک ترکیب قطبی بوده و مطابق روند زیر از ۲ پیوند کووالانسی و دو پیوند کووالانسی کئوردینانسی (داتیو) تشکیل می‌شود که در حالت کلی بعد از تشکیل SO_2CL_2 می‌توان گفت که دارای ۴ پیوند کووالانسی ساده است.



نمودارهای غلظت - زمان و سرعت - زمان برای واکنش‌های مرتبه ۱ که به عنوان نمونه واکنش فرضی $A \rightarrow B$ را در نظر می‌گیریم :





نمودارهای فوق برای واکنش‌های مرتبه ۱ و بالاتر صادق هستند.

نمودار سرعت - غلظت فقط برای واکنش مرتبه یک بصورت خطی ($y = ax$)

می‌باشد که در آن بنا به رابطه $R = K [A]$ شیب خط می‌باشد.

ساز و کار واکنش (نظریه های سنتیک شیمیایی)

آیا تا به حال از خود پرسیده‌اید که چه تحولاتی در فرآیند انجام یک واکنش اتفاق می‌افتد که باعث می‌شود سرعت برخی از واکنش‌ها تند و سرعت برخی دیگر نیز کند باشد؟

در مباحث قبل واکنش‌های شیمیایی را به صورت تجربی بررسی کرده و بیشتر به جنبه های میکروسکوپی (خصوصیات ظاهری واکنش‌ها مانند حجم ، دما ، غلظت ، فشار و ...) آن‌ها پرداختیم اما در این بخش پا را فراتر گذاشته و برای این که بتوانیم به سوال بالا پاسخ دهیم، واکنش‌ها را در مقیاس میکروسکوپی (در سطح ذره) مطالعه می‌کنیم در این مطالعه در سطح ذره یا مولکولی به بررسی رفتار مولکول‌ها ، اتم‌ها و یون‌ها می‌پردازیم.

ساز و کار واکنش : بررسی جزء به جزء مراحل انجام یک واکنش شیمیایی، یا بررسی فرآیند انجام شده در سطح میکروسکوپی (ذره‌ای) ساز و کار واکنش (مکانیسم واکنش) نامیده می‌شود.

برای بررسی ساز و کار واکنش‌های شیمیایی در مقیاس میکروسکوپی (در سطح ذره یا مولکول) از دو نظریه مهم زیر استفاده می‌کنیم که اساس هر دو نظریه برخورد بین ذره های واکنش دهنده است.

ساز و کار واکنش (نظریه های سنتیک شیمیایی) :

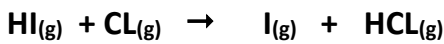
- ۱ - نظریه برخورد
- ۲ - نظریه حالت گذار

نکته ۱) اگر چه اساس هر دو نظریه برخورد بین مولکولهای واکنش دهنده‌ها می‌باشد، ولی میان آن‌ها تفاوت های بنیادی وجود دارد.

نکته ۲) نظریه برخورد فقط و فقط برای توجیه واکنش‌ها در فاز گازی استفاده می‌شود ولی نظریه حالت گذار علاوه بر واکنش‌های فاز گازی، برای توجیه واکنش‌های فاز محلول نیز استفاده می‌شود.

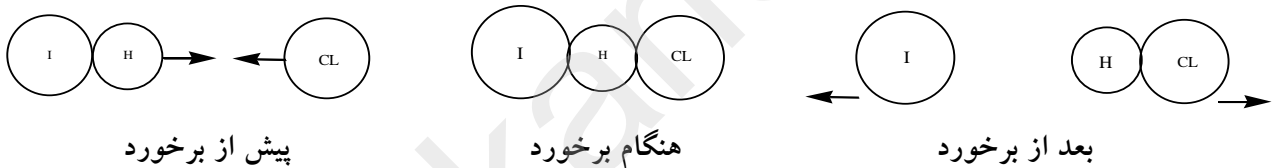
۱. نظریه برخورد:

در این نظریه برای انجام یک واکنش، بین ذره های واکنش دهنده که بصورت کره های سخت در نظر گرفته می شوند برخورد صورت گرفته و از بین این برخوردها تنها برخوردهایی موثر یا کارا می باشند که به تولید فرآورده می انجامند. برخوردهای موثر برخوردی است که \leftarrow اولاً: در جهت مناسبی باشند ثانیاً: از انرژی کافی برخوردار باشند. جهت گیری مناسب ذره ها هنگام برخورد: یکی از شرایطی که باعث می شود برخورد بین ذره های واکنش دهنده به تولید فرآورده منجر شود، جهت گیری مناسب ذره ها هنگام برخورد می باشد منظور از جهت گیری مناسب ذره ها این است که برخورد بین ذره های واکنش دهنده باید از سر اتم هایی صورت گیرد که قرار است پیوند بین آن ها تشکیل شود.

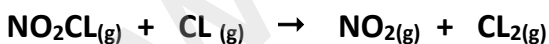
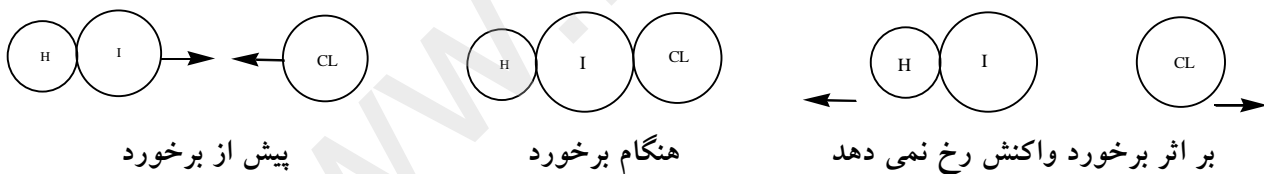


مثال ۱:

نمایش برخورد مناسب:

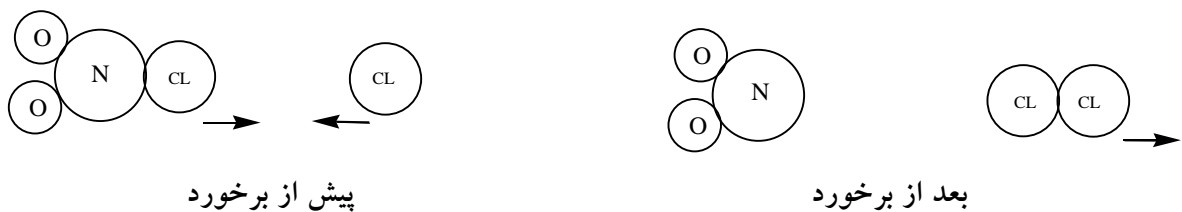


نمایش برخورد نامناسب:

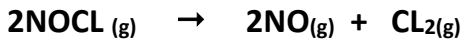
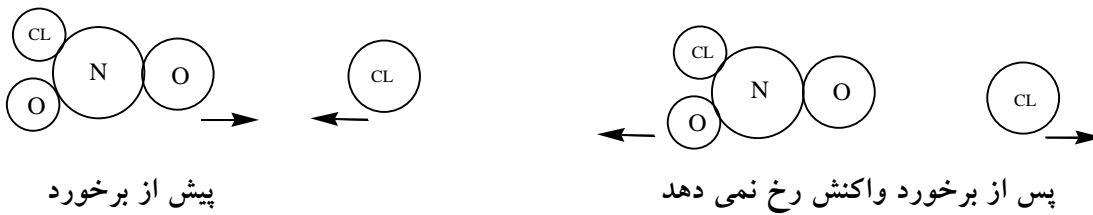


مثال ۲:

نمایش برخورد مناسب:

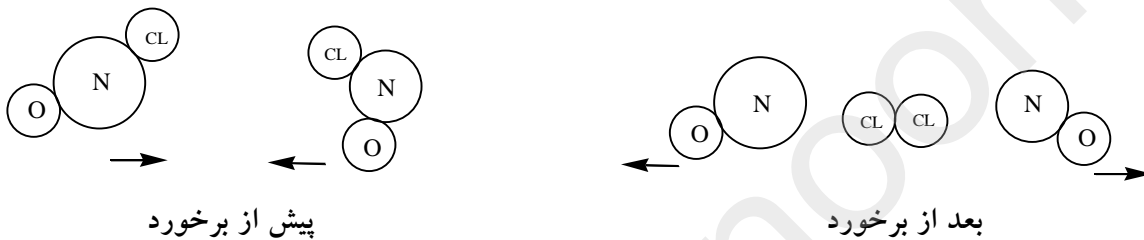


نمایش برخورد نامناسب :

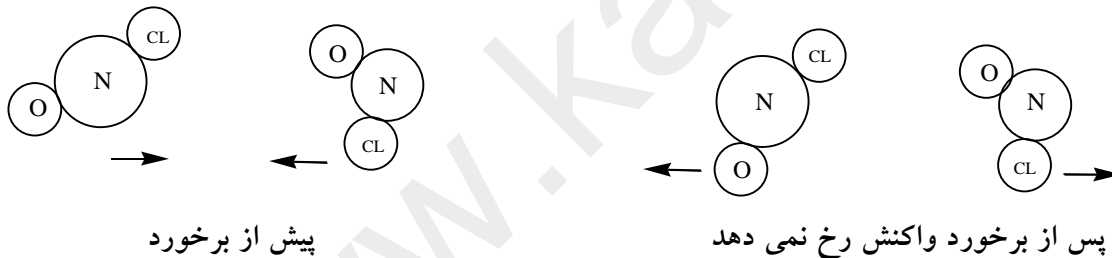


مثال ۳ :

نمایش برخورد مناسب :



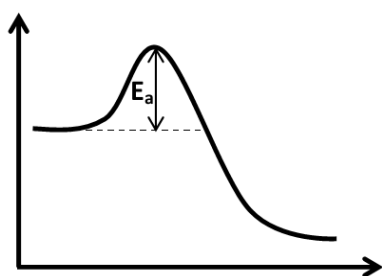
نمایش برخورد نامناسب :



« انرژی ذره ها هنگام برخورد »

برخوردهایی که دارای جهت گیری مناسب هستند همیشه منجر به انجام واکنش نمی شوند زیرا هر برخوردی علاوه بر اینکه باید جهت گیری مناسبی داشته باشد باید هنگام برخورد انرژی کافی نیز داشته باشد تا بر اثر برخورد شدید بین آنها پیوند های اولیه شکسته شده و فرآوردهی مورد نظر تولید شود.

از دید نظریه برخورد مقدار انرژی که برای شروع یک واکنش شیمیایی لازم است انرژی فعالسازی (E_a) نامیده می شود. بنابراین طبق شکل مقابل برای اینکه مواد واکنش دهنده بتوانند به فرآورده تبدیل شوند باید به اندازه E_a انرژی داشته باشند تا برخورد بین آنها منجر به انجام واکنش شده و فرآورده را تولید کند.



با توجه به دو عامل قبلی نتیجه می گیریم که از بین همه برخوردها، فقط تعداد معدودی برخورد مؤثر داریم که منجر به انجام واکنش می شوند چون فقط تعداد معدودی برخورد وجود دارند که هم جهت گیری مناسب و هم انرژی کافی (انرژی فعالسازی) را دارا می باشند.

هر چه تعداد برخوردهای بین واکنش دهنده ها بیش تر باشد، تعداد برخوردهای مؤثر نیز بیشتر شده و ما سریعتر به محصول می رسیم.

« تعداد برخوردها »

با افزایش غلظت واکنش دهنده ها، تعداد برخوردها در واحد حجم و در پی آن تعداد برخوردهای کارا (مؤثر) که منجر به واکنش می شوند افزایش یافته در نتیجه سرعت واکنش افزایش می یابد.

نکته (۱) اساس نظریه برخورد : (۱) تعداد برخورد (۲) انرژی برخورد (۳) جهت مناسب برخورد

نکته (۲) بر طبق نظریه برخورد سرعت واکنش به تعداد برخوردهای مؤثر بین ذره های واکنش دهنده در واحد حجم و زمان بستگی دارد.

نکته (۳) طبق نظریه برخورد، ذره های واکنش دهنده به صورت ذره هایی مستقل و جدا از هم در نظر گرفته می شوند.

نکته (۴) با استفاده از نظریه برخورد فقط می توان گفت که انرژی فعالسازی (E_a) وجود دارد ولی نمی توان مقدار آن را به دست آورد.

نکته (۵) از آنجایی که تنها در فاز گازی ذرات به صورت مستقل و جدا از هم قرار می گیرند بنابراین نظریه برخورد فقط برای واکنش های ساده در فاز گازی به کار می رود.

نکته (۶) فرآورده $\xrightarrow[2 \text{ (جهت گیری مناسب)}]{1 \text{ (انرژی فعالسازی)}}$ برخورد واکنش دهنده ها با یکدیگر : در نظریه برخورد

نکته (۷) از دید نظریه برخورد مقدار انرژی که برای شروع یک واکنش شیمیایی لازم است، انرژی فعالسازی (E_a) نامیده می شود.

نکته (۸) اگر واحد سرعت بر حسب غلظت را بنویسیم داریم : $\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$ ، $\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$ و ... (در این صورت سرعت واکنش به تعداد برخوردهای مؤثر در واحد حجم و در واحد زمان بستگی دارد.

تعداد برخوردها برای یک واکنش فرضی $A + B \rightarrow C$ از رابطه زیر به دست می آید :

تعداد برخوردها	تعداد گونه های A	تعداد گونه های B	تعداد برخوردها
۱	۲	۲	$۲ \times ۲ = ۴$
۲	۲	۳	$۲ \times ۳ = ۶$
۳	۳	۴	$۳ \times ۴ = ۱۲$

$$\text{تعداد برخوردها} = (\text{تعداد گونه های } A) \times (\text{تعداد گونه های } B)$$

با n برابر شدن تعداد گونه های A و m برابر شدن تعداد گونه های B تعداد برخوردها از رابطه مقابل بدست می آید :

$$\text{تعداد برخوردها} = (n \times m) \times (\text{تعداد برخوردهای اولیه})$$

$$\text{برابر } (n \times m) = \text{چند برابر شدن تعداد برخوردها}$$

مثلاً اگر در حالت ۲ برای واکنش بالا گونه های A را ۶ و گونه های B را ۵ برابر کنیم تعداد برخوردها برابر می شود با :

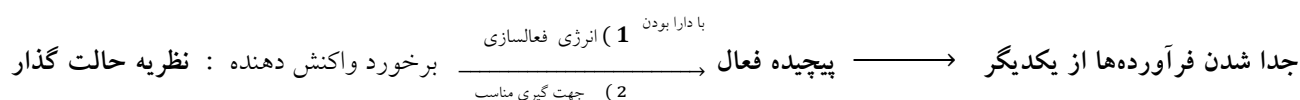
$$\text{تعداد برخوردها} = 6 \times (5 \times 6) = 180$$

که مسلماً سرعت واکنش نیز با افزایش تعداد برخوردها از ۶ به ۱۸۰ افزایش می یابد.

۲. نظریه ی حالت گذار :

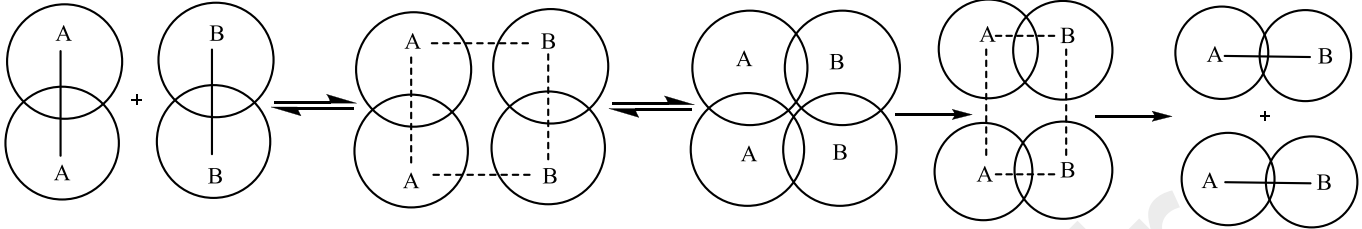
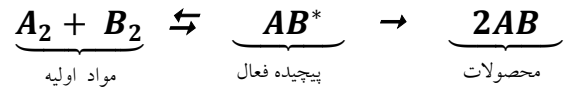
شیمیدان ها بعد از مدتی دریافتند که نظریه برخورد دارای نارسایی های فراوانی است از جمله اینکه نظریه برخورد را فقط می توان برای واکنش های فاز گازی به کار برد و برای اینکه بتوانند علاوه بر واکنش های فاز گازی، واکنش های در حالت محلول را نیز توجیه کنند نظریه ی دیگر ارائه دادند به نام نظریه حالت گذار.

نظریه حالت گذار تقریباً شبیه به نظریه برخورد می باشد با این تفاوت که در نظریه برخورد مواد اولیه مستقیماً به فرآورده تبدیل می شوند ولی در نظریه ی حالت گذار، مواد اولیه ابتدا ساختاری به نام پیچیده ی فعال را پدید آورده و سپس پیچیده ی فعال به فرآورده تبدیل می شود که در واقع پیچیده ی فعال حد واسط بین مواد اولیه و فرآورده ها می باشد.



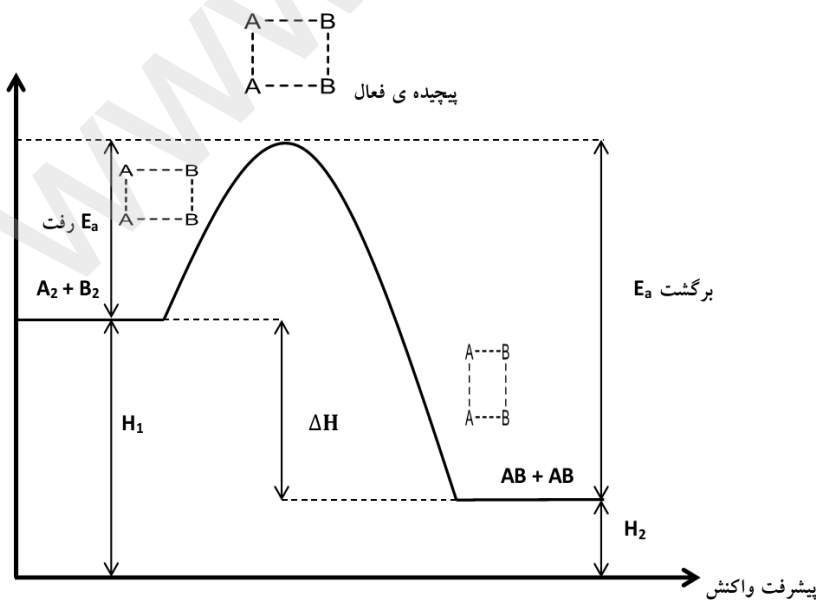
پیچیده ی فعال یا حالت گذار : طبق این نظریه وقتی مولکول های واکنش دهنده با هم برخورد می کنند مدت زمان کوتاهی در کنار یکدیگر قرار می گیرند که در این مدت زمان کوتاه پیوندهای اولیه سست شده و پیوندهای جدید در حال تشکیل هستند که به این حالت، حالت گذار یا پیچیده ی فعال گویند.

اگر واکنش فرضی $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ را طبق این نظریه در نظر بگیریم داریم.



مواد اولیه	پیش از حالت گذار : پیوند سست و بلندی بین A و B همزمان با تضعیف پیوندهای محکم A-A و B-B تشکیل شده و مولکول خواصی شبیه مواد اولیه دارد.	حالت گذار (پیچیده فعال) پیچیده فعال خواصی حد واسط مواد اولیه و محصولات را دارد.	بعد از حالت گذار : پیوندی محکم و کوتاهتر بین A و B ایجاد شده و پیوندهای A-B و A-A بلندتر و سست می گردند و مولکول خواصی شبیه محصولات دارد.	محصولات پیوند های محصولات کاملاً تشکیل و پیوند های مواد اولیه گسسته شده اند.
------------	--	---	--	--

چون پیچیده‌ی فعال علاوه بر تبدیل به فرآورده‌ها می‌تواند به مواد واکنش‌دهنده نیز تبدیل شود بنابراین در یک واکنش یک طرفه تبدیل مواد اولیه به پیچیده فعال را به صورت برگشت پذیر نشان می‌دهند.

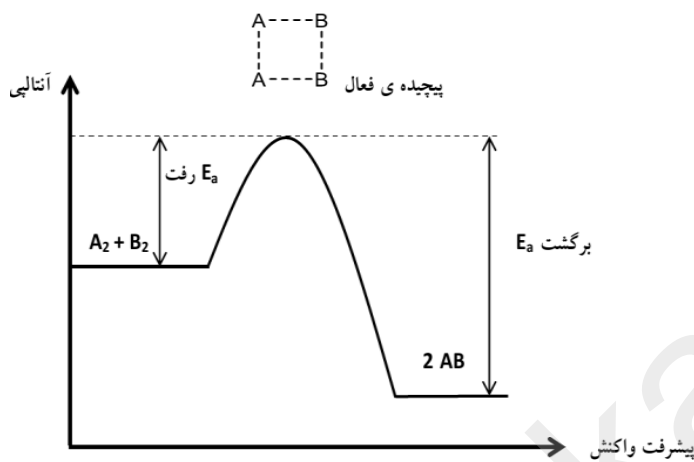


« انرژی فعالسازی »

همان‌طور که در نظریه برخورد اشاره کردیم انرژی فعالسازی، مقدار انرژی لازم برای آغاز یک واکنش شیمیایی بود که طبق این نظریه قادر به محاسبه مقدار آن نشدیم ولی در نظریه حالت گذار علاوه بر تعریف قبلی، انرژی فعالسازی مقدار انرژی است که برای تشکیل یک مول پیچیده فعال مصرف می‌شود و واحد آن بر حسب کیلو ژول، کیلو کالری یا هر واحد دیگر انرژی می‌باشد.

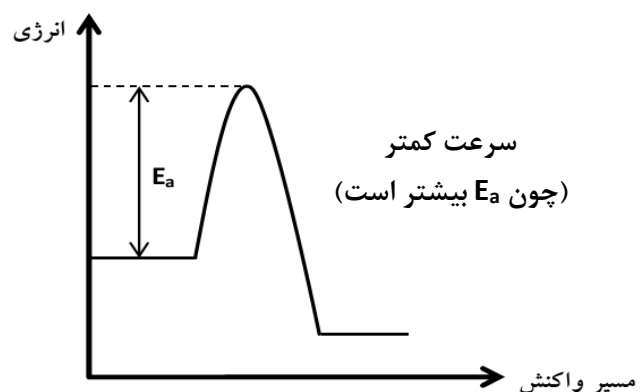
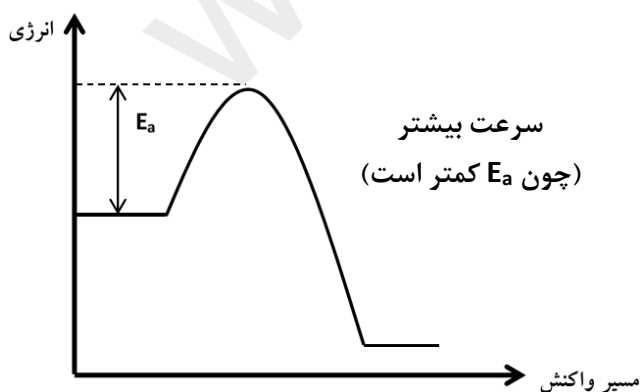
رفت E_a : به تفاوت سطح انرژی پیچیده فعال و مواد واکنش‌دهنده، انرژی فعالسازی رفت گویند.

برگشت E_a : به تفاوت سطح انرژی پیچیده فعال و فرآورده‌ها، انرژی فعالسازی رفت گویند.

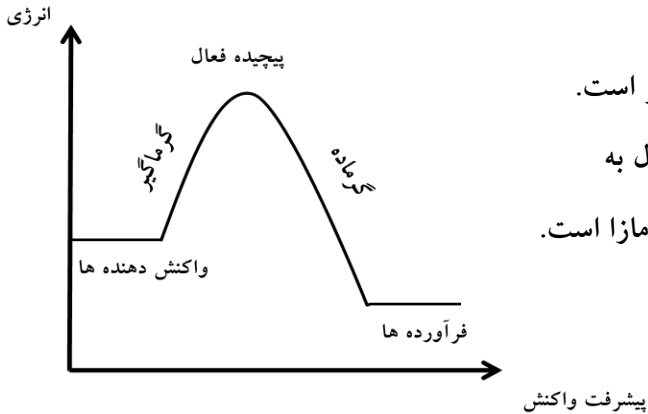


هر چه مقدار انرژی فعالسازی بیشتر باشد مواد اولیه به سختی به پیچیده فعال تبدیل شده و در نتیجه سرعت واکنش کمتر خواهد بود و برعکس، هر چه انرژی فعالسازی کمتر باشد، مواد اولیه راحتتر به پیچیده فعال تبدیل شده و سرعت واکنش بیشتر خواهد بود.

سرعت کمتر \longleftrightarrow E_a بیشتر ، E_a کمتر \longleftrightarrow سرعت بیشتر



توجه : از آنجایی که رابطه E_a با سرعت واکنش بصورت نمایی ($K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$) می باشد در نتیجه رابطه عددی معینی بین انرژی فعالسازی و سرعت واکنش وجود ندارد برای مثال اگر E_a برای یک واکنش نصف شود نمی توان گفت که سرعت دو برابر می شود احتمال دارد چندین برابر شود.

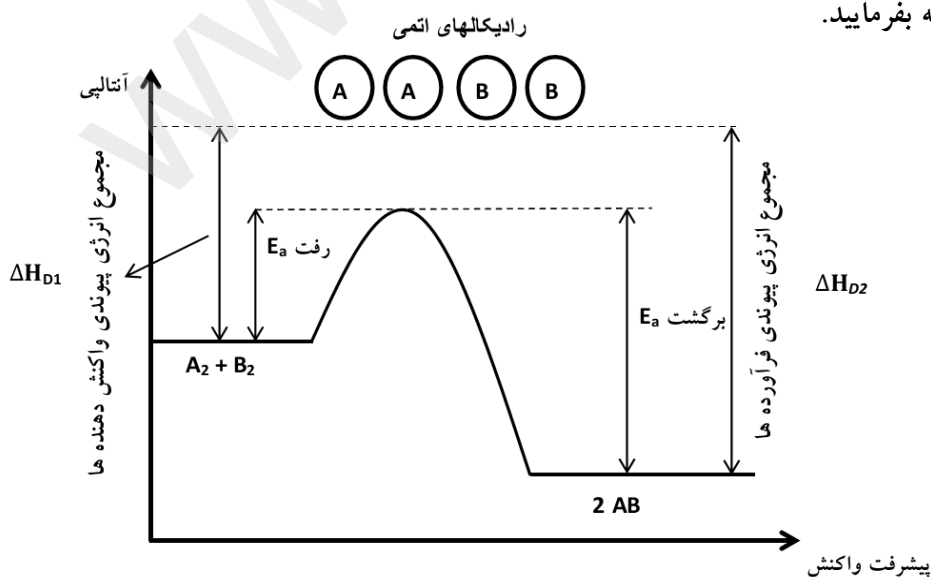


توجه : تبدیل واکنش دهنده ها به پیچیده فعال فرآیندی گرماگیر است. چون سست شدن پیوندها گرماگیر می باشد و تبدیل پیچیده فعال به فرآورده ها فرآیندی گرمازا است چون تشکیل پیوندهای جدید گرمازا است.

« انرژی فعالسازی و انرژی پیوند »

دقت کنید که مقدار انرژی فعالسازی با مقدار مجموع انرژی پیوندهای مواد اولیه یکی نبوده بلکه در تمامی واکنش ها مقدار انرژی فعالسازی کمتر از مجموع انرژی پیوندهای مواد اولیه می باشد چون همانطور که اشاره کردیم انرژی فعالسازی مقدار انرژی لازم برای تولید یک مول پیچیده فعال بوده و برای تولید یک مول پیچیده فعال نیازی به شکستن کامل پیوند های اولیه نیست و فقط کافیت که برخی از پیوندهای اولیه کمی سست شوند بنابراین مقدار انرژی کمتری نیاز دارد در حالی که اگر مقدار مجموع انرژی پیوندهای مواد اولیه را تأمین کنیم تمامی پیوند ها بطور کامل شکسته شده و رادیکال های اتمی بوجود می آیند که مقدار این انرژی بسیار بیشتر از انرژی فعالسازی برای یک واکنش معین می باشد.

برای درک بهتر به شکل زیر توجه بفرمایید.



نکته ۱) انرژی فعالسازی رفت همیشه از مجموع انرژی پیوندهای مواد واکنش دهنده کمتر است.

نکته ۲) برای رسیدن به پیچیده‌ی فعال، پیوند های واکنش دهنده سست می‌شوند ولی برای رسیدن به رادیکال های اتمی، پیوند های واکنش دهنده به طور کامل می‌شکنند.

ΔH_{D1} : اختلاف سطح انرژی مواد اولیه و رادیکال های اتمی می‌باشد.

ΔH_{D2} : اختلاف سطح انرژی فرآورده‌ها و رادیکال های اتمی می‌باشد.

نکته ۳) سطح انرژی رادیکال های اتمی از سطح انرژی پیچیده‌ی فعال بیشتر بوده و در نتیجه رادیکال های اتمی حتی از پیچیده‌ی فعال هم ناپایدارتر هستند. ΔH_D : به معنی تغییرات آنتالپی تفکیکی که در آن D مخفف **Disassociation** به معنی تفکیک می‌باشد.

تست: اگر سطح انرژی پیچیده فعال واکنش $X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$ به ترتیب 160 kJ و 90 kJ بالاتر از فرآورده‌ها و مواد واکنش دهنده باشد، کدام مقایسه در مورد انرژی پیوند $X-Y$ همیشه صحیح است؟ (المپیاد آمریکا)

الف) $90 \text{ kJ} >$ انرژی پیوند $X-Y$ (ب) $160 \text{ kJ} >$ انرژی پیوند $X-Y$

ج) $320 \text{ kJ} >$ انرژی پیوند $X-Y$ (د) $80 \text{ kJ} >$ انرژی پیوند $X-Y$

جواب گزینه ۴: انرژی فعال سازی مربوط به ۲ مول $X-Y$ برابر با 160 kJ است. پس هر مول $X-Y$ برای رسیدن به سطح انرژی پیچیده‌ی فعال نیازمند 80 kJ انرژی است همچنین می‌دانیم که همیشه انرژی پیوند مواد از E_a بیشتر است.

« محاسبه‌ی گرمای واکنش یا تغییرات آنتالپی »

همان‌طور که از شیمی سال سوم دبیرستان - مبحث ترمودینامیک - به یاد دارید تغییرات آنتالپی برای یک واکنش گرماده یا

گرماگیر برابر است با : $\Delta H = H_2 - H_1$ (آنتالپی مواد اولیه) - (آنتالپی فرآورده ها) واکنش

ولی چون آنتالپی (H) یک سیستم را بطور مطلق نمی‌توان تعیین کرد بنابراین برای تعیین ΔH یک واکنش در حالت کلی از روش های زیر استفاده می‌کنیم :

- (۱) روش اول (روش مستقیم) :
 - استفاده از کالریمتر (گرماسنج)
 - (۱) کالریمتر لیوانی (گرما سنجی در فشار ثابت)
 - (۲) کالریمتر بمبی (گرما سنجی در حجم ثابت)
- روش‌های محاسبه تغییرات آنتالپی :

- (۲) روش دوم (روش غیر مستقیم) :
- (۱) با استفاده از قانون هس
- (۲) با استفاده از آنتالپی تشکیل
- (۳) با استفاده از آنتالپی سوختن
- (۴) با استفاده از انرژی پیوند
- (۵) با استفاده از انرژی های فعالسازی رفت و برگشت

حال اگر برای واکنش گرماده فرضی $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ نمودار انرژی - پیشرفت واکنش را رسم کنیم فهم مطالب بالا

آسانتر می‌شود برای تمامی واکنش‌های گرماده و گرماگیر داریم : $\Delta H = H_2 - H_1$

ترتیب تفاضل H_2 و H_1 به گونه‌ای است که برای واکنش‌های گرماده $\Delta H < 0$ و برای واکنش‌های گرماگیر $\Delta H > 0$ بدست می‌آید.

با کمی تأمل می‌توانیم دریابیم که تفاضل انرژی های فعالسازی و همچنین تفاضل انرژی پیوندهای مواد اولیه و فرآورده‌ها و نیز تغییرات آنتالپی یک واکنش را می‌دهند.

$$\Delta H = \Delta H_{D_1} - \Delta H_{D_2}$$

$$\Delta H = E_{a\text{برگشت}} - E_{a\text{رفت}}$$

واکنش‌های گرماده (گرم‌زا)	واکنش‌های گرماگیر	واکنش‌های بی‌گرما
$\Delta H = E_a - E'_a \xrightarrow{E_a < E'_a} \Delta H < 0$ برای واکنش‌های گرماده (گرم‌زا) آنتالپی واکنش منفی است.	$\Delta H = E_a - E'_a \xrightarrow{E_a > E'_a} \Delta H > 0$ برای واکنش‌های گرماگیر آنتالپی واکنش مثبت است.	$\Delta H = E_a - E'_a \xrightarrow{E_a = E'_a} \Delta H = 0$ برای واکنش‌های بی‌گرما آنتالپی واکنش صفر است.
در معادله واکنش q سمت راست قرار می‌گیرد.	در معادله واکنش q سمت چپ قرار می‌گیرد.	در معادله واکنش q نداریم.
سطح انرژی : محصولات > مواد اولیه > پیچیده فعال	سطح انرژی : مواد اولیه > محصولات > پیچیده فعال	سطح انرژی : محصولات = مواد اولیه = پیچیده فعال
پایداری : محصولات < مواد اولیه < پیچیده فعال	پایداری : مواد اولیه < محصولات < پیچیده فعال	پایداری : محصولات = مواد اولیه = پیچیده فعال
مجموع انرژی پیوند : محصولات < مواد اولیه < پیچیده فعال	مجموع انرژی پیوند : مواد اولیه < محصولات < پیچیده فعال	مجموع انرژی پیوند : محصولات = مواد اولیه = پیچیده فعال
سرعت ها : سرعت برگشت > سرعت رفت	سرعت ها : سرعت برگشت < سرعت رفت	سرعت ها : سرعت برگشت = سرعت رفت
انرژی فعالسازی : انرژی فعالسازی برگشت < انرژی فعالسازی رفت	انرژی فعالسازی : انرژی فعالسازی برگشت > انرژی فعالسازی رفت	انرژی فعالسازی : انرژی فعالسازی برگشت = انرژی فعالسازی رفت

باز در روابط بالا ترتیب تفاضل‌ها (ΔH_{D_1} و ΔH_{D_2} یا $E_{a\text{ رفت}}$ و $E_{a\text{ برگشت}}$) به گونه‌ای است که برای واکنش‌های گرماده $\Delta H < 0$ و برای واکنش‌های گرماگیر $\Delta H > 0$ بدست آید.

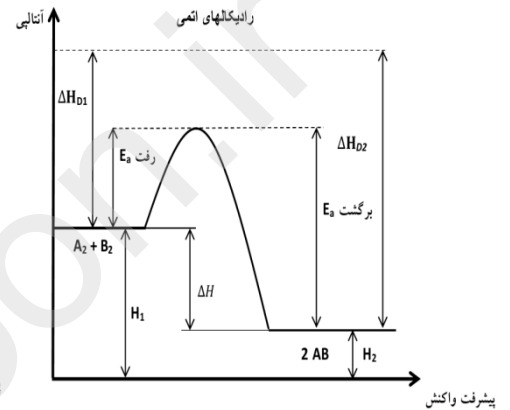
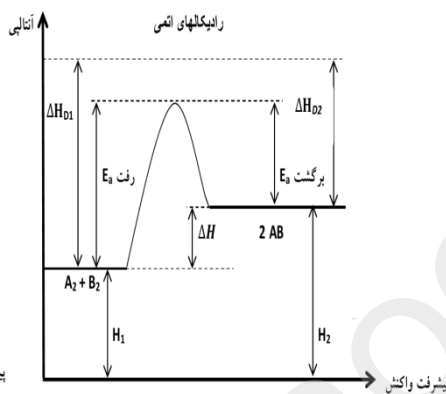
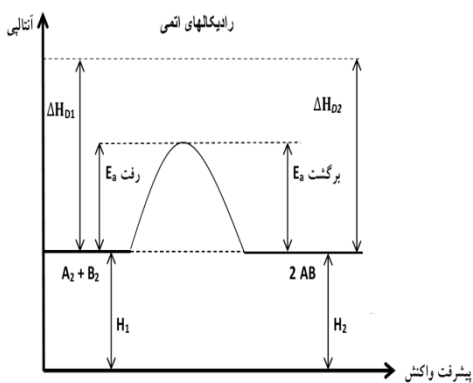
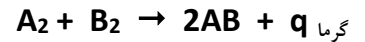
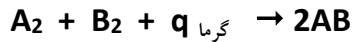
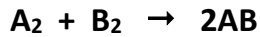
نکته ۱) برای واکنش‌های تعادلی، برای محاسبه ΔH در جهت برگشت، ΔH در جهت رفت را محاسبه کرده و سپس آن را

$$\Delta H_{\text{برگشت}} = -\Delta H_{\text{رفت}}$$

در یک منفی ضرب می‌کنیم.

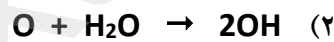
« انواع واکنش از لحاظ گرمای واکنش (ΔH) »

الف) واکنش‌های گرماده: واکنش‌هایی که در آنها
 نه انرژی همراه با تولید شدن محصولات، مقداری انرژی
 می‌گیرند. (ب) واکنش‌های گرماگیر: واکنش‌هایی که در آنها
 مواد اولیه برای تولید محصولات مقداری انرژی
 می‌دهند نه انرژی می‌گیرند. (ج) واکنش‌های بی‌گرما: واکنش‌هایی که

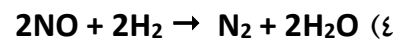
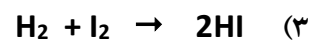
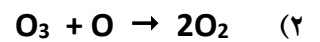


ج) واکنش‌های بی‌گرما: تا حدودی انحلال
 نمک طعام (NaCl) در آب

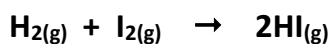
ب) واکنش‌های گرماگیر:



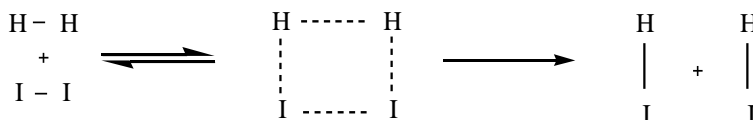
الف) واکنش‌های گرماده:

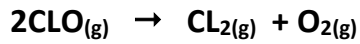


رسم ساختار پیچیده فعال برخی از واکنش‌ها:

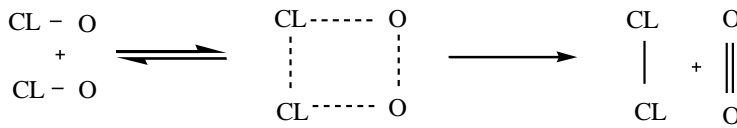


مثال (۱)

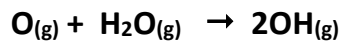
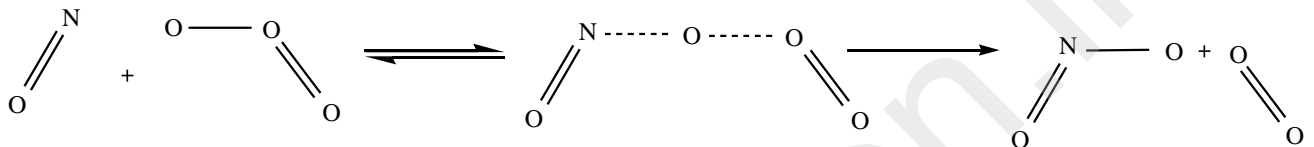




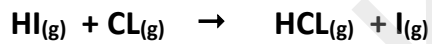
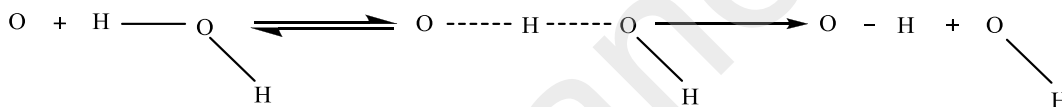
(مثال ۲)



(مثال ۳)



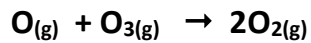
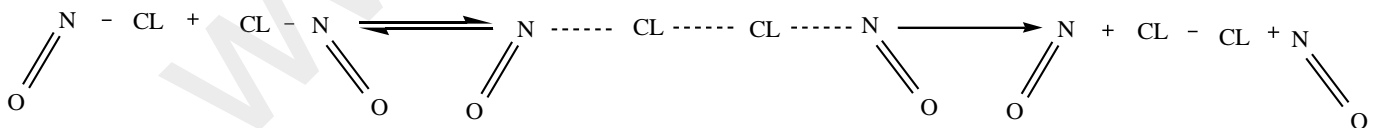
(مثال ۴)



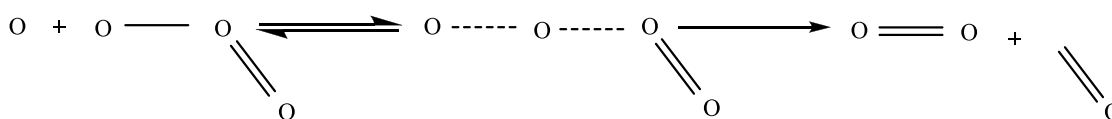
(مثال ۵)



(مثال ۶)

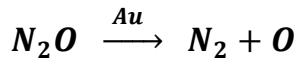
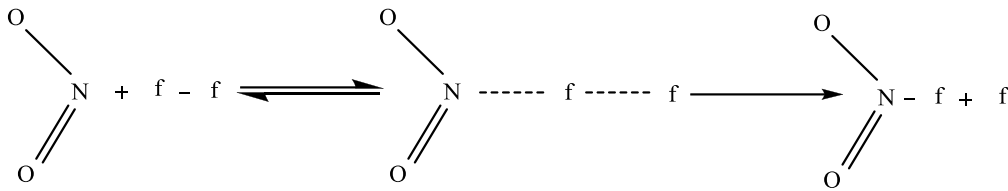


(مثال ۷)

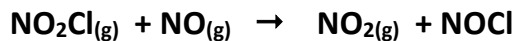




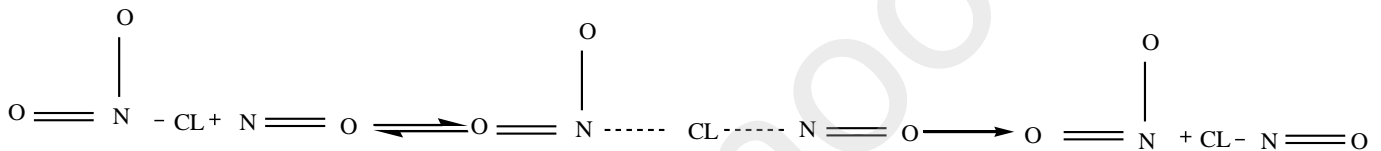
(مثال ۸)



(مثال ۹) اتم اکسیژن جذب کاتالیزگر Au می شود سپس از آن جدا می شود.



(مثال ۱۰)



شباهت های نظریه برخورد و نظریه حالت گذار :

(۱) شرط انجام واکنش ها در هر دو نظریه، برخورد بین مولکول های واکنش دهنده است.

(۲) در هر دو نظریه، واکنش ها در سطح میکروسکوپی (مولکولی) بررسی می شود.

(۳) هر دو نظریه به وجود انرژی های فعال سازی (Ea) اشاره می کنند.

تفاوت های نظریه برخورد و نظریه حالت گذار :

(۱) نظریه برخورد فقط برای واکنش های ساده در فاز گازی استفاده می شود ولی نظریه حالت گذار علاوه بر واکنش های ساده

در فاز گازی، برای واکنش های در فاز محلول نیز کاربرد دارد.

(۲) نظریه برخورد به وجود انرژی فعال سازی اشاره دارد ولی نظریه حالت گذار علاوه بر اشاره به وجود انرژی فعال سازی و

می تواند مقدار آن را محاسبه کند.

(۳) پیچیده ی فعال فقط مربوط به نظریه حالت گذار می باشد.

نکته : بر اساس تفاوتها و شباهتهای هر دو نظریه، می توان نتیجه گرفت که در نظریه حالت گذار، برخی از نارسایی های

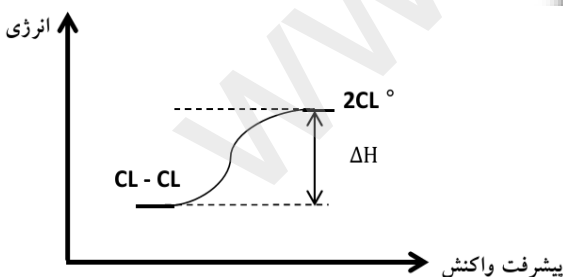
نظریه برخورد برطرف شده و نظریه حالت گذار نسبت به نظریه برخورد، برتری دارد.

خصوصیات پیچیده فعال :

- ۱) آنتالپی و انرژی درونی پیچیده فعال همواره از آنتالپی و انرژی درونی مواد اولیه و محصولات بیشتر بوده و در نتیجه نسبت به آن‌ها ناپایدار می‌باشد.
- ۲) در ساختار پیچیده فعال، پیوندهایی که در حال تشکیل یا شکسته شدن هستند، سست بوده در نتیجه آن‌ها را بصورت خط چین نشان می‌دهند.
- ۳) به علت ناپایداری پیچیده فعال (طول عمر کمتر)، نمی‌توان آن را حین واکنش جداسازی و شناسایی کرد.
- ۴) در ساختار پیچیده فعال علاوه بر پیوندهای سست شده، ممکن است یک سری پیوندهای سالم و دست نخورده نیز وجود داشته باشد.
- ۵) پیچیده فعال خواصی حد واسط مواد اولیه و محصولات دارد.
- ۶) برای نمایش پیوندهای دو یا سه گانه‌ای که در ساختار پیچیده فعال در حال تشکیل است، فقط از یک نقطه چین استفاده می‌کنیم.

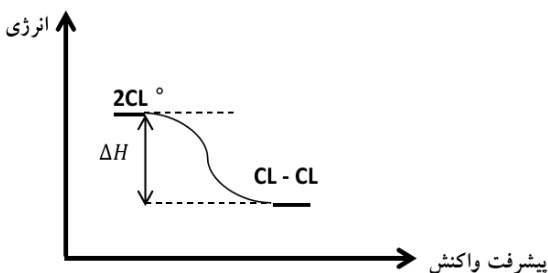
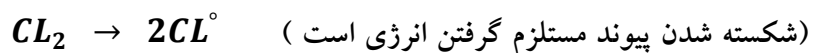
« واکنش‌های بدون پیچیده فعال »

همانطور که گفتیم در اکثر واکنش‌های شیمیایی مواد اولیه برای اینکه به فرآورده تبدیل شود ابتدا به صورت یک پیچیده فعال درآمده و سپس پیچیده فعال به فرآورده تبدیل می‌شود. در واقع مواد اولیه برای رسیدن به محصول از یک حد واسط (پیچیده فعال) عبور می‌کند ولی برخی واکنش‌های شیمیایی فاقد پیچیده فعال بوده و مواد اولیه بدون تبدیل به پیچیده فعال، مستقیماً به فرآورده تبدیل می‌شوند که در نمودار « انرژی - پیشرفت » این واکنش‌ها، کمپلکس فعال وجود ندارد. این واکنش‌ها در حالت کلی عبارتند از :



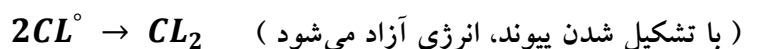
۱) واکنش‌هایی که در آن‌ها فقط پیوند شکسته می‌شود.

شکستن پیوند همواره فرآیندی گرماگیر است.



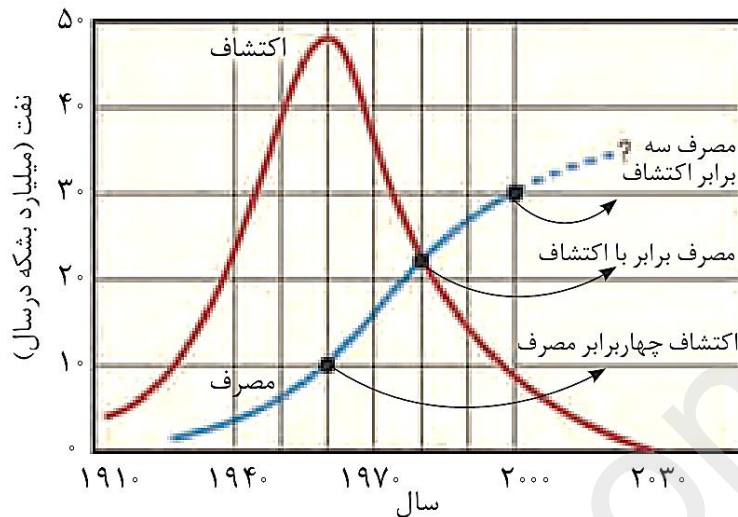
۲) واکنش‌هایی که در آن فقط پیوند تشکیل می‌شود.

تشکیل پیوند همواره فرآیندی گرماده است.



آلودگی هوا:

شکل زیر نمودار اکتشاف و مصرف سالانه‌ی نفت خام از سال ۱۹۱۰ تا دو دهه‌ی آینده را نشان می‌دهد.



با توجه به نمودار می‌توان فهمید که :

- ۱- میزان اکتشاف تا سال ۱۹۶۰ یک روند صعودی داشته و در این دهه بیشترین میزان اکتشاف نفت خام را داشته‌ایم.
- ۲- میزان اکتشاف نفت از سال ۱۹۶۰ به بعد یک روند نزولی داشته و احتمال دارد در دهه ۲۰۳۰ دیگر خبری از اکتشاف منابع جدید نفت خام نباشد
- ۳- میزان مصرف نفت خام همیشه روند صعودی داشته است به طوری که :

الف) در سال ۱۹۶۰، میزان اکتشاف بیش از مصرف نفت بوده است.

ب) در سال ۱۹۸۰، میزان اکتشاف با میزان مصرف برابر بوده است.

پ) در سال ۲۰۰۰، میزان مصرف ۳ برابر میزان اکتشاف بوده است.

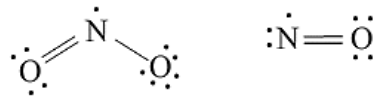
علاوه بر این که سوخت‌های فسیلی رو به اتمام هستند یکی از مشکلاتی که با پیشرفت صنایع و افزایش مصرف سوخت‌های فسیلی بوجود می‌آید آلودگی هوا است.

گازهای NO و NO_۲:

۱- NO جزو آلاینده‌هایی هست که در خروجی اگزوز خودروها وجود دارد اما NO_۲ بر اثر واکنش NO با O_۲ در هواکره به دست می‌آید.

۲- NO گاز بی‌رنگ و NO_۲ گاز قهوه‌ای رنگ است.

۳- با توجه به ساختار لوویس این دو ترکیب هر دو گاز به دلیل داشتن الکترون جفت نشده در ساختار خود، بسیار واکنش پذیراند.



۴- هر دو ترکیب قطبی هستند و ترکیب NO_2 در ساختار خود یک پیوند داتیو دارد.

۵- شکل هندسی مولکول NO_2 خمیده و دارای دو ساختار رزونانسی است.

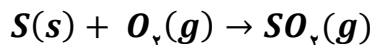
۶- هر دو ترکیب، هنگامی که وارد بدن جانداران و انسان می‌شوند به بافت‌های مختلف آسیب می‌رسانند.

آلودگی هوا ناشی از خودروها و صنایع:

چگونگی تشکیل آلاینده‌های مختلف در خودروها:

۱- گاز گوگرد دی‌اکسید:

زغال سنگ، نفت خام، گازوئیل و بنزین با کیفیت پایین، مقدارهای متفاوتی گوگرد دارند که با سوزاندن این مواد در نیروگاه‌ها و خودروها، گوگرد موجود می‌سوزد و به گاز SO_2 تبدیل می‌شود.

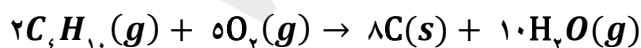


۲- هیدروکربن‌ها ($C_xH_y(g)$)، کربن مونوکسید ($CO(g)$) و دوده ($C(s)$):

اغلب سوخت‌های مورد استفاده در صنایع به‌ویژه خودروها هیدروکربن‌ها هستند.

سوختن ناقص هیدروکربن‌های موجود در سوخت‌ها، منجر به تولید $CO(g)$ و دوده ($C(s)$) می‌شود.

معادله‌های شیمیایی زیر، سوختن‌های ناقص بوتان که یکی منجر به تولید CO و دیگری $C(s)$ می‌شود را نشان می‌دهد.

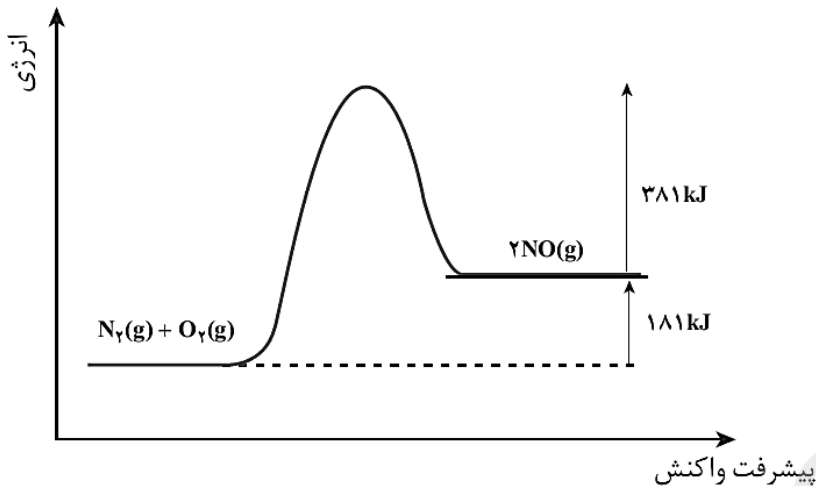


همان‌طور که می‌بینید در واکنشی که CO تولید می‌شود در مقایسه با واکنشی که $C(s)$ تولید می‌شود میزان اکسیژن بیشتری مصرف شده است. اما ضرایب استوکیومتری بقیه مواد موجود در این دو واکنش با هم یکسان است.

توجه کنید که یکی از آلاینده‌ها خود هیدروکربن‌ها $C_xH_y(g)$ هستند زیرا خیلی وقت‌ها این اتفاق می‌افتد که مقداری از هیدروکربن گازی شکل بدون هرگونه سوختن، از منبع سوخت خارج و وارد هواکره می‌شود.

۳- گاز نیتروژن مونو اکسید:

این گاز درون موتور خودرو و در دمای بالا (بالتر از 1000°C) از واکنش ناخواسته نیتروژن با اکسیژن هوا تولید می‌شود با توجه به نمودار «انرژی - پیشرفت» واکنش این واکنش باید بدانید که :



(الف) این واکنش گرماگیر است و چون انرژی فعالسازی رفت از برگشت بیشتر می‌باشد، در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت کمتر است.

(ب) باتوجه به این که واکنش در جهت رفت گرماگیر است ($\Delta H > 0$) در نتیجه واکنش در جهت رفت با افزایش آنتروپی ($\Delta S > 0$) همراه است چون آنتالپی و آنتروپی خلاف جهت هم عمل می‌کنند، این واکنش برگشت پذیر است.

(پ) واکنش گرماگیری که در دمای پایین غیر خودبه‌خودی است می‌تواند در دمای بالا به‌طور خودبه‌خود انجام شود. در دمای اتاق تشکیل گاز NO غیر خودبه‌خودی است، زیرا ($\Delta G > 0$).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (181000\text{J}) - (273+25)\text{K} \times 25\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 173550\text{J} = 173/55\text{KJ}$$

(ت) باتوجه به مقدار ΔH این واکنش، تشکیل NO در فشار ۱ اتمسفر، در دمای بالاتر از 6967°C به‌طور خودبه‌خودی انجام می‌شود.

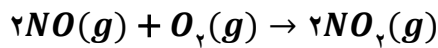
$$\Delta G < 0 \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S \longrightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta H < T\Delta S \Rightarrow 181000 < T \times 25 \Rightarrow T > 7240\text{K} = T > 6967^{\circ}\text{C}$$

(ث) باتوجه به غیر خودبه‌خودی بودن واکنش رفت (تشکیل NO)، واکنش برگشت (تجزیه NO) خودبه‌خودی است یعنی ($\Delta G < 0$).

ج) هیچ یک از واکنش‌های رفت و برگشت در دمای 25°C و فشار ۱ اتمسفر تقریباً انجام نمی‌شود.

چ) واکنش تشکیل گاز NO در موتور خودرو که دما بالاتر از 1000°C است و فشار هم بیشتر از یک اتمسفر می‌باشد، خودبه‌خودی انجام می‌شود.

ح) گاز نیتروژن مونوکسید خالص شده از آگزوز خودروها می‌تواند در هواکره با اکسیژن هوا واکنش داده و به گاز قهوه‌ای رنگ نیتروژن دی‌اکسید تبدیل می‌شود.



نکته: گاز NO_2 جزو آلاینده‌های خروجی از آگزوز خودرو نیست، آلاینده NO وقتی از آگزوز خارج می‌شود می‌تواند به NO_2 هم تبدیل شود.

نکته: $\text{CO} > \text{C}_x\text{H}_y > \text{NO}$: مقدار آلاینده

گوگرد زدایی:

گاز گوگرد دی‌اکسید از سوختن گوگرد موجود در سوخت فسیلی ایجاد می‌شود. برای داشتن هوای پاک و حذف گاز گوگرد دی‌اکسید می‌توان به دو روش گوگردزدایی کرد:

۱- گوگرد موجود در سوخت خودروها را جداسازی و سوخت با کیفیت بالاتر تولید کرد.

۲- گاز گوگرد دی‌اکسید خارج شده از نیروگاه‌ها را به دام انداخت تا از ورود آن‌ها به هواکره جلوگیری شود. برای این کار می‌توان گازهای خروجی را از روی اکسید کلسیم (CaO) عبور داد تا SO_2 را جذب نماید.

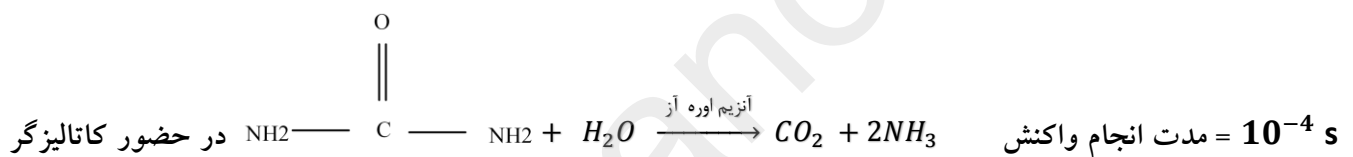
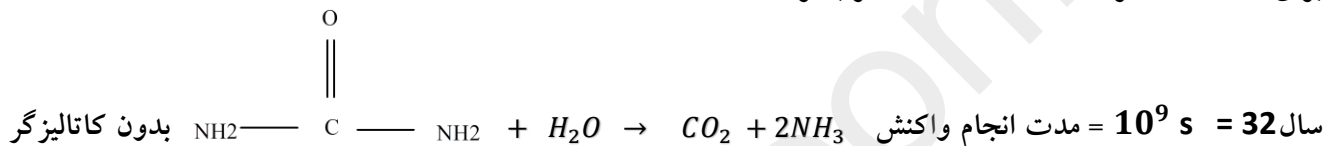
گاز گوگرد دی‌اکسید و اکسیدهای نیتروژن می‌توانند با آب و اکسیژن موجود در هوا واکنش دهد و در نهایت به سولفوریک اسید و نیتریک اسید تبدیل شوند. این اسیدها هنگام بارش، باران‌های اسیدی ($\text{pH} < 7$) تولید می‌کنند که می‌تواند درختان و محیط زیست را از بین ببرد.

۶- کاتالیزگر :

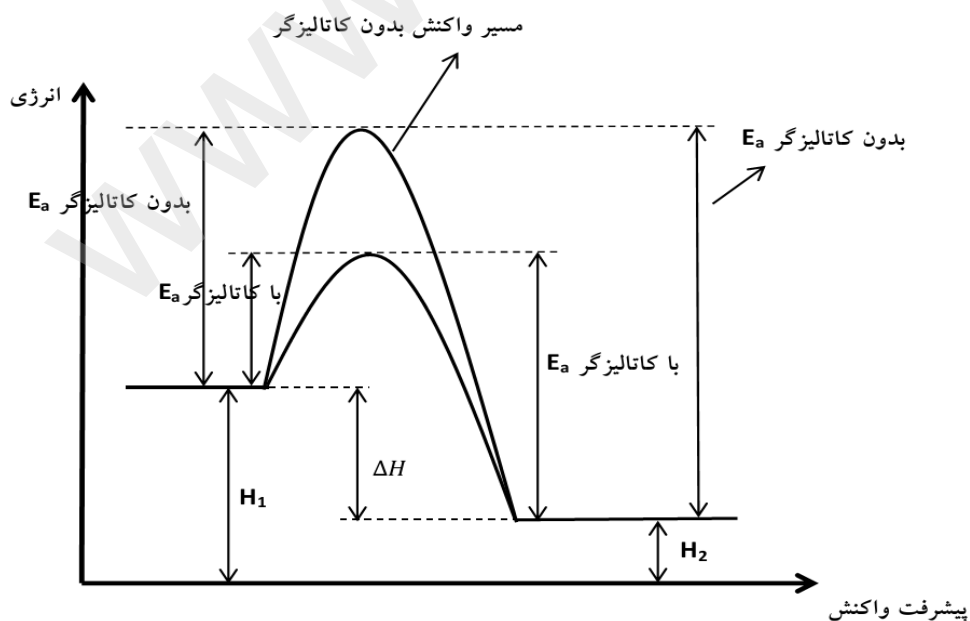
کاتالیزگر از مهمترین عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی به حساب می‌آید. کاتالیزگر ماده‌ای است که سرعت یک واکنش شیمیایی را بدون آنکه در واکنش مصرف شود، افزایش می‌دهد (افزایش دهنده‌ی سرعت یک واکنش شیمیایی بدون وارد شدن در استوکیومتری واکنش) و در پایان واکنش دست نخورده باقی می‌ماند.

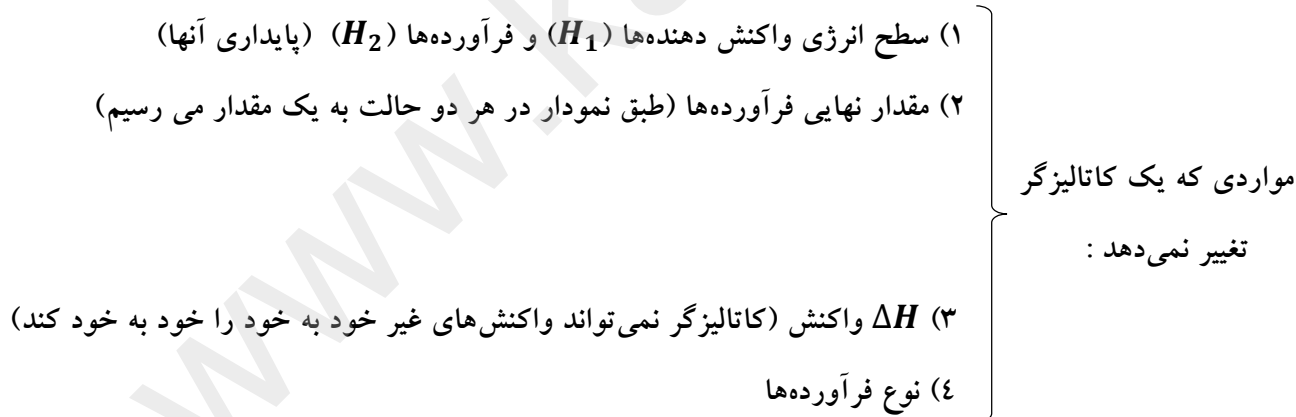
کاتالیزگر مسیر انجام واکنش را تغییر داده و واکنش را از راهی پیش می‌برد که انرژی فعالسازی کمتری داشته در نتیجه غلظت پیچیده‌ی فعال در واحد زمان افزایش یابد. با افزایش غلظت پیچیده فعال در محیط، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

برای مثال هیدرولیز اوره در معده را در نظر بگیرید :



در واقع آنزیم اوره آز به عنوان کاتالیزگر عمل کرده و سرعت انجام واکنش را افزایش می‌دهد و دیگر نیازی نیست که برای هضم غذا ۳۲ سال منتظر ماند!

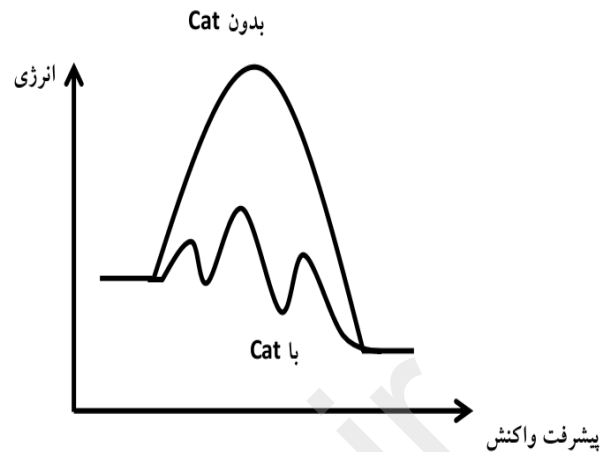
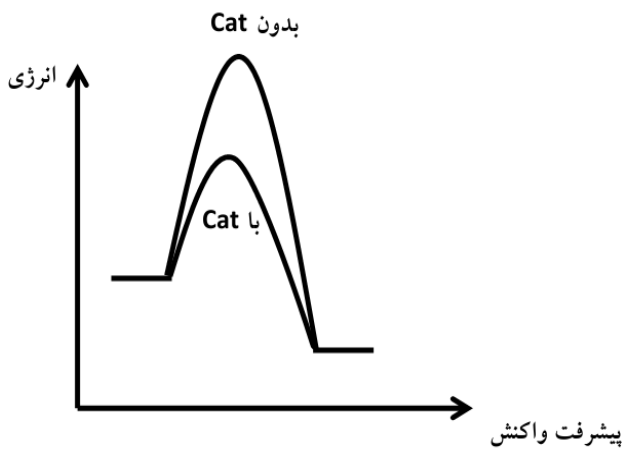




نکته ۱) کاتالیزگر، مهمترین عامل قابل تغییر بر روی سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌باشد (یادآوری: طبیعت واکنش دهنده‌ها مهمترین عامل غیر قابل تغییر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌باشد).

نکته ۲) از بین ۶ عامل مؤثر بر سرعت واکنش‌ها، فقط کاتالیزگر می‌تواند شکل نمودار «انرژی - پیشرفت» واکنش را تغییر دهد.

نکته ۳) کاتالیزگر اساساً با تغییر مسیر واکنش (کوتاه یا طولانی کردن مسیر) انرژی فعالسازی واکنش را تغییر می‌دهد.



کاهش انرژی فعالسازی با کوتاه کردن مسیر واکنش توسط کاتالیزگر

کاهش انرژی فعالسازی با طولانی تر کردن مسیر واکنش توسط کاتالیزگر

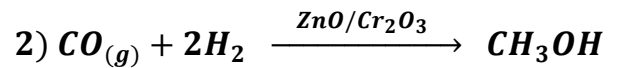
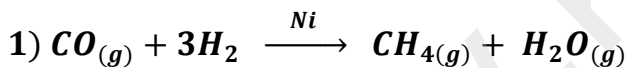
(۱) بالا رفتن صرفه اقتصادی به خاطر عدم مصرف انرژی زیاد برای افزایش دما.

نکته ۴) دلایل برتری کاتالیزگر بر افزایش دما در تسریع

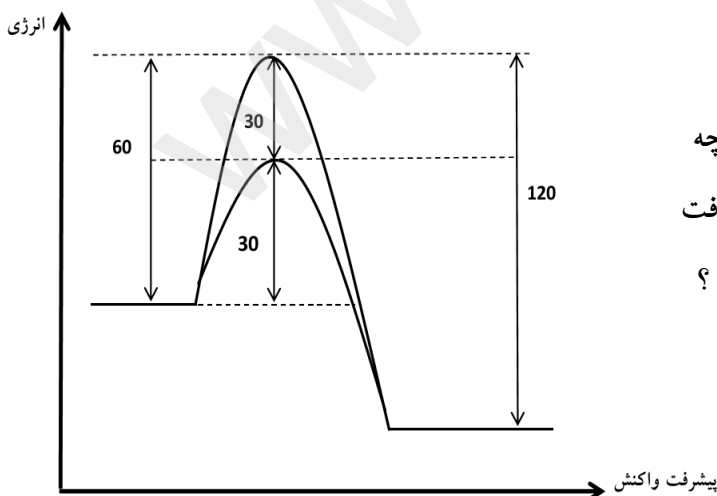
(۲) پایین آوردن تجزیه مواد بر اثر افزایش دما

سرعت واکنش توسط صاحبان صنایع :

نکته ۵) استفاده از کاتالیزگر های متفاوت در یک واکنش ممکن است نوع فرآورده را تغییر دهد به عنوان مثال :



نکته ۶) در حضور کاتالیزگر انرژی فعالسازی رفت (Ea₁) و برگشت (Ea₂) به یک مقدار و زمان انجام واکنش رفت و برگشت به یک نسبت کاهش می یابد.



مثال) در نمودار مقابل انرژی فعالسازی رفت و برگشت به چه مقدار و به چه نسبت کاهش می یابد؟ و اگر زمان واکنش رفت ۲۰٪ کاهش یابد زمان واکنش برگشت چقدر کاهش می یابد؟

حل :

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \text{در حضور کاتالیزگر} \\ \text{مقداری} \end{array} \right\} \begin{array}{l} Ea_1 = 60 - 30 = 30 \text{ kj} \\ Ea_2 = 120 - 30 = 90 \text{ kj} \end{array} \\
 \left. \begin{array}{l} \text{بررسی کاهش} \\ \text{نسبی} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{درصد کاهش انرژی فعالسازی رفت} = \frac{30}{60} \times 100 = \%50 \\ \text{درصد کاهش انرژی فعالسازی برگشت} = \frac{30}{120} \times 100 = \%25 \end{array}
 \end{array}$$

$$\text{درصد کاهش انرژی} = \frac{\text{مقدار کاهش یافته}}{\text{مقدار اولیه}} \times 100$$

همانطور که ملاحظه می کنید هر دو به یک مقدار (30 KJ) کاهش می یابند اما نسبت کاهش آن ها (25 : 5) به هیچ وجه با هم برابر نیست و از آنجایی که می دانیم زمان واکنش رفت و برگشت به یک نسبت کاهش می یابد در نتیجه زمان واکنش برگشت نیز 20٪ کاهش می یابد.

تست : اگر با استفاده از کاتالیزگر 60٪ انرژی فعالسازی رفت و 25٪ انرژی فعالسازی برگشت کاهش یابند. و انرژی فعالسازی برگشت در حضور کاتالیزگر 90 KJ باشد. انرژی فعالسازی رفت و آنتالپی این واکنش در غیاب کاتالیزگر چند کیلوژول می باشد؟

$$(1) +170, 80 \quad (2) -70, 50 \quad (3) -170, 80 \quad (4) +70, 50$$

انرژی فعالسازی واکنش برگشت با کاهش 25٪ در حضور کاتالیزگر 90 کیلوژول است. پس در غیاب کاتالیزگر انرژی فعالسازی برگشت 120 کیلوژول است. پس کاهش 25٪ یعنی 30 کیلوژول در نتیجه :

30 KJ	٪60
50 KJ	٪100

پس انرژی فعالسازی رفت نیز 50 KJ است. در نتیجه آنتالپی واکنش برابر (70 KJ-) است.

« واکنش های کاتالیز شده همگن یا ناهمگن »

مخلوط همگن : به مخلوطی که همه ی اجزای موجود در آن تشکیل یک فاز بدهند، (همگی در فاز گازی (هوا که مخلوطی از چند گاز است) یا محلول در آب (مانند آب و الکل)) ، مخلوط همگن (محلول) می گویند.

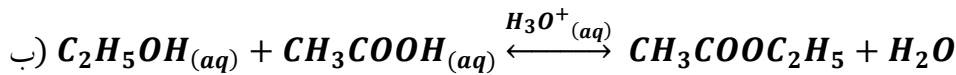
مخلوط ناهمگن : به مخلوطی که اجزای تشکیل دهنده ی آن تشکیل دو یا چند فاز را بدهند (مانند مخلوط دو مایع حل نشدنی روغن و آب یا یک مخلوط جامد و مایع (مانند سنگ در آب)) مخلوط ناهمگن گویند.

۱) واکنش‌های کاتالیز شده همگن: واکنشی که در آن کاتالیزگر و واکنش دهنده‌ها همگی در یک فاز قرار دارند.

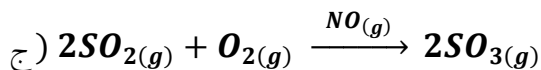


هر دو به حالت محلول (aq) که تشکیل یک سیستم تک فازی مایع را می‌دهند.

ب) یک سیستم تک فازی مایع



ج) یک سیستم تک فازی گاز



۲) واکنش‌های کاتالیز شده ناهمگن: واکنشی که در آن کاتالیزگر و واکنش دهنده‌ها تشکیل دو یا چند فاز را می‌دهند.



کاتالیزگر طلا در فاز جامد که با هم تشکیل یک سیستم دو فازی را می‌دهند.

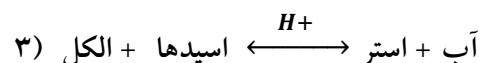
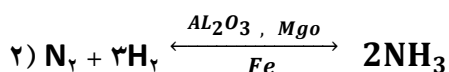
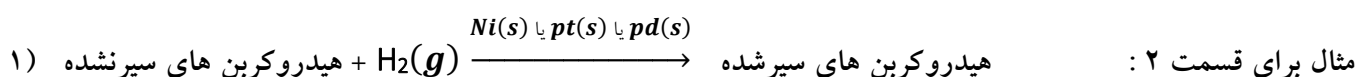


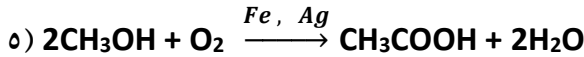
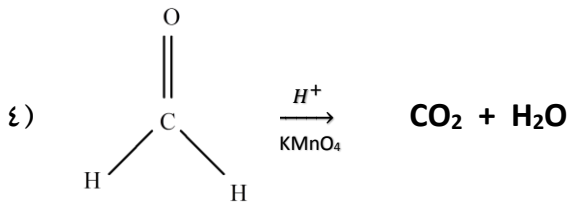
نکته ۱) تمام کاتالیزگرهای یونی (مانند Fe^{2+} (یون فرو) و Fe^{3+} (یون فریک) و Zn^{2+} و Cu^{2+} و Ag^+ و I^- و Cl^- و H_3O^+ و OH^- و ...) همواره به حالت محلول (aq) و در فاز مایع می‌باشند.

نکته ۲) تمام کاتالیزگرهایی که بصورت یک فلز خنثی (مانند Au ، Fe ، Pd ، Ni ، Cu ، Zn و ...) یا به صورت یک اکسید فلزی (مانند V_2O_5 ، MnO_2 ، HgO ، MgO ، Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 و ...) قرار دارند همگی در فاز جامد می‌باشند.

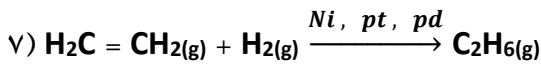
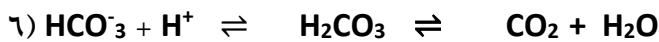
نکته ۳) نافلزاتی چون O_2 ، N_2 ، F_2 ، Cl_2 ، Br_2 ، I_2 ، Ar ، Ne و ... اغلب اکسیدهای نافلزی (مانند CO ، CO_2 ، NO ، NO_2 ، N_2O ، SO ، SO_2 ، SO_3 و ...) همگی در فاز گاز می‌باشند.

نکته ۴) اگر کاتالیزگر در فاز جامد باشد یا یک واکنش دهنده‌ی جامد داشته باشیم، آن واکنش حتماً کاتالیز شده‌ی ناهمگن است.





کربنیک و هیدرازین



تبدیل اتن به اتان، ساده ترین واکنش هیدروژن دار کردن :

اتن (اتیلن) (اتان)

« واکنش های چند مرحله ای و ساز و کار آنها »

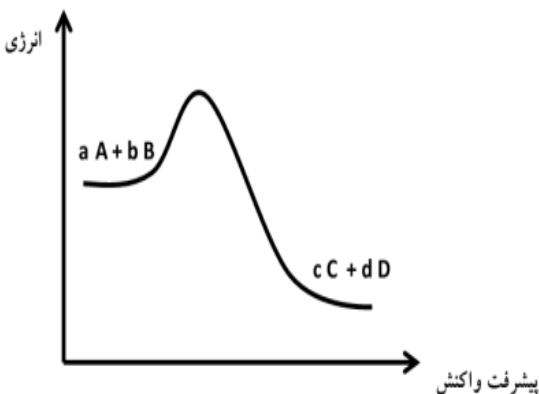
پس از مطالعه ساز و کار واکنش ها با همان بررسی جزء به جزء مراحل انجام یک واکنش در سطح میکروسکوپی (مولکولی)

واکنش ها را به ۲ دسته تقسیم می کنیم : (۱) واکنش های یک مرحله ای (بنیادی)

(۲) واکنش های چند مرحله ای

(۱) واکنش های یک مرحله ای (بنیادی) :

واکنش بنیادی، واکنشی است که در آن فرآورده ها طی یک مرحله از برخورد مستقیم واکنش دهنده ها به دست می آیند نمودار "انرژی - پیشرفت" واکنش های بنیادی تنها شامل یک حالت گذار بوده و ضرایب استوکیومتری هر یک از واکنش دهنده ها، مرتبه جزئی واکنش نسبت به آن گونه می باشد.



برای مثال واکنش بنیادی فرضی $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$ را در نظر

بگیرید نمودار انرژی - پیشرفت آن شامل یک قله بوده و قانون

سرعت آن بصورت زیر می باشد :

قانون سرعت : $R = K[\text{A}]^{n_1} [\text{B}]^{n_2}$ $n_1 = a$ $n_2 = b$

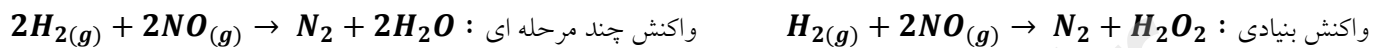
$R = K[\text{A}]^a [\text{B}]^b$

مرتبه واکنش : $n = n_1 + n_2 \rightarrow \frac{n_1=a}{n_2=b} \quad n = a + b$

نکته : برای واکنش‌های بنیادی مرتبه‌ی کلی واکنش (مجموع مرتبه‌های جزئی واکنش‌دهنده) برابر حاصل جمع ضرایب استوکیومتری واکنش‌دهنده‌ها می‌باشد.

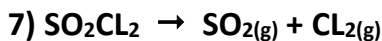
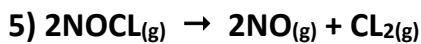
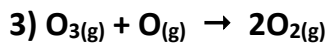
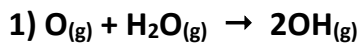
نکته : واکنش‌های بنیادی با مرتبه ۴ و بالاتر وجود ندارد و از آنجایی که در واکنش‌های بنیادی فرآورده‌ها از برخورد مستقیم واکنش‌دهنده‌ها بدست می‌آیند در نتیجه احتمال برخورد همزمان ۴ ذره با یکدیگر صفر می‌باشد.

نکته : واکنش با مرتبه ۴ و بالاتر یک واکنش غیر بنیادی بوده و ساز و کار آن چند مرحله‌ای می‌باشد.



نکته : یک واکنش با مجموع ضرایب استوکیومتری کمتر از ۴ لزوماً یک واکنش بنیادی نبوده بلکه احتمال دارد که طی یک واکنش چند مرحله‌ای انجام شود.

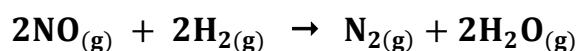
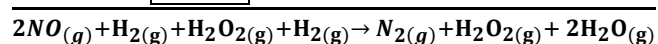
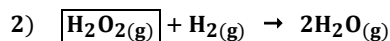
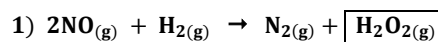
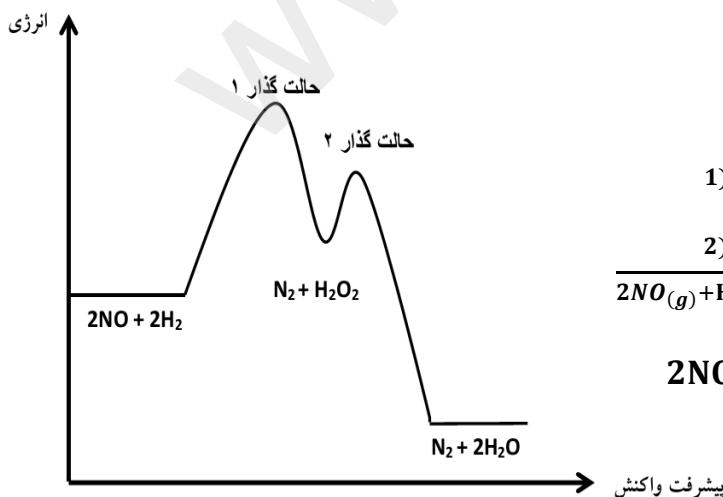
برخی از واکنش‌های بنیادی :



۲) واکنش‌های چند مرحله‌ای :

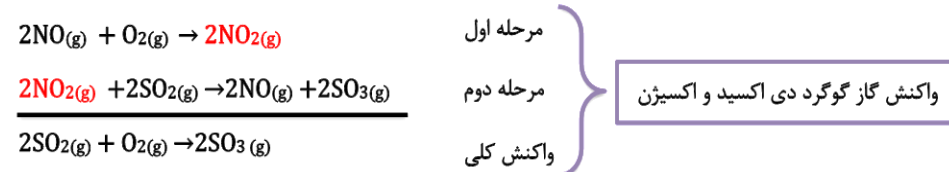
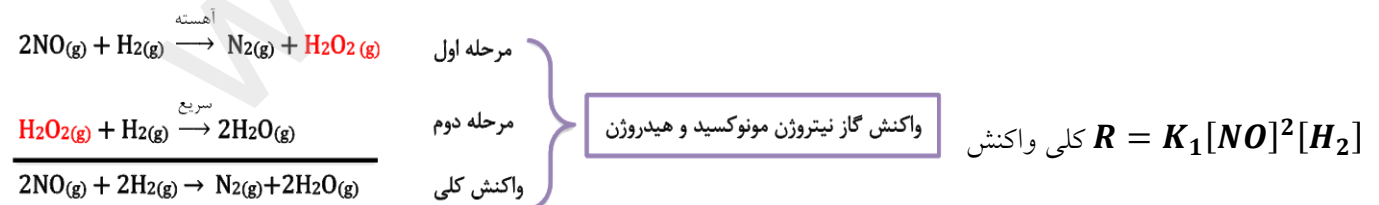
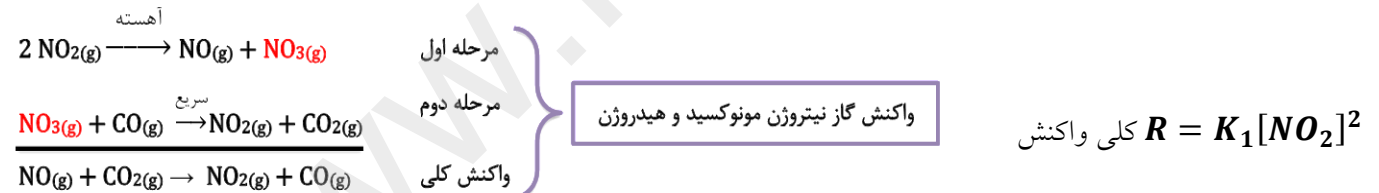
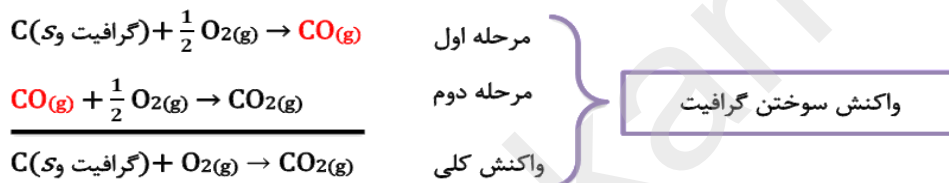
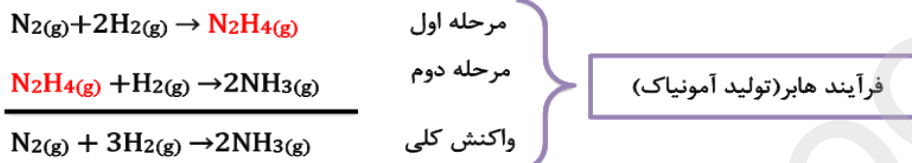
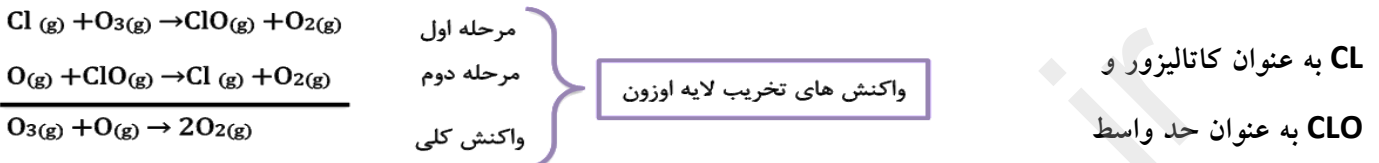
واکنش‌های چند مرحله‌ای، واکنش‌هایی هستند که طی چند مرحله انجام می‌شوند و ساز و کار انجام آن‌ها برخلاف ظاهر معادله‌ی واکنش، شامل چند واکنش بنیادی بوده و نمودار "انرژی - پیشرفت" برای آن‌ها به اندازه‌ی تعداد مراحل (واکنش‌های بنیادی) حالت گذار (پیچیده فعال) دارد.

برای مثال ساز و کار واکنش کلی $2H_2(g) + 2NO(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$ بصورت زیر است :



گونه $H_2O_2(g)$ در اینجا یک گونه واسط یا ذره حد واسط می‌باشد گونه واسط گونه‌ای است که طی واکنش‌های چند مرحله‌ای در یک مرحله از ساز و کار تولید و در مرحله‌ی بعد مصرف می‌شود ذره حد واسط در ابتدا و انتهای واکنش‌های چند مرحله وجود نداشته (برخلاف کاتالیزگر) بلکه فقط در مراحل واسطه تولید و مصرف می‌شود.

«برخی از واکنش‌های چند مرحله‌ای» :



هر یک از مراحل یک واکنش چند مرحله‌ای دارای یک حالت گذار (پیچیده فعال)، یک انرژی فعالسازی و یک تغییر آنتالپی منحصر به فرد است.

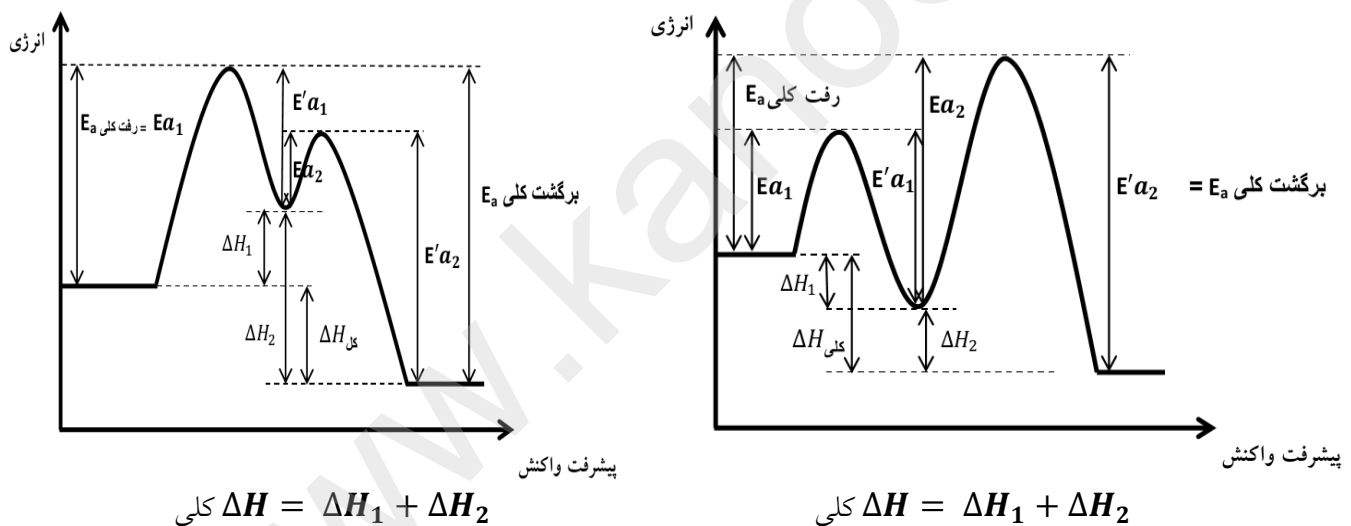
انرژی فعالسازی رفت واکنش کلی : انرژی فعالسازی رفت واکنش کلی (رفت کلی E_a) برابر با اختلاف سطح انرژی مواد واکنش دهنده با بالاترین نقطه است.

انرژی فعالسازی برگشت واکنش کلی : انرژی فعالسازی برگشت واکنش کلی (برگشت کلی E_a) برابر با اختلاف سطح انرژی فرآورده‌ها با بالاترین نقطه است.

آنتالپی (ΔH) واکنش‌های چند مرحله‌ای :

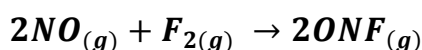
با توجه به قانون هس اگر معادله یک واکنش را بتوان از جمع معادله‌های دو یا چند واکنش دیگر بدست آورد ، آنگاه ΔH واکنش کلی را نیز می‌توان از جمع جبری ΔH واکنش‌های مربوطه بدست آورد بنابراین داریم :

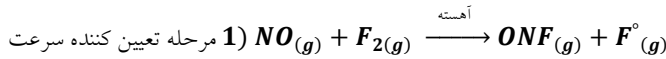
$$\Delta H_{\text{کلی}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots$$



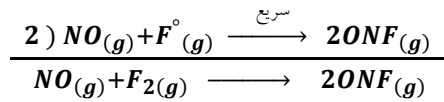
سرعت یک واکنش چند مرحله‌ای :

هر یک از مراحل یک واکنش چند مرحله‌ای دارای یک قانون سرعت بوده و سرعت این مراحل نسبت به یکدیگر متفاوت می‌باشد. قانون سرعت کلی واکنش برابر با قانون سرعت آهسته‌ترین مرحله می‌باشد چون آهسته‌ترین مرحله، سرعت واکنش را در کنترل خود داشته و سرعت واکنش را تابع کندترین مرحله واکنش می‌کند و اجازه پیشرفت سریعتر به واکنش را نمی‌دهد به عبارتی سرعت واکنش از روی سرعت مرحله‌ای تعیین می‌شود که بیشترین انرژی فعالسازی E_a (کمترین سرعت) را دارد.





$$R_1 = K_1[NO][F_2]$$

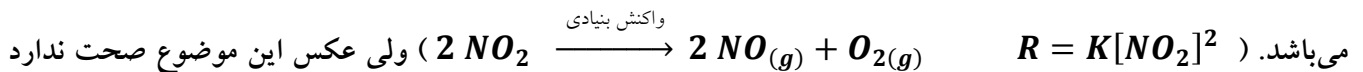


$$R_2 = K_2[NO][F^\circ]$$

$F^\circ(g)$ به عنوان ذره واسطه

$$R = K_1[NO][F_2] \quad \text{کلی واکنش}$$

نکته : برای واکنش‌های بنیادی مرتبه‌های جزئی واکنش دهنده‌ها برابر با ضرایب استوکیومتری معادله‌ی شیمیایی واکنش



برای نمونه واکنش ($2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \quad R = K[NO]^2[O_2]$) با اینکه مرتبه‌های جزئی با ضرایب استوکیومتری یکسان می‌باشند ولی واکنش مربوطه بنیادی نبوده بلکه یک واکنش چند مرحله‌ای می‌باشد.

« جذب سطحی »

جذب سطحی در سطح جامدها، فرآیندی است که در آن مولکول‌ها بر سطح جامد می‌چسبند این فرآیند به دو صورت زیر انجام می‌شوند :

جذب سطحی :

۱) فیزیکی : در جذب فیزیکی ماده جذب شونده با سطح جاذب هیچ گونه پیوند شیمیایی تشکیل نمی‌دهد و تنها جاذبه‌هایی از نوع واندروالسی بوجود می‌آید. در واکنش‌های کاتالیز شده ناهمگن، جذب فیزیکی اثر چندانی بر روند انجام واکنش ندارد.

۲) شیمیایی : در جذب ماده جذب شونده با سطح جاذب پیوند شیمیایی (مانند کووالانسی) تشکیل می‌دهد.

در واکنش‌های کاتالیز شده ناهمگن، جذب شیمیایی باعث تغییر در ساختار مولکولی مواد جاذب در سطح کاتالیزگر شده و موجب تسریع در روند انجام واکنش می‌شود جذب شیمیایی از جذب فیزیکی قوی‌تر است.