شیمی پیش ۱ (سرعت واکنش)

تهیه و تنظیم: جواد ملک زاده

09383052130

شیمی همکلاسی ها ۱۰۰%

مقایسه ی سینتیک و ترمودینامیک :

سینتیک شاخه ای از علم شیمی است که وظایف آن عبارت است از:

۱- بررسی سرعت واکنش های شیمیایی

۲- بررسی عوا مل موثر بر سرعت واکنش های شیمیایی

۳- چگونگی وقوع واکنش و شرایط بهینه برای آن

۴- بررسی مسیر انجام واکنش به شکل مرحله به مرحله

به طور کلی بررسی «چگونگی» وقوع واکنش های شیمیایی

برای درک بهتر موضوع بهتر است باوظایف ترمودینامیک آشنا شوید:

۱- مقایسه ی سطح انرژی واکنش دهنده ها و فرآورده ها و بررسی تغییر آنتالپی(ΔH)

۲- بررسی تغییر آنتروپی(ΔS)

۳- تعیین خودبه خودی بودن واکنش ها(پیشبینی امکان وقوع واکنش ها)

به طور کلی بررسی «امکان» وقوع واکنش های شیمیایی

در واقع وظیفه ی ترمودینامیک این است که بگوید یک واکنش شیمیایی خودبه خودی است یا نه ، اما این به این معنا نیست که این واکنش بایستی با سرعت زیاد انجام شود . به عبارت دیگر :

« بررسی سرعت واکنش های شیمیایی و مسیر انجام آنها به عهده ی سینتیک است . »

واکنش های زیادی وجود دارندکه ترمودینامیک امکان وقوع آنها را پیشبینی می کند اما از دید سینتیک راه مناسبی برای وقوع آنها وجود ندارد . درواقع سینتیک و ترمودینامیک را می توان مکمل هم دانست.

مقایسه ی سرعت برخی واکنش ها:

۱ - سوختن بنزین در سیلندر خودرو ⟵ بسیار سریع

۲ - زنگ زدن وسایل آهنی ⟵ آهسته

۳ - پوسیده شدن کاغذ (سلولز) ⟵ بسیار آهسته

چند مفهوم مهم :

۱- واکنش پربازده واکنشی است که در مدتی کوتاه ، مقدار چشم گیری فرآورده تولید کند ، فرآورده هایی خالص که صرفه ی اقتصادی داشته باشد.

۲ - برای نگهداری و افزایش طول عمر فرآورده های شیمیایی باید سرعت واکنش های ناخواسته کم باشد و یا اینکه متوقف شود.

۳ - منظور از پیشرفت واکنش کم شدن مقدار واکنش دهنده ها وزیاد شدن مقدار فرآورده ها است.

مفهوم سرعت :

سرعت واکنش ، کمیتی تجربی است و با اندازه گیری سرعت مصرف واکنش دهنده ها یا سرعت تولید فرآورده ها معین می شود .

توجه ! توجه !

بسته به ویژگی های قابل اندازه گیری واکنش دهنده ها یا فرآورده ها از جمله « جرم ، حجم ، فشار، غلظت یا رنگ » و با توجه به دما می توان سرعت یک واکنش شیمی را تعیین کرد.

از نظرشیمیایی سرعت بر حسب یک ماده عبارت :

تغییرات مقدار مول یک ماده در واحد زمان.

$$R = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

نکته : یکای سرعت واکنش های شیمیایی « مول بر ثانیه، مول بر دقیقه، مول بر لیتر در ثانیه و ... » می باشد.

نکته : با افزایش تعداد مول های مواد جامد یا مایع خالص ، حجم آن ها افزایش می یابد ، ولی غلظت آن ها همواره ثابت است . به همین دلیل نمی توان سرعت مصرف و یا تولید آن ها را بر حسب تغییر غلظت بیان کرد .

مقدار Δn برای مواد واکنش دهنده منفی است ، زیرا واکنش دهنده ها مصرف می شوند اما مقدار Δn برای فرآورده ها مثبت است ، زیرا فرآورده ها تولید می شوند.

برای این که سرعت مصرف واکنش دهنده ها مثبت شود در کنار رابطه ی سرعت واکنش علامت منفی می گذاریم.

$R = \frac{\Delta n}{\Delta t}$ فرآورده ها $\qquad R = -\frac{\Delta n}{\Delta t}$ واکنش دهنده ها

نکته : اگر سرعت واکنش بر حسب تغییر غلظت مواد خواسته شود و حجم ظرف یک لیتر نباشد، تعداد مول های داده شده را بر حجم ظرف تقسیم کرده و غلظت مولی آن ها را به دست می آوریم .

مثال : مقدار گاز O_2 در ثانیه های ۳ تا ۱۳ در ظرف ۲ لیتری از ۱۶/۴ به ۱۰/۴ مول رسیده است .

مطلوب است سرعت واکنش نسبت به O_2 برحسب :

چون مقدار Δn مصرف شده است ، بنابراین O_2 جزء واکنش دهنده هاست .

$\Delta t = t_2 - t_1 = 13 - 3 = 10 \qquad \Delta n = n_2 - n_1 = 10/4 - 16/4 = -6$

الف) مول بر ثانیه :

$$R = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{-۶}{۱۰} = ۰/۶ \ \frac{mol}{S}$$

ب) مول بر دقیقه :

$$10\ s = \frac{1}{6}\ min$$

$$R = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{-۶}{(\frac{۱}{۶})} = ۳۶ \ \frac{mol}{min}$$

ج) مول بر لیتر در ثانیه (مولاریته بر ثانیه) :

$$R = -\frac{\Delta n}{\Delta t.L} = -\frac{-۶}{۱۰ \times ۲} = ۰/۳ \ \frac{mol}{S.L}$$

د) گرم بر ثانیه : ($O_2 = 32$)

$$R = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{-۱۹۲}{۱۰} = ۱۹/۲ \ \frac{gr}{S}$$

$$X\ gr_{O_2} = 6\ mol \times \frac{32\ gr}{1\ mol} = 192$$

مثال : با توجه به جدول زیر مطلوب است مقدار R_A ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

t (s)	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
A ($mol.L^{-1}$)	۰/۴	۱/۵	۲/۸	۳/۷	۳/۷

نکته: چون مقدار مول ماده ی A در حال افزایش است بنابراین A جزء فرآورده ها می باشد

تذکر: در ثانیه ی ۲۰ واکنش متوقف شده است ،

زیرا مقدار مول ماده ی A در این ثانیه ثابت باقی مانده است

$$R = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{۳/۷ - ۰/۴}{۲۰ - ۵} = ۰/۲۲ \ \frac{mol}{S.L}$$

رابطه ی سرعت واکنش با ضریب استوکیومتری:

در یک واکنش شیمیایی سرعت واکنش نسبت به ماده ای بزرگ تر است که **ضریب استوکیومتری آن بزرگتر باشد** ، زیرا هرچه ضریب استوکیومتری ماده بزرگ تر باشد مقدارمول مصرف شده یا تولید شده آن در زمان انجام واکنش بیشتراست .

توجه! توجه!

نسبت سرعت واکنش برحسب دو ماده ی متفاوت ، برابر نسبت ضرایب استوکیومتری آن ها در واکنش است .

$$2Fe + 3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2$$

$$R_{H_2} = R_{H_2O} \ , \quad R_{H_2} = 3R_{Fe_2O_3} \ , \quad 3R_{Fe} = 2R_{H_2} \ , \ \ldots \ .$$

نکته : در یک واکنش شیمیایی ، هرچه ضریب استوکیومتری ماده بزرگتر باشد، شیب نمودار « غلظت-زمان » برای آن بیشتر است.

نکته : نسبت ضرایب استوکیومتری در یک واکنش شیمیایی نشان دهنده ی تغییر غلظت مولی مواد می باشد .

مثال : با توجه به جدول روبه رو معادله ی واکنش را مشخص کنید .

زمان(min)	۱	۲	۳
[A]	۰/۶	۱	۱/۲
[B]	۳/۱	۲/۳	۱/۷
[C]	۱/۳	۱/۹	۲/۶
[D]	۲/۹	۲/۳	۱/۵

چون ماده ی B و D در حال کاهش می باشند پس واکنش دهنده و چون A و C در حال افزایش می باشند بنابراین فرآورده می باشند ، به این ترتیب معادله ی واکنش به صورت زیر نمایش داده می شود .

$$?B + ?D \longrightarrow ?A + ?C$$

حال برای بدست آوردن ضرایب استوکیومتری معادله ی فوق تغییرات غلظت در یکی از بازه های زمانی را محاسبه می کنیم و بر کوچک ترین ضریب غلظت تقسیم می کنیم . (مثلاً تغییر غلظت در بازه ی زمانی دقایق ۱و۲ :)

$$۰/۸\,B + ۰/۶\,D \longrightarrow ۰/۴A + ۰/۶\,C \xrightarrow{\text{تقسیم بر } ۰/۲} 4B + 3D \longrightarrow 2A + 3C$$

تعیین سرعت کل واکنش:

علاوه برسرعت واکنش نسبت به هریک ازمواد واکنش دهنده یا فرآورده می توان سرعت کل واکنش را تعیین نمود ، به این صورت که سرعت واکنش نسبت به هرماده تقسیم بر ضریب استوکیومتری همان ماده درمعادله ی موازنه شده برابر سرعت کل واکنش خواهد بود.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$1\text{- } R_{\text{کل}} = \frac{R\,A}{a} = \frac{R\,B}{b} = \frac{RC}{c} = \frac{RD}{d}$$

$$2\text{- } R_{\text{کل}} = -\frac{\Delta n\,A}{a\,\Delta t} = -\frac{\Delta n\,B}{b\,\Delta t} = \frac{\Delta n\,C}{c\,\Delta t} = \frac{\Delta n\,D}{d\,\Delta t}$$

از روابط بالا به سه شکل میتوان استفاده کرد :

الف) از طریق رابطه ی ۱: از روی سرعت واکنش نسبت به یک ماده می توان سرعت کل واکنش را حساب نمود.

ب) از طریق رابطه ی ۱: می توان با داشتن سرعت واکنش نسبت به یک ماده ، سرعت واکنش نسبت به ماده ی دیگر را تعیین نمود.

ج) از طریق رابطه ی ۲: می توان معادله واکنش را تعیین نمود.

مثال: با توجه به رابطه ی مقابل به سوالات پاسخ دهید.

$$R_{کل} = -\frac{\Delta n\, Fe}{2\,\Delta t} = \frac{\Delta n\ Fe2O3}{\Delta t} = -\frac{\Delta n\, H2O}{3\,\Delta t} = \frac{\Delta n\, H2}{3\,\Delta t}$$

الف) معادله ی واکنش را تعیین کنید و سرعت واکنش نسبت به کدام ماده از همه کمتر است ؟

ب) اگر سرعت واکنش نسبت به مصرف Fe برابر $۰/۳\ \frac{mol}{s}$ باشد سرعت واکنش نسبت به تولید H_2 چند $\frac{mol}{s}$ است .

ج) اگر در مدت ۳۰ ثانیه ، ۱/۶ مول Fe_2O_3 تولید شود سرعت واکنش را نسبت به مصرف آب بر حسب $\frac{mol}{min}$ تعیین کنید . ($R_{Fe_2O_3} = \frac{۱/۶}{(\frac{۱}{۲})} = ۳/۲\ \frac{mol}{min}$)

پاسخ : الف) سرعت واکنش نسبت به Fe_2O_3 از همه کمتر است ، زیرا ضریب استوکیومتری آن از همه کمتر است

$$2Fe + 3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2$$

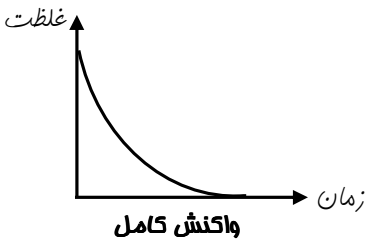
ب) $\frac{R_{H_2}}{۳} = \frac{R_{Fe}}{۲} \Rightarrow R_{H_2} = \frac{۳}{۲} R_{Fe} \Rightarrow R_{H_2} = \frac{۳}{۲}(۰/۳) = ۰/۴۵$

ج) $\frac{R_{H_2O}}{۳} = \frac{R_{Fe_2O_3}}{۱} \Rightarrow R_{H_2O} = ۳\, R_{Fe_2O_3} \Rightarrow R_{H_2O} = ۳(۳/۲) = ۹/۶$

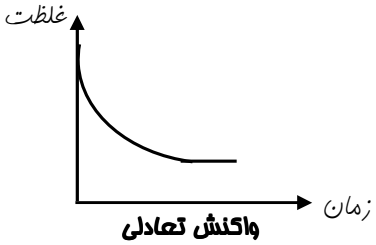
نکته : منظور از واکنش کامل واکنشی است که غلظت حداقل یکی از واکنش دهنده ها به صفر برسد ، در نتیجه سرعت واکنش برابر صفر می شود؛ اما در واکنش های تعادلی غلظت واکنش دهنده نه به صفر بلکه به مقدار ثابتی می رسد .

تغییرات غلظت واکنش با گذشت زمان :

واکنش دهنده ها : با گذشت زمان مواد واکنش دهنده در حال مصرف شدن و کم شدن هستند تا به صفر (واکنش کامل) یا به مقدار ثابتی (واکنش تعادلی) برسند .

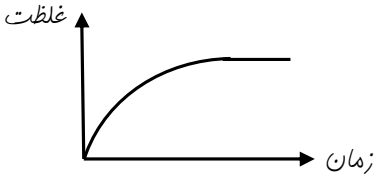


واکنش کامل



واکنش تعادلی

فرآورده ها : با گذشت زمان مقدار فرآورده ها افزایش یافته و نمودار تغییرات غلظت آن حرکت صعودی دارد ، زیرا فرآورده ها در حال تولید شدن و زیاد شدن هستند. لازم به ذکر است که هم در واکنش های تعادلی و هم در واکنش های کامل نمودار فرآورده ها به صورت مقابل است ،یعنی پس از مدتی روی عدد خاصی افقی می شود.

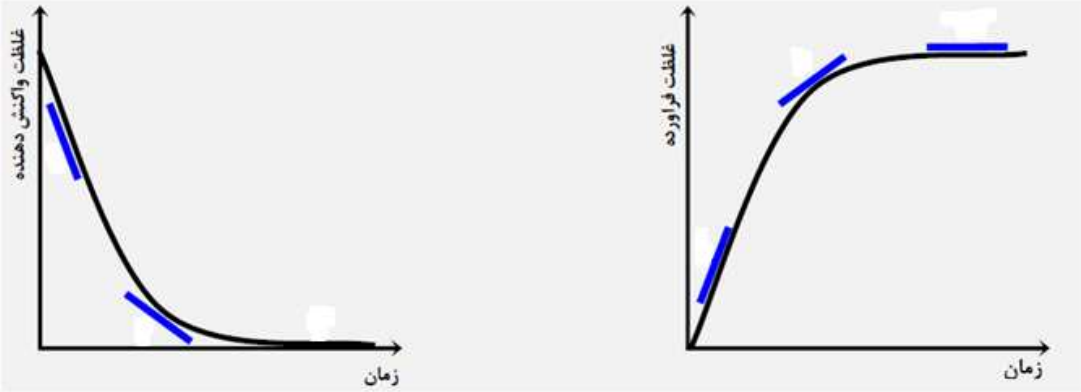


واکنش تعادلی و کامل

تغییرات سرعت واکنش با گذشت زمان :

با گذشت زمان سرعت واکنش کاهش می یابد ، زیرا سرعت واکنش تابع غلظت آن است . با گذشت زمان واکنش دهنده مصرف می شود و غلظت آن کم می شود ، بنابراین سرعت واکنش کم می شود .

نکته : در نمودار غلظت - زمان شیب خط مماس بر منحنی در هر نقطه‌ای ، سرعت واکنش آن را نشان می دهد .



توجه ! توجه !

نمودار سرعت – زمان نیز مشابه ی نمودار غلظت – زمان است .

واکنش نقاب دار (با دو چهره ی متفاوت) :

تجزیه ی پتاسیم نیترات

$$2KNO_{3\,(s)} \xrightarrow{\text{دمای پایین تر از } 500^{\circ}} 2KNO_{2\,(s)} + O_{2\,(g)}$$

$$4KNO_{3\,(s)} \xrightarrow{\text{دمای بالاتر از } 500^{\circ}} 2K_2O_{\,(s)} + 2N_{2\,(g)} + 5O_{2\,(g)}$$

نکات

۱ – سرعت تولید فرآورده ها تابع غلظت فرآورده ها نیست ، بلکه تابع غلظت واکنش دهنده ها است . در واقع سرعت مصرف واکنش دهنده ها یا سرعت تولید فرآورده ها همگی تابع غلظت مواد واکنش دهنده می باشد.

۲ - بیشتر واکنش ها در آغاز سریع هستند ولی با گذشت زمان سرعت آن ها رفته رفته کاهش می یابند

۳ - شمار اندکی از واکنش های شیمیایی همواره با سرعت ثابتی پیشرفت می کنند .

۴ - با افزایش تعداد مول های مواد جامد یا مایع خالص ، حجم آن ها افزایش می یابد ولی غلظت آن ها همواره ثابت باقی می ماند ، در نتیجه نمی توان سرعت مصرف یا تولید آن ها را بر حسب تغییر غلظت بیان کرد .

۵ - در نمودار غلظت – زمان ، منحنی مواد جامد یا مایع خالص به صورت یک خط افقی خواهد بود .

تمرین :

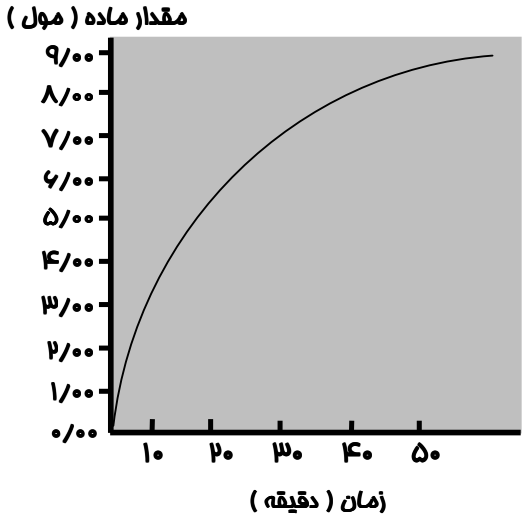
۱ – اگر در واکنش $Al_2O_{3\,(S)} + 12HF_{(aq)} + 6NaOH_{(aq)} \longrightarrow 2Na_3AlF_{6\,(S)} + 9H_2O_{(L)}$ ، سرعت متوسط مصرف HF برابر ۰/۰۱ مول بر ثانیه باشد ، سرعت متوسط تشکیل H_2O ، چند مول بر دقیقه است ؟ (سراسری تجربی ۸۳)

۱) ۰/۳۶ ۲) ۰/۴۵ ۳) ۰/۵۴ ۴) ۰/۶۳

۲ – اگر در واکنش $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$ ، غلظت مولی NO_2 ، در پایان ثانیه ی ۵ ، برابر $2/1 \times 10^{-2}$ و در پایان ثانیه ی ۱۲۰ برابر $25/1 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر باشد ، سرعت متوسط تشکیل O_2 در فاصله ی بین این دو زمان ، برابر چند مول بر لیتر بر ثانیه است ؟ (سراسری تجربی ۸۴)

۱) 2×10^{-2} ۲) 2×10^{-3} ۳) 5×10^{-3} ۴) 5×10^{-4}

۳ – با توجه به نمودار روبه رو ، که تغییرات مقدار B را در واکنش فرضی : $2A \longrightarrow B$ ، نسبت به زمان در شرایط آزمایش نشان می دهد ، سرعت متوسط مصرف ماده ی A در فاصله ی زمانی بین ۲۰ دقیقه تا ۴۰ دقیقه ، بر حسب مول بر دقیقه به کدام عدد نزدیکتر است ؟ (سراسری تجربی ۸۶)



۱) ۰/۱۵ ۲) ۰/۲۰
۳) ۰/۲۵ ۴) ۰/۳۰

۴ – اگر یون هیپوبرومیت در محلول $2/5\ mol.L^{-1}$ خود ، مطابق واکنش :

$3BrO^-_{(aq)} \longrightarrow BrO_3^-{}_{(aq)} + 2Br^-_{(aq)}$ تجزیه شود و ۹۰ ثانیه پس از آغاز واکنش ، غلظت این یون در محلول به ۱/۹۶ مول بر لیتر کاهش یابد سرعت متوسط تشکیل یون برومات برابر چند $mol.L^{-1}.min^{-1}$ است ؟ (سراسری تجربی ۸۷)

۱) ۰/۱۶ ۲) ۰/۳۴ ۳) ۰/۱۲ ۴) ۰/۳۲

۵ – اگر ۸/۳۴ گرم PCl_5 را در ظرفی گرما دهیم و پس از گذشت ۲۰ ثانیه ، ۰/۲۵ درصد آن تجزیه شده باشد ، سرعت تشکیل گاز کلر در این واکنش بر حسب مول بر دقیقه ، کدام است ؟

($P = 31 , Cl = 35/5: g.mol^{-1}$) (سراسری ریاضی ۸۷ با کمی تغییر)

۱) ۰/۰۲ ۲) ۰/۰۰۰۳ ۳) ۰/۰۴ ۴) ۰/۰۵

۶ – اگر تجزیه ی گرمایی گاز N_2O_5 و تبدیل آن به گازهای O_2 و NO_2 پس از گذشت ۲ دقیقه ۰/۰۸مول از آن باقی بماند و ۰/۰۶ مول گاز اکسیژن آزاد شود ، مقدار اولیه ی N_2O_5 چند مول و سرعت متوسط تشکیل گاز NO_2 چند مول بر ثانیه است ؟ (عددها را از راست به چپ بخوانید .) (سراسری تجربی ۸۸)

۱) ۰/۰۰۲ – ۰/۱۲ ۲) ۰/۰۰۴ – ۰/۱۲ ۳) ۰/۰۰۲ – ۰/۲ ۴) ۰/۰۰۴ – ۰/۰۲

۷ – در صورتی که سرعت تشکیل $NO_{(g)}$ در واکنش $2NOBr_{(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)} + Br_{2(g)}$ برابر $1/6 \times 10^{-4}\ mol.S^{-1}$ باشد ، سرعت واکنش و سرعت تولید $Br_{2(g)}$ بر حسب $mol.S^{-1}$ به ترتیب از راست به چپ کدام است ؟ (سراسری ریاضی ۹۲)

۱) $1/6 \times 10^{-4} - 8 \times 10^{-5}$ ۲) $8 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-5}$

۳) $1/6 \times 10^{-4} - 1/6 \times 10^{-4}$ ۴) $8 \times 10^{-5} - 1/6 \times 10^{-4}$

پاسخ نامه ی تشریحی

۱- گزینه ی « ۲ »

$R_{HF} = 0/01\ mol.s^{-1} = 0/01\ \frac{mol}{\cancel{s}} \times \frac{60\cancel{s}}{min} = 0/6\ mol.min$

$\frac{R_{H2O}}{۹} = \frac{R_{HF}}{۱۲} \Rightarrow R_{H2O} = \frac{۹}{۱۲} R_{HF} \Rightarrow R_{H2O} = ۰/۴۵\ mol.min^{-1}$

۲- گزینه ی « ۴ »

$\Delta M_{NO_2} = M_2 - M_1 = 23 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ $\Delta t = t_2 - t_1 = 120 - 5 = 115\ S$

$R_{NO_2} = \frac{23 \times 10^{-2}}{115} = 2 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}s^{-1}$

$\frac{R_{O_2}}{۱} = \frac{R_{NO_2}}{۴} \Rightarrow R_{O_2} = \frac{۱}{۴} R_{NO_2} = ۵ \times ۱۰^{-۴}\ mol.L^{-1}.S^{-1}$

۳- گزینه ی « ۴ » با توجه به نمودار داده شده ، مقدار مقدار مول ماده ی در دقیقه های ۲۰ و ۴۰ به ترتیب برابر ۵ و ۸ مول است . بنابراین :

$\Delta n = n_2 - n_1 = 8 - 5 = 3\ mol$ $\Delta t = t_2 - t_1 = 40 - 20 = 20\ min$

$R_B = \frac{3\ mol}{20\ min} = 0/15\ mol.min$

$\frac{R_A}{۲} = \frac{R_B}{۱} \Rightarrow R_A = ۲ R_B \Rightarrow R_A = ۰/۳\ mol.min^{-1}$

۴- گزینه ی « ۳ » مشابه ی نمونه های بالا حل می شود .

۵- گزینه ی « ۲ »

مقدار تجزیه شده ی PCl_5 = $8/34\ PCl_5 \times \frac{0/25}{100} = 0/02085\ g$

مقدار مول PCl_5 = $0/02085\ g \times \frac{1\ mol}{208/5\ g} = 0/0001\ mol\ PCl_5$

$\Delta t = 20\ s \times \frac{1min}{60\ s} = \frac{1}{3}\ min$

از آنجا که ضریب استوکیومتری PCl_5 برابر ضریب استو کیومتری Cl_2 می باشد بنابراین سرعت آن ها با هم برابر است .

R_{PCl_5} = ۰/۰۰۰۳ $mol.\ min^{-1}$

۶- گزینه ی « ۳ » مشابه ی نمونه های بالا حل می شود .

۷- گزینه ی « 2 » مشابه ی نمونه های بالا حل می شود .