

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان
مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



فصل هشتم

سینتیک شیمیائی

تمامی نکات و خلاصه مباحث تئوری عمومی مورتنر

گروه آموزشی شیمی ناحیه ۲ ری

سینتیک علمی است که در رابطه با سرعت واکنش ها بحث

می کند :

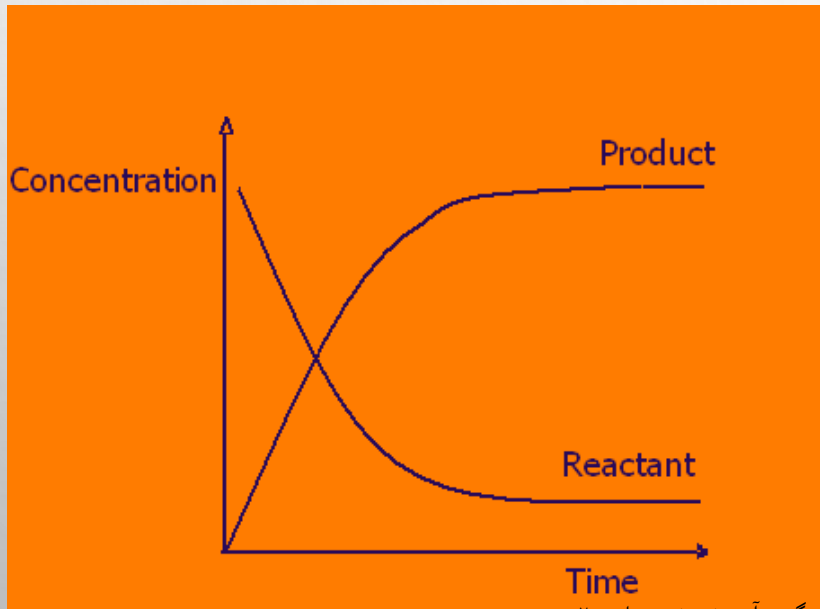
در ابتدا ببینیم چه عواملی روی سرعت واکنش موثر است ؟

عوامل موثر عبارتند از: غلظت واکنشگر ها، کاتالیزور،

دما، سطح تماس و همزدن .

تأثیر غلظت

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



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

قوانین سرعت دیفرانسیلی

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



قانون دیفرانسیلی سرعت به صورت زیر است :

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

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

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

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

واکنش درجه یک

برای اینکه ببینیم چگونه غلظت بازمان تغییر می کند ، باید قوانین کامل سرعت را بنویسیم . برای مثال واکنش درجه یک زیر را در نظر می گیریم .



$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

قانون سرعت دیفرانسیلی

برای راحتی کار، غلظت N_2O_5 را

با C نشان می دهیم. در نتیجه :

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

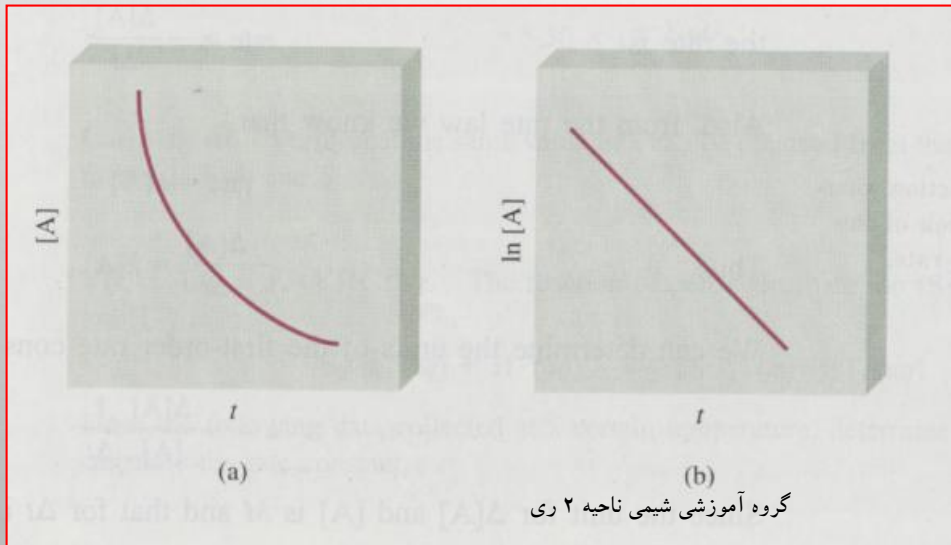
از دو طرف انتگرال می گیریم :

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

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

بدست می آید با شیب $-k$.

شکل روبرو این منحنی را نشان می دهد .



واکنش درجه دو

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



$$-\frac{d[\text{C}_4\text{H}_6]}{dt} = k[\text{C}_4\text{H}_6]^2$$

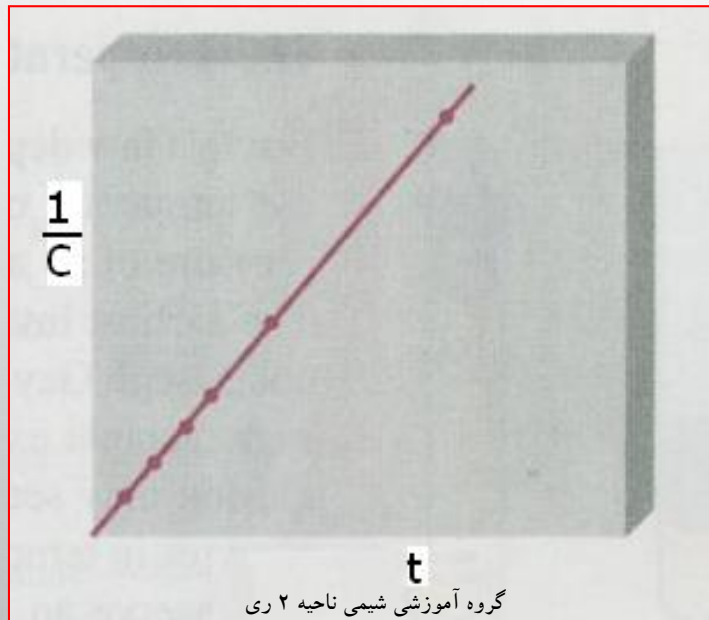
اگر غلظت C_4H_6 را با C نشان دهیم .

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

از دو طرف انتگرال می گیریم :

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

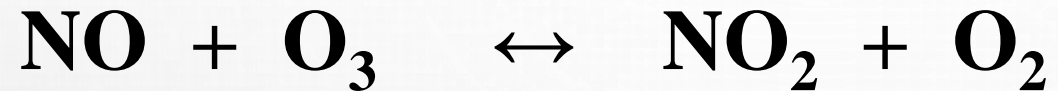
اگر $(1/c)$ را بر حسب زمان (t) رسم نمائیم خط راستی بدست می آید
با شیب K .



شکل روبرو این منحنی
را نشان می دهد.

مکانیسم واکنش

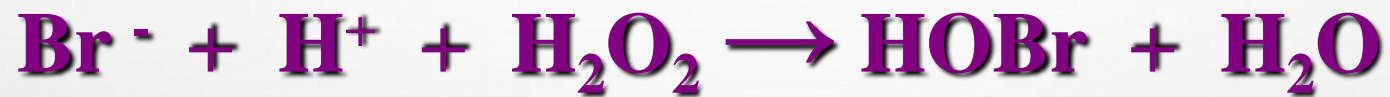
بعضی از واکنشها در طی یک مرحله صورت می گیرند. مانند واکنش زیر:



اما برخی چنین مسیر ساده ای را طی نمی کنند. برای مثال واکنش زیر را در نظر می گیریم:



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



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

واکنش های مقدماتی

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



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



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

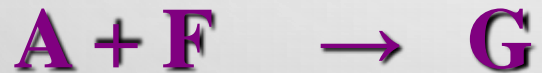


N_2 گیرنده انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوند جدید می باشد .

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

مکانیسم واکنش و معادله سرعت

هدف، یافتن رابطه ای بین سرعت و درجه کلی واکنش می باشد .
برای این منظور واکنش کلی زیر را در نظر می گیریم .



فرض می کنیم مکانیسم

این واکنش به صورت

روبرو باشد :

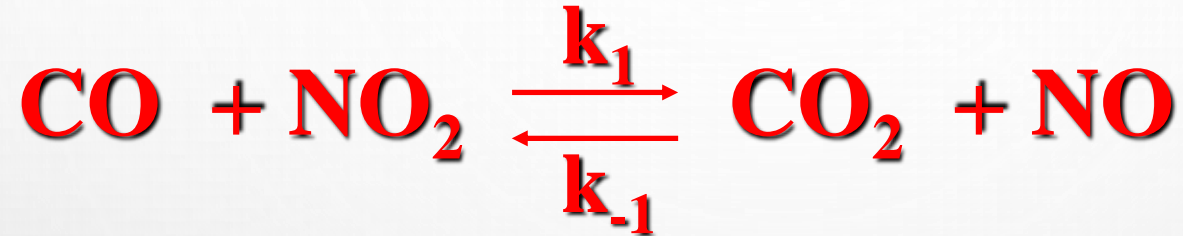
سرعت تشکیل C و D تابع سرعت کندترین مرحله واکنش می باشد .
فرض می کنیم که در واکنش بالا، کندترین مرحله، مرحله اول بوده
و ثابت سرعت آن k_1 باشد .

در نتیجه معادله سرعت مشاهده شده برابر است با:

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

سرعت واکنش و تعادل

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



در حالت تعادل $k_1 [\text{CO}]_e [\text{NO}_2]_e = k_{-1} [\text{CO}_2]_e [\text{NO}]_e$

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

$$\frac{[\text{CO}_2]_e [\text{NO}]_e}{[\text{CO}]_e [\text{NO}_2]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = k_{eq}$$

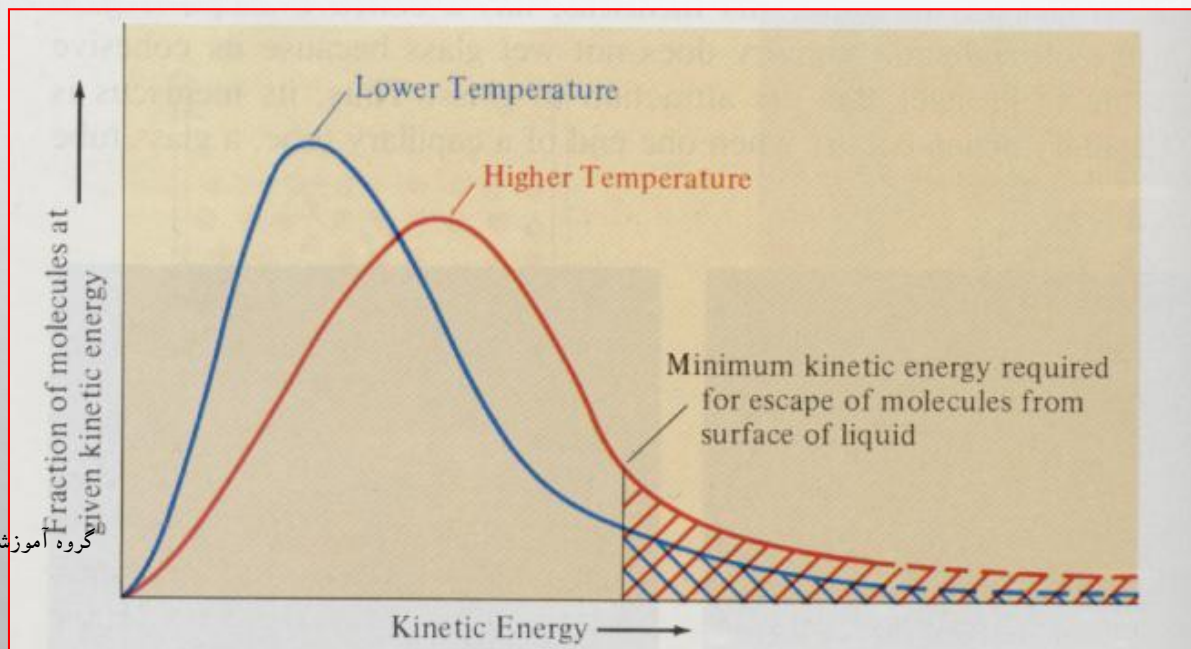
زیر و ثابت تعادل (Ke) می رسیم .

اثر دما روی سرعت واکنش

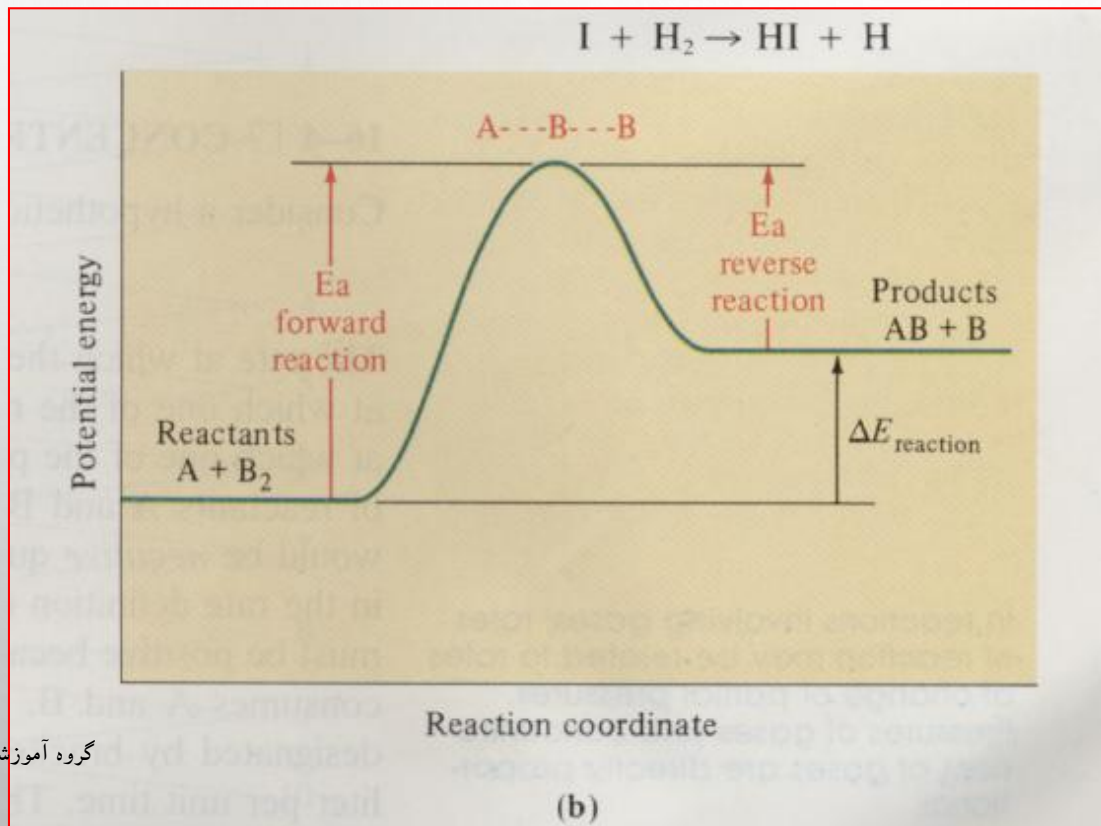
طبق نظریه برخورد ، برای اینکه دوماده A و B با هم ترکیب شوند باید دمولکول درجهت مناسب و با انرژی با یکدیگر برخورد نمایند .

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

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



شکل زیر رابطه بین انرژی فعالسازی واکنش رفت (E_{af}) و واکنش برگشت (E_{ar}) را با تغییرات انرژی کل واکنش نشان می دهد .



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

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

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

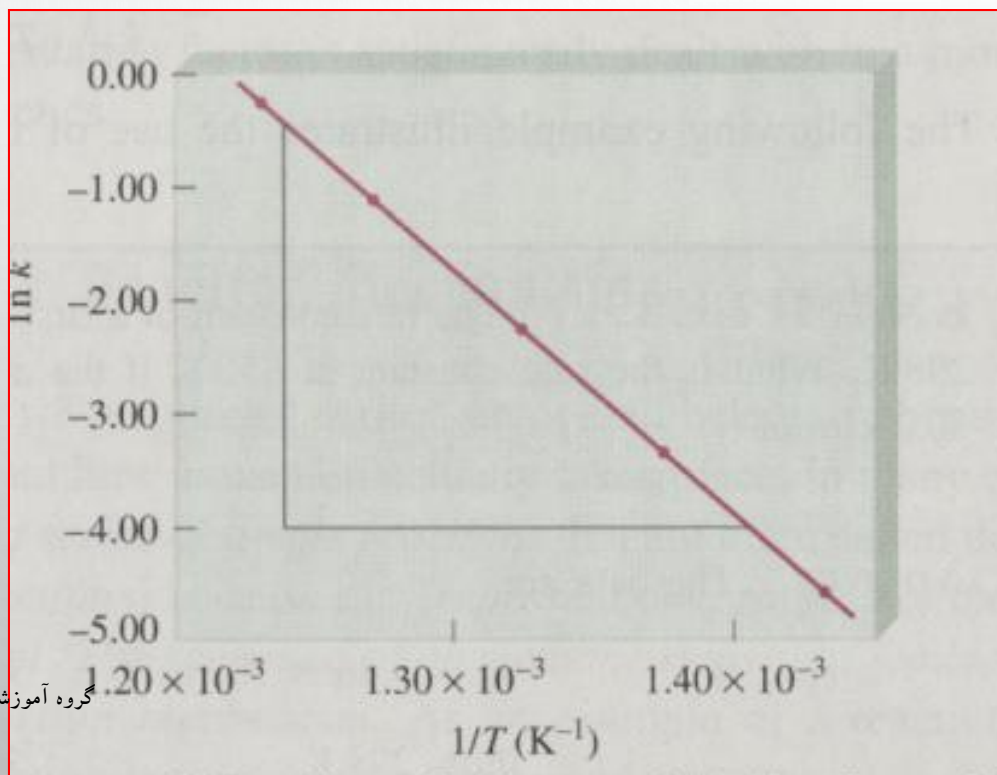
A یک عدد ثابت می باشد .

با گرفتن لگاریتم طبیعی از دو طرف داریم

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

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

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



نمونه ای از این منحنی

در شکل روبرو آمده است.

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

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

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



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



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

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

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

می کنیم .

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

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

برای محاسبه ثابت سرعت در دمای 305 از انرژی فعالسازی بدست

آمده و دمای 333 k استفاده می کنیم . در نتیجه :

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

کاتالیزورها

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

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

برای مثال واکنش زیر را در نظر می گیریم :



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

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

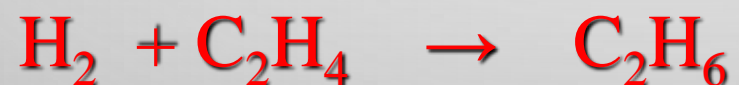


در مکانیسم جدید به جای برخورد سه کاتیون ، سه برخورد دوتائی
سریع صورت می گیرد .

انواع کاتالیزورها

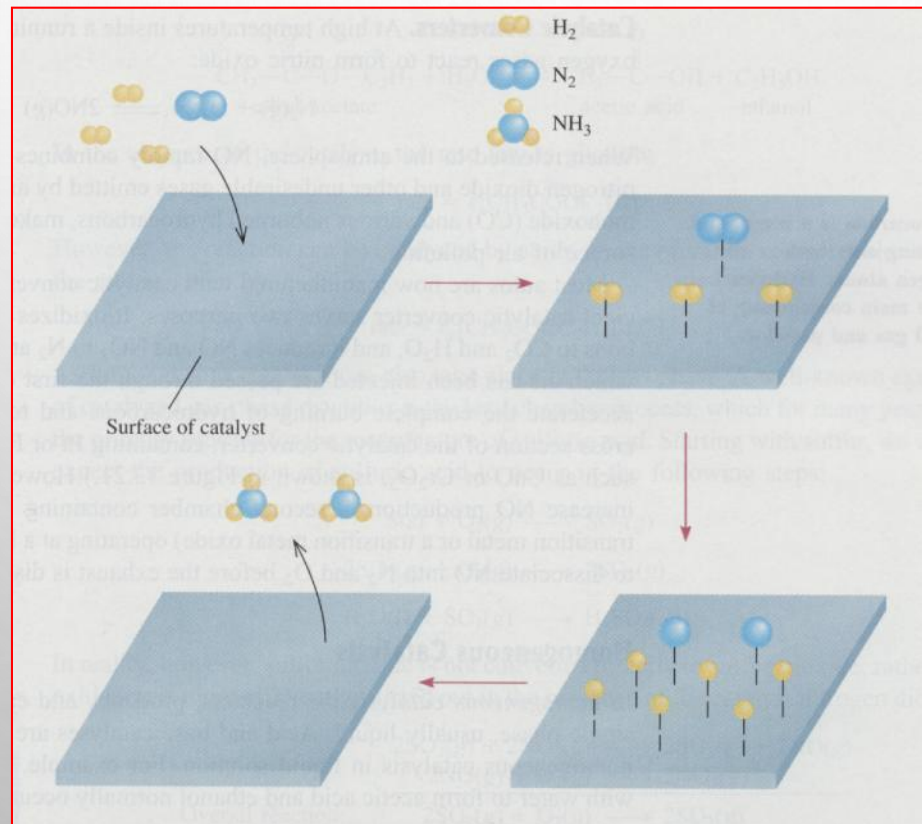
اگر مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در یک فاز باشند، کاتالیزور راهمگن می‌گوئیم .

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



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

دهد .



نحوه عمل کاتالیزور در
شکل روبرو نشان داده
شده است.

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

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{2.303 RT}$$

$$\log \frac{10}{10^6} = \frac{50000 - E_{a_2}}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$E_{a_2} = 16000\text{ J/mol} = 16\text{ kJ/mol}$$