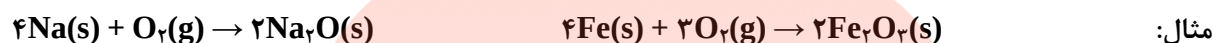


سینتیک شیمیایی

مفهوم سرعت در شیمی

(۱) سرعت یک واکنش مفهومی تجربی است یعنی تنها در طی انجام واکنش از طریق اندازه‌گیری‌های مستمر یعنی به طور عملی قابل تعیین است. به عبارت دیگر ظاهر یک معادله‌ی شیمیایی اطلاعاتی در زمینه‌ی سینتیک آن در اختیار ما نمی‌گذارد.



(۲) در شیمی از مفهوم سرعت سرعت متوسط مصرف یا تولید واکنش استفاده می‌شود زیرا تغییرات کمیت اندازه‌گیری شده برای ماده در بازه‌ای از زمان بررسی می‌شود و تا جایی که ممکن است این بازه کوتاه‌تر در نظر گرفته می‌شود تا به مفهوم سرعت لحظه‌ای نزدیک‌تر شود.

(۳) سرعت متوسط در یک واکنش عبارت است از نسبت تغییر کمیتی از مواد شرکت‌کننده در واکنش (واکنش‌دهنده یا فراورده) که معیاری از انجام واکنش باشد در یک بازه‌ی زمانی خاص.

(۴) کمیت‌هایی که معیاری از انجام واکنش هستند عبارتند از مول (برای همه‌ی مواد)، غلظت (برای مواد محلول و گازی)، جرم (معمولاً برای مواد جامد یا کل مخلوط واکنش موجود در ظرف واکنش)، حجم و فشار (برای مواد گازی). از آن جایی که رنگ محلول هم معیاری از غلظت آن‌هاست بررسی تغییرات رنگ هم ممکن است. توجه: در بررسی‌های سینتیکی دما را باید ثابت نگه داشت تا شرایط آزمایش کنترل شده باشد. در این صورت امکان دنبال کردن تغییر دما یا بررسی دما به عنوان معیاری از انجام واکنش نیست.

از آن جایی که سرعت متوسط واکنش را می‌توان بر اساس کمیت‌های بیان شده در قسمت (۴) هم برای واکنش‌دهنده و هم برای فراورده تعیین کرد، باید نام ماده‌ای که سرعت متوسط واکنش بر حسب آن تعیین می‌شود ذکر شود. متداول‌ترین کمیتی که در کتاب درسی برای تعیین سرعت متوسط به کار برده شده‌اند مول ماده است، می‌توان

نوشت: $a\text{A(g)} \rightarrow b\text{B(g)}$

$$\bar{R}_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} \quad \bar{R}_B = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta n_B}{\Delta t}$$

توجه: سرعت متوسط یا Rate در شیمی یک کمیت عددی (نرده‌ای) است پس همواره کمیتی مثبت است. به همین دلیل در عبارت $\bar{R}_A$ یک علامت منفی موجود است زیرا ماده‌ی A واکنش‌دهنده است، طی انجام واکنش مصرف می‌شود و تغییرات آن منفی است.

(۵) با توجه به معادلات قسمت (۴) یکای متداول سرعت متوسط (و همچنین سرعت واکنش) عبارتند از:

$$\text{mol.h}^{-1}, \text{mol.min}^{-1}, \text{mol.s}^{-1}$$

برای تبدیل یکاها به راحتی می‌توان از روش استوکیومتری استفاده کرد.

(۶) سرعت متوسط تولید یا مصرف مواد و نیز سرعت واکنش روند کاهشی دارد زیرا با گذشت زمان مقدار ماده فراورده افزایش و مقدار ماده واکنش دهنده کاهش می‌یابد اما تغییرات مقدار واکنش دهنده‌ها و تغییرات مقدار فراورده‌ها در هر بازه‌ی زمانی نسبت به بازه‌ی زمانی قبلی کمتر می‌شود. در نتیجه سرعت متوسط واکنش بر حسب هر گونه چه واکنش دهنده و چه فراورده با گذشت زمان کاهش می‌یابد.

(۷) طی انجام یک واکنش مواد به نسبت ضرایب استوکیومتری شان تغییر می‌کنند، پس در یک بازه‌ی زمانی خاص می‌توان نوشت:

$$aA(g) \rightarrow bB(g)$$

$$\frac{\bar{R}_A}{\bar{R}_B} = \frac{-\Delta[A]}{\Delta[B]} = \frac{-\Delta n_A}{\Delta n_B} = \frac{a}{b}$$

پس می‌توان گفت در هر بازه‌ی زمانی، سرعت متوسط واکنش بر حسب هر ماده با ضریب استوکیومتری آن ماده متناسب است. یعنی مقدار به دست آمده برای سرعت متوسط یک واکنش اعدادی متفاوت خواهد شد و سرعت متوسط واکنش بر حسب گونه‌ای که ضریب استوکیومتری کوچک‌تری دارد کم‌تر و بر حسب گونه‌ای که ضریب استوکیومتری بزرگ‌تری دارد بیش‌تر است.

(۸) برای مستقل شدن مفهوم سرعت متوسط واکنش برای هر ماده از ضرایب استوکیومتری، از مفهوم کاربردی به نام سرعت واکنش استفاده می‌شود.

$$aA(g) \rightarrow bB(g) \quad R = \frac{\bar{R}_A}{a} \quad \text{یا} \quad R = \frac{\bar{R}_B}{b}$$

با توجه به معادلات قسمت (۴) و قسمت (۸) می‌توان گفت:

$$R = \frac{\bar{R}_A}{a} = -\frac{\Delta[A]}{a\Delta t} = -\frac{\Delta n_A}{a\Delta t} \quad \text{یا} \quad R = \frac{\bar{R}_B}{b} = \frac{\Delta[B]}{b\Delta t} = \frac{\Delta n_B}{b\Delta t}$$

بررسی نمودار پیشرفت واکنش

(۱) نمودار پیشرفت واکنش نمودار بررسی تغییرات کمیت اندازه‌گیری شده بر حسب زمان است. این نمودار را هم می‌توان برای واکنش دهنده‌ها و هم برای فراورده‌ها رسم کرد.

از آن جایی که طی یک واکنش واکنش دهنده‌ها مصرف می‌شوند نمودار آن‌ها نزولی است.

از آن جایی که طی یک واکنش فراورده‌ها تولید می‌شوند نمودار آن‌ها صعودی است.

(۲) نقطه‌ی شروع نمودار: برای واکنش دهنده مقدار موجود آن در ظرف در لحظه‌ی شروع واکنش است و برای فراورده صفر است.

(۳) نقطه‌ی پایان نمودار: در یک واکنش کامل برای واکنش دهنده (یا حداقل یکی از واکنش دهنده‌ها) صفر است و برای فراورده‌ها مقدار فراورده‌ی موجود در ظرف در پایان واکنش است.

۴) در هر دو نمودار (واکنش دهنده و فراورده) شیب نمودار برای هر ماده همان سرعت متوسط واکنش برای آن ماده است. مثلاً برای نمودار مول - زمان می توان گفت:

$$\Delta n_A = aA(g) \rightarrow bB(g) \quad -\bar{R}_A \cdot \Delta t \quad \Delta n_B = \bar{R}_B \cdot \Delta t$$

شیب نمودار برای واکنش دهنده منفی است ($-\bar{R}_A$) اما سرعت متوسط واکنش بر حسب واکنش دهنده مثبت است. (نمودار نزولی)

شیب نمودار برای فراورده مثبت است ($\bar{R}_B$) و سرعت متوسط واکنش بر حسب فراورده هم مثبت است. (نمودار صعودی) با توجه به این نکات، می توان معادله ی شیمیایی یک واکنش را به کمک نمودار پیشرفت واکنش آن به دست آورد:

۱) واکنش دهنده ماده ای است که مقدار آن در حال کاهش است (نمودار نزولی)

۲) فراورده ماده ای است که مقدار آن در حال افزایش است. (نمودار صعودی)

۳) برای تعیین نسبت ضرایب استوکیومتری مواد، به نسبت تغییرات مقدار مواد در یک بازه ی زمانی معین توجه می کنیم.

هم چنین به کمک روابط مربوط به تعیین سرعت واکنش نیز می توان معادله ی شیمیایی یک واکنش را به دست آورد.

مای درس

گروه آموزشی عصر

www.my-dars.ir