

راهنمای آموزشی کیمیا صنف یازدهم-دور چهارم

اهداف آموزشی:

دانش آموزان در ختم این دوره باید موضوعات ذیل را تحلیل و ارزیابی کرده بتوانند.

- (1) آشنایی شاگردان با سرعت تعاملات کیمیای
- (2) اندازه گیری تعاملات کیمیای
- (3) تعریف و مثال های معادله کیمیای
- (4) مثال های درجه تعامل
- (5) آشنایی شاگردان با عوامل موثر در سرعت تعاملات کیمیای:
 - I. خواص مواد تعامل کننده
 - II. حالت فیزیکی مواد تعامل کننده
 - III. تاثیر غلظت بالای سرعت تعامل
 - IV. تاثیر حرارت بالای تعاملات کیمیای
- (6) آشنایی شاگردان با معادله اهرینوس

کینیتیک کیمیای: عبارت از علمی است که از سرعت ، میخانیکیت تعاملات کیمیای را مورد مطالعه قرار میدهد . بنابر تعریف ، سرعت تعاملات کیمیای تبدیل مواد اولیه را به محصول تعامل و مراحل مختلف تعامل را مشخص می سازد چگونگی مسیر تبدیل مواد اولیه به محصول تعامل مورد بحث قرار می دهد. به عباره دیگر میخانیکیت یک تعامل ، مسیر تبدیل مواد اولیه را به محصولات تعیین می کند. در معادله کیمیای جزئیات تبدیل مواد به یک دیگر معلوم نمی گردد ؛ بلکه فقط مواد اولیه و محصولات نهایی را نشان داده میتواند .

معادله تعامل عمومی $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ را در نظر گرفته با استفاده از تعریف سرعت متوسط (سرعت متوسط عبارت از حاصل ضرب تغییرات غلظت مواد اولیه و یا مواد محصول در فی واحد وقت میباشد) برای تعامل فوق می توان تحریر کرد:

$$V = -\frac{d[A]}{a \cdot dt} = -\frac{d[B]}{b \cdot dt} = \frac{d[C]}{c \cdot dt} = \frac{d[D]}{d \cdot dt}$$

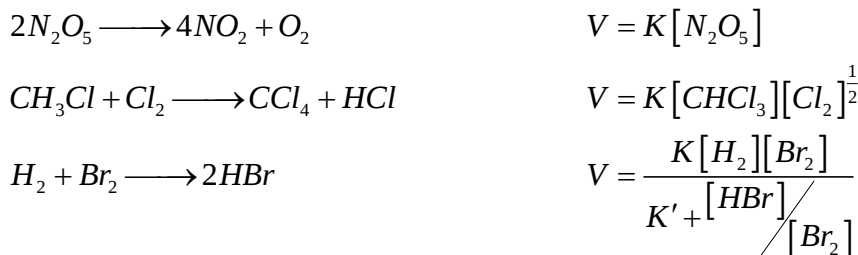
تعامل لحظه ای : عبارت از تعامل است که مواد در زمان بسیار کوتاه با هم تعامل نموده و از یک به شکل دیگر تغییر می نماید و یا به عبارت دیگر سرعت لحظه ای تعامل در هرلحظه از زمان میل خط مماس بر منحنی تغییرات غلظت در فی واحد زمان درلحظه خاص حاصل میشود . بطور مثال : برای بدست آوردن سرعت لحظه ای در زمان $T = 600\text{Se}$ برای تعامل فوق میتوان مثلث قائم الزاویه ترسیم کرد که وتر آن خط مماس بر منحنی گراف میباشد . یک ضلع آن را در حدود 400Se تا 800Se (این محدوده دلخواه است) و نقاط متناظر آن را بالای محور غلظت به ترتیب 0.042molar و 0.017molar میتوان بدست آورد .

معادله سرعت تعاملات :

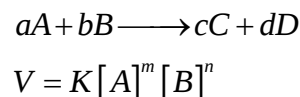
رابطه بین غلظت و سرعت را به نام معادله سرعت یاد می نماید . قابل یاد آوری است این که معادله سرعت را نمی توان به اساس معادله تعامل مشخص ساخت . باید معادله سرعت را به طریقه های تجربی به دست آورد . باید بین ضرایب مواد اولیه درمعادله تعامل و قانون سرعت رابطه موجود باشد .

درجه تعامل :

اگر توانهای غلظت مواد تعامل کننده در معادله سرعت در نظر گرفته شده و یا باهم جمع شوند درجه یا ترتیب تعامل را مشخص میکند برای مثال چند تعامل ذیل را در نظر میگیریم:



پس از تعاملات فوق به این نتیجه میرسیم که معادله سرعت تعامل کیمیای را نمیتوانیم از روی معادله تعامل آن تحریر نماییم و توان های غلظت مواد تعامل کننده میتواند قیمت های مختلف را به خود اختیار کند که این اعداد تجربی میباشدند. بطور عموم میتوانیم معادله سرعت تعاملات کیمیای را قرار ذیل تحریر نماییم:



درجه تعامل فوق را از حاصل جمع توانهای غلظت در معادله تعامل دریافت مینماییم که در این تعامل درجه آن $(m+n)$ است.

عوامل موثر در سرعت تعاملات کیمیای :

- ✓ خواص مواد تعامل کننده ها.
- ✓ حالت های فیزیکی مواد تعامل کننده
- ✓ غلظت
- ✓ حرارت
- ✓ کتلتست ها

خواص مواد تعامل کننده ها: گرچه خواص مواد تعامل کننده در بهبود سرعت تعاملات کیمیای معمولاً مطرح نمیشود اما نسبت به عوامل دیگر معتبرتر میباشد مثلاً : تعامل آهن با آب خیلی کند بوده در حالیکه تعامل پوتاشیم با آب انفجارت همراه است .

حالت فیزیکی مواد تعامل کننده (سطح تماس): هر قدر که اندازه مواد شرکت کننده مواد کوچک و سطح تماس مواد زیاد تر باشد تعداد برخوردها مواد بیشتر شده و در نتیجه تعامل بیشتر میگردد . تعامل بین مواد مختلف در فاز های که چنین امکانات را برای آنها فراهم می نمایند سریع خواهد بود . به این اساس به صورت عموم تعامل در فاز گاز بیشتر نسبت به فاز مایع و جامد میباشد . پورد نمودن مواد جامد در سرعت تعامل آنها کمک میکند . تعامل بین مواد در فاز های مختلف (جامد و گاز) نسبت کم بودن سطح تماس بطی تر است ؛ بطور مثال تعال گاز هایدروجن با بخارات آیودین به مراتب سریع تر از تعامل گاز هایدروجن با آیودین جامد است .

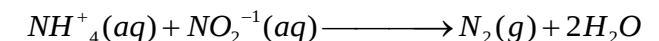
تاثیر غلظت بالای سرعت تعاملات کیمیای :

سرعت تعاملات کیمیای ، معمولاً با مواد تعامل کننده رابطه دارد . ازدیاد غلظت مواد تعامل کننده باعث ازدیاد سرعت تعامل میگردد .

در تعاملات کیمیای که مواد تعامل کننده حالت گاز را داشته باشد ، ازدیاد فشار سبب ازدیاد غلظت شده و هم باعث سرعت تعاملات کیمیای میگردد .

طوریکه قبلاً ذکر گردید ، با گذشت زمان سرعت تعاملات کیمیای بطی شده و علت آن این است که غلظت مواد تعامل کننده کم میگردد .

مثال :



تاثیر حرارت بالای تعاملات کیمیای :

سرعت تعامل اکثر تعاملات کیمیای با ازدیاد حرارت زیاد میشود . طبق نظریه حرکی گازات ، ازدیاد حرارت باعث ازدیاد انرژی متوسط مالیکول های گازات میشود . به دین ملحوظ گفته میتوانیم که افزایش سرعت تعامل مربوط به ازدیاد انرژی حرکی مالیکولها ی مواد اولیه میشود .

آرهینوس پیشنهاد کرد که برای اجزای هر تعامل به یک مقدار انرژی ضرورت است . مسیر یک تعامل کیمیای نیز به همین منوال بوده یک مالیکول باید دارای یک مقدار حداقل انرژی باشد تا بتواند بر قوه های بین اتم ها در مالیکول اولیه غالب گردد و آنها را از هم مجزا ساخته ، زمینه تعامل بعدی میسر گردد و روابط جدید بین اتم ها بر قرار گردد.

به طورمثال : در مالیکول میتایل ایزونیتریل گروپ $C \equiv N$ در مالیکول آن تغییرات ساختمان نمایند .



اسیتونیتریل به حالت گاز

میتایل ایزونیتریل

گرچه رابطه بین $C - C$ در استونیتریل نسبت به رابطه یگانه $C - N$ پایدار است ؛ اماغرض قطع رابطه و رسیدن به حالت گذار به انرژی نیاز است .

آرهینوس مانع انرژی بین ماده اولیه و بلند ترین نقطه مسیر تعامل را بنام انرژی فعال سازی (Activation) یا E_a یاد کرد . موصوف تربیب قرار گرفتن اتم ها را در یک نقطه با بلند ترین انرژی (قله) به نام ترکیب کامپلکس فعال شده یاد نمود .

تعامل تبدیل میتایل ایزونیتریل به اسیتونیتریل نوع تعامل اگزوترمیک بوده ، بنابر این محصول تعامل (استونیتریل) دارای انرژی کمتر نسبت به ماده اولیه آن میباشد ، اما تعامل بر عکس آن (تبدیل استونیتریل به میتایل ایزونیتریل) نوع تعامل اندوترمیک است و انرژی فعال سازی غرض تعامل رجعی آن عبارت از $\Delta E + E_a$ است .

معادله ارهینوس :

ارهینوس دریافت نمود که افزایش سرعت با ازدیاد حرارت رابطه خطی راداراً نمیشود و برای اکثر تعاملات معادله ثابت سرعت بر حسب حرارت قرار ذیل است

این معادله ارهینوس بوده و به گراف ذیل مطابق دارد .

مثال : ثبت سرعت برای تعامل H_2 و I_2 جهت تشکیل HI در $400^\circ C$ مساوی به $0.0234 L \cdot mol^{-1} \cdot Sec^{-1}$ و در $500^\circ C$ مساوی به $0.750 L \cdot mol^{-1} \cdot Sec^{-1}$ است. E_a را در این تعامل محاسبه نمایید.

$$K_1 = 0.0234 L \cdot mol^{-1} \cdot Sec^{-1} \quad , \quad T_1 = 400^\circ C + 273 = 673 K$$

$$K_2 = 0.750 L \cdot mol^{-1} \cdot Sec^{-1} \quad , \quad T_2 = 500^\circ C + 273 = 773 K$$

$$E_a = \frac{2.30(8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \left\{ \frac{K_2 = 0.750 L \cdot mol^{-1} \cdot Sec^{-1}}{K_1 = 0.0234 L \cdot mol^{-1} \cdot Sec^{-1}} \right\}}{\left(\frac{1}{673 K^{-1}} - \frac{1}{773 K^{-1}} \right)}$$

$$E_a = 1.5 \cdot 10^5 \cdot J \cdot mol^{-1} = 150 KJoul \cdot mol^{-1}$$

کارخانگی

- 1- معادله آرهینوس را بنویسید
- 2- غلظت اولی مواد تعامل کننده $100 mol/Li$ است بعد از گذشت 40 ثانیه غلظت آن به $80 mol/Li$ کاهش می یابد. سرعت متوسط این تعامل را دریابید.
- 3- غلظت اولی مواد تعامل کننده $0.08 mol$ است بعد از گذشت 5 دقیقه غلظت آن به $0.04 mol$ کاهش می یابد سرعت متوسط این تعامل را از جنس مول دریابید.

$$K = A_{cpx} \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2.3RT}$$

↓ ↓ ↓

در معادله فوق K ثابت سرعت، E_a انرژی فعال سازی و R ثابت گاز است. این معادله نشان میدهد که گراف $\log K$ بر حسب $\frac{1}{T}$ خط مستقیم است. A (مقدار ثابت فکتور احتمالی تصادمات بوده که به تعداد تصادمات به جهت مناسب مربوط میباشد. با ازدیاد E_a ، K کوچک شده و سرعت تعامل با ازدیاد انرژی فعال کننده E_a کم میشود.

در معادله آرهینوس میل خط مساوی $-\frac{E_a}{2.3RT}$ و در نقطه تلاقی $\frac{1}{T} = 0$ $\log K = \log A$ است، به این اساس گراف $\log K$ را بر حسب $\frac{1}{T}$ ترسیم و E_a مشخص ساخت.

$$K = A_{cpx} \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

$$\log K_1 = \log A - \frac{E_a}{2.3RT_1}$$

$$\log K_2 = \log A - \frac{E_a}{2.3RT_2}$$

$$\log K_1 - \log K_2 = \left(\log A - \frac{E_a}{2.3RT_1} \right) - \left(\log A - \frac{E_a}{2.3RT_2} \right)$$

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

در صورتیکه ثابت سرعت در حرارت های T_1 و T_2 به ترتیب K_1 و K_2 باشد؛ در این صورت نوشته کرده میتوانیم که:

به اساس معادله فوق میتوان یکی از پنج پارامتر $(E_a, T_1, T_2, K_1, K_2)$ را که چهار آن معلوم باشد، دریافت کرد.