هم کلاسی

Hamkelasi.ir

جزوه اختصاصی شیمی کنکور

دکتر سالاری

شیمی سال چهارم دبیرستان

DR SALARI

سینتیک شیمیایی

DR SALARI

❖ هوای آلوده، بوی بدی دارد و چهرهٔ شهر را زشت می کند. چنین هوایی فرسودگی ساختمان ها و پوسیدگی خودروها را سرعت می بخشد. همچنین کاهش فراورده های کشاورزی و از بین رفتن برخی گونه های جانوری را در پی دارد. افزون بر این ها باعث به وجود آمدن و تشدید بیماری های تنفسی مانند برونشیت،آسم، سرطان ریه و بسیاری از بیماری های دیگر نیز می گردد. از این رو، امروزه داشتن هوایی پاک و سالم، دغدغهٔ روزافزون بسیاری از ساکنان شهرهای صنعتی و کلان شهرها شده است. آیا شیمی به ویژه سینتیک شیمیایی و کاربردهای آن برای حلّ این مشکلات و داشتن هوایی پاک تر، راهگشاست؟

❖ در شیمی 3 آموختید که هر واکنش شیمیایی توصیفی برای یک تغییر شیمیایی است.

❖ در هر واکنش شیمیایی، چه تند و چه کُند از یک یا چند واکنش دهنده، فراورده هایی با خواص متفاوت تولید می شود.

❖ شکل های زیر ، برخی واکنش های شیمیایی را نشان می دهد که با تغییر رنگ، تولید رسوب، آزاد شدن گاز، داد و ستد گرما و ایجاد نور و صدا همراه هستند.

❖ شکل الف : انفجار، یک واکنش شیمیایی بسیار سریع است که در آن از مقدار کمی از یک مادهٔ منفجرشونده به حالت جامد یا مایع، حجم بسیار زیادی از گازهای داغ تولید می شود.

❖ در انفجار مواد شیمیایی، انبساط بسیار سریع گازهای آزاد شده، شوک موجی بسیار قوی با فشار بیش از 700،000 اتمسفر در سرتاسر محیط پیرامون منتشر کرده که با سرعتی بیش از $9000\ m.s^{-1}$ باعث تخریب فیزیکی بناها می شود.

❖ ب) افزودن محلول سدیم کلرید به محلول نقره نیترات باعث تشکیل سریع رسوب سفیدرنگ نقره کلرید می شود.

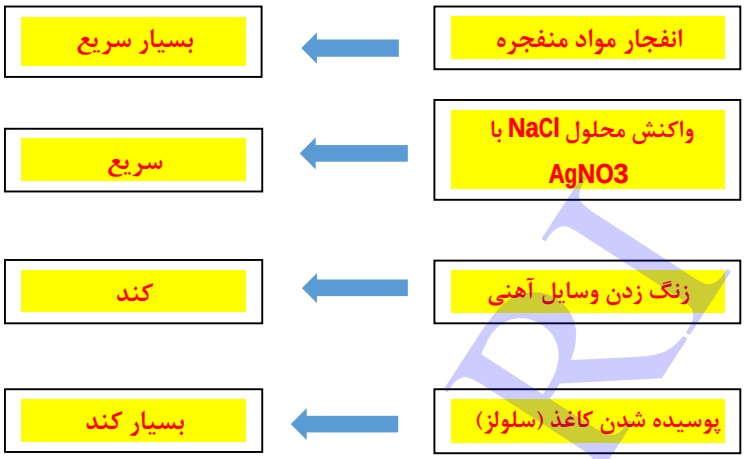
$$AgNO_3(aq)+NaCl(aq)\rightarrow AgCl(s)+NaNO_3(aq)$$

❖ پ) اشیای آهنی در هوای مرطوب به کندی زنگ می زنند. زنگار تولید شده در این واکنش ترد و شکننده است و فرو می ریزد.

$$4Fe(s)+3O_2(g)\rightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

❖ ت) بسیاری از کتاب های دست نویس و چاپی قدیمی در گذر زمان، زرد و پوسیده شده اند. این پدیده نشان می دهد که واکنش تجزیهٔ سلولز کاغذ بسیار کند رخ می دهد.

DR SALARI



❖ بررسی شکل های بالا نشان می دهد که زمان انجام واکنش ها متفاوت است به طوری که گستره ای از چندصدم ثانیه تا چندسده را دربرمی گیرد.

❖ روزانه واکنش های شیمیایی بسیاری در اطراف ما و حتی درون بدن ما با سرعت های گوناگونی رخ می دهند. برخی از این واکنش ها مفید و ضروری بوده درحالی که برخی دیگر زیان بار و ناخواسته اند. از این رو، برخی شیمی دان ها در پی یافتن راه هایی برای کاهش سرعت یا متوقف کردن واکنش های ناخواسته و برخی دیگر به دنبال سرعت بخشیدن به واکنش هایی هستند که بتوانند فراورده هایی گوناگون با صرفهٔ اقتصادی تولید کنند.

❖ آشکار است که این توانایی به دست نخواهد آمد مگر آنکه شیمیدان ها دربارهٔ شرایط و چگونگی انجام واکنش های شیمیایی و عوامل مؤثر بر سرعت انجام آنها، آگاهی لازم را داشته باشند. سینتیک شیمیایی شاخه ای از شیمی است که این آگاهی ها را در اختیار ما می گذارد.

❖ خودبه خودی بودن یک واکنش از دید ترمودینامیک به این معنا نیست که واکنش یاد شده بایستی با سرعت انجام شود. واکنش های بسیاری وجود دارند که ترمودینامیک، امکان وقوع آنها را پیش بینی می کند اما از دید سینتیک شیمیایی راه مناسبی برای وقوع آنها وجود ندارد.

❖ سینتیک و ترمودینامیک شیمیایی را می توان مکمل یکدیگر دانست، زیرا ترمودینامیک با تعیین ΔG واکنش، امکان وقوع آن را بررسی می کند درحالی که سینتیک شیمیایی به بررسی چگونگی و سرعت انجام واکنش می پردازد.

سرعت متوسط مصرف و تولید مواد شرکت کننده در واکنش

❖ می دانید که در یک واکنش شیمیایی با گذشت زمان، واکنش دهنده ها مصرف و فراورده ها تولید می شوند. در سینتیک شیمیایی آهنگ مصرف واکنش دهنده ها و تولید فراورده ها در بازه ای از زمان اهمیت ویژه ای دارد. برای نمونه، به واکنش تیغهٔ روی با محلول مس(II) سولفات توجه کنید، در این واکنش با گذشت زمان به تدریج از شدّت رنگ آبی محلول کاسته شده و در پایان واکنش، محلول بی رنگ می شود. این ویژگی بیانگر آن است که مقدار یون های $Cu^{2+}(aq)$ کاهش یافته و جرم $Cu(s)$ تولید شده ، افزایش می یابد . این واکنش تا جایی پیش می رود که مقدار یون های $Cu^{2+}(aq)$ تقریبا به صفر می رسد.

پیشرفت واکنش $Zn(s)$ با $Cu^{2+}(aq)$

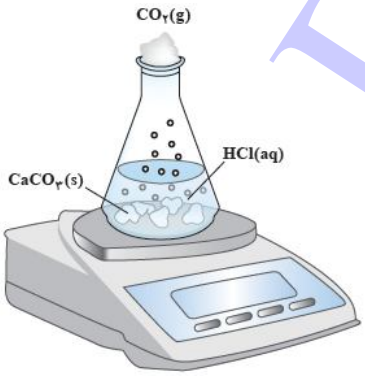
❖ سر عت مصرف یا تو لید یک مادهٔ شرکت کننده در واکنش در گسترهٔ زمانی قابل اندازه گیری را سرعت متوسط آن ماده می گویند و آن را با $\overline{R}$ نمایش می دهند. از این رو، $\overline{R}(A)$ سرعت متوسط تولید یا مصرف ماده A را نشان می دهد .

❖ R حرف اوّل واژهٔ از Rate به معنای نرخ، آهنگ یا سرعت است.

تجربه نشان می دهد که سرعت متوسط مصرف یا تولید موادشرکت کننده را می توان با اندازه گیری کمیت هایی مانند جرم، حجم، فشار و ... تعیین کرد.

❖ واکنش کلسیم کربنات را با محلول هیدروکلریک اسید در دما و فشار اتاق مطابق شکل زیر درنظر بگیرید.

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$



❖ جدول زیر، جرم مخلوط واکنش را برحسب زمان برای این آزمایش نشان می دهد. با توجه به داده های جدول، با گذشت زمان جرم واکنش دهنده کاهش و جرم فراورده افزایش می یابد

زمان (ثانیه)	۰	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰
جرم مخلوط واکنش (گرم)	۶۵/۹۸	۶۵/۳۲	۶۴/۸۸	۶۴/۶۶	۶۴/۵۵	۶۴/۵۰	۶۴/۵۰
جرم کربن‌دی‌اکسید(گرم)	۰	۰/۶۶	۱/۱۰	.....	.....	.....	.....

زمان (ثانیه)	0	10	20	30	40	50	60
جرم مخلوط واکنش (گرم)	65/98	65/32	64/88	64/66	64/55	64/50	64/50
جرم کربن دی اکسید (گرم)	0	0/66	1/10	1/32	1/43	1/48	1/48
مول کربن دی اکسید	0	0/015	0/025	0/030	0/033	0/034	0/034

الف)چرا با گذشت زمان از جرم مخلوط واکنش کاسته می شود؟ چون غظت واکنش دهنده نسبت به زمان کاهش یافته است .

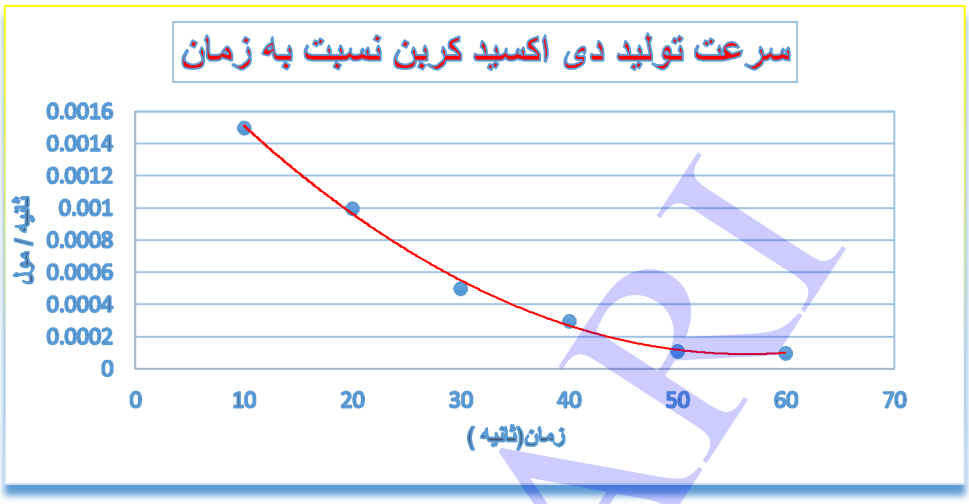
ب) جدول را کامل کنید .

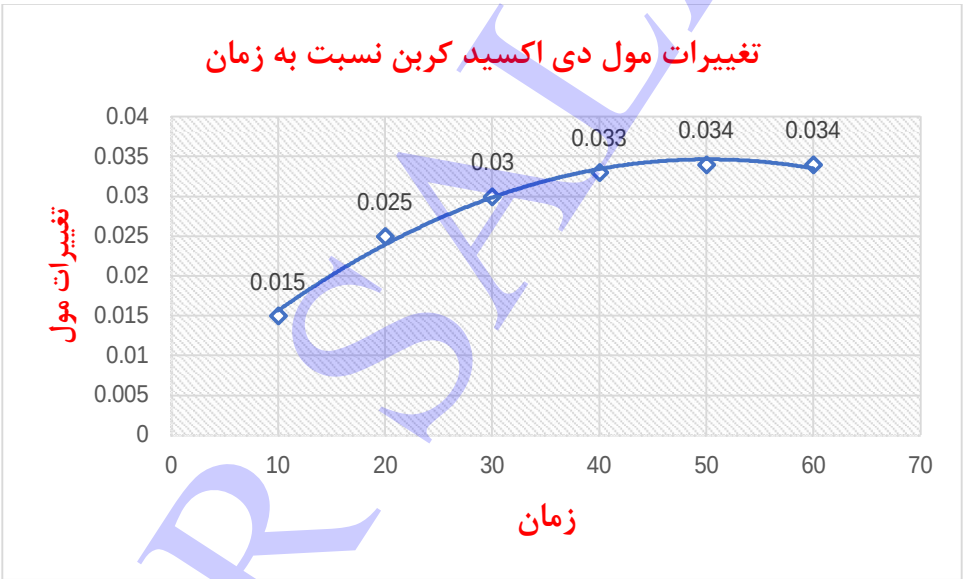
پ) با گذشت زمان جرم گاز آزاد شده چه تغییری می کند؟ چرا؟ افزایش یافته هست .

ت)در چه زمانی واکنش به پایان می رسد؟ چرا؟در زمان 50 ثانیه زیرا غلظت واکنش دهنده کاهش یافته است .

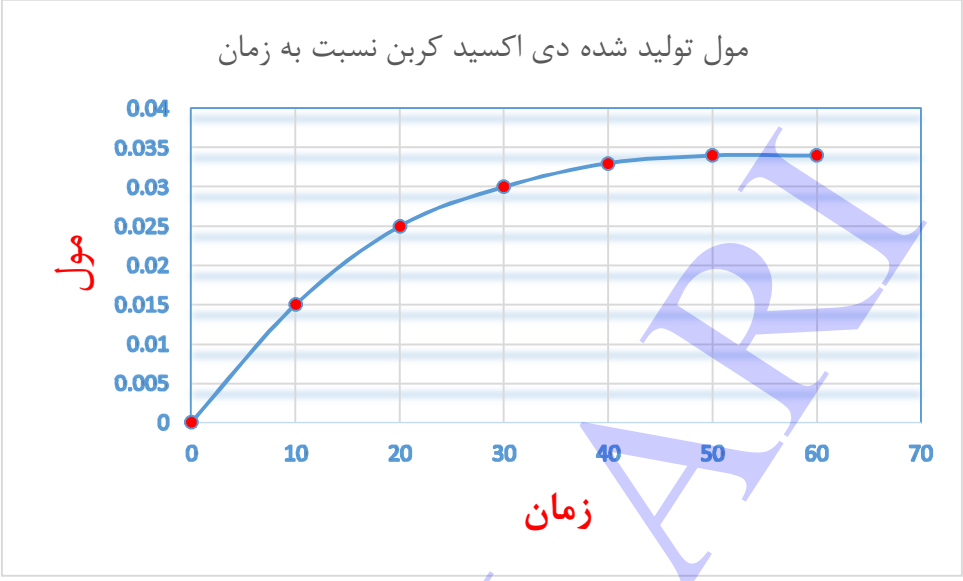
زمان (ثانیه)	$\Delta n(CO_2)$	$\overline{R}(CO_2)=\frac{\Delta n(CO2)}{\Delta t}$
10-0	0/015	0/0015
20-10	0/010	0/0010
30-20	0/005	0/0005
40-30	0/003	0/0003
50-40	0/001	0/0001
60-50	0/001	0/0001

DR SALARI

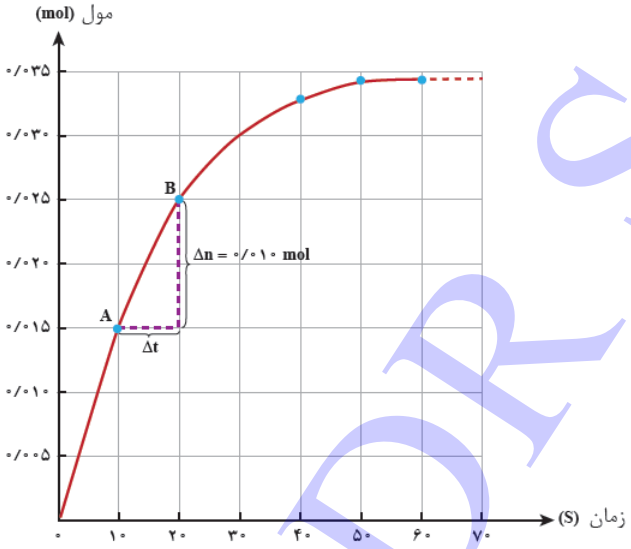

سرعت تولید دی اکسید کربن نسبت به زمان
0.0016
0.0014
0.0012
0.001
0.0008
0.0006
0.0004
0.0002
0
ثانیه / مول
0
10
20
30
40
50
60
70
زمان(ثانیه)


تغییرات مول دی اکسید کربن نسبت به زمان
0.04
0.035
0.03
0.025
0.02
0.015
0.01
0.005
0
تغییرات مول
0.015
0.025
0.03
0.033
0.034
0.034
0
10
20
30
40
50
60
70
زمان

DR SALARI



سرعت متوسط و شیب نمودار مول زمان



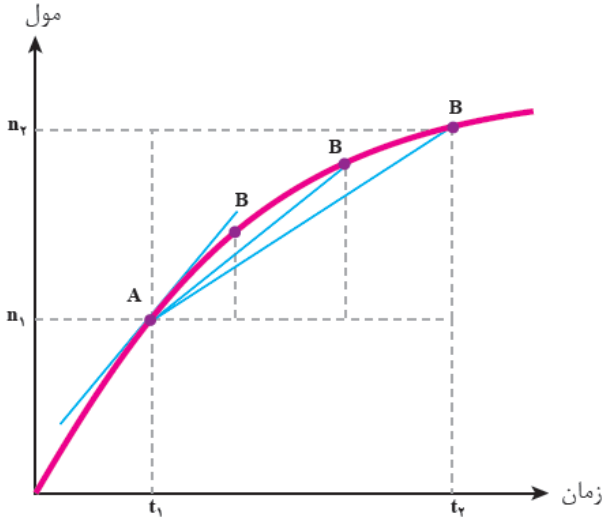
❖ نمودار 1، نمودار مول زمان را برای کلسیم کلرید تولید شده در واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید نشان می دهد.

❖ نسبت $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ شیب خط **AB** در نمودار مول –زمان است . این نسبت علامت مثبت دارد و سرعت متوسط تولید کلسیم کلرید را در بازهٔ زمانی **10** تا **20** ثانیه مشخص می کند

❖ نمودار همچنین نشان می دهد **هرچه واکنش به پایان آن نزدیک تر می شود، شیب نمودار مول زمان کندتر شده تا اینکه از ثانیهٔ 50 به بعد برابر با صفر می شود. از این رو، می توان نتیجه گرفت این واکنش با گذشت 50 ثانیه به پایان رسیده است و پس از آن دیگر فراورده ای تولید نمی شود.**

$$\overline{R} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{(0.025 - 0.015)}{20 - 10} = \frac{0.010}{10} = 0.001 \frac{mol}{s}$$

DR SALARI



❖ در نمودار مول زمان، هر نقطه روی نمودار، سرعت لحظه ای را در آن لحظه نشان می دهد. برای درک بهتر، سرعت لحظه ای مصرف یا تولید هر شرکت کننده را می توان از روی سرعت متوسط آن تعریف کرد. در نمودار زیر $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ شیب خط **AB** و و سرعت متوسط تولید فراورده نامیده می شود. اگر گسترهٔ زمانی Δt کوچک و کوچک تر شود (t_2 به t_1 نزدیک تر می شود) نقطهٔ **B** به نقطه **A** نزدیک و نزدیک تر شده تا سرانجام خط **AB** در نقطه **A** بر نمودار مماس می شود . در این حالت با سرعت لحظه ای تولید فراورده روبه رو هستیم؛ به طوری که سرعت لحظه ای همان حدّ سرعت متوسط تولید فراورده است، هنگامی که Δt به سمت صفر میل می کند.

سرعت لحظه ای تولید فراورده = $\lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{dn}{dt}$

سرعت واکنش

شیب نمودار مول زمان برای هریک از شرکت کننده ها در واکنش متناسب با ضریب استوکیومتری آن است. به طوری که اگر ضریب استوکیومتری شرکت کننده ها یکسان نباشد، سرعت متوسط آنها متفاوت خواهد بود.

❖ شیمی دان ها برای درک آسان پیشرفت واکنش در واحد زمان، از یک مفهوم کاربردی به نام سرعت واکنش استفاده می کنند.

مثال : سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن در واکنش زیر در گسترهٔ زمانی معینی برابر با $5\times10^{-4}\frac{mol}{s}$ است :

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

الف) سرعت متوسط مصرف N_2O_5 و تولید NO_2 را در این گسترهٔ زمانی به دست آورید.

$$\frac{\overline{R}\,(N_2O_5)}{2} = \frac{\overline{R}\,(O2)}{1} \rightarrow \frac{\overline{R}\,(N_2O_5)}{2} = \frac{5\times10^{-4}}{1} \rightarrow \overline{R}\,(N_2O_5) = 2\times5\times10^{-4} = 10^{-3}\frac{mol}{S}$$

$$\frac{\overline{R}\,(NO_2)}{4} = \frac{\overline{R}\,(O2)}{1} \rightarrow \frac{\overline{R}\,(NO_2)}{4} = \frac{5\times10^{-4}}{1} \rightarrow \overline{R}\,(NO_2) = 4\times5\times10^{-4} = 2\times10^{-3}\frac{mol}{S}$$

ب)سرعت متوسط تولید یا مصرف هر شرکت کننده را به ضریب استوکیومتری آن تقسیم کنید. چه نتیجه ای می گیرید؟

$$\frac{\overline{R}\,(N_2O_5)}{2} = \frac{\overline{R}\,(O2)}{1} = \frac{\overline{R}\,(NO_2)}{4} = 5\times10^{-4}\frac{mol}{S}$$

پ)حاصل تقسیم در قسمت ب، سرعت واکنش نام دارد. برای این واکنش با استفاده از سرعت متوسط تولید یا مصرف مواد شرکت کننده، رابطهٔ سرعت واکنش را بنویسید.

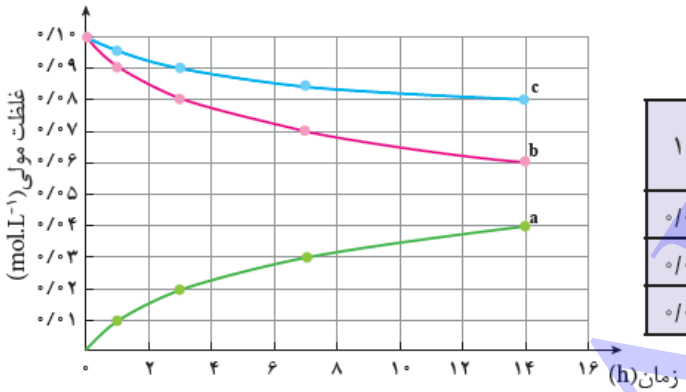
$$\text{سرعت واکنش} = \frac{\overline{R}(N_2O_5)}{2} = \frac{\overline{R}(O2)}{1} = \frac{\overline{R}(NO_2)}{4} = 5\times10^{-4}\frac{mol}{S}$$

❖ برای شرکت کننده ها در فاز گاز و محلول، می توان سرعت متوسط مصرف یا تولید را افزون بر یکای مول بر زمان با یکای مول بر لیتر بر زمان نیز گزارش کرد.

غلظت مولی یک ماده را با نوشتن فرمول شیمیایی آن درون یک کروشه نمایش می دهند. [A] = غلظت مولی A

مثال : گاز نیتروژن مونوکسید (آلاینده ای که از اگزوز خودروها وارد هواکره می شود)در هواکره مطابق واکنش زیر به گاز نیتروژن دی اکسید قهوه ای رنگ تبدیل می شود. $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

با توجه به جدول و نمودار داده شده، به پرسش های زیر پاسخ دهید.



زمان (ساعت) / غلظت مولی (mol.L⁻¹)	۰	۱	۳	۷	۱۴
$[NO_2]$	۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴
$[NO]$	۰/۱۰	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۰۷	۰/۰۶
$[O_2]$	۰/۱۰	۰/۰۹۵	۰/۰۹	۰/۰۸۵	۰/۰۸

الف) در سه ساعت نخست، $\overline{R}(O_2), \overline{R}(NO_2)$ را بر حسب $mol.L^{-1}.h^{-1}$ به دست آورید ؟

$$\overline{R}(O_2) = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -\frac{0.09-0.1}{3-0} = -\frac{0.01}{3} = -0.0033\frac{mol}{L.h}$$

$$\overline{R}(NO_2) = +\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = +\frac{0.02-0}{3-0} = +\frac{0.02}{3} = +0.0066\frac{mol}{L.h}$$

❖ سرعت واکنش را در هفت ساعت نخست و هفت ساعت دوم حساب کنید. کدام یک بیشتر است؟ چرا؟

$$\overline{R}(O_2) = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -\frac{0.085-0.1}{7-0} = -\frac{0.015}{7} = -0.0021\frac{mol}{L.h} \Rightarrow R = \frac{\overline{R}(O_2)}{1} = \frac{0.0021}{1} = 0.0021$$

$$\overline{R}(O_2) = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -\frac{0.08-0.085}{14-7} = -\frac{0.005}{7} = -0.0007\frac{mol}{L.h} \Rightarrow R = \frac{\overline{R}(O_2)}{1} = \frac{0.0007}{1} = 0.0007$$

$$\overline{R}(NO_2) = +\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = +\frac{0.03-0}{7-0} = +\frac{0.02}{7} = +0.0042\frac{mol}{L.h} \Rightarrow R = \frac{\overline{R}(NO_2)}{2} = \frac{0.0042}{2} = 0.0021$$

$$\overline{R}(NO_2) = ++\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = +\frac{0.04-0.03}{14-7} = +\frac{0.01}{7} = +0.0014\frac{mol}{L.h} \Rightarrow R = \frac{\overline{R}(NO_2)}{2} = \frac{0.0014}{2} = 0.0007$$

همانگونه که مشاهده می شود سرعت واکنش رو به کاهش هست .

DR SALARI

پ) هریک از منحنی های a , b و c متعلق به کدام شرکت کننده است ؟ توضیح دهید .

$$a: NO_2, b: NO, C: O_2$$

بیان سرعت بر حسب تغییرات غلظت

در مورد موادی که در فاز گاز(g) یا محلول(aq) هستند می توان سرعت واکنش را برحسب تغییرات غلظت مولی (M)نیز بیان کرد.

نکته مهم : در مورد مواد جامد (s) و مایع خالص (l) نمی توان سرعت واکنش را برحسب تغییرات غلظت مولی بیان کرد . زیرا تعداد غلظت مواد جامد (s) و مایع خالص (l) عددی ثابت است .

غلظت مولی یا مولاریته : به تعداد مول های ماده حل شونده در یک لیتر محلول گفته شود . یکای غلظت مولی ، مول بر لیتر یا مولار است . $M = \frac{n}{V}$

غلظت یک ماده جامد و یا مایع خالص ، از تقسیم چگالی بر جرم مولی آن به دست می آید . از آنجایی که چگالی و نیز جرم مولی ماده ی جامد یا مایع خالص در هر دمای معین ثابت است می توان دریافت که غلظت مولی آنها نیز عددی ثابت است . $\text{غلظت} = \frac{\rho}{M}$

سرعت مصرف یا تولید مواد جامد و یا مایع خالص را نمی توان بر حسب تغییرات غلظت آنها بیان کرد زیرا غلظت مواد جامد و مایع خالص همواره عددی ثابت است .

عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

❖ درزندگی روزمره با پدیده ها، فرایندها و تغییرهای شیمیایی گوناگونی روبه رو می شوید که سرعت واکنش در آنها اهمیت بسزایی دارد. به نمونه های زیر توجه کنید:

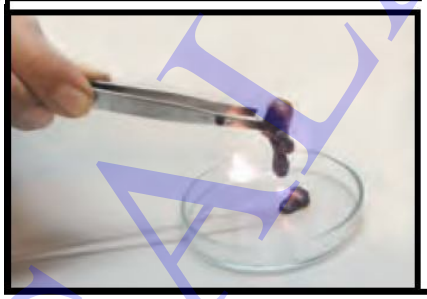
❖ برای نگهداری طولانی مدت فراورده های گوشتی، آنها را به حالت منجمد ذخیره می کنند.

❖ بیمارانی که مشکلات تنفسی دارند، در شرایط اضطراری نیاز به تنفس از کپسول گاز اکسیژن خالص دارند.

DR SALARI

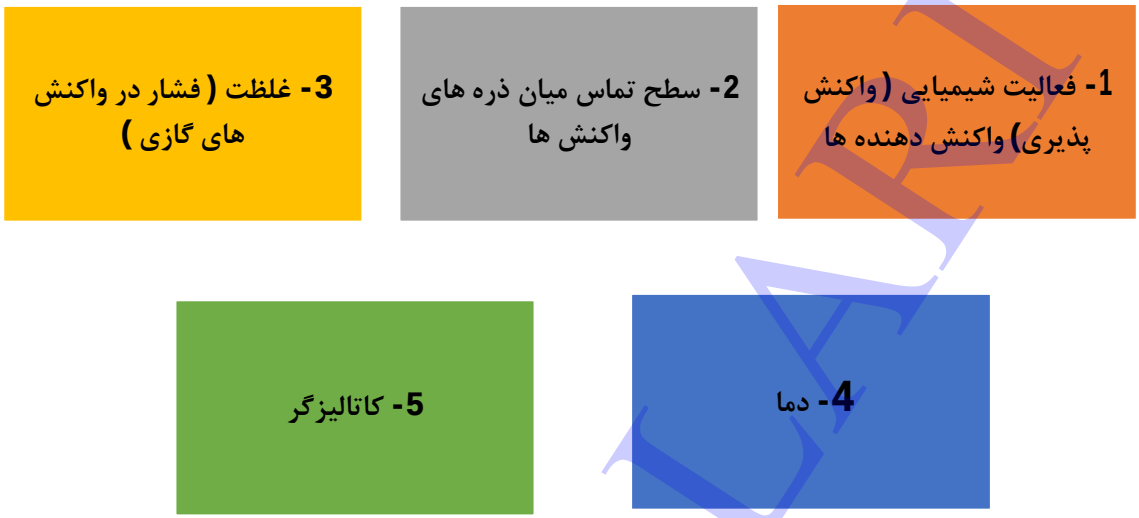
بارگاه ملکوتی امامان معصوم (ع) را با ورقه های نازک طلا تزیین می کنند. با گذشت زمان، این گنبدها همچنان درخشان باقی می مانند؛ درحالی که طاق مسی مقبرهٔ حافظ (حافظیهٔ شیراز) با گذشت زمان سبزرنگ شده است. زیرا فعالیت شیمیایی یا واکنش پذیری طلا به مراتب از مس کمتر است .

- حبهٔ قند آغشته به خاک باغچه سریع تر و آسان تر می سوزد.
- تراشه های چوب، سریع تر از تکه های چوب می سوزند.



DR SALARI

❖ بررسی ها نشان می دهد که سرعت واکنش ها با تغییر فعالیت شیمیایی (واکنش پذیری)واکنش دهنده ها، دما، غلظت، کاتالیزگر و سطح تماس میان ذره های واکنش دهنده دستخوش تغییر می شود.



نکته بسیار مهم : به جز فعالیت شیمیایی (واکنش پذیری) واکنش دهنده ها که قابل تغییر نمی باشد ، 4 عامل دیگر با سرعت ، رابطه ی مستقیم دارند . یعنی با افزایش 4 عامل دیگر ، نیز افزایش می یابد .

1- فعالیت شیمیایی (واکنش پذیری) واکنش دهنده ها

❖ فعالیت شیمیایی یا واکنش پذیری واکنش دهنده ها به ماهیت آن ها وابسته بوده و قابل تغییر نیست . اگر واکنش دهنده ها میل ترکیبی بالایی داشته باشند ، سرعت واکنش زیاد و در غیر اینصورت سرعت واکنش کم است .

❖ سرعت انفجار یک ماده ی منفجره شونده بسیار زیاد ، سرعت واکنش محلول سدیم کلرید با محلول نقره نیترات زیاد ، سرعت زنگ زدن اشیای آهنی در هوای مرطوب کم و سرعت تجزیه ی سلولز و پوسیده شدن کاغذ بسیار کم است .

❖ بارگاه ملکوتی امامان معصوم (ع) را با ورقه های نازک طلا تزیین می کنند. با گذشت زمان، این گنبدها همچنان درخشان باقی می مانند؛ درحالی که طاق مسی مقبرهٔ حافظ (حافظیهٔ شیراز) با گذشت زمان سبزرنگ شده است.زیرا فعالیت شیمیایی یا واکنش پذیری طلا به مراتب از مس کمتر است .

❖ فلزهای سدیم و پتاسیم در شرایط یکسان با آب سرد به شدت واکنش می دهند اما سرعت واکنش پتاسیم با آب به مراتب بیشتر است . زیرا در گروه فلزات قلیایی از بالا به پایین بر فعالیت شیمیایی با واکنش پذیری آنها افزوده می شود .

❖ زدن جرقه در مخلوطی از هیدروژن و اکسیژن سبب می شود که واکنشی انفجاری و بسیار سریع انجام شود . این در حالی است که ایجاد جرقه در مخلوطی از نیتروژن و هیدروژن منجر به انجام واکنش نمی شود . زیرا واکنش پذیری نیتروژن به مراتب از اکسیژن کمتر است .

❖ مولکول CO واکنش پذیری بالایی دارد. به طوری که تمایل آن برای واکنش با هموگلوبین به مراتب بیشتر از مولکول O_2 است. این ویژگی سبب می شود که مولکول های CO موجود در هوای دم، جایگزین مولکول O_2 در هموگلوبین شده و مانع از رسیدن اکسیژن به بافت ها خواهد شد.

2 - سطح تماس میان ذره های واکنش دهنده

❖ واکنش میان مواد گوناگون در فازهایی که سطح تماس بیشتری برای آنها فراهم کند ، سریع تر خواهد بود.

❖ برای یک واکنش معین ، سطح تماس ذره های واکنش دهنده و سرعت واکنش در فاز گاز > فاز مایع > فاز جامد است .

❖ اگر واکنش دهنده ها در یک فاز قرار داشته باشند ، برای مثال همگی گاز (g) یا محلول در آب (aq) باشند ، واکنش با سرعت بیشتری روی می دهد. در حالی که اگر واکنش دهنده ها در فاز دو فاز مختلف قرار داشتع باشند ، برای مثال یکی در فاز جامد باشد ، واکنش تنها در مرز میان دو فاز انجام می شود و سرعت پایین تری خواهد داشت .

❖ با خرد کردن ماده ی جامد می توان سطح تماس را افزایش و بدین ترتیب سرعت واکنش افزایش داد . مانند تراشه های چوب ، سریع تر از تکه های چوب می سوزند زیرا سطح تماس آن ها با هوا بیشتر است

3 - غلظت واکنش دهنده ها

افزایش غلظت واکنش دهنده ها ، اغلب منجر به افزایش تعداد برخورد و افزایش سرعت واکنش می شود.

تذکر1 : در واکنش های مرتبه صفر با افزایش غلظت واکنش دهنده ها ، سرعت واکنش تغییر نمی یابد .

تذکر 2 : علت کاهش سرعت واکنش با گذشت زمان ، کاهش غلظت واکنش دهنده ها با گذشت زمان است .

تذکر 3 : تغییر مقدار واکنش دهنده های جامد (S) و مایع خالص (l) ، تاثیری بر سرعت واکنش ندارد ، زیرا غلظت جامدات و مایعات خالص ثابت است .

DR SALARI

تذکر 4 : در واکنش هایی که حداقل یکی از اجزای واکنش دهنده ی آن گازی باشد ، افزایش فشار ، باعث کاهش حجم سامانه و افزایش غلظت واکنش دهنده های گازی می شود . (در واکنش های گازی ، افزایش فشار باعث افزایش تعداد برخوردها و افزایش سرعت واکنش می شود . در واقع افزایش فشار در واکنش های گازی به معنای افزایش غلظت است .)

$$P\uparrow \Rightarrow V\downarrow \Rightarrow M\uparrow \Rightarrow R\uparrow$$
$$P\downarrow \Rightarrow V\uparrow \Rightarrow M\downarrow \Rightarrow R\downarrow$$

تذکر 5 : گر در یک واکنش گازی ، فشار سامانه دو برابر شود ، حجم سامانه نصف شده ، غلظت گونه های گازی دو برابر شده ، ولی سرعت واکنش لزوما دو برابر نمی شود . در این حالت می توان گفت که سرعت واکنش افزایش می یابد .زیرا سرعت کمیتی تجربی است و بستگی به قانون سرعت معادله واکنش دارد.

تذکر 6 : در واکنش های یک طرفه ، شرط آن که تغییر فشار باعث تغییر سرعت واکنش شود ، آن است که حداقل یکی از مواد واکنش دهنده ها (نه فراورده ها) در فاز گاز باشد .

$$2H_2O_2(aq)\rightarrow 2H_2O(l)+O_2(g)$$

برای مثال در واکنش بالا واکنشی یک طرفه هست و واکنش دهنده های گازی ندارد بنابراین تغییرفشار ، سرعت این واکنش را تغییر نمی دهد .

4 - اثر دما بر سرعت واکنش

افزایش دما به دو دلیل ، سرعت واکنش های شیمیایی را افزایش می دهد

1- افزایش دما ، میزان برخورد های با انرژی کافی را افزایش می دهد .

2- حدقل انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی را انرژی فعالسازی گویند . با افزایش دما ، جنبش های مولکولی افزایش یافته و انرژی فعالسازی مواد واکنش دهنده آسان تر تامین می شود .

برای نگهداری طولانی مدت فراورده های گوشتی ، آنها را به حالت منجمد ذخیره می کنند . یخچال با کاهش دما ، سرعت فرایندهای شیمیایی منجر به فساد مواد غذایی را کند می کند .

5 - اثر کاتالیزگر بر سرعت واکنش

کاتالیزگر ماده ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می دهد ، در حالی که خودش در پایان دست نخورده باقی می ماند . در واقع ، کاتالیزگر در واکنش شرکت می کند ، اما در پایان واکنش مصرف نمی شود و باقی می ماند .

تذکر 1 : سرعت سوختن حبه قند بسیار کم است ، ولی حبه قند آغشته به خاک باغچه سریع تر و آسان تر می سوزد . خاک باغچه که دارای برخی نمک ها با ترکیبات فلزات دار است ، سرعت سوختن را افزایش می دهد . این املاح نقش کاتالیزگر را ایفا می کنند.

تذکر 2 : محلول هیدروژن پراکسید یا آب اکسیژنه در دمای اتاق به کندی تجزیه شده و گاز اکسیژن تولید می کند .در حالی که افزودن دو قطره از محلول پتاسیم یدید KI سرعت واکنش را به طور چشم گیری افزایش می دهد.

$$2H_2O_2(aq) \xrightarrow{I^-(aq)} 2H_2O(l) + O_2(g)$$

تذکر 3 : مخلوط هیدروژن و اکسیژن را می توان در دمای اتاق برای مدتی طولانی نگه داشت، بدون آنکه واکنش میان دو گاز رخ دهد . اما در حضور کاتالیزگر پلاتین (pt) در همین دما ، واکنش به سرعت انجام شده و آب تشکیل می شود .

$$2H2(g) + O2(g) \xrightarrow{pt} 2H_2O(g)$$

تذکر 4 : برخی از فلزهای واسطه و ترکیب های آنها می توانند واکنش های گوناگون را سرعت ببخشند .به همین دلیل، این فلزها در بدن انسان، گیاهان و جانوران به مقدار بسیار کم یافت می شوند. این مواد در واکنش های آنزیمی شرکت می کنند .برای مثال، در مغز، کبد و کلیهٔ انسان برخی از این فلزها وجود دارند.

بافت	مقدار فلز واسطه (ppm)		
	مس	کبالت	منگنز
مغز	۱۷/۵	ـ	۰/۳۴
کبد	۲۴/۹	۰/۱۸	۱/۶۸
کلیه	۱۷/۳	۰/۲۳	۰/۹۳

تمرین : در هریک از موارد زیر با توجه به شکل، علت اختلاف در سرعت واکنش را توضیح دهید.

الف) فلزهای قلیایی سدیم و پتاسیم در شرایط یکسان با آب سرد به شدت واکنش می دهند. اما سرعت این دو واکنش متفاوت است. (به علت تفاوت در ماهیت مواد سرعت های متفاوت داریم)

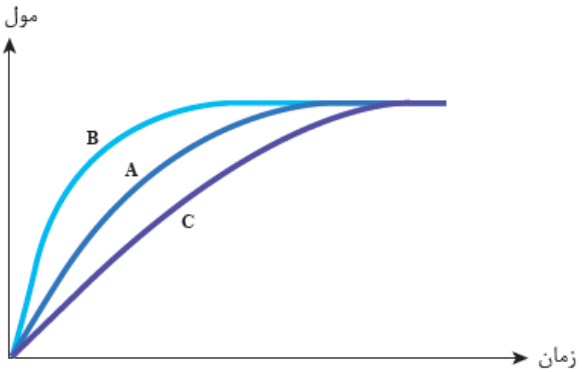
ب) شعلهٔ آتش، گردِ آهن موجود در کپسول چینی را داغ و سرخ می کند؛ در حالی که پاشیدن و پخش کردن گردِ آهن بر روی شعله، سبب سوختن آن می شود.(زیرا سطح تماس آن ها با هوا بیشتر است)

پ) محلول بنفش رنگ پتاسیم پرمنگنات با یک اسید آلی در دمای اتاق به کندی واکنش می دهد، اما با گرم شدن، محلول به سرعت بی رنگ می شود. (اثر دما بر سرعت واکنش)

ت) الیاف آهن داغ و سرخ شده در هوا نمی سوزد، در حالی که همان مقدار الیاف آهن داغ و سرخ شده در یک ارلن پر از اکسیژن می سوزد. (به علت اینکه غلظت اکسیژن در هوا 21 درصد می باشد)

ث) محلول هیدروژن پراکسید در دمای اتاق به کندی تجزیه شده و گاز اکسیژن تولید می کند، در حالی که افزودن دو قطره از محلول پتاسیم یدید، سرعت واکنش را به طور چشمگیری افزایش می دهد. (پتاسیم یدید نقش کاتالیزکر را دارد .)

DR SALARI



تمرین : در نمودار زیر، منحنی A برای واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید $0.1mol.L^{-1}$ در دمای اتاق رسم شده است. با دلیل مشخص کنید در هریک از موارد زیر، کدام منحنی B یا C تغییر مول های کربن دی اکسید را باگذشت زمان به درستی نشان می دهد.

الف) قرار دادن ظرف واکنش در حمام محتوی آب و یخ

پاسخ : منحنی C : زیرا با قرار دادن ظرف واکنش در حمام محتوی آب و یخ دمای محلول کاهش می یابد .در نتیجه سرعت واکنش کاهش و شیب نمودار مول زمان نیز کاهش می یابد .

ب) انجام واکنش با محلول $0.2mol.L^{-1}$ اسید

پاسخ : منحنی B – با افزایش غلظت محلول هیدروکلریک اسید از 0/1 به 0/2 مول بر لیتر ، سرعت واکنش افزایش می یابد و شیب نمودار مول – زمان افزایش می یابد .

قانون سرعت

❖ تاکنون دریافتید که افزایش غلظت واکنش دهنده ها اغلب منجر به افزایش سرعت واکنش می شود، اما نمی توان به طور نظری مشخص کرد که با چه نسبتی سرعت واکنش افزایش می یابد؛ زیرا سرعت واکنش، کمیتی تجربی است.

❖ برای نمونه اگر در واکنش تجزیه گرمایی دی نیتروژن پنتوکسید، غلظت این ماده سه برابر شود، سرعت واکنش چه تغییری می کند؟ به این پرسش براساس معادلهٔ واکنش نمی توان پاسخی قطعی داد!

❖ برای پاسخ دادن به این پرسش، باید داده های تجربی در اختیار باشد تا بتوان رابطه ای میان سرعت واکنش و غلظت واکنش دهنده یافت. به چنین رابطه ای، قانون سرعت می گویند. جدول زیر داده های تجربی را برای واکنش:

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

در یک دمای معین نشان می دهد.

شماره آزمایش	غلظت آغازی N_2O_5 $(mol.L^{-1})$	سرعت آغازی $(mol.L^{-1}.s^{-1})$
۱	۰/۱۰	$۳/۳۰ \times ۱۰^{-۶}$
۲	۰/۲۰	$۶/۶۰ \times ۱۰^{-۶}$
۳	۰/۵۰	$۱/۶۵ \times ۱۰^{-۵}$

به طور کلی می توان نوشت: سرعت واکنش $\alpha[N_2O_5]^n$

برای تبدیل این نسبت به یک تساوی، آن را در ثابت تناسب ضرب می کنیم. این ثابت، ثابت سرعت نام دارد که کمیتی تجربی و وابسته به دما است. بنابراین، شکل کلی $R = k[N_2O_5]^n$

❖ حال برای یافتن رابطهٔ دقیق سرعت واکنش با $[N_2O_5]$ ، باید مقدار n را بیابیم. برای این منظور، داده های آزمایش (1) و (2) مقایسه می کنیم. این مقایسه نشان می دهد که با دو برابر شدن $[N_2O_5]$ سرعت واکنش نیز دو برابر شده است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش با $[N_2O_5]$ رابطهٔ مستقیم دارد و n=1 است. از این رو گفته می شود این واکنش، مرتبهٔ اول است.

شمارهٔ آزمایش	$[N_2O_5]$	R $mol.L^{-1}.s^{-1}$
۱	۰/۱۰	$۳/۳۰ \times ۱۰^{-۶}$
۲	۰/۲۰	$۶/۶۰ \times ۱۰^{-۶}$
۳	۰/۵۰	$۱۶/۵ \times ۱۰^{-۶}$

$\Rightarrow R=k[N_2O_5]^1$

واکنش کلی ..... $aA + bB \rightarrow$ را در نظر بگیرید. برای این واکنش می توان نوشت: $R = k[A]^m[B]^n$

تذکر 1 : در این رابطه m و n به ترتیب مرتبهٔ واکنش را نسبت به واکنش دهنده های A و B نشان می دهند که از داده های تجربی به دست می آیند.

تذکر 2 : در معادله ی سرعت واکنش ، توان غلظت مواد (m و n) می توانند عددهایی درست یا اعشاری باشند .

تذکر 3 : مرتبه ی واکنش می تواند عددی اعشاری نیز باشد و حتی گاهی نسبت به برخی از واکنش دهنده ها می تواند عدد منفی باشد . برای نمونه می توان به واکنش های زیر اشاره کرد :

$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$, $R = K[CH_3CHO]^{1.5}$

$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$, $R = K[O_3]^2[O_2]^{-1}$

تذکر 4 : در واکنش های بنیادی ، توان غلظت هر ماده در معادله ی قانون سرعت ، برابر با ضریب استوکیومتری آن ماده است .

واکنش بنیادی : واکنش است که در آن فراورده ها از برخورد مستقیم ذره های واکنش دهنده تولید می شوند

بیشتر بدانید : ثابت سرعت واکنش یکی از مشخصه های مهم سینتیکی یک واکنش است که به کمک معادله ی زیر به دست می آید :

$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ بر طبق این رابطه ثابت تعادل با دما رابطه مستقیم و با انرژی فعالسازی رابطه معکوس دارد.

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$$

اگر مقدار K بزرگ باشد ، واکنش سریع است وا گر مقدار K کوچک باشد ، واکنش کند است.

طبق معادله بالا هر چه نسبت Ea/RT کوچکتر باشد ، ثابت سرعت واکنش k بزرگتر می شود . یعنی هر چه Ea کم تر و دما T بیشتر باشد ، ثابت سرعت واکنش بزرگتر شده و سرعت واکنش نیز بیشتر می شود .

تغییرات دما ، سرعت واکنش هایی که Ea بزرگتری دارند را بیشتر تغییر می دهند ، زیرا طبق معادله آرنیوس هر چه Ea کم تر باشد تغییرات دما اثر بیش تری روی آن می گذارد.

❖ شیمی دان ها سرعت واکنش میان هموگلوبین (Hb) و کربن مونوکسید را در دمای 20° C بررسی کرده اند. جدول زیر، نتایج این پژوهش ها را نشان می دهد.

شمارهٔ آزمایش	غلظت آغازی واکنش‌دهنده‌ها		سرعت آغازی واکنش $(mol.L^{-1}.s^{-1})$
	[CO]	[Hb]	
۱	۱/۰ × ۱۰$^{-۶}$	۲/۲ × ۱۰$^{-۶}$	۶/۱۰ × ۱۰$^{-۷}$
۲	۱/۰ × ۱۰$^{-۶}$	۴/۴ × ۱۰$^{-۶}$	۱/۲۲ × ۱۰$^{-۶}$
۳	۳/۰ × ۱۰$^{-۶}$	۴/۴ × ۱۰$^{-۶}$	۳/۶۶ × ۱۰$^{-۶}$

الف) سرعت واکنش با [Hb] چه رابطه ای دارد؟ چرا؟

ب) در رابطهٔ زیر، مقدار m و n را به دست آورید. $R = k[Hb]^n [CO]^m$

❖ مولکول CO واکنش پذیری بالایی دارد. به طوری که تمایل آن برای واکنش با هموگلوبین به مراتب بیشتر از مولکول O_2 است. این ویژگی سبب می شود که مولکول های CO موجود در هوای دم، جایگزین مولکول O_2 در هموگلوبین شده و مانع از رسیدن اکسیژن به بافت ها خواهد شد.

❖ در قانون سرعت، سرعت آغازی (R) , هم ارز با سرعت لحظه ای واکنش است.

نظریه های سینتیک شیمیایی

تا به حال سرعت واکنش های شیمیایی را به صورت تجربی بررسی کردیم و بیشتر به جنبه های ماکروسکوپی آنها پرداختیم، ولی برای یافتن پاسخ بسیاری از پرسش های مطرح شده در ذهن شما باید واکنش ها را در سطح مولکولی بررسی کرد.

برای این منظور دو نظریهٔ مهم و اساسی مطرح شده است که واکنش های شیمیایی را در سطح مولکولی بررسی می کند.

آ) نظریهٔ برخورد ب) نظریهٔ حالت گذار

گرچه اساس هر دو نظریه، برخورد بین ذره های واکنش دهنده است، ولی میان آنها تفاوت هایی اساسی وجود دارد.

واکنش های بنیادی

❖ واکنش بنیادی، واکنشی است که در آن فراورده ها از برخورد مستقیم ذره های واکنش دهنده تولید می شوند .

❖ در این واکنش ها، ضریب استوکیومتری هر واکنش دهنده مرتبهٔ آن را در قانون سرعت نشان می دهد.

نظریهٔ برخورد

❖ این نظریه تنها برای توصیف واکنش های بنیادی در فاز گاز به کار می رود.

❖ مطابق با این نظریه یک واکنش بنیادی هنگامی رخ می دهد که بین ذره های واکنش دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد.

❖ برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده می انجامد که طیّ آن، ذره های برخوردکننده، جهت گیری مناسب و انرژی کافی داشته باشند.

❖ افزایش تعداد برخورد میان ذره ها نیز احتمال وقوع برخوردهای مؤثر را افزایش می دهد.

❖ در نظریهٔ برخورد ذره های و ا کنش دهند ه به صو رت گوی های سخت در نظر گرفته می شوند.

❖ بر طبق این نظریه، سرعت واکنش به تعداد برخوردها بین ذره های واکنش دهنده (در واحد حجم و در واحد زمان)بستگی دارد.

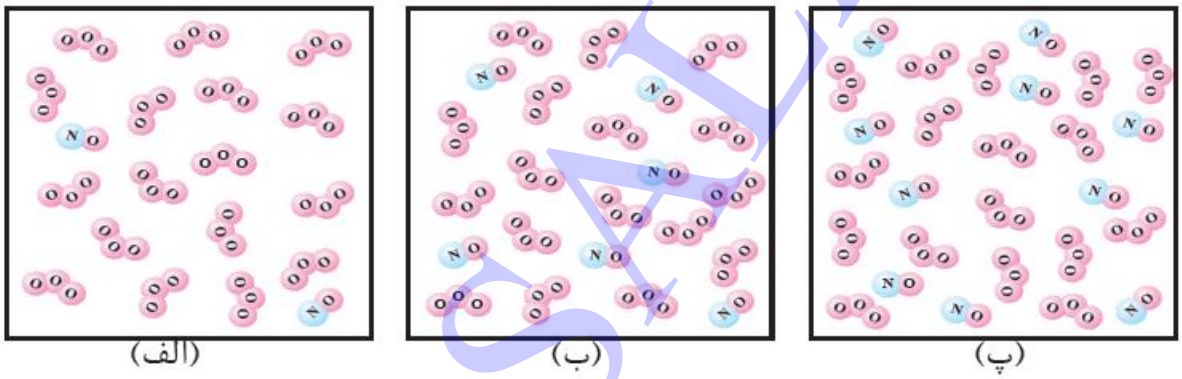
تعداد برخوردها

❖ واکنش نیتروژن مونوکسید با اوزون را در نظر بگیرید.

$$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

❖ در شکل زیر، نمایی از آغاز واکنش میان این دو گاز در دمای ثابت نشان داده شده است. این شکل ظرفی با حجم ثابت را نشان می دهد که از (الف) به (پ) تعداد مولکول های O_3 ثابت، ولی تعداد مولکول های NO افزایش یافته است.

با کمی دقت در شکل زیر مشخص می شود که تعداد مولکول های O_3 ثابت و شمار مولکول های NO رو به افزایش است . یعنی با اقزایش غلظت NO احتمال برخورد مولکول های واکنش دهنده بیشتر و در نتیجه سرعت واکنش افزایش می یابد .



شکل ۸ـ اثر غلظت بر سرعت واکنش‌های شیمیایی. بررسی افزایش تعداد برخوردها در واکنش $NO(g)$ با $O_2(g)$

❖ در نظریهٔ برخورد ذره های و اکنش دهنده به صورت گوی های سخت در نظر گرفته می شوند .بر طبق این نظریه، سرعت واکنش به تعداد برخوردها بین ذره های واکنش دهنده(در واحد حجم و در واحد زمان)بستگی دارد.

جهت گیری مناسب ذره های برخوردکننده

❖ برای اینکه برخورد بین ذره های واکنش دهنده به واکنش و تولید فراورده بینجامد، باید این ذره ها در جهت مناسبی به یکدیگر نزدیک شده، برخورد کنند.

جهت گیری مناسب برخورد باید اتم هایی با یکدیگر برخورد کنند که قرار است تشکیل پیوند دهند .

تمرین : واکنش زیر را در نظر بگیرید:

$$NO_2Cl(g) + Cl(g) \rightarrow NO_2(g) + Cl_2(g)$$

برای انجام این واکنش دو برخورد در شکل روبه رو پیشنهاد شده است. کدام جهت برای برخورد، به تولید فراورده می انجامد؟ چرا؟

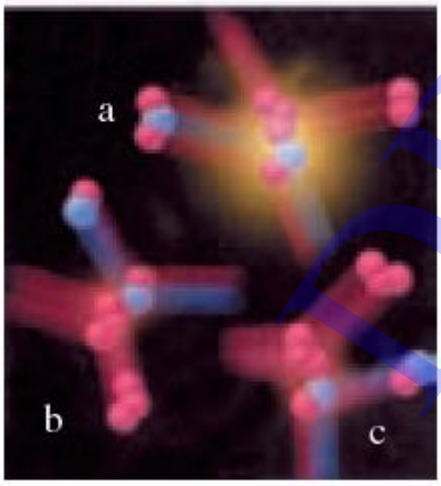
تمرین : واکنش $HI(g)$ با $Cl(g)$ را در نظر بگیرید: $Cl(g) + HI(g) \rightarrow HCl(g) + I(g)$

بر طبق نظریهٔ برخورد برای انجام این واکنش باید بین $HI(g)$ با $Cl(g)$ برخوردی صورت گیرد. با رسم یک شکل این برخورد مناسب را نشان دهید.

انرژی کافی ذره ها هنگام برخورد

❖ از میان همهٔ برخوردها فقط تعداد بسیار کمی منجر به انجام واکنش می شود. این تعداد افزون بر داشتن جهت گیری مناسب باید انرژی کافی نیز داشته باشند.

❖ برای درک اثر این عامل بر سرعت واکنش های شیمیایی، واکنش $O_3(g)$ با NO (g)را دوباره در نظر بگیرید. در شکل روبه رو، برخورد بین مولکول های واکنش دهنده از سه جهت مختلف نشان داده شده است.

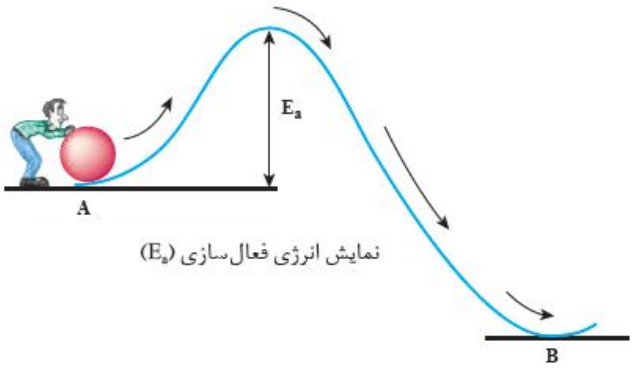


❖ انرژی برخورد و سرعت واکنش. اگرچه تعداد زیادی برخورد به وقوع می پیوندد، اما تنها شمار اندکی که انرژی کافی و جهت گیری مناسب دارند به تولید فراورده می انجامند.

❖ همان طوری که در شکل دیده می شود، فقط a برخوردهای منجر به واکنش می شود . ولی برخوردهای b و c فراورده ای تولید نمی کنند.

انرژی ذره ها هنگام برخورد ، ذره های واکنش دهنده باید حداقل انرژی لازم برای انجام واکنش را داشته باشند .

❖ برای درک بهتر وجود انرژی کافی برای ذره های واکنش دهنده هنگام برخورد، به مثالی توجه کنید. گلوله ای در نقطهٔ A قرار دارد و شخصی می خواهد آن را به نقطهٔ B منتقل کند، ولی بین این دو نقطه یک قله وجود دارد، برای منتقل کردن گلوله از نقطهٔ A به نقطهٔ Bگلوله باید از این قله بگذرد. برای این منظور، دست کم باید انرژی لازم ، برای رساندن گلوله به بالای قله فراهم باشد؛ زیرا از آن به بعد گلوله بر اثر نیروی گرانش روی سطح شیب دار به پایین سرازیر می شود.



نمایش انرژی فعال‌سازی (E_a)

❖ همچون این مثال، در واکنش های شیمیایی نیز برای تبدیل واکنش دهنده ها به فراورده ها(حرکت از نقطهٔ A به نقطهٔ B) مقداری انرژی لازم است. این مقدار انرژی، حداقل مقدار انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی است و از آن با عنوان انرژی فعال سازی یاد می شود.

❖ هر نظریه چارچوبی با فرض های روشن دارد. هریک از این فرض ها (اصول موضوعه) می تواند یک قانون علمی نیز باشد. نظریه تا جایی که مشاهده های تجربی را تفسیر می کند، معتبر است. در غیراین صورت، نارسایی دارد.

نظریهٔ برخورد، نارسایی هایی دارد که برخی از آنها عبارت اند از:

⚠ نظریهٔ برخورد برای واکنش های بنیادی در فاز گازی به کار می رود. از این نظریه نمی توان برای توجیه واکنش هایی استفاده کرد که در حالت محلول انجام می شوند؛ زیرا در حالت محلول فاصلهٔ بین ذره های واکنش دهنده کم است و نمی توان مانند فاز گازی ذره ها را جدا از یکدیگر و مستقل در نظر گرفت.

⚠ در نظریهٔ برخورد، ذره های واکنش دهنده به صورت گوی هایی سخت در نظر گرفته می شوند که برخوردی کشسان دارند (برخوردی که مجموع انرژی جنبشی انتقالی ذره ها پیش و پس از برخورد ثابت می ماند). در صورتی که می دانیم ذره های واکنش دهنده ضمن مبادلهٔ انرژی، بر یکدیگر نیز اثر می گذارند.

⚠ در نظریهٔ برخورد، فقط حرکت های انتقالی ذره های واکنش دهنده در نظر گرفته می شود. در صورتی که حرکت های چرخشی و ارتعاشی ذره های واکنش دهنده نیز در نحوهٔ انجام واکنش نقش دارند.

⚠ با این نظریه نمیتوان انرژی فعالسازی E_a را اندازه گیری کرد.

❖ این نارسایی ها نشان می دهند که به نظریه ای نو و کامل تر نیاز است، نظریه ای که فرض های درست و کاربردی نظریهٔ پیشین را در برداشته و تا آنجا که می تواند نارسایی های آن را برطرف می کند.

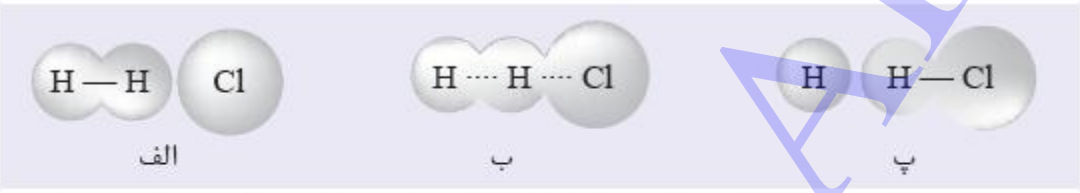
نظریهٔ حالت گذار

❖ در نظریهٔ حالت گذار، برخی از نارسایی های نظریهٔ برخورد بر طرف شده است. از جمله آنکه این نظریه افزون بر واکنش در فاز گازی برای فاز محلول نیز قابل استفاده است.

❖ واکنش $H_2(g)$ با $Cl(g)$ را در نظر بگیرید :

$$H_2(g) + Cl(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$$

❖ هنگامی که ذرّه های واکنش دهنده، یعنی $H_2(g)$ با $Cl(g)$ با هم برخورد کنند، مدت زمانی در کنار یکدیگر قرار می گیرند. در این هنگام (یعنی هنگام برخورد) پیوندهای موجود در ذرّه های واکنش دهنده دچار دگرگونی می شوند. به واقع پیوندهای اولیهٔ آنها تا حدودی سُست شده و تشکیل پیوندهای تازه ای خودنمایی می کند (شکل زیر)



شکل ۱۱ـ تشکیل پیچیدهٔ فعال در واکنش $H_2(g)$ با $Cl(g)$. خط چین‌ها پیوندهای شیمیایی در حال گسستن یا در حال تشکیل را نشان می‌دهند.

❖ همان طوری که ملاحظه می کنید برای تشکیل مولکول های HCl پیوند H-H به تدریج شکسته و پیوند H-Cl به تدریج تشکیل می شود. حالت های (الف) تا (پ) مراحل تشکیل HCl را نشان می دهند.

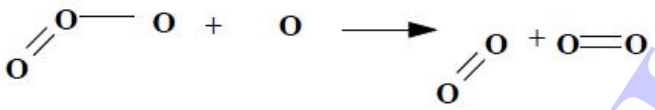
❖ به حالت (ب)که در آن هم زمان پیوند اولیه در حال شکستن و پیوند جدید در حال تشکیل است، حالت گذار یا پیچیدهٔ فعّال می گویند. به همین دلیل این نظریه، به نظریهٔ حالت گذار یا نظریهٔ پیچیدهٔ فعّال شهرت یافته است.

چند نکته در مورد مقایسه ی نظریه برخورد و نظریه حالت گذار

1. اساس هر دو نظریه ، برخورد بین ذره های واکنش دهنده است ولی میان آن ها تفاوت هایی اساسی وجود دارد.
2. در نظریه برخورد ذره های واکنش دهنده در یک لحظه با هم برخورد می کنند اما در نظریه ی حالت گذار (پیچیده فعال) ذره های واکنش دهنده پس از برخورد ، مدت زمانی در کنار یکدیگر قرار میگیرند ، تا وقت کافی برای تشکیل پیچیده ی فعال (حالت گذار) داشته باشند .
3. نظریه ی برخورد تنها برای توصیف واکنش های بنیادی در فاز گازی به کار می روند اما نظریه ی حالت گذار علاوه بر فاز گازی در فاز محلول نیز قابل استفاده می باشد.

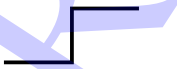
تذکر : در ساختار حالت گذار ، پیوند در حال شکستن یا تشکیل را به صورت دوگانه یا سه گانه با نقطه چین نشان نمیدهند:

$$۲\ Cl-O \longrightarrow Cl-Cl + O=O$$

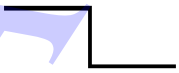


تذکر : واکنشهایی که در آنها پیوندها فقط شکسته یا تشکیل میشوند حالت گذار ((پیچیدهی فعال)) ندارند .

$$Cl-Cl \longrightarrow Cl + Cl$$



$$Cl + Cl \longrightarrow Cl-Cl$$

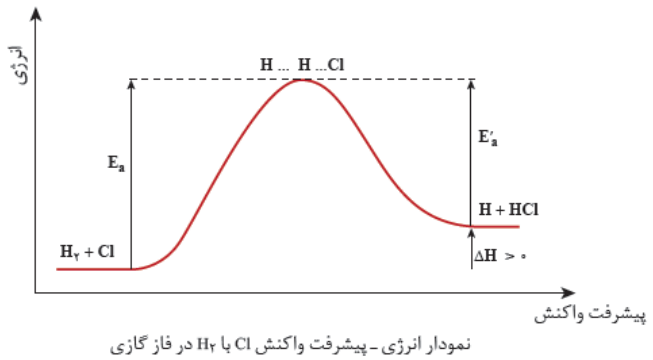


در ساختار پیچیده فعال فقط پیوند هایی سست هستند که قرار هست شکسته و یا تشکیل شوند اما ممکن است یک سری پیوند های سالم ودست نخورده نیز در پیچیده ی فعال وجود داشته باشد.

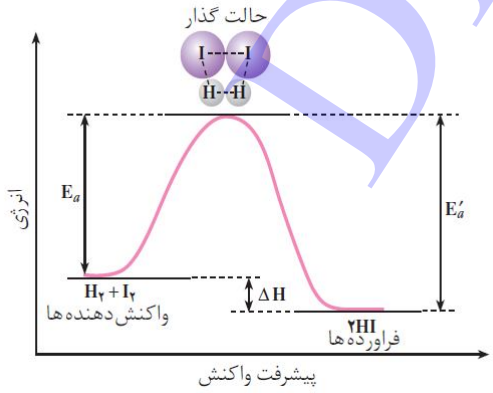
❖ پیچیدهٔ فعّال، گونهٔ بسیار ناپایداری است، به طوری که نمی توان آن را حین واکنش ها جدا سازی و شناسایی کرد.

❖ احمد زویل شیمی دان مسلمان مصری در سال 1999 میلادی (1378 شمسی)موفق به دریافت جایزه نوبلِ شیمی گردید. او و همکارانش روی حالت گذار در واکنش های شیمیایی تحقیق می کنند. نتایج پژوهش آنها نشان می دهد که حالت گذار، طول عمر بسیار کوتاهی در حدود فمتوثانیه(10^{-15} ثانیه) دارد.

❖ شیوهٔ نمایش سطح انرژی واکنش دهنده ها، حالت گذار و فراوردهٔ این واکنش در شکل زیر نشان داده شده است.



نمودار انرژی ـ پیشرفت واکنش Cl با $H_۲$ در فاز گازی



خصوصیات مهم پیچیده فعال :

1. **بسیار ناپایدار است .**
2. **آنتالپی وانرژی درونی آن بسیار زیاد است**
3. **در ساختار آن پیوند هایی که قرار است تشکیل یا شکسته شوند سست هستند .**
4. **نمی توان حین واکنش ، آن را جداسازی و شناسایی کرد**

❖ فراورده های این واکنش نیز ممکن است بتوانند با هم واکنش داده، واکنش دهنده ها را دوباره تولید کنند. چنین واکنش هایی برگشت پذیر نامیده می شوند. E'_a انرژی فعال سازی واکنش برگشت را نشان می دهد. ،

در مورد انرژی فعالسازی ، عبارت های زیر را به خاطر بسپارید :

1- از انرژی فعاسازی به عنوان انرژی لازم برای انجام واکنش یاد می شود .

2- حداقل مقدار انرژی لازم برای شروع واکنش شیمیایی است .

3- انرژی لازم برای تشکیل یک مول پیچیده فعال از مواد واکنش دهنده است.

4- انرژی فعالسازی رفت ، تفاوت میان محتوای انرژی یک مول پیچیده فعال و مواد واکنش دهنده است و انرژی فعالسازی برگشت ، تفاوت میان محتوای انرزی یک مول پیچیده فعال و مواد فراورده را نشان می دهد .

5- انرژی فعالسازی یک واکنش ، عامل مهمی در تعیین میزان سرعت آن واکنش است ، به طوری که هر اندازه انرژی فعالسازی واکنش بیشتر باشد ، سرعت آن واکنش کمتر باشد ، زیرا تشکیل پیچیده فعال دشوارتر می شود .

6- هر چه انرژی فعالسازی رفت کمتر باشد واکنش سریعتر است .

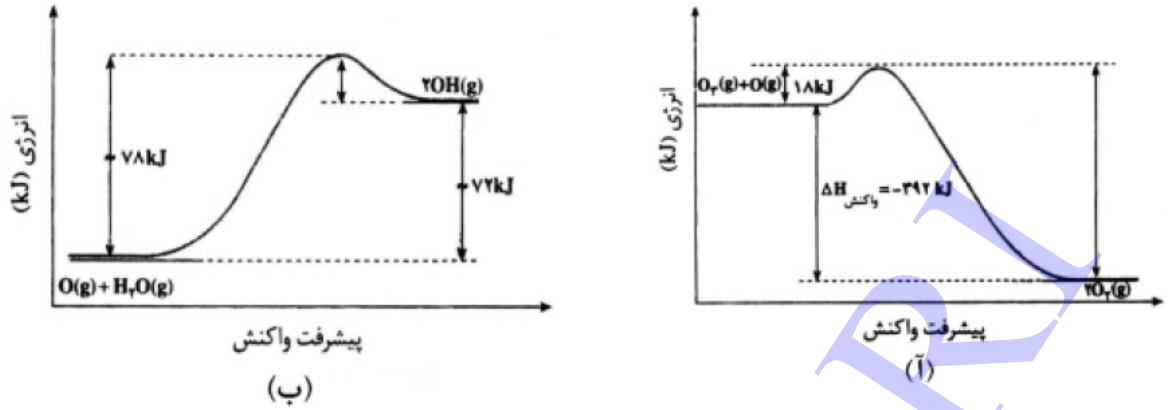
7- بین Ea و سرعت واکنش رابطه ی نمایی وجود دارد یعنی اگر Ea نصف شود ممکن است سرعت واکنش چندین برابر ((مثلا میلیاردها برابر)) شود .

8- سطح انرژی بالاتر ، پایداری کمتر و ناپایداری بیشتر است .

9- برای مقایسه آنتالپی دو واکنش با یکدیگر ، علامت مهم ΔH نیست یعنی قدر مطلق $|\Delta H|$ را با یکدیگر مقایسه میکنیم .

DR SALARI

سوال : با توجه به دو نمودار زیر ، کدام واکنش ΔH بزرگتری دارد؟ چرا؟



گرمای واکنش یا تغییرات آنتالپی (ΔH)

❖ برای محاسبه آنتالپی واکنش با استفاده از انرژی فعالسازی رفت E_a وانرژی فعالسازی برگشت E'_a داریم :

ΔH (رفت) $= E_a - E'_a$ $\qquad$ ΔH (رفت) $= -$ ΔH (برگشت)

ΔH (برگشت) $= E'_a - E_a$

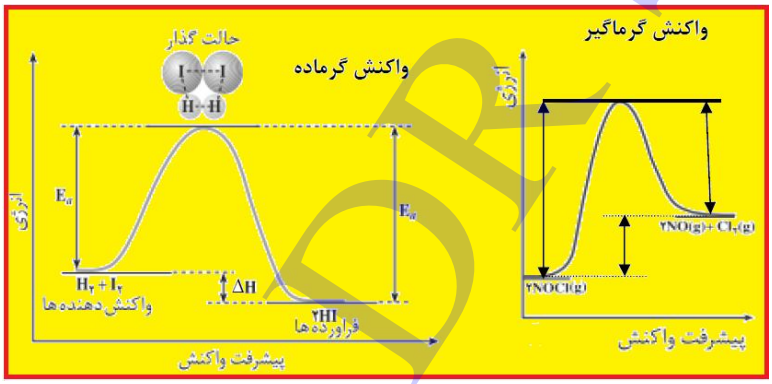
جمع بندی

در نمودار یک واکنش ((گرماده یا گرماگیر)) اختلاف سطوح انرژی بین :

1- واکنش دهنده ها و پیچیده ی فعال ، انرژی فعالسازی رفت E_a می گویند .

2- فراورده ها و پیچیده ی فعال ، انرژی فعالسازی برگشت E'_a می گویند .

3- واکنش دهنده ها و فراورده ها ، آنتالپی ΔH می گویند .



DR SALARI

❖ در ساختار حالت گذار((پیچیدهی فعال)) برخی از پیوندها سست میشوند ولی در انرژی پیوند ، پیوندها شکسته میشوند به همین دلیل انرژی فعالسازی رفت کمتر از مجموع انرژی های پیوند شکسته شده در واکنش دهندها می باشد و انرژی فعالسازی برگشت هم کمتر از مجموع انرژی های پیوند شکسته شده ی فراورده ها میباشد . یا انرژی فعال سازی یک واکنش از مجموع انرژی پیوندهای مواد واکنش دهنده کمتر است، زیرا با دادن انرژی پیوندهای اولیه به مواد واکنش دهنده، همه پیوندها به طور کامل شکسته شده. اما برای انجام واکنش لازم است پیوندهای اولیه کمی سست شوند و پیچیده فعال تشکیل شود . این امر به انرژی کمتری نیاز دارد .

$E_a <$ مجموع انرژی‌های پیوند شکسته شده در واکنش‌دهندها

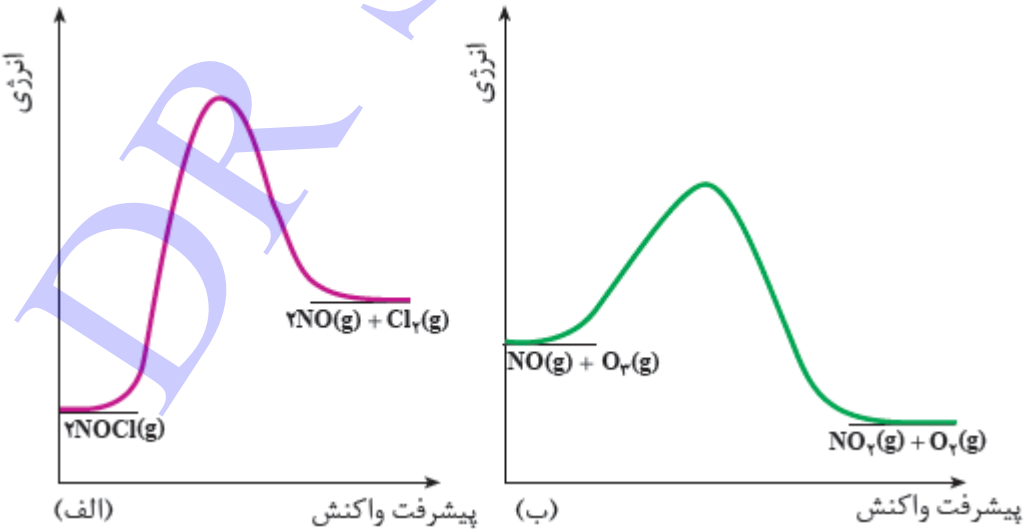
$E'_a <$ مجموع انرژی‌های پیوند شکسته شده در فراورده‌ها

تمرین : مخلوط هیدروژن اکسیژن به شدت انفجاری و خطرناک است. اما می توان این مخلوط را در دمای اتاق برای مدتی طولانی (شاید هزارها سال!) نگه داشت، بدون اینکه واکنشی میان این دو گاز رخ دهد. این تناقض ظاهری را توجیه کنید؟

تمرین : هر یک از شکل های صفحهٔ بعد به یک واکنش خاص تعلق دارد.

الف) انرژی فعال سازی و ΔH هر واکنش را روی شکل مشخص کنید.

ب) سرعت کدام واکنش در شرایط یکسان کمتر است؟ چرا؟



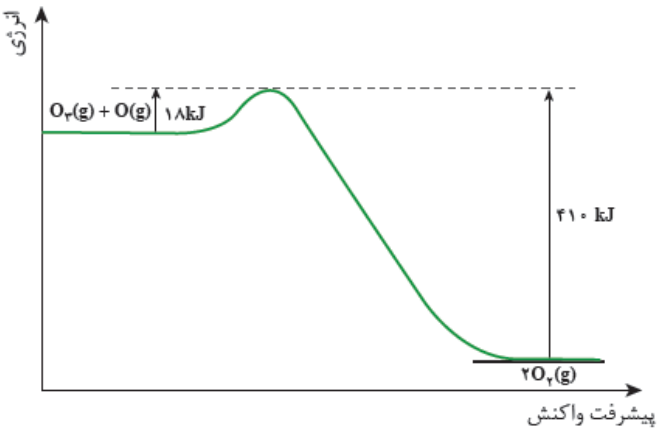
تمرین : واکنش زیر را در نظر بگیرید:

$$O_3(g) + O(g) \rightarrow 2O_2(g)$$

با توجه به نمودار انرژی این واکنش به پرسش ها پاسخ دهید.

الف) آنتالپی واکنش را محاسبه کنید.

ب) در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت را با برگشت مقایسه کنید.



واکنش های گرماده

1. سرعت رفت > سرعت برگشت
2. انرژی پیوند فراورده ها > انرژی پیوند واکنش دهنده ها
3. آنتالپی فراورده ها H_2 > آنتالپی واکنش دهنده ها H_1
4. مجموع ΔHتشکیل فراورده ها > مجموع ΔHتشکیل واکنش دهنده ها
5. $E_a < E_{a'}$

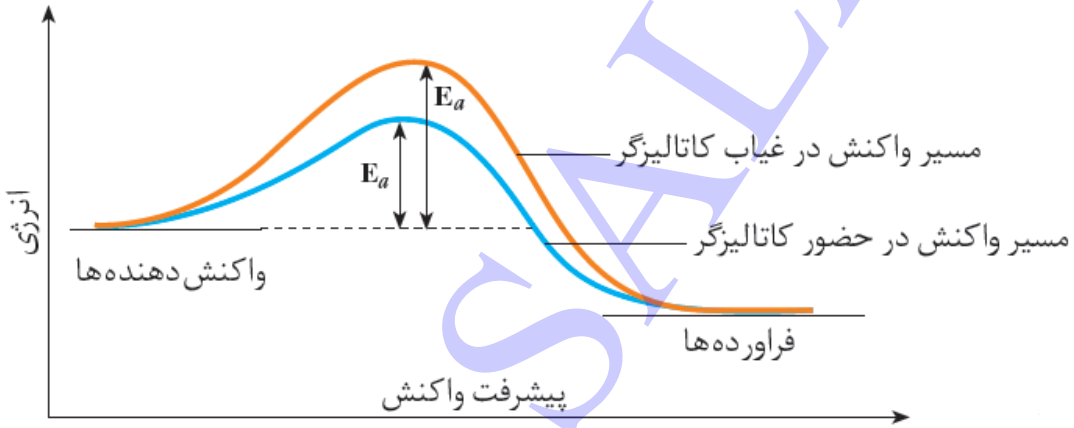
واکنش های گرماگیر

6. سرعت رفت < سرعت برگشت
7. انرژی پیوند فراورده ها < انرژی پیوند واکنش دهنده ها
8. آنتالپی فراورده ها H_2 < آنتالپی واکنش دهنده ها H_1
9. مجموع ΔHتشکیل فراورده ها < مجموع ΔHتشکیل واکنش دهنده ها
10. $E_a < E_a$

DR SALARI

کاتالیزگر

1. کاتالیزگر ماده ای است که سرعت واکنش های شیمیایی را افزایش می دهد ولی در واکنش مصرف نمی شود .
2. ساختار پیچیده فعال را طوری تغییر می دهد که محتوای انرژی آن کمتر باشد تا تبدیل واکنش دهنده ها به پیچیده فعال را راحت تر باشد .
3. کاتالیزگر انرژی فعالسازی رفت و برگشت را به یک اندازه (نه به یک نسبت) کاهش می دهد.
4. کاتالیزگر زمان انجام واکنش را کوتاه می کند .
5. کاتالیزگر ثابت سرعت واکنش K و نیز سرعت واکنش R را زیاد می کند .
6. کاتالیزگر غلظت پیچیده فعال را ضمن انجام واکنش زیاد می کند .علت این است که کاتالیزگر انرژی فعالسازی را کم می کند . بنابراین واکنش دهنده ها راحت تر را به پیچیده ی فعال تبدیل می شوند و ضمن انجام واکنش ، پیچیده فعال به میزان بیشتری تولید می شود پس غلظت آن افزایش می یابد .



اثر کاتالیزگر بر مسیر انجام شدن یک واکنش

نکات مهم در مورد کاتالیزگر

1. کاتالیزگر ها هیچ اثری بر آنتالپی واکنش دهنده ها H_1 و آنتالپی فراورده ها H_2 و نیز گرمای واکنش ΔH ندارند . در ضمن کاتالیزگر ها نوع فراورده ها و نیزپایداری آن ها را تغییر نمی دهند .

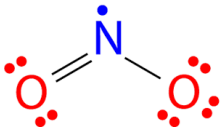
DR SALARI

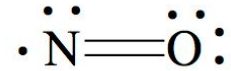
2. اگر واکنش به دلایل ترمودینامیکی (مانند دما ، آنتالپی و آنتروپی) خودبخودی نباشد با حضور کاتالیزگر نیز خودبخودی نخواهد بود . زیرا تاثیرکاتالیزگر یک تاثیر سینتیکی است و بر خصوصیات ترمودینامیکی واکنش مانند ΔH , ΔS بی اثر است. پس کاتالیزگر نمی تواند باعث تبدیل یک واکنش غیر خودبخودی به یک واکنش خودبخودی شود .
3. استفاده از کاتالیزگر در صنایع گوناگون ، سبب کاهش آلودگی محیط زیست می شود.
4. کاتالیزگر ممکن است مسیر انجام واکنش را کوتاه یا بلند کند.
5. کاتالیزگر ممکن است تعداد مراحل انجام یک واکنش را تغییر دهد . یعنی مثلا ممکن است یک واکنش یک مرحله ای را تبدیل به یک واکنش دو یا چند مرحله ای نماید.

همه چیز در مورد NO و NO_2

1- ساختار لوویس آنها به صورت زیر است . در هر دو مولکول N دارای هفت الکترون در لایه ظرفیت خود است و به آرایش اوکتت (هشتایی) نرسیده است .

2- گازهای NO و NO_2 به دلیل داشتن الکترون تک (جفت نشده) در ساختارخود بسیار واکنش پذیرند و هنگامی که وارد بدن جانداران می شوند به بافت های مختلف بدن آسیب می رسانند .



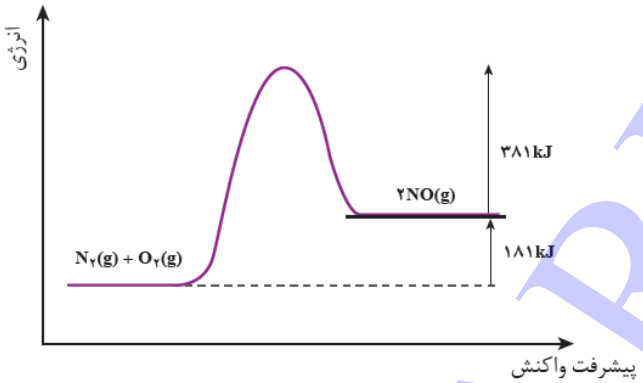


3- گاز نیتروژن مونوکسید NO که یکی از آلاینده های خروجی از اگزوز خودروها است طی یک واکنش ناخواسته در موتور خودرو تولید می شود .

$$N_2(g)+O_2(g)\xrightarrow{1000\ ^{\circ}c}2NO(g)$$

4- علت اینکه N_2 و O_2 برای تبدیل شدن به NO نیاز به گرما و حرارت زیادی دارند این است که N_2 دارای مدل لوویس $N\equiv N$ و اکسیژن O_2 دارای مدل لوویس $O=O$ می باشد که هر دو مولکول به آرایش گاز نجیب رسیده اند و تمایلی برای تبدیل شدن به NO که اکترون های منفرد دارد ندارند .

5- انرژی فعالسازی واکنش تولید NO بسیار زیاد و برابر $E_a = 562\ KJ$, $E_{a'} = 381\ KJ$ و این واکنش $\Delta H = +181\ kj$ می باشد که عاملی نامساعد در جهت خودبخودی بودن واکنش است.



6- با این که شمار مول های گازی در دو طرف معادله واکنش $N_2(g)+O_2(g) \xrightarrow{1000\ ^\circ c} 2NO(g)$ برابر است اما محاسبات نشان می دهند که $(\Delta S = +25\ J.K^{-1})$ می باشد یعنی مساعد است .

7- با توجه به اینکه واکنش $N_2(g)+O_2(g) \xrightarrow{1000\ ^\circ c} 2NO(g)$ در دمای اتاق 25 درجه سانتیگراد خودبخودی نیست و علامت ΔG آن مثبت است می توان دریافت که در همین دما واکنش برگشت آن دارای ΔG منفی است و در نتیجه فرایند خودبخودی است . اما در عمل مشاهده می کنیم که حتی واکنش در جهت برگشت نیز تقریبا انجام نمی شود .زیرا واکنش از لحاظ سنتیکی انرژی فعالسازی لازم برای انجام آن فراهم نمی شود.

8- گاز NO_2 یک گاز قهوه ای رنگ است . براثر اکسایش NO در هوا کره به وجود می آید .

$$2NO(g)+O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

9- در مبدل های کاتالیستی خودرو ها برای حذف یا کاهش NO آن را به گاز های بی خطر N_2 و O_2 تبدیل می کنند.

$$2NO(g) \longrightarrow N_2(g)+O_2(g)$$

جمع بندی :

1 - در واکنش $N_2(g)+O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$ مقدار $\Delta s = +25\ J.K^{-1}$ مساعد و مقدار $\Delta H = +181\ KJ$ شدیداً نامساعد و $E_{a'} = +381\ KJ$, $Ea = +562\ KJ$ در هر دو جهت مقادیر بسیار زیادی دارد.

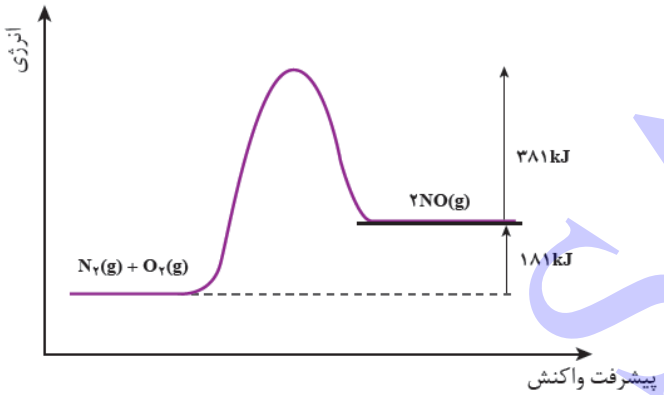
DR SALARI

2- در دمای **25** درجه سانتیگراد (در دمای اتاق) : در جهت رفت ، غیرخودبخودی است زیرا در دمای پایین ، ΔH مهم تر از ΔS است و در مجموع ΔG را مثبت می کند . ودر جهت برگشت نیز تقریبا انجام نمی شود زیرا انرژی فعالسازی آن فراهم نمی شود .

3- در دمای موتور خودرو 1000 درجه سانتیگراد : در جهت رفت خودبه خودی است زیرا در دمای بالا ، ΔS مهم تر از ΔH است و در مجموع ΔG را منفی می کند .

تمرین :

به نمودار انرژی پیشرفت واکنش برای تولید گاز نیتروژن مونوکسید در دمای اتاق توجه کنید و به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.



الف) در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت بیشتر است یا برگشت؟ چرا؟ سرعت واکنش رفت ، زیرا انرژی فعالسازی رفت مقدار بیشتری دارد.

ب) در دمای اتاق، تشکیل گاز NO خود به خودی است یا غیرخود به خودی ؟(ΔS این واکنش $25\ (j.mol^{-1})$ است .) غیر خود بخودی است.

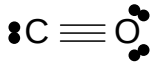
پ) با این وجود چرا درگازهای خروجی از اگزوز خودروها، گاز NO مشاهده می شود؟ زیرا در اگزوز خودرو ها دمای بالا منجر به خودبخودی شدن واکنش می گردد.

ت) چرا هیچ یک از واکنش های رفت و برگشت در دمای $25\ ^{\circ}C$ و فشار $1\ atm$ تقریباً انجام نمی شوند؟ زیرا در هر دو واکنش رفت و برگشت در دمای اتاق فرایند غیرخودبخودی می باشد .

DR SALARI

همه چیز درباره ی CO

1. ساختار لوویس مولکول CO به صورت روبرواست .



2. گاز CO عمدتا از سوختن ناقص هیدروکربن ها به وجود می آید . مانند سوختن ناقص بوتان

$$2C_4H_{10}(g)+9O_2(g)\rightarrow 8CO(g)+10H_2O(g)$$

3. گاز CO در دمای 750 °C با گاز اکسیژن واکنش می دهد و به گاز CO_2 تبدیل می شود .

$$2CO(g)+O_2(g)\xrightarrow{750\ ^\circ c}2CO_2(g)$$

4. مولکول CO واکنش پذیری بالایی دارد ، به همین دلیل تمایل آن برای واکنش با هموگلوبین به مراتب بیشتر از مولکول O_2 است . این ویژگی سبب می شود که مولکول CO موجود در هوای دم ، جایگزین مولکول های O_2 موجود در هموگلوبین شده و بدین ترتیب مانع رسیدن اکسیژن به بافت ها می شوند . در واقع به همین دلیل این است که گاز CO به عنوان یک گاز سمی و کشنده معروف است.

نکته : در واکنش CO با هموگلوبین ، معادله ی قانون سرعت به صورت $R=K[Hb][CO]$ می باشد .

5. در میان آلاینده های موجود در گازهای خروجی از اگزوزهای خروجی از اگزوز ها ، بیشترین مقدار را برحسب گرم به ازای طی یک کیلومتر دارد.

6. درصد قابل توجهی از گاز CO قبل از خروج اگزوز خودرو ها توسط مبدل کاتالیستی تبدیل به گاز CO_2 می شود که یک گاز غیرسمی است .

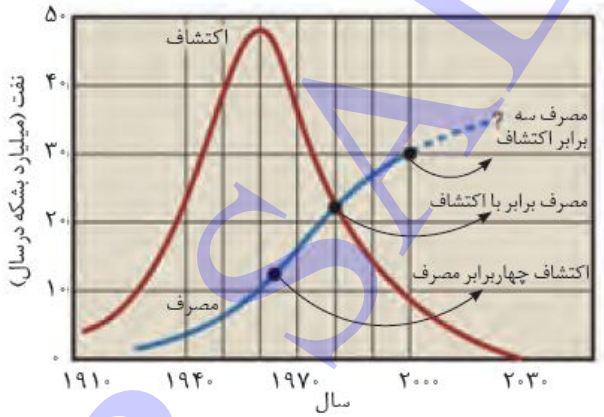
$$2CO(g)+O_2(g)\rightarrow 2CO_2(g)$$

DR SALARI

شیمی و زندگی

آلودگی هوا

- دستیابی به دانش فنیِ تولیدِ فولاد و همچنین اختراع ماشین بخار در پایان سدهٔ هجدهم میلادی منجر به تحول صنعتی بسیار بزرگی در جهان شد.
- بر پایهٔ این تحول، ماشین آلات سنگینی طراحی و ساخته شد و نیز فراورده های کشاورزی، دارویی، غذایی، نساجی و ... به صورت انبوه و در مقیاس صنعتی تولید شدند. با گذشت دورهٔ کوتاهی، وضع جهان سر و سامان تازه ای یافت، سطح بهداشت همگانی بالا رفت و درنتیجه جمعیت جهان به طور چشمگیری افزایش پیدا کرد و شهرهای جدید و بزرگ تر پا به عرصهٔ حضور گذاشتند.
- رشد روزافزون صنایع، گسترش صنعت حمل و نقل و ادامهٔ تحولات صنعتی در گرو یافتن منابع انرژی ارزان قیمت بود. از این رو، انسان ها سرخوش از پیشرفت صنایع گوناگون، بی وقفه در پی شناسایی، کشف، استخراج و مصرف سوخت های فسیلی بودند. . نمودار (2)



نمودار۲ـ مصرف سالانهٔ نفت خام از سال ۱۹۱۰ تاکنون

- در دههٔ 1970 میلادی (1350 شمسی) روزانه نزدیک به 45،000،000 بشکه نفت در جهان مصرف می شد.
- هر بشکه نفت خام برابر با 159 لیتر است .
- اما این خوشحالی دیری نپایید و مشکلات تازه ای پدیدار شد. یکی از آنها آلودگی هوا بود. به طوری که هوای شهرهای صنعتی آن زمان بسیار آلوده و گاهی خفه کننده بود. آسمان دیگر رنگ آبی نداشت، بیماری های تنفسی به سرعت گسترش یافته بود و بیشتر مردم از آسم و تنگی نفس رنج می بردند. متأسفانه امروزه این شرایط به صورت کم و بیش بر شهرهای بزرگ و صنعتی کشور ما نیز حاکم شده است.

DR SALARI

❖ امروزه داشتن هوای پاک دغدغهٔ شمار روزافزونی از مردم و مسئولان شده است. به راستی منشأ این آلودگی ها چیست و این آلاینده ها از کجا می آیند؟ چگونه می توان سرعت روزافزون تولید آنها را کاهش داد و یا کنترل کرد؟ آیا شناسایی واکنش های شیمیایی و همچنین سینتیک شیمیایی آنها می تواند راهکاری برای حلّ این مسئله ارائه کند؟

❖ در اوایل قرن نوزدهم، لندن به یکی از آلوده ترین شهرهای دنیا تبدیل شده بود. به گونه ای که اغلب روزها هوای کثیف، آلوده و سیاه رنگی سطح شهر را می پوشاند. اوج این آلودگی در دسامبر 1952 رخ داد که سبب مرگ 10000 نفر از مردم لندن شد. این واقعه به((دود بزرگ)) شهرت یافت و زنگ خطر را به صدا درآورد. از آن پس، پژوهشگران و دانشمندان فعّالیت های گسترده ای برای کاهش آلودگی هوا آغاز کردند.

❖ هرچند آلودگی هوا در برخی شهرها کنترل شده است؛ اما همچنان، آلودگی هوا یکی از چالش های اساسی انسان امروزی است.

تمرین :

الف) از اگزوز خودروها، چه گازهایی وارد هوا کره می شوند؟

CO, SO_2, NO, C_xH_y

ب) پژوهش ها نشان می دهند که آلاینده های زیر در خروجی اگزوز خودروها وجود دارند. وجود یا پیدایش این گازها را توجیه کنید.

CO, SO_2, NO, C_xH_y

C_xH_y : منظور هیدروکربن های نسوخته ی موجود در گازهای اگزوز خودروها است . در مورد خودروها (هر چند ناچیز) از بنزین به صورت نسوخته باقی می ماند و از اگزوز خودرو ها خارج می شود .

روش درمان : برای حذف یا کاهش آلاینده های هیدروکربن باید آن ها را قبل از خروج اگزوز خودرو بسوزانیم . معادله ی واکنش انجام شده به صورت زیر خواهد بود . (این عمل در مبدل های کاتالیستی انجام می شود .)

$$CxHy(g) + (x + \frac{y}{2})O_2(g) \rightarrow xCO_2(g) + \frac{y}{2}H_2O(g)$$

SO_2 : زغال سنگ ، نفت خام ، گازوئیل و بنزین با کیفیت پایین ، مقادیر متفاوتی گوگرد دارند .از این رو ، در اثر سوزاندن این مواد در نیروگاه ها و خودرو ها ، گوگرد موجود در آن ها می سوزد و گاز SO_2 را که بسیار مضر است تولید می کند .

روش درمان : برای حذف گاز گوگرد دی اکسید می توان به دو روش زیر گوگرد زدایی کرد.

1- گوگرد موجود در سوخت خودروها را جداسازی و سوخت با کیفیتِ بالاتر تولید کرد.

2- گاز گوگرد دی اکسید خارج شده از نیروگاه ها را به دام انداخت تا از ورود آنها به هوا کره جلوگیری کرد. برای این منظور می توان گازهای خروجی را از روی کلسیم اکسید یا آهک (CaO) عبور داد.

$$CaO(s)+SO_2(g)\rightarrow CaSO_3(s)$$

CO : این گاز بی رنگ و سمی ، حاصل سوختن ناقص هیدروکربن های موجود در سوخت خودررو ها است البته در واکنش سوختن ناقص هیدروکربن ها ، علاوه بر کربن مونوکسید CO (g) ، دوده C (s) نیز ممکن است تولید شود .

$$2C_4H_{10}(g)+9O_2(g)\rightarrow 8CO(g)+10H_2O(g)$$
$$2C_4H_{10}(g)+5O_2(g)\rightarrow 8C(s)+10H_2O(g)$$

روش درمان : برای حذف CO باید آن را قبل از خروج اگزوز خود رو بسوزانیم . (درون مبدل های کاتالیستی)

$$2CO(g)+O_2(g)\xrightarrow{\text{اتـــالیزگر}}2CO_2(g)$$

NO : این گاز طی یک واکنشی ناخواسته در موتور خودرو تولید می شود . بدین ترتیب که گازهای عمده ی موجود در هوای معمولی (یعنی N_2 و O_2) در دمای بالای موتور خودرو (۱۰۰۰°C) با هم واکنش می دهند و گاز NO را تولید می کنند .

$$N_2(g)+O_2(g)\xrightarrow{1000\ ^\circ c}2NO(g)$$

روش درمان : در مبدل های کاتالیستی خودرو ها برای حذف یا کاهش NO آن را به گاز های بی خطر N_2 و O_2 تبدیل می کنند.

$$2NO(g)\longrightarrow N_2(g)+O_2(g)$$

DR SALARI

ترتیب فراوانی آلاینده ها برحسب گرم به ازای طی یک کیلومتر توسط خودرو به صورت زیر است :

$$CO > C_xH_y > NO$$

تمرین : مقدار برخی آلاینده های موجود در گازهای خروجی از اگزوز خودروها در جدول زیر داده شده است. با توجه به آنها به پرسش مطرح شده پاسخ دهید.

فرمول شیمیایی آلاینده	CO	CxHy	NO
مقدار آلاینده برحسب گرم به ازای طی یک کیلومتر	۵/۹۹	۱/۶۷	۱/۰۴

اگر در کشور ما روزانه ۱،۰۰۰،۰۰۰ خودرو در بخش های گوناگون فعّالیت کنند و هر خودرو به طور میانگین 50Km مسافت طی کند، حساب کنید چند تُن از هریک از آلاینده ها، وارد هوا کره می شود؟

به دنبال هوایی پاک

- به منظور کاهش آلودگی و داشتن هوای پاک تر و سالم تر، بایستی آلاینده های خروجی از اگزوز خودروها، کارخانه ها و نیروگاه ها را حذف کرد تا مانع از ورود آنها به هوا کره شویم.
- همان طورکه می دانید گاز گوگرد دی اکسید از سوختن گوگرد موجود در سوخت های فسیلی ایجاد می شود. برای حذف گاز گوگرد دی اکسید می توان به دو روش زیر گوگرد زدایی کرد.

3- گوگرد موجود در سوخت خودروها را جداسازی و سوخت با کیفیتِ بالاتر تولید کرد.

4- گاز گوگرد دی اکسید خارج شده از نیروگاه ها را به دام انداخت تا از ورود آنها به هوا کره جلوگیری کرد. برای این منظور می توان گازهای خروجی را از روی کلسیم اکسید یا آهک (CaO) عبور داد.

گاز گوگرد دی اکسید SO_2 و اکسیدهای نیتروژن NO با آب و اکسیژن موجود در هوا واکنش می دهند و در نهایت به سولفوریک اسید و نیتریک اسید تبدیل می شوند. این اسیدها هنگام بارش، باران های اسیدی تولید می کنند و به شدّت محیط زیست را تخریب می کنند.

سولفوریک اسید (H_2SO_4) :

1. ابتدا بر اثر سوختن گوگرد موجود در بنزین های دارای کیفیت پایین ، گاز SO_2 تولید می شود .

$$S(s)+O_2(g)\rightarrow SO_2(g)$$

2. گاز SO_2 وارد هواکره شده ، سپس به کمک برخی از گازهای موجود در طبقات فوقانی هواکره که در نقش کاتالیزگر عمل می کنند تبدیل به گاز SO_3 می شود .

$$2SO_2(g)+O_2(g)\xrightarrow{\text{کاتالیزگر}}2SO_3(g)$$

3. گاز SO3 با آب باران واکنش داده و سولفوریک اسید H_2SO_4 به وجود می آید.

$$SO_3(g)+H_2O(g)\rightarrow H_2SO_4(aq)$$

نیتریک اسید (HNO_3) :

1. ابتدا در مورد خودرو که دمایی بالای 1000 درجه سانتیگراد دارد گازهای N2 وO2 با یکدیگر واکنش داده و تبدیل به گاز NO می شوند .

$$N_2(g)+O_2(g)\xrightarrow{1000\ ^\circ c}2NO(g)$$

2. گاز NO وارد هوا کره شده و در آن جا با اکسیژن واکنش داده و تبدیل به گازNO2 می شود . که یک گاز قهوه ای رنگ است .

$$2NO(g)+O_2(g)\rightarrow 2NO_2(g)$$

3. گاز NO2 با آب وارد واکنش شده ونیتریک اسید HNO3 می کند .

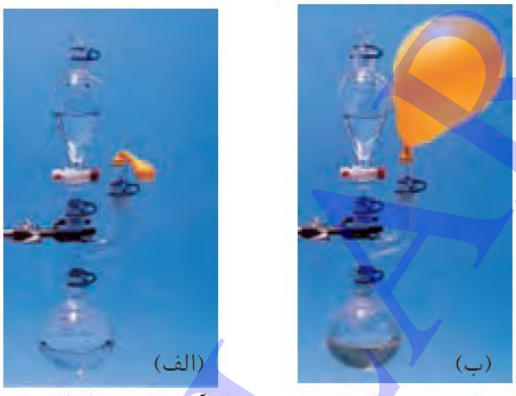
$$3NO_2(g)+H_2O(l)\rightarrow 2HNO_3(aq)+NO(g)$$

- شیمی دان ها و مهندسان شیمی می توانند با بهره گیری از روش های جداسازی و اصول حاکم بر واکنش های شیمیایی، راه هایی برای تولید سوخت های با کیفیتِ بالاتر ارائه کنند.
- برای حذف گازهای کربن مونوکسید (CO) ، نیتروژن مونوکسید (NO) و هیدروکربن های نسوخته موجود در گازهای خروجی از اگزوز خودروها چه باید کرد؟
- گفتنی است که مدت زمان خروج این گازها از موتور خودرو و ورود آنها به هواکره بسیار کوتاه است. همچنین در این مدت، دمای آنها به سرعت کاهش می یابد از این رو، پاسخ شما باید راهکاری ارائه بدهد که بتواند در این شرایط راهگشا باشد.
- گاهی یک واکنش، فقط در دمای خیلی بالا و فشار زیاد رخ می دهد، اما انجام واکنش در این شرایط بسیار پرهزینه است بنابراین، انجام واکنش در دمای پایین تر و فشار کمتر مطلوب تر است.

DR SALARI

- پیش از این آموختید که کاتالیزگر، یکی از عوامل مؤثر بر سرعت واکنش هاست.
- کاتالیزگر ماده ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می دهد، درحالی که خودش در پایان واکنش دست نخورده باقی می ماند.
- برای نمونه، هیدروژن پراکسید در حضور یون $I^-(aq)$ و در دمای اتاق به سرعت تجزیه می شود.

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$



واکنش تجزیهٔ هیدروژن پراکسید در حضور محلول آبی دارای یون $I^-(aq)$ به عنوان کاتالیزگر.
(الف) پیش از افزایش محلول $KI(aq)$ (ب) پس از افزایش محلول $KI(aq)$

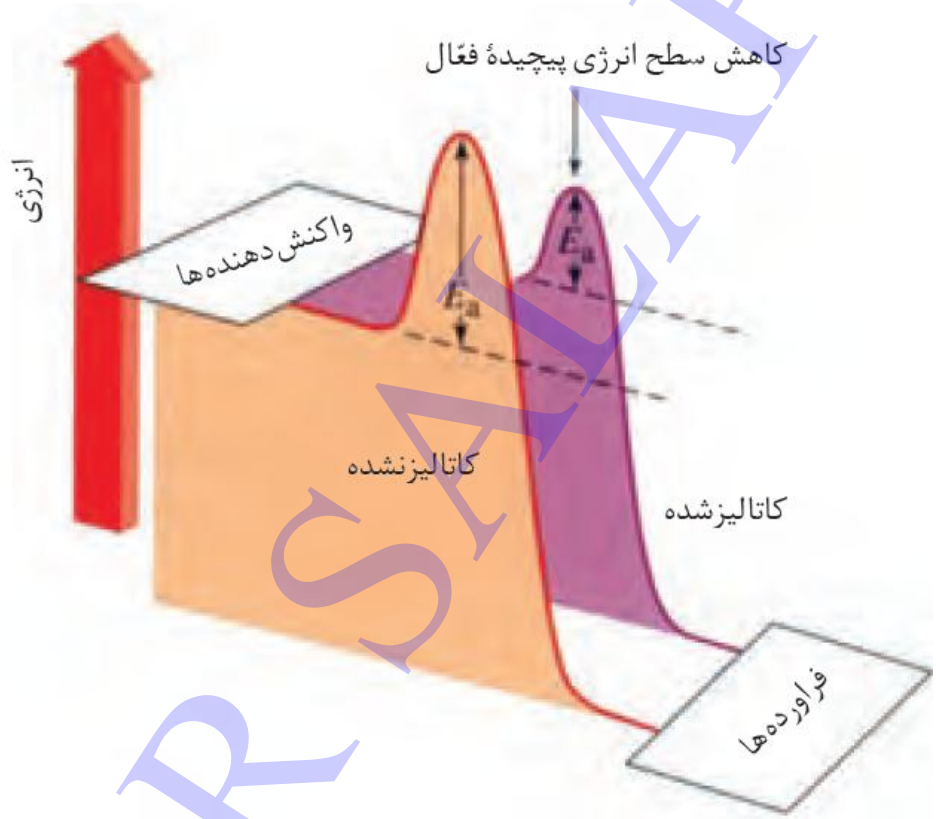
بیشتر بدانید : آزمایش خمیر دندان فیل (Elphant Toothpaste)

واکنش تجزیه محلول H_2O_2 در مجاورت کاتالیزگر پتاسیم یدید (KI) از یک جنبه شهرت بسیار زیادی دارد و آن استفاده از این واکنش در یک آزمایش بسیار جالب و دیدنی به نام آزمایش خمیردندان فیل است .

در این آزمایش ، محلول H_2O_2 با غلظت نسبتا زیاد را درون یک ظرف مانند ارلن می ریزند ، سپس مقداری مایع ظرف شویی به منظور به دام انداختن حباب های اکسیژن و تولید کف را به آن اضافه می کنند . به محض اضافه کردن مقداری محلول پتاسیم یدید KI به عنوان کاتالیزگر ، ماده ی خمیری مانندی به سرعت از ظرف خارج می شود که به آزمایش خمیردندان فیل معروف است.

در واقع کاتالیزگر در واکنش شرکت می کند؛ اما در پایان واکنش مصرف نشده و باقی می ماند. از این رو، می توان آن را بارها و بارها به کار برد.

❖ **اینک فرض کنید که نمودار انرژی پیشرفت واکنش برای تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور و در غیاب کاتالیزگر به صورت نشان داده شده در نمودار 3 است. همان گونه که مشاهده می کنید کاتالیزگر از طریق کاهش انرژی فعال سازی، سرعت واکنش را افزایش می دهد، از این رو با استفاده از کاتالیزگر می توان واکنش ها را در دماهای پایین تری انجام داد.**



نمودار۳ـ نمودار انرژی ـ پیشرفت واکنش در حضور کاتالیزگر

DR SALARI

بافت	مقدار فلز واسطه (ppm)		
	مس	کبالت	منگنز
مغز	۱۷/۵	-	۰/۳۴
کبد	۲۴/۹	۰/۱۸	۱/۶۸
کلیه	۱۷/۳	۰/۲۳	۰/۹۳

- برخی از فلزهای واسطه و ترکیب های آنها می توانند واکنش های گوناگون را سرعت ببخشند. به همین دلیل، این فلزها در بدن انسان، گیاهان و جانوران به مقدار بسیار کم یافت می شوند.
- این مواد در واکنش های آنزیمی شرکت می کنند. برای مثال، در مغز، کبد و کلیهٔ انسان برخی از این فلزها وجود دارند.

- **تمرین :** مخلوط هیدروژن و اکسیژن را می توان در دمای اتاق برای مدتی طولانی نگه داشت، بدون آنکه واکنشی میان دو گاز رخ دهد؛ اما در حضور پلاتین، در همین دما، واکنش به سرعت انجام شده و آب تشکیل می شود. علت را توضیح دهید.
پلاتین نقش کاتالیزگر را دارد یعنی در حضور کاتالیزگر میتوان واکنش را در دماهای پایینتر همچون دمای اتاق انجام داد .

- به نظر شما چگونه می توان آلاینده های هوا را از گازهای خروجی اگزوز حذف کرد؟

- شیمی دان ها پیشنهاد کردند که با انجام واکنش های زیر پیش از خروج گازها از اگزوز خودرو می توان آلایندگی آنها را تا حد زیادی کاهش داد.

$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$$
$$2NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$$
$$C_xH_y\ (g) + (x + \frac{y}{4})O_2 \rightarrow xCO_2\ (g) + \frac{y}{2}\ H_2O(g)$$

- گاز کربن مونوکسید در دمای $750^\circ C$ با گاز اکسیژن واکنش می دهد!
- اما واقعیت این است که این واکنش ها فقط در دماهای بالا با سرعت مناسب انجام می شوند. بنابراین، برای انجام آنها در دماهای پایین و زمان بسیار کوتاه به یک کاتالیزگر مناسب نیاز است.

DR SALARI

برای یافتن کاتالیزگر مناسب باید به موارد زیر توجه داشت:

1. هرسه واکنش باید هم زمان انجام شوند.
2. یک کاتالیزگر نمی تواند همهٔ واکنش ها را سرعت ببخشد.
3. هر کاتالیزگر، واکنش ویژه ای را سرعت می بخشد.
4. در حضور کاتالیزگر واکنش های ناخواسته دیگری انجام نشود.
5. کاتالیزگر باید پایداری شیمیایی و گرمایی بالا داشته باشد.

شیمی دان ها با بهره گیری از سینتیک شیمیایی و انجام آزمایش های فراوان دربارهٔ سرعت واکنش ها و عوامل مؤثر بر آنها دریافتند که فلزهای پلاتین (Pt) ، پالادیم(Pd) و رودیم (Rh) کاتالیزگرهای مناسبی برای این واکنش ها هستند.

اغلب کاتالیزگرهای جامد با گذشت زمان با برخی مواد شیمیایی گوگرد دار و فسفردار کارایی خود را ا ز دست می دهند، در این حالت می گویند کاتالیزگر مسموم شده است. از این رو، مبدل های کاتالیستی بایستی به صورت دوره ای تعویض شوند.

حال اگر این کاتالیزگرها را با استفاده از قطعه ای مناسب در مسیر خروج گازها (اگزوز) قرار دهیم، واکنش های مورد نظر با وجود پایین بودن دما، با سرعت های مناسب و بالا انجام می شوند. به این ترتیب، می توان این آلاینده ها را حذف کرد یا مقدار آنها را به میزان قابل توجهی کاهش داد.

مبدل های کاتالیستی درواقع توری هایی از جنس سرامیک هستند که سطح آنها با فلزهای پلاتین، پالادیم و رودیم پوشانده شده است.

الف) مبدل کاتالیستی و جایگاه آن در خودرو

ب) نمایش برش عرضی از مبدل کاتالیستی و گازهای ورودی و خروجی

درسطح سرامیک ها در مبدل کاتالیستی، توده های فلزی با قطر 2 تا 10 نانومتر وجود دارند.

نصب مبدل های کاتالیستی در سراسر جهان روی خودروها از سال ها پیش اجباری شده است. این مبدل ها در طول چندین سال مانع از ورود میلیاردها تُن آلاینده به هواکره شده اند. به طوری که استفاده از این وسیله، تولید خودروهای با کیفیت بالاتر و مصرف سوخت های با کیفیت بالاتر سبب شده است از آلودگی هوای اغلب شهرهای صنعتی کاسته شود.

چرا مبدل کاتالیستی را به شکل توری می سازند؟

پاسخ : افزایش سطح تماس و در نتیجه افزایش سرعت واکنش

الف) در گازهای خروجی از اگزوز خودروها در هنگام روشن و گرم شدن خودرو (به ویژه در روزهای سرد زمستان) با وجود مبدل کاتالیستی، گازهای C_xH_y و NO، CO مشاهده می شوند؟ چرا؟

پاسخ : زیرا با کاهش دما سرعت واکنش کاهش و در نتیجه عمل تبدیل گازهای آلاینده به گاز بی خطر به خوبی انجام نمی شود .

در برخی از مبدل های کاتالیستی، سرامیک را به شکل مِش های (دانه های)ریز درمی آورند و کاتالیزگرها را روی سطح آن می نشانند. تجربه نشان می دهد که این مبدل ها کارایی بالاتری دارند! علت را توضیح دهید.

پاسخ : با تبدیل سرامیک به دانه های ریزتر یا مش سطح تماس افزایش و منجر به افزایش سرعت واکنش میگردد.

جدول زیر مقدار برخی آلاینده ها را در گازهای خروجی از اگزوز خودروها در غیاب و در حضور مبدل کاتالیستی نشان می دهد. با توجه به آن، به پرسش زیر پاسخ دهید.

فرمول شیمیایی آلاینده		CO	C_xH_y	NO
مقدار آلاینده برحسب گرم به ازای طی یک کیلومتر	در غیاب مبدل	۵/۹۹	۱/۶۷	۱/۰۴
	در حضور مبدل	۰/۶۱	۰/۰۷	۰/۰۴

اگر در کشور ما روزانه 1000000 خودرو در بخش های گوناگون فعالیت کنند و هر خودرو به طور میانگین 50km کاتالیستی از ورود چند تن آلاینده به هواکره جلوگیری می کند؟

در تجزیهٔ نیتروژن مونوکسید انرژی فعالسازی واکنش رفت در غیاب و در حضور کاتالیزگر مناسب به ترتیب برابر 381 kj و 138 kj است .

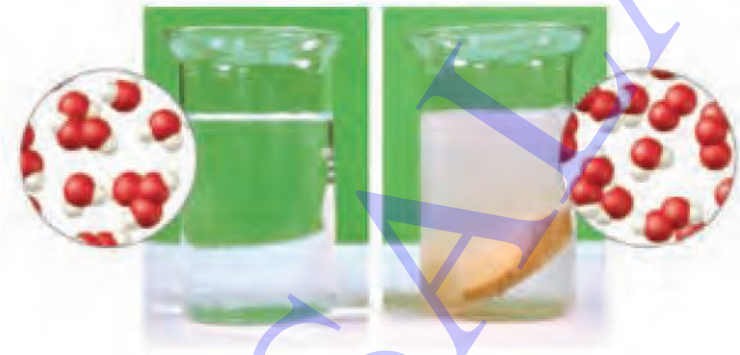
$$2NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H = -181 \ kJ$$

الف) نمودار انرژی پیشرفت واکنش را در غیاب و در حضور کاتالیزگر رسم کنید.

ب) انرژی فعال سازی واکنش برگشت را در غیاب و حضور کاتالیزگر حساب کنید.

بیشتر بدانید :

- **طبیعت طراح و استفاده کننده از انواع کاتالیزگرهاست. حتی ساده ترین باکتری ها هم صدها نوع از کاتالیز گرهای زیستی را مورد استفاده قرار می دهند که آنزیم نامیده می شوند. آنزیم ها واکنش های شیمیایی گوناگونی را سرعت می بخشند که در سلول ها انجام می شود. به طوری که می توان گفت که زندگی هر موجود زنده ای بدون وجود آنزیم ها ممکن نیست.**



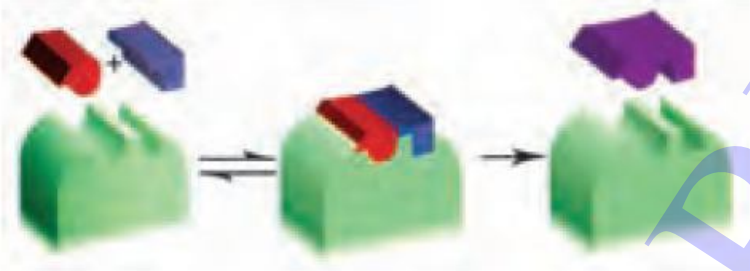
تجزیهٔ آب اکسیژنه در حضور سیب‌زمینی

- **در بدن انسان مجموعه ای از واکنش های پیچیده انجام می شود. همهٔ این واکنش ها باید با سرعت های کنترل شده و دقیقی انجام شوند تا انسان را زنده نگه دارند. آنزیم ها برای کنترل این واکنش ها نقش حیاتی دارند. بیشتر آنزیم ها پروتئین هایی با مولکول های بزرگ هستند. هر واکنشی که در بدن انسان انجام می شود، آنزیم ویژه ای به آن سرعت می بخشد. نکتهٔ جالب این است که برخی آنزیم ها فقط تولید یک مادهٔ خاص در یک واکنش ویژه را کنترل می کنند.**

- **اگر چه آنزیم ها مولکول های بزرگی هستند، ولی واکنش ها فقط در جایگاه های ویژه ای از آنزیم کاتالیز می شود. موادی که در این جایگاه ها واکنش می دهند را سوبسترا می گویند.**

DR SALARI

❖ **قفل و کلید مشهور است می توان ویژه بودن عمل کاتالیزی آنزیم ها را نشان داد. در شکل زیر، سوبسترا به صورتی که نشان داده شده است در جایگاه خاصی از آنزیم قرار می گیرد و واکنش مورد نظر به وقوع می پیوندد. این جایگاه خاص جایگاه فعال نامیده می شود.**



نمایش ساده‌ای از شیوهٔ عمل آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزگرهای زیستی

DR SALARI