

### سرعت واکنش‌های شیمیایی و عوامل مؤثر بر آن

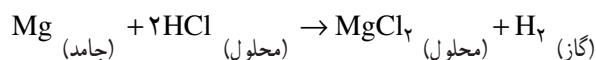
هدف‌های رفتاری: فراگیر پس از پایان این فصل باید بتواند:

- ۱- یک واکنش سریع و یک واکنش کند را از هم تشخیص دهد.
- ۲- سرعت متوسط واکنش را تعریف و آن را حساب کند.
- ۳- چگونگی انجام یک واکنش شیمیایی را بیان کند.
- ۴- برخورد با انرژی کافی و برخورد با جهت مناسب را شرح دهد.
- ۵- انرژی فعال‌سازی واکنش را توضیح دهد و کمپلکس فعال شده را بشناسد.
- ۶- اثر غلظت روی سرعت واکنش را شرح دهد.
- ۷- اثر دما روی سرعت واکنش را شرح دهد.
- ۸- نقش کاتالیزگر در سرعت واکنش را مورد بحث قرار دهد.

در این فصل از کتاب با سرعت واکنش‌های شیمیایی و عوامل مؤثر بر آن آشنا می‌شوید. بحث سرعت واکنش‌ها و عوامل مؤثر بر آن از دید کاربردی اهمیت زیادی دارد. امروزه دست‌اندرکاران صنایع شیمیایی سخت می‌کوشند تا با ایجاد شرایط مناسب، فرآورده‌های شیمیایی را با مرغوبیت بیش‌تر و صرف زمان کم‌تر تهیه کنند.

#### ۱-۷- تعریف سرعت واکنش

یک قطعه نوار منیزیم به طول تقریبی ۵ سانتی‌متر را در بشری که دارای ۲۰ میلی‌لیتر محلول یک مولار هیدروکلریک اسید است بیندازید و تغییرات آن را به دقت زیر نظر بگیرید. با اندکی توجه خواهید دید که منیزیم با محلول اسید واکنش می‌دهد و مقدار آن به سرعت کاهش می‌یابد تا این که سرانجام به کلی ناپدید می‌شود. در این میان، حباب‌های گاز هیدروژن حاصل از واکنش میان منیزیم و اسید از محلول متصاعد می‌شود:



از این آزمایش ساده درمی‌یابید وقتی نوار منیزیم را در محلول اسید قرار می‌دهید، به‌طور آنی در محلول اسید حل نمی‌شود، بلکه برای از بین رفتن کامل آن در اسید، زمانی طول می‌کشد. این

زمان را می‌توانید با یک ساعت دقیق اندازه بگیرید.

هرگاه آزمایش بالا را با نواری از فلز روی که ابعاد آن با نوار منیزیم به کار رفته در آزمایش قبل یکسان باشد تکرار کنید، خواهید دید که شدت حباب‌های هیدروژن متصاعد شده از محلول کم‌تر از آزمایش قبل است و برای از بین رفتن کامل نوار روی، زمان بسیار بیش‌تری طول می‌کشد. فکر می‌کنید علت آن چیست؟ پیدا است که علت آن، کندتر بودن واکنش فلز روی با محلول هیدروکلریک اسید نسبت به واکنش فلز منیزیم با محلول اسید یاد شده است.

از این دو آزمایش می‌توان نتیجه گرفت که واکنش‌های شیمیایی با سرعت‌های یکسانی انجام نمی‌شوند، برخی از آن‌ها سریع‌تر از برخی دیگر انجام می‌شوند. گذشته از آن در هر واکنشی، به تدریج از مقدار هریک از مواد واکنش‌دهنده در محیط واکنش کاسته شده و بر مقدار مواد حاصل افزوده می‌شود. بدین‌سان، برای تعریف سرعت واکنش می‌توان کم شدن مقدار هریک از مواد واکنش‌دهنده یا افزایش مقدار هریک از مواد حاصل در محیط واکنش با گذشت زمان را ملاک قرار داد. فکر می‌کنید چگونه؟

فرض کنید در واکنش میان منیزیم و محلول هیدروکلریک اسید،  $1/0^\circ$  مول گاز هیدروژن در مدت  $1^\circ$  ثانیه در یک شرایط معین تولید شود. با توجه به آن، سرعت متوسط تولید هیدروژن در مدت زمان گفته شده چه مقدار است؟ این سرعت که آن را با نماد  $\bar{R}_{H_2}$  نشان می‌دهیم، به صورت زیر حساب می‌شود:

$$\bar{R}_{H_2} = \frac{1/0^\circ \text{ mol}}{1^\circ \text{ s}} = 0/0^\circ \text{ mol s}^{-1}$$

این پاسخ می‌رساند که در دوره‌ی زمانی گفته شده، در هر ثانیه  $1/0^\circ$  مول گاز هیدروژن به طور متوسط تولید شده است. به طور کلی برای سرعت متوسط تولید یک محصول در یک دوره‌ی زمانی معین می‌توان نوشت:

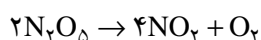
$$\text{سرعت متوسط تولید یک محصول} = \frac{\text{تعداد مول‌های تولید شده‌ی آن محصول}}{\text{زمان صرف‌شده برای تولید آن}}$$

در یک دوره‌ی زمانی معین

به همین ترتیب، برای سرعت متوسط از بین رفتن یک واکنش‌دهنده می‌توان نوشت:

$$\text{سرعت متوسط از بین رفتن یک واکنش‌دهنده} = \frac{\text{تعداد مول‌های از بین رفته‌ی آن واکنش‌دهنده}}{\text{زمان صرف‌شده برای از بین رفتن آن}}$$

**مثال ۱-۷:** در یک آزمایش  $1/12^\circ$  مول گاز  $N_2O_5$ ، در یک ظرف ۱ لیتری در دمای  $67^\circ C$  قرار داده شده تا مطابق واکنش زیر تجزیه شود:



پس از گذشتن ۲ دقیقه از شروع آزمایش دیده شد که تعداد مول‌های  $N_2O_5$  باقیمانده در ظرف برابر با  $6/0^\circ$  مول است. سرعت متوسط تجزیه شدن  $N_2O_5$  در دوره‌ی زمانی بیان شده و سرعت متوسط تولید هریک از محصولات در همان دوره‌ی زمانی کدام است؟

پاسخ: از معلومات داده شده بی می پریم که تعداد مول های  $N_2O_5$  تجزیه شده در ۲ دقیقه برابر با  $0.6$  مول است. با توجه به آن داریم:

$$\bar{R}_{N_2O_5} = \frac{0.6 \text{ mol}}{2 \text{ min}} = 0.3 \text{ mol min}^{-1}$$

(min مخفف به معنای دقیقه است.)

برای حساب کردن سرعت متوسط تولید  $NO_2$ ، به معادله ی موازنه شده واکنش تجزیه  $N_2O_5$  به دقت توجه می کنیم. همان طور که از آن معادله پیداست، در برابر تجزیه شدن ۲ مول  $N_2O_5$ ، ۴ مول  $NO_2$  و ۱ مول  $O_2$  به دست می آید. از این رو، تعداد مول های  $NO_2$  تولید شده، ۲ برابر تعداد مول های  $N_2O_5$  تجزیه شده است و تعداد مول های اکسیژن تولید شده،  $\frac{1}{2}$  تعداد مول های آن است. چون در آزمایش گفته شده  $0.6$  مول  $N_2O_5$  در ۲ دقیقه تجزیه شده است، پس تعداد مول های  $NO_2$  و  $O_2$  حاصل از آن به ترتیب  $1.2$  مول و  $0.3$  مول است. با توجه به آن نتایج زیر به دست خواهد آمد:

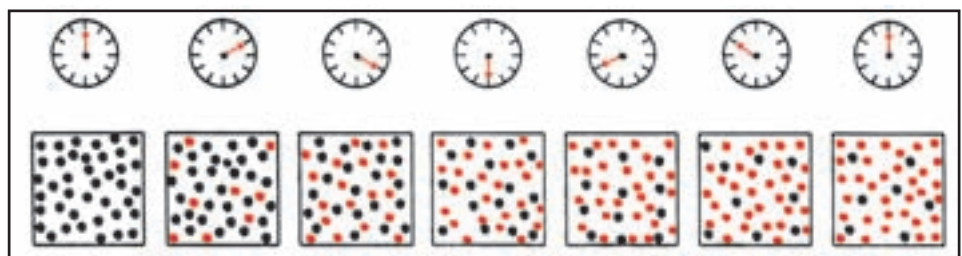
$$\bar{R}_{NO_2} = \frac{1.2 \text{ mol}}{2 \text{ min}} = 0.6 \text{ mol min}^{-1}$$

$$\bar{R}_{O_2} = \frac{0.3 \text{ mol}}{2 \text{ min}} = 0.15 \text{ mol min}^{-1}$$

در مثال بالا به نکته آموزنده ای برمی خوریم و آن این است که مقدار عددی سرعت تجزیه شدن  $N_2O_5$  متفاوت از مقدار عددی سرعت تشکیل هریک از محصولات است.

## ۷-۲- بیان کلی تری از سرعت واکنش

واکنش ساده ای مانند تبدیل  $A \rightarrow B$  را در نظر بگیرید. A واکنش دهنده و B محصول واکنش است. هرگاه مقداری A را مطابق شکل ۷-۱ در ظرفی قرار دهیم (ظرف واقع در سمت چپ شکل) با گذشت زمان به تدریج به B تبدیل خواهد شد. همان طور که از شکل پیداست، در آغاز تنها مولکول های A در ظرف واکنش موجود است (دایره های سیاه). اما با گذشت زمان، مولکول های A به تدریج به مولکول های B تبدیل می شوند. از این رو، از شروع واکنش هرچه زمان بیش تری بگذرد، از تعداد مولکول های A در ظرف کاسته می شود و بر تعداد مولکول های B افزوده می شود (دایره های قرمز مولکول های B را می رسانند). پیداست که تعداد مولکول های A باقیمانده در ظرف پس از گذشتن یک زمان مناسب بسیار ناچیز خواهد شد (ظرف واقع در سمت راست شکل ۷-۱).



شکل ۷-۱- پیشرفت واکنش  $A \rightarrow B$  با زمان. در آغاز، تنها مولکول های A (دایره های سیاه) در ظرف موجودند. با گذشت زمان، مولکول های B (دایره های قرمز) از مولکول های A به وجود می آیند و به تدریج بر تعداد آن ها افزوده می شود.

اکنون اگر تعداد مول‌های A موجود در ظرف واکنش در زمان  $t_1$  برابر با  $n_1$  بوده و در زمان  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ) برابر با  $n_2$  شود، تغییر تعداد مول‌های A در نتیجه پیشرفت واکنش عبارت خواهد شد از:

$$\Delta n = n_2 - n_1$$

چون  $n_2 < n_1$  است، پس  $\Delta n < 0$  است. تغییر زمان،  $\Delta t$  عبارت است از:

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

چون  $t_2 > t_1$  است، پس  $\Delta t > 0$  است. اکنون سرعت متوسط از بین رفتن A در دوره‌ی زمانی  $\Delta t$  را به صورت زیر بیان می‌کنیم:

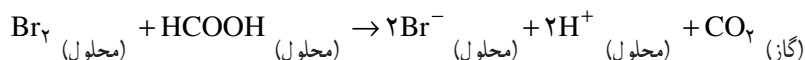
$$\bar{R}_A = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$$

چون  $\Delta n_A$  یک مقدار منفی است، یک علامت منفی دیگر را هم جلوی آن قرار داده‌ایم تا برای سرعت متوسط از بین رفتن A یعنی  $\bar{R}_A$ ، جواب مثبتی به دست آید. بدون آن برای  $\bar{R}_A$  جوابی منفی به دست می‌آید. از سوی دیگر، برای سرعت متوسط تولید B می‌توان نوشت:

$$\bar{R}_B = +\frac{\Delta n_B}{\Delta t}$$

چون با گذشت زمان و پیشرفت واکنش، تعداد مول‌های B در محیط واکنش افزایش می‌یابد، پس تعداد مول‌های آن در زمان  $t_2$  بیش از زمان  $t_1$  است. به بیان دیگر،  $n_{2B} > n_{1B}$  و از آنجا  $\Delta n_B$  خود به خود از صفر بزرگ‌تر است و برای  $\bar{R}_B$  مقدار مثبتی به دست می‌آید، برای هر محصول دیگر نیز می‌توان از معادله‌ای مانند معادله‌ی بالا استفاده کرد.

**مثال ۷-۲:** واکنش میان برم،  $Br_2$  و فرمیک اسید  $HCOOH$ ، در محلول آبی، برای پی‌بردن به پیشرفت واکنش با زمان بسیار جالب توجه است:



محلول برم در آب قرمز رنگ است، درحالی که بقیه مواد موجود در معادله‌ی شیمیایی بالا بی‌رنگ هستند. وقتی محلول  $Br_2$  و محلول  $HCOOH$  را در ظرف واکنش روی هم می‌ریزیم، محلول حاصل به علت قابل توجه بودن مقدار  $Br_2$  در آن به رنگ قرمز است. پس از آن، با گذشت زمان، مولکول‌های  $Br_2$  به تدریج با  $HCOOH$  واکنش می‌دهند و از بین می‌روند و از آنجا غلظت  $Br_2$  در ظرف واکنش به تدریج کم و کم‌تر می‌شود.

از این رو، شدت رنگ محلول داخل ظرف واکنش نیز به تدریج کاهش می‌یابد، تا این که سرانجام تقریباً بی‌رنگ می‌شود. بدین‌سان، کم‌رنگ شدن تدریجی محلول داخل ظرف واکنش با زمان، حکایت از پیشرفت واکنش دارد (به شکل ۷-۲ توجه کنید).



شکل ۷-۲: غلظت  $Br_2$  در ظرف واکنش با گذشت زمان، کاهش می‌یابد (از چپ به راست) در نتیجه از شدت رنگ محلول به تدریج کاسته می‌شود.

اکنون ۱ لیتر محلول دارای  $\text{Br}_2$  و  $\text{HCOOH}$  را در ظرفی در دمای  $25^\circ\text{C}$  قرار می‌دهیم. هرگاه تعداد مول‌های  $\text{Br}_2$  در شروع آزمایش  $t = 0$ ، در محلول داده شده برابر با  $0.120$  مول باشد و پس از گذشتن  $50$  ثانیه به  $0.101$  مول کاهش یابد، سرعت متوسط از بین رفتن  $\text{Br}_2$  در طول زمان گفته شده چه مقدار خواهد بود؟  
برای پیدا کردن پاسخ می‌نویسیم:

$$\Delta n_{\text{Br}_2} = n_2 - n_1 = 0.101 - 0.120 = -0.019 \text{ mol}$$

از سویی، تغییر زمان  $\Delta t$  برابر است با

$$\Delta t = t_2 - t_1 = 50 \text{ s} - 0 \text{ s} = 50 \text{ s}$$

از آنجا

$$\bar{R}_{\text{Br}_2} = -\frac{\Delta n_{\text{Br}_2}}{\Delta t} = -\frac{-0.019 \text{ mol}}{50 \text{ s}} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$$

## مطالعه‌ی آزاد

### ۷-۳ بیان سرعت و واکنش برحسب تغییر غلظت نسبت به زمان

هرگاه مواد واکنش‌دهنده و محصولات یک واکنش به حالت محلول یا در شکل یک مخلوط گازی در یک ظرف با حجم ثابت جای داشته باشند، می‌توان سرعت از بین رفتن یا تولید هریک از آنها را برحسب تغییر غلظت آن‌ها نسبت به زمان بیان داشت. برای مثال، در واکنش  $\text{Br}_2$  با  $\text{HCOOH}$ ، هرگاه مولاریته  $\text{Br}_2$  در زمان  $t_1$  برابر با  $[\text{Br}_2]_1$  باشد (نماد  $[\text{Br}_2]$  مولاریته  $\text{Br}_2$  در محلول را می‌رساند) و در زمان  $t_2$  برابر با  $[\text{Br}_2]_2$  شود، در آن صورت سرعت متوسط از بین رفتن  $\text{Br}_2$  در فاصله زمانی  $t_1$  الی  $t_2$  برحسب تغییر غلظت آن نسبت به زمان به صورت زیر معرفی خواهد شد:

$$\bar{R}_{\text{Br}_2} = -\frac{[\text{Br}_2]_2 - [\text{Br}_2]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

برای هر واکنش دیگر نیز می‌توان معادله‌ای مانند معادله بالا نوشت. به همین ترتیب سرعت متوسط تشکیل هریک از محصولات، مثلاً سرعت تشکیل یون برمید،  $\text{Br}^-$ ، به صورت زیر بیان خواهد شد:

$$\bar{R}_{\text{Br}^-} = +\frac{\Delta[\text{Br}^-]}{\Delta t}$$

مثال ۷-۳: هرگاه در واکنش  $\text{Br}_2$  با  $\text{HCOOH}$  در زمان  $t = 0$  داشته باشیم  $[\text{Br}_2] = 0.120 \text{ mol L}^{-1}$  و در زمان  $t = 50 \text{ s}$  داشته باشیم  $[\text{Br}_2] = 0.101 \text{ mol L}^{-1}$ ، سرعت متوسط از بین رفتن  $\text{Br}_2$  را برحسب  $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  در فاصله زمانی داده شده حساب کنید.

پاسخ:

$$\Delta[\text{Br}_2] = [\text{Br}_2]_2 - [\text{Br}_2]_1 = 0.101 - 0.120 = -0.019 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Delta t = t_2 - t_1 = 5 \text{ s} - 0 \text{ s} = 5 \text{ s}$$

$$\bar{R}_{\text{Br}_2} = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{-0.0019 \text{ molL}^{-1}}{5 \text{ s}} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$$

تمرین ۱-۷: سرعت متوسط تولید یون برمید را برحسب  $\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$  در فاصله‌ی زمانی داده شده در مثال بالا حساب کنید.

در جدول ۱-۷ تغییر غلظت  $\text{Br}_2$  و یون  $\text{Br}^-$  نسبت به زمان و همچنین سرعت متوسط از بین رفتن  $\text{Br}_2$  و سرعت متوسط تولید  $\text{Br}^-$  در فاصله‌ی زمان‌های متوالی داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، این سرعت‌ها با پیشرفت واکنش (گذشت زمان) به تدریج کم‌تر می‌شوند.

جدول ۱-۷: تغییر غلظت  $\text{Br}_2$  و  $\text{Br}^-$  در واکنش میان برم و فرمیک اسید در محلول  $25^\circ\text{C}$  با زمان

| $\bar{R}_{\text{Br}^-}$         | $[\text{Br}^-]$    | $\bar{R}_{\text{Br}_2}$         | $[\text{Br}_2]$    | زمان      |
|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|-----------|
| $\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ | $\text{molL}^{-1}$ | $\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ | $\text{molL}^{-1}$ | ثانیه (s) |
| $7.60 \times 10^{-5}$           | 0.0000             | $3.80 \times 10^{-5}$           | 0.0120             | 0         |
| $6.56 \times 10^{-5}$           | 0.0038             | $3.28 \times 10^{-5}$           | 0.0101             | 50        |
| $5.44 \times 10^{-5}$           | 0.00708            | $2.72 \times 10^{-5}$           | 0.00846            | 100       |
| $4.56 \times 10^{-5}$           | 0.0098             | $2.28 \times 10^{-5}$           | 0.00710            | 150       |
| $3.84 \times 10^{-5}$           | 0.01208            | $1.92 \times 10^{-5}$           | 0.00596            | 200       |
| $3.20 \times 10^{-5}$           | 0.0140             | $1.60 \times 10^{-5}$           | 0.00500            | 250       |
| $2.68 \times 10^{-5}$           | 0.0156             | $1.34 \times 10^{-5}$           | 0.00420            | 300       |
| $2.28 \times 10^{-5}$           | 0.01694            | $1.14 \times 10^{-5}$           | 0.00353            | 350       |
|                                 | 0.01808            |                                 | 0.00296            | 400       |

فعالیت ۱-۷: با استفاده از معلومات داده شده در جدول ۱-۷ نمودار تغییرات  $[\text{Br}_2]$  و  $[\text{Br}^-]$  را نسبت به زمان روی یک کاغذ میلی‌متری رسم کنید. منحنی حاصل را به‌طور موزون تا زمان ۵۰۰ ثانیه امتداد دهید و از روی آن غلظت  $\text{Br}_2$  و  $\text{Br}^-$  را در زمان ۵۰۰ ثانیه تخمین بزنید.

تمرین ۲-۷: الف) با استفاده از معلومات داده شده در جدول ۱-۷ سرعت متوسط از بین رفتن  $\text{Br}_2$  و سرعت متوسط تولید  $\text{Br}^-$  را در هر یک از دوره‌های زمانی ۱۰۰ الی ۲۰۰ ثانیه، ۲۰۰ الی ۳۰۰ ثانیه و ۳۰۰ الی ۴۰۰ ثانیه حساب کنید. از مقایسه آنها با هم چه نتیجه جالبی به دست می‌آید؟

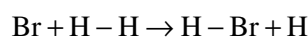
ب) سرعت متوسط از بین رفتن  $\text{Br}_2$  را در فاصله زمانی ۰ الی ۴۰۰ ثانیه حساب کنید و آن را با هر یک از سرعت‌های داده شده در جدول ۱-۷ در دوره‌های زمانی مختلف مقایسه کنید. از آن چه

نتیجه‌ای به دست می‌آید؟

تمرین ۷-۳: هرگاه در واکنش  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$  در مدت ۵ دقیقه ۱/۲۳ لیتر گاز هیدروژن دارای فشار ۱ atm و دمای  $27^\circ C$  با همین مقدار گاز کلر در یک ظرف به حجم ۲ لیتر واکنش بدهد، الف) سرعت متوسط از بین رفتن هریک از واکنش دهنده‌ها و سرعت متوسط تشکیل محصول در مدت زمان گفته شده را بر حسب لیتر بر دقیقه و مول بر دقیقه حساب کنید. ب) هریک از سرعت‌های یادشده را بر حسب  $M \min^{-1}$  ( $mol^{-1} L \min^{-1}$ ) حساب کنید.

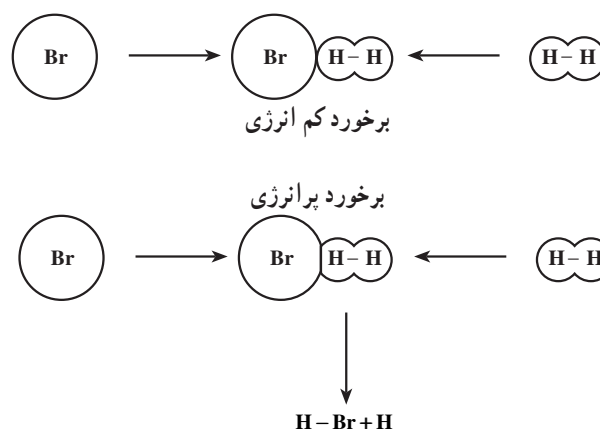
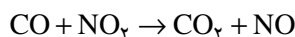
#### ۷-۴- یک واکنش شیمیایی چگونه انجام می‌شود؟

هرگاه در ظرفی، گاز هیدروژن و برم اتمی به حالت گاز را وارد کنیم، واکنش زیر میان آن‌ها انجام می‌شود:



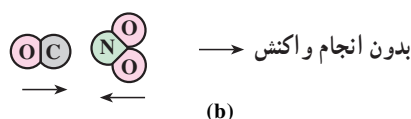
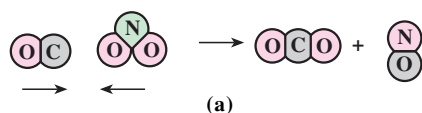
در این واکنش، یک اتم برم یک اتم هیدروژن را از مولکول  $H - H$  می‌رباید و مولکول  $H - Br$  را می‌سازد. برای رخ دادن چنین عملی، قبل از هرچیز باید میان اتم‌های برم و مولکول‌های هیدروژن برخورد حاصل شود. گذشته از آن، این برخورد باید به حدی شدید باشد که ابرهای الکترونی اتم  $Br$  و مولکول  $H - H$  تا حدی در یکدیگر نفوذ کنند، تا از آن‌جا تشکیل  $H - Br$  و  $H$  ممکن شود. علاوه بر آن، برای انجام واکنش لازم است که مولکول‌های برخورد کننده در جهت مناسب با هم برخورد کنند (به شکل ۷-۳ توجه کنید).

این نکته که برخورد مولکول‌های واکنش دهنده با هم باید در راستای مناسبی باشد، دارای اهمیت زیادی است. برای بهتر فهمیدن این گفته به واکنش  $CO$  با  $NO_2$  خوب توجه کنید.



شکل ۷-۳- طرح ساده‌ای برای نشان دادن چگونگی انجام واکنش اتم  $Br$  با مولکول  $H - H$

برخوردهایی که در آن‌ها  $CO$  از سر  $C$  خود به یکی از  $O$ ها در  $NO_2$  برخورد می‌کند، برخوردهایی مناسب است، چرا؟ برخوردهایی با جهت‌های دیگر نامناسب هستند، چرا؟



شکل ۴-۷- برای آن که برخوردی به انجام واکنش بینجامد، باید آن برخورد علاوه برداشتن شدت لازم در راستای مناسبی هم صورت گیرد.

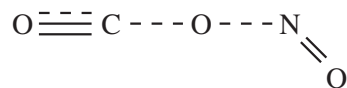
با توجه به گفته‌های بالا، سرعت یک واکنش از دیدگاه مولکولی به‌طور همزمان تابع سه عامل به شرح زیر است:

الف) تعداد برخوردهای مولکول‌های واکنش دهنده با هم در واحد حجم و در واحد زمان.  
 ب) آن درصد از برخوردهای مولکول‌های واکنش دهنده با هم که در راستای مناسب قرار دارند.

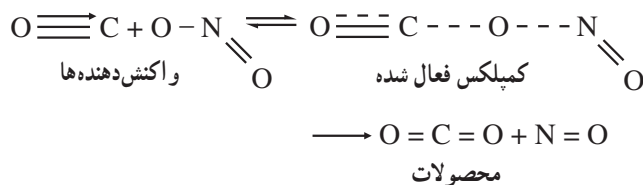
ج) آن درصد از برخوردها که انرژی لازم را برای انجام واکنش دارند. بدین ترتیب، موقعی که غلظت مولکول‌های واکنش دهنده را در ظرف واکنش افزایش می‌دهیم، سرعت برخوردها افزایش می‌یابد و بر سرعت واکنش نیز افزوده می‌شود.

### ۷-۵- انرژی فعالسازی واکنش چیست؟

در بخش پیش گفتیم که شرط انجام یک واکنش آن است که مولکول‌های واکنش دهنده با انرژی لازم و در راستای مناسب با هم برخورد کنند. برای مثال، در واکنش  $CO + NO_2$ ، همان‌طور که دیدید، برای آن که واکنش انجام شود، باید مولکول‌های  $CO$  و  $NO_2$  در راستای مناسب و با شدت لازم با هم برخورد کنند. طی این برخورد نخست یک گونه‌ی



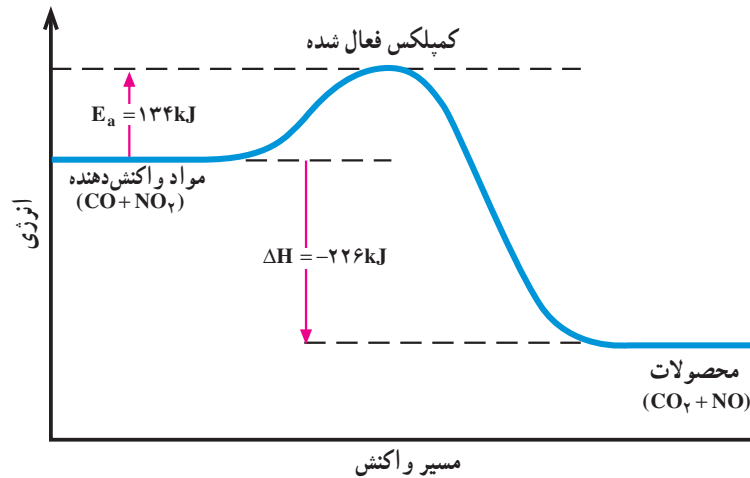
مولکول مانند با ساختاری که بسیار ناپایدار بوده و محتوای انرژی بسیار بالایی دارد، تشکیل می‌شود. به چنین گونه‌ای با ساختار داده شده، کمپلکس فعال شده می‌گویند. محصول واکنش از تجزیه این کمپلکس حاصل می‌شود.



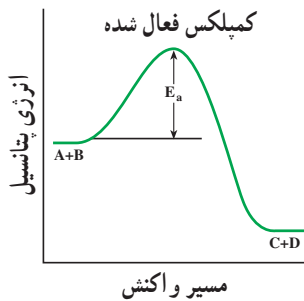
خط‌های بریده به کار رفته در ساختار کمپلکس فعال شده، نمایانگر پیوندهایی از کمپلکس فعال شده است که بسیار ضعیف هستند.



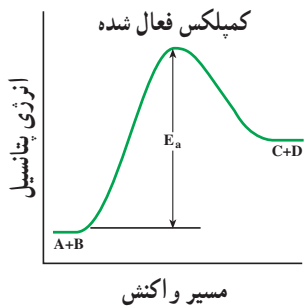
محتوای انرژی کمپلکس فعال شده بیش از محتوای انرژی مواد اولیه و مواد حاصل است. در واکنش مورد بحث، محتوای انرژی کمپلکس فعال شده به اندازه‌ی ۱۳۴ کیلوژول بیش از مواد واکنش‌دهنده است. از سوی دیگر، چون واکنش مورد مطالعه به مقدار ۲۲۶ کیلوژول گرماده است، پس محتوای انرژی کمپلکس فعال شده به اندازه‌ی  $۱۳۴\text{kJ} + ۲۲۶\text{kJ} = ۳۶۰\text{kJ}$  بیش از محتوای انرژی محصولات واکنش است. این گفته‌ها در شکل ۷-۵ خلاصه شده است.



شکل ۷-۵ مقایسه‌ی محتوای انرژی کمپلکس فعال شده با مواد واکنش‌دهنده و محصولات در واکنش میان کربن مونوکسید و نیتروژن دیوکسید



الف) برای یک واکنش انرژی ده

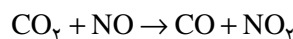


ب) برای یک واکنش انرژی گیر

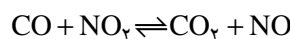
شکل ۷-۶ نمودار تغییر انرژی

از گفته‌های بالا به این نتیجه می‌رسیم که در راه انجام یک واکنش، نخست باید مواد واکنش‌دهنده به کمپلکس فعال شده تبدیل شوند و آن‌گاه محصولات از کمپلکس فعال شده به دست آیند. تشکیل کمپلکس فعال شده از مواد اولیه (یا از مواد حاصل) فرایندی انرژی گیر است. به تفاوت میان محتوای انرژی کمپلکس فعال شده و مواد اولیه، انرژی فعالسازی<sup>۱</sup> واکنش مستقیم گفته می‌شود و با نماد  $E_a$  نشان داده می‌شود. در شکل ۷-۶ نمودار تغییر انرژی برای یک واکنش نوعی است،  $A + B \rightarrow C + D$ ، یکی در حالتی که واکنش انرژی ده است و دیگری در حالتی که واکنش انرژی گیر است، رسم شده است. در هر مورد تفاوت میان محتوای انرژی کمپلکس فعال شده و مواد واکنش‌دهنده، انرژی فعالسازی واکنش را می‌رساند.

تمرین ۷-۴: الف) از روی نمودار داده شده در شکل ۷-۶ انرژی فعالسازی واکنش:



را حساب کنید. ب) ارتباط میان  $\Delta H$  واکنش:



و انرژی‌های فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت را کشف کنید.

## ۷-۶ اثر دما بر سرعت واکنش

آزمایش نشان می‌دهد که افزایش دما سرعت واکنش‌های شیمیایی را افزایش می‌دهد.

<sup>۱</sup> - activation energy

یک واکنش شیمیایی در دماهای بالاتر سریع‌تر انجام می‌شود تا در دماهای پایین‌تر. فکر می‌کنید چرا افزایش دما سرعت واکنش‌های شیمیایی را بالا می‌برد؟ وقتی دما را بالا می‌بریم مولکول‌های واکنش‌دهنده برای تشکیل کمپلکس فعال شده توانایی بیشتری می‌یابند و درصد بیشتری از برخوردهای مولکول‌های واکنش‌دهنده با هم، به تشکیل کمپلکس فعال شده می‌انجامد. از این رو، غلظت مولکول‌های کمپلکس فعال شده در محیط واکنش با بالا رفتن دما افزایش چشم‌گیری پیدا می‌کند و از آنجا نیز سرعت تشکیل محصول واکنش افزایش می‌یابد.

همان‌طور که گفتیم، مولکول‌های واکنش‌دهنده برای آن‌که از راه برخورد با هم، به مولکول‌های کمپلکس فعال شده تبدیل شوند، باید از یک مقدار انرژی که آن را انرژی فعالسازی نامیدیم، برخوردار باشند. حال وقتی دمای واکنشی را بالا می‌بریم، مولکول‌های واکنش‌دهنده آن، آسان‌تر می‌توانند انرژی فعالسازی را فراهم کنند و به مولکول‌های کمپلکس فعال شده تبدیل شوند. از این رو سرعت واکنش با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد.

میزان افزایش سرعت یک واکنش با دما تابع مقدار انرژی فعالسازی آن واکنش است. هر اندازه انرژی فعالسازی واکنشی بیشتر باشد، میزان افزایش سرعت آن با دما چشم‌گیرتر است. در جدول ۷-۲ سه واکنش آشنا و انرژی فعالسازی آنها داده شده است. علاوه بر آن، چند برابر شدن سرعت هریک از آن‌ها در نتیجه  $10^{\circ}\text{C}$  افزایش دما نیز در همان جدول داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، اثر افزایش دما در افزایش سرعت آن واکنشی که انرژی فعالسازی بیشتری است، آشکارتر است.

جدول ۷-۲- افزایش  $10^{\circ}\text{C}$  دما، افزایش‌های مختلفی را در سرعت واکنش‌های مختلف به وجود می‌آورد.

| واکنش   | انرژی فعالسازی بر حسب کیلوژول بر مول | چند برابر شدن سرعت در نتیجه $10^{\circ}\text{C}$ افزایش دما |
|---|--------------------------------------|---|
| $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ | ۱۳۴                                  | ۵ الی ۶   |
| $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$    | ۷۳/۵                                 | ۲/۶   |
| $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ | ۱۰/۵                                 | ۱/۱۵  |

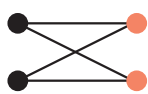
تمرین ۷-۵: با در نظر گرفتن انرژی فعالسازی در واکنش زیر:



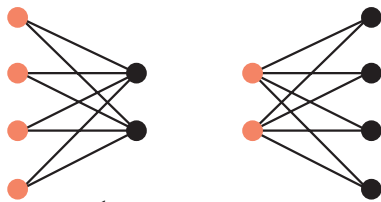
اثر افزایش دما بر افزایش سرعت آن دو را با هم مقایسه کنید.

## ۷-۷- سرعت واکنش و غلظت واکنش‌دهنده‌ها

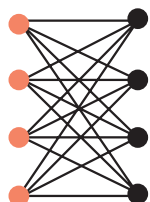
هرگاه غلظت واکنش‌دهنده‌های یک واکنش را افزایش دهیم، سرعت آن واکنش افزایش می‌یابد. دلیل افزایش سرعت واکنش با افزایش غلظت واکنش‌دهنده‌ها آن است که تعداد برخوردهای مولکول‌های واکنش‌دهنده با هم، با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. در واقع، وقتی غلظت مولکول‌های



الف) امکان چهار برخورد در کار است.

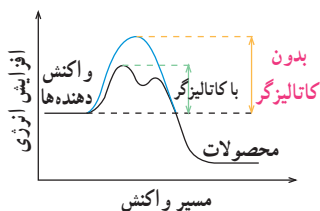


ب) با دو برابر شدن تعداد یک نوع از مولکولها امکان هشت برخورد فراهم می شود.



ج) با دو برابر شدن تعداد هر دو نوع مولکول، امکان شانزده برخورد فراهم می شود.

شکل ۷-۷- بستگی تعداد برخوردها با غلظت، دایره‌های سیاه، یک نوع مولکول و دایره‌های رنگی یک نوع مولکول دیگر را نشان می دهند.

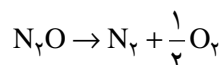


شکل ۷-۸- کاتالیزگر، واکنش را از راهی که انرژی فعالسازی آن کم تر است، پیش می برد.

واکنش دهنده را چند برابر می کنیم، تعداد برخوردهای آن مولکولها با هم نیز چند برابر می شود و از آنجا تعداد مولکولهای کمپلکس فعال شده بیش تری تشکیل می شود که این باعث افزایش سرعت تشکیل محصول می شود. شکل ۷-۷ را به دقت از نظر بگذرانید.

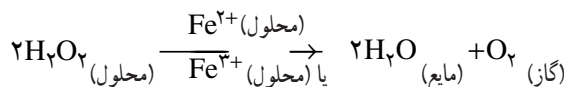
## ۸-۷- سرعت واکنش و کاتالیزگر

آزمایش نشان می دهد که کاتالیزگرها سرعت واکنشهای شیمیایی را افزایش می دهند. اکنون می خواهیم بدانیم که کاتالیزگر چگونه سرعت یک واکنش شیمیایی را تغییر می دهد. کاتالیزگر راه انجام واکنش را تغییر می دهد و واکنش را از راهی پیش می برد که به انرژی فعالسازی کم تری نیاز دارد. برای مثال، انرژی فعالسازی واکنش تجزیه  $N_2O$ :



برابر با  $250 \text{ kJmol}^{-1}$  است. این مقدار، انرژی فعالسازی بالایی است. از این رو، سرعت این تجزیه بدون دخالت کاتالیزگر بسیار پایین است. در مقابل وقتی  $N_2O$  را در تماس با سطح طلا قرار می دهیم با سرعت بسیار بیش تری تجزیه می شود. در اینجا طلا به عنوان یک کاتالیزگر جامد عمل می کند. تجربه نشان می دهد که انرژی فعالسازی واکنش یادشده در مجاورت طلا، در حدود  $120 \text{ kJmol}^{-1}$  است. کم شدن انرژی فعالسازی واکنش در مجاورت طلا، از  $250^\circ$  کیلوژول بر مول به  $120^\circ$  کیلوژول بر مول باعث صدها هزار برابر شدن سرعت تجزیه  $N_2O$  می شود. در شکل ۷-۸ چگونگی کم شدن انرژی فعالسازی در مجاورت کاتالیزگر نشان داده شده است.

واکنشهای کاتالیزی به دو دسته تقسیم می شوند. همگن و ناهمگن. واکنشهای کاتالیزی همگن آنهایی هستند که مخلوط واکنش دهنده و کاتالیزگر در آنها در یک فاز قرار دارند. برای مثال، تجزیه هیدروژن پروکسید (آب اکسیژنه) با دخالت یونهای آهن (II)، یا آهن (III) یک واکنش کاتالیزی همگن است، زیرا در آن، کاتالیزگر و هیدروژن پروکسید هر دو به حالت محلول هستند.



واکنشهای کاتالیزی ناهمگن آنهایی هستند که در آنها واکنش دهنده‌ها و کاتالیزگر در دو فاز هستند. تجزیه  $N_2O$  روی طلا یک واکنش کاتالیزی ناهمگن است.

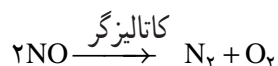
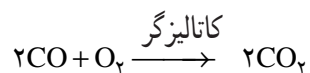


شکل ۷-۹ یک حشره‌ی بمباران کننده و مکانیسم دفاعی آن را نشان می دهد. در عضو دفاعی این حشره هیدروژن پروکسید به وسیله کاتالیزگر ویژه‌ای تجزیه می شود. گرمای حاصل از واکنش تجزیه هیدروژن پروکسید آب را به شکل بخار درمی آورد. مخلوط اکسیژن و بخار آب همراه با مواد دیگر با فشار از عضو دفاعی حشره فوران می کند و دشمن را می ترساند.

تجزیه هیدروژن پروکسید را می توان به وسیله‌ی کاتالیزگر منگنز دی‌اکسید ( $MnO_2$ ) تسریع کرد

(شکل ۱۰-۷). مقدار کمی گرد منگنز دیوکسید را که سیاه رنگ است، روی یک قطعه کاشی بریزید. با یک قطره چکان قطره قطره از یک محلول هیدروژن پروکسید روی آن بریزید. مشاهده خواهید کرد که هیدروژن پروکسید در مجاورت  $MnO_2$  تجزیه می شود.

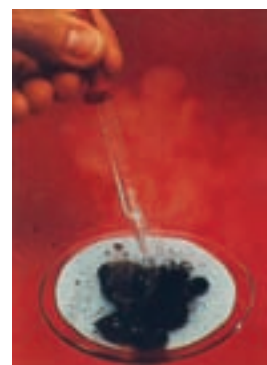
در کشورهای پیشرفته، در آگروز اتومبیل ها یک دستگاه مبدل کاتالیزی را که دارای مخلوط چند کاتالیزگر مانند پلاتین / پالادیم / رودیم است (شکل ۱۱-۷)، کار می گذارند. این دستگاه گازهای سمی ناشی از سوختن بنزین در موتور اتومبیل را به گازهای کم زیان تر تبدیل می کند. مانند مثال های زیر:



روی هم رفته، کاتالیزگرها در سرعت بخشیدن به فرایندهای صنایع شیمیایی نقش اساسی دارند. با به کار گرفتن کاتالیزگرهای مناسب می توان زمان تهیه بسیاری از محصولات شیمیایی را چندین بار کوتاه تر کرد و از آن جا به موفقیت های اقتصادی چشم گیری دست یافت. در صنایع مهمی چون تهیه اسیدها به ویژه سولفوریک اسید تهیه آمونیاک، هیدروژن دادن به روغن های سیرنشده، تهیه بسیاری از فرآورده های پتروشیمی و ... از کاتالیزگرهای گوناگون استفاده می شود که شما در آینده با آنها آشنا خواهید شد.



شکل ۹-۷- یک حشره‌ی بمباران کننده و مکانیسم دفاعی آن



شکل ۱۰-۷- محلول هیدروژن پروکسید در مجاورت منگنز دیوکسید به طور شدید تجزیه می شود.



شکل ۱۱-۷- یک مبدل کاتالیزی اتومبیل، در این مبدل مخلوطی از کاتالیزگرهای پلاتین / پالادیم / رودیم به کار رفته است.

۷-۱ در یک واکنش شیمیایی با گذشت زمان چه تغییری در تعداد مول‌های مواد واکنش دهنده و محصولات پیش می‌آید؟

۷-۲ هرگاه در واکنش  $A \rightarrow B$ ، در مدت ۵ دقیقه،  $2/0$  مول از A به B تبدیل شود، سرعت متوسط از بین رفتن A و سرعت متوسط تولید B در مدت زمان داده شده را حساب کنید.

۷-۳ دو واکنش آشنا که در شرایط معمولی سریع انجام می‌شوند و دو واکنش آشنا که در شرایط معمولی کند هستند، نام ببرید و معادله‌ی شیمیایی هر یک را هم بنویسید.

۷-۴ در یک آزمایش، از واکنش میان فلز روی و محلول هیدروکلریک اسید ۲۴۶ سانتی‌متر مکعب گاز هیدروژن با فشار ۱ اتمسفر و دمای  $27^{\circ}\text{C}$  در مدت ۱۰ دقیقه حاصل شده است.

الف) سرعت متوسط گاز هیدروژن را برحسب لیتر بر دقیقه حساب کنید.

ب) سرعت متوسط تولید گاز هیدروژن و سرعت متوسط از بین رفتن HCl را برحسب مول بر دقیقه حساب کنید.

۷-۵ با پیشرفت یک واکنش، سرعت آن به تدریج کم می‌شود، آن را از دید مولکولی توضیح دهید.

۷-۶ عواملی را که در سرعت یک واکنش مؤثرند، نام ببرید. نقش هر یک را از دید مولکولی توضیح دهید.

۷-۷ کمپلکس فعال شده چگونه تشکیل می‌شود؟ برخی ویژگی‌های آن را شرح دهید.

۷-۸ نمودار تغییر انرژی را با در نظر گرفتن کمپلکس فعال شده برای یک واکنش انرژی ده و یک واکنش انرژی گیر رسم کنید.

۷-۹ انرژی فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت یک واکنش معین به ترتیب  $75\text{kJmol}^{-1}$  و  $125\text{kJmol}^{-1}$  است.  $\Delta H$  این واکنش را حساب کنید. نمودار تغییر انرژی آن را رسم کنید.

۷-۱۰ در یک آزمایش، تغییر غلظت  $\text{N}_2\text{O}_5$  با زمان در دمای  $67^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری شده و نتیجه‌های زیر به دست آمده است:

| زمان (دقیقه)       | ۰     | ۱     | ۲     | ۳     | ۴     |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| غلظت (مول بر لیتر) | ۰/۱۶۰ | ۰/۱۱۳ | ۰/۰۸۰ | ۰/۰۵۶ | ۰/۰۴۰ |

الف) معادله واکنش تجزیه  $\text{N}_2\text{O}_5$  را بنویسید. ب) سرعت متوسط تجزیه  $\text{N}_2\text{O}_5$  را در هر یک از دوره‌های زمانی ۰ تا ۱ دقیقه، ۱ تا ۲ دقیقه، ۲ تا ۳ دقیقه، ۳ تا ۴ دقیقه، ۴ تا ۵ دقیقه و ۵ تا ۶ دقیقه حساب کنید. ج) از مقایسه این سرعت‌ها با یکدیگر به چه نتیجه‌آموزنده‌ای می‌توان دست یافت؟

۷-۱۱ چگونه انجام یک واکنش را از دید مولکولی شرح دهید. چه شرایطی برای آن که برخوردهای بین مولکول‌های واکنش دهنده به انجام واکنش منتهی شود، لازم است؟

۷-۱۲- در واکنش  $A \rightarrow B$  انرژی‌های فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت به ترتیب  $30^\circ$  و  $50^\circ$  کیلوژول بر مول است. الف) واکنش رفت سریع‌تر است یا واکنش برگشت، چرا؟ ب)  $\Delta H$  واکنش را حساب کنید. ج) نمودار تغییر انرژی برای این واکنش را رسم کنید (می‌توان کمپلکس فعال شده برای این واکنش را با  $A^*$  نشان داد).

۷-۱۳- چرا سرعت واکنشی که انرژی فعالسازی آن بزرگتر است، کم‌تر است؟

۷-۱۴- چه رابطه‌ای میان انرژی تشکیل کمپلکس فعال شده از مواد واکنش دهنده و انرژی فعالسازی واکنش برقرار است؟

۷-۱۵- تفاوت میان محتوای انرژی کمپلکس فعال شده با مواد واکنش دهنده و محصولات را با انرژی‌های فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت مقایسه کنید. این مقایسه را در یک نمودار مناسب خلاصه کنید.

۷-۱۶- چرا سرعت واکنش‌های شیمیایی با دما افزایش می‌یابد؟

۷-۱۷- در واکنش  $2HI \rightarrow H_2 + I_2$  اگر دما را از  $27^\circ C$  به  $37^\circ C$  افزایش دهیم، سرعت آن تقریباً ۱۱ برابر می‌شود. دلیل آن را شرح دهید.

۷-۱۸- اثر افزایش غلظت روی سرعت واکنش را از دید برخورد مولکول‌های واکنش دهنده با یکدیگر شرح دهید. هرگاه در واکنشی مانند  $A + B \rightarrow \dots$  غلظت A و B دو برابر شود، سرعت آن چند برابر خواهد شد؟

۷-۱۹- نقش کاتالیزگر را در افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی با رسم نمودار لازم شرح دهید.

۷-۲۰- پنج مورد از کاربرد کاتالیزورها در صنایع شیمیایی را نام ببرید.