

# بخش ۱

## سینتیک شیمیایی



برنده‌ی مسابقه خودرویی است که با بالاترین سرعت متوسط رانده می‌شود.

بی‌تردید برای شما سرعت واژه‌ای آشناست. واژه‌ای که یادآور شور و هیجان زندگی است. اما اگر نیک بنگرید آن را تداعی کننده‌ی مرگ و نیستی نیز خواهید یافت (!) از این روست که میزان لذت از سرعت را هم ارز مقدار آشنایی با شیوه‌های مهار سرعت می‌دانند. زیرا گاهی لازم است که آهستگی یا شاید توقف را نیز تجربه کرد.

شیمی‌دان‌ها نیز به سرعت علاقه‌مندند. برخی در پی سرعت بخشیدن به واکنش‌ها یا یافتن واکنش‌هایی پربازده برای تولید یک فراورده‌ی شیمیایی هستند. واکنشی که در مدتی کوتاه مقدار چشم‌گیری فراورده تولید کند. فراورده‌ای خالص که تولید آن صرفه‌ی اقتصادی داشته باشد. برخی دیگر نیز در پی یافتن راهی برای کاهش سرعت یا متوقف کردن واکنش‌های ناخواسته‌اند، تا شاید از این طریق شرایط مناسبی برای نگهداری و افزایش طول عمر فراورده‌های

خود به خودی بودن یک واکنش از دید ترمودینامیک به این معنا نیست که واکنش یاد شده بایستی با سرعت انجام شود. واکنش‌های بسیاری وجود دارد که ترمودینامیک امکان وقوع آن را پیش‌بینی می‌کند اما از دید سینتیک شیمیایی راه مناسبی برای وقوع آن‌ها وجود ندارد. سینتیک شیمیایی و ترمودینامیک شیمیایی را می‌توان مکمل یک دیگر دانست. زیرا ترمودینامیک با تعیین سطح انرژی واکنش دهنده‌ها و فراورده‌ها و تغییر آنتروپی، امکان وقوع واکنش را بررسی می‌کند در حالی که سینتیک درباره‌ی چگونگی تبدیل آن‌ها به یک‌دیگر و شرایط بهینه برای انجام شدن واکنش گفت‌وگو می‌کند.

شیمیایی بیابند و امکان استفاده از آن‌ها را برای مدت بیش‌تری تضمین کنند.

آشکار است که این توانایی به دست نخواهد آمد مگر شیمی دان‌ها درباره‌ی شرایط و چگونگی وقوع انواع واکنش‌های شیمیایی، ساختار و ویژگی‌های گونه یا گونه‌هایی که در هر مرحله از واکنش تولید یا مصرف می‌شوند و در واقع عوامل مؤثر بر سرعت، آگاهی لازم را داشته باشند. از این طریق است که می‌توان سرعت واکنش‌ها را به کنترل درآورد و هر جا که لازم بود با اعمال تغییری مناسب آن را افزایش یا کاهش داد یا حتی متوقف کرد. سینتیک شیمیایی شاخه‌ای از شیمی است که چنین اطلاعاتی را در اختیار می‌گذارد.

روزانه میلیاردها واکنش شیمیایی در اطراف و درون بدن ما به وقوع می‌پیوندد. برخی مانند واکنش سوختن بنزین در سیلندر یک خودرو بسیار سریع، برخی مانند زنگ زدن وسایل آهنی آهسته و برخی مانند پوسیده شدن و سرانجام خرد شدن ورقه‌های یک کتاب بسیار آهسته‌تر هستند، شکل ۱.



(آ)



(ب)

**شکل ۱** زمان لازم برای وقوع کامل واکنش‌های شیمیایی گستره‌ای کم‌تر از چند صدم ثانیه تا چند سده را در بر می‌گیرد. (آ) کتاب‌های دست‌نویس یا چاپی قدیمی که دستاوردهای ارزشمند تمدن بشری طی سده‌های گذشته به شمار می‌آیند، با گذشت زمان و بر اثر تجزیه‌ی سلولوز (ماده‌ی سازنده‌ی کاغذ) به تلی از خرده کاغذ تبدیل می‌شوند. سالانه مبالغ هنگفتی برای جلوگیری از وقوع این واکنش و نابودی این آثار گرانبها هزینه می‌شود. (ب) اشیای آهنی در معرض هوا و رطوبت به آرامی زنگ می‌زنند و زنگاری بر چهره‌ی آن‌ها می‌نشیند. پوششی که با گذشت زمان ضخیم‌تر شده، به دلیل تردی فرومی‌ریزد و سرانجام از فلزی چون آهن، نمکی بیش‌باقی نمی‌گذارد.

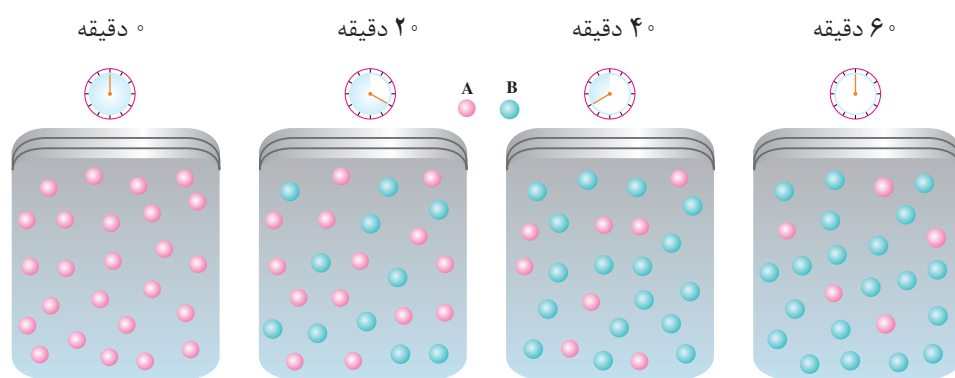
## مفهوم سرعت چیست؟

فرض کنید که شما با یک خودرو در آزادراهی به سمت تهران در حرکت هستید. ساعت

۸:۱۵ از مقابل تابلوی «تهران ۲۵km» عبور می‌کنید و در ساعت ۸:۳۵ از برابر تابلوی «تهران ۵km» می‌گذرید. همان‌طوری که می‌دانید سرعت برابر مسافت طی شده تقسیم بر

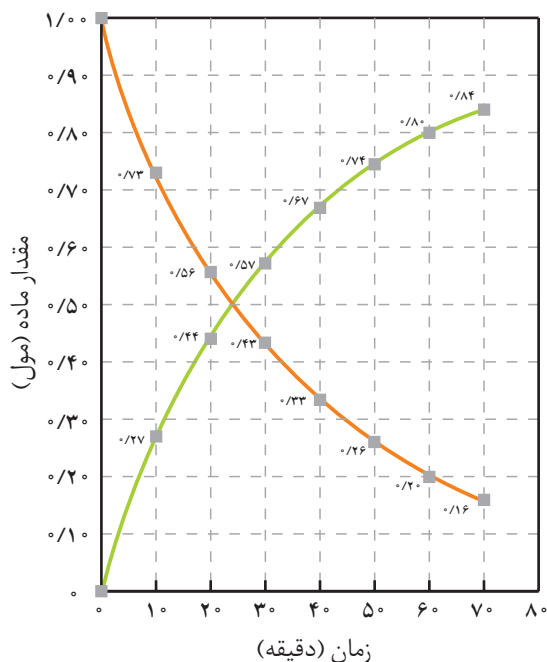
زمان طی مسیر است. بنابراین با محاسبه ای ساده درمی یابید که سرعت حرکت شما  $60 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$  است. این عدد سرعت متوسط حرکت را معین می کند. زیرا این امکان وجود دارد که در طول راه به دلیل نزدیک شدن به یک خودرو ناگزیر به کاهش سرعت شده باشید یا برای زدن بنزین یا رفع یک ایراد فنی، اندکی توقف کرده باشید. به واقع در طول مسیر، سرعت حرکت شما تغییر کرده است. با نگاهی به سرعت سنج خودرو می توان در هر لحظه سرعت حرکت را معین کرد. این سرعت لحظه ای از تقسیم مسافت طی شده در زمان کوتاهی به دست می آید که با آن سرعت در آزادراه حرکت کرده اید. به همین روش سرعت لحظه ای و سرعت متوسط برای هر تغییر دیگری هم چون سرعت یک واکنش شیمیایی قابل محاسبه است. سرعت واکنش به ما می گوید که واکنش یاد شده تا چه اندازه سریع روی می دهد. سرعت واکنش کمیتی تجربی است و با اندازه گیری سرعت مصرف واکنش دهنده (ها) یا سرعت تولید فراورده (ها) معین می شود. از این رو، بسته به ویژگی های قابل اندازه گیری واکنش دهنده (ها) یا فراورده (ها) از جمله جرم، حجم، فشار، غلظت یا رنگ و با توجه به دما می توان سرعت یک واکنش شیمیایی را تعیین کرد.

با دقت به شکل ۲ نگاه کنید. در این شکل گوی های سرخ ماده ی A و گوی های آبی ماده ی B را نشان می دهند. فرض کنید که هر گوی سرخ نشان دهنده ی  $4/0^\circ$  مول از ماده ی A باشد. بنابراین در لحظه ی شروع واکنش ( $t = 0$ ) فقط یک مول A (۲۵ گوی سرخ) در ظرف واکنش وجود دارد. هر لحظه که واکنش به پیش می رود مقداری از A به B تبدیل شده، رفته رفته بر مقدار B (گوی های آبی) افزوده می شود.



**شکل ۲** بررسی پیشرفت واکنش فرضی  $A \rightarrow B$  در فاز گازی در ظرفی به حجم یک لیتر. این واکنش با یک مول A شروع می شود. هر گوی را هم ارز  $4/0^\circ$  مول از هر ماده در نظر بگیرید.

در شکل صفحه ی بعد نمودار تغییر تعداد مول های مواد شرکت کننده در واکنش به عنوان تابعی از زمان نشان داده شده است.



شکل ۳ پیشرفت واکنش فرضی  
 $A \rightarrow B$  در یک ظرف یک لیتری؛  
 کدام نمودار تغییر تعداد مول A و  
 کدام یک تغییر تعداد مول B را در حین  
 پیشرفت واکنش با گذشت زمان نشان  
 می دهد؟

همان طوری که مشاهده می شود تعداد مول های ماده ی A در دقیقه ی بیست ام  
 $0.56 \text{ mol}$  و بیست دقیقه پس از آن  $0.33 \text{ mol}$  است. بنابراین تغییر تعداد مول های آن  
 $(\Delta n_A)$  در این بیست دقیقه برابر است با:

$$\Delta n_A = n_2 - n_1 = 0.33 \text{ mol} - 0.56 \text{ mol} = -0.23 \text{ mol}$$

علامت منفی نشان دهنده ی کاهش مقدار A طی واکنش است. به عبارت دیگر با  
 گذشت زمان از مقدار A کم می شود. با تقسیم  $\Delta n_A$  بر زمان وقوع این کاهش، سرعت  
 متوسط واکنش به دست می آید.

$$\begin{aligned} \text{سرعت متوسط مصرف A} &= -\frac{\text{تغییر تعداد مول های A}}{\text{زمان وقوع این تغییر}} = -\frac{-0.23 \text{ mol}}{20 \text{ min}} \\ &= 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

از آن جا که سرعت کمیتی مثبت است با قراردادن علامت منفی در کنار این رابطه  
 ضمن تأکید بر مصرف ماده ی A و در واقع کاهش تعداد مول های آن، عدد محاسبه شده نیز  
 مثبت به دست خواهد آمد.

از آن جا که واکنش  $A \rightarrow B$  در فاز گازی و در ظرفی به حجم یک لیتر روی می دهد،  
 برای محاسبه ی سرعت متوسط واکنش بایستی از تغییر غلظت مولی هریک از مواد  
 شرکت کننده در واکنش استفاده کرد.

$$\text{غلظت مولی A در دقیقه ی بیست ام} = [A]_1 = 0.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{غلظت مولی A در دقیقه ی چهل ام} = [A]_2 = 0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{تغییر در غلظت مولی A} = \Delta[A] = [A]_2 - [A]_1 = -0.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

غلظت مولی یک ماده را  
 با قراردادن فرمول شیمیایی  
 ماده ی یادشده در داخل  
 کروشه مشخص می کنند.  
 $[A] \equiv A$  غلظت مولی

$$\text{سرعت متوسط مصرف A} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$= -\frac{-0.23 \text{ mol.L}^{-1}}{2 \text{ min}} = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

سرعت تولید B نیز به شیوه‌ای مشابه و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید.

$$\text{سرعت متوسط تولید B} = +\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

در این رابطه علامت مثبت نشان دهنده‌ی افزایش مقدار B طی واکنش است. به عبارت دیگر با گذشت زمان بر مقدار B افزوده می‌شود.

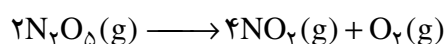
### ..... خود را بیازمایید

با توجه به شکل ۳ جدول زیر را کامل کنید. درباره‌ی علامت عددهای به دست آمده در کلاس گفت و گو کنید.

سرعت متوسط تولید B	تغییر غلظت B $\Delta[B]$	سرعت متوسط مصرف A	تغییر غلظت A $\Delta[A]$	گستره‌ی زمانی ۲۰ دقیقه
				از آغاز تا دقیقه‌ی ۲۰
				از دقیقه‌ی ۲۰ تا دقیقه‌ی ۴۰
				از دقیقه‌ی ۴۰ تا دقیقه‌ی ۶۰

### ..... هم‌چون دانشمندان

واکنش تجزیه‌ی دی‌نیتروژن پنتوکسید را در نظر بگیرید:



۱- در دو جدول زیر به ترتیب غلظت مولی  $\text{NO}_2(\text{g})$  و  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  در زمان‌های مختلف

پس از شروع واکنش داده شده است. هر دو جدول را کامل کنید.

زمان (s)	$[\text{NO}_2(\text{g})]$	$\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]$	$(+\frac{\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t})^*$
۰	۰	.....	.....
۱۰۰	۰/۰۰۶۳	.....	.....
۲۰۰	۰/۰۱۱۵	.....	.....
۳۰۰	۰/۰۱۶۰	.....	.....
۴۰۰	۰/۰۱۹۷	.....	.....
۵۰۰	۰/۰۲۲۹	.....	.....
۶۰۰	۰/۰۲۵۶	.....	.....

\* سرعت متوسط تشکیل  $\text{NO}_2(\text{g})$

زمان (s)	$[N_2O_5(g)]$	$\Delta[N_2O_5(g)]$	$(-\frac{\Delta[N_2O_5(g)]}{\Delta t})^*$
۰	۰/۰۲۰۰	.....	.....
۱۰۰	۰/۰۱۶۹	.....	.....
۲۰۰	۰/۰۱۴۲	.....	.....
۳۰۰	۰/۰۱۲۰	.....	.....
۴۰۰	۰/۰۱۰۱	.....	.....
۵۰۰	۰/۰۰۸۶	.....	.....
۶۰۰	۰/۰۰۷۲	.....	.....

\* سرعت متوسط مصرف  $N_2O_5(g)$

۲- با توجه به داده‌های این دو جدول، روی یک کاغذ میلی متری نمودار تغییر غلظت  $N_2O_5(g)$  و  $NO_2(g)$  را نسبت به زمان رسم کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

آ. با گذشت زمان سرعت متوسط مصرف  $N_2O_5(g)$  چه تغییری کرده است؟

ب. با گذشت زمان سرعت متوسط تشکیل  $NO_2(g)$  چه تغییری کرده است؟

پ. در یک گستره‌ی زمانی معین سرعت متوسط تشکیل  $NO_2(g)$  با سرعت متوسط مصرف  $N_2O_5(g)$  چه رابطه‌ای دارد؟ کم‌تر، بیش‌تر یا برابر است؟ چرا؟ با توجه به ضرایب استوکیومتری این دو ماده در معادله‌ی واکنش، پاسخ خود را شرح دهید.

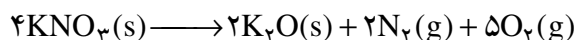
ت. سرعت متوسط تشکیل گاز اکسیژن در این واکنش برحسب  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  چه قدر است؟

**راهنمایی:** مطابق معادله‌ی موازنه شده‌ی واکنش در گستره‌ی زمانی معین همواره طی این واکنش تعداد مول‌های  $NO_2(g)$  تولید شده چهار برابر تعداد مول‌های  $O_2(g)$  است.

ث. با تقسیم سرعت متوسط تشکیل یا مصرف یک ماده‌ی شرکت‌کننده در واکنش بر ضریب استوکیومتری آن در معادله‌ی موازنه شده، سرعت واکنش به دست می‌آید. برای واکنش یاد شده این سرعت را با استفاده از سرعت متوسط تشکیل یا مصرف همه‌ی مواد شرکت‌کننده در واکنش به دست آورید و داده‌های به دست آمده را با هم مقایسه کنید. چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

### خود را بیازمایید

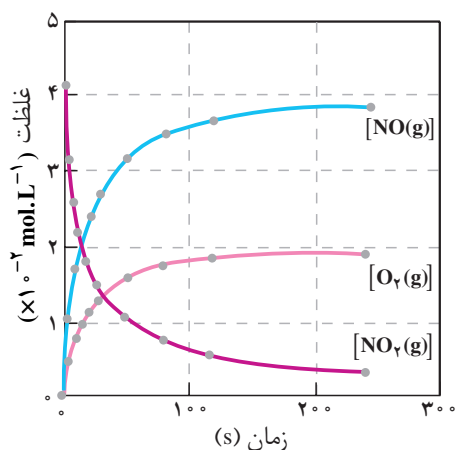
۱- پتاسیم نیترات در ظرفی به حجم  $2/0$  لیتر و دمایی بالاتر از  $50^\circ\text{C}$  مطابق واکنش زیر تجزیه می‌شود.



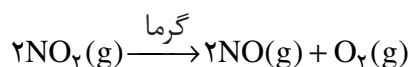
در صورتی که سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن  $4\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  باشد، سرعت متوسط تشکیل  $N_2(g)$  را برحسب  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  محاسبه کنید.

۲- در شکل زیر داده‌های تجربی مربوط به واکنش تجزیه‌ی  $\text{NO}_2(\text{g})$  بر اثر گرما داده

شده است:



غلظت ( $\times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )		زمان (s)	
$[\text{NO}_2(\text{g})]$	۰/۳ ۰/۵ ۰/۷ ۱/۰ ۱/۴ ۱/۸ ۲/۱ ۲/۵ ۳/۱ ۴/۱	۲۴۰ ۱۲۰ ۸۰ ۵۰ ۳۰ ۲۰ ۱۵ ۱۰ ۵ ۰	
$[\text{NO}(\text{g})]$	۳/۸ ۳/۶ ۳/۴ ۳/۱ ۲/۷ ۲/۳ ۲/۰ ۱/۶ ۱/۰ ۰/۰		
$[\text{O}_2(\text{g})]$	۱/۹ ۱/۸ ۱/۷ ۱/۶ ۱/۳ ۱/۱ ۱/۰ ۰/۸ ۰/۵ ۰/۰		



ا. سرعت متوسط تولید  $\text{O}_2(\text{g})$  و سرعت متوسط مصرف  $\text{NO}_2(\text{g})$  را در ده ثانیه‌ی دوم واکنش محاسبه کنید.

ب. با توجه به پاسخ قسمت (آ) چه رابطه‌ای میان سرعت متوسط تولید  $\text{O}_2(\text{g})$  و سرعت متوسط مصرف  $\text{NO}_2(\text{g})$  وجود دارد؟

پ. چرا شیب نمودار تولید  $\text{NO}(\text{g})$  تندتر از شیب نمودار تولید  $\text{O}_2(\text{g})$  است؟

ت. در جدول زیر غلظت  $\text{NO}(\text{g})$  و  $\text{NO}_2(\text{g})$  در زمان‌های مختلف پس از شروع واکنش داده شده است. این جدول را کامل کنید. از مقایسه‌ی داده‌های به دست آمده در دو ستون آخر، چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

زمان (s)	$[\text{NO}_2(\text{g})]$ ( $\times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )	$[\text{NO}(\text{g})]$ ( $\times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )	$-\frac{\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t}$	$+\frac{\Delta[\text{NO}(\text{g})]}{\Delta t}$	ضریب استوکیومتری $\text{NO}_2(\text{g})$	ضریب استوکیومتری $\text{NO}(\text{g})$
۰	۴/۱۰	۰/۰			$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
۵	۳/۱۰	۱/۰۰	$-\frac{1/00 \times 10^{-2}}{5}$	$+\frac{1/00 \times 10^{-2}}{5}$		
۱۰	۲/۵۰	۱/۶۰				
۱۵	۲/۱۰	۲/۱۰				
۲۰	۱/۸۰	۲/۳۰				
۳۰	۱/۴۰	۲/۷۰				
۵۰	۱/۰۰	۳/۱۰				
۸۰	۰/۷۰	۳/۴۰				
۱۲۰	۰/۵۰	۳/۶۰				
۲۴۰	۰/۳۰	۳/۸۰				



شمار اندکی از واکنش های شیمیایی همواره با سرعت ثابتی پیشرفت می کنند. بیش تر واکنش ها در آغاز یعنی هنگامی که غلظت واکنش دهنده ها زیاد است، سریع هستند ولی با گذشت زمان و با مصرف واکنش دهنده ها سرعت آن ها رفته رفته کاهش می یابد. این کاهش ادامه می یابد تا این که سرانجام به صفر برسد. در این هنگام می گویند که واکنش به طور کامل انجام شده است. واکنش هایی هم وجود دارد که سرعت آن ها پس از مدتی نه به صفر بلکه به مقدار ثابتی می رسد. با این گونه واکنش ها در بخش بعد آشنا خواهید شد.



پتاسیم در آب



آهن در آب

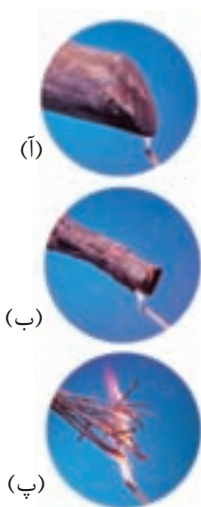
## عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

می دانید که عوامل گوناگونی بر سرعت واکنش های شیمیایی اثر می گذارند. ماهیت واکنش دهنده ها، حالت فیزیکی، غلظت، دما و کاتالیزگر. ماهیت (نوع یا جنس) واکنش دهنده ها اگر چه به عنوان یک متغیر برای بهبود سرعت یک واکنش مطرح نیست ولی از چهار عامل دیگر مهم تر است. برای مثال زدن جرقه در مخلوطی از  $O_2(g)$  و  $H_2(g)$  وقوع واکنشی را سبب می شود که بسیار سریع و به حالتی انفجاری روی می دهد. این درحالی است که با ایجاد همین جرقه در مخلوطی از  $H_2(g)$  و  $N_2(g)$  پدیده ای روی نمی دهد. واکنش آهن و پتاسیم با آب نیز به اهمیت اثر این عامل بر سرعت واکنش اشاره دارد، شکل ۴.

**شکل ۴** پتاسیم به سرعت با آب واکنش می دهد. آهن نیز با آب واکنش می دهد اما سرعت واکنش آن بسیار آهسته تر از واکنش پتاسیم با آب است. چرا؟

## حالت فیزیکی

می دانید که ماده می تواند به سه حالت جامد، مایع و گاز وجود داشته باشد. از آن جا که برای انجام واکنش باید واکنش دهنده ها مخلوط شوند تا در مجاورت یک دیگر قرار گیرند، بنابراین واکنش میان مواد گوناگون در فازهایی که چنین امکانی را برای آن ها فراهم کند، سریع تر خواهد بود. از این رو اگر واکنش دهنده ها در یک فاز قرار داشته باشند، مثلاً همگی گاز یا محلول در آب باشند، واکنش با سرعت بیش تری روی می دهد. این در حالی است که مجاورت دو فاز مختلف برای مثال مجاورت یک گاز با یک ماده ی جامد یا دو مایع مخلوط نشدنی در کنار هم، چنین شرایطی را برای وقوع واکنش فراهم نمی آورد. زیرا مجاورت واکنش دهنده های یاد شده تنها به مرز میان دو فاز وابسته است. از این رو تنها با خرد کردن ماده ی جامد می توان این سطح تماس را افزایش داد. به این ترتیب انتظار می رود که سرعت واکنش، افزایش چشم گیری پیدا کند، شکل ۵.



**شکل ۵** چوب در کدام حالت بهتر می سوزد؟ چرا؟



۱- هنگامی که مقادیر معینی از پتاسیم یدید ( $KI(s)$ ) و سرب ( $II$ ) نیترات  $(Pb(NO_3)_2(s))$  را در یک هاون چینی بریزیم و برای مدتی این دو جامد سفید رنگ را ضمن ساییدن مخلوط کنیم، جامد زردرنگی به آرامی تشکیل می شود. این ماده چیست؟ و تشکیل آن را چگونه توجیه می کنید؟

راهنمایی: بلورها توانایی زیادی برای جذب سطحی مواد گازی شکل موجود در هوا دارند.

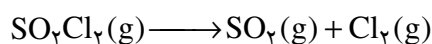
۲- در یک کارخانه ی تولیدکننده ی نشاسته از آرد گندم، انفجار مهیبی روی داده است. در کدام مکان احتمال وقوع چنین انفجاری بیش تر است؟ انبار گندم یا انبار آرد. چرا؟

## غلظت

به شکل ۶ نگاه کنید. در شکل ۶- آلیاف آهن در مجاورت هوا روی شعله قرار گرفته است. همان طوری که مشاهده می کنید الیاف آهن داغ و سرخ شده است ولی نمی سوزد. در شکل ۶- ب همان مقدار الیاف آهن داغ و سرخ شده در یک ارلن پر از اکسیژن خالص وارد شده است، همان طوری که مشاهده می کنید الیاف آهن به شدت در اکسیژن خالص می سوزد. تفاوت چشم گیر مشاهده شده در سرعت این واکنش را چگونه می توان توجیه کرد؟

حال به مثال دیگری توجه کنید. در جدول زیر اطلاعاتی درباره ی واکنش تجزیه

سولفوریل کلرید ( $SO_2Cl_2$ ) بر اثر گرما در دمای معین داده شده است:



شماره ی آزمایش	غلظت $SO_2Cl_2(g)$ در آغاز واکنش ( $mol.L^{-1}$ )	سرعت واکنش پس از گذشت مدت کوتاهی از آغاز واکنش ( $mol.L^{-1}.s^{-1}$ )
۱	۰/۱۰۰	$۲/۲ \times ۱۰^{-۶}$
۲	۰/۲۰۰	$۴/۴ \times ۱۰^{-۶}$
۳	۰/۳۰۰	$۶/۶ \times ۱۰^{-۶}$

همان طوری که دیده می شود سرعت واکنش در این سه آزمایش با هم تفاوت می کند. در آزمایش های ۲ و ۳ افزایش غلظت واکنش دهنده سبب افزایش سرعت واکنش شده است. به طوری که در آزمایش ۲، با دو برابر شدن غلظت سولفوریل کلرید، سرعت واکنش دو برابر شده است. آیا می توانید میان غلظت  $SO_2Cl_2(g)$  و سرعت واکنش رابطه ای پیدا کنید که افزایش مشاهده شده در سرعت را توجیه کند؟



(آ)

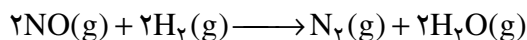


(ب)

شکل ۶ (آ) بررسی سوختن الیاف آهن در هوا  
(ب) در اکسیژن خالص

## خود را بیازمایید

گازهای  $\text{NO(g)}$  و  $\text{H}_2\text{(g)}$  به صورت زیر واکنش می دهند:



سرعت واکنش پس از گذشت مدت کوتاهی از آغاز واکنش ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	غلظت واکنش دهنده ها در آغاز واکنش ( $\text{mol.L}^{-1}$ )		شماره ی آزمایش
	[ $\text{NO(g)}$ ]	[ $\text{H}_2\text{(g)}$ ]	
$1/23 \times 10^{-3}$	۰/۱	۰/۱	۱
$2/46 \times 10^{-3}$	۰/۱	۰/۲	۲
$4/92 \times 10^{-3}$	۰/۲	۰/۱	۳

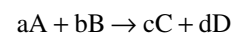
با توجه به داده های جدول به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.

آ. سرعت واکنش چه رابطه ای با  $[\text{H}_2]$  دارد؟ چرا؟

ب. در رابطه ی زیر، مقدار  $m$  را بیابید.

$$\text{سرعت واکنش} \propto [\text{H}_2] \times [\text{NO}]^m$$

از مطالعه ی سرعت بسیاری از واکنش های شیمیایی آشکار شده است که همواره می توان رابطه ای میان سرعت واکنش و غلظت واکنش دهنده ها برقرار کرد. برای مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



برای این واکنش می توان نوشت:

$$k[\text{A}]^m. [\text{B}]^n = \text{سرعت واکنش}$$

این رابطه را **قانون**

**سرعت** می گویند.

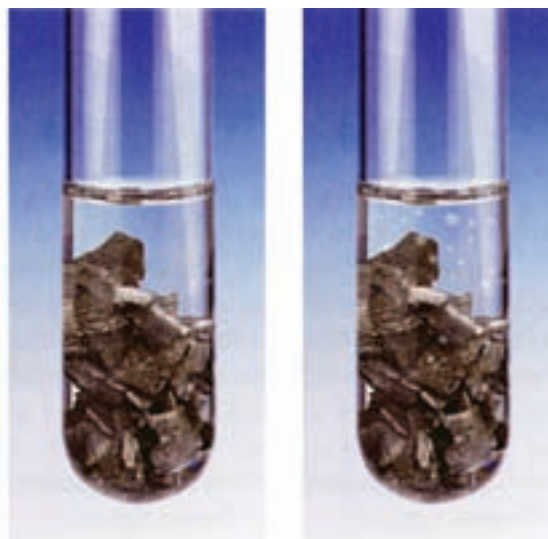
در این رابطه  $m$  و  $n$  به ترتیب مرتبه ی واکنش را نسبت به واکنش دهنده های  $\text{A}$  و  $\text{B}$  مشخص می کنند. این مقادیر که می توانند عددی درستی یا اعشاری باشند، به طور تجربی به دست می آیند.  $k$  نیز کمیتی تجربی است و **ثابت سرعت واکنش** گفته می شود.

## دما

دما یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر سرعت واکنش های شیمیایی است. معمولاً افزایش دما سرعت واکنش های شیمیایی را افزایش می دهد. در یک لوله ی آزمایش مقداری آب سرد و در لوله ی آزمایش دیگری مقداری آب جوش وجود دارد. اگر در هر دو لوله ی آزمایش مقدار مساوی منیزیم (صیقل داده شده) اضافه شود، ملاحظه می شود که واکنش منیزیم با آب سرد بسیار کند ولی واکنش آن با آب جوش سریع تر روی می دهد. در هر دو حالت واکنش انجام شده به صورت زیر است:



تجربیات روزانه نیز نشان می دهند که با افزایش دما سرعت واکنش های شیمیایی زیاد می شود. به عنوان مثال، با نگاه داری مواد غذایی در یخچال سرعت فرایندهای شیمیایی منجر به فساد می شود، در حالی که گرمای شعله ی اجاق گاز سرعت فرایندهای شیمیایی منجر به پختن غذا را افزایش می دهد.



شکل ۷ منیزیم در آب سرد (آ) به کندی واکنش می‌کند، درحالی‌که در آب داغ (ب) با سرعت بیش‌تری با آب واکنش می‌دهد.

## نظریه‌های سینتیک شیمیایی

تا به حال سرعت واکنش‌های شیمیایی را به صورت تجربی بررسی کردیم و بیش‌تر به جنبه‌های ماکروسکوپی آن‌ها پرداختیم ولی برای یافتن پاسخ بسیاری از پرسش‌های مطرح شده در ذهن شما باید واکنش‌ها را در سطح مولکولی بررسی کرد. برای این منظور دو نظریه‌ی مهم و اساسی مطرح شده است که واکنش‌های شیمیایی را در سطح مولکولی بررسی می‌کند.

آ - نظریه‌ی برخورد

ب - نظریه‌ی حالت گذار

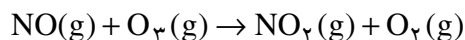
گرچه اساس هر دو نظریه، برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده است ولی میان آن‌ها تفاوت‌هایی بنیادی وجود دارد.

## نظریه‌ی برخورد

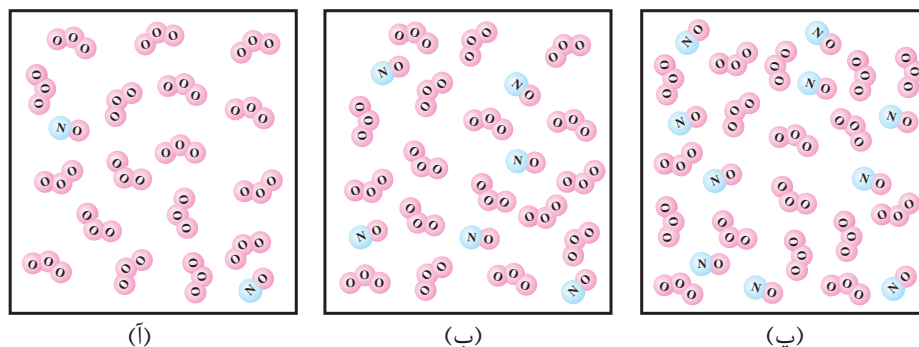
مطابق با این نظریه یک واکنش شیمیایی هنگامی روی می‌دهد که بین ذره‌های واکنش‌دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد. برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده می‌انجامد که طی آن ذره‌های برخوردکننده جهت‌گیری مناسب و انرژی کافی داشته باشند. البته افزایش تعداد برخورد میان ذره‌ها نیز احتمال وقوع برخوردهای مؤثر را افزایش می‌دهد. (چرا)؟

## تعداد برخوردها

واکنش نیتروژن مونوکسید با اوزون را در نظر بگیرید.



در شکل ۸ واکنش میان این دو گاز نشان داده شده است. این شکل ظرفی با حجم ثابت را نشان می‌دهد که از (آ) به (پ) تعداد مولکول های  $\text{O}_3$  ثابت ولی تعداد مولکول های  $\text{NO}$  افزایش یافته است.



شکل ۸ اثر غلظت بر سرعت واکنش های شیمیایی - بررسی افزایش تعداد برخوردها در واکنش  $\text{NO(g)}$  با  $\text{O}_3\text{(g)}$

## فکر کنید

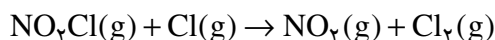
- ۱- با کمی دقت در شکل ۸ مشخص کنید که احتمال برخورد مولکول های  $\text{NO}$  با مولکول های  $\text{O}_3$  از (آ) به (پ) چه تغییری کرده است؟
- ۲- اگر بتوان نتیجه گرفت که افزایش غلظت باعث افزایش تعداد برخوردها و در نتیجه افزایش سرعت واکنش می شود، باین وصف سرعت واکنش در کدام ظرف بیش تر است؟

بنابراین بر طبق نظریه ی برخورد باید بین ذره های واکنش دهنده که به صورت گوی های سخت در نظر گرفته می شوند، برخورد صورت گیرد. بر طبق این نظریه سرعت واکنش به تعداد برخوردهای بین ذره های واکنش دهنده (در واحد حجم و در واحد زمان) بستگی دارد.

## جهت گیری مناسب ذره های برخوردکننده

برای این که برخورد بین ذره های واکنش دهنده به واکنش و تولید فراورده بینجامد، باید این ذره ها در جهت مناسبی به یک دیگر نزدیک شده، برخورد کنند.

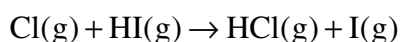
۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



برای انجام این واکنش دو برخورد در شکل روبه‌رو پیشنهاد شده است.

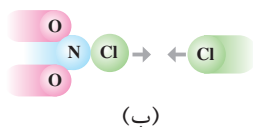
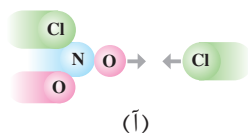
کدام جهت برای برخورد، به تولید فراورده می‌انجامد؟ چرا؟

۲- واکنش  $\text{Cl(g)} + \text{HI(g)} \rightarrow \text{HCl(g)} + \text{I(g)}$  را در فاز گازی در نظر بگیرید:



بر طبق نظریه‌ی برخورد برای انجام این واکنش باید بین  $\text{Cl(g)}$  و  $\text{HI(g)}$  برخوردی

صورت گیرد. با رسم یک شکل این برخورد مناسب را نشان دهید.



## انرژی کافی ذره‌ها هنگام برخورد

از میان همه‌ی برخوردها فقط تعداد معدودی منجر به انجام واکنش می‌شود. این تعداد

افزون بر داشتن جهت گیری مناسب باید دارای انرژی کافی نیز باشند. برای درک اثر این عامل

بر سرعت واکنش‌های شیمیایی، واکنش  $\text{NO(g)} + \text{O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$  را دوباره در نظر بگیرید. در

شکل ۹ برخوردهای بین مولکول‌های واکنش دهنده از سه جهت مختلف نشان داده شده است.

مولکول‌های  $\text{O}_3$  و  $\text{NO}$  دارای انرژی جنبشی هستند و در ظرف واکنش پیوسته با

یک دیگر برخورد می‌کنند. ولی همه‌ی برخوردهای بین مولکول‌های واکنش دهنده به

واکنش نمی‌انجامد، زیرا همه‌ی آن‌ها دارای انرژی کافی نیستند. همان‌طوری که در شکل

۹ دیده می‌شود، فقط برخوردهای a به واکنش می‌انجامد و فراورده را تولید می‌کند ولی

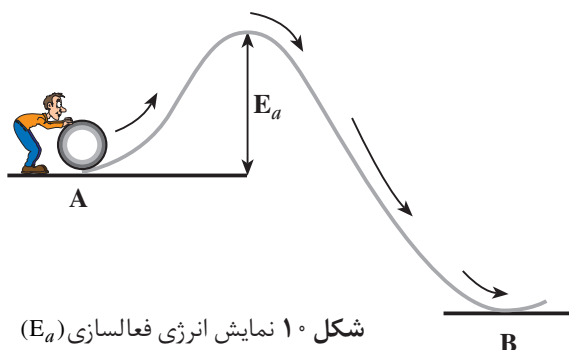
برخوردهای b و c فراورده‌ای تولید نمی‌کنند. (چرا؟)

به یک مثال توجه کنید. قطعه سنگی در نقطه‌ی A قرار دارد و شخصی می‌خواهد آن

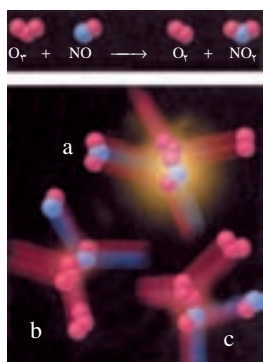
را به نقطه‌ی B منتقل کند ولی بین این دو نقطه یک قله وجود دارد، شکل ۱۰. برای

منتقل کردن قطعه سنگ از نقطه‌ی A به نقطه‌ی B قطعه سنگ باید از این قله بگذرد. برای

این منظور دست کم باید انرژی لازم برای رساندن سنگ به بالای قله فراهم باشد. زیرا از آن



شکل ۱۰ نمایش انرژی فعالساز ( $E_a$ )



شکل ۹ انرژی برخورد و سرعت واکنش. اگر چه تعداد زیادی برخورد به وقوع می‌پیوندد اما تنها شمار اندکی که دارای انرژی کافی و جهت گیری مناسب هستند به تولید فراورده می‌انجامند.

به بعد قطعه سنگ بر اثر نیروی گرانش روی سطح شیب دار به پایین سرازیر می شود. هم چون این مثال، در واکنش های شیمیایی نیز برای تبدیل واکنش دهنده ها به فرآورده ها (حرکت از نقطه ی A به نقطه ی B) مقداری انرژی لازم است. این مقدار انرژی حداقل مقدار لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی است و از آن با عنوان **انرژی فعالساز** یاد می شود. به نظر شما انرژی فعالساز صرف چه عملی می شود؟ در واکنش های شیمیایی تعداد اندکی از برخوردها که جهت گیری مناسبی نیز دارند، دارای حداقل انرژی لازم برای انجام واکنش هستند.

## بیش تر بدانید

نظریه ی برخورد، مدلی ساده برای توجیه واکنش های شیمیایی است. این نظریه دارای نارسایی هایی است که برخی از آن ها عبارتند از:

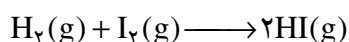
۱- نظریه ی برخورد برای واکنش های ساده در فاز گازی به کار می رود. از این نظریه نمی توان برای توجیه واکنش هایی استفاده کرد که در حالت محلول انجام می شوند. زیرا در حالت محلول فاصله ی بین ذره های واکنش دهنده کم است و نمی توان مانند فاز گازی ذره ها را جدا از یک دیگر و مستقل در نظر گرفت. ۲- در نظریه ی برخورد، ذره های واکنش دهنده به صورت گوی هایی سخت در نظر گرفته می شوند که برخوردی کشسان دارند، در صورتی که می دانیم ذره های واکنش دهنده ضمن مبادله ی انرژی بر یک دیگر نیز اثر می گذارند.

۲- در نظریه ی 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 نحوه ی انجام واکنش نقش دارند.

۴- با استفاده از نظریه ی برخورد فقط می توان گفت که انرژی فعالساز وجود دارد ولی نمی توان مقدار آن را محاسبه کرد.

## نظریه ی حالت گذار

در نظریه ی حالت گذار برخی از نارسایی های نظریه ی برخورد برطرف شده است. از جمله آن که این مدل افزون بر واکنش در فاز گازی برای فاز محلول نیز قابل استفاده است. واکنش  $H_2(g)$  با  $I_2(g)$  را در نظر بگیرید:



وقتی مولکول های واکنش دهنده یعنی  $H_2$  و  $I_2$  با هم برخورد کنند، مدت زمانی در کنار یک دیگر قرار می گیرند. در این هنگام (یعنی هنگام برخورد) پیوندهای موجود در ذره های واکنش دهنده دچار دگرگونی می شوند. به واقع پیوندهای اولیه ی آن ها تا حدودی سست شده، تشکیل پیوندهای تازه ای خودنمایی می کند، شکل ۱۱.