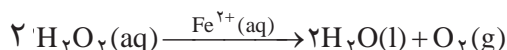
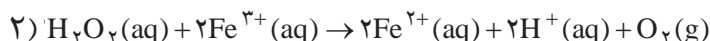


جدول ۳- اثر کاتالیزگرهای گوناگون بر واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید

انرژی فعال سازی	معادله واکنش
17 kcal mol^{-1}	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
10 kcal mol^{-1}	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{Fe}^{2+}} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
12 kcal mol^{-1}	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{Pt(s)}} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
2 kcal mol^{-1}	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{آهنیم کاتالاز}} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

سازوکار واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ به صورت زیر است:



واکنش های کاتالیز شده همگن و ناهمگن

در واکنش هایی مانند تجزیه محلول هیدروژن پراکسید در حضور $\text{I}^-(\text{aq})$ یا $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ که واکنش دهنده ها و کاتالیزگر در یک فاز هستند، واکنش کاتالیز شده همگن به شمار می رود. اما انجام همین واکنش در حضور Pt(s) یک واکنش کاتالیز شده ناهمگن است. توجه کنید که در این واکنش های کاتالیز شده ناهمگن، واکنش در فصل مشترک دو فاز رخ می دهد. بیشتر واکنش های صنعتی با کاتالیزگرهای جامد انجام می شوند. برای نمونه کاتالیزگر Fe(s) در تهیه NH_3 از N_2 و H_2 ، کاتالیزگر $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در کراکینگ هیدروکربن های سنگین و کاتالیزگر Pt(s) یا $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ برای اکسایش SO_2 به SO_3 به کار می روند.

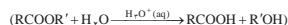
برای اینکه کاتالیزگر جامد به خوبی عمل کند باید یک یا چند واکنش گر روی آن جذب شیمیایی شوند (جذب سطحی فیزیکی تنها در واکنش های کاتالیز شده ناهمگن مانند ترکیب رادیکال ها با یکدیگر نقش دارند).

در جذب سطحی فیزیکی تغییر ماهیتی در ماده پدید نمی آید و به دلیل برهم کنش های واندروالس میان مولکول های جذب شده روی سطح کاتالیزگر جامد با دیگر مولکول های درون ظرف، ممکن است لایه های دوم و سوم نیز پدید آیند. این ΔH جذب سطحی، ناچیز و نزدیک به فرایند میعان است. این جذب تنها به ویژگی های جذب شونده بستگی دارد. در جذب شیمیایی که همواره تک لایه رخ می دهد، مواد جذب شده روی سطح با پیوند شیمیایی به سطح می چسبند تا با یکدیگر واکنش داده و فرآورده تولید کنند. در این جذب پس از تشکیل تک لایه، دیگر هیچ واکنشی میان جامد و گاز رخ نمی دهد. مقدار ΔH

آبکافت استرها نیز هم با $\text{H}_2\text{O}^+(\text{aq})$ و هم با $\text{OH}^-(\text{aq})$ (نه با اسید یا باز برونستد) کاتالیز می گردد. برخی OH^- را کاتالیزگر نمی دانند زیرا با RCOOH پدید آمده از آبکافت، ترکیب می شود و خود یک واکنش گر است.

واکنش خود کاتالیزوری

واکنشی است که در آن یکی از فرآورده ها به واکنش سرعت می بخشد. هنگامی که آبکافت استرها با یون هیدرونیوم کاتالیز می شود



با پدید آمدن RCOOH و یونیده شدن جزئی آن H_2O^+ پدید می آید که خود، سرعت واکنش را افزایش می دهد. نوع دیگر واکنش خود کاتالیزی، $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + 2\text{A}$ است که در آن غلظت A کم کم افزایش می یابد و این افزایش، کاهش r را به دلیل کاهش $[\text{B}]$ جبران می کند.

در این جذب از جذب فیزیکی بیشتر است. بیشتر کاتالیزگرهای ناهمگن، فلزهای واسطه و اکسید آنها هستند. اگر ΔH جذب شیمیایی واکنش گرهای روی سطح کاتالیزگر کوچک باشد، جذب سطحی کمتری رخ می دهد و واکنش کند انجام می شود.

برای افزایش سطح کاتالیزگر آن را روی یک پایه خلل و فرج دار پخش می کنند. این پایه اغلب دارای سیلیکاژل (SiO_2)، آلومینا (Al_2O_3) و زغال است.

فعالیت و عمر یک کاتالیزگر ممکن است با افزودن موادی به نام **پیش برنده** افزایش یابد. برای نمونه به کاتالیزگر Fe در تهیه NH_3 اندکی از اکسیدهای V و Zr، Ti، Mg، Si، Al، Ca، K می افزایند تا از به هم چسبیدن بلورهای ریز آهن به یکدیگر و کاهش سطح فعالیت آن جلوگیری کند.

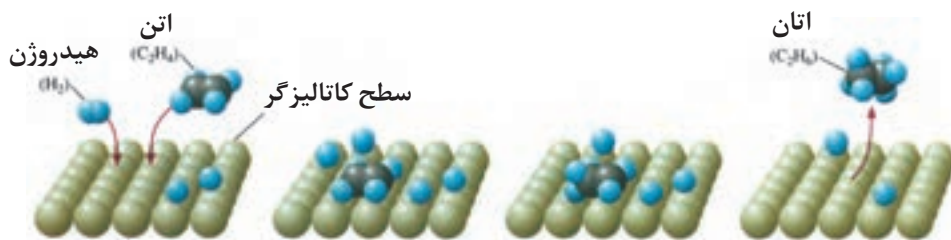
اندکی از برخی از مواد با پیوندی قوی به کاتالیزگر می چسبند و آن را از کار می اندازند. این مواد **سم کاتالیزگر** نام دارند و ممکن است به شکل ناخالصی در واکنش گرهای بوده و یا یک فراورده جانبی باشند.

سم کاتالیزگرها اغلب موادی دارای اتم های S، P و N هستند که جفت الکترون ناپیوندی داشته و با یک واکنش شیمیایی به سطح می چسبند.

مقدار سم کاتالیزگر برای از کار انداختن (مسموم کردن) یک کاتالیزگر بسیار کمتر از مقداری است که برای پوشاندن کامل سطح آن نیاز می باشد. این ویژگی نشان می دهد که فعالیت کاتالیزگر به کسری از مکان ها به نام **مکان های فعال** محدود می گردد. سطح هر کاتالیزگر جامد در اندازه های اتمی، صاف و هموار نیست. همین ناهمواری هاست که می تواند مکان های فعال برای کاتالیز کردن را فراهم نماید.

در واکنش هایی با فاز سیال (مایع یا گاز) که با جامدی کاتالیز می شوند، مراحل زیر رخ می دهند.

- (آ) جذب فیزیکی سپس جذب شیمیایی واکنش دهنده ها روی سطح جامد.
- (ب) واکنش شیمیایی میان مولکول های جذب شده در مکان های فعال کنار هم یا میان یک مولکول جذب شده و دیگر مولکول های فاز سیال برای تولید فراورده ها.
- (پ) جدا شدن فراورده ها از سطح.
- (ت) پراکنده شدن فراورده در توده سیال (شکل ۱).



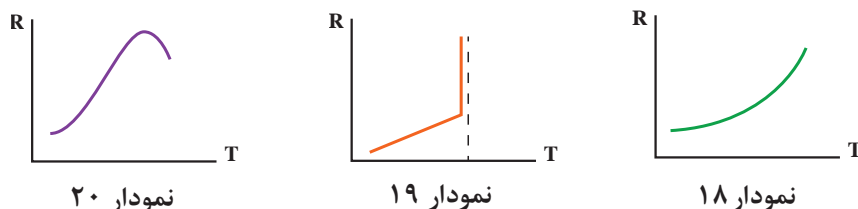
شکل ۱. سازوکار واکنش کاتالیز شده ناهمگن با کاتالیزگر جامد

اثر دما بر سرعت واکنش

دریافتید قانون سرعت و ثابت سرعت هر واکنش از اندازه گیری سرعت آن در دمای ثابت به دست می آید. اگر آزمایش در دماهای گوناگون انجام شود، اغلب قانون سرعت تغییری نمی کند بلکه تنها ثابت سرعت وابسته به دما بوده و مقدار آن با افزایش دما، تغییر می کند. بر همین پایه، قانون سرعت هر واکنش هم ارز است با:

$$\text{جرمۀ تابع غلظت} (k(T) = \text{سرعت}$$

که در آن $k(T)$ ، ثابت سرعت و تابع دما است. در بیشتر واکنش ها، سرعت با افزایش دما بیشتر می شود (نمودار ۱۸). در واکنش های انفجاری با افزایش دما، سرعت بیشتر می شود تا اینکه در دمای معینی سرعت واکنش بی نهایت می شود (نمودار ۱۹). در واکنش های کاتالیز شده با آنزیم، با افزایش دما تا اندازه ای سرعت واکنش افزایش یافته و در بالاتر از آن دما، سرعت واکنش کاهش می یابد (نمودار ۲۰).

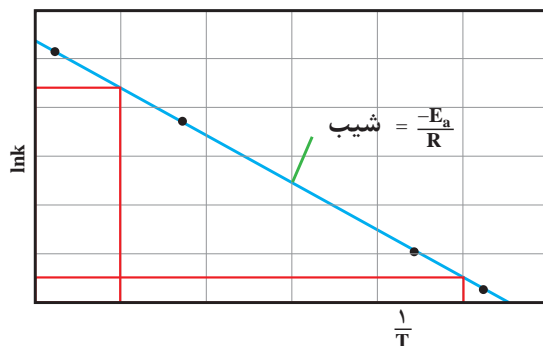


نخستین بار آرنیوس دریافت که برای بسیاری از واکنش ها، $k(T)$ هم ارز است با:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{رابطه ۱-۱۴}$$

E_a : انرژی فعال سازی آرنیوس، A : ضریب پیش نمایی (ضریب آرنیوس) که یکایی همانند k دارد.

بدیهی است که با گرفتن لگاریتم طبیعی از دوسوی رابطه ۱-۱۴، به $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$ می رسیم. اینک از رسم نمودار $\ln k$ بر حسب T^{-1} ، خط راستی با شیب $-E_a/R$ و عرض از مبدأ $\ln A$ به دست می آید (نمودار ۲۱).



نمودار ۲۱- نمایش k

همۀ واکنش ها از رابطه آرنیوس پیروی نمی کنند. در برخی واکنش ها با تغییر دما، سازوکار تغییر می کند و یا در رابطه ثابت سرعت، ضریب بیش نمایی خود، تابع دماست.

در رابطه آرنیوس، هنگامی که $T \rightarrow \infty$ ، $k \rightarrow \infty$ ، در حالی که اگر $T \rightarrow 0$ (یا $E_a \rightarrow 0$)
 آنگاه $k \rightarrow 0$ ، که نشان می‌دهد هر برخوردی میان ذره‌های واکنش دهنده به تولید فراورده
 می‌انجامد. از رابطه درمی‌یابیم که E_a یک واکنش با k آن، رابطه وارونه دارد. از این رو
 واکنشی که در شرایط یکسان E_a کمتری دارد، ثابت سرعت بیشتری خواهد داشت.
نمونه حل شده: E_a واکنشی را به دست آورید که در دمای اتاق با افزایش دما به
 اندازه 10°C ثابت سرعت آن دو برابر می‌گردد.

پاسخ: اگر $T_1 = 298\text{K}$ و $T_2 = 308\text{K}$ باشد، می‌توان ثابت سرعت در T_1 را با k_1
 و در T_2 را با k_2 نمایش داد.

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\ln 2 = \frac{E_a}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left(\frac{308 - 298}{308 \times 298} \right) \text{ K}^{-1} \rightarrow E_a \approx 53 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 13 \text{ kcal mol}^{-1}$$

نمونه حل شده: در دمای اتاق نسبت ثابت‌های سرعت دو واکنش با A یکسان را
 به دست آورید که انرژی فعال‌سازی آنها 1 kcal mol^{-1} با یکدیگر تفاوت دارند.

$$R = 1/9 \text{ cal (mol K)}^{-1}$$

پاسخ: نخست رابطه آرنیوس را برای دو واکنش در دمای یکسان ($T = 298\text{K}$)
 می‌نویسیم:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_{a1}}{RT} \quad (\text{I})$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_{a2}}{RT} \quad (\text{II})$$

اگر رابطه (I) را از (II) کم کنیم، خواهیم داشت:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_{a2}}{RT} - \left(-\frac{E_{a1}}{RT} \right) \rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{(1000 \text{ cal mol}^{-1})}{(1/9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \rightarrow \frac{k_2}{k_1} = 0.184$$

آنکه انرژی فعال‌سازی بیشتری دارد، ثابت سرعت کوچک‌تری خواهد داشت.

$$۱- \text{آهنگ مصرف یون ها} = \frac{\text{شمار مول های مصرف شده}}{\text{زمان مصرف آنها}} = \frac{۰/۰۲ \text{ mol}}{۲۰ \text{ min}} = ۱۰^{-۳} \text{ mol min}^{-۱}$$

۲- «اندازه گیری سرعت واکنش»

$$\text{سرعت متوسط مصرف ماده رنگی} = \frac{\text{شمار مول های مصرف ماده}}{\text{زمان مصرف آن}} = \frac{۰/۰۵ \text{ mol}}{۵ \text{ min}} = ۱۰^{-۲} \text{ mol min}^{-۱}$$

همچون دانشمندان صفحه ۴

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 کربن دی اکسید (گرم)	۰	۰/۶۶	۱/۱۰	۱/۳۲	۱/۴۳	۱/۴۸	۱/۴۸

الف) گاز CO_2 تولید شده در این واکنش از ظرف (سامانه باز) بیرون می رود.

ب) جدول کامل شده است.

پ) افزایش می یابد زیرا از مقدار واکنش دهنده ها به تدریج کاسته و بر مقدار فراورده ها

افزوده می شود.

ت) ۵°S ، زیرا پس از آن جرم مخلوط واکنش ثابت مانده است. این ویژگی نشان

می دهد که تولید و خروج گاز CO_2 متوقف شده است.

ث)

زمان (S)	$n(\text{CO}_2), (\text{mol})$	$\Delta n(\text{CO}_2), (\text{mol})$	$\bar{R}(\text{CO}_2) = \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\Delta t} (\text{mols}^{-1})$
۰	۰		$۱/۵۰ \times ۱۰^{-۳}$
۱۰	$۱/۵۰ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۵۰ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۰۰ \times ۱۰^{-۳}$
۲۰	$۲/۵۰ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۰۰ \times ۱۰^{-۲}$	$۰/۵۰ \times ۱۰^{-۴}$
۳۰	$۳/۰۰ \times ۱۰^{-۲}$	۵×۱۰^{-۳}	$۲/۵۰ \times ۱۰^{-۴}$
۴۰	$۳/۲۵ \times ۱۰^{-۲}$	$۲/۵۰ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۲ \times ۱۰^{-۴}$
۵۰	$۳/۳۷ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۲ \times ۱۰^{-۳}$	

چ) کاهش می یابد زیرا به تدریج از مقدار واکنش دهنده ها کاسته می شود.

ح) زیرا ضریب استوکیومتری هر سه فراورده در معادله موازنه شده، یکسان و برابر با یک

است در واقع در هر گستره زمانی معین، مول های برابری از هر سه فراورده تولید می شود.

پاسخ فکر کنید صفحه ۷

۱- سرعت مصرف CaCO_3 نصف سرعت مصرف HCl است.

(به ضرایب استوکیومتری آنها در معادله موازنه شده توجه کنید)

$$\frac{\bar{R}(\text{CaCO}_3)}{\bar{R}(\text{HCl})} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{\bar{R}(\text{N}_2)}{\bar{R}(\text{O}_2)} = \frac{1}{1} \rightarrow \bar{R}(\text{N}_2) = \bar{R}(\text{O}_2) = 0.15 \text{ mol.s}^{-1} = 0.9 \text{ mol.min}^{-1}$$

$$\bar{R}(\text{NO}) = 2\bar{R}(\text{N}_2) = 0.30 \text{ mol.s}^{-1} = 1.8 \text{ mol.min}^{-1}$$

۳- الف) کاهش یافته است، زیرا در این واکنش، رنگ غذا نقش واکنش دهنده را

دارد و به تدریج مصرف می شود (توجه کنید این نمودار براساس داده های پرسش شماره ۲

در فکر کنید صفحه ۴ رسم شده است).

ب) علامت منفی دارد زیرا شیب این نمودار هم ارز با $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ می باشد. همواره $\Delta t > 0$

بوده درحالی که برای مواد واکنش دهنده: $\Delta n < 0$ $\xrightarrow{n_2 < n_1}$ $\Delta n < 0$ است، از این رو

این نسبت (شیب) منفی می شود.

پ) از آنجا که سرعت متوسط مصرف یا تولید هر ماده شرکت کننده در واکنش، کمیتی

مثبت است در رابطه سرعت متوسط داده شده، علامت منفی ضمن تأکید بر مصرف ماده

واکنش دهنده، نشان می دهد که سرعت متوسط کمیتی مثبت است.

ت) براساس نمودار $\Delta t = 3 \times 60 \text{ s} = 180 \text{ min}$ و $\Delta n = 0 - 0.5 = -0.5 \text{ mol}$ است از این رو:

$$\bar{R}(\text{رنگ غذا}) = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{-0.5 \text{ mol}}{180 \text{ min}} = 0.0028 \text{ mol.min}^{-1}$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۹

۱- الف)

$$\frac{\bar{R}(\text{O}_2)}{\bar{R}(\text{NO}_2)} = \frac{1}{4} \rightarrow \bar{R}(\text{NO}_2) = 4 \times 5 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$$

$$\frac{\bar{R}(\text{N}_2\text{O}_5)}{\bar{R}(\text{O}_2)} = \frac{2}{1} \rightarrow \bar{R}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \times 5 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$$

ب)

$$\begin{aligned} \frac{\bar{R}(\text{N}_2\text{O}_5)}{2} &= \frac{\bar{R}(\text{NO}_2)}{4} = \frac{\bar{R}(\text{O}_2)}{1} \rightarrow \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}}{2} = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}}{4} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1} \\ &= \frac{5 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}}{1} \end{aligned}$$

برای همهٔ نسبت‌ها، مقدار یکسان $\text{mol.s}^{-1} \times 10^{-4} \times 5$ به دست می‌آید.

$$R(\text{واکنش}) = \frac{\bar{R}(\text{N}_2\text{O}_5)}{2} = \frac{\bar{R}(\text{NO}_2)}{4} = \frac{\bar{R}(\text{O}_2)}{1} \quad (\text{پ})$$

ت) علامت منفی در کنار هر کسر نشان می‌دهد که آن ماده، واکنش دهنده است درحالی که علامت مثبت، نشان دهندهٔ فراوردهٔ واکنش است. عددهای ثابت در مخرج کسر (پشت Δt) نشان دهندهٔ ضریب استوکیومتری آن ماده در معادلهٔ موازنه شدهٔ واکنش است. ث) سرعت واکنش برابر با سرعت متوسط مصرف یا تولید شرکت کننده‌ای است که ضریب استوکیومتری برابر با یک دارد.

-۲

$$\bar{R}(\text{O}_2) = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{(\text{°}/\text{°}9 - \text{°}/\text{°}10)\text{mol.L}^{-1}}{(3 - \text{°})\text{h}} = \frac{1}{300}\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1} \quad (\text{الف})$$

$$\bar{R}(\text{NO}_2) = +\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = +\frac{(\text{°}/\text{°}2 - \text{°})\text{mol.L}^{-1}}{(3 - \text{°})\text{h}} = \frac{1}{150}\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

(ب)

$$R_1(\text{واکنش}) = \bar{R}(\text{O}_2) = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{(\text{°}/\text{°}85 - \text{°}/\text{°}10)\text{mol.L}^{-1}}{(7 - \text{°})\text{h}} = \frac{3}{1400}\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

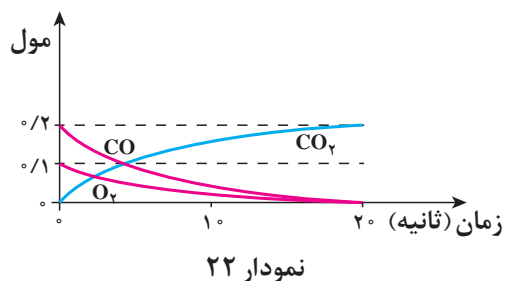
$$R_2(\text{واکنش}) = \bar{R}(\text{O}_2) = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{(\text{°}/\text{°}8 - \text{°}/\text{°}85)\text{mol.L}^{-1}}{(14 - 7)\text{h}} = \frac{1}{1400}\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

همان گونه که محاسبه نشان می‌دهد در هفت ساعت نخست، سرعت واکنش بیشتر است زیرا غلظت واکنش دهنده‌ها در گسترهٔ زمانی آغازی بیشتر است.

پ) دو منحنی نزولی نمایندهٔ دو واکنش دهنده و یک منحنی صعودی، نمایندهٔ یک فراورده است. از این رو منحنی a مربوط به NO_2 است. از بین منحنی b و c، منحنی b که شیب تندتری دارد مربوط به واکنش دهندهٔ NO است که ضریب استوکیومتری بزرگ‌تری از O_2 دارد (شیب منحنی متناسب با ضریب استوکیومتری هر شرکت کننده و عرض از مبدأ، نشان دهندهٔ مقدار یا غلظت آغازی آن شرکت کننده است)

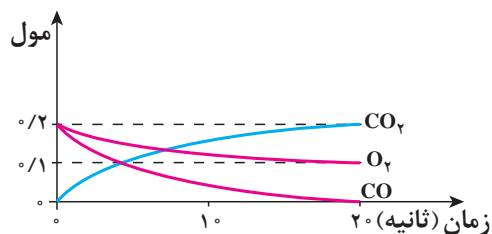
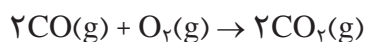
توجه کنید: اگر واکنش بیش از یک نوع واکنش دهنده داشته و در آن واکنش دهنده‌ها با نسبت‌های استوکیومتری باهم مخلوط نشده باشند، تعیین واکنش دهندهٔ محدود کننده و اضافی اهمیت دارد. برای نمونه واکنش $2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)}$ را در حالت‌های ۱ و ۲ در نظر بگیرید.

۱- اگر 2mol CO(g) و $1\text{mol O}_2\text{(g)}$ را در ظرفی وارد کنیم تا در شرایط مناسب



در مدت ۲۰ ثانیه با یکدیگر واکنش دهند، در پایان تنها $0.2 \text{ mol CO}_2(g)$ در ظرف باقی می ماند. نمودارهای «مول - زمان» برای اجزای این واکنش در نمودار ۲۲ آورده شده است.

۲- اگر $0.2 \text{ mol CO}(g)$ و $0.2 \text{ mol O}_2(g)$ را در ظرفی وارد کنیم تا در شرایط مناسب در مدت ۲۰ ثانیه با یکدیگر واکنش دهند، در پایان $0.2 \text{ mol CO}_2(g)$ و $0.1 \text{ mol O}_2(g)$ در ظرف باقی می ماند زیرا در این حالت $\text{CO}(g)$ واکنش دهنده محدودکننده و $\text{O}_2(g)$ واکنش دهنده اضافی است. نمودار «مول - زمان» برای اجزای این واکنش به صورت زیر است.



مول ماده در آغاز واکنش	۰/۲	۰/۲	۰
تغییر مول ماده	-۰/۲	-۰/۱	+۰/۲
مول ماده در پایان	۰	۰/۱	۰/۲

نمودار بالا نشان می دهد پس از گذشت ۲۰ ثانیه، $\text{CO}(g)$ به طور کامل مصرف شده (واکنش دهنده محدودکننده) در حالی که از $\text{O}_2(g)$ هنوز ۰/۱ مول باقی مانده است (واکنش دهنده اضافی).

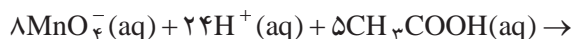
پاسخ فکر کنید صفحه ۱۱

۱- الف) در شرایط یکسان، سرعت واکنش پتاسیم با آب بیشتر از سدیم است زیرا فعالیت شیمیایی پتاسیم از سدیم بیشتر است (شعله ایجاد شده به دلیل واکنش گاز هیدروژن تولید شده با اکسیژن هواست).

ب) با افزایش سطح تماس میان واکنش دهنده ها، $\text{Fe}(s)$ و $\text{O}_2(g)$ سرعت واکنش افزایش می یابد و باعث سوختن گرد آهن می شود.

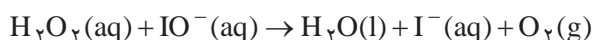
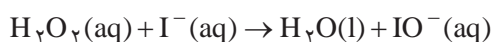
پ) یون $\text{MnO}_4^-(aq)$ بنفش رنگ در محلول اسیدی مانند یک اسید آلی به $\text{Mn}^{2+}(aq)$ بی رنگ تبدیل می شود. این واکنش در دماهای بالاتر، سرعت بیشتری دارد و محلول سریع تر بی رنگ می شود. معادله واکنش $\text{MnO}_4^-(aq)$ با استیک اسید (محلول سرکه)

به صورت زیر است:



ت) در هوا نزدیک به ۲۱ درصد حجمی (یا درصد مولی) اکسیژن موجود است در حالی که در ارلن پر از اکسیژن نزدیک به پنج برابر هوا، اکسیژن وجود دارد. افزایش مقدار یا غلظت یکی از واکنش دهنده ها سرعت واکنش را افزایش می دهد.

ث) در واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید، $\text{I}^- (\text{aq})$ به عنوان کاتالیزگر سرعت واکنش را افزایش می دهد در واقع در مدت زمانی معین حجم بسیار بیشتری از $\text{O}_2 (\text{g})$ تولید می شود. نحوه عمل $\text{I}^- (\text{aq})$ به صورت زیر است:



۲- الف) با کاهش دمای سامانه انجام واکنش، کاهش سرعت واکنش و در پی آن افزایش زمان انجام واکنش رخ می دهد، از این رو منحنی C مربوط به آن است.

ب) با افزایش غلظت یکی از واکنش دهنده ها، افزایش سرعت واکنش و در پی آن کاهش زمان انجام واکنش رخ می دهد، از این رو منحنی B مربوط به آن است.

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۸

در دمای اتاق (25°C) انرژی فعال سازی برای انجام واکنش میان گازهای H_2 و O_2 تأمین نمی شود و واکنشی میان آنها رخ نمی دهد هرچند که در همین شرایط واکنش از دیدگاه ترمودینامیک مساعد است ($\Delta G < 0$). چنین واکنش هایی در این شرایط از دیدگاه ترمودینامیک مساعد بوده اما به لحاظ سینتیکی کنترل می شوند.

پاسخ فکر کنید صفحه ۲۱

۱- الف) گازهای CO ، CO_2 ، SO_2 ، H_2O ، NO ، C_xH_y .

ب) CO : از سوختن ناقص سوخت های هیدروکربنی. SO_2 : از سوزاندن سوخت های فسیلی مانند زغال سنگ، نفت خام، گازوئیل و ... در نیروگاه ها و خودروها. NO : از واکنش O_2 و N_2 هوا در موتور خودرو. C_xH_y : از سوخت های با کیفیت پایین در خودروها.



$$? \text{TonCO} = 10^6 (\text{خودرو}) \times \frac{50 \text{ km}}{1 (\text{خودرو})} \times \frac{5/49 \text{ gCO}}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 299/5 \text{ TonCO}$$

$$? \text{TonC}_x\text{H}_y = 10^6 (\text{خودرو}) \times \frac{50 \text{ km}}{1 (\text{خودرو})} \times \frac{1/67 \text{ gC}_x\text{H}_y}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 83/5 \text{ TonC}_x\text{H}_y$$

$$? \text{TonNO} = 10^6 (\text{خودرو}) \times \frac{50 \text{ km}}{1 (\text{خودرو})} \times \frac{1/46 \text{ gNO}}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 52 \text{ TonNO}$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۲۲

الف) در شرایط یکسان سرعت واکنش برگشت بیشتر از واکنش رفت است زیرا انرژی فعال سازی واکنش برگشت کمتر بوده و در واحد زمان تعداد بیشتری پیچیده فعال می تواند تشکیل شود.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = +181 \text{ kJ} - 298 \text{ K} (0.25 \text{ kJ.K}^{-1}) = 173/55 \text{ kJ} > 0 \text{ (ب)}$$

چون برای این واکنش، $\Delta G > 0$ است، در این شرایط غیر خودبه خود است.
پ) برای درک اینکه چرا اندکی NO در گازهای خروجی از اگزوز مشاهده می شود، به یک مثال توجه کنید. اگر در لیوانی ۱۰۰ g آب خالص با دمای ۳۰°C موجود باشد، آیا سرعت و انرژی جنبشی تک تک مولکول های H₂O با یکدیگر برابر است؟ بدیهی است که پاسخ منفی می باشد زیرا در این نمونه برخی مولکول های H₂O به صورت تصادفی، سرعت و انرژی جنبشی بیشتری دارند که اگر اتفاقی به سطح مایع برسند می توانند در فرایند تبخیر سطحی شرکت کنند.

اینک مولکول های N₂ و O₂ را در دمای بالاتر از ۱۰۰۰°C در موتور خودرو در نظر بگیرید. در این مولکول ها برخی انرژی بیشتری داشته که می توانند به صورت اتفاقی در برخورد مؤثر شرکت کرده و NO تولید نمایند.

ت) انرژی فعال سازی واکنش رفت و برگشت بسیار زیاد است و در ۲۵°C و ۱ atm تأمین نمی شود. از این رو می توان گفت تقریباً انجام نمی شوند (در بخش ۲ خواهید دید که چنین مخلوط هایی در سامانه بسته هرگز به تعادل نمی رسند زیرا فراورده ای در این شرایط تولید نمی شود که با باقی مانده واکنش دهنده ها به تعادل برسد).

پاسخ فکر کنید صفحه ۲۶

۱- زیرا توری امکان عبور گازهای آلاینده را با سطح تماس بیشتر برای کاتالیز شدن و تبدیل آنها به مواد غیر آلاینده فراهم می کند.

۲- الف) هر کاتالیزگر برای بهترین عملکرد و کارایی مناسب، نیاز به دمای معینی دارد. در واقع دمای بهینه برای کارایی کاتالیزگر اهمیت ویژه‌ای دارد.

ب) در خودروهای امروزی با بازکردن سوپپ (پیش از روشن کردن خودرو) گرمکن‌های الکتریکی، کاتالیزگر را به دمای موردنظر می‌رسانند تا پس از روشن کردن خودرو، مقدار آلاینده‌های خروجی از اگزوز به کمترین مقدار ممکن برسد.

۳- مش دانه‌های تقریباً کروی است که تعداد زیاد آنها در محفظهٔ مبدل کاتالیستی باعث افزایش سطح تماس زیادی برای کاتالیز کردن می‌گردد (افزایش سطح تماس در این شرایط به مراتب بیش از توری سرامیکی است).

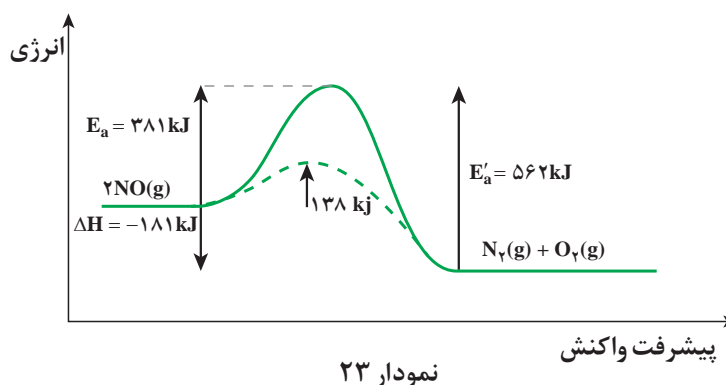
۴-

$$? \text{TonCO} = 10^6 (\text{خودرو}) \times \frac{50 \text{ km}}{1 (\text{خودرو})} \times \frac{(5/99 - 0/61) \text{ gCO}}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 269 \text{ TonCO}$$

$$? \text{TonC}_x\text{H}_y = 10^6 (\text{خودرو}) \times \frac{50 \text{ km}}{1 (\text{خودرو})} \times \frac{(1/67 - 0/07) \text{ gC}_x\text{H}_y}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 80 \text{ TonC}_x\text{H}_y$$

$$? \text{TonNO} = 10^6 (\text{خودرو}) \times \frac{50 \text{ km}}{1 (\text{خودرو})} \times \frac{(1/04 - 0/04) \text{ gNO}}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 50 \text{ TonNO}$$

۵- الف)



ب) ΔH در واکنش کاتالیز شده و کاتالیز نشده یکسان و برابر با -181 kJ است از

این‌رو:

$$\Delta H = E_a - E'_a \Rightarrow -181 \text{ kJ} = 381 \text{ kJ} - E'_a \Rightarrow E'_a = 562 \text{ kJ}$$

$$\Delta H(\text{Cat}) = (E_a - E'_a)_{\text{Cat}} \Rightarrow -181 \text{ kJ} = 138 \text{ kJ} - E'_a(\text{Cat}) \rightarrow E'_a(\text{Cat}) = 319 \text{ kJ}$$

توجه کنید که کاتالیزگر E_a و E'_a را به یک اندازه (در اینجا 243 kJ) کاهش می‌دهد.