

شیمی فیزیک ۲

بخش سینتیک شیمیایی

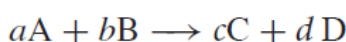
دکتر اسحق

سینتیک شیمیایی (Chemical Kinetics):

شاخه‌ای از شیمی فیزیک است که به مطالعه سرعت واکنش‌های شیمیایی، عوامل مؤثر بر آن‌ها و مکانیسم انجام واکنش می‌پردازد.

تعریف سرعت واکنش‌های شیمیایی (Reaction rate):

سرعت یک واکنش شیمیایی عبارت است از مقدار پیشرفت واکنش بر حسب زمان که معمولاً به صورت تغییرات غلظت یکی از گونه‌های درگیر واکنش بر حسب زمان بیان می‌شود و معمولاً با R یا r نشان می‌دهند.



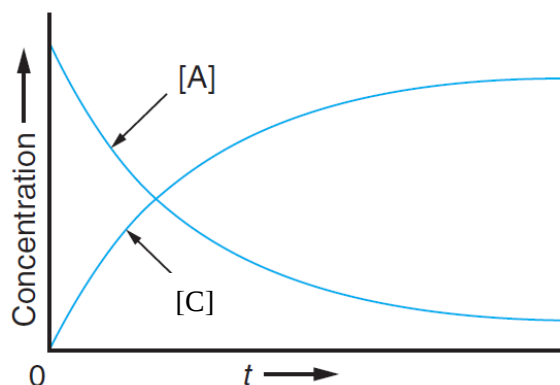
سرعت نسبی واکنش:

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad r_B = -\frac{d[B]}{dt} \quad r_C = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \quad r_D = \frac{d[D]}{dt}$$

نکته: سرعت‌های نسبی مستقل از ضرایب موازنه واکنش هستند.

سرعت واکنش:

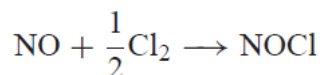
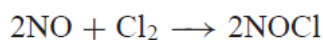
$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$



نکته: سرعت لحظه شروع واکنش ($t=0$) با r^0 نشان می‌دهند.

تمرین ۱

واکنش زیر به دو صورت موازنه شده است. اگر برای واکنش اول سرعت واکنش $7.1 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ باشد:



الف) سرعت واکنش دوم چقدر است؟

ب) برای هر کدام از واکنش دهنده ها و محصولات، تغییر غلظت نسبت به زمان را بنویسید. آیا این مقادیر برای دو شکل واکنش یکسان است؟

جواب:

a. $\text{rate} = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1.42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

b. $\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -1.42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

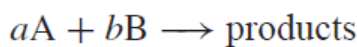
$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = 1.42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = -7.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

عوامل موثر روی سرعت واکنش های شیمیایی:

- ماهیت واکنش دهنده ها
- حالت فیزیکی
- غلظت
- دما
- حضور کاتالیزور
-

اثر غلظت روی سرعت واکنش های شیمیایی:



قانون سرعت واکنش (rate law)

$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

k ثابت سرعت واکنش

α و β مرتبه های نسبی

$n = \alpha + \beta$ مرتبه واکنش (Order)

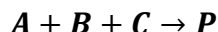
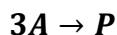
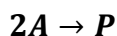
$n=1, n=2, n=3$ واکنش های ساده:

$\alpha = a, \beta = b$ واکنش های بنیادی:

نکته: در خیلی از واکنش های شیمیایی مرتبه های نسبی با ضرایب استوکیومتری برابر است اما واکنش بنیادی نیست.

تمرین ۲

قانون سرعت را برای واکنش های بنیادی زیر بنویسید.



مولکولاریته: مولکولاریته یک واکنش بنیادی عبارت است از تعداد مولکول هایی که در آن واکنش، شرکت می کنند و معمولاً مقدار آن یک، دو و به ندرت سه می باشد.

تمرین ۳

مولکولاریته واکنش های تمرین قبل را مشخص کنید.

نکته واحد ثابت سرعت واکنش بستگی به مرتبه واکنش دارد.

تمرین ۴

با توجه به قانون سرعت کلی واکنش های شیمیایی $r = k[A]^n$ رابطه ای برای واحد ثابت سرعت واکنشی از مرتبه n ام بدست آوردید. اگر واحد غلظت را مولار و واحد زمان را ثانیه فرض کنیم، برای واکنشهای مرتبه صفر، اول، دوم و سوم، واحد ثابت سرعت را بنویسید.

قانون سرعت = تعریف سرعت واکنش = سرعت واکنش

نکته:

$$r = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

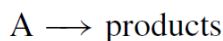
تقسیم بندی واکنش های شیمیایی به لحاظ مطالعه سینتیکی:

- واکنش های ساده
- واکنش های پیچیده
- واکنش های برگشت ناپذیر یا یک طرفه
- واکنش های برگشت پذیر یا تعادلی
- واکنش های موازی
- واکنش های متوالی
- واکنش های متقابل

واکنش های ساده برگشت ناپذیر تک مولکولی

معادله غلظت-زمان واکنش های شیمیایی (معادله انتگرال گیری شده)

واکنش های مرتبه اول (n=1):



قانون سرعت واکنش مرتبه اول = تعریف سرعت

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_f[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_f dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_{t'}} \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_0^{t'} k_f dt$$

$$\ln([A]_{t'}) - \ln([A]_0) = -k_f t'$$

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -k_f t$$

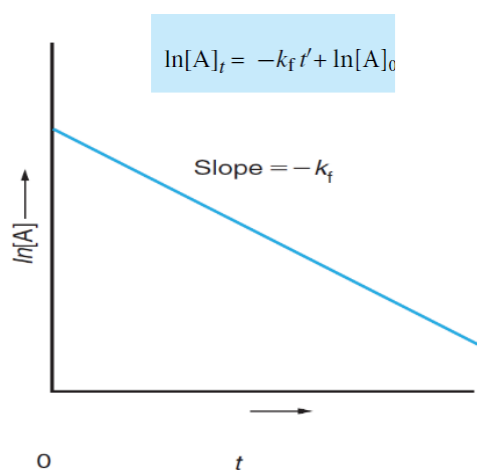
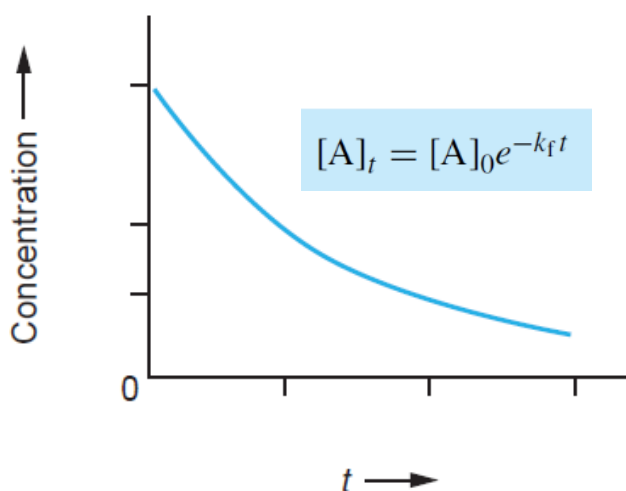
$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_f t}$$

تمرین ۵

اثبات فوق را به صورت انتگرال گیری نامعین انجام دهید.

نمودار واکنش های مرتبه اول (n=1):

[A]	t	ln[A]
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...



مثال ۱:

واکنش گازی $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ از مرتبه اول می باشد. ثابت سرعت آن در دمای ۳۳۷,۶ کلوین برابر $5.12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ است. اگر فشار جزیی گاز N_2O_5 در شروع واکنش 0.5 atm باشد، فشار جزیی این گاز را پس از ۶۰ ثانیه حساب کنید.

$$P(\text{N}_2\text{O}_5)_t = P(\text{N}_2\text{O}_5)_0 e^{-k_f t}$$

$$= (0.500 \text{ atm}) \exp[-(5.12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})(60.0 \text{ s})] = 0.368 \text{ atm}$$

زمان نیمه عمر واکنش های مرتبه اول:

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -k_f t$$

$$[A]_{t_{1/2}} = [A]_0 / 2,$$

$$k_f t_{1/2} = -\ln\left(\frac{[A]_{t_{1/2}}}{[A]_0}\right) = -\ln\left(\frac{1}{2}\right) = \ln(2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_f} \approx \frac{0.69315}{k_f}$$

تمرین ۶

زمان نیمه عمر مثال فوق را حساب کنید.

$$t_{1/2} = 135 \text{ s}$$

نکته: متلاشی شدن هسته اتم های رادیواکتیو از واکنشهای مرتبه اول بوده و ثابت سرعت آنها وابسته به دما نمی باشد.

EXAMPLE 2

The half-life of ^{235}U is equal to 7.1×10^8 years. Find the first-order rate constant.

Solution

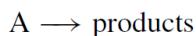
$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{7.1 \times 10^8 \text{ yr}} = 9.8 \times 10^{-10} \text{ yr}^{-1}$$

تمرین ۷

مدت زمان لازم برای متلاشی شدن ۱۰,۰٪ مقدار اولیه از نمونه U^{235} را پیدا کنید.

$$t = 2.4 \times 10^9 \text{ yr}$$

واکنش های مرتبه دوم (n=2):



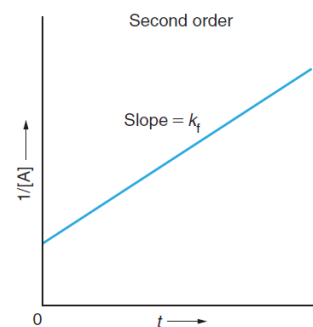
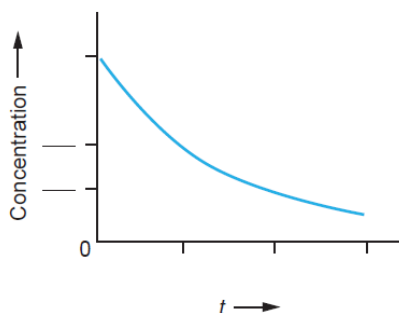
قانون سرعت واکنش مرتبه دوم = تعریف سرعت واکنش

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]^2} \frac{d[A]}{dt} dt = \frac{d[A]}{[A]^2} = -k_f dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_{t'}} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k_f \int_0^{t'} dt$$

$$\frac{1}{[A]_{t'}} - \frac{1}{[A]_0} = k_f t'$$



تمرین ۸

اثبات فوق را با روش انتگرال گیری نامعین حل کنید.

مثال ۳ واکنش گازی $\text{NO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می کند. در دمای ۲۰

درجه سانتیگراد و غلظت اولیه NO_3 برابر با ۰,۰۵۰۰ مول بر لیتر، مقدار غلظت NO_3 پس از ۶۰,۰ دقیقه به ۰,۰۳۵۸ mol L^{-1} می رسد. مقدار ثابت سرعت واکنش را حساب کنید.

Solution

$$k_f = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[\text{NO}_3]_t} - \frac{1}{[\text{NO}_3]_0} \right) = \frac{1}{3600 \text{ s}} \left[\frac{1}{0.0358 \text{ mol L}^{-1}} - \frac{1}{0.0500 \text{ mol L}^{-1}} \right]$$

$$= 2.2 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

تمرین ۹

- الف) غلظت NO_3 را در واکنش مثال قبلی بعد از گذشت ۱۴۵ دقیقه پیدا کنید.
- ب) اگر غلظت اولیه 0.100 mol L^{-1} باشد، غلظت را بعد از ۱۴۵ دقیقه پیدا کنید.
- ج) با فرض ایده آل بودن گازها، مقدار ثابت سرعت را برحسب $\text{atm}^{-1}\text{min}^{-1}$ پیدا کنید.
- د) فشار NO_3 را پس از گذشت ۱۷۵ دقیقه با غلظت اولیه $0.0500 \text{ mol L}^{-1}$ حساب کنید.

- $[\text{NO}_3] = 0.026 \text{ mol L}^{-1}$
- $[\text{NO}_3] = 0.034 \text{ mol L}^{-1}$
- $k_f(\text{press}) = 9.15 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $P(\text{NO}_3) = 0.558 \text{ atm}$

زمان نیمه عمر واکنش های مرتبه دوم:

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = k_f t$$

$$\frac{1}{[\text{A}]_0/2} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = \frac{2}{[\text{A}]_0} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = \frac{1}{[\text{A}]_0} = k_f t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0}$$

EXAMPLE 11.4

Find the half-life of the reaction of the previous example with the given initial concentration.

Solution

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{NO}_3]_0} = \frac{1}{(2.2 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})(0.0500 \text{ mol L}^{-1})(60 \text{ s min}^{-1})} = 150 \text{ min}$$

تمرین ۱۰

- الف) اگر غلظت اولیه مثال قبلی برابر با $0.0200 \text{ mol L}^{-1}$ باشد، نیمه عمر واکنش را پیدا کنید.
- ب) اگر غلظت اولیه مثال قبلی برابر با $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ باشد، نیمه عمر واکنش را پیدا کنید.

- $t_{1/2} = 380 \text{ minutes}$
- $t_{1/2} = 75.8 \text{ minutes}$

واکنش های مرتبه n ام:

$A \rightarrow \text{products}$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_f[A]^n$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^n} = k_f dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_{t'}} \frac{d[A]}{[A]^n} = -k_f \int_0^{t'} dt$$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = k_f t$$

$$n \neq 1$$

زمان نیمه عمر:

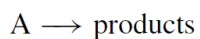
$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_f[A]_0^{n-1}}$$

تمرین ۱۱

- رابطه فوق را اثبات کنید.

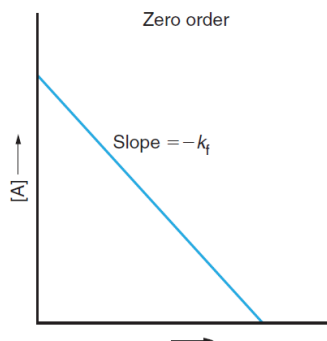
- برای واکنشهای مرتبه سوم چه مدت طول می کشد تا ۸۰ درصد واکنش دهنده مصرف شود؟
جواب را بر حسب زمان نیمه عمر این واکنش بدست آورید.

واکنش های مرتبه صفرم (n=0):



$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_f[A]^0 = k_f$$

$$[A]_t = [A]_0 - k_f t$$



زمان نیم عمر:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{k}$$

تمرین ۱۲ رابطه فوق را بدست آوردید.

مثال ۵

واکنش مرتبه صفر $A \rightarrow P$ با ثابت سرعت برابر با $0.0150 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ در دمای معین در نظر بگیرید. اگر غلظت اولیه واکنش دهنده 1.000 mol L^{-1} باشد، پس از 5.00 ثانیه غلظت واکنش دهنده را پیدا کنید.

Solution

$$[A]_t = [A]_0 - k_f t = 1.000 \text{ mol L}^{-1} - (0.0150 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})(5.00 \text{ s}) = 0.925 \text{ mol L}^{-1}$$