

یک واکنش بنیادی است. مرتبه واکنش نسبت به هریک از واکنش دهنده‌ها، مرتبه کلی واکنش، ابعاد ثابت سرعت و مولکولاریته آن را تعیین کنید.

حل

چون واکنش بنیادی است، مرتبه آن نسبت به هر واکنش دهنده با ضریب آن واکنش دهنده در معادله شیمیایی واکنش یکی است؛ پس واکنش هم نسبت به Cl و هم نسبت به H_2 از مرتبه اول است. در نتیجه، مرتبه کلی واکنش که برابر با مجموع مرتبه‌های فردی است، مساوی با دو خواهد شد.

برای تعیین ابعاد ثابت سرعت، از رابطه (۶-۲۰) کمک می‌گیریم

$$n \cdot 1^n (\text{غلظت})^1 (\text{زمان}) = (\text{ابعاد ثابت سرعت})$$

اگر واحد زمان ثانیه و واحد غلظت mol L^{-1} باشد، برای ثابت سرعت واکنش بالا، به دست خواهیم آورد

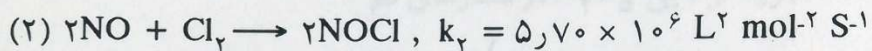
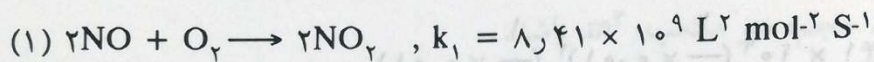
$$\text{mol}^{(1-n)} \text{L}^{(n-1)} \text{S}^{-1} = \text{ابعاد ثابت سرعت}$$

با جایگزین نمودن ۲ به جای n، نتیجه می‌گیریم

$$\text{mol}^{-1} \text{L S}^{-1} = (\text{ابعاد ثابت سرعت})$$

مولکولاریته واکنش مورد بحث دو است، زیرا واکنش بنیادی است و در واکنشهای بنیادی مولکولاریته با مرتبه کلی واکنش مساوی است.

۵-۶ در دمای 273 K ، دو واکنش زیر و ثابت سرعت آنها را در نظر می‌گیریم



الف - هرگاه در دمای گفته شده، غلظت واکنش دهنده‌های این دو واکنش با هم برابر باشد، سرعت کدام واکنش بزرگتر است و به چه نسبت؟

ب - سرعت هر واکنش را در موقعی که غلظت هر یک از واکنش دهنده‌ها 1% مول بر لیتر باشد، حساب کنید.

ج - هرگاه فشار کل، در هر یک از این دو واکنش، به نصف کاهش یابد، سرعت آنها به چه نسبتی کم خواهد شد؟

حل

الف - از روی ابعاد ثابت سرعتها می‌توان دریافت که هر یک از این دو واکنش از مرتبه سوم است. بنابراین سرعت آنها (R_1, R_2) برابر است با

$$R_1 = k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$R_2 = k_2 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

چون بنا به فرض، غلظت واکنش دهنده‌ها در دو واکنش با هم مساوی است، سرعت آن واکنش بزرگتر است که ثابت آن بزرگتر است. به این ترتیب بایستی سرعت واکنش (۱) از (۲) بزرگتر باشد. در این شرایط نسبت سرعتها مانند نسبت ثابتهای آنها است

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{8.41 \times 10^9}{5.70 \times 10^6} = 1.47 \times 10^3$$

ب -

$$R_1 = 8.41 \times 10^9 (0.01)^2 (0.01) = 8.41 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$R_p = 570 \times 10^6 (0.01)^2 (0.01) = 570 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

ج - در دمای ثابت، کم شدن فشار گاز به معنای زیاد شدن حجم آن و در نتیجه کم شدن غلظت آن است. اگر گازها مانند گاز کامل فرض شود. حجم آنها، با نصف شدن فشار کل، دو برابر می شود. این عمل باعث می شود که غلظتها به نصف کاهش یابند. از این رو سرعت هر واکنش در غلظت جدید برابر است با

$$R_1 = 841 \times 10^9 \left(\frac{1}{2} \times 0.01\right)^2 \left(\frac{1}{2} \times 0.01\right)$$

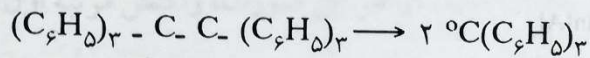
$$= 841 \times 10^9 (0.01)^2 (0.01) \frac{1}{8} = 105 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

به طوری که دیده می شود، این سرعت $\frac{1}{8}$ سرعت قبل است. به همین ترتیب

$$R_2 = 570 \times 10^6 (0.005)^2 (0.005) = \frac{1}{8} \times 570 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

* مثال ۷-۲

در واکنش تجزیه هگزامیل اتان در محیط کلروفرم



از رسم تغییرات منفی لگاریتم نپری غلظت هگزامیل اتان بر حسب زمان، خط راستی با شیب 0.216 min^{-1} به دست آمده است که از مبدأ مختصات گذشته است. مرتبه واکنش، مقدار ثابت سرعت، غلظت اولیه و زمان نیم عمر آن را حساب کنید.

پاسخ

الف - واکنش از مرتبه اول است، زیرا در واکنشهای مرتبه اول، تغییرات لگاریتم غلظت نسبت به زمان خطی است.
ب - برای واکنشهای مرتبه اول داریم

$$\text{tg } \theta = \alpha k = \text{شیب خط به دست آمده}$$

پس: $k = 0.216 \text{ min}^{-1}$

ج - در واکنشهای مرتبه اول، خطی که از رسم تغییرات منفی لگاریتم نپری غلظت واکنش دهنده مورد نظر نسبت به زمان به دست می آید، محور y را در $y = -\ln[A]_0$ قطع می کند. در این مسئله چون خط از مبدأ گذشته است، پس $y = 0$ و از آنجا

$$\ln[A]_0 = 0 \Rightarrow [A]_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

د -

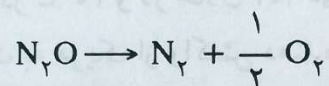
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.216} = 3.2 \text{ min}$$

۱-۷ سرعت تجزیه اکسید نیترو در 858 K از قانون سرعت واکنشهای مرتبه اول پیروی می‌کند. اگر تغییرات فشار کل سیستم در جریان تجزیه و در حجم ثابت بر طبق جدول زیر باشد، زمان نیم عمر واکنش را حساب کنید

(ساعت) t	۰	۲۶٫۵	۶۲٫۶
$P/\text{kg cm}^{-2}$	۳۷٫۴۳	۴۱٫۵۴	۴۵٫۵۹

حل

تجزیه اکسید نیترو به صورت زیر است



فشار کل P_t ، برابر با مجموع فشارهای جزئی است

$$P_t = P_{\text{N}_2\text{O}} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2}$$

اگر فشار اولیه N_2O را با P_0 و فشار آن در زمان t را با P - نشان دهیم، با توجه به معادله واکنش خواهیم داشت

$$P_{\text{N}_2} = P \quad , \quad P_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} P$$

در نتیجه

$$P_t = P_0 + \frac{1}{2} P \Rightarrow P = 2(P_t - P_0)$$

به این ترتیب برای $P_{\text{N}_2\text{O}}$ در لحظه t به دست می‌آید

$$P_{\text{N}_2\text{O}} = P_0 - P = 2P_0 - 2Pt$$

حال با در نظر گرفتن رابطه (۶-۷) می‌توان نوشت

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{P_{N_2O}}{P_{N_2O}} = \ln \frac{P_0}{P_0 - P_t}$$

هرگاه تغییرات $\ln \frac{P_0}{P_0 - P_t}$ نسبت به زمان ترسیم شود، خط راستی با شیب k حاصل می‌شود. این شیب، همانطور که می‌دانید، برابر با ثابت سرعت واکنش است. با توجه به آن، زمان نیم‌عمر واکنش برابر خواهد شد با

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{0.009232} = 75.1 \text{ ساعت}$$

۱-۸ در واکنش هیدرولیز یدید اتیل در محلول قلیایی، از رسم تغییرات $\log k$ نسبت به $\frac{1}{T}$ ، در گستره دمایی ۲۰ تا ۸۰°C، خط راستی با شیب $k \times 10^3 = 47$ به دست می‌آید که محور عرضها را در نقطه $y = 1.8$ ($\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) قطع می‌کند. با توجه به آن انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس واکنش را محاسبه کنید.

حل

از رابطه (۳-۸) به دست می‌آید

$$\text{شیب خط} = - \frac{E_a}{2303 R}$$

$$E_a = 2330 \times 8.314 \times 47 \times 10^3 = 900 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = \text{عرض نقطه برخورد خط با محور } y$$

$$1.8 = \log A \Rightarrow A = 63.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

۲-۸ اولین مرحله واکنش میان آمونیاک و دیوکسید نیتروژن از مرتبه دوم است. هرگاه ثابت سرعت این واکنش در دماهای ۶۰۰ K و ۷۱۶ K به ترتیب ۰.۳۸۵ و $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ باشد، انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس این واکنش را محاسبه کنید.

حل

الف - با استفاده از رابطه (۵-۸) داریم

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{2303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E_a = \frac{1619 \times 2303 \times 8.314 \times 716 \times 600}{116} = 1148 \text{ kJ mol}^{-1}$$

-۱

ب - با توجه به رابطه (۳-۸)

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

$$\log 16 = \log A - \frac{114800}{2.303 \times 8.314 \times 716}$$

$$A = 3.8 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

۳-۸ رابطه آرنیوس در تجزیه دی بوتیل مرکوریک و دی اتیل مرکوریک به ترتیب عبارت

است از

$$k_{(1)} = 10^{15.2} \times e^{-\frac{193 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(2)} = 10^{14.1} \times e^{-\frac{180 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}} \text{ s}^{-1}$$

در چه دمایی این دو ثابت سرعت با هم مساوی می شود؟

حل

در دمای مورد نظر باید داشته باشیم

$$k_{(1)} = k_{(2)}$$

$$10^{15.2} \times e^{-\frac{193000}{8.314 \times T}} = 10^{14.1} \times e^{-\frac{180000}{8.314 \times T}}$$

از دو طرف تساوی لگاریتم می گیریم

$$15.2 - \frac{193000}{2.303 \times 8.314 \times T} = 14.1 - \frac{180000}{2.303 \times 8.314 \times T}$$

$$T = 617 \text{ K}$$

۴-۸ هرگاه برای واکنشی مانند $B_2(g) + Ar(g) \rightleftharpoons 2B(g) + Ar(g)$ معلومات زیر در

۳۷۳

گستره دمایی K ۲۵۰۰ الی K ۳۵۰۰ در دست باشد

$$k_f = 6.03 \times 10^{10} \times e^{\frac{-97500 \text{ cal mol}^{-1}}{RT}}$$

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{A_f}{A_r} e^{\frac{-(E_f - E_r)}{RT}} = 3.01 \times 10^3 e^{\frac{-95376 \text{ cal mol}^{-1}}{RT}}$$

مطلوب است

- الف - محاسبه فاکتور فرکانس و انرژی فعالسازی واکنش معکوس را
 ب - مقایسه سرعت واکنش مستقیم و معکوس در غلظتهای واحد و در دمای ۳۰۰۰ K.
 ج - محاسبه ΔH° و ΔS° واکنش در دمای داده شده را.

حل

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{A_f e^{-\frac{E_f}{RT}}}{A_r e^{-\frac{E_r}{RT}}} = \frac{6.03 \times 10^{10} e^{-\frac{97500}{RT}}}{A_r e^{-\frac{E_r}{RT}}}$$

الف -

$$3.01 \times 10^3 e^{-\frac{95376}{RT}} = \frac{6.03 \times 10^{10}}{A_r} \times e^{-\left(\frac{97500 - E_r}{RT}\right)}$$

با در نظر گرفتن تساویهای $\frac{A_f}{A_r} = 3.01 \times 10^3$ و $E_f - E_r = 95376 \text{ cal}$ به دست می آید

$$A_r = 2.01 \times 10^7, E_r = 1124 \text{ cal}$$

$$k_r = 2.01 \times 10^7 \times e^{\frac{-1124 \text{ cal mol}^{-1}}{RT}}$$

ب - در شرایط گفته شده، نسبت سرعتها مثل نسبت ثابت سرعتها است

$$\frac{R_f}{R_r} = 3.01 \times 10^3 \times e^{\frac{-95376}{1987 \times 3000}}$$

$$= 3.01 + 10^3 \times e^{-16} = 3.387 \times 10^{-4}$$

پس در شرایط گفته شده سرعت واکنش معکوس بسیار بزرگتر از واکنش مستقیم است.

$$\Delta H^\circ = E_f - E_r + \Delta n_{(g)}RT$$

ج -

$$= 97500 - 1124 + 1 \times 1987 \times 3000 = 102337$$

$$\Delta S^\circ = R[\ln A_f - \ln A_r + \Delta n_{(g)} + \Delta n_{(g)} \ln(RT)]$$

$$\Delta S^\circ = 1987 \times (8.011 + 1 + 8.693) = 35 \text{ cal K}^{-1}$$

۶-۷. معلومات زیر برای واکنش بنیادی $A \rightarrow \dots$ مفروض است. با توجه به آن ثابت سرعت واکنش و غلظت اولیه واکنش دهنده A را حساب کنید.

دقیقه	۵	۷	۱۰	۱۵	۱۸	۲۰	۲۵
$-\ln[A]/\text{mol L}^{-1}$	۰.۱۰۱	۰.۱۴۱	۰.۲۰۰	۰.۲۹۱	۰.۳۶۱	۰.۳۹۰	۰.۵۰۰

۷-۷. با توجه به معلومات زیر، مرتبه کلی و ثابت سرعت واکنش $\alpha A \rightarrow \dots$ را حساب کنید.

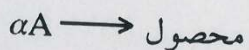
$[A]/\text{mol L}^{-1}$	۰.۵	۰.۲۵
سرعت $\text{mol/L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	۰.۲	۰.۰۵

۸-۷. ثابت سرعت یک واکنش برگشت ناپذیر مرتبه اول s^{-1} ساعت ۰.۴ می باشد. پس از چه مدت، ۸۰٪ از واکنش دهنده مورد نظر به محصول عمل تبدیل می شود؟
۹-۷. در واکنشی، بستگی زمان نیم عمر آن با غلظت اولیه، مطابق با جدول زیر است. با توجه به آن مرتبه کلی و ثابت سرعت این واکنش را محاسبه نمایید.

$[A]/\text{mol L}^{-1}$	۰.۵۰	۱.۲	۲.۴۸
$t_{1/2} / \text{s}$	۴۲۸۲	۸۸۵	۱۷۴

۱۱-۷. زمان نیم عمر تخریب رادیواکتیوی ^{14}C در حدود ۵۷۳۰ سال است. هرگاه مقدار ^{14}C موجود در یک نمونه از چوب بسیار قدیمی فقط ۷۲ درصد ^{14}C موجود در چوب درختان سبز باشد، عمر این نمونه چوب قدیمی را محاسبه کنید.
۱۲-۷. در واکنشهای مرتبه دوم با غلظتهای اولیه مساوی، نسبت زمانهای $\frac{3}{5}$ عمر و $\frac{1}{5}$ عمر به هم برابر با چند است؟

۱۰-۶ ثابت سرعت واکنش بنیادی،



برابر با $10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ S}^{-1} \times 250$ است

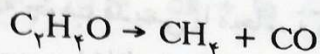
اولاً ضریب α را تعیین کنید.

ثانیاً: در چه غلظتی از A، سرعت واکنش $10^2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}^{-1}$ می شود.

۱۱-۶ سرعت یک واکنش مرتبه اول، در موقعی که غلظت واکنش دهنده آن نیم مول بر لیتر است، برابر با ۰٫۱ مول بر (لیتر، ثانیه) می باشد. سرعت این واکنش را در موقعی که غلظت واکنش دهنده مورد نظر ۰٫۱ مول بر لیتر باشد، حساب کنید.

۱۴-۶ ثابت سرعت تجزیه تترامتیل سیلان $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ در دماهای 659°C و 717°C به ترتیب، $5 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ و $672 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$ است. با توجه به آن، در غلظت یکسان، سرعت تجزیه تترامتیل سیلان، در کدام دما بزرگتر است؟ در ضمن مرتبه کلی واکنش چند است؟

۱۵-۷ در دمای 687 K ، نتایج زیر برای تجزیه اکسیداتیلن به دست آمده است



t / min	۰	۵	۷	۹	۱۲	۱۸
فشار کل بر حسب torr	۱۱۶٫۵	۱۲۲٫۶	۱۲۵٫۷	۱۲۸٫۷	۱۳۳٫۳	۱۴۱٫۴

به کمک آن مرتبه واکنش و ثابت آن را به دست آورید.

۱۶-۷ نتایج زیر برای تجزیه آمونیاک، از راه عبور دادن آن بر روی تنگستن گرم، به دست آمده است. مرتبه و ثابت سرعت واکنش تجزیه آمونیاک در شرایط داده شده را تعیین کنید.

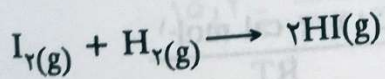
فشار اولیه بر حسب Torr	۶۵	۱۰۵	۱۵۰	۱۸۵
t _{۱/۲} / s	۲۹۰	۴۶۰	۶۷۰	۸۲۰

۸-۵ ثابت سرعت تجزیه دی اکسید نیتروژن در دماهای ۵۹۲ K و ۶۲۷ K به ترتیب $5.22 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $1.70 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ می باشد؛ با توجه به آن، انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس واکنش را محاسبه نمایید.

۸-۶ ثابت سرعت یک واکنش معین در دمای 35°C دو برابر مقدار آن در دمای 25°C است. انرژی فعالسازی این واکنش را محاسبه کنید.

۷-۸ تجزیه ترکیب A در محلول، در ردیف واکنشهای مرتبه اول است: هرگاه در دمای 10°C ، ده درصد از محلولی که ده درصد مولکولی آن از A است، در مدت ده دقیقه تجزیه شود، چند درصد از محلول هست درصد آن در دمای 20°C ، پس از بیست دقیقه تجزیه خواهد شد؟ انرژی فعالسازی واکنش 52.3 kJ mol^{-1} در نظر گرفته می شود.

۸-۸ بستگی ثابت سرعت واکنش



با دما، بر طبق جدول زیر است، با توجه به آن، انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس واکنش را حساب کنید

T/K	۴۱۷٫۹	۴۸۰٫۷	۵۲۰٫۱	۶۳۳٫۲	۶۶۶٫۸	۷۱۰٫۳	۷۳۷٫۹
۱۰۵×k/	۱٫۱۲	۲٫۶۰	۳٫۹۶	۹٫۳۸	۱۱٫۵۰	۱۶٫۱	۱۸٫۵۴
Lmol ⁻¹ S ⁻¹							

$\text{Lmol}^{-1}\text{S}^{-1}$

۹-۸ بستگی ثابت سرعت واکنش تبدیل سیکلوپروپان به پروپن با دما، موافق با جدول زیر است با توجه به آن انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس واکنش را حساب نمایید

دما/°C	۴۷۰	۵۰۰	۵۱۹
$10^4 \times k/\text{S}^{-1}$	۱۰۱۳	۵۹۵	۱۶۷

۱۰-۸ زمان نیم عمر تجزیه هر یک از ترکیبات زیر در کدام دما برابر با دو ساعت است؟

	$\log A/\text{S}^{-1}$	$E_a/k \text{ cal mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	۱۲٫۴۵	۵۵٫۰
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$	۱۳٫۴۰	۵۰٫۵
t - butyl acetate	۱۳٫۳۴	۴۰٫۵

۱۱-۸ انرژی فعالسازی واکنشی برابر با ۱۵۰ kJmol^{-1} می باشد. سرعت این واکنش وقتی دما از ۲۵°C به ۳۵°C افزایش یابد، چند برابر می شود؟

۱۲-۸ معلومات زیر برای واکنش $A + B \rightarrow C + D$ مفروض است

$10^4 \frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	۲٫۵۰	۲٫۳۸	۲٫۲۲	۲٫۰۸	۲٫۰۰	۱٫۸۵
$-\ln k_f/\text{L mol}^{-1}$	۱٫۶۴۵	۱٫۳۴۷	۰٫۹۵۰	۰٫۶۰۳	۰٫۳۹۵	۰٫۲۴

انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس واکنش مستقیم را محاسبه نمایید.
۱۳-۸ هرگاه برای واکنش $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$ در دمای ۳۰۰ K بنا به فرض داشته باشیم.

$$k_f = 2.35 \times 10^{12} e^{\frac{-15961 \text{ cal}}{RT}} \quad \text{و} \quad K_c = 0.001 \quad \text{و} \quad \Delta H^\circ = +7500 \text{ cal}$$

انرژی فعالسازی، فاکتور فرکانس واکنش معکوس و ΔS° واکنش را تعیین کنید.
۱۴-۸ زمان نیم عمر یک واکنش مرتبه اول، در دمای ۱۰°C دو برابر زمان نیم عمر آن در ۲۰°C است. انرژی فعالسازی این واکنش را حساب کنید. در صورتی که زمان نیم عمر واکنش در ۲۰°C برابر با ۱۰۰ دقیقه باشد، فاکتور فرکانس واکنش برابر با چه مقدار خواهد بود؟