

سینتیک شیمیایی



هریک از شهروندان چه سهمی در میزان آلودگی هوای شهر خود دارد؟

هوای آلوده، بوی بدی دارد و چهره شهر را زشت می‌کند. چنین هوایی فرسودگی ساختمان‌ها و پوسیدگی خودروها را سرعت می‌بخشد. همچنین کاهش فراورده‌های کشاورزی و از بین رفتن برخی گونه‌های جانوری را در پی دارد. افزون بر این‌ها باعث به وجود آمدن و تشدید بیماری‌های تنفسی مانند برونشیت، آسم، سرطان ریه و بسیاری از بیماری‌های دیگر نیز می‌گردد. از این‌رو، امروزه داشتن هوایی پاک و سالم، دغدغه روزافزون بسیاری از ساکنان شهرهای صنعتی و کلان‌شهرها شده است.

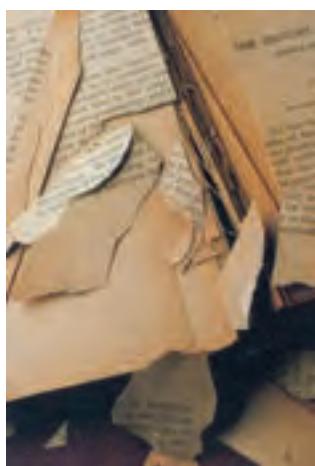
آیا شیمی به ویژه سینتیک شیمیایی و کاربردهای آن برای حل این مشکلات و داشتن هوایی پاک‌تر، راهگشاست؟

در شیمی ۳ آموختید که هر واکنش شیمیایی توصیفی برای یک تغییر شیمیایی است.

در هر واکنش شیمیایی، چه تند و چه کُند از یک یا چند واکنش دهنده، فراوردهایی با خواص متفاوت تولید می‌شود. شکل ۱، برخی واکنش‌های شیمیایی را نشان می‌دهد که با تغییر رنگ، تولید رسموب، آزاد شدن گاز، داد و ستد گرمای ایجاد نور و صدا همراه هستند.



(الف) انفجار، یک واکنش شیمیایی بسیار سریع است که در آن از محلول نقره نیترات باعث تشکیل سریع رسموب سفیدرنگ نقره کلرید می‌شود.



(پ) اشیای آهنی در هوای مرطوب به کندی زنگ می‌زنند. زنگار تولید شده در این واکنش ترد و شکننده است و فرو می‌ریزد. و چاپی قدیمی در گذر زمان، زرد و پوسیده شده‌اند. این پدیده نشان می‌دهد که واکنش تجزیه سلولز کاغذ بسیار کند رخ می‌دهد.

شکل ۱- نمایش برخی واکنش‌های شیمیایی با سرعت‌های گوناگون

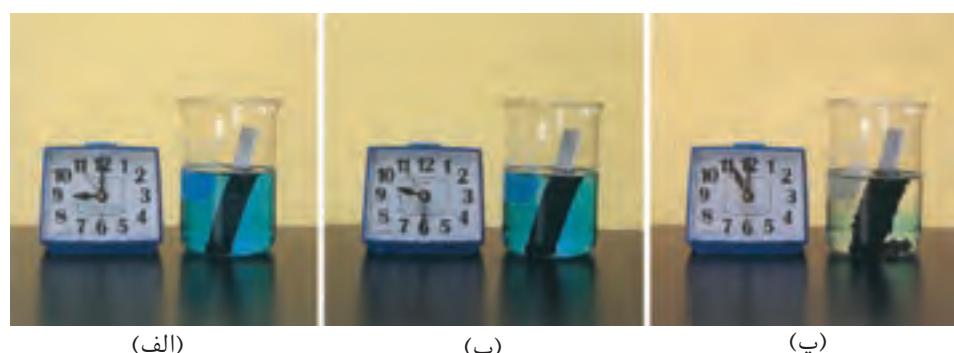
در انفجار مواد شیمیایی، انبساط بسیار سریع گازهای آزاد شده، شوک موجی بسیار قوی با فشار بیش از ۷۰۰،۰۰۰ اتمسفر در سرتاسر محیط پیرامون منتشر کرده که با سرعتی بیش از 1000 ms^{-1} باعث تخریب فیزیکی بنها می‌شود.

خود به خودی بودن یک واکنش از دید ترمودینامیک به این معنا نیست که واکنش یاد شده باشیستی با سرعت انجام شود. واکنش های بسیاری وجود دارند که ترمودینامیک، امکان وقوع آنها را پیش بینی می کند اما از دید سینتیک شیمیابی راه مناسبی برای وقوع آنها وجود ندارد. سینتیک و ترمودینامیک شیمیابی را می توان مکمل یکدیگر دانست، زیرا ترمودینامیک با تعیین ΔG واکنش، امکان وقوع آن را بررسی می کند در حالی که سینتیک شیمیابی به بررسی چگونگی و سرعت انجام واکنش می پردازد.

بررسی شکل ۱ نشان می دهد که زمان انجام واکنش ها متفاوت است به طوری که گستره ای از چند صدم ثانیه تا چند سده را دربر می گیرد. روزانه واکنش های شیمیابی بسیاری در اطراف ما و حتی درون بدن ما با سرعت های گوناگونی رخ می دهند. برخی از این واکنش ها مفید و ضروری بوده در حالی که برخی دیگر زیان بار و ناخواسته اند. از این رو، برخی شیمی دان ها در پی یافتن راه هایی برای کاهش سرعت یا متوقف کردن واکنش های ناخواسته و برخی دیگر به دنبال سرعت بخشیدن به واکنش هایی هستند که بتوانند فراورده هایی گوناگون با صرفه اقتصادی تولید کنند. آشکار است که این توانایی به دست نخواهد آمد مگر آنکه شیمی دان ها درباره شرایط و چگونگی انجام واکنش های شیمیابی و عوامل مؤثر بر سرعت انجام آنها، آگاهی لازم را داشته باشند. سینتیک شیمیابی شاخه ای از شیمی است که این آگاهی ها را در اختیار می گذارد.

سرعت متوسط مصرف و تولید مواد شرکت کننده در واکنش

می دانید که در یک واکنش شیمیابی با گذشت زمان، واکنش دهنده ها مصرف و فراورده ها تولید می شوند. در سینتیک شیمیابی آهنگ مصرف واکنش دهنده ها و تولید فراورده ها در بازه ای از زمان اهمیت ویژه ای دارد. برای نمونه، به واکنش تیغه روی با محلول مس (II) سولفات توجه کنید، (شکل ۲).



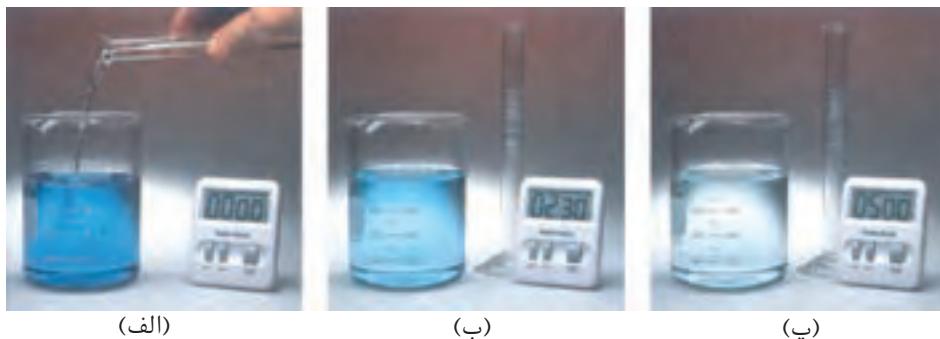
شکل ۲- پیشرفت واکنش $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s})$

در این واکنش با گذشت زمان به تدریج از شدت رنگ آبی محلول کاسته شده و در پایان واکنش، محلول بی رنگ می شود. این ویژگی بیانگر آن است که مقدار یون های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ کاهش یافته و جرم $\text{Cu}(\text{s})$ تولید شده، افزایش می یابد. این واکنش تا جایی پیش می رود که مقدار یون های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ تقریباً به صفر می رسد. به نظر شما در این واکنش، جرم $\text{Zn}(\text{s})$ چه تغییری می کند؟



فکر کنید

- ۱- دانش آموزی یک محلول محتوی 2 \% مول مس (II) سولفات در اختیار دارد. او تیغه‌ای از فلز روی را درون محلول قرار می‌دهد و پس از 20 دقیقه محلول بی‌رنگ می‌شود. آهنگ مصرف یون‌های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ را بر حسب مول بر دقیقه ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) به دست آورید.
- ۲- اگر تعداد مول‌های مصرف شده از یک واکنش دهنده در واحد زمان بیانگر سرعت مصرف آن باشد، با بررسی شکل‌های زیر، سرعت متوسط مصرف مادهٔ رنگی را بر حسب مول بر دقیقه ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) حساب کنید.



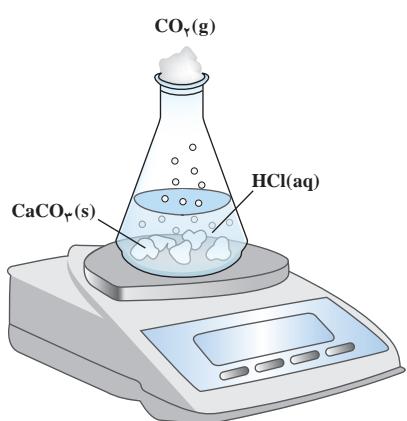
واکنش محلول سفید کننده با 5 \% مول از نوعی رنگ غذا

تجربه نشان می‌دهد که اندازه‌گیری و محاسبه سرعت متوسط مصرف یا تولید مواد شرکت کننده در یک واکنش به ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری مانند جرم، حجم، فشار و ... بستگی دارد.

همچون دانشمندان

واکنش کلسیم کربنات را با محلول هیدروکلریک اسید در دما و فشار اتاق مطابق

شکل زیر در نظر بگیرید.



سرعت مصرف یا تولید یک مادهٔ شرکت کننده در واکنش در گسترهٔ زمانی قابل اندازه‌گیری را سرعت متوسط آن ماده می‌گویند و آن را با \bar{R} نمایش می‌دهند. از این‌رو، سرعت متوسط تولید (A) یا مصرف مادهٔ A را نشان می‌دهد.

R حرف اول واژه Rate به معنای نرخ، آهنگ یا سرعت است.



جدول زیر، جرم مخلوط واکنش را بر حسب زمان برای این آزمایش نشان می دهد.

با توجه به داده های جدول، به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید:

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	۶۴/۵۰
جرم کربن دی اکسید(گرم)	۰	۰/۶۶	۱/۱۰	۶۴/۵۵	۶۴/۵۰	۶۴/۵۰

الف) چرا با گذشت زمان از جرم مخلوط واکنش کاسته می شود؟

ب) جدول را کامل کنید.

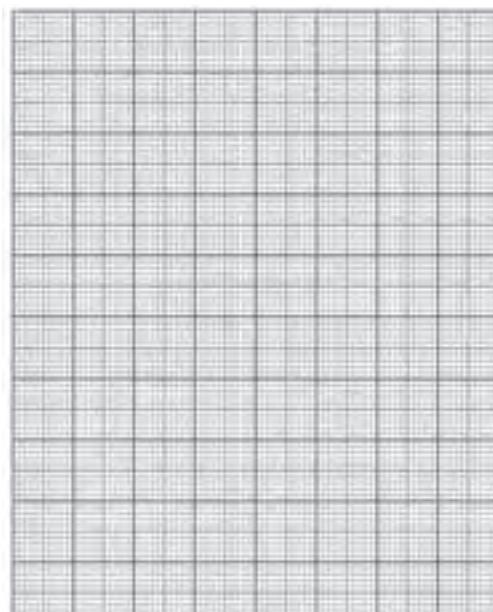
پ) با گذشت زمان جرم گاز آزاد شده چه تغییری می کند؟ چرا؟

ت) در چه زمانی واکنش به پایان می رسد؟ چرا؟

ث) جدول زیر را کامل کنید. ($1\text{ mol CO}_2 = 44\text{ g}$)

زمان (s)	n(CO ₂), (mol)	Δn(CO ₂), (mol)	R̄(CO ₂) = $\frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\Delta t}$, (mol.s ⁻¹)
۰	۰	۱/۵۰ × ۱۰ ^{-۲}	۱/۵۰ × ۱۰ ^{-۳}
۱۰	۱/۵۰ × ۱۰ ^{-۲}	۱/۱۰ × ۱۰ ^{-۲}	۱/۱۰ × ۱۰ ^{-۳}
۲۰	۲/۵۰ × ۱۰ ^{-۲}	۱/۱۰ × ۱۰ ^{-۲}	۱/۱۰ × ۱۰ ^{-۳}
۳۰	۳/۰۰ × ۱۰ ^{-۲}
۴۰
۵۰

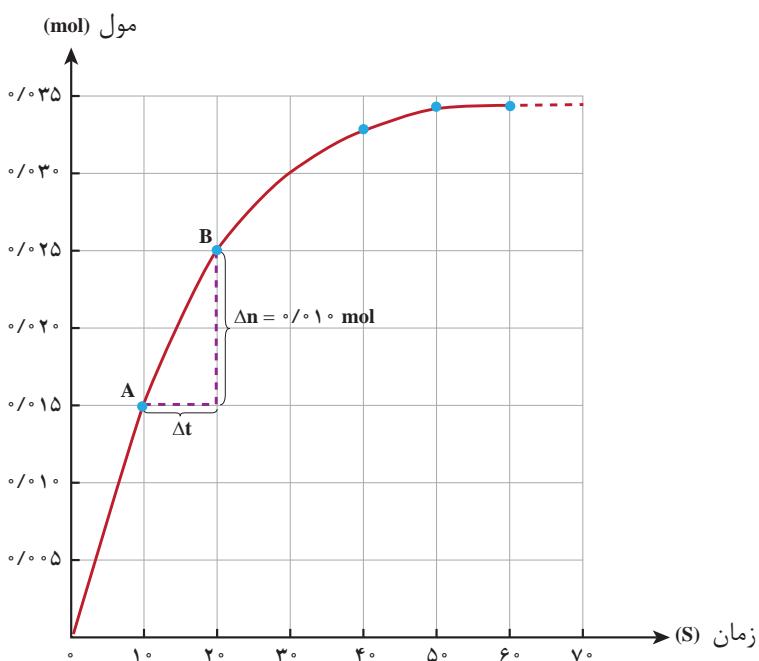
ج) نمودار مول - زمان را برای گاز CO₂ بروی کاغذ میلی متری زیر رسم کنید.



- چ) سرعت متوسط تولید CO_2 با گذشت زمان چه تغییری می‌کند؟ چرا؟
- ح) آزمایش نشان می‌دهد که نمودار مول - زمان برای هرسه فراورده در واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید از هر لحظه یکسان است. چرا؟

سرعت متوسط و شیب نمودار مول-زمان

با چگونگی محاسبه سرعت متوسط تولید فراورده در یک واکنش شیمیایی آشنا شدید. نمودار ۱، نمودار مول-زمان را برای کلسیم کلرید تولید شده در واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید نشان می‌دهد.



نمودار ۱- نمودار مول-زمان برای فراورده

در نمودار ۱، نقطه A نشان می‌دهد که در زمان $t_1 = 10\text{ s}$ ، مول‌های کلسیم کلرید برابر با $n_1 = 0.15\text{ mol}$ نشان می‌دهد که در زمان $t_2 = 20\text{ s}$ ، مول‌های این ماده برابر با $n_2 = 0.25\text{ mol}$ است. از این‌رو:

$$\Delta n(\text{CaCl}_2) = n_2 - n_1 = 0.25\text{ mol} - 0.15\text{ mol} = 0.10\text{ mol}$$

این مقدار، تغییر مول‌های کلسیم کلرید را در گستره زمانی 10 s تا 20 s مشخص می‌کند.

نسبت $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ نشان می‌دهد. نسبت $\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{0.25\text{ mol} - 0.15\text{ mol}}{20\text{ s} - 10\text{ s}} = \frac{0.10\text{ mol}}{10\text{ s}}$ در نمودار مول-زمان است. این نسبت علامت مثبت دارد و سرعت متوسط تولید کلسیم کلرید را در بازه زمانی 10 s تا 20 s مشخص می‌کند.



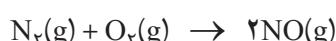
نمودار ۱ همچنین نشان می‌دهد هرچه واکنش به پایان آن نزدیک‌تر می‌شود، شبیه نمودار مول-زمان کنده شده تا اینکه از ثانیه ۵۰ به بعد برابر با صفر می‌شود. از این‌رو، می‌توان نتیجه گرفت این واکنش با گذشت ۵۰ ثانیه به پایان رسیده است و پس از آن دیگر فراورده‌ای تولید نمی‌شود.

فکر کنید

۱- در واکنش $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$ ، چه رابطه‌ای بین سرعت متوسط مصرف این دو ماده وجود دارد؟ این رابطه را بنویسید.

۲- یکی از آلاینده‌های خروجی از اگزوز خودروها گاز نیتروژن مونوکسید (NO) است.

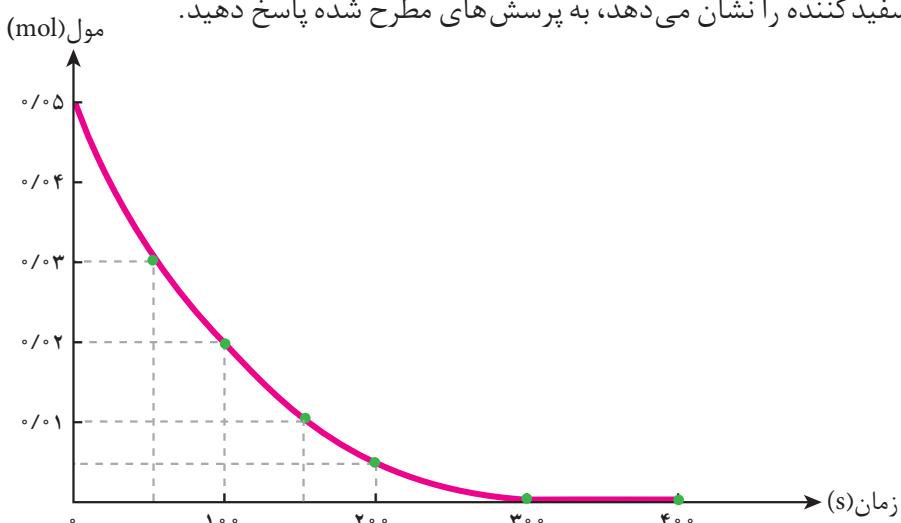
این گاز درون موتور خودرو در دماهای بالا مطابق واکنش زیر تولید می‌شود:



اگر در شرایط معینی $\bar{R}(\text{NO}) = 15 \text{ mol.s}^{-1}$ باشد، $\bar{R}(\text{O}_2)$ و $\bar{R}(\text{N}_2)$ را برحسب mol.min^{-1} به دست آورید.

۳- با توجه به نمودار زیر که تغییر مول‌های نوعی رنگ غذا در واکنش با یک محلول

سفیدکننده را نشان می‌دهد، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



الف) مول‌های واکنش دهنده (رنگ غذا) با گذشت زمان چه تغییری می‌کند؟ چرا؟

ب) شبیه نمودار مول-زمان چه علامتی دارد؟ چرا؟

پ) توضیح دهید چرا علامت منفی در رابطه زیر نوشته می‌شود.

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{(\text{واکنش دهنده})}{(\text{واکنش دهنده})}$$

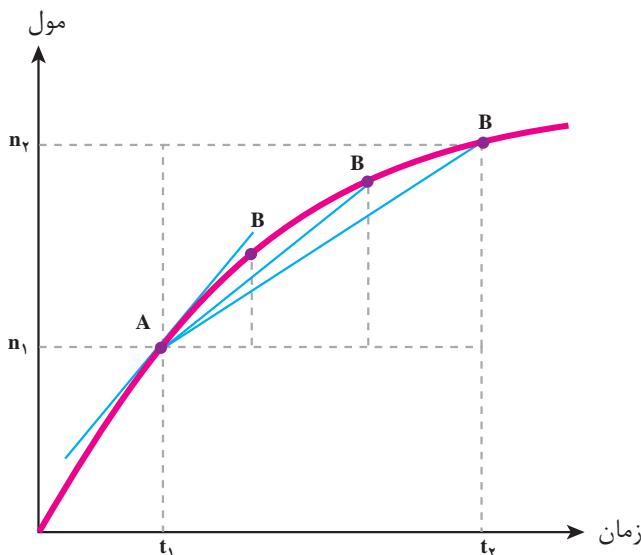
ت) سرعت متوسط مصرف رنگ غذا را برحسب مول بر دقیقه به دست آورید.



بیشتر بدانید

در نمودار مول-زمان، هر نقطه روی نمودار، سرعت لحظه‌ای را در آن لحظه نشان می‌دهد. برای

درک بهتر، سرعت لحظه‌ای مصرف یا تولید هر شرکت‌کننده را می‌توان از روی سرعت متوسط آن تعريف کرد. در نمودار زیر، $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ ، شیب خط AB و سرعت متوسط تولید فراورده نامیده می‌شود. اگر گستره زمانی Δt ، کوچک و کوچک‌تر شود (به t_i نزدیک‌تر شود)، نقطه B به نقطه A نزدیک و نزدیک‌تر شده تا اینکه سرانجام خط AB در نقطه A در نمودار مماس خواهد شد.



در این حالت با سرعت لحظه‌ای تولید فراورده روبرو هستیم، به‌طوری که سرعت لحظه‌ای همان

حد سرعت متوسط تولید فراورده است، هنگامی که Δt به سمت صفر می‌کند.

$$\text{حد سرعت لحظه‌ای تولید فراورده} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{dn}{dt}$$

سرعت واکنش

دیدید که شیب نمودار مول-زمان برای هریک از شرکت‌کننده‌ها در واکنش متناسب با ضریب استوکیومتری آن است. به‌طوری که اگر ضریب استوکیومتری شرکت‌کننده‌ها یکسان نباشد، سرعت متوسط آنها متفاوت خواهد بود. شیمی‌دان‌ها برای درک آسان پیشرفت واکنش در واحد زمان، از یک مفهوم کاربردی به نام سرعت واکنش استفاده می‌کنند.



فکر کنید

۱- سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن در واکنش زیر:



در گستره زمانی معینی برابر با $10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$ است.

الف) سرعت متوسط مصرف $N_2O_5(g)$ و $O_2(g)$ را در این گستره زمانی به دست آورید.

ب) سرعت متوسط تولید یا مصرف هر شرکت کننده را به ضریب استوکیومتری آن

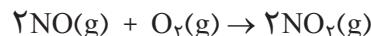
تقسیم کنید. چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

پ) حاصل تقسیم در قسمت ب، سرعت واکنش نام دارد. برای این واکنش با استفاده از سرعت متوسط تولید یا مصرف مواد شرکت کننده، رابطه سرعت واکنش را بنویسید.

$$R = -\frac{\Delta n(N_2O_5)}{2\Delta t} = +\frac{\Delta n(NO_2)}{4\Delta t} = +\frac{\Delta n(O_2)}{\Delta t}$$

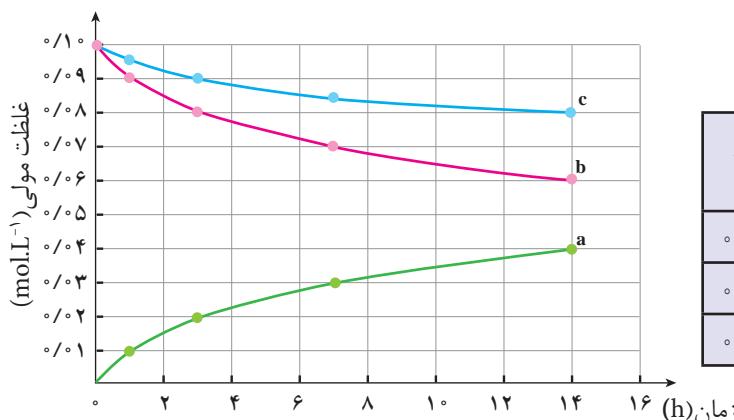
ث) سرعت متوسط کدام ماده با سرعت واکنش برابر است؟ توضیح دهید.

۲- گاز نیتروژن مونوکسید (آلاینده‌ای که از اگزوز خودروها وارد هوایکره می‌شود) در هوایکره مطابق واکنش زیر به گاز نیتروژن دی اکسید قهقهه‌ای رنگ تبدیل می‌شود.



با توجه به جدول و نمودار داده شده، به پرسش‌های زیر پاسخ دهید.

غلظت مولی A



زمان (ساعت)	[NO ₂] (mol.L ⁻¹)	[NO] (mol.L ⁻¹)	[O ₂] (mol.L ⁻¹)
۱۴	۰/۰۲۸	۰/۰۰۴	۰/۰۶۲
۷	۰/۰۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۷
۳	۰/۰۰۲	۰/۰۰۸	۰/۰۸
۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۹	۰/۰۹
۰	۰	۰/۰۱۰	۰/۰۹۵

الف) در سه ساعت نخست، $\bar{R}(O_2)$ و $\bar{R}(NO_2)$ را برحسب $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ حساب کنید.

ب) سرعت واکنش را در هفت ساعت نخست و هفت ساعت دوم حساب کنید.

کدامیک بیشتر است؟ چرا؟

پ) هریک از منحنی‌های a، b و c مربوط به کدام شرکت کننده است؟ توضیح دهید.



عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

در زندگی روزمره با پدیده‌ها، فرایندها و تغییرهای شیمیایی گوناگونی روبرو می‌شود.

که سرعت واکنش در آنها اهمیت بسزایی دارد. به نمونه‌های زیر توجه کنید:



شکل ۴- بیمارانی که مشکلات تنفسی دارند، در شرایط اضطراری نیاز به تنفس از کپسول گاز اکسیژن خالص دارند.

شکل ۳- برای نگهداری طولانی مدت فراورده‌های گوشتی، آنها را به حالت منجمد ذخیره می‌کنند.



شکل ۶- جبهه قند آغشته به خاک با غچه سریع‌تر و آسان‌تر می‌سوزد.

شکل ۵- بارگاه ملکوتی امامان معصوم (ع) را با ورقه‌های نازک طلا تزیین می‌کنند. با گذشت زمان، این گنبدها همچنان درخشان باقی می‌مانند؛ در حالی که طاق مسی مقبره حافظ (حافظیه شیراز) با گذشت زمان سبزرنگ شده است.



شکل ۷- تراشه‌های چوب، سریع‌تر از تکه‌های چوب می‌سوزند.

در نمونه‌هایی از این دست، نقش عوامل مؤثر بر سرعت واکنش را به صورت پنهان یا آشکار می‌توان جست و جو کرد.



بررسی‌هانشان می‌دهد که سرعت واکنش‌ها با تغییر فعالیت شیمیایی (واکنش‌پذیری) واکنش دهنده‌ها، دما، غلظت، کاتالیزگر و سطح تماس میان ذره‌های واکنش دهنده دستخوش تغییر می‌شود.

به نظر شما در هریک از نمونه‌های بالا اهمیت کدام عامل در سرعت واکنش بیان شده است؟

فکر کنید

۱- در هریک از موارد زیر با توجه به شکل، علت اختلاف در سرعت واکنش را توضیح

دهید.



ب) شعله آتش، گرد آهن موجود در کپسول چینی را داغ و سرخ می‌کند؛ در حالی که پاشیدن و پخش کردن گرد آهن بر روی شعله، سبب سوختن آن می‌شود.

الف) فلزهای قلیابی سدیم و پتاسیم در شرایط یکسان با آب سرد به شدت واکنش می‌دهند. اما سرعت این دو واکنش متفاوت است.



ت) الیاف آهن داغ و سرخ شده در هوا نمی‌سوزد، در حالی که همان مقدار الیاف آهن داغ و سرخ شده در یک ارلن بر از اکسیژن می‌سوزد.

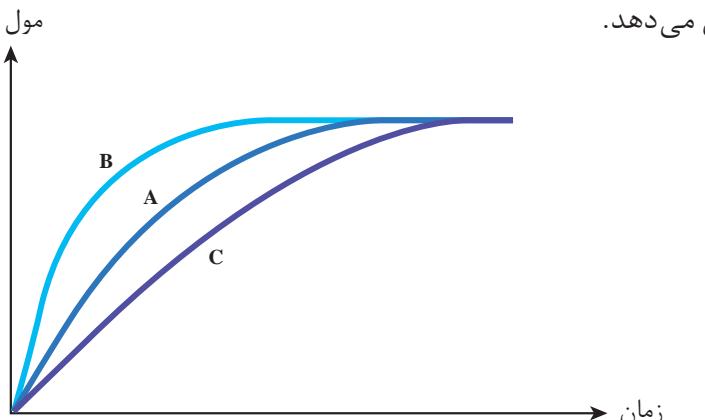
پ) محلول بنفس رنگ پتاسیم پرمگناٹ با یک اسید آلی در دمای اتاق به کندی واکنش می‌دهد، اما با گرم شدن، محلول به سرعت بی‌رنگ می‌شود.



ث) محلول هیدروژن پراکسید در دمای اتاق به کندی تجزیه شده و گاز اکسیژن تولید می‌کند، در حالی که افزودن دو قطره از محلول پتاسیم ییدید، سرعت واکنش را به طور چشمگیری افزایش می‌دهد.



۲- در نمودار زیر، منحنی A برای واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید 1 mol. L^{-1} در دمای اتاق رسم شده است. با دلیل مشخص کنید در هریک از موارد زیر، کدام منحنی (B یا C) تغییر مول‌های کربن‌دی‌اسید را باگذشت زمان به درستی نشان می‌دهد.



- الف) قرار دادن ظرف واکنش در حمام محتوی آب و یخ
ب) انجام واکنش با محلول 2 mol. L^{-1} اسید

قانون سرعت

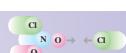
تاکنون دریافتید که افزایش غلظت واکنش‌دهنده‌ها اغلب منجر به افزایش سرعت واکنش می‌شود، اما نمی‌توان به طور نظری مشخص کرد که با چه نسبتی سرعت واکنش افزایش می‌یابد؛ زیرا سرعت واکنش، کمیتی تجربی است. برای نمونه اگر در واکنش تجزیه گرمایی دی‌نیتروژن پنتوکسید، غلظت این ماده سه برابر شود، سرعت واکنش چه تغییری می‌کند؟ به این پرسش براساس معادله واکنش نمی‌توان پاسخی قطعی داد!

برای پاسخ دادن به این پرسش، باید داده‌های تجربی در اختیار باشد تا بتوان رابطه‌ای میان سرعت واکنش و غلظت واکنش‌دهنده یافت. به چنین رابطه‌ای، قانون سرعت می‌گویند. جدول زیر داده‌های تجربی را برای واکنش:



در یک دمای معین نشان می‌دهد.

سرعت آغازی ($\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	غلظت آغازی (mol. L^{-1})	شماره آزمایش
$3/30 \times 10^{-6}$	$0/10$	۱
$6/60 \times 10^{-6}$	$0/20$	۲
$1/65 \times 10^{-5}$	$0/50$	۳



به طور کلی می توان نوشت:

$$R \propto [N_2O_5]^n$$

برای تبدیل این نسبت به یک تساوی، آن را در ثابت تناسب ضرب می کنیم. این ثابت، ثابت سرعت نام دارد (k) که کمیتی تجربی و وابسته به دما است. بنابراین، شکل کلی قانون سرعت این واکنش به صورت زیر خواهد شد:

$$R = k [N_2O_5]^n$$

واکنش کلی \rightarrow
را در نظر بگیرید. برای این واکنش می توان نوشت:
 $R = k[A]^m[B]^n$. در این رابطه n به ترتیب مرتبه واکنش را نسبت به واکنش دهنده های A و B نشان می دهد که از داده های تجربی به دست می آیند.

حال برای یافتن رابطه دقیق سرعت واکنش با $[N_2O_5]$ ، باید مقدار n را بیابیم. برای این منظور، داده های آزمایش (۱) را با (۲) مقایسه می کنیم. این مقایسه نشان می دهد که با دو برابر شدن $[N_2O_5]$ ، سرعت واکنش نیز دو برابر شده است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش با $[N_2O_5]$ ، رابطه مستقیم دارد و $n=1$ است. از این رو گفته می شود این واکنش، مرتبه اول است.

R mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	[N ₂ O ₅]	شماره آزمایش
$3/30 \times 10^{-6}$ $\times 2$ $6/60 \times 10^{-6}$	$0/10^0$ $\times 2^n$	۱
$1/65 \times 10^{-6}$	$0/20^0$ $\times 2^n$	۲
	$0/50^0$ $\times 5^n$	۳

$$\Rightarrow R = k[N_2O_5]^1$$

خود را بیازماید

شیمی دانها سرعت واکنش میان هموگلوبین (Hb) و کربن مونوکسید را در دمای ۲۰°C بررسی کرده اند. جدول زیر، نتایج این پژوهش ها را نشان می دهد.

سرعت آغازی واکنش (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	غلظت آغازی واکنش دهنده ها		شماره آزمایش
	[Hb]	[CO]	
$6/10 \times 10^{-7}$	$2/2 \times 10^{-6}$	$1/0 \times 10^{-6}$	۱
$1/22 \times 10^{-6}$	$4/4 \times 10^{-6}$	$1/0 \times 10^{-6}$	۲
$3/66 \times 10^{-6}$	$4/4 \times 10^{-6}$	$3/0 \times 10^{-6}$	۳

الف) سرعت واکنش با $[Hb]$ چه رابطه ای دارد؟ چرا؟

ب) در رابطه زیر، مقدار m و n را به دست آورید.

$$R = k [Hb]^n [CO]^m$$

در قانون سرعت، سرعت آغازی
(R) هم ارز با سرعت لحظه ای
واکنش است.



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 نظریه مهم و اساسی مطرح شده است که واکنش‌های شیمیایی را در سطح مولکولی بررسی می‌کند.

(آ) نظریه برخورد

ب) نظریه حالت گذار

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

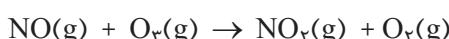
نظریه برخورد

این نظریه تنها برای توصیف واکنش‌های بنیادی در فاز گاز به کار می‌رود. مطابق با این نظریه یک واکنش بنیادی هنگامی رخ می‌دهد که بین ذره‌های واکنش‌دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد. برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده‌ی می‌انجامد که طی آن، ذره‌های برخورد کننده، جهت‌گیری مناسب و انرژی کافی داشته باشند. البته افزایش تعداد برخورد میان ذره‌های نیز احتمال وقوع برخوردهای مؤثر را افزایش می‌دهد (چرا؟).

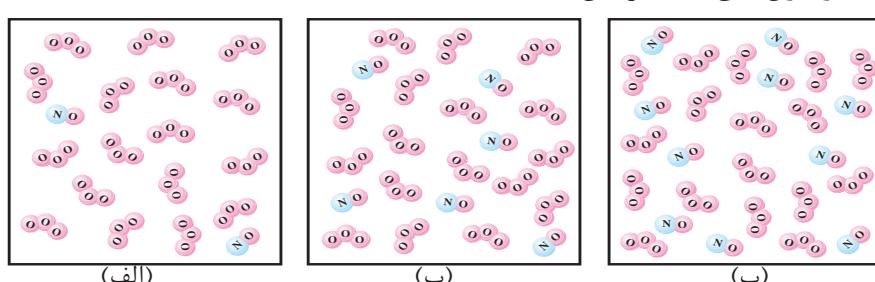
واکنش بنیادی، واکنشی است که در آن فراورده‌ها از برخورد مستقیم ذره‌های واکنش‌دهنده تولید می‌شوند. در این واکنش‌ها، ضریب استوکیومتری هر واکنش‌دهنده مرتبه‌آن را در قانون سرعت نشان می‌دهد.

تعداد برخوردها

واکنش نیتروژن مونوکسید با اوزون را در نظر بگیرید.



در شکل ۸ واکنش میان این دو گاز در دمای ثابت نشان داده شده است. این شکل ظرفی با حجم ثابت را نشان می‌دهد که از (الف) به (پ) تعداد مولکول‌های O_3 ثابت، ولی تعداد مولکول‌های NO افزایش یافته است.



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



خود را بیازمایید

در نظریه برخورد ذره های واکنش دهنده به صورت گویی های سخت در نظر گرفته می شوند. بر طبق این نظریه، سرعت واکنش به تعداد برخوردها بین ذره های واکنش دهنده (در واحد حجم واکنش دهنده) (در واحد زمان) بستگی دارد.

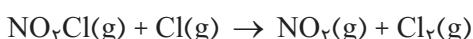
- با کمی دقیق در شکل ۸ مشخص کنید که احتمال برخورد بین مولکول های NO_2 با مولکول های O_3 از (الف) به (پ) چه تغییری کرده است؟ چرا؟
- سرعت واکنش در کدام ظرف بیشتر است؟ چرا؟

جهت گیری مناسب ذره های برخورد کننده

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

فکر کنید

- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



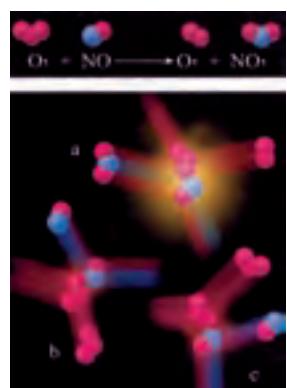
برای انجام این واکنش دو برخورد در شکل رویه رو پیشنهاد شده است.

کدام جهت برای برخورد، به تولید فراورده می انجامد؟ چرا؟

- واکنش $\text{Cl}(g)$ با $\text{HI}(g)$ را در نظر بگیرید:



بر طبق نظریه برخورد برای انجام این واکنش باید بین $\text{Cl}(g)$ با $\text{HI}(g)$ برخوردی صورت گیرد. با رسم یک شکل این برخورد مناسب را نشان دهید.



شکل ۹- انرژی برخورد و سرعت واکنش. اگرچه تعداد بسیار کمی منجر به انجام واکنش می شود. این تعداد افزون بر داشتن جهت گیری مناسب باید انرژی کافی نیز داشته باشد. برای درک اثر این عامل بر سرعت واکنش های شیمیایی، واکنش $\text{NO}_2(g)$ با $\text{O}_3(g)$ را دوباره در نظر بگیرید. در شکل ۹، برخورد بین مولکول های واکنش دهنده از سه جهت مختلف نشان داده شده است.

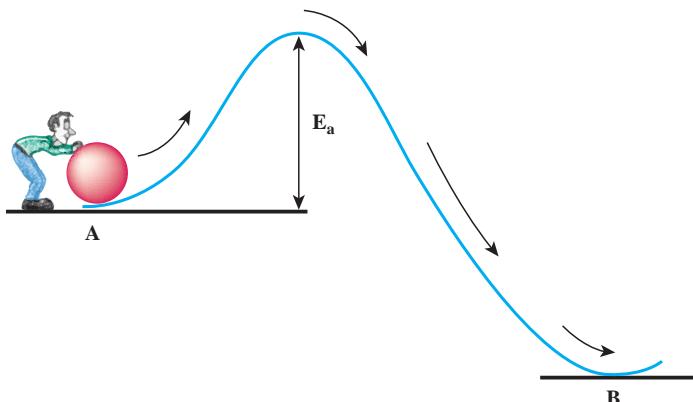
انرژی کافی ذره ها هنگام برخورد

از میان همه برخوردها فقط تعداد بسیار کمی منجر به انجام واکنش می شود. این تعداد افزون بر داشتن جهت گیری مناسب باید انرژی کافی نیز داشته باشد. برای درک اثر این عامل بر سرعت واکنش های شیمیایی، واکنش $\text{NO}_2(g)$ با $\text{O}_3(g)$ را دوباره در نظر بگیرید. در شکل ۹، برخورد بین مولکول های واکنش دهنده از سه جهت مختلف نشان داده شده است.

مولکول های O_3 و NO_2 انرژی جنبشی دارند و در ظرف واکنش پیوسته با یکدیگر برخورد می کنند، ولی همه برخوردهای بین مولکول های واکنش دهنده به واکنش نمی انجامد؛ زیرا همه آنها انرژی کافی ندارند. همان طوری که در شکل ۹ دیده می شود، فقط برخوردهای a به واکنش می انجامد و فراورده ها را تولید می کند، ولی برخوردهای b و c فراورده ای تولید نمی کنند (چرا؟).



برای درک بهتر وجود انرژی کافی برای ذره‌های واکنش دهنده هنگام برخورد، به مثالی توجه کنید. گلوله‌ای در نقطه A قرار دارد و شخصی می‌خواهد آن را به نقطه B منتقل کند، ولی بین این دو نقطه یک قله وجود دارد، (شکل ۱۰). برای منتقل کردن گلوله از نقطه A به نقطه B، گلوله باید از این قله بگذرد. برای این منظور، دست کم باید انرژی لازم برای رساندن گلوله به بالای قله فراهم باشد؛ زیرا از آن به بعد گلوله بر اثر نیروی گرانش روی سطح شیب‌دار به پایین سرازیر می‌شود.



شکل ۱۰-نمایش انرژی فعال سازی (E_a)

همچون این مثال، در واکنش‌های شیمیایی نیز برای تبدیل واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها (حرکت از نقطه A به نقطه B)، مقداری انرژی لازم است. این مقدار انرژی، حداقل مقدار انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی است و از آن با عنوان انرژی فعال سازی یاد می‌شود. آیا می‌دانید انرژی فعال سازی صرف چه عملی می‌شود؟

بیشتر بدانید

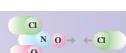
هر نظریه چارچوبی با فرض‌های روشن دارد. هریک از این فرض‌ها (اصول موضوعه) می‌تواند یک قانون علمی نیز باشد. نظریه تا جایی که مشاهده‌های تجربی را تفسیر می‌کند، معتبر است. در غیراین صورت، نارسایی دارد. نظریه برخورد، نارسایی‌هایی دارد که برخی از آنها عبارت‌اند از:

۱- نظریه برخورد برای واکنش‌های بنیادی در فاز گازی به کار می‌رود. از این نظریه نمی‌توان

برای توجیه واکنش‌هایی استفاده کرد که در حالت محلول انجام می‌شوند، زیرا در حالت محلول فاصله بین ذره‌های واکنش دهنده کم است و نمی‌توان مانند فاز گازی ذره‌ها را جدا از یکدیگر و مستقل در نظر گرفت.

۲- در نظریه برخورد، ذره‌های واکنش دهنده به صورت کوی‌هایی سخت در نظر گرفته می‌شوند که

برخوردی کشسان دارند (برخوردی که مجموع انرژی جنبشی انتقالی ذره‌ها پیش و پس از برخورد ثابت می‌ماند)، در صورتی که می‌دانیم ذره‌های واکنش دهنده ضمن مبادله انرژی، بر یکدیگر نیز اثر می‌گذارند.



۲- در نظریه برخورد، فقط حرکت‌های انتقالی ذره‌های واکنش‌دهنده در نظر گرفته می‌شود. در صورتی که حرکت‌های چرخشی و ارتعاشی ذره‌های واکنش‌دهنده نیز در نحوه انجام واکنش نقش دارند. این نارسایی‌ها نشان می‌دهند که به نظریه‌ای نو و کامل‌تر نیاز است، نظریه‌ای که فرض‌های درست و کاربردی نظریه پیشین را در برداشته و تا آنجا که می‌تواند نارسایی‌های آن را برطرف می‌کند.

نظریه حالت گذار

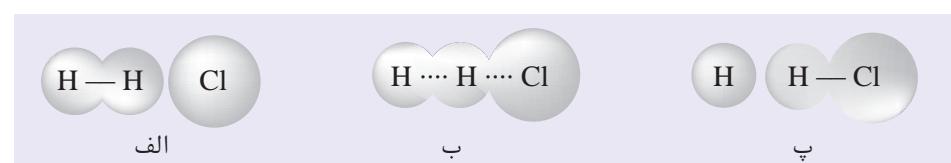
در نظریه حالت گذار، برخی از نارسایی‌های نظریه برخورد بر طرف شده است. از جمله آنکه این نظریه افزون بر واکنش در فاز گازی برای فاز محلول نیز قابل استفاده است. واکنش $H_2(g) + Cl(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$ را در نظر بگیرید:



هنگامی که ذره‌های واکنش‌دهنده، یعنی H_2 و Cl با هم برخورد کنند، مدت زمانی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. در این هنگام (یعنی هنگام برخورد) پیوندهای موجود در ذره‌های واکنش‌دهنده چار دگرگونی می‌شوند. به واقع پیوندهای اولیه آنها تا حدودی سُست شده و تشکیل پیوندهای تازه‌ای خودنمایی می‌کند (شکل ۱۱).



احمد زویل (Ahmad H. Zewail) شیمی‌دان مسلمان مصری در سال ۱۹۹۹ میلادی (۱۳۷۸ شمسی) موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی گردید. او و همکارانش روی حالت گذار در واکنش‌های شیمیابی تحقیق می‌کنند. نتایج پژوهش آنها نشان می‌دهد که حالت گذار، طول عمر بسیار کوتاهی در حدود فرمتوثانیه (10^{-10} ثانیه) دارد.

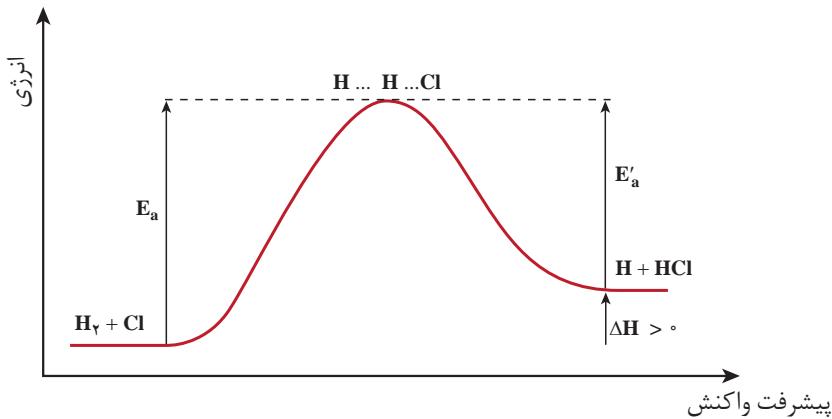


شکل ۱۱- تشکیل پیچیدهٔ فعال در واکنش $H_2(g) + Cl(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$. خط‌چین‌ها پیوندهای شیمیابی در حال گسستن یا در حال تشکیل را نشان می‌دهند.

همان‌طوری که ملاحظه می‌کنید برای تشکیل مولکول‌های HCl ، پیوند $H-H$ به تدریج شکسته و پیوند $H-Cl$ به تدریج تشکیل می‌شود. حالت‌های (الف) تا (پ) مراحل تشکیل HCl را نشان می‌دهند. به حالت (ب) که در آن هم‌زمان پیوند اولیه در حال شکستن و پیوند جدید در حال تشکیل است، حالت گذار یا پیچیدهٔ فعال می‌گویند. به همین دلیل این نظریه، به نظریهٔ حالت گذار یا نظریهٔ پیچیدهٔ فعال شهرت یافته است. پیچیدهٔ فعال، گونهٔ بسیار ناپایداری است، به‌طوری که نمی‌توان آن را حین واکنش‌ها جداسازی و شناسایی کرد.

شیوهٔ نمایش سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها، حالت گذار و فراوردهٔ این واکنش در شکل ۱۲ نشان داده شده است.





شکل ۱۲- نمودار انرژی - پیشرفت واکنش Cl با H_2 در فاز گازی

فرآوردهای این واکنش نیز ممکن است بتوانند با هم واکنش داده، واکنش دهنده‌ها را دوباره تولید کنند. چنین واکنش‌هایی برگشت‌پذیر نامیده می‌شوند. در شکل ۱۲، E'_a ، انرژی فعال‌سازی واکنش برگشت را نشان می‌دهد.

همان‌طوری که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش برگشت کمتر از انرژی فعال‌سازی واکنش رفت است. از این‌رو، سرعت واکنش برگشت بیشتر از سرعت واکنش رفت است (چرا؟).

با توجه به شکل ۱۲، مشخص کنید چه رابطه‌ای بین ΔH واکنش با انرژی‌های فعال‌سازی واکنش رفت و برگشت وجود دارد؟ آن را بنویسید.

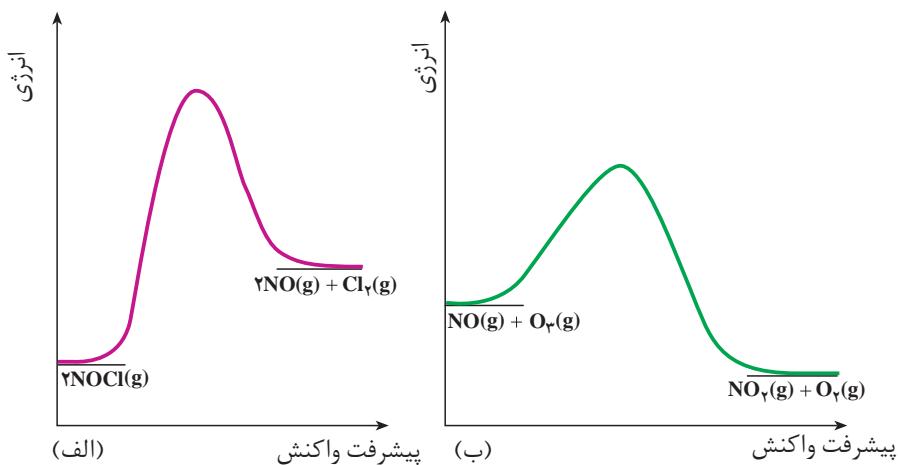
فکر کنید

مخلوط هیدروژن - اکسیژن به شدت انفجاری و خطرناک است. اما می‌توان این مخلوط را در دمای اتاق برای مدتی طولانی (شاید هزارها سال!) نگه داشت، بدون اینکه واکنشی میان این دو گاز رخ دهد. این تناقض ظاهری را توجیه کنید.

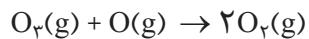
خود را بیازمایید

- ۱- هر یک از شکل‌های صفحهٔ بعد به یک واکنش خاص تعلق دارد.
 - الف) انرژی فعال‌سازی و ΔH هر واکنش را روی شکل مشخص کنید.
 - ب) سرعت کدام واکنش در شرایط یکسان کمتر است؟ چرا؟





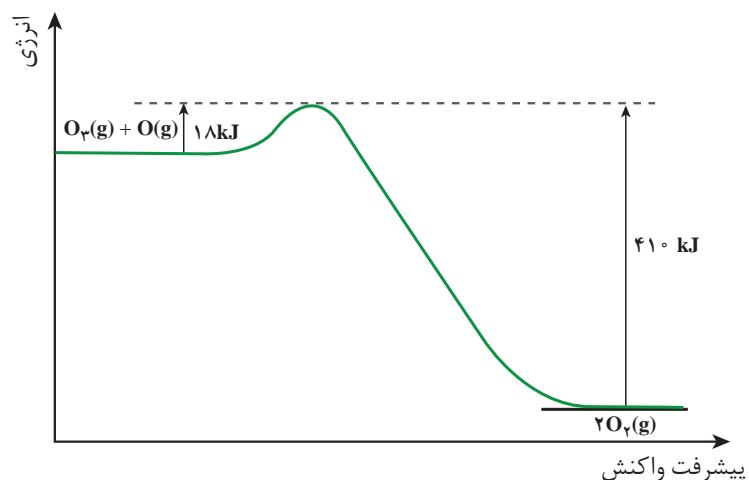
۲- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



با توجه به نمودار انرژی این واکنش به پرسش‌ها پاسخ دهید.

الف) آنتالپی واکنش را محاسبه کنید.

ب) در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت را با برگشت مقایسه کنید.

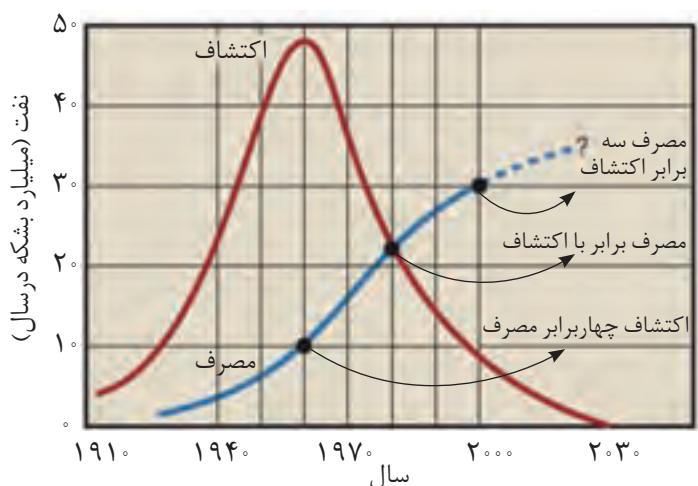


شیمی و زندگی

آلودگی هوا

دستیابی به دانش فنی تولید فولاد و همچنین اختراع ماشین بخار در پایان سده هجدهم میلادی منجر به تحول صنعتی بسیار بزرگی در جهان شد. بر پایه این تحول، ماشین آلات سنگینی طراحی و ساخته شد و نیز فراورده‌های کشاورزی، دارویی، غذایی، نساجی و ... به صورت انبوه و در مقیاس صنعتی تولید شدند. با گذشت دوره کوتاهی، وضع جهان سر و سامان تازه‌ای یافت، سطح بهداشت همگانی بالا رفت و درنتیجه جمعیت جهان به طور چشمگیری افزایش پیدا کرد و شهرهای جدید و بزرگ‌تر پا به عرصه حضور گذاشتند.

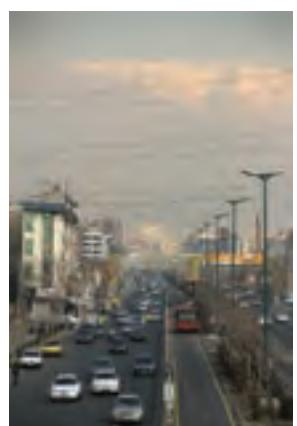
رشد روزافزون صنایع، گسترش صنعت حمل و نقل و ادامه تحولات صنعتی در گرو یافتن منابع انرژی ارزان قیمت بود. از این‌رو، انسان‌ها سرخوش از پیشرفت صنایع گوناگون، بی‌وقفه در پی شناسایی، کشف، استخراج و مصرف سوخت‌های فسیلی بودند، نمودار (۲).



نمودار ۲- مصرف سالانه نفت خام از سال ۱۹۱۰ تاکنون

اما این خوشحالی دیری نپایید و مشکلات تازه‌ای پدیدار شد. یکی از آنها آلودگی هوا بود. به طوری که هوای شهرهای صنعتی آن زمان بسیار آلوده و گاهی خفه‌کننده بود. آسمان دیگر رنگ آبی نداشت، بیماری‌های تنفسی به سرعت گسترش یافته بود و بیشتر مردم از آسم و تنگی نفس رنج می‌بردند. متأسفانه امروزه این شرایط به صورت کم و بیش، بر شهرهای بزرگ و صنعتی کشور ما نیز حاکم شده است (شکل ۱۳).

در دهه ۱۹۷۰ میلادی (۱۳۵۰ شمسی) روزانه نزدیک به ۴۵,۰۰۰ بشکه نفت در جهان مصرف می‌شد. هر بشکه نفت خام برابر با ۱۵۹ ل است.



شکل ۱۳- هوای آلوده



در اوایل قرن نوزدهم، لندن به یکی از آلوده‌ترین شهرهای دنیا تبدیل شده بود. به گونه‌ای که اغلب روزها هوای کثیف، آلوده و سیاه رنگی سطح شهر را می‌پوشاند. اوج این آلودگی در دسامبر ۱۹۵۲ رخ داد که سبب مرگ ۱۰۰۰۰ نفر از مردم لندن شد. این واقعه به «دود بزرگ» شهرت یافت و زنگ خطر را به صدا درآورد. از آن پس، پژوهشگران و دانشمندان فعالیت‌های گسترده‌ای برای کاهش آلودگی هوا آغاز کردند.

هر چند آلودگی هوا در برخی شهرها کنترل شده است، اما همچنان، آلودگی هوا یکی از چالش‌های اساسی انسان امروزی است.

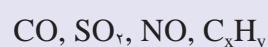
امروزه داشتن هوای پاک دغدغهٔ شمار روزافزونی از مردم و مسئولان شده است. به راستی منشأ این آلودگی‌ها چیست و این آلینده‌ها از کجا می‌آیند؟ چگونه می‌توان سرعت روزافزون تولید آنها را کاهش داد و یا کنترل کرد؟ آیا شناسایی واکنش‌های شیمیایی و همچنین سینتیک شیمیایی آنها می‌تواند راهکاری برای حل این مسئله ارائه کند؟

فکر کنید

۱- الف) از اگزoz خودروها، چه گازهایی وارد هوا کرده می‌شوند؟



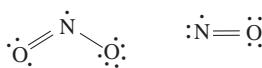
ب) پژوهش‌ها نشان می‌دهند که آلینده‌های زیر در خروجی اگزoz خودروها وجود دارند.



وجود یا پیدایش این گازها را توجیه کنید.

۲- مقدار برخی آلینده‌های موجود در گازهای خروجی از اگزoz خودروها در جدول زیر داده شده است. با توجه به آنها به پرسش مطرح شده پاسخ دهید.

گازهای NO_2 و NO به دلیل داشتن الکترون تک (جفت نشده) در ساختار خود، بسیار واکنش‌پذیرند.



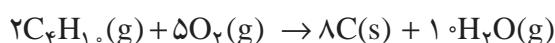
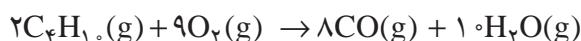
از این رو، هنگامی که وارد بدن جانداران و انسان می‌شوند به بافت‌های مختلف بدن آسیب می‌رسانند.

فرمول شیمیایی آلینده	CO	CxHy	NO
مقدار آلینده بر حسب گرم به ازای طی یک کیلومتر	۵/۹۹	۱/۶۷	۱/۰۴

اگر در کشور ما روزانه ۱,۰۰۰,۰۰۰ خودرو در بخش‌های گوناگون فعالیت کنند و هر خودرو به طور میانگین، 5°km مسافت طی کند، حساب کنید چند تن از هریک از آلینده‌ها، وارد هوا کرده می‌شود؟



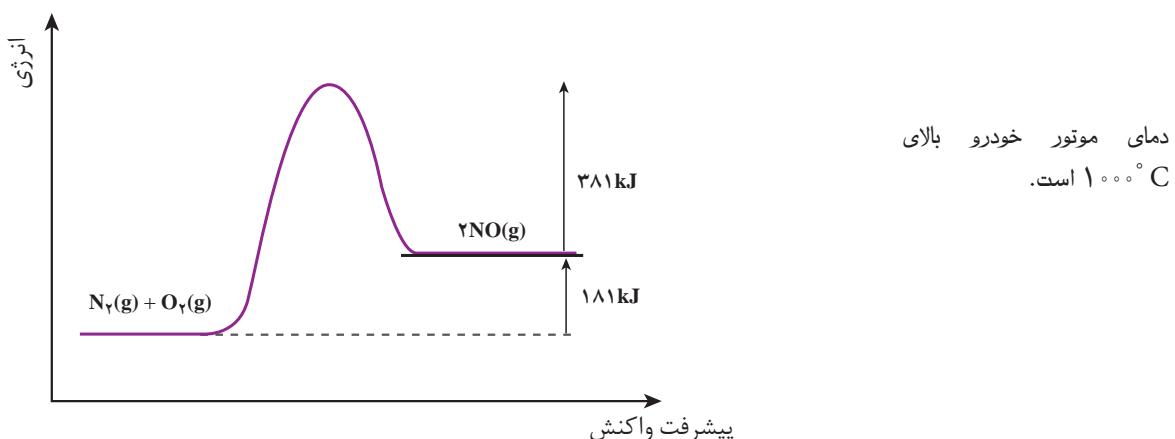
زغالسنگ، نفت خام، گازوئیل و بنزین با کیفیت پایین، مقادیر متفاوتی گوگرد دارند. از این رو، در اثر سوزاندن این مواد در نیروگاهها و خودروها، گوگرد موجود در آنها نیز می‌سوزد و گاز گوگرد دی‌اکسید تولید می‌شود. از سوی دیگر، سوختن ناقص هیدروکربن‌های موجود در این سوخت‌ها، منجر به تولید CO(g) و C(s) (دوده) می‌شود. هریک از معادله‌های شیمیایی زیر، نوعی از سوختن ناقص بوتان را نشان می‌دهند.



پیش از این نیز دیدید که واکنش ناخواسته گاز نیتروژن با اکسیژن هوا در موتور خودرو به دلیل دمای بالا انجام می‌شود و گاز نیتروژن مونوکسید تولید می‌کند.

فکر کنید

به نمودار انرژی - پیشرفت واکنش برای تولید گاز نیتروژن مونوکسید در دمای اتاق توجه کنید و به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



- الف) در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت بیشتر است یا برگشت؟ چرا؟
- ب) در دمای اتاق، تشکیل گاز NO خود به خودی است یا غیرخود به خودی؟ (ΔS این واکنش برابر با 25J.K^{-1} است).
- پ) با این وجود چرا در گازهای خروجی از اگزوز خودروها، گاز NO مشاهده می‌شود؟
- ت) چرا هیچ یک از واکنش‌های رفت و برگشت در دمای 25°C و فشار 1 atm تقریباً انجام نمی‌شوند؟



به دنبال هوایی پاک

گاز گوگرد دی اکسید و اکسیدهای نیتروژن با آب و اکسیژن موجود در هوای اکتشاف می‌دهند و در نهایت به سولفوریک اسید و نیتریک اسید تبدیل می‌شوند. این اسیدها هنگام بارش، باران‌های اسیدی تولید می‌کنند و به شدت محیط‌زیست را تخریب می‌کنند.

شیمی‌دان‌ها و مهندسان شیمی می‌توانند با بهره‌گیری از روش‌های جداسازی و اصول حاکم بر واکنش‌های شیمیایی، راههایی برای تولید سوخت‌های با کیفیت بالاتر ارائه کنند.

به منظور کاهش آلودگی و داشتن هوای پاک‌تر و سالم‌تر، بایستی آلاینده‌های خروجی از اگزوز خودروها، کارخانه‌ها و نیروگاه‌ها را حذف کرد تا مانع از ورود آنها به هوای کره شویم. همان‌طور که می‌دانید گاز گوگرد دی اکسید از سوختن گوگرد موجود در سوخت‌های فسیلی ایجاد می‌شود. برای حذف گاز گوگرد دی اکسید می‌توان به دو روش زیر گوگردزدایی کرد.

• گوگرد موجود در سوخت خودروها را جداسازی و سوخت با کیفیت بالاتر تولید کرد.

• گاز گوگرد دی اکسید خارج شده از نیروگاه‌ها را به دام انداخت تا از ورود آنها به هوای کره جلوگیری کرد. برای این منظور می‌توان گازهای خروجی را از روی کلسیم اکسید عبور داد.

برای حذف گازهای کربن مونوکسید(CO)، نیتروژن مونوکسید(NO) و هیدروکربن‌های نسوخته موجود در گازهای خروجی از اگزوز خودروها چه باید کرد؟

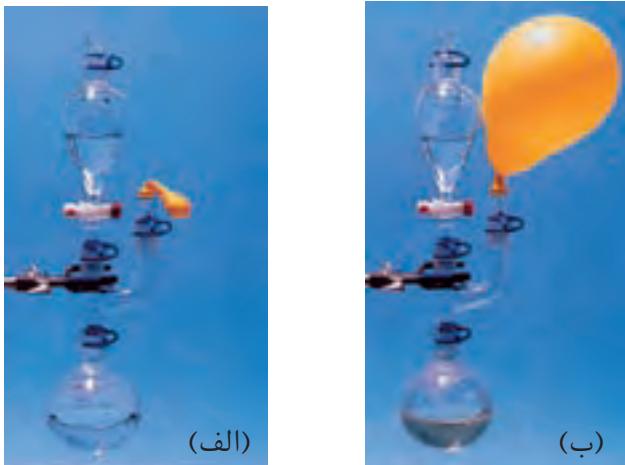
گفتنی است که مدت زمان خروج این گازها از موتور خودرو و ورود آنها به هوای کره بسیار کوتاه است. همچنین در این مدت، دمای آنها به سرعت کاهش می‌یابد از این رو، پاسخ شما باید راهکاری ارائه بدهد که بتواند در این شرایط راهگشا باشد.

گاهی یک واکنش، فقط در دمای خیلی بالا و فشار زیاد رخ می‌دهد، اما انجام واکنش در این شرایط بسیار پرهزینه است(چرا؟). بنابراین، انجام واکنش در دمای پایین‌تر و فشار کمتر مطلوب‌تر است.

پیش از این آموختید که کاتالیزگر، یکی از عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌هاست. کاتالیزگر ماده‌ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد، در حالی که خودش در پایان واکنش دست نخورده باقی می‌ماند. برای نمونه، هیدروژن پراکسید در حضور یون (aq)^{-I} و در دمای اتاق به سرعت تجزیه می‌شود (شکل ۱۴).

در واقع کاتالیزگر در واکنش شرکت می‌کند؛ اما در پایان واکنش مصرف نشده و باقی می‌ماند. از این رو، می‌توان آن را بارها و بارها به کار برد.



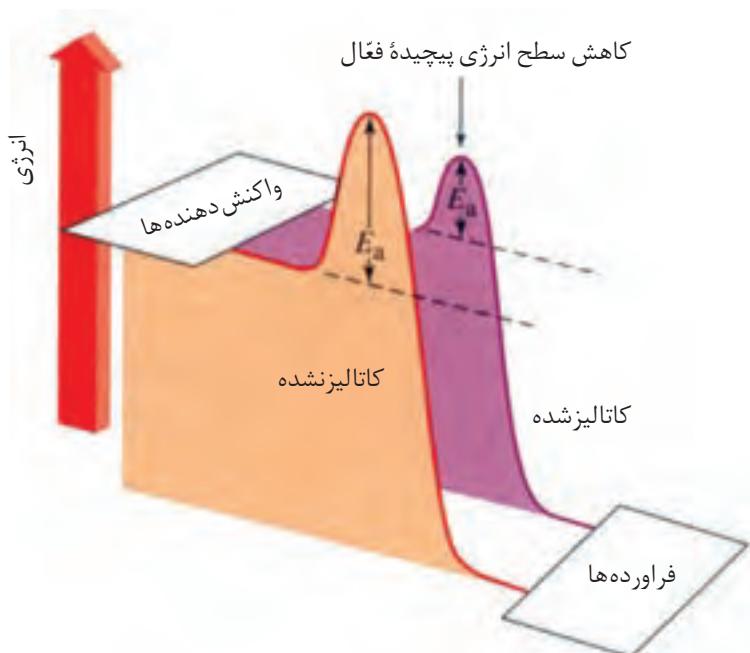


شکل ۱۴- واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور محلول آبی دارای یون I^- به عنوان کاتالیزگر.
 (الف) پیش از افزایش محلول KI (aq) (ب) پس از افزایش محلول KI (aq)

فکر کنید

چرا استفاده از کاتالیزگرهای در صنایع گوناگون، سبب کاهش آلودگی محیط زیست می‌شود؟

اینک فرض کنید که نمودار انرژی - پیشرفت واکنش برای تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور و در غیاب کاتالیزگر به صورت نشان داده شده در نمودار ۳ است. همان گونه که مشاهده می‌کنید کاتالیزگر از طریق کاهش انرژی فعال سازی، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد، از این رو با استفاده از کاتالیزگر می‌توان واکنش‌ها را در دماهای پایین‌تری انجام داد.



نمودار ۳- نمودار انرژی - پیشرفت واکنش در حضور کاتالیزگر

برخی از فلزهای واسطه و ترکیب‌های آنها می‌توانند واکنش‌های کوئنکون را سرعت ببخشند. به همین دلیل، این فلزها در بدن انسان، گیاهان و جانوران به مقدار بسیار کم یافته می‌شوند.

این مواد در واکنش‌های آنزیمی شرکت می‌کنند. برای مثال، در مغز، کبد و کلیه انسان برخی از این فلزها وجود دارند.

مقدار فلز واسطه (ppm)			بافت
مسنگنتر	کبالت	مس	
۰/۳۴	-	۱۷/۵	مغز
۱/۶۸	۰/۱۸	۲۴/۹	کبد
۰/۹۳	۰/۲۳	۱۷/۳	کلیه

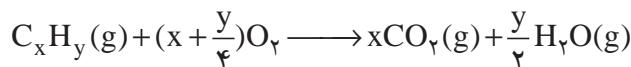
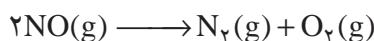
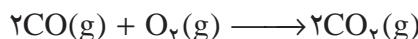


خود را بیازمایید

مخلوط هیدروژن و اکسیژن را می‌توان در دمای اتاق برای مدتی طولانی نگه داشت، بدون آنکه واکنشی میان دو گاز رخ دهد؛ اما در حضور پلاتین، در همین دما، واکنش به سرعت انجام شده و آب تشکیل می‌شود. علت را توضیح دهید.

کاز کربن مونوکسید در دمای 75°C با کاز اکسیژن واکنش می‌دهد!

به نظر شما چگونه می‌توان آلاینده‌های هوا را از گازهای خروجی اگزوژن حذف کرد؟ شیمی‌دان‌ها پیشنهاد کردند که با انجام واکنش‌های زیر پیش از خروج گازها از اگزوژن خودرو می‌توان آلاینده‌گی آنها را تا حد زیادی کاهش داد.



اما واقعیت این است که این واکنش‌ها فقط در دماهای بالا با سرعت مناسب انجام می‌شوند. بنابراین، برای انجام آنها در دماهای پایین و زمان بسیار کوتاه به یک کاتالیزگر مناسب نیاز است. برای یافتن کاتالیزگر مناسب باید به موارد زیر توجه داشت:

- هر سه واکنش باید هم‌زمان انجام شوند.

• یک کاتالیزگر نمی‌تواند همه واکنش‌ها را سرعت ببخشد.

• هر کاتالیزگر، واکنش ویژه‌ای را سرعت می‌بخشد.

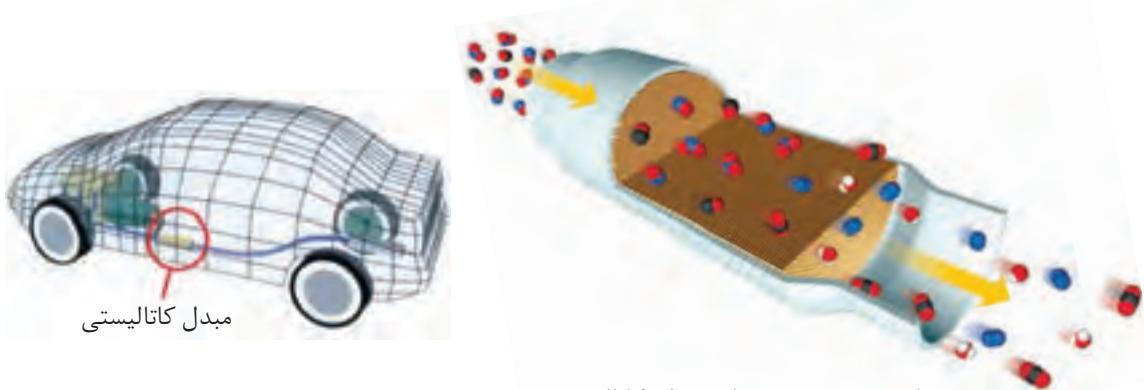
• در حضور کاتالیزگر واکنش‌های ناخواسته دیگری انجام نشود.

• کاتالیزگر باید پایداری شیمیایی و گرمایی بالا داشته باشد.

شیمی‌دان‌ها با بهره‌گیری از سینتیک شیمیایی و انجام آزمایش‌های فراوان درباره سرعت واکنش‌ها و عوامل مؤثر بر آنها دریافتند که فلزهای پلاتین (Pt)، پالادیم (Pd) و رو دیم (Rh) کاتالیزگرهای مناسبی برای این واکنش‌ها هستند.

حال اگر این کاتالیزگرهای را با استفاده از قطعه‌ای مناسب در مسیر خروج گازها (اگزوژن) قرار دهیم، واکنش‌های مورد نظر با وجود پایین‌بودن دما، با سرعت‌های مناسب و بالا انجام می‌شوند. به این ترتیب، می‌توان این آلاینده‌ها را حذف کرد یا مقدار آنها را به میزان قابل توجهی کاهش داد (شکل ۱۵).





الف) مبدل کاتالیستی و جایگاه آن در خودرو
ب) نمایش برش عرضی از مبدل کاتالیستی و گازهای ورودی و خروجی

شکل ۱۵- مبدل کاتالیستی در خودرو

مبدل‌های کاتالیستی در واقع توری‌هایی از جنس سرامیک هستند که سطح آنها با فلزهای پلاتین، پالادیم و رودیم پوشانده شده است.

فکر کنید

۱- چرا مبدل کاتالیستی را به شکل توری می‌سازند؟

۲- الف) در گازهای خروجی از اگزوز خودروها در هنگام روشن و گرم شدن خودرو

(به ویژه در روزهای سرد زمستان) با وجود مبدل کاتالیستی، گازهای NO ، CO و C_xH_y

مشاهده می‌شوند؟ چرا؟

ب) چه راهکاری برای برطرف کردن این مشکل پیشنهاد می‌کنید؟

۳- در برخی از مبدل‌های کاتالیستی، سرامیک را به شکل مشهای (دانه‌های)

ریز درمی‌آورند و کاتالیزگرهای را روی سطح آن می‌نشانند. تجربه نشان می‌دهد که این مبدل‌ها کارایی بالاتری دارند! علت را توضیح دهید.

۴- جدول زیر مقدار برخی آلاینده‌ها را در گازهای خروجی از اگزوز خودروها در غیاب و در حضور مبدل کاتالیستی نشان می‌دهد. با توجه به آن، به پرسش زیر پاسخ دهید.

NO	C_xH_y	CO	فرمول شیمیایی آلاینده
۱/۰۴	۱/۶۷	۵/۹۹	مقدار آلاینده بر حسب گرم در غیاب مبدل
۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۶۱	به ازای طی یک کیلومتر در حضور مبدل

اگر در کشور ما روزانه ۱,۰۰۰,۰۰۰ خودرو در بخش‌های گوناگون فعالیت کنند

نصب مبدل‌های کاتالیستی در سراسر جهان روی خودروها از سال‌ها پیش اجباری شده است. این مبدل‌ها در طول چندین سال مانع از ورود میلیاردها تن آلاینده به هواکره شده‌اند. به‌طوری که استفاده از این وسیله، تولید خودروهای با کیفیت بالاتر و مصرف سوخت‌های با کیفیت بالاتر سبب شده است از آلودگی هوای اغلب شهرهای صنعتی کاسته شود.

در سطح سرامیک‌ها در مبدل کاتالیستی، توده‌های فلزی با قطر ۲ تا ۱۰ نانومتر وجود دارند.

گسترش مبدل‌های کاتالیستی و افزایش کارایی آنها نیازمند مطالعات گسترده و دقیق واکنش‌های شیمیایی است که در موتور خودرو اتفاق می‌افتدند، البته شناسایی کاتالیزگرهای کارآمدتر و مقرر به صرفه‌تر از نظر اقتصادی نیز روی این مسئله تأثیرگذار است. به امید روزی که با بهره‌گیری از دانش شیمی و علوم مهندسی، خودروهایی با استاندارد بالا، هوای پاک و آسمان آبی داشته باشیم.



و هر خودرو به طور میانگین، 5°km مسافت طی کند، حساب کنید استفاده از مبدل کاتالیستی از ورود چند تن آلاینده به هواکره جلوگیری می کند؟

۵- در تجزیه نیتروژن مونوکسید انرژی فعال سازی واکنش رفت در غیاب و در حضور کاتالیزگر مناسب به ترتیب برابر 381 kJ و 138 kJ است.



- الف) نمودار انرژی - پیشرفت واکنش را در غیاب و در حضور کاتالیزگر رسم کنید.
ب) انرژی فعال سازی واکنش برگشت را در غیاب و حضور کاتالیزگر حساب کنید.

بیشتر بدانید

طبیعت طراح و استفاده کننده از انواع کاتالیزگرهای است. حتی ساده‌ترین باکتری‌ها هم صدھا نوع از کاتالیزگرهای زیستی را مورد استفاده قرار می‌دهند که آنزیم نامیده می‌شوند. آنزیم‌ها واکنش‌های شیمیایی کوئنکوئنی را سرعت می‌بخشند که در سلول‌ها انجام می‌شود. به‌طوری که می‌توان گفت که زندگی هر موجود زنده‌ای بدون وجود آنزیم‌ها ممکن نیست.



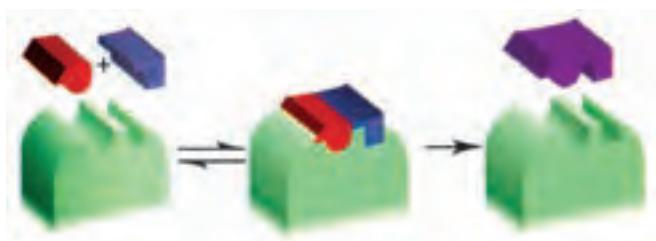
تجزیه آب اکسیژنه در حضور سیب زمینی

در بدن انسان مجموعه‌ای از واکنش‌های پیچیده انجام می‌شود. همه این واکنش‌ها باید با سرعت‌های کنترل شده و دقیقی انجام شوند تا انسان را زنده نگه دارند. آنزیم‌ها برای کنترل این واکنش‌ها نقش حیاتی دارند. بیشتر آنزیم‌ها پروتئین‌هایی با مولکول‌های بزرگ هستند. هر واکنشی که در بدن انسان انجام می‌شود، آنزیم ویژه‌ای به آن سرعت می‌بخشد. نکته جالب این است که برخی آنزیم‌ها فقط تولید یک مادهٔ خاص در یک واکنش ویژه را کنترل می‌کنند.

اگر چه آنزیم‌ها مولکول‌های بزرگی هستند، ولی واکنش‌ها فقط در جایگاه‌های ویژه‌ای از آنزیم کاتالیز می‌شود. موادی که در این جایگاه‌ها واکنش می‌دهند را سویسترا می‌گویند. با یک مدل ساده که به مدل



قفل و کلید مشهور است می‌توان ویژه‌بودن عمل کاتالیزی آنزیم‌ها را نشان داد. در شکل زیر، سوبسترا به صورتی که نشان داده شده است در جایگاه خاصی از آنزیم قرار می‌گیرد و واکنش مورد نظر به‌وقوع می‌پیوندد. این جایگاه خاص جایگاه فعال نامیده می‌شود.



نمایش ساده‌ای از شیوه عمل آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزگرهای زیستی

