

آزمایش سوم

بررسی اثر دما بر واکنش بین اسید نیتریک و تیوسولفات

هدف از مطالعه سرعت یک واکنش این است که بدانیم آن واکنش چقدر سریع رخ می‌دهد. ترمودینامیک شیمیایی، امکان وقوع واکنش را پیش‌بینی می‌کند، اما سینتیک شیمیایی چگونگی انجام یک واکنش و مراحل انجام آن و سرعت پیشرفت واکنش را بیان می‌کند. از لحاظ سرعت، واکنشها به چند دسته تقسیم می‌شوند:

واکنشهای خیلی سریع که زمان انجام این واکنشها خیلی کم و حدود $0,0001$ ثانیه است.

واکنشهای سریع که زمان انجام این واکنشها کم و در حدود حساسیت انسان به زمان (ثانیه) است.

واکنشهای معمولی، اکثر واکنشهایی که در آزمایشگاهها با آنها سر و کار داریم از این نوع هستند و در حدود دقیقه‌ها یا چند ساعت طول می‌کشند.

واکنشهای کند که در حدود روزها و هفته‌ها طول می‌کشند.

واکنشهای خیلی کند که در حدود سالها و قرن‌ها طول می‌کشند.

فقط تعداد اندکی از واکنشهای شیمیایی در سراسر فرآیند با سرعت ثابتی پیش می‌روند. بیشتر واکنشها در آغاز واکنش که غلظت واکنش‌دهنده‌ها بالا است با سرعت پیش رفته و با کم شدن غلظت از سرعت کاسته شده و با کامل شدن واکنش به صفر می‌رسد. برخی از واکنشها هم سرعت آنها پس از مدتی ثابت می‌ماند. چنین واکنشهایی، واکنشهای تعادلی نام دارند.

عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

عوامل گوناگونی بر سرعت واکنش تاثیر دارند که بطور مختصر در مورد هر کدام توضیحی ارائه می‌شود.

حالت فیزیکی واکنش دهنده‌ها

برای انجام یک واکنش ، واکنش‌دهنده‌ها باید با هم مخلوط شوند تا در مجاورت همدیگر قرار گیرند. اگر واکنش‌دهنده‌ها هم‌فاز باشند، یعنی همگی گاز یا بصورت حل شده در حلالی باشند، واکنش با سرعت بیشتری رخ می‌دهد.

غلظت

غلظت بیشتر واکنش‌دهنده‌ها باعث ایجاد برخورد بیشتر بین آنها می‌شود و هر چه تعداد برخوردها بیشتر باشد، تعداد برخوردهای موثر هم بالا می‌رود بنابراین سرعت واکنش هم بیشتر می‌شود.

دما

از مهمترین عوامل مؤثر بر سرعت واکنشهای شیمیایی است. در برخی از واکنشها با افزایش چند درجه سانتی‌گراد ، سرعت واکنش ممکن است چند برابر بیشتر شود. البته استثناهایی هم وجود دارد.

کاتالیزور

کاتالیزورها سرعت یک واکنش شیمیایی را که از لحاظ ترمودینامیکی قابل انجام است، تغییر می‌دهند. بنابراین نمی‌توانند واکنشهایی را که از نظر ترمودینامیک امکان‌پذیر نیستند، به انجام برسانند. کاتالیزورها با پیش بردن یک واکنش از مسیر دیگر انرژی فعالسازی را کم کرده و باعث افزایش سرعت واکنشها می‌شوند.

نقش برخورد در سرعت واکنش

برای انجام یک واکنش شیمیایی ، باید مولکولهای واکنش‌دهنده آنقدر به هم نزدیک شوند تا بین آنها برخورد ایجاد شود. این برخوردها وقتی منجر به انجام واکنش می‌شوند که مؤثر باشند، یعنی جهت‌گیری و انرژی برخوردها طوری باشد که بر اثر برخورد برخی پیوندها شکسته شده و پیوندهای جدیدی تشکیل شوند که نتیجه این عمل تولید مولکولهای جدید یعنی محصول است.

سرعت هر واکنش شیمیایی متناسب است با تعداد برخوردها در واحد زمان. اگر تمام برخوردهای مولکولها منجر به انجام واکنش شود، مدت زمان انجام واکنشها

باید خیلی کمتر باشد. طبق محاسبات مختلف از هر 1014 برخورد ، فقط یک برخورد به واکنش منجر می‌شود. یعنی برخوردهایی موجب انجام واکنش می‌شوند که انرژی حاصل از برخورد برابر یا بیشتر از انرژی فعالسازی باشد.

انرژی فعالسازی

حداقل انرژی لازم که بایستی واکنش‌دهنده‌ها بگیرند تا بتوانند وارد واکنش شوند. انرژی فعالسازی برای تمام واکنش‌های شیمیایی چه گرماگیر و چه گرماده وجود دارد و معمولاً از انرژی برخورد میان مولکولها تامین می‌شود.

آیا با افزایش دما سرعت همه واکنشهای شیمیایی زیاد می‌شود؟

سرعت اکثر واکنشهای شیمیایی تابعی از دما و غلظت است. در اکثر واکنشها با افزایش دما سرعت زیاد می‌شود، پس ثابت های سرعت به شدت به دما وابسته اند که این وابستگی در واکنش های مختلف متفاوت است. بهترین و مناسبترین رابطه بین ثابت سرعت یک واکنش با دما توسط آرنیوس ارائه شده است:

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A: فاکتور فرکانس واکنش، E_a : انرژی فعالسازی، R: ثابت گازها

E_a و A تقریباً مستقل از دما هستند.

$$\ln K = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

با رسم نمودار تغییرات $\ln K$ بر حسب $1/T$ ، نمودار خطی بدست می‌آید که – E_a/R شیب آن و $\ln A$ عرض از مبدا آن است. و می‌توان مقادیر E_a و A را حساب کرد

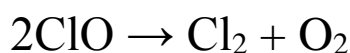
انرژی فعالسازی از دید نظریه های سینتیکی (برخورد و حالت گذار)، سد انرژی رسیدن واکنش دهند ه ها به فراورده ه ها است که مقدار این انرژی به نوع واکنش بستگی دارد.

برای اغلب واکنش های شیمیایی بنیادی ، مقدار E_a در محدوده 0-80 کیلو کالری بر مول (0-330 Kj/mol)

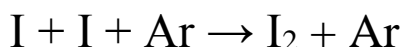
است که این مقدار برای واکنش های دو مولکولی (واکنش هایی با دو واکنش دهنده) کمتر از تک مولکولی (یک واکنش دهنده) است. تجزیه ترکیبات دارای پیوندهای

قوی ، مقادیر E_a بسیار بالایی دارند مثلا در واکنش گازی روبه رو : $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ مقدار E_a برابر 420 Kj/mol است .

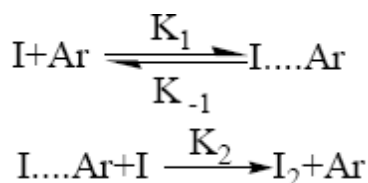
در برخی واکنش ها ، مقدار E_a ممکن است بسیار کم و حتی در حد صفر شود . مثلا واکنش های رادیکالی ، زیرا در ترکیب دو رادیکال برای تشکیل یک مولکول چند اتمی پایدار ، هیچ پیوندی شکسته نمی شود بنابراین اغلب این واکنشها در فاز گازی انرژی فعالسازی صفر دارند ($E_a = 0$) وقتی انرژی فعالسازی صفر باشد طبق معادله آرنیوس ثابت سرعت مستقل از دماست و با افزایش دما، سرعت واکنش ها تغییری نمی کند.



در بعضی از واکنشهای رادیکالی که یک مولکول دو اتمی به وجود می آید، ترکیب دو رادیکال باید در مجاورت ماده سوم باشد تا واکنش انجام شود، در این حالت مقدار انرژی فعالسازی منفی است ($E_a < 0$) .



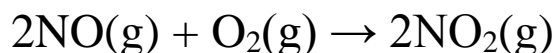
وقتی دو رادیکال I با هم ترکیب می شوند تا I_2 تشکیل شود مقداری انرژی آزاد می شود ، نقش ذره Ar این است که این انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوند I-I را جذب کرده و در محیط رها سازد در غیر این صورت به محض تشکیل I_2 ، این انرژی آزاد شده باعث از هم پاشیدن و شکستن I-I می شود . مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :



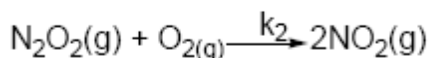
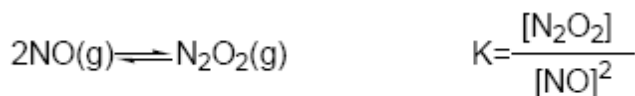
در مرحله اول ذره I بر روی Ar جذب می شود و در مرحله دوم ، دومین رادیکال I در اثر برخورد ، I جذب شده توسط Ar را جدا کرده و مولمول دو اتمی I_2 تشکیل می شود .

چون جذب I بر روی سطح Ar کاملاً گرمازا است پس ΔH مرحله اول منفی است ($\Delta H < 0$) و اگر این مقدار انرژی آزاد شده بیش تر از انرژی مرحله دوم باشد در نتیجه E_a این واکنش ها منفی و با افزایش دما، سرعت واکنش کم می شود.

واکنش دیگری که با افزایش دما سرعت آن کاهش می یابد واکنش اکسید شدن نیتروژن اکسید (NO) است:



واکنش از یک مکانیسم پیچیده تبعیت می کند:



K، ثابت تعادل ترمودینامیکی واکنش اول که یک واکنش دایمر شدن و گرمازا است، با افزایش دما کاهش می یابد اگر چه ثابت سرعت سینتیکی واکنش دوم (K_2) با افزایش دما زیاد می شود ولی این افزایش به اندازه ای نیست که بتواند کاهش مقدار K را جبران کند در نتیجه انرژی فعالسازی مؤثر این واکنش (E_a) منفی می شود پس با افزایش دما سرعت این واکنش کم می شود

نتیجه گیری:

واکنش های شیمیایی وجود دارند که با افزایش دما، سرعت آنها کاهش یافته و یا اصولاً تغییر دما تا تیری بر سرعت این واکنش ها ندارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که سرعت همه واکنش های شیمیایی با افزایش دما، افزایش نمی یابد.

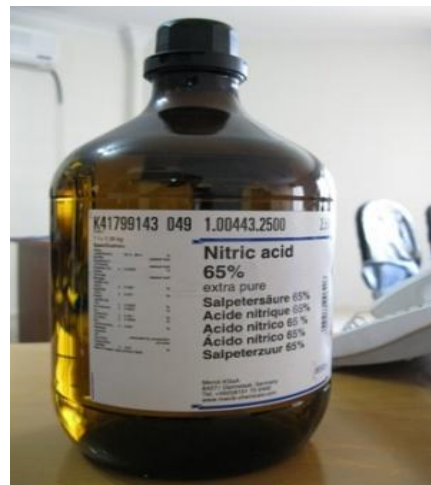
روش کار

ابتدا 14 لوله آزمایش تمیز برمی داریم در 7 تای آن 5 ml 0.5M HNO_3 و در 7 تای بعدی 5 ml تیوسولفات 0.25M می ریزیم. و آن ها در دمای مشخص با هم مخلوط می کنیم (از معرف چسب نشاسته برای شناسایی استفاده می کنیم) هنگام شروع واکنش کرومتر را می زنیم و وقتی واکنش انجام شد (کدر شد) آن را متوقف

می نماییم . سپس نمودار $\log 1/t$ را بر حسب $1/T$ رسم می نماییم و شیب نمودار برابر $-E_a/R$ می باشد .

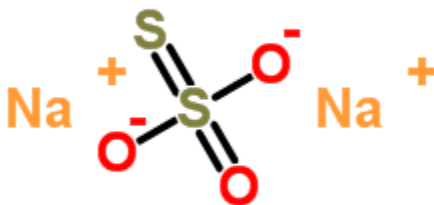


کرونومتر



اسید نیتریک

تیوسولفات



نمودار رسم و انرژی فعالسازی محاسبه شود

زمان بر حسب ثانیه	دما بر حسب کلوین
7.7	302

6.61	308
5.60	313
4.13	318
3.80	323
2.7	328
1.65	338