

به نام خدا

گزارش کار شیمی عمومی یک

سینتیک

(اندازه گیری سرعت واکنش های شیمیایی و تعیین اثر غلظت بر آنها)

نام استاد : خانم دکتر یگانه

اعضای گروه : وحید لطفی و هادی نایی

نام آزمایش :

اندازه گیری سرعت واکنش های شیمیایی و تعیین اثر غلظت بر آنها .

وسایل و مواد مورد نیاز :

۶ عدد بشر ، سه عدد پی پت مدرج ۱۰ میلی لیتری ، کرومتر ، محلول پتاسیم یدات ۰.۲ مولار (۱.۷۰ گرم در ۲۵۰ میلی لیتر) ، سدیم پیرو سولفیت ($Na_2S_2O_5$) ، اسید سولفوریک ۳ مولار ، چسب نشاسته (برای تشخیص راحت تر) و آب مقطر .

مفاهیم وابسته :

مقدمه :

مطالعه ی عواملی که بر سرعت واکنش های شیمیایی مؤثرند ، علاوه بر دیدگاه تئوری از نظر صنعتی نیز حائز اهمیت است . چرا که می توان شرایط عمل را برای مناسب ترین حالت پیش بینی کرد .

کلیه ی برخورد های بین مولکول ها منجر به واکنش نمی شود ، بلکه با مقایسه ی کل برخورد های محاسبه شده در واحد زمان با سرعت مشاهده شده یک واکنش ، ملاحظه می شود که تنها کسر کوچکی از آنها مؤثر می باشند . وقتی در مورد یک واکنش معین در اثر تغییر یکی از شرایط آزمایش ، عده ی کل برخورد ها در واحد زمان ، یا تعداد برخورد های مؤثر و یا ترکیبی از این دو عامل بیشتر می شود ، سرعت واکنش افزایش می یابد . سرعت اکثر واکنش های شیمیایی با ازدیاد دما افزایش می یابد . همچنین غلظت موادی که بر هم اثر می کنند نیز در آن مؤثر است ، زیرا با ازدیاد غلظت یکی از اجزا ، تجمع مولکول ها در یک حجم معین بیشتر شده ، عده ی کل برخورد ها در واحد زمان افزایش می یابد ، لذا سرعت واکنش بیشتر می شود . کاتالیزور نیز از دیگر ترمودینامیک عوامل مؤثر بر سرعت واکنش می باشد . سینتیک :

مبحث سینتیک مکمل مبحث ترمودینامیک است . ترمودینامیک می تواند انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش را پیش بینی کند . واکنش هایی که از لحاظ ترمودینامیک مجاز می باشند را از لحاظ سینتیکی بررسی می کنیم ، زیرا ممکن است سرعت واکنش به قدری کند باشند که عملاً آنها را بی اثر بدانیم . اختلاف ترمودینامیک و سینتیک در بررسی پدیده های مختلف در چند مورد است :

(۱) ترمودینامیک بر یک منطق ریاضی استوار است و نتیجه ی بررسی به صورت یک جواب قطعی ارائه می شود ، ولی روش های سینتیکی تنها بر مبنای یک منطق ریاضی شکل نمی گیرند و معمولاً بر اساس سعی و خطا است .

(۲) ترمودینامیک به مسیر فرآیند بستگی ندارد و فقط به حالت ابتدایی و نهایی بستگی دارد ، در حالی که روشهای سینتیکی به مکانیزم فرآیند بستگی دارند .

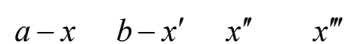
سرعت واکنش :

اگر واکنش $R \rightarrow P$ را در نظر بگیریم سرعت واکنش را می توان چنین تعریف کرد :

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

می توان سرعت یک واکنش را با سرعت مصرف مواد اولیه یا تولید محصولات نشان

داد ، واکنش زیر را در نظر بگیرید :



اگر مواد اولیه به میزان ضرایب استوکیومتری واکنش مورد استفاده قرار گیرند و در

صورتی که واکنش به میزان ξ پیشرفت کند ($0 < \xi$) داریم :

$$r = \frac{d\xi}{dt} , \quad r_A = \frac{dn_A}{dt} , \quad r_B = \frac{dn_B}{dt} , \quad r_C = \frac{dn_C}{dt} , \quad r_D = \frac{dn_D}{dt}$$

ξ را پارامتر پیشرفت واکنش می گویند ، پارامتر پیشرفت واکنش برای یک ماده ی

اولیه به صورت نسبت ماده ی اولیه واکنش داده به کل ماده ی اولیه تعریف می شود .

از طرفی پارامتر پیشرفت برای یک محصول به صورت نسبت ماده ی تولید شده به

میزان نهایی تعریف می شود . با توجه به این تعاریف برای ξ در واکنش فوق داریم :

$$\xi = \frac{x}{a} , \quad \xi = \frac{x'}{b} , \quad \xi = \frac{x''}{c} , \quad \xi = \frac{x'''}{d}$$

بنابراین زمانی که واکنش به میزان ξ پیشرفت کرده است ، مقدار A ، B ، C و D

موجود به ترتیب عبارت اند از $a - a\xi$ ، $b - b\xi$ ، $c\xi$ و $d\xi$. با جایگذاری این مقادیر

در رابطه ی سرعت ها داریم :

$$r_A = -ar \quad , \quad r_B = -br \quad , \quad r_C = cr \quad , \quad r_D = dr$$

رابطه ی اخیر را می توان به صورت زیر مرتب نمود :

$$r = -\frac{1}{a}r_A = -\frac{1}{b}r_B = \frac{1}{c}r_C = \frac{1}{d}r_D$$

با استفاده از رابطه ی بالا می توان سرعت به سرعت مصرف یا تولید هر یک از مواد

اولیه یا محصولات تبدیل نمود . لازم به توضیح است که سرعت مصرف مواد اولیه

منفی است در صورتی که سرعت تولید محصولات و سرعت واکنش منفی می باشد .

درجه ی واکنش :

معمولاً سرعت هر واکنش با حاصلضرب غلظت مواد اولیه آن متناسب است . یعنی برای واکنش قسمت قبل داریم :

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

نماهای α و β به مکانیزم واکنش بستگی دارند و باید به طور تجربی تعیین گردد . ضریب K را ثابت سرعت می نامند و تابع دما می باشد . اگر $\alpha = a$ و $\beta = b$ باشد ،

یعنی نماها با ضرایب استوکیومتری برابر باشند ، واکنش را بنیادی گویند و در صورتی که $\alpha \neq a$ و $\beta \neq b$ باشد ، واکنش را غیر بنیادی می نامند . از لحاظ مولکولی واکنش بنیادی واکنشی است که طی یک مرحله (یک یا چند برخورد همزمان بین دو یا چند ذره) انجام شود ولی واکنش غیر بنیادی واکنشی است که در چند مرحله انجام شود .

مجموع توان های جملات غلظتی را درجه ی واکنش گویند . درجه ی واکنش در واکنش های بنیادی تعداد برخورد های همزمانی است که منجر به واکنش می شوند .

در صورتی که از روابط دیفرانسیلی معادله ی سرعت واکنش های درجه صفر و یک و ... انتگرال گیری کنیم می توان روابطی بین غلظت و زمان بدست آورد که برای هر

درجه شکل خاصی دارند . در این محاسبات فرض می شود دما و حجم ظرف در طول واکنش ثابت بماند و واکنش ها برگشت ناپذیر باشند .

تعیین درجه ی واکنش به صورت تجربی :

برای بررسی مکانیزم واکنش دانستن معادله ی سرعت آن ضروری است . محاسبه ی معادله ی سرعت و درجه ی آن به وسیله ی روش های تجربی مختلف تعیین می

گردد که پنج روش می باشند :

الف) روش سرعت اولیه

ب) روش نیمه عمر

ج) روش رسم منحنی پاول

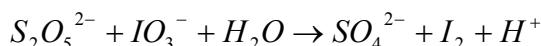
د) روش ترسیم

ه) روش کاهش مرتبه ی واکنش

شرح آزمایش :

برای بررسی اثر غلظت مواد اولیه بر سرعت واکنش پتاسیم یدات و سدیم پیرو سولفیت در محیط اسیدی به صورت زیر عمل می کنیم (معادله ی موازنه شده در

قسمت معادله ی واکنش ، آورده شده است .):



در این آزمایش در صورتی که غلظت یون یدات در محیط کافی باشد ، تمام یون های سولفیت موجود در محلول ، با اکسایش تبدیل به یون های سولفات شده ، ید نیز در محلول تولید می شود . با توجه به این که چسب نشاسته حتی در حضور غلظت های کم ید ، آبی رنگ می شود ، بر اساس شدت و مدت زمان تغییر رنگ محلول می توان به سرعت واکنش پی برد .

به طور تجربی هم برای معادله ی سرعت این واکنش درجه ی هر یک از مواد اولیه یک بدست آمده است .

برای راحتی کار محلول ها را الف و ب می نامیم :

الف) محلول پتاسیم یدات همراه با آب مقطر (به منظور کاهش غلظت) . (برای تهیه ی این محلول مقدار ۲.۱۵ گرم پتاسیم یدات جامد را در آب مقطر حل کرده و حجم آن را به ۵۰۰ میلی لیتر برسانید .)

ب) محلول سدیم پیرو سولفیت همراه با اسید سولفوریک و چسب نشاسته . (برای تهیه ی این محلول مقدار ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر را جوشانده ، حدود دو گرم نشاسته که در آب سرد معلق شده ، کم کم به آن اضافه می کنید و مخلوط را سه دقیقه بجوشانید . سپس تا دمای آزمایشگاه سرد کنید و یک میلی لیتر اسید سولفوریک ۳ مولار و ۰.۳ گرم سدیم پیرو سولفیت به آن اضافه می کنیم و حجم آن را به ۵۰۰ میلی لیتر برسانید .)

البته این محلول ها قبلاً آماده شده اند .

اکنون محلول های الف و ب را از ظرف اصلی به ۲ تا از بشر ها انتقال می دهیم و در بشر دیگر آب مقطر می ریزیم و روی میز کار قرار می دهیم . طبق جدول زیر محلول های الف و ب را به اندازه ی ذکر شده توسط پی پت ها از بشر های اصلی به دو بشر دیگر انتقال می دهیم .

مراتب آزمایش	محلول الف (میلی لیتر)		محلول ب (میلی لیتر)
	پتاسیم یدات	آب مقطر	
۱	۱۰	-	۱۰
۲	۸	۲	۱۰
۳	۶	۴	۱۰
۴	۴	۶	۱۰

۵	۲	۸	۱۰
---	---	---	----

پس از این مرحله این دو بشر را همزمان به بشر آخر می ریزیم و همان لحظه کرنومتر را فعال می کنیم .

بشر حاوی دو محلول الف و ب را تکان می دهیم و بلافاصله با مشاهده ی رنگ آبی تیره کرنومتر را متوقف می کنیم و زمان واکنش را یادداشت می کنیم .

این آزمایش را به ازای مقادیر مختلف برای غلظت پتاسیم یدات (مطابق جدول) و هر کدام را سه مرتبه تکرار می کنیم و زمان ها را یادداشت می کنیم . در این آزمایش ها غلظت سدیم پیرو سولفیت و حجم کل محلول ثابت است و تنها عاملی که موجب تغییر سرعت می شود ، غلظت پتاسیم یدات است .

محاسبات :

داده های حاصل از آزمایش در جدول زیر آمده است :

مراتب آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵
زمان های	۱۲.۵۰	۱۵.۰۰	۲۰.۸۲	۳۲.۲۱	۶۶.۵۰
بدست آمده	۱۲.۰۹	۱۵.۳۶	۲۱.۳۴	۳۱.۱۹	۶۵.۰۹
(ثانیه)	۱۲.۰۶	۱۵.۲۱	۲۱.۲۸	۳۱.۸۱	۶۶.۸۰
میانگین	۱۲.۲۲	۱۵.۱۹	۲۱.۱۵	۳۱.۷۴	۶۶.۱۳

برای غلظت KIO_3 اولیه هم داریم :

$$\text{غلظت اولیه پتاسیم یدات} = \frac{m}{M_w \times V} = \frac{2.15}{214 \times 500 \times 10^{-3}} = 0.020(\text{mol/lit})$$

و برای سدیم پیرو سولفیت اولیه داریم:

$$\text{غلظت اولیه سدیم پیرو سولفیت} = \frac{m}{M_w \times V} = \frac{0.3}{190.1 \times 500 \times 10^{-3}} = 0.003(\text{mol/lit})$$

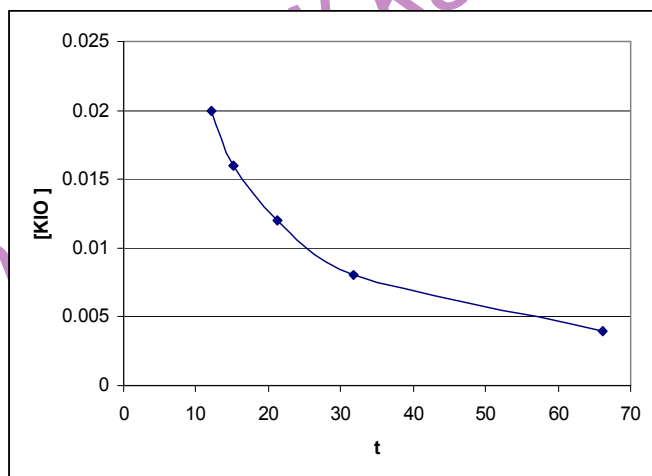
اما با اضافه کردن آب مقطر به محلول الف غلظت آن تغییر می یابد ، که می توان از رابطه ی زیر برای محاسبه غلظت بعد از رقیق شدن استفاده کرد :

$$C_m \cdot V_o = C_m' \cdot (V_o + V_w) \quad , \quad C_m = 0.020M$$

مراتب آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵
V_o (حجم پتاسیم یدات) mlit	۱۰	۸	۶	۴	۲
V_w (حجم آب مقطر) mlit	-	۲	۴	۶	۸
$C_m' = [KIO_3] M$	۰.۰۲۰	۰.۰۱۶	۰.۰۱۲	۰.۰۰۸	۰.۰۰۴

حال با توجه به داده های دو جدول بالایی منحنی تغییرات غلظت KIO_3 را نسبت

به زمان رسم می کنیم :



و برای محاسبه ی سرعت

متوسط واکنش شیب خط گذرنده از دو نقطه ی A و E را بدست می آوریم ، البته باید ضریب استوکیومتری KIO_3 را در این محاسبه وارد کنیم ($b = 4$) :

$$\bar{v} = -\frac{\Delta[KIO_3]}{\Delta t} \times \frac{1}{b} = -\frac{0.004 - 0.020}{66.13 - 12.22} \times \frac{1}{4} = 7 \times 10^{-5} M/s$$

و از آنجا که طبق دستور کار آزمایش ، معادله ی سرعت کلی این آزمایش به صورت زیر است ، برای ۵ نقطه ی روی نمودار ، سرعت لحظه ای را بر حسب شیب خط در آن نقاط محاسبه کرده و با استفاده از معادله ی سرعت کلی و غلظت مواد اولیه ثابت سرعت واکنش را بدست می آوریم :

$$V = K[KIO_3][Na_2S_2O_5]$$

نقاط	A	B	C	D	E
V/b	15.1×10^{-5}	12.6×10^{-5}	8.9×10^{-5}	6.2×10^{-5}	2.9×10^{-5}
[KIO ₃]	0.020	0.016	0.012	0.008	0.004
[Na ₂ S ₂ O ₅]	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
K	2.52	2.62	2.47	2.58	2.42

با توجه به تقریبی بودن محاسبات شیب خطوط و تفاوت های جزئی در مقادیر K

از آن ها میانگین می گیریم :

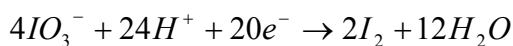
$$\bar{K} = 2.52 \text{ } \frac{1}{M.s}$$

حال اگر دوباره در نمودار دقت کنیم ، متوجه می شویم که با کاهش غلظت مواد واکنش دهنده ، نرخ مصرف یا سرعت آن ها نیز کاهش می یابد . پس با گذشت زمان ،

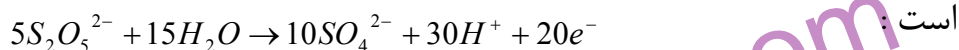
مقدار سرعت واکنش کمتر می شود . البته این موضوع را از روی معادله ی کلی سرعت نیز می توان فهمید .

معادله ی واکنش :

معادله ی واکنش

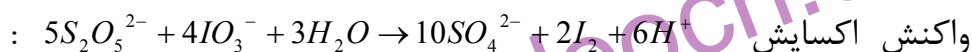


صورت گرفته مطابق زیر



است :

واکنش کاهش :



واکنش اکسایش

واکنش کلی :

هدف از آزمایش :

در این آزمایش ، اثر غلظت مواد اولیه را بر سرعت واکنش پتاسیم یدات و سدیم پیرو سولفیت در محیط اسیدی ، بررسی می کنیم .

نتیجه گیری :

از این آزمایش می شود به نتایج زیر رسید :

۱- سرعت واکنش های شیمیایی تابع غلظت مواد شرکت کننده می باشد (مگر در موارد خاص که درجه ی واکنش صفر باشد) .

۲- با افزایش غلظت سرعت واکنش ها نیز افزایش می یابد .

۳- یکی از روش های تجربی برای تعیین درجه واکنش دهنده ها در رابطه ی سرعت ثابت نگه داشتن غلظت یکی و تغییر دادن غلظت واکنش دهنده ی دیگر و بررسی تغییرات سرعت می باشد .

منابع و مراجع :

۱- نکات و مطالب ذکر شده توسط استاد .

۲- <http://www.shimi.ir>

۳- شیمی فیزیک - جلد سوم تغییرات شیمیایی - پی.دبلیو.اتکینز - ترجمه اصغر
زینی اصفهانی ، شهناز خالقی ، قاسم خدادادی .