سرعت واکنشها، اثر دما بر سرعت واکنش

قبل از ورود به بحث جدید، به مثال 16-7 در اسلاید شماره 29 فصل 16 (واکنش نوآرایی سیکلوپروپان به پروپن) دقت کنید و آن را خودتان حل کنید.

ثابت سرعت به دما بستگی دارد. به عبارت دیگر سرعت واکنش با دما تغییر می کند. رابطه آرنیوس این وابستگی را نشان می دهد.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

The Arrhenius Equation

در این معادله، A ثابت فرکانس برخورد، E_a انرژی فعال سازی، R ثابت گازها و T دما بر حسب کلوین است.

اگر اگر از طرفین معادله Ln بگیریم، رابطه زیر حاصل می شود:

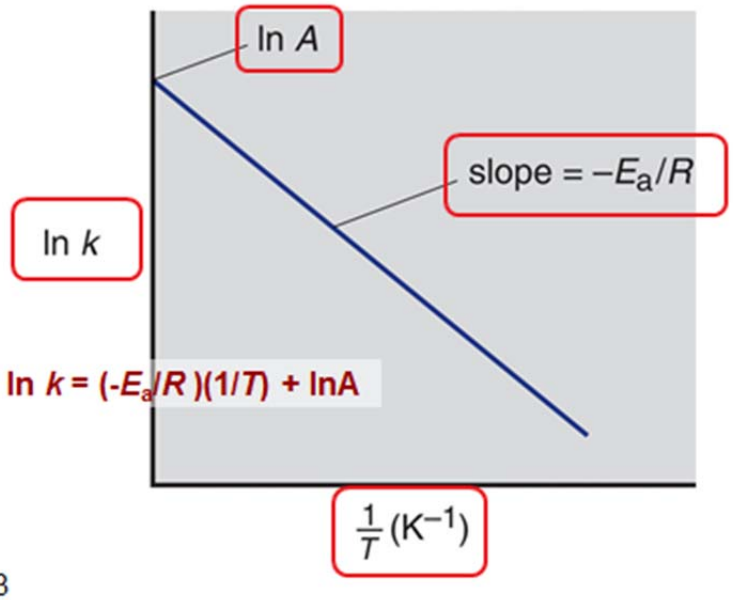
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

و یا:

$$\ln k = (-E_a/R)(1/T) + \ln A$$

همانطور که مشاهده می شود Ln K بر حسب 1/T یک خط راست با شیب -Ea/RT و عرض از مبدا LnA می باشد:

Figure 16.11 Graphical determination of the activation energy.



16-33

به نظر شما اگر واکنش را در دمای بیشتری انجام دهیم ثابت سرعت چگونه تغییر می کند؟ با توجه به معادله توضیح دهید.

این نمودار چه استفاده ای دارد؟

با بررسی سرعت واکنش و محاسبه K در دماهای مختلف و رسم نمودار فوق می توان با استفاده از شیب و عرض از مبدا مقادیر E_a انرژی فعال سازی و A ثابت فرکانس برخورد را به دست آورد.

تمرین: برای این کاربرد مسئله ای پیدا و حل کنید.

به علاوه می توان معادله آرنیوس را برای دو دمای مختلف T_1 و T_2 نوشت. این کار را انجام دهید و دو معادله را از هم کم کنید و به رابطه زیر برسید:

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

این رابطه چه کاربردی دارد؟

اگر در یک واکنش دما را تغییر دهید با استفاده از این رابطه می توانید ثابت سرعت جدید را به دست آورید.

تمرین: برای این کاربرد نیز مسئله ای پیدا و حل کنید.

مثال 16-8 نیز کاربرد دیگری از این رابطه را نشان می دهد (تعیین انرژی فعال سازی در واکنش تجزیه گاز هیدروژن یدید):

Sample Problem 16.8 **Determining the Energy of Activation**

PROBLEM: The decomposition of hydrogen iodide,

$$2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

has rate constants of 9.51×10^{-9} L/mol*s at 500. K and 1.10×10^{-5} L/mol*s at 600. K. Find E_a.

PLAN: Use the modification of the Arrhenius equation to find E_a.

SOLUTION:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad E_a = -R \ln \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1}$$

$$E_a = -(8.314\ \text{J/mol*K})\left(\ln \frac{1.10\times10^{-5}\ \text{L/mol*s}}{9..51\times10^{-9}\ \text{L/mol*s}}\right)\left(\frac{1}{600\ \text{K}} - \frac{1}{500\ \text{K}}\right)$$

$E_a = 1.76\times10^5$ J/mol = 176 kJ/mol

16-34