

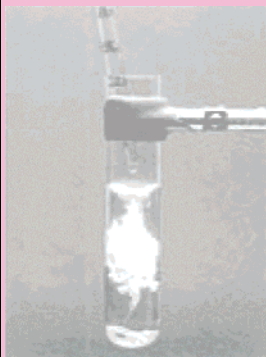
فصل اول

سینتیک شیمیایی

سینتیک شاخه‌ای از علم شیمی است که در مورد چگونگی انجام واکنش‌ها، سرعت واکنش‌ها و عوامل مؤثر بر آن بحث می‌کند. سینتیک و ترمودینامیک را در شیمی می‌توان مکمل یکدیگر دانست. ترمودینامیک با تعیین ΔG واکنش، امکان وقوع واکنش را بررسی می‌کند، در حالی که سینتیک به بررسی چگونگی و سرعت انجام واکنش می‌پردازد. به عنوان مثال سوختن بنزین واکنشی است که در آن $\Delta H < 0$ و $\Delta S > 0$ است و همان‌طور که از شیمی ۳ به خاطر دارید آنتالپی و آنتروپی در این شرایط، هر دو مساعد هستند و یا به عبارت دیگر $\Delta G < 0$ است. همه‌ی این موارد به معنی آن است که واکنش سوختن بنزین از نظر ترمودینامیکی خود به خودی است این در حالی است که بنزین در حضور اکسیژن بدون تأمین انرژی مورد نیاز اولیه نمی‌سوزد. این که سوختن بنزین خودبه‌خودی است یا خیر؛ در ترمودینامیک بررسی می‌شود؛ اما این که یک واکنش تحت چه شرایطی عملاً انجام می‌شود در سینتیک مورد مطالعه قرار می‌گیرد. بنابراین خود به خودی بودن یک واکنش از دید ترمودینامیک به این معنا نیست که واکنش یاد شده بایستی با سرعت انجام شود. واکنش‌های بسیاری وجود دارند که ترمودینامیک امکان وقوع آنها را پیش‌بینی می‌کند اما از دید سینتیک راه مناسبی برای وقوع آنها وجود ندارد.

مفهوم سرعت در فرآیندهای شیمیایی:

با تجربه‌ای که از رویارویی با واکنش‌های شیمیایی اطراف خود داشته‌اید، مشاهده کرده‌اید که برخی واکنش‌ها، سریع و برخی بسیار کند هستند و زمان انجام آنها متفاوت است به طوری که گستره‌ای از چند صدم ثانیه تا چند سده را در برمی‌گیرد. به عنوان مثال به موارد زیر توجه کنید:



انفجار، یک واکنش شیمیایی بسیار سریع است که در آن از مقدار کمی از ماده منفجر شونده به حالت جامد یا مایع، حجم بسیار زیادی از گازهای داغ تولید می‌شود. (انبساط بسیار سریع گازهای آزاد شده، شوک موجی بسیار قوی با فشار بالا در سرتاسر محیط پیرامون منتشر می‌کند که با سرعتی بسیار بالا باعث تخریب فیزیکی بناها می‌شود.) افزودن محلول سدیم کلرید به محلول نقره نیترات سبب تشکیل سریع رسوب سفید رنگ نقره کلرید می‌شود. اشیای آهنی در هوای مرطوب به کندی زنگ می‌زنند. زنگار تولید شده در این واکنش ترد و شکننده است و فرو می‌ریزد. بسیاری از کتاب‌های دست نویس و چاپی قدیمی در گذر زمان، زرد و پوسیده شده‌اند. این پدیده نشان می‌دهد که واکنش تجزیه سلولز کاغذ بسیار کند رخ می‌دهد.

اما مطالعه‌ی سرعت واکنش‌های شیمیایی نیاز به محاسبه و بررسی دقیق‌تری دارد زیرا سرعت واکنش‌ها در زندگی روزمره اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کنند. شیمی‌دان‌ها در پی یافتن راه‌هایی برای کاهش سرعت یا متوقف کردن واکنش‌های ناخواسته و برخی دیگر به دنبال سرعت بخشیدن به واکنش‌هایی هستند که بتوانند فرآورده‌های گوناگون با صرفه‌ی اقتصادی تولید کنند.



▼ مثال ۱: در جملات داده شده جای خالی را با عبارت مناسب پر کنید.

- (الف) (ترمودینامیک، سینتیک) با تعیین ΔG واکنش، (امکان وقوع، چگونگی انجام) واکنش را بررسی می‌کند.
 (ب) افزودن محلول سدیم کلرید به محلول نقره نیترات باعث تشکیل (سریع، آهسته) رسوب (سفید، زرد) رنگ نقره کلرید می‌شود.

✓ پاسخ:

(الف) ترمودینامیک - امکان وقوع (ب) سریع، سفید

▼ مثال ۲: کدام عبارت نادرست است؟

- (۱) سینتیک در مورد چگونگی انجام واکنش‌ها، سرعت واکنش‌ها و عوامل مؤثر بر آن بحث می‌کند.
 (۲) خود به خودی بودن یک واکنش نشان‌دهنده‌ی آن است که واکنش به سرعت انجام می‌شود.
 (۳) سینتیک و ترمودینامیک شیمیایی را می‌توان مکمل یکدیگر دانست.
 (۴) واکنش تجزیه سلولز کاغذ بسیار کند رخ می‌دهد.

✓ پاسخ:

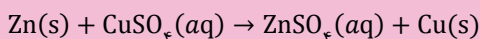
فرد به خودی بودن یک واکنش نشان‌دهنده‌ی آن نیست که واکنش یا شمره بایستی به سرعت انجام شود. بنابراین گزینه «۲» پاسخ درست است.

سرعت متوسط مصرف و تولید مواد شرکت کننده در واکنش:

می‌دانید که برای محاسبه سرعت یک متحرک مسافت طی شده در واحد زمان را محاسبه می‌کنند یا برای محاسبه سرعت متوسط آن، کل جابه‌جایی را بر کل زمان سپری شده تقسیم می‌کنند.

در یک واکنش شیمیایی با گذشت زمان واکنش‌دهنده‌ها، مصرف و فراورده‌ها، تولید می‌شوند. در سینتیک شیمیایی آهنگ مصرف واکنش‌دهنده‌ها و تولید فراورده‌ها در بازه‌ای از زمان اهمیت دارد.

به عنوان مثال در واکنش تیغی روی با محلول مس (II) سولفات به تدریج از شدت رنگ آبی محلول کاسته شده و در پایان واکنش، محلول بی‌رنگ می‌شود. در این واکنش جرم $Zn(s)$ و مقدار یون $Cu^{2+}(aq)$ در محلول کاهش یافته، جرم $Cu(s)$ تولید شده، افزایش می‌یابد. این واکنش تا جایی پیش می‌رود که مقدار یون‌های $Cu^{2+}(aq)$ به تقریب به صفر برسد.



محلول بی‌رنگ محلول آبی رنگ

سرعت مصرف یا تولید یک ماده شرکت‌کننده در واکنش، در گستره‌ی زمانی قابل اندازه‌گیری را سرعت متوسط آن ماده می‌گویند و آن را با $\bar{R}$ نمایش می‌دهند. از این رو $\bar{R}(A)$ سرعت متوسط تولید یا مصرف ماده‌ی A را نشان می‌دهد. (R حرف اول واژه‌ی Rate به معنای نرخ، آهنگ یا سرعت است) تجربه نشان می‌دهد که اندازه‌گیری و محاسبه‌ی سرعت متوسط مصرف یا تولید مواد شرکت‌کننده در یک واکنش به ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری مانند جرم، حجم، فشار و ... بستگی دارد.

تعداد مول‌های مصرف شده از یک واکنش‌دهنده یا تولید شده از یک فراورده در واحد زمان، بیانگر سرعت مصرف یا تولید آن ماده است. اگر شمار مول‌های یک ماده را با n نمایش دهیم، $\Delta n = n_f - n_i$ تغییر تعداد مول‌های آن ماده را نشان می‌دهد. $\Delta n > 0$ ، افزایش شمار مول‌های فراورده و $\Delta n < 0$ ، کاهش شمار مول‌های واکنش‌دهنده را در واکنش نشان می‌دهد. با توجه به این که سرعت متوسط مصرف یا تولید یک ماده عددی مثبت است، باید از عبارت $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ قدر مطلق بگیریم:

$$\bar{R}(x) = \left| \frac{\Delta n(x)}{\Delta t} \right|$$

بنابراین در واکنش فرضی $A \rightarrow B$ داریم:

$$\bar{R}(B) = \frac{\Delta n(B)}{\Delta t} > 0 \quad \bar{R}(A) = -\frac{\Delta n(A)}{\Delta t} > 0$$

برای محاسبه‌ی سرعت متوسط یک ماده بهتر است کل زمان انجام واکنش را به عنوان Δt در نظر بگیریم و Δn کل مول‌های تولید شده یا مصرف شده برای یک ماده در واکنش باشد.



▼ **مثال ۳:** دانش‌آموزی یک محلول محتوی ۰/۰۴- مول مس (II) سولفات در اختیار دارد. او تیغه‌ای از فلز روی را درون محلول قرار می‌دهد و پس از ۴۰ دقیقه محلول بی‌رنگ می‌شود. آهنگ مصرف یون‌های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ را بر حسب مول بر دقیقه (۱- $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) به دست آورید. (مشابه فکر کنید صفحه ۴ کتاب درسی)

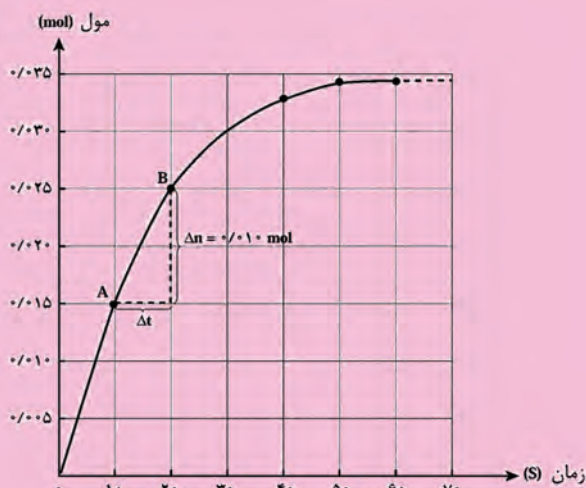
✓ **پاسخ:** بی‌رنگ شدن محلول به معنی آن است که همه‌ی یون Cu^{2+} مصرف شده‌اند. تعداد مول مصرفی برای یک واکنش دهنده بیانگر Δn آن ماده می‌باشد.

$$\bar{R}(\text{Cu}^{2+}) = \frac{-\Delta n(\text{Cu}^{2+})}{\Delta t} \Rightarrow \bar{R}(\text{Cu}^{2+}) = -\frac{0/04}{40} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

سرعت متوسط و شیب نمودار مول - زمان:

با توجه به این که در یک واکنش غلظت مواد اولیه معمولاً با گذشت زمان کاهش می‌یابد سرعت واکنش‌ها نیز با گذشت زمان معمولاً کاهش پیدا می‌کند. به همین خاطر است که برای محاسبه‌ی سرعت واکنش یک ماده در واکنش بهتر است کل زمان انجام واکنش را در نظر بگیریم زیرا سرعت متوسط یک ماده معمولاً در بازه‌های زمانی مختلف، متفاوت است.

به عنوان مثال نمودار زیر 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

📌 نکته: شیب نمودار مول - زمان $\left(\frac{\Delta n}{\Delta t}\right)$ سرعت متوسط ماده را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودار می‌بینید شیب نمودار با گذشت زمان کاهش می‌یابد و هرچه بازه‌ی زمانی به شروع واکنش نزدیک‌تر باشد، سرعت واکنش بیشتر خواهد بود. به عنوان مثال در بازه‌ی زمانی ۰ تا ۱۰ ثانیه و ۱۰ تا ۲۰ ثانیه سرعت متوسط تولید کلسیم کلرید را به دست می‌آوریم:

$$\bar{R}(\text{CaCl}_2) = \frac{0/015 - 0}{10 - 0} = 15 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{R}(\text{CaCl}_2) = \frac{0/025 - 0/015}{20 - 10} = \frac{0/010}{10} = 10 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

همان‌طور که مشاهده می‌شود سرعت متوسط تولید کلسیم کلرید در ۱۰ ثانیه‌ی اول بیشتر از ۱۰ ثانیه‌ی دوم است. لازم به ذکر است شیب نمودار مول - زمان کندتر شده تا اینکه از ثانیه ۵۰ به بعد برابر با صفر می‌شود از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که این واکنش در ثانیه‌ی ۵۰ خاتمه یافته زیرا تولید کلسیم کلرید در این لحظه متوقف شده است.



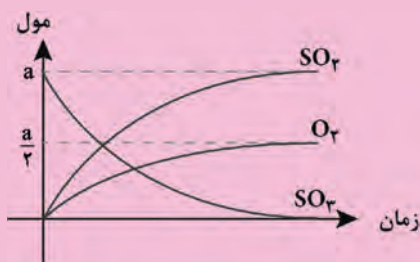
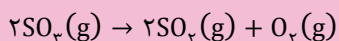
جدول زیر، جرم مخلوط واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید را بر حسب زمان برای این آزمایش نشان می‌دهد. با توجه به داده‌های جدول، یکی از فراورده‌های واکنش گازی شکل است و از مخلوط واکنش خارج می‌شود. بنابراین با گذشت زمان از جرم مخلوط واکنش کاسته می‌شود و به جرم گاز آزاد شده افزوده می‌شود. دقت کنید که طبق قانون پایستگی جرم مجموع جرم مخلوط واکنش و جرم گاز آزاد شده همواره مقداری یکسان خواهد بود.

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
جرم کربن دی اکسید (گرم)	۰	۰/۶۶	۱/۱۰	۱/۳۲	۱/۴۳	۱/۴۸	۱/۴۸

همچنین در ثانیه‌ی ۵۰ واکنش خاتمه یافته؛ زیرا تولید گاز در این لحظه متوقف شده است. در معادله‌ی موازنه شده این واکنش، ضرایب استوکیومتری همه‌ی فراورده‌ها برابر است بنابراین سرعت در همه‌ی فراورده‌ها با هم یکسان است.

زمان (s)	$n\text{CO}_2(\text{mol})$	$\Delta n\text{CO}_2(\text{mol})$	$\bar{R}(\text{CO}_2) = \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\Delta t} (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$
۰	۰		
۱	$1/5 \times 10^{-2}$	$1/5 \times 10^{-2}$	$1/5 \times 10^{-3}$
۲	$2/5 \times 10^{-2}$	$1/5 \times 10^{-2}$	$1/10 \times 10^{-3}$
۳	$3/10 \times 10^{-2}$	$1/10 \times 10^{-2}$	$1/10 \times 10^{-3}$
۴	$3/25 \times 10^{-2}$	$1/25 \times 10^{-2}$	$2/5 \times 10^{-4}$
۵	$3/36 \times 10^{-2}$	$1/36 \times 10^{-2}$	$1/1 \times 10^{-4}$

سرعت متوسط تولید CO_2 با گذشت زمان کاهش می‌یابد زیرا شیب نمودار مول-زمان تولید آن با گذشت زمان کاهش یافته است. با توجه به این‌که ضرایب استوکیومتری فراورده‌های تولید شده در این واکنش با هم برابر است تعداد مول تولید شده از آنها در زمان‌های مختلف با هم برابر است بنابراین نمودار مول-زمان همه فراورده‌ها از هر لحاظ یکسان است. با توجه به این‌که نسبت تعداد مول تولیدی یا مصرفی مواد در یک واکنش به نسبت ضرایب آنها در معادله‌ی موازنه شده یا (ضرایب استوکیومتری) است شیب نمودار مول-زمان برای هر یک از شرکت‌کننده‌ها در واکنش متناسب با ضریب استوکیومتری آن است. به طوری که اگر ضریب استوکیومتری شرکت‌کننده‌ها یکسان نباشد، سرعت متوسط آنها متفاوت خواهد بود. به عنوان مثال در واکنش:



نمودار مول-زمان به صورت روبرو خواهد بود:



همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌کنید:

۱- شیب نمودار SO_2 دو برابر O_2 است زیرا ضریب استوکیومتری SO_2 دو برابر O_2 است.

۲- شیب نمودار $(\frac{\Delta n}{\Delta t})$ در SO_2 منفی و شیب نمودار O_2 و SO_2 ، مثبت است زیرا SO_2 در حال مصرف و O_2 و SO_2 در حال تولید است.

۳- از نظر قدرمطلق، شیب نمودار SO_2 با SO_2 برابر است زیرا ضریب این دو ماده با هم برابر است.

۴- مقدار نهایی SO_2 برابر با مقدار اولیه SO_2 و مقدار نهایی O_2 نصف این مقدار است.

با توجه به مطالب گفته شده می‌توان گفت سرعت متوسط هر ماده، به نسبت ضریب استوکیومتری آن است یعنی ماده‌ای که ضریب بیشتری داشته باشد سرعت متوسط آن نیز بیشتر خواهد بود. به عنوان مثال در واکنش $2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$ سرعت متوسط مصرف NO_2 دو برابر سرعت متوسط تولید N_2O_4 است:

$$\frac{\bar{R}(NO_2)}{\bar{R}(N_2O_4)} = \frac{2}{1}$$

این تفاوت سرعت متوسط مواد مختلف در یک واکنش، شیمییدان‌ها را بر آن داشت که برای درک آسان پیشرفت واکنش در واحد زمان، یک مفهوم کاربردی به نام سرعت واکنش را ارائه کنند. بر اساس این تعریف، سرعت یک واکنش را می‌توان از تقسیم سرعت متوسط هر ماده بر ضریب استوکیومتری آن بدست آورد.

حاصل این تقسیم در همه‌ی مواد یک واکنش عدد یکسانی خواهد بود. در واکنش فرضی $aA + bB \rightarrow cC + dD$ می‌توان رابطه‌ی زیر را نوشت:

$$R(\text{واکنش}) = \frac{\bar{R}(A)}{a} = \frac{\bar{R}(B)}{b} = \frac{\bar{R}(C)}{c} = \frac{\bar{R}(D)}{d}$$

به عبارت دیگر

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{\Delta n(A)}{a \times \Delta t} = -\frac{\Delta n(B)}{b \times \Delta t} = \frac{\Delta n(C)}{c \times \Delta t} = \frac{\Delta n(D)}{d \times \Delta t}$$



نکته: سرعت واکنش برابر با سرعت ماده‌ای است که ضریب استوکیومتری آن ۱ است.

▼ مثال ۴: در واکنش $CaCO_3(s)$ با $HCl(aq)$ ، چه رابطه‌ای بین Δn و بین سرعت متوسط مصرف این دو ماده و تولید فرآورده‌ها وجود دارد؟

(مشابه فکر کنید صفحه ۷ کتاب درسی)

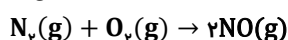
✓ پاسخ:



$$\frac{\bar{R}(HCl)}{2} = \bar{R}(CaCO_3) = \bar{R}(CaCl_2) = \bar{R}(CO_2) = R(\text{واکنش})$$

ضریب استوکیومتری HCl دو برابر ضرایب استوکیومتری بقیه‌ی مواد می‌باشد و هم Δn و هم سرعت آن دو برابر بقیه‌ی مواد می‌باشد.

▼ مثال ۵: یکی از آلاینده‌های خروجی از آگزوز خودروها گاز نیتروژن مونوکسید (NO) است. این گاز درون موتور خودرو در دماهای بالا مطابق واکنش زیر تولید می‌شود:



تولید می‌شود:

اگر در شرایط معینی $\bar{R}(N_2) = 0.3 \text{ mol.s}^{-1}$ ، $\bar{R}(O_2)$ باشد و $\bar{R}(NO)$ را بر حسب mol.min^{-1} به دست آورید.

(مشابه فکر کنید صفحه ۷ کتاب درسی)

✓ پاسخ:

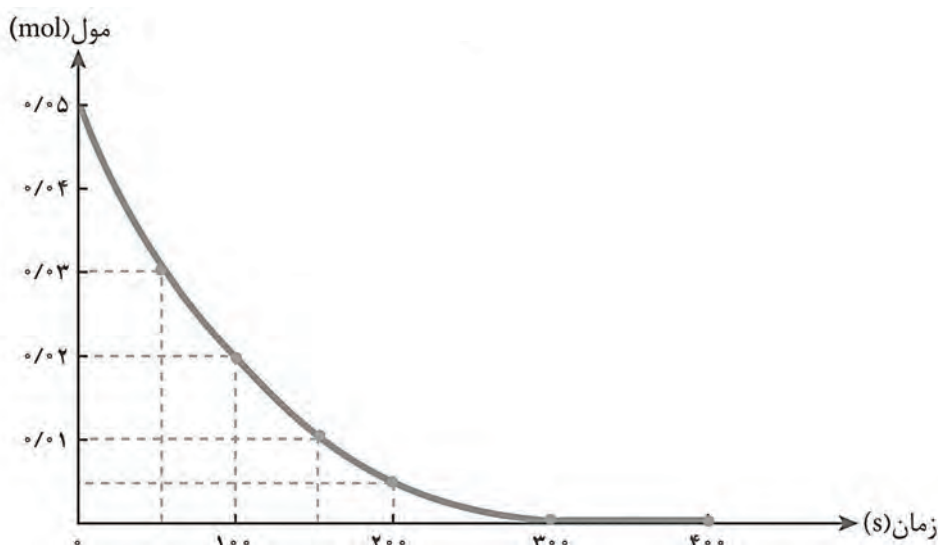
$$\bar{R}(O_2) = \bar{R}(N_2) = 0.3 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 18 \text{ mol.min}^{-1}$$

$$\bar{R}(NO) = 2\bar{R}(N_2) = 2 \times 0.3 \frac{\text{mol}}{\text{s}} = 0.6 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 36 \text{ mol.min}^{-1}$$



مثال ۶: 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.

(مشابه فتر کلید صفحه ۷ کتاب درسی)



الف) مولهای واکنش دهنده (تشکیل دهنده رنگ غذا) با گذشت زمان چه تغییری می‌کند؟ چرا شیب نمودار مول - زمان منفی است؟
ب) سرعت متوسط مصرف رنگ غذا را در ۱۰۰ ثانیه دوم بر حسب مول بر دقیقه به دست آورید.

پاسخ:

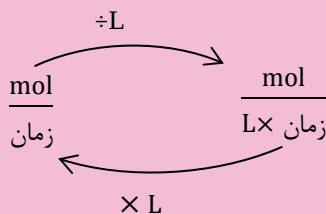
الف) مول واکنش دهنده‌ها با گذشت زمان کاهش می‌یابد زیرا با گذشت زمان مواد واکنش دهنده مصرف شده و مقدار آن‌ها کمتر می‌شود. از آن جا که $\Delta n = n_p - n_r$ برای یک واکنش دهنده منفی است، (چون n_p کمتر از n_r است) پس؛ شیب نمودار $(\frac{\Delta n}{\Delta t})$ علامتی منفی خواهد داشت.

ب) ۱۰۰ ثانیه‌ی دوم از $t_1 = 100s$ تا $t_p = 200s$ ثانیه می‌باشد در این حالت $n_1 = 0.02$ و $n_p = 0.05 \text{ mol}$ مول است از آن جا که سرعت مقداری مثبت است، رابطه‌ی سرعت به این صورت است:

$$R = \frac{-\Delta n}{\Delta t} = \frac{-(0.05 - 0.02) \text{ mol}}{(200 - 100) \text{ s}} = \frac{15 \times 10^{-3} \text{ mol}}{100 \text{ s}} = 15 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 9 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

برای شرکت کنندگان در فاز گاز و محلول، می‌توان سرعت متوسط مصرف یا تولید را افزون بر یکای مول بر زمان با یکای مول بر لیتر بر زمان گزارش داد.

برای تبدیل واحدهای سرعت می‌توان از رابطه‌ی مقابل استفاده کرد:



غلظت مولی یک ماده را با نوشتن فرمول شیمیایی آن درون یک کروشه نمایش می‌دهند:

غلظت مولی $[A] = A$

غلظت مولی

در محلول‌ها برابر است با	$\frac{\text{تعداد مول حل شونده}}{\text{حجم محلول بر حسب لیتر}}$
در گازها برابر است با	$\frac{\text{تعداد مول گاز}}{\text{حجم ظرف بر حسب لیتر}}$
در جامدها و مایع‌های خالص برابر است با	$\frac{\text{تعداد مول ماده}}{\text{حجم ماده بر حسب لیتر}}$

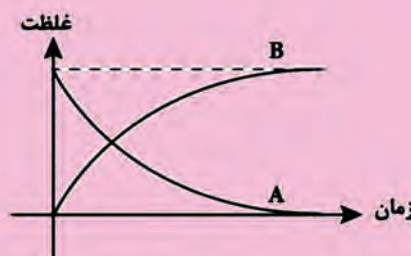


نکته: غلظت در جامدها و مایع‌های خالص عددی ثابت است، به همین خاطر سرعت متوسط این مواد بر حسب مول بر لیتر بر زمان گزارش نمی‌شود. به عنوان مثال می‌دانیم یک لیتر آب معادل ۱۰۰۰ گرم است. بنابراین با توجه به این که جرم مولی آب ۱۸ گرم بر مول است:

$$[H_2O(l)] = \frac{\frac{1000}{18} (\text{mol})}{1 (\text{L})} = 55.5 \text{ mol.L}^{-1}$$

شیب نمودار غلظت - زمان یک ماده نیز سرعت آن را نشان می‌دهد.

به عنوان مثال در واکنش $A(aq) \rightarrow B(g)$ یا $A(g) \rightarrow B(g)$:



$$\bar{R}(x) = \left| \frac{\Delta[x]}{\Delta t} \right|$$

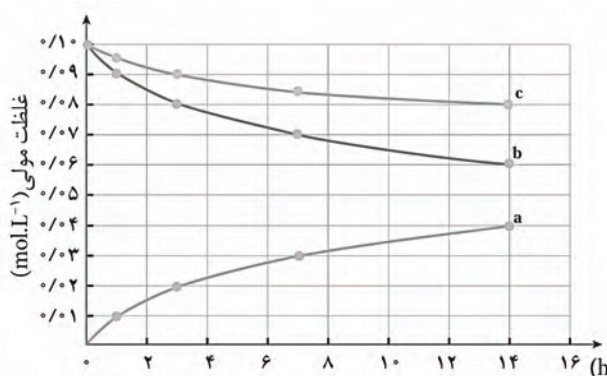
$$\bar{R}(A) = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ و } \bar{R}(B) = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

(مشابه فکر کنید صفحه ۹ کتاب درسی)

مثال ۷: با توجه به جدول و نمودار داده شده به پرسش‌های زیر پاسخ دهید.

آ: معادله‌ی موازنه شده واکنش را به دست آورید.

ب: سرعت واکنش را در ۷ ساعت اول و ۷ ساعت دوم محاسبه کنید.

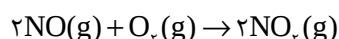


زمان (ساعت)	۰	۱	۳	۷	۱۲
غلظت مولی (mol.L ⁻¹)					
[NO _۲]	۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴
[NO]	۰/۱۰	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۰۷	۰/۰۶
[O _۲]	۰/۱۰	۰/۰۹۵	۰/۰۹	۰/۰۸۵	۰/۰۸

پاسخ:

آ: با توجه به این که نمودار **a** صعودی است پس مربوط به فراورده‌ی واکنش است و **b** و **c** با توجه به نزولی بودن نمودار آنها، واکنش‌دهنده می‌باشند. با توجه به این که شیب نمودار **b** دو برابر شیب نمودار **c** است، پس ضریب **b** دو برابر ضریب **c** است. بنابراین مربوط به **NO** و **c** مربوط به **O_۲** است.

NO:b **O_۲:c**



برای به دست آوردن ضریب هر ماده ابتدا تغییرات غلظت هر سه ماده را مناسبه کرده، سپس اعداد به دست آمده را به کوچک‌ترین عدد تقسیم می‌کنیم.

$$۱) \Delta[NO_2] = \Delta[a] = (0.04 - 0) = +0.04 \rightarrow \frac{0.04}{0.02} = 2$$

$$۲) \Delta[NO] = \Delta[b] = (0.06 - 0.1) = -0.04 \rightarrow \frac{-0.04}{0.02} = 2$$

$$۳) \Delta[O_2] = \Delta[c] = (0.08 - 0.1) = -0.02 \rightarrow \frac{-0.02}{0.02} = 1$$



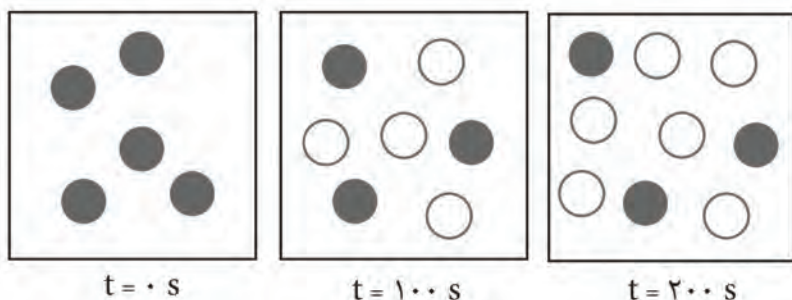
ب: با توجه به این که ضریب استوکیومتری O_2 برابر با ۱ است سرعت واکنش با سرعت متوسط مصرف آن برابر است:

$$R(\text{واکنش}) = \bar{R}(O_2) = - \frac{\frac{0.085 - 0.10}{7}}{\frac{0.105}{7}} = 2.14 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$R(\text{واکنش}) = \bar{R}(O_2) = - \frac{\frac{0.08 - 0.085}{14 - 7}}{\frac{0.005}{14 - 7}} = 7.14 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

سرعت واکنش در هفت ساعت اول بیشتر از هفت ساعت دوم است و با گذشت زمان سرعت واکنش کاسته شده است.

مثال ۸: در شکل زیر گوی‌های ● ماده A و گوی‌های ○ ماده B را نشان می‌دهند. با فرض این که هر گوی معادل ۰/۴ مول از ماده باشد، (حجم ظرف ۱۰L است).



آ) سرعت متوسط مصرف A در ۱۰۰ ثانیه‌ی اول چند mol.s^{-1} است؟

ب) سرعت متوسط تولید B در ۱۰۰ ثانیه‌ی دوم چند $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ است؟

پ) در معادله‌ی واکنش $aA(g) \rightarrow bB(g)$ ضرایب a و b را تعیین کنید.

پاسخ:

$$\bar{R}(A) = - \frac{(3-5) \times 0.4}{100} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$$

آ)

$$\bar{R}(B) = + \frac{(6-4) \times 0.4}{10 \times \frac{100}{60}} = \frac{2 \times 0.4 \times 6}{100} = 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

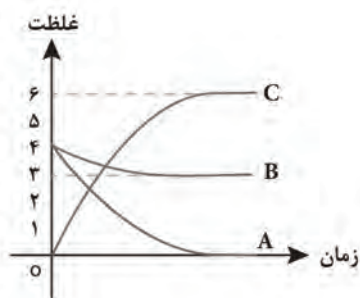
ب)

پ) با توجه به این که در ۱۰۰ ثانیه اول ۲ گوی A مصرف شده و ۴ گوی B تولید شده معادله‌ی واکنش به صورت $A \rightarrow 2B$ خواهد بود.

a = ۱ و b = ۲

مثال ۹: در صورتی که نمودار تغییرات غلظت واکنش دهنده‌ها و فراورده‌ها برای واکنش $aA + B \rightarrow cC$

(پرتکار)



به صورت زیر باشد، به موارد زیر پاسخ دهید.

آ) ضرایب a و c را به دست آورید.

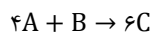
ب) محدود کننده را مشخص کنید.

پ) سرعت تولید یا مصرف کدام ترکیب از همه بیشتر است؟

ث) سرعت تولید یا مصرف کدام ترکیب برابر با سرعت واکنش است؟

پاسخ:

آ) در این نمودار، B و A به ترتیب یک و چهار واحد کاهش یافته‌اند و C شش واحد افزایش یافته است. پس معادله‌ی واکنش به صورت زیر خواهد بود:



ب) با توجه به این که A به طور کامل مصرف شده و B اضافه آمده است، A محدودکننده است.

پ) سرعت تولید C بیشتر از سایر مواد است زیرا ضریب آن بیشتر از سایر مواد است.

ث) B زیرا ضریب آن برابر با ۱ است.

مثال ۱۰: ۳/۴ گرم گاز آمونیاک را در دمای معین وارد ظرف ۵ لیتری کرده‌ایم. اگر پس از ۹۰ ثانیه ۲۵٪ آن تجزیه شده باشد، سرعت تجزیه‌ی آمونیاک را بر

(پرتکار)

حساب mol.min^{-1} و $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ به دست آورید. ($NH_3 = 17 \text{ g.mol}^{-1}$)

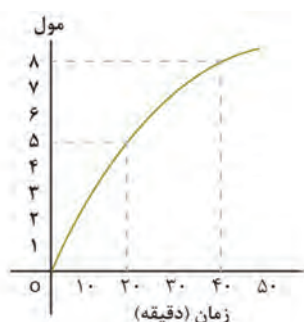
پاسخ: ☒

$$3/4 \text{ g NH}_3 \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g}} \times \frac{25}{100} = 0.05 \text{ mol NH}_3$$

$$R_{\text{NH}_3} = \frac{0.05 \text{ mol NH}_3}{9.0 \text{ s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 3/3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$R_{\text{NH}_3} = \frac{0.05 \text{ mol NH}_3}{9.0 \text{ s} \times 0.5 \text{ L}} = 1/1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

▼ مثال ۱۱: با توجه به نمودار روبه‌رو، که تغییرات مقدار B را در واکنش فرضی $2A \rightarrow B$ نسبت به زمان در شرایط آزمایش نشان می‌دهد، سرعت متوسط مصرف ماده‌ی A در فاصله‌ی زمانی بین ۲۰ دقیقه تا ۴۰ دقیقه بر حسب مول در دقیقه، به کدام عدد نزدیک‌تر است؟ (سراسری تهرانی-۸۶)



۰/۱۵(۱)

۰/۲۰(۲)

۰/۲۵(۳)

۰/۳۰(۴)

پاسخ: ☒

در دقیقه ۲۰ تعداد مول برابر با ۵ و در دقیقه ۴۰ برابر با ۸ است و با توجه به این که مقدار مول در این نمودار در حال افزایش است این نمودار به ماده‌ی B مربوط است:

$$\bar{R}(B) = \frac{(8-5) \text{ mol}}{(40-20) \text{ min}} = \frac{3}{20} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow \frac{\bar{R}(A)}{\bar{R}(B)} = \frac{\text{ضریب استوکیومتری A}}{\text{ضریب استوکیومتری B}} = \frac{2}{1}$$

$$\rightarrow \bar{R}(A) = 2 \times \bar{R}(B) = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

بنابراین گزینه‌ی (۴) پاسخ صحیح است.

▼ مثال ۱۲: اگر واکنش $\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ در مدت شش دقیقه پایان پذیرد، بین سرعت متوسط تولید گاز هیدروژن در این واکنش در دقیقه اول ($\bar{R}_1$)، در دقیقه سوم ($\bar{R}_3$)، و در دقیقه ششم ($\bar{R}_6$)، کدام رابطه برقرار است؟ (سراسری ریاضی-۸۱)

$$\bar{R}_1 < \bar{R}_3 < \bar{R}_6 \quad (2) \quad \bar{R}_1 = 3\bar{R}_3, \bar{R}_3 = 2\bar{R}_6 \quad (1)$$

$$\bar{R}_1 > \bar{R}_3 > \bar{R}_6 \quad (4) \quad \bar{R}_1 = \frac{1}{3}\bar{R}_3, \bar{R}_3 = \frac{1}{2}\bar{R}_6 \quad (3)$$

پاسخ: ☒

با گذشت زمان سرعت واکنش کاهش می‌یابد بنابراین می‌توان گفت: $\bar{R}_1 > \bar{R}_3 > \bar{R}_6$

بنابراین گزینه‌ی (۴) پاسخ درست است.

▼ مثال ۱۳: اگر در واکنش $3\text{BrO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq})$ سرعت متوسط ناپدید شدن یون BrO^- برابر ۰/۰۶ مول بر ثانیه باشد، سرعت متوسط تشکیل یون Br^- ، چند مول بر ثانیه است؟ (سراسری تهرانی-۸۰)

۰/۰۵(۴)

۰/۰۴(۳)

۰/۰۳(۲)

۰/۰۲(۱)

پاسخ: ☒

$$\frac{\bar{R}(\text{Br}^-)}{\bar{R}(\text{BrO}^-)} = \frac{\text{ضریب استوکیومتری Br}^-}{\text{ضریب استوکیومتری BrO}^-} = \frac{2}{3}$$

$$\bar{R}(\text{Br}^-) = \frac{2}{3} \times \bar{R}(\text{BrO}^-) = \frac{2}{3} \times 0.06 = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

بنابراین گزینه‌ی (۳) پاسخ درست است.



▼ **مثال ۱۴:** اگر سرعت متوسط مصرف Al در واکنش آلومینیوم با هیدروکلریک اسید در شرایط آزمایش برابر ۰/۱ مول بر دقیقه باشد پس از ۳۰ ثانیه چند گرم هیدروژن آزاد می‌شود؟ ($H=1$)

(آلاد نهایی - ۹۸)

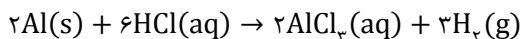
۴/۵ (۴)

۲/۷ (۳)

۰/۳۲ (۲)

۰/۱۶ (۱)

پاسخ: ✓



$$\frac{\bar{R}(\text{H}_2)}{\bar{R}(\text{Al})} = \frac{\text{ضریب استوکیومتری H}_2}{\text{ضریب استوکیومتری Al}} = \frac{3}{2}$$

$$\bar{R}(\text{H}_2) = \frac{3}{2} \times \bar{R}(\text{Al}) = \frac{3}{2} \times 0.1 = 0.15 \text{ mol. min}^{-1}$$

$$\bar{R}(\text{H}_2) = \frac{\Delta n}{\Delta t} \rightarrow 0.15 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = \frac{\Delta n}{\frac{30}{60} \text{ min}} \rightarrow \Delta n = 0.15 \times \frac{30}{60} = 0.075 \text{ mol} \Rightarrow m = 0.075 \times 2 = 0.15 \text{ g H}_2$$

بنابراین گزینه‌ی (۱) پاسخ درست است.

▼ **مثال ۱۵:** اگر در تجزیه گرمایی گاز N_2O_5 و تبدیل آن به گازهای O_2 و NO_2 ، پس از گذشت ۲ دقیقه ۰/۰۸ مول از آن باقی بماند و ۰/۰۶ مول گاز اکسیژن آزاد شود مقدار اولیه N_2O_5 چند مول و سرعت تشکیل گاز NO_2 چند مول بر ثانیه است؟ (عددها را از راست به چپ بخوانید)

(سراسری تهرانی - ۸۸)

۰/۰۰۴-۰/۱۲(۲)

۰/۰۰۲-۰/۱۲(۱)

۰/۰۰۴-۰/۲(۴)

۰/۰۰۲-۰/۲(۳)

پاسخ: ✓

اگر مقدار مول اولیه‌ی N_2O_5 را a در نظر بگیریم پس از گذشت ۲ دقیقه داریم:

	$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		
ابتدا	a	0	0
پس از ۲ دقیقه	$a - 2x$	$+4x$	$+x$

با توجه به این که پس از دو دقیقه ۰/۰۶ مول اکسیژن تولید شده پس $x = 0.06$ است.

$$a - 2x = 0.08 \rightarrow a - 2(0.06) = 0.08 \rightarrow a = 0.2 \text{ mol}$$

$$\bar{R}(\text{NO}_2) = \frac{4x}{2 \times 60} = \frac{4 \times 0.06}{2 \times 60} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol. s}^{-1}$$

بنابراین گزینه‌ی (۳) پاسخ درست است.

عوامل مؤثر بر سرعت واکنش:

همان‌طور که قبلاً گفته شد یکی از مواردی که برای شیمییدان‌ها اهمیت دارد تغییر دادن سرعت واکنش‌ها برای کاهش سرعت یا متوقف کردن واکنش‌های ناخواسته یا سرعت بخشیدن به واکنش‌های سودمند است. عوامل زیر در سرعت یک واکنش اثر گذارند:

۱- **دما:** یکی از مواردی که باعث تغییر در سرعت واکنش‌ها می‌شود، دما است. به تجربه دیده‌اید که با افزایش دما فرآیندهای منجر به پخت غذا سریع‌تر انجام می‌شود.



یا برای نگهداری طولانی مدت فراورده‌های گوشتی، آن‌ها را در حالت منجمد ذخیره می‌کنند که واکنش‌های منجر به فاسد شدن آن‌ها را تقریباً متوقف می‌کند.

۲- سطح تماس: سطح تماس ذرات واکنش‌دهنده نیز در سرعت واکنش اثرگذار است. هرچه سطح تماس ذرات واکنش‌دهنده بیشتر باشد واکنش سریع‌تر انجام می‌شود. با کوچک‌تر کردن ذرات جامد واکنش‌دهنده سطح تماس آن افزایش پیدا می‌کند. به عنوان مثال تراشه‌های چوب سریع‌تر از تکه‌های چوب آتش می‌گیرد.



همچنین با تبدیل کردن ماده جامد به گاز یا محلول می‌توان باعث افزایش سطح تماس مواد واکنش‌دهنده شد.



نکته: افزایش سطح تماس بیش‌تر در مورد مواد جامد مطرح است.



۳- کاتالیزگر: کاتالیزگرها نیز باعث افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شوند و در صنعت از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. یک نمونه‌ی ساده از تأثیر کاتالیزگر که می‌توانید آن را آزمایش کنید این است که حبه قند آغشته به خاک باغچه آسان‌تر و سریع‌تر می‌سوزد.

۴- غلظت: هرچه غلظت واکنش‌دهنده بیشتر باشد سرعت واکنش بیشتر می‌شود. به همین خاطر بیمارانی که مشکلات تنفسی دارند، در شرایط اضطراری نیاز به تنفس از کپسول گاز اکسیژن خالص دارند زیرا غلظت اکسیژن در هوا کمتر است (در حدود $\frac{1}{5}$ هوا را اکسیژن تشکیل داده است)

۵- فعالیت شیمیایی یا واکنش‌پذیری واکنش‌دهنده‌ها: در شرایط یکسان واکنش پتاسیم با آب بسیار شدیدتر و سریع‌تر از واکنش آهن با آب است و یا سوختن بنزین سریع‌تر از سوختن نفت صورت می‌گیرد. دلیل این تفاوت، در بیشتر بودن فعالیت شیمیایی پتاسیم نسبت به آهن و بنزین نسبت به نفت است.

بارگاه ملکوتی امامان معصوم (ع) را با ورقه‌های نازک طلا تزیین می‌کنند که با گذشت زمان، این گنبد‌ها همچنان درخشان باقی می‌مانند، در حالی که طاق مسی مقبره‌ی حافظ (حافظیه شیراز) با گذشت زمان سبز رنگ شده است. دلیل این امر نیز فعالیت شیمیایی بیشتر مس نسبت به طلا است. به چند نمونه دیگر توجه کنید.

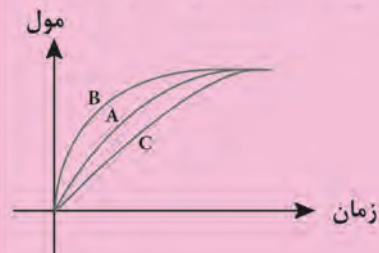
(۱) فعالیت شیمیایی پتاسیم از سدیم بیشتر است و سرعت واکنش و تولید گاز هیدروژن در واکنش پتاسیم با آب بیش‌تر است.

(۲) پاشیدن و پخش کردن گرد آهن روی شعله باعث افزایش سطح تماس آهن و اکسیژن و سریع‌تر سوختن گرد آهن می‌شود.

(۳) با افزایش دما واکنش پتاسیم پرمنگنات با اسید آلی سریع‌تر انجام می‌شود و بی‌رنگ می‌شود.



۴) در اکسیژن خالص، غلظت اکسیژن بیشتر از هوا است به همین خاطر سوختن الیاف آهن داغ و سرخ شده در اکسیژن خالص بهتر صورت می گیرد.



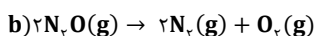
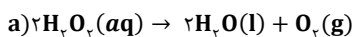
۵) یون یدید در پتاسیم یدید کاتالیزگر واکنش تجزیه‌ی محلول هیدروژن پراکسید است. در نمودار زیر، منحنی A برای واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید 0.1 mol.L^{-1} در دمای اتاق رسم شده است.

اگر مخلوط واکنش در حمام محتوی آب و یخ قرار گیرد و دمای مخلوط کاهش یابد یا از سید با غلظت کمتر استفاده شود سرعت واکنش و در نتیجه شیب نمودار مول - زمان کمتر از حالت A است و منحنی C برای این فرآیندها مناسب‌تر است ولی اگر دما افزایش یابد و یا غلظت اسید افزایش یابد، سرعت واکنش بیشتر شده و شیب نمودار مول - زمان بیشتر از حالت A است و نمودار B برای آن مناسب است.

(پرتکار)

▼ مثال ۱۶: T) افزایش فشار بر روی واکنش چه تأثیری بر سرعت واکنش دارد؟ چرا؟

ب) در کدام واکنش افزایش فشار موجب تغییر سرعت واکنش می‌شود؟



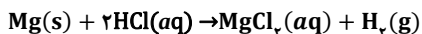
✓ پاسخ:

آ) افزایش فشار باعث افزایش غلظت مواد گازی شکل می‌شود، در نتیجه باعث افزایش سرعت واکنش‌هایی می‌شود که در واکنش‌دهنده‌ها حداقل یک ماده گازی شکل دارند.

ب) واکنش (b) زیرا واکنش‌دهنده‌ی آن گازی شکل است.

(پرتکار)

▼ مثال ۱۷: اثر هر یک از عوامل زیر را بر کاهش یا افزایش سرعت واکنش مقابل با بیان علت بررسی کنید:



آ) استفاده از پودر منیزیم به جای تکه‌های منیزیم

ب) افزایش غلظت هیدروکلریک اسید

پ) کاهش دمای محلول

ت) استفاده از آهن به جای منیزیم برای تولید هیدروژن

ث) افزایش فشار

✓ پاسخ:

آ) افزایش سرعت - در پودر منیزیم سطح تماس ذرات بیش از تکه‌های منیزیم است.

ب) افزایش سرعت - زیرا با افزایش غلظت واکنش‌دهنده‌ها سرعت واکنش بیشتر می‌شود.

پ) کاهش سرعت - کاهش دما باعث کاهش سرعت واکنش می‌شود.

ت) کاهش سرعت - زیرا فعالیت شیمیایی آهن از منیزیم کمتر است.

ث) بی تأثیر - زیرا در واکنش‌دهنده‌ها ماده گازی نداریم.

▼ مثال ۱۸: مخلوطی از گازهای H_2 و O_2 در اثر شعله‌ی کبریت به شدت و به صورت انفجاری با هم ترکیب می‌شوند ولی با مخلوط H_2 و N_2 چنین پدیده‌ای

(آزاد ریاضی - ۸۴)

پیش نمی‌آید. کدام عامل زیر در این آزمایش‌ها مؤثرتر است؟

۱) غلظت مواد واکنش‌دهنده

۲) درجه‌ی حرارت

۳) ماهیت مواد واکنش‌دهنده

۴) حالت فیزیکی واکنش‌دهنده‌ها

✓ پاسخ:

تنها تفاوت در این دو آزمایش اکسیژن و نیتروژن یا فعالیت شیمیایی آنها است که این تفاوت را می‌توان در ماهیت متفاوت واکنش‌دهنده‌ها دانست. بنابراین گزینه (۳) درست است.



(آراد پاشکی ۶۶)

▼ مثال ۱۹: کدام دو تغییر زیر موجب افزایش سرعت واکنش گازی $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ می‌شود؟

(۲) افزایش دما و کاهش فشار

(۱) کاهش دما و افزایش فشار

(۴) کاهش دما و کاهش فشار

(۳) افزایش دما و افزایش فشار

✓ پاسخ:

افزایش فشار، در گازها یا کاهش حجم طرف باعث افزایش غلظت آن‌ها می‌شود بنابراین افزایش فشار و افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود.
بنابراین گزینه (۳) درست است.

قانون سرعت:

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 تعیین رابطه‌ی میان سرعت واکنش و غلظت واکنش‌دهنده‌ها باید داده‌های تجربی در اختیار باشد. به چنین رابطه‌ای قانون سرعت گفته می‌شود.
به عنوان مثال در واکنش $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ نمی‌توان گفت با دو برابر شدن غلظت N_2O_5 سرعت واکنش چند برابر می‌شود. جدول زیر داده‌های تجربی این واکنش را در یک دمای معین نشان می‌دهد.

شماره آزمایش	غلظت آغازی N_2O_5 (mol.L^{-1})	سرعت آغازی ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
۱	۰/۱۰	$3/30 \times 10^{-6}$
۲	۰/۲۰	$6/60 \times 10^{-6}$
۳	۰/۵۰	$1/65 \times 10^{-5}$

با مقایسه کردن آزمایش ۱ و ۲ درمی‌یابیم که با دو برابر شدن غلظت N_2O_5 سرعت واکنش نیز دو برابر شده است.
بنابراین اگر تأثیر غلظت N_2O_5 در سرعت واکنش را با تناسب مقابل نشان دهیم:

$$R \propto [\text{N}_2\text{O}_5]^n$$

مقدار n برابر با یک خواهد بود زیرا با دو برابر شدن غلظت N_2O_5 سرعت واکنش نیز دو برابر شده است.

برای نشان دادن تأثیر غلظت واکنش‌دهنده‌ها در سرعت واکنش از رابطه‌ای به نام قانون سرعت استفاده می‌شود.

واکنش کلی $aA + bB \rightarrow \dots$ را در نظر بگیرید. برای این واکنش رابطه‌ی قانون سرعت را می‌توان به این صورت نوشت: $R = k[A]^m[B]^n$

در این رابطه m و n به ترتیب مرتبه واکنش نسبت به A و B نامیده می‌شوند که از داده‌های تجربی به دست می‌آیند.

k ، ثابت سرعت نام دارد که کمیتی تجربی و وابسته به دما است.

در قانون سرعت، سرعت آغازی (R) هم ارز با سرعت لحظه‌ای واکنش است. یعنی R در هر لحظه سرعت واکنش را با توجه به غلظت واکنش‌دهنده‌ها در آن لحظه نشان می‌دهد.

به عنوان مثال در واکنش $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ با توجه به جدول داده شده رابطه‌ی قانون سرعت به صورت $R = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ و مرتبه N_2O_5 برابر با ۱ خواهد بود.

برای به دست آوردن مرتبه N_2O_5 کافی است رابطه‌ی قانون سرعت را به صورت $R = k[\text{N}_2\text{O}_5]^n$ بنویسیم و با استفاده از اطلاعات جدول نسبت دو آزمایش را بدست آوریم. به عنوان مثال:

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{k \times (0/20)^n}{k \times (0/10)^n} \Rightarrow \frac{6/60 \times 10^{-6}}{3/30 \times 10^{-6}} = \left(\frac{0/20}{0/10}\right)^n \Rightarrow 2 = 2^n \Rightarrow n = 1$$



شماره آزمایش	$[N_2O_5]$	R $\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
۱	۰/۱۰	$3/30 \times 10^{-6}$
۲	۰/۲۰	$6/60 \times 10^{-6}$
۳	۰/۵۰	$1/65 \times 10^{-6}$

$$\Rightarrow \Delta^n = \Delta^1 \rightarrow n = 1$$

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

برای به دست آوردن مقدار عددی ثابت سرعت کافی است اطلاعات یکی از آزمایشها را در رابطه قانون سرعت جایگذاری کنیم. به عنوان مثال با جایگذاری کردن آزمایش ۱ در رابطه قانون سرعت:

$$R = k[N_2O_5]$$

$$3/30 \times 10^{-6} = k \times (0/10) \rightarrow k = 3/30 \times 10^{-5}$$

و برای به دست آوردن یکای ثابت سرعت کافی است یکاها را در عبارت قانون سرعت جایگذاری کنیم:

$$R = K[N_2O_5]$$

$$\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k. (\text{mol. L}^{-1}) \rightarrow k = \text{s}^{-1}$$

بدیهی است یکای k به مرتبه مواد نیز بستگی دارد.



نکته ۱: مرتبه یک ماده در قانون سرعت می تواند صفر، کسری یا حتی در برخی موارد منفی باشد.

نکته ۲: به واکنشی که در آن مرتبه هر ماده برابر با ضریب استوکیومتری آن در معادله ی واکنش باشد، واکنش بنیادی گفته می شود.

نکته ۳: مولکول CO واکنش پذیری بالایی دارد. به طوری که تمایل آن برای واکنش با هموگلوبین به مراتب بیشتر از مولکول O_2 است. این ویژگی سبب می شود که مولکول های CO موجود در هوای دم، جایگزین مولکول O_2 در هموگلوبین شده و مانع از رسیدن اکسیژن به بافت ها خواهد شد.

(تکرار)

مثال ۲۰: داده های جدول زیر مربوط به واکنش $NO_p(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_p(g)$ در دمای ثابت است.

شماره آزمایش	غلظت واکنش دهنده ها در آغاز واکنش		سرعت واکنش پس از مدت کوتاه ($\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
	$[NO_p]$	$[CO]$	
۱	۰/۱	۰/۱	۰/۰۰۵
۲	۰/۴	۰/۱	۰/۰۸
۳	۰/۱	۰/۲	۰/۰۰۵

آ) مرتبه ی واکنش نسبت به واکنش گر NO_p را به دست آورید.

ب) مرتبه ی واکنش نسبت به واکنش گر CO چیست؟ چرا؟

پ) رابطه ی میان سرعت واکنش و غلظت واکنش دهنده ها را بنویسید.



✓ پاسخ:

آ) در آزمایش‌های ۱ و ۲ غلظت CO(g) ثابت است بنابراین تغییر سرعت در این دو آزمایش تنها به تغییر غلظت $\text{NO}_2(\text{g})$ وابسته است. با تقسیم سرعت آزمایش ۲ به سرعت آزمایش ۱ درمی‌یابیم که با ۴ برابر شدن غلظت $\text{NO}_2(\text{g})$ سرعت ۱۶ برابر شده است پس:

$$16 = 4^m \Rightarrow m = 2$$

ب) در آزمایش‌های ۱ و ۳ غلظت $\text{NO}_2(\text{g})$ ثابت است و تغییر سرعت در این دو آزمایش تنها مربوط به تغییر غلظت CO(g) است. با تقسیم سرعت آزمایش ۳ به سرعت آزمایش ۱ درمی‌یابیم که سرعت تغییری نگذرده است پس تغییر غلظت CO(g) تاثیری بر سرعت واکنش نداشته است.

$$1 = 2^n \Rightarrow n = 0$$

$$R = k [\text{NO}_2]$$

(پرتکار)

▼ مثال ۲۱: در جدول زیر اطلاعاتی درباره‌ی واکنش گازی $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ در دمای 25°C داده شده است.

آ) سرعت واکنش ۴ را با ذکر علت (انجام محاسبه) پیشگویی کنید.

ب) واحد k (ثابت سرعت) و مقدار آن (ثابت سرعت) را مشخص کنید.

آزمایش	$[\text{N}_2]$	$[\text{H}_2]$	سرعت واکنش ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
۱	۰/۱	۰/۱	5×10^{-6}
۲	۰/۱	۰/۲	2×10^{-5}
۳	۰/۳	۰/۱	$1/5 \times 10^{-5}$
۴	۰/۲	۰/۲	?

✓ پاسخ:

$$\left[\frac{\text{تعداد مول } \text{H}_2 \text{ در آزمایش ۲}}{\text{تعداد مول } \text{H}_2 \text{ در آزمایش ۱}} \right]^n = \frac{\text{سرعت واکنش آزمایش ۲}}{\text{سرعت واکنش آزمایش ۱}} \Rightarrow (2)^n = \frac{2 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-6}} = 4 \rightarrow n=2$$

آ) با تقسیم آزمایش ۲ بر ۱:

$$\left[\frac{\text{تعداد مول } \text{N}_2 \text{ در آزمایش ۳}}{\text{تعداد مول } \text{N}_2 \text{ در آزمایش ۱}} \right]^m = \frac{\text{سرعت واکنش آزمایش ۳}}{\text{سرعت واکنش آزمایش ۱}} \Rightarrow (3)^m = \frac{1/5 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-6}} = 3 \rightarrow m=1$$

با تقسیم آزمایش ۳ بر ۱:

بنابراین رابطه قانون سرعت به $R = k[\text{H}_2]^2[\text{N}_2]$ صورت فواید بود.

برای به دست آوردن سرعت واکنش در آزمایش ۴ می‌توان از مقایسه داده‌های هر سه آزمایش ۱ و ۲ و ۳ با آزمایش ۴ استفاده کرد که برای نمونه آزمایش ۱ را انتخاب می‌کنیم.

$$\left[\frac{\text{تعداد مول } \text{N}_2 \text{ در آزمایش ۴}}{\text{تعداد مول } \text{N}_2 \text{ در آزمایش ۱}} \right]^1 \times \left[\frac{\text{تعداد مول } \text{H}_2 \text{ در آزمایش ۴}}{\text{تعداد مول } \text{H}_2 \text{ در آزمایش ۱}} \right]^2 = \frac{\text{سرعت واکنش در آزمایش ۴}}{\text{سرعت واکنش در آزمایش ۱}} \Rightarrow \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^1 \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^2 = \frac{R_4}{5 \times 10^{-6}} \Rightarrow R_4 = 4 \times 10^{-5}$$

ب) بکها را در رابطه‌ی قانون سرعت جایگذاری می‌کنیم.

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k \times (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \rightarrow k = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

برای بدست آوردن مقدار عددی ثابت سرعت فقط اول را در عبارت قانون سرعت جایگذاری می‌کنیم:

$$5 \times 10^{-6} = k \times (0.1)^2 \times (0.1) \rightarrow k = 5 \times 10^{-6}$$



مثال ۲۲: با توجه به داده‌های جدول زیر که به واکنش $2\text{NO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ مربوط است کدام مطلب درست است؟

(سراسری خارگ کشور- تیرم ۸۵)

شماره آزمایش	غلظت واکنش‌دهنده‌ها در آغاز واکنش mol. L^{-1}		سرعت واکنش پس از گذشت مدت کوتاه از آغاز واکنش $(\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
	$[\text{H}_2\text{(g)}]$	$[\text{NO(g)}]$	
۱	۰/۱	۰/۱	$1/23 \times 10^{-3}$
۲	۰/۲	۰/۱	$2/46 \times 10^{-3}$
۳	۰/۱	۰/۲	$4/92 \times 10^{-3}$

(۱) تغییر غلظت مولی هر دو گاز، به یک اندازه در سرعت واکنش مؤثرند.

(۲) سرعت این واکنش با توان دوم غلظت مولی هر دو واکنش‌دهنده متناسب است.

(۳) تغییر غلظت مولی گاز NO در مقایسه با گاز H_2 تأثیر بیشتری بر سرعت واکنش دارد.

(۴) سرعت این واکنش با حاصل ضرب غلظت مولی هر یک از واکنش‌دهنده‌ها به یک میزان متناسب است.

پاسخ: ☒

در آزمایش ۱ و ۲ غلظت NO(g) ثابت است و تغییر سرعت واکنش تنها به غلظت $\text{H}_2\text{(g)}$ وابسته است. در آزمایش ۱ و ۲ غلظت $\text{H}_2\text{(g)}$ دو برابر و سرعت واکنش نیز دو برابر شده است. پس مرتبه غلظت $\text{H}_2\text{(g)}$ برابر یک است.

برای به دست آوردن مرتبه غلظت NO(g) از مقایسه داده‌های دو آزمایش ۱ و ۳ استفاده می‌کنیم زیرا غلظت $\text{H}_2\text{(g)}$ ثابت است و دلیل تغییر سرعت واکنش، تغییر غلظت NO(g) است. در آزمایش ۱ و ۳ غلظت NO(g) دو برابر ولی سرعت واکنش ۴ برابر شده است پس مرتبه غلظت NO(g) برابر ۲ است.

$$\left(\frac{0.2}{0.1}\right)^m = \frac{2/46 \times 10^{-3}}{1/23 \times 10^{-3}} = 2 \rightarrow m=1$$

$$\left(\frac{0.2}{0.1}\right)^n = \frac{4/92 \times 10^{-3}}{1/23 \times 10^{-3}} = 4 \rightarrow n=2$$

بنابراین چون مرتبه‌ی این دو ماده متفاوت است تغییر غلظت این دو ماده به یک اندازه در سرعت واکنش اثرگذار نیست. مرتبه NO برابر با ۲ و H_2 برابر با ۱ است پس تغییر غلظت NO تأثیر بیشتری در سرعت واکنش دارد. بنابراین گزینه (۳) درست است.

مثال ۲۳: با توجه به داده‌های جدول مقابل که درباره‌ی واکنش $\text{A}_2\text{(g)} + \text{B}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{AB(g)}$ به دست آمده است مقدار x در این جدول به

(سراسری خارگ کشور- تیرم ۸۹)

کدام عدد نزدیکتر است؟ (غلظت واکنش‌دهنده‌ها بر حسب مول بر لیتر است).

شماره آزمایش	سرعت پس از چند لحظه $(\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		$[\text{A}_2]$	$[\text{B}_2]$
	$[\text{A}_2]$	$[\text{B}_2]$		
۱	5×10^{-3}	۰/۲	۰/۲	
۲	4×10^{-2}	۰/۴	۰/۲	
۳	$4/5 \times 10^{-2}$	۰/۲	۰/۶	
۴	x	۰/۴	۰/۶	

(۴) $9/2 \times 10^{-2}$

(۳) $3/6 \times 10^{-1}$

(۲) $3/2 \times 10^{-2}$

(۱) $2/3 \times 10^{-2}$



پاسخ: ✓

$$(۲)^m = \frac{۴ \times ۱۰^{-۲}}{۵ \times ۱۰^{-۳}} = ۸ \rightarrow m=۳$$

با تقسیم آزمایش ۲ بر ۱، مرتبه B_p درست می‌آید:

$$(۳)^n = \frac{۴/۵ \times ۱۰^{-۲}}{۵ \times ۱۰^{-۳}} = ۹ \rightarrow n=۲$$

با تقسیم آزمایش ۳ بر ۱ مرتبه A_p درست می‌آید:حال با تقسیم آزمایش ۴ بر ۱، x را درست می‌آوریم.

$$(۳)^۲ \times (۲)^۳ = \frac{x}{۵ \times ۱۰^{-۳}} \rightarrow x = ۳/۶ \times ۱۰^{-۱}$$

بنابراین گزینه (۳) درست 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 پاسخ به برخی مسائل باید واکنش‌ها را در سطح مولکولی بررسی کرد. برای این منظور دو نظریه‌ی مهم و اساسی مطرح شده است که واکنش‌های شیمیایی را در سطح مولکولی بررسی می‌کند:

نظریه‌ی برخورد

نظریه‌ی حالت گذار

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

نظریه‌ی برخورد:

این نظریه تنها برای توصیف واکنش‌های بنیادی در فاز گاز به کار می‌رود. زیرا فقط در واکنش‌های بنیادی، فراورده‌ها از برخورد مستقیم ذره‌های واکنش‌دهنده تولید می‌شوند. مطابق این نظریه یک واکنش بنیادی هنگامی رخ می‌دهد که بین ذره‌های واکنش‌دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد. برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده می‌انجامد که طی آن ذره‌های برخوردکننده، جهت‌گیری مناسب و انرژی کافی داشته باشند. البته افزایش تعداد برخورد میان ذره‌ها نیز احتمال وقوع برخوردهای مؤثر را افزایش می‌دهد زیرا افزایش تعداد برخورد در راستای مناسب را در پی دارد. به عنوان مثال دلیل تأثیر افزایش غلظت واکنش‌دهنده‌ها در افزایش سرعت واکنش، افزایش تراکم ذرات واکنش‌دهنده در واحد حجم و افزایش تعداد برخورد میان آنها است. شکل‌های زیر اثر افزایش غلظت در افزایش تعداد برخورد میان واکنش‌دهنده‌ها در واکنش $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ را نشان می‌دهد:

اثر غلظت بر سرعت واکنش‌های شیمیایی. بررسی افزایش تعداد برخوردها در واکنش $NO(g)$ با $O_3(g)$



مثال ۲۴: T) با کمی دقت در شکل قبل مشخص کنید که احتمال برخورد بین مولکولهای NO با مولکولهای O_۳ از (الف) به (ب) چه تغییری کرده است؟ چرا؟

(مشابه نمودار (ب) (مأمید صفحه ۱۵ کتاب درسی)

(ب) سرعت واکنش در کدام ظرف بیشتر است؟ چرا؟

پاسخ:

ا) احتمال برخورد بین مولکولهای NO و O_۳ در شکلهای الف تا پ افزایش پیدا کرده است زیرا تراکم ذرات واکنش دهنده در واحد حجم این سه شکل افزایش پیدا کرده است.

ب) سرعت واکنش در ظرف پ بیشتر است زیرا در آن تعداد برخورد بیشتری بین ذرات واکنش دهنده رخ می دهد.

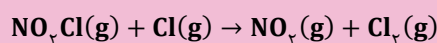
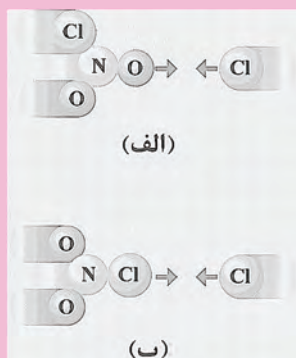


نکته: در نظریه برخورد، ذره های واکنش دهنده به صورت گوی های سخت در نظر گرفته شده اند. بر طبق این نظریه، سرعت واکنش به تعداد برخوردها بین ذره های واکنش دهنده (در واحد حجم و در واحد زمان) بستگی دارد.

جهت گیری مناسب:

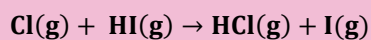
برای این که برخورد بین ذره های واکنش دهنده به واکنش و تولید فراورده بینجامد، باید این ذره ها در جهت مناسبی به یکدیگر نزدیک شده، برخورد کنند.

واکنش زیر را در نظر بگیرید:



در این واکنش اتمهای کلر با هم پیوند جدیدی تشکیل داده اند و برای رخ دادن واکنش، میان آنها باید برخورد صورت گیرد.

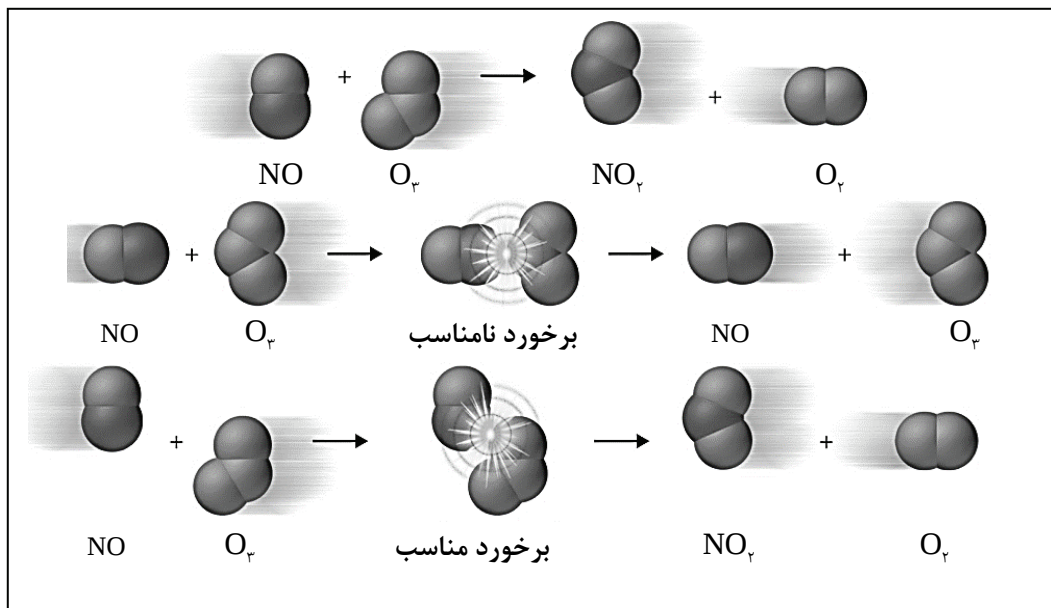
واکنش Cl(g) با HI(g) را در نظر بگیرید:



بر طبق نظریه برخورد برای انجام این واکنش باید بین Cl(g) با HI(g) برخوردی صورت گیرد.

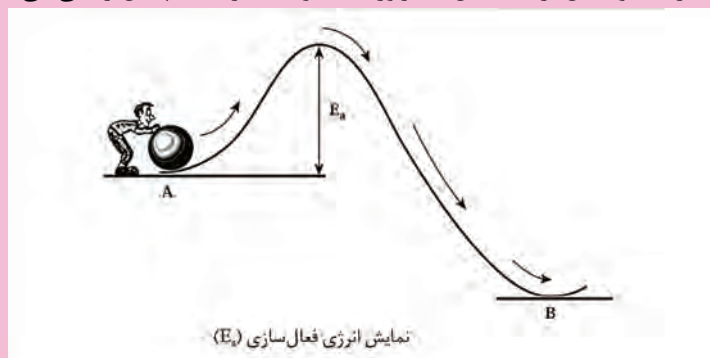


نکته: برای تشخیص راستای مناسب برخورد ذره های واکنش دهنده کافی است به اتم هایی توجه کنیم که با هم پیوند جدید تشکیل می دهند و در نتیجه با هم برخورد داشته باشند.



از میان همه‌ی برخوردها فقط تعداد بسیار کمی منجر به انجام واکنش می‌شود. این تعداد افزون بر داشتن جهت‌گیری مناسب باید انرژی کافی نیز داشته باشد. مولکول‌های یک واکنش بنیادی گازی شکل دارای انرژی جنبشی هستند و پیوسته با یکدیگر برخورد می‌کنند ولی همه‌ی آنها انرژی کافی ندارند.

حداقل انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی را **انرژی فعالساز** می‌نامند. این انرژی در حقیقت صرف تضعیف پیوندهای میان مواد اولیه می‌شود. درست مانند آنکه اگر بخواهیم گلوله‌ای را مطابق شکل زیر از نقطه A به نقطه B برسانیم ابتدا باید انرژی لازم برای رساندن گلوله به قله را تأمین کنیم. ذرات در یک واکنش برای تبدیل به فراورده معمولاً مسیری اینچنین را طی می‌کنند:



هرچند که بر اساس نظریه برخورد، ذره‌های واکنش دهنده باید از انرژی مناسب برخوردار باشند ولی روشی برای محاسبه و اندازه‌گیری این انرژی بیان نمی‌کند.

نظریه حالت گذار

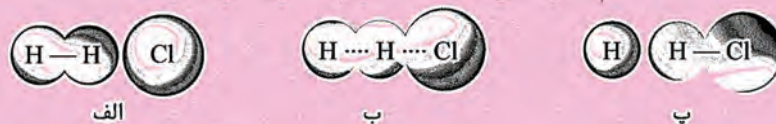
در این نظریه برخی از نارسایی‌های نظریه برخورد برطرف گردید. به عنوان مثال این نظریه افزون بر واکنش در فاز گازی برای محلول‌ها نیز قابل استفاده است.

بر اساس این نظریه هنگامی که ذره‌های واکنش دهنده با هم برخورد می‌کنند، مدت زمانی بسیار کوتاه در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. در این زمان پیوندهای موجود در ذره‌های واکنش دهنده دچار دگرگونی می‌شوند. به واقع بعضی از پیوندهای آنها تا حدودی سست شده و پیوندهای جدید در حال شکل گرفتن هستند. به این حالت، **حالت گذار** یا **پیچیده فعال** گفته می‌شود.



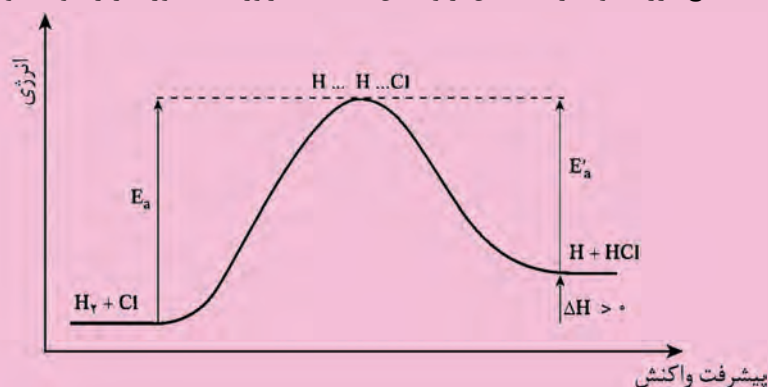
پیچیده‌ی فعال گونه‌ی بسیار ناپایداری است به طوری که نمی‌توان آن را حین واکنش‌ها جداسازی و شناسایی کرد. احمد زویل شیمیدان مصری با تحقیق روی حالت گذار در واکنش‌های شیمیایی نشان داد که حالت گذار طول عمر بسیار کوتاهی در حدود فمتو ثانیه (۱۰-۱۵) دارد.

در واکنش $H_2(g) + Cl(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$ در شکل‌های الف، ب و پ به ترتیب واکنش‌دهنده‌ها، حالت گذار و فراورده‌ها نمایش داده شده است:



تشکیل پیچیده فعال در واکنش $H_2(g)$ با $Cl(g)$. خط‌چین‌ها پیوندهای شیمیایی در حال گسستن یا در حال تشکیل را نشان می‌دهند.

در این واکنش مسیر تغییرات سطح انرژی مواد برای تبدیل از واکنش‌دهنده به فراورده به صورت زیر خواهد بود:



نمودار انرژی - پیشرفت واکنش H_2 با Cl در فاز گازی

همان‌طور که در این نمودار دیده می‌شود انرژی فعالسازی (E_a)، انرژی لازم برای تشکیل حالت گذار از واکنش‌دهنده‌هاست. فراورده‌های این واکنش نیز ممکن است بتوانند با هم واکنش داده، واکنش‌دهنده‌ها را دوباره تولید کنند. چنین واکنش‌هایی برگشت‌پذیر نامیده می‌شوند. در نمودار داده شده E'_a انرژی فعالسازی برگشت نامیده می‌شود.



نکته ۱: انرژی فعالسازی یک واکنش هرچه کمتر باشد واکنش سریع‌تر صورت می‌گیرد. به عنوان مثال در نمودار

فوق واکنش برگشت سریع‌تر از واکنش رفت انجام می‌شود، چون مقدار عددی E'_a از مقدار عددی E_a کمتر است.

نکته ۲: مخلوط هیدروژن-اکسیژن به شدت انفجاری و خطرناک است. ولی انرژی فعالسازی این واکنش زیاد است و در دمای اتاق واکنشی میان این دو گاز رخ نمی‌دهد.

(تذکره)

مثال ۲۵: جاهای خالی را با عبارتهای مناسب پر کنید.

(آ) از میان برخوردها، شمار از آنها به انجام واکنش منجر می‌شوند. این شمار برخوردها، افزون بر داشتن مناسب، دارای کافی می‌باشند.

(ب) از نظریه برخوردها برای توجیه واکنش‌های شیمیایی در فاز استفاده می‌شود.

(پ) هرگاه انرژی فعال سازی واکنش رفت کمتر از واکنش برگشت باشد واکنش است.

(ت) پیچیده فعال گونه‌ای است که سطح انرژی آن از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها است.

(ث) در واکنش‌های گرماگیر سرعت واکنش رفت از سرعت واکنش برگشت است.

پاسخ:

(ث) کمتر

(ت) ناپایدار - بالاتر

(پ) گرماگیر

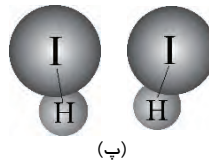
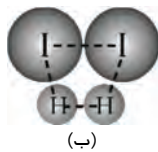
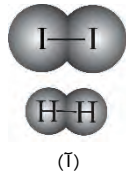
(ب) گازی

(آ) اندکی - راستی - انرژی



▼ **مثال ۲۶:** با توجه به شکل زیر، که به واکنش $I_p(g) + H_p(g) \rightarrow 2HI(g)$ مربوط است نامیده می‌شود و جین واکنش توان آن را جدا کرد.

(سراسری تهرانی - ۸۶)



(۱) آ. حالت گذار - نمی

(۲) ب. حالت گذار - نمی

(۳) ب. پیچیده‌ی فعال - می

(۴) ب. پیچیده‌ی فعال - می

✓ **پاسخ:** شکل (ب) شکل پیچیده‌ی فعال (یا حالت گذار) است که در حین واکنش نمی‌توان آن را جدا کرد.
گزینه (۲) صحیح است.

▼ **مثال ۲۷:** در واکنش‌های شیمیایی هرچه مقدار انرژی فعالسازي باشد ساختار پیچیده‌ی فعال و سرعت واکنش است.

(سراسری ریاضی - ۹۰)

(۲) کم‌تر - پایدارتر - کم‌تر
(۴) بیش‌تر - پایدارتر - بیش‌تر

(۱) کم‌تر - ناپایدارتر - بیش‌تر
(۳) بیش‌تر - ناپایدارتر - کم‌تر

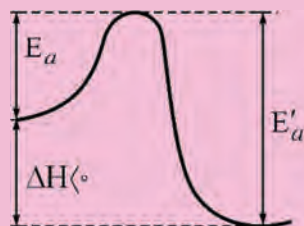
✓ **پاسخ:**

هرچه مقدار انرژی فعالسازي بیشتر باشد، ساختار پیچیده‌ی فعال ناپایدارتر است و سرعت واکنش کمتر است.
گزینه (۳) صحیح است.

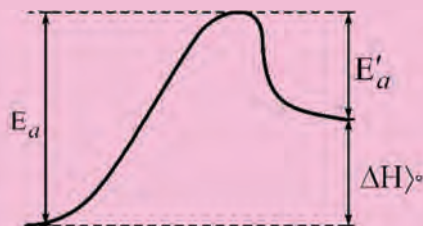
ΔH یک واکنش را می‌توان با کم کردن انرژی فعالسازي برگشت از انرژی فعالسازي رفت بدست آورد:

$$\Delta H = E_a - E'_a$$

اگر $E_a > E'_a$ باشد واکنش گرماگیر $\Delta H > 0$ و اگر $E_a < E'_a$ باشد واکنش گرماده $\Delta H < 0$ است.



$$\Delta H = E_a - E'_a < 0$$



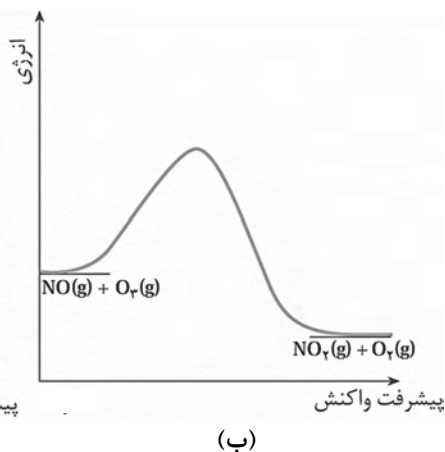
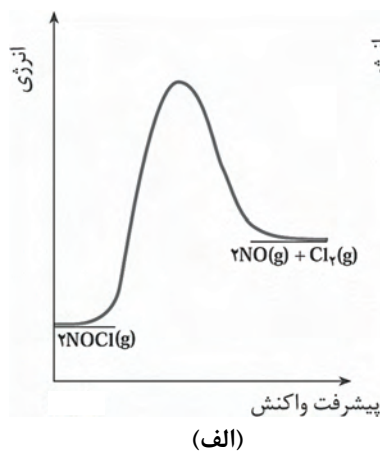
$$\Delta H = E_a - E'_a > 0$$



(مشابه نمودار (ب) مایند صفحه ۱۸ کتاب شیمی پیش‌دانشگاهی)

▼ **مثال ۲۸:** با توجه به شکل‌های داده شده:

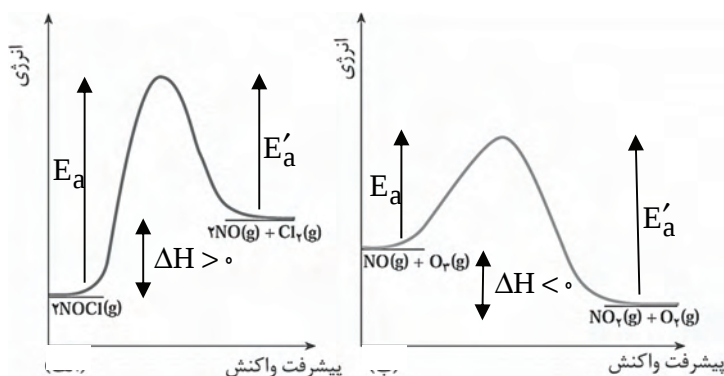
الف) انرژی فعالسازي رفت و برگشت و ΔH هر واکنش را روی شکل مشخص کنید؟
ب) سرعت کدام یک از این دو واکنش بیشتر است؟





✓ پاسخ:

(الف)



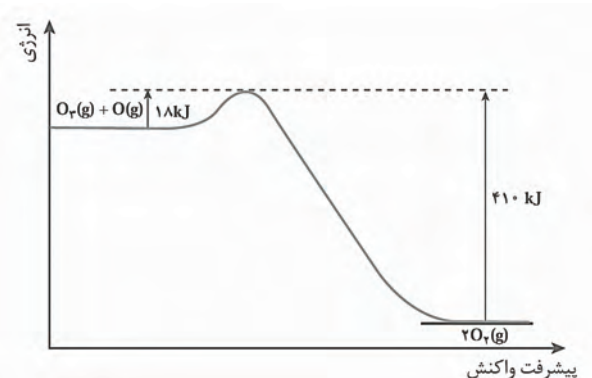
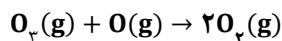
(الف)

(ب)

(ب) هرچه انرژی فعالسازی کمتر باشد سرعت واکنش بیشتر است.
پس واکنش (ب) سرعت بیشتری دارد.

▼ مثال ۲۹: واکنش زیر را در نظر بگیرید:

(مشابه نمودار (ب) مایند صفحه ۱۹ کتاب شیمی پیش دانشگاهی)



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

(الف) با محاسبه ΔH تعیین کنید این واکنش گرماگیر است یا گرماگیر؟
(ب) در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت را با برگشت مقایسه کنید.

✓ پاسخ:

(الف) واکنش گرماگیر است.

$$\Delta H = E_a - E_{a'} = 18 - 410 = -392 \text{ kJ} \quad (\Delta H < 0)$$

(ب) سرعت واکنش رفت بیشتر از واکنش برگشت است زیرا انرژی فعالسازی آن کمتر است.

▼ مثال ۳۰: در یک واکنش محتوای انرژی حالت گذار به اندازه‌ی ۶۰ kJ بالاتر از مواد واکنش‌دهنده و به اندازه‌ی ۱۳۰ kJ بالاتر از مواد فراورده است: (پرتکار)

(۱) ΔH واکنش را محاسبه کنید.

(ب) واکنش گرماگیر یا گرماگیر است؟ چرا؟

(پ) نمودار انرژی - زمان را برای این واکنش رسم کنید.

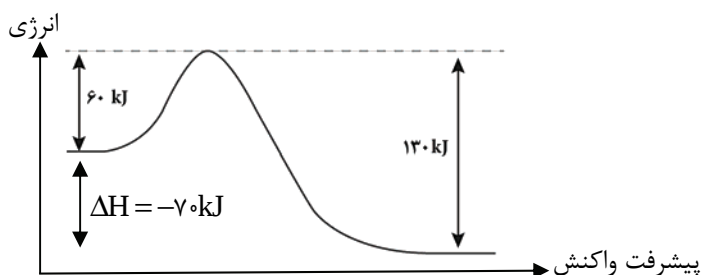
✓ پاسخ:

$$\Delta H = 60 - 130 = -70 \text{ kJ}$$

(۲)

(ب) گرماگیر - زیرا ΔH در آن، منفی است.

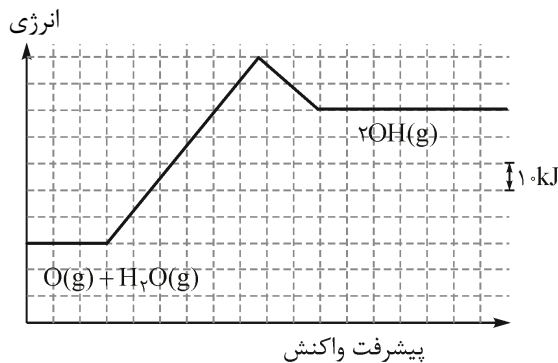
(پ) نمودار



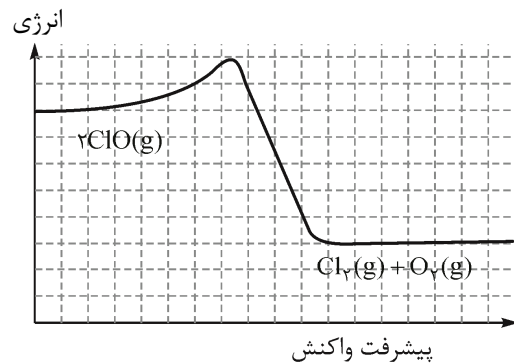


▼ مثال ۳۱: با توجه به نمودارهای داده شده به پرسش‌ها پاسخ دهید.

(پرسش)



نمودار (۱)



نمودار (۲)

(آ) انرژی فعالسازی رفت و ΔH را در نمودار (۱) محاسبه کنید.

(ب) سرعت کدام واکنش در شرایط یکسان بیشتر است؟ چرا؟

(پ) کدام واکنش گرماده است؟ چرا؟

(ت) چه رابطه‌ای میان ΔH و انرژی فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت وجود دارد؟

✓ پاسخ:

(آ) $E_a = 7 \text{ kJ}$ و $\Delta H = +5 \text{ kJ}$ (توجه داشته باشید که هر قسمت معادل 1 kJ است)

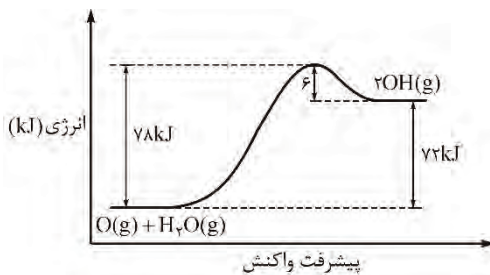
(ب) نمودار (۲) زیرا انرژی فعالسازی آن کمتر است.

(پ) واکنش نمودار (۲) زیرا سطح انرژی فرآورده‌های آن کمتر از واکنش‌دهنده‌ها است به عبارت دیگر ΔH آن، منفی است.

(ت) $\Delta H = E_a(\text{برگشت}) - E_a(\text{رفت})$

▼ مثال ۳۲: با توجه به شکل روبه‌رو که نمودار انرژی بر حسب پیشرفت واکنش را برای واکنش $\text{O(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow 2\text{OH(g)}$ نشان می‌دهد کدام عبارت درست است؟

(سراسری فارغ کشور - ریاضی ۸۵)



(۱) تبدیل پیچیده‌ی فعال به واکنش‌دهنده‌ها، آسان‌تر از تبدیل آن به فرآورده‌ها است.

(۲) واکنشی گرماده است و سرعت آن در جهت برگشت زیاد است.

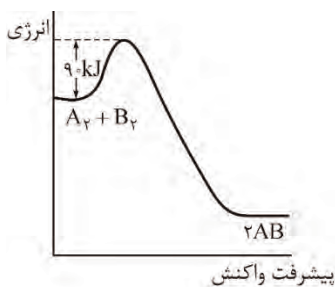
(۳) مقدار ΔH آن، ۱۲ برابر مقدار انرژی فعالسازی در جهت برگشت است.

(۴) واکنشی گرماگیر است و فرآورده‌های آن از واکنش‌دهنده‌ها پایدارتر است.

✓ پاسخ:

ΔH در این واکنش $72 \text{ kJ} + 12$ برابر انرژی فعالسازی برگشت است که ۸۴ کیلوژول است. این واکنش گرماگیر است و واکنش‌دهنده‌ها در آن پایدارترند.

بنابراین گزینه (۳) درست است.



▼ مثال ۳۳: با توجه به شکل روبه‌رو، اگر تفاوت سطح انرژی پیچیده‌ی فعال

با سطح انرژی فرآورده‌ها برابر 316 kJ باشد، می‌توان دریافت که ΔH این

واکنش برابر با کیلوژول و (سراسری ریاضی - ۸۶)

(۱) $+226$ ، واکنش با کاهش آنتروپی همراه است.

(۲) $+226$ ، واکنش با افزایش سطح انرژی همراه است.

(۳) -226 ، مجموع انرژی‌های پیوندی واکنش‌دهنده‌ها از مجموع انرژی پیوندی فرآورده‌ها، بیشتر است.

(۴) -226 ، مجموع ΔH های تشکیل فرآورده‌ها از مجموع ΔH های تشکیل واکنش‌دهنده‌ها کوچکتر است.



✓ پاسخ: این واکنش گرماگیر است و ΔH علامت منفی دارد زیرا فراورده‌ها پایدارتر از واکنش‌دهنده‌ها هستند. پس گزینه‌های ۱ و ۲ نادرست می‌باشند. با توجه به رابطه زیر و منفی بودن ΔH گزینه ۴ درست است.

(مجموع آنتالپی‌های تشکیل واکنش‌دهنده‌ها) - (مجموع آنتالپی‌های تشکیل فراورده‌ها) = واکنش ΔH

$$\Delta H = 90316 = -226 \text{ kJ}$$



نکته: در بین واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها هر کدام سطح انرژی کمتری داشته باشند انرژی پیوند بیشتر و ΔH

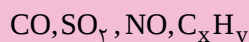
تشکیل کمتر دارند.

شیمی و زندگی

آلودگی هوا



رشد صنایع مختلف و مصرف روزافزون سوخت‌های فسیلی در شهرهای بزرگ و صنعتی، آلودگی هوای این شهرها را در پی داشته است. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که آلاینده‌های زیر در خروجی اگزوز خودروها وجود دارند.



وجود یا پیدایش این گازها این گونه می‌باشد:

الف) CO_2 , H_2O , CO , NO , SO_2 و ...

NO : نیتروژن و اکسیژن موجود در هوا در دمای بالای احتراق در موتور ماشین با هم ترکیب شده به اکسید نیتروژن تبدیل می‌شوند.

SO_2 : گوگرد موجود در بنزین باعث تولید اکسید گوگرد در موتور ماشین می‌شوند.

CO : رخ دادن سوختن ناقص در موتور خودروها منجر به تولید کربن مونوکسید در آنها می‌شود.

ب) C_xH_y سوخت‌هایی که به صورت خام و نسوخته از اگزوز خارج می‌شوند.

مقدار برخی آلاینده‌های موجود در گازهای خروجی از اگزوز خودروها در جدول زیر داده شده است.

فرمول شیمیایی آلاینده	CO	C_xH_y	NO
مقدار آلاینده 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، ۵۰ km مسافت طی کند، از هر یک از آلاینده‌ها، به مقدار زیر وارد هوا کره می‌شود.

$$\text{CO}: 1,000,000 \times 50 \times 5/99 = 299/5 \times 10^6 \text{ گرم} = 299/5 \text{ تن}$$

$$\text{C}_x\text{H}_y: 1,000,000 \times 50 \times 1/67 = 83/5 \times 10^6 \text{ گرم} = 83/5 \text{ تن}$$

$$\text{NO}: 1,000,000 \times 50 \times 1/04 = 52 \times 10^6 \text{ گرم} = 52 \text{ تن}$$



نکته: گازهای NO و NO₂ به دلیل داشتن تک الکترون (الکترون جفت نشده) در ساختار خود بسیار واکنش

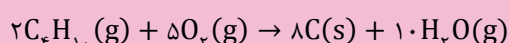
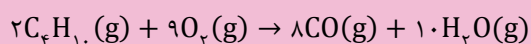
پذیرند.



به چنین مولکول‌هایی رادیکال آزاد می‌گویند.

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

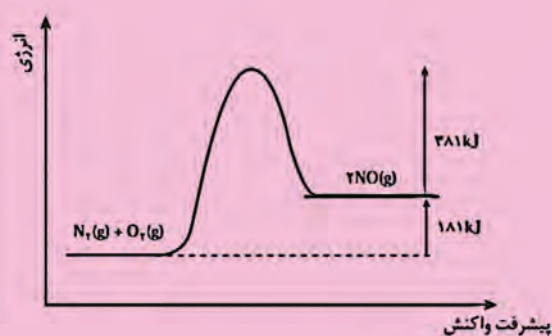
زغال سنگ، نفت خام، گازوئیل و بنزین با کیفیت پایین، مقادیر متفاوتی گوگرد دارند. از این رو، در اثر سوزاندن این مواد در نیروگاه‌ها و خودروها، گوگرد موجود در آنها نیز می‌سوزد و گاز گوگرد دی اکسید تولید می‌شود. از سوی دیگر، سوختن ناقص هیدروکربن‌های موجود در این سوخت‌ها، منجر به تولید CO(g) و C(s) (دوده) می‌شود. به عنوان مثال هر یک از معادله‌های زیر، نوعی از سوختن ناقص بوتان را نشان می‌دهد:



نکته: دمای موتور خودور بالای ۱۰۰۰ °C است و این دمای بالا پیوند سه گانه N₂ را می‌شکند و موجب واکنش

N₂ با O₂ می‌شود.

نمودار انرژی - پیشرفت واکنش برای تولید گاز نیتروژن مونوکسید در دمای اتاق به صورت زیر است:



$$(E_a > E'_a)$$

الف) سرعت واکنش برگشت بیشتر از رفت است زیرا انرژی فعالسازی برگشت کمتر است.

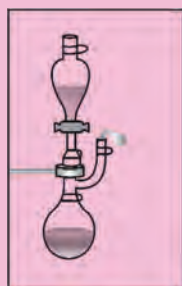
ب) ΔG این فرآیند در دمای اتاق مثبت است و تشکیل گاز NO غیرخودبه‌خودی است. ΔS این واکنش برابر $25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ است.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= (+181) - (298) \times (25 \times 10^{-3}) = +181 - 7.45 = +173.55$$

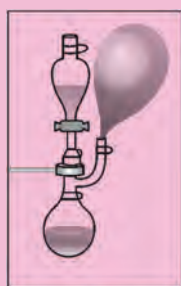


نکته: واکنش برگشت انرژی فعالسازی زیادی دارد که در دمای 25°C و فشار 1 atm تقریباً انجام نمی‌شود.



در غیاب کاتالیزگر

(الف)



در حضور کاتالیزگر

(ب)

کاتالیزگر: ماده‌ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد، در حالی که خودش در پایان واکنش دست نخورده باقی می‌ماند. در واقع کاتالیزگر در واکنش شرکت می‌کند، اما در پایان واکنش مصرف نشده باقی می‌ماند. از این رو می‌توان آن را بارها و بارها به کار برد. به همین خاطر استفاده از کاتالیزگر نسبت به افزایش دما و فشار که روش‌های پرهزینه‌ای هستند به صرفه‌تر است زیرا انجام واکنش را در دما و فشار پایین‌تری ممکن می‌کند. به عنوان مثال تجزیه محلول هیدروژن پراکسید در حضور یون یدید $\text{I}^{-}(\text{aq})$ حتی در دمای اتاق به سرعت انجام می‌شود.

واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور محلول آبی

دارای یون $\text{I}^{-}(\text{aq})$ به عنوان کاتالیزگر.

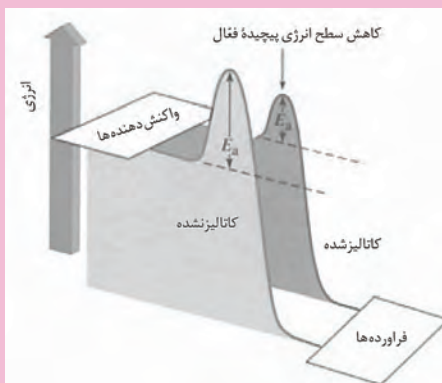
(الف) پیش از افزایش محلول $\text{KI}(\text{aq})$

(ب) پس از افزایش محلول $\text{KI}(\text{aq})$

استفاده از کاتالیزگر باعث می‌شود که واکنش‌ها در دماهای پایین‌تر صورت گیرند. عدم استفاده از کاتالیزگر و افزایش دما باعث ایجاد آلاینده‌های مختلف در دماهای بالا می‌شود.



نکته ۱: کاتالیزگر با کاهش سطح انرژی حالت گذار، حالت گذاری پایدارتر (با سطح انرژی کمتر) ایجاد می‌کند و در حقیقت با کاهش انرژی فعالسازی واکنش باعث سریع‌تر انجام شدن آن می‌شود.



نمودار انرژی - پیشرفت واکنش در حضور و غیاب کاتالیزگر

نکته ۲: کاتالیزگر انرژی فعالسازی رفت و برگشت را به یک میزان کاهش می‌دهد و به همین خاطر باعث تغییر ΔH واکنش نمی‌شود.

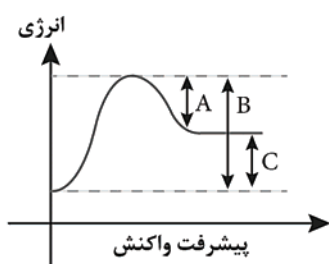
نکته ۳: برخی از فلزهای واسطه و ترکیب‌های آنها می‌توانند واکنش‌های گوناگون را سرعت ببخشند. به همین دلیل، این فلزها در بدن انسان، گیاهان و جانوران به مقدار بسیار کم یافت می‌شوند. این مواد در واکنش‌های آنزیمی شرکت می‌کنند.



برای مثال در مغز، کبد و کلیه انسان برخی از این فلزها وجود دارند.

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

نکته ۴: پلاتین کاتالیزگر واکنش هیدروژن و اکسیژن است و با کاهش دادن انرژی فعالسازی باعث می شود که این واکنش در دمای اتاق صورت گیرد.



(پهتدا)

▼ مثال ۳۴: با توجه به نمودار داده شده به سؤالات پاسخ دهید.

الف) کدام جزء نمودار با گرمای واکنش مطابقت دارد؟

ب) انرژی فعالسازی رفت کدام است؟

پ) اگر کاتالیزگر وارد واکنش شود، کدام جزء یا اجزاء نمودار تغییر خواهد کرد؟

✓ پاسخ:

الف) C

ب) B

پ) فقط A و B



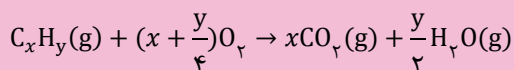
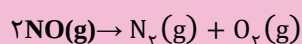
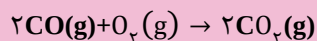
نکته: گاز گوگرد دی اکسید و اکسیدهای نیتروژن با آب و اکسیژن موجود در هوا واکنش می دهند و در نهایت به سولفوریک اسید و نیتریک اسید تبدیل می شوند. این اسیدها هنگام بارش، باران های اسیدی تولید می کنند و به شدت محیط زیست را تخریب می کنند.

به دنبال هوایی پاک:

به منظور داشتن هوایی پاک تر و سالم تر، بایستی آلاینده های خروجی از اگزوز خودروها، کارخانه ها و نیروگاه ها را حذف کرد تا مانع از ورود آنها به هوا کره شویم. همان طور که می دانید گاز گوگرد دی اکسید از سوختن گوگرد موجود در سوخت فسیلی ایجاد می شود. برای حذف گاز گوگرد دی اکسید می توان به دو روش زیر گوگردزایی کرد:

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

۲: گاز گوگرد دی اکسید خارج شده از نیروگاه ها را به دام انداخت تا از ورود آنها به هوا کره جلوگیری کرد. برای این منظور می توان گازهای خروجی را از روی کلسیم اکسید عبور داد.



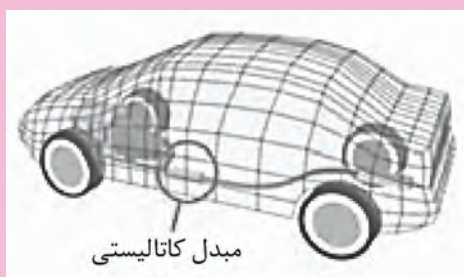


این واکنش‌ها، فقط در دمای بالا با سرعت مناسب انجام می‌شوند. به عنوان مثال گاز کربن مونوکسید در دمای 750°C با گاز اکسیژن وارد واکنش می‌شود. بنابراین برای انجام آنها در دماهای پایین و زمان بسیار کوتاه به یک کاتالیزگر مناسب نیاز است. برای یافتن کاتالیزگر مناسب باید به موارد زیر توجه داشت:

- هر سه واکنش باید همزمان انجام شوند.
- یک کاتالیزگر نمی‌تواند همه واکنش‌ها را سرعت بخشد.
- 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 رودیم (Rh) کاتالیزگرهای مناسبی برای این واکنش‌ها هستند.

اگر این کاتالیزگرها را با استفاده از قطعه‌های مناسب در مسیر خروج گازها (اگزوز) قرار دهیم، می‌توانیم این آلاینده‌ها را حذف کرده یا مقدار آنها را به میزان قابل توجهی کاهش دهیم. این وسیله را مبدل کاتالیستی می‌نامند. مبدل‌های کاتالیستی در واقع توری‌هایی از جنس سرامیک هستند که سطح آنها با فلزهای پلاتین، پالادیم و رودیم پوشانده شده است.



الف) مبدل کاتالیستی و جایگاه آن در خودرو مبدل کاتالیستی در خودرو



ب) نمایش برش عرضی از مبدل کاتالیستی و گازهای ورودی و خروجی

اغلب کاتالیزگرهای جامد با گذشت زمان در اثر واکنش با برخی مواد شیمیایی گوگرددار و فسفردار کارایی خود را از دست می‌دهند، در این حالت می‌گویند که کاتالیزگر مسموم شده است. از این رو مبدل‌های کاتالیستی بایستی به صورت دوره‌ای تعویض شوند.

در هنگام سرد بودن این گازها، انرژی فعالسازی لازم برای انجام واکنش در آنها، حتی در حضور کاتالیزگر وجود ندارد.

استفاده از مولدهای گرمایی در مسیر اگزوز جهت افزایش دما - عایق کاری اگزوز جهت جلوگیری از تبادل گرما - نزدیک‌تر کردن مبدل‌های کاتالیستی به موتور ماشین جهت جلوگیری از تبادل گرما با محیط کارایی کاتالیزگر را هنگام سرد بودن کاتالیزگر و موتور افزایش می‌دهد. محل قرارگیری کاتالیست باید به گونه‌ای باشد از موتور فاصله‌ی زیادی نداشته باشد تا از گرمای موتور استفاده کند. همچنین نباید خیلی هم به موتور نزدیک باشد تا باعث کاهش کیفیت و کاهش پایداری گرمایی کاتالیزگر نشود.



نکته: واکنش تبدیل NO به N_2 و O_2 به این صورت است که ابتدا کاتالیست NO را به اتم‌های N و O تبدیل می‌کند سپس اتم‌های N و O به یکدیگر برخورد کرده و N_2 و O_2 تولید می‌کنند البته ممکن است دوباره NO تولید شود ولی چون این ماده پایداری ترمودینامیکی پایینی نسبت به N_2 و O_2 دارد احتمال تولید آن بسیار پایین است.



▼ **مثال ۳۵:** جدول زیر مقدار برخی آلاینده‌ها را در گازهای خروجی از آگزوز خودروها در غیاب و در حضور مبدل کاتالیستی نشان می‌دهد. با توجه به آن، به پرسش زیر پاسخ دهید.

(مشابه فکر کنید صفحه‌ی ۱۱ کتاب درس)

NO	C _x H _y	CO	فرمول شیمیایی آلاینده	
۱/۰۴	۱/۶۷	۵/۹۹	در غیاب مبدل	مقدار آلاینده بر حسب گرم
۰/۰۱	۰/۰۷	۰/۶۱	در حضور مبدل	به ازای طی یک کیلومتر

اگر در کشور ما روزانه ۲,۰۰۰,۰۰۰ خودرو در بخش‌های گوناگون فعالیت کنند و هر خودرو به طور میانگین، ۲۵km مسافت طی کند، حساب کنید استفاده از مبدل کاتالیستی از ورود چند تن آلاینده به هوا کره جلوگیری می‌کند؟

$$\text{تن } ۲۶۹ = \text{گرم } ۲۶۹ \times ۱۰^۶ = \text{CO}: (۵/۹۹ - ۰/۶۱) \times ۲۵ \times ۲,۰۰۰,۰۰۰$$

$$\text{تن } ۸۰ = \text{گرم } ۸۰ \times ۱۰^۶ = \text{C}_x\text{H}_y: (۱/۶۷ - ۰/۰۷) \times ۲۵ \times ۲,۰۰۰,۰۰۰$$

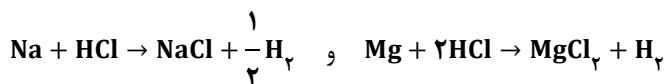
$$\text{تن } ۵۰ = \text{گرم } ۵۰ \times ۱۰^۶ = \text{NO}: (۱/۰۴ - ۰/۰۴) \times ۲۵ \times ۲,۰۰۰,۰۰۰$$



آزمون



۱- اگر سرعت متوسط تولید H_2 در هر یک از دو واکنش زیر برابر باشد، پس از گذشت زمانی معین، وزن سدیم مصرف شده تقریباً چند برابر وزن منیزیم مصرف شده است؟ ($Na = 23$, $Mg = 24$) (آزاد ریاضی ۶۷)



۰/۴۸(۴)

۰/۹۶(۳)

۱/۹۲(۲)

۲/۸۴(۱)

۲- اگر در واکنش تجزیه‌ی گرمایی پتاسیم کلرات (در مجاورت کاتالیزگر منگنز دی اکسید)، پس از گذشت ۴ دقیقه ۱/۰۸ مول از آن باقی مانده و ۰/۱۸ مول گاز اکسیژن تشکیل شده باشد، مقدار اولیه‌ی پتاسیم کلرات چند مول و سرعت متوسط تشکیل پتاسیم کلرید چند مول بر دقیقه است؟ (عددها را از راست به چپ بخوانید.) (سراسری ریاضی ۸۶)

۰/۰۴ - ۲/۲(۴)

۰/۰۴ - ۱/۲(۳)

۰/۰۳ - ۲/۲(۲)

۰/۰۳ - ۱/۲(۱)

۳- اگر در واکنش $4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$ که در دمای معین در یک ظرف سر بسته‌ی ۵ لیتری انجام می‌شود، پس از گذشت ۲ دقیقه و ۲۴ ثانیه، مقدار ۳/۶ مول گاز O_2 مصرف شود، سرعت متوسط تولید گاز کلر، بر حسب $mol.L^{-1}.s^{-1}$ کدام است؟ (سراسری فارغ کشور ریاضی ۹۰)

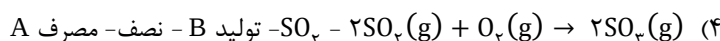
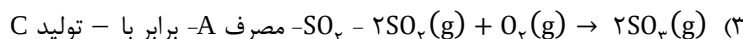
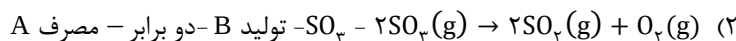
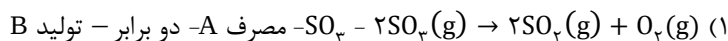
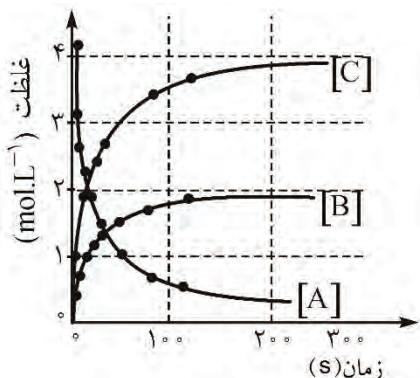
۰/۲(۴)

۰/۰۲(۳)

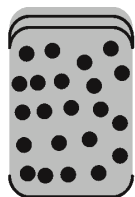
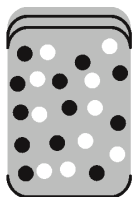
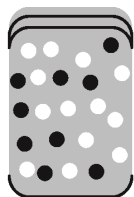
۰/۱(۲)

۰/۰۱(۱)

۴- نمودارهای شکل روبه رو را به تغییر غلظت مواد ضمن پیشرفت کدام واکنش می‌توان نسبت داد؟ و بر اساس آن، A می‌تواند گاز و سرعت واکنش از نظر سرعت آن از نظر است. (سراسری فارغ کشور ریاضی ۸۶)



۵- با توجه به شکل زیر، که به واکنش فرضی $A \rightarrow B$ در یک ظرف ۴ لیتری مربوط است، سرعت متوسط واکنش در فاصله‌ی زمانی t_2 تا t_3 چند $mol.L^{-1}.min^{-1}$ و چند برابر سرعت متوسط آن در فاصله‌ی زمانی t_3 تا t_4 است؟ (هر گوی هم ارز ۰/۰۵ مول از هر ماده است.) (سراسری ریاضی ۹۳)

 $t_1 = 0$ دقیقه $t_2 = 2$ دقیقه $t_3 = 4$ دقیقه $t_4 = 6$ دقیقه

$$(۱) 1/5, 7/5 \times 10^{-3}$$

$$(۲) 1/5, 1/875 \times 10^{-3}$$

$$(۳) 3, 1/875 \times 10^{-3}$$

$$(۴) 3, 7/5 \times 10^{-3}$$



۶- با توجه به داده‌های جدول زیر که در بررسی واکنش $2\text{NO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ به دست آمده است. مقدار x برابر چند مول بر لیتر است؟ (غلظت‌ها بر حسب mol.L^{-1} و سرعت واکنش بر حسب $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ گزارش شده است). (سراسری خارج کشور تجربی-۹۱)

شماره‌ی آزمایش	$[\text{H}_2\text{(g)}]$	$[\text{NO(g)}]$	سرعت واکنش
۱	۰/۱	۰/۱	$1/23 \times 10^{-3}$
۲	۰/۲	۰/۱	$2/46 \times 10^{-3}$
۳	۰/۱	۰/۲	$4/92 \times 10^{-3}$
۴	۰/۳	x	$1/48 \times 10^{-2}$

۴(۴)

۰/۳(۳)

۰/۲(۲)

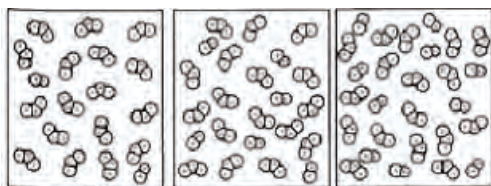
۰/۱(۱)

۷- واکنش تجزیه‌ی $\text{NO}_2\text{(g)}$ به NO(g) و $\text{O}_2\text{(g)}$ از مرتبه‌ی ۲ است. زمانی که ۲۰ درصد از واکنش دهنده مصرف شده باشد، سرعت این واکنش چند برابر سرعت آغازی واکنش خواهد بود؟ (آزمون کانون فرهنگی آموزش)

 $\frac{2}{5}$ (۴) $\frac{1}{5}$ (۳) $\frac{1}{25}$ (۲) $\frac{16}{25}$ (۱)

۸- شکل زیر، برای نشان دادن..... بر سرعت واکنش $\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ در کتاب درسی طرح شده است و از بررسی دقیق آن می‌توان دریافت که در ظرف بیشتر است.

(سراسری خارج کشور ریاضی ۸۵)



(آ)

(ب)

(پ)

(۱) اثر غلظت- سرعت واکنش- آ

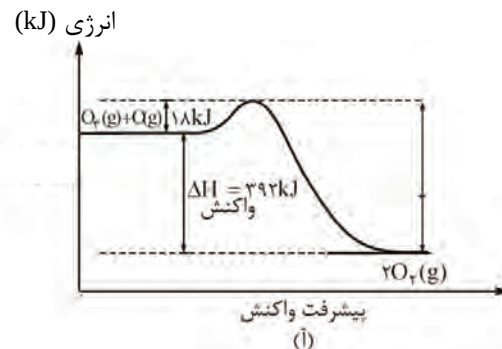
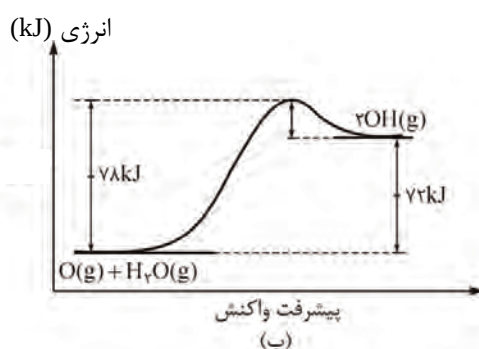
(۲) اثر غلظت- احتمال برخورد بین مولکولهای NO و O_2 - پ

(۳) اثر افزایش بی نظمی- سرعت واکنش- ب

(۴) اثر افزایش بی نظمی- احتمال برخورد بین مولکولهای NO و O_2 - پ

(سراسری ریاضی ۹۳)

۹- با توجه به نمودارهای «انرژی- پیشرفت واکنش» زیر، کدام گزینه نادرست است؟



(۱) واکنش $2\text{OH(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)} + \text{O(g)}$ ، با آزاد شدن ۷۸ کیلوژول گرما همراه است.

(۲) دو واکنش از نگاه آنتالپی با هم تفاوت دارند اما از نگاه مقدار کار، وضعیت مشابه دارند.

(۳) انرژی فعالسازی واکنش آ در جهت رفت، سه برابر انرژی فعالسازی واکنش ب، در جهت برگشت است.

(۴) سرعت واکنش آ، بیشتر است و تشکیل هر مول گاز اکسیژن با آزاد شدن ۱۹۶ کیلوژول گرما همراه است.



(سراسری ریاضی ۹۶)

۱۰- کدام مطلب درباره‌ی حالت گذار، درست نیست؟

- ۱) هرچه ناپایداری آن کم‌تر باشد، سرعت پیشرفت واکنش بیش‌تر است.
- ۲) گونه‌ای بسیار ناپایدار است که در طول مسیر واکنش تشکیل می‌شود.
- ۳) سطح انرژی آن به اندازه‌ی E_a واکنش، بالاتر از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌هاست.
- ۴) در آن پیوندهای اولیه در حال گسستن و پیوندهای جدید در حال تشکیل‌اند.



پاسخ نامه



۱. گزینه ی (۲)

با توجه به اینکه سرعت متوسط تولید هیدروژن در این دو واکنش برابر است می توان گفت به عنوان مثال به ازای مصرف ۲ مول سریم، ۱ مول منیزیم مصرف می شود؛

$$\frac{2 \times 23}{24} = \frac{2 \times 23}{24} = 1/92$$

۲. گزینه ی (۱)

اگر تعداد مول اولیه پتاسیم کلرات را با a نمایش دهیم پس از گذشت ۴ دقیقه فواید داشت؛



$$a - 2x \quad + 2x \quad + 3x$$

با توجه به اینکه پس از گذشت ۴ دقیقه ۱۸٪ مول اکسیژن حاصل شده است؛

$$3x = 0.18 \rightarrow x = 0.06 \text{ mol}$$

با توجه به اینکه ۱۰٪ مول پتاسیم کلرات باقی مانده است؛

$$a - 2x = 0.1 \rightarrow a - 2 \times (0.06) = 0.1 \rightarrow a = 0.22 \text{ mol}$$

$$\bar{R}(\text{KCl}) = \frac{2x}{4} = \frac{0.12}{4} = 0.03 \text{ mol. min}^{-1}$$

۳. گزینه ی (۱)

مرت زمان انجام واکنش ۲ دقیقه و ۲۴ ثانیه و یا ۱۴۴ ثانیه است.

$$R_{\text{O}_2} = \frac{3/6 \text{ mol}}{144 \text{ s} \times 5 \text{ L}} \Rightarrow \frac{R_{\text{O}_2}}{1} = \frac{R_{\text{Cl}_2}}{2}$$

$$\Rightarrow R_{\text{Cl}_2} = \frac{2 \times 3/6}{144 \times 5} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

۴. گزینه ی (۱)

با توجه به اینکه در نمودار غلظت یک ماده در حال کاهش و غلظت دو ماده در حال افزایش است پس واکنش یک ماده ی اولیه و دو فرآورده دارد.

یعنی یا گزینه ی ۱ صحیح است یا گزینه ی ۲.

و از شیب نمودار مشخص است که سرعت مصرف A دو برابر سرعت تولید B است.

۵. گزینه ی (۲)

در لفظه ی t_p در ظرف ۱۲ کوی سیاه و در لفظه ی t_p ۹ کوی سیاه داریم.

$$R(\text{واکنش}) = \bar{R}(A) = \frac{(12-9) \times 0.05}{4 \times 20} = \frac{0.15}{80}$$

$$= 1/175 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

در لفظه ی t_p ۷ کوی سیاه در ظرف داریم؛

$$\frac{R(\text{واکنش}) t_p \rightarrow t_p}{R(\text{واکنش}) t_p \rightarrow t_p} = \frac{12-9}{9-7} = \frac{3}{2} = 1/5$$

۶. گزینه ی (۲)

اگر مرتبه ی H_2 را n و مرتبه ی NO را m فرض کنیم؛

$$\left. \begin{aligned} \frac{\text{آزمایش ۱}}{\text{آزمایش ۲}} : (p)^n = 2 \rightarrow n=1 \\ \frac{\text{آزمایش ۳}}{\text{آزمایش ۱}} : (p)^m = 4 \rightarrow m=2 \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow R = K[NO]^2[H_2]$$

$$\frac{\text{آزمایش ۴}}{\text{آزمایش ۱}} : \left(\frac{x}{0.1}\right)^2 \times (3) = \frac{1/48 \times 10^{-2}}{1/23 \times 10^{-2}} = 12 \rightarrow \left(\frac{x}{0.1}\right)^2 = 4$$

$$\rightarrow \frac{x}{0.1} = 2 \rightarrow x = 0.2$$

۷. گزینه ی (۱)

۲۰ درصد یعنی $\frac{1}{5}$ ماده مصرف شده است بنابراین غلظت آن در حال حاضر $\frac{4}{5}$

مقدار اولیه ی آن است؛

$$R = K[NO]^2$$

$$\left(\frac{4}{5}\right)^2 = \frac{16}{25}$$

۸. گزینه ی (۲)

این شکل برای بیان اثر افزایش غلظت در سرعت واکنش است که دلیل آن افزایش احتمال برخورد بین مولکولهای واکنش دهنده است.



۹. گزینه ی (ا)

تلیل گزینه ها:

(ا) این واکنش معکوس واکنش نمودار (ب) است و این واکنش با آزاد شدن ۷۲ کیلوژول گرما همراه است.

(۲) آنتالپی در نمودار (آ)، منفی و در نمودار (ب)، مثبت است و در هر دو واکنش کار، صفر است.

(۳) انرژی فعالسازی واکنش (آ) برابر با ۱۸ و انرژی فعالسازی واکنش (ب) در جهت برگشت برابر با ۶ است و ۱۸ سه برابر ۶ است.

(۴) سرعت واکنش (آ) بیشتر است زیرا انرژی فعالسازی آن کمتر است و تشکیل هر مول اکسیژن با آزاد شدن ۱۹۶ کیلوژول گرما همراه است.
($196 \text{ kJ} = 2 \div 392$)

۱۰. گزینه ی (۳)

سطح انرژی حالت گذار به اندازه E_a بالاتر از سطح انرژی واکنش دهنده هاست.