

تالیف و گردآوری: دکتر علیرضا زارع

هعمبار کنکور

جمع بندی طلایی شیمی پیش ا

سینیتیک

تیپ بندی سوالات

توضیحات کلیدی

www.jamejamchemistry.ir

www.ShimiPedia.ir



تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

جمع بندی فصل (۱) شیمی پیش دانشگاهی - سینتیک شیمیایی

جدول مقایسه‌ای حوزه‌های مطالعاتی ترمودینامیک و سینتیک شیمیایی

✓ سینتیک شیمیایی در چه مواردی بحث می‌کند؟	✓ ترمودینامیک در چه مواردی بحث می‌کند؟
✓ محاسبه‌ی سرعت واکنشها	✓ خودبه خودی بودن یا نبودن یک واکنش
✓ بررسی عوامل مؤثر بر سرعت واکنش	✓ پیش‌بینی امکان وقوع یک واکنش
✓ بررسی شرایط انجام یک واکنش	✓ تعیین سطح انرژی واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها
✓ بررسی جزء به جزء مراحل انجام یک واکنش	✓ بررسی گرمای واکنش
✓ بررسی چگونگی انجام یک واکنش در سطح ذره‌ای	✓ بررسی تغییرات آنتروپی
✓ محاسبه‌ی انرژی فعالسازی یک واکنش	✓ بررسی تغییرات انرژی آزاد گیبس
✓ بررسی چگونگی پیشرفت یک واکنش	✓ بررسی جهت و میزان پیشرفت واکنش
✓ بررسی عوامل متوقف کننده‌ی واکنش	✓ تعیین برگشت‌پذیر بودن یا نبودن یک واکنش

۱- بررسی خودبخودی بودن واکنشها انجام پذیری آنها و تعیین آنتالپی و شرایط بهینه انجام شدن واکنش در قلمرو ترمودینامیک است.

بخش (۱): سرعت متوسط واکنش و روش‌های بیان آن:

در این قسمت به تیپ بندی سوالات سرعت واکنشها می‌پردازیم. ساختن الگوهای معین برای محاسبه‌ی سوالات این بخش کمک می‌کند که در آزمونهای آزمایشی و کنکور با تسلط بسیار خوب و بدور از تردید بتوانیم سوالات را پاسخ دهیم.



تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

* سوالهای ۱ تا ۴ این بخش از جمله سؤالاتی هستند که معمولاً مهمترین بخش سؤالات مربوط به مفهوم و محاسبه سرعت را بخود اختصاص می‌دهند که عدم تسلط روی دو مورد زیر باعث می‌شود نتوانیم از عهده‌ی حل آنها بر

بیاییم:

۱- مفاهیم استوکیومتری شیمی (۳)

۲- مفهوم سرعت و رابطه‌ی میان سینتیک با استوکیومتری واکنشها

معمولًا طراحان سوال در این بخش از موارد زیر برای دشوار کردن سوالات سرعت استفاده می‌کنند:

۱- رابطه ضرایب استوکیومتری مواد اولیه و محصول با سرعت

۲- حجم ظرف واکنش

۳- زمان و تبدیلات آن بر حسب ثانیه/دقیقه/ساعت

۴- مقدار ماده و تبدیلات آن بر حسب گرم/لیتر/وحتی چگالی و حجم

۵- مقدار باقیمانده یا مصرف یک ماده

کلیدهای حل مساله:

۱- باید رابطه بین سرعت مواد و ضرایب استوکیومتری در معادله $aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g)$ را بدل باشید.

$$\frac{\bar{R}_A}{a} = \frac{\bar{R}_B}{b} = \frac{\bar{R}_C}{c} = \frac{\bar{R}_D}{d}$$

یعنی سرعت متوسط تقسیم بر ضریب استوکیومتری

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

۲- اگر سرعت متوسط یک واکنش بر حسب مول بر زمان خواسته شود، حجم ظرف در انجام محاسبات

سرعت بی تاثیر است، اما اگر بر حسب مول بر لیتر بر زمان خواسته شود، اگر حجم ظرف کمتر یا بیشتر از

یک لیتر باشد، برای تبدیل مول به غلظت مولی تعداد مولها را برحجم ظرف تقسیم می کنیم.

۳- در مورد زمان و مقدار ماده و تبدیلات آنها کافیست که دقتمن را بالا ببریم و از این تلهی تستی غافل نشویم.

توصیه می شود تبدیلات مولی و روابط کلیدی آنها در این بخش مرور شود.

۴- توجه به اینکه که داده های سؤال به کدام مرحله از واکنش و به چه زمانی از واکنش مربوط می شود؟

آیا مربوط به شروع واکنش یا زمان صفر است؟

ب) مربوط به چه مدت پس از شروع واکنش است.

ج) هدف آن بررسی واکنش در کدام بازه زمانی است.

اگر شما به درستی یکی از این سه زمان را تشخیص دهید و مقدار ماده را از لحظه مصرف یا باقیمانده درست

مشخص کنید مطمئن باشید که از این قسمت سؤالی را از دست نخواهید داد.

۵- سرعت واکنش کلی را باید بلد باشید که برای معادله $aA + bB \rightarrow cC + dD$ بصورت زیر است.

$$\bar{R} = \frac{1}{a}\bar{R}_A = \frac{1}{b}\bar{R}_B = \frac{1}{c}\bar{R}_C = \frac{1}{d}\bar{R}_D$$

سرعت واکنش برابر سرعت ماده ای است که ضریب استوکیومتری آن یک باشد) یا برابر یک تقسیم بر ضریب استوکیومتری هر جز است).

۶- برای بدست آوردن اینکه در یک واکنش مقدار یک ماده در یک بازه زمانی مشخص از شروع واکنش تا

زمان مورد نظر در سوال کدام است، از مفاهیم و راهکارهای زیر بهره می بریم:

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

الف) اگر ماده مورد نظر واکنش دهنده باشد، مقدار آن برابر است با:

منهای مقدار مصرف شده آن - مقدار اولیه آن

ب) اگر ماده مورد نظر فراورده باشد، مقدار آن برابر است با:

مقدار تولید شده آن از شروع تا این مدت از شروع واکنش

۷- مقدار اولیه یک ماده واکنش دهنده در شروع واکنش عبارت است از:

مقدار مصرف شده آن + مقدار باقیمانده آن = مقدار اولیه یک ماده

۸- در سینیتیک مقدار مصرفی و یا تولیدی برای سرعت و محاسبات آن مهم است و مقدار باقی مانده داده ای برای محاسبه ی مقدار مصرفی است.

۹- فرآیند زنگ زدن آهن نسبت به سوختن بنزین و پوسيده شدن کاغذ با سرعت کمتری انجام می شود.

۱۰- **فشار و رنگ و دما** جزو کمیتهای قابل اندازه گیری هستند و با محاسبه ی تغییر آنها سرعت واکنش تعیین می شود.

سؤال ۱ - سرعت تشکیل C در واکنش $2A + B \rightarrow 2C + 3D$ برابر ۱ مول بر ثانیه است. سرعت کلی

واکنش و سرعت تشکیل D سرعت مصرف A و B به ترتیب برابر چند مول بر ثانیه است؟

(سراسری ریاضی ۹۱)

(۱) ۲، ۰/۵، ۱ و ۰/۵ (۲) ۲، ۱/۵، ۰/۵، ۱ و ۰/۵ (۳) ۳، ۰/۵، ۱/۵، ۰/۵ و ۰/۵ (۴) ۴، ۱، ۰/۵، ۱/۵، ۰/۵ و ۰/۵

راه حلها: استفاده از نکته های یک و پنج در این سوال کمک کننده است. تمرکز روی ضرایب

استوکیومتری و رابطه ی آنها با سرعت است. پاسخ: گزینه (۴)



تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

سؤال ۲- اگر در واکنش $4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$ که در دمای معین در یک ظرف

سرعته ۵ لیتری انجام می شود، پس از گذشت ۲ دقیقه و ۲۴ ثانیه مقدار $\frac{3}{6}$ مول گاز اکسیژن مصرف شود،

سرعت متوسط تولید گاز کلر بر حسب مول بر لیتر بر ثانیه کدام است؟

(ریاضی - خارج از کشور - ۹۰)

۰/۰۱ (۱) ۰/۰۲ (۳) ۰/۰۳ (۲) ۰/۰۴ (۴)

تله های سوال: ۱- تبدیل زمان از دقیقه به ثانیه. ۲- حجم ظرف یک لیتر نیست و از طرفی سرعت کلر را بر حسب مول بر لیتر بر ثانیه خواسته است.

راه حلها: ۱- زمان را به ثانیه تبدیل کنید. (۱۴۴ ثانیه). ۲- با استفاده از مولهای اکسیژن مولهای کلر را بدست آورید (نسبت ضرایب استوکیومتری) ($\frac{7}{2}$ مول). ۳- غلظت مولهای کلر را تعیین کرده (در این حالت رابطه‌ی مول تقسیم بر حجم استفاده شده و اثر حجم ظرف اعمال می شود). و سرعت آن را محاسبه کنید. بطور کلی با استفاده از راه حل‌های ۱ تا ۳ این سوال را به راحتی می توانید، پاسخ دهید.

پاسخ: گزینه (۱)

سؤال ۳- اگر در واکنش تجزیه $\frac{4}{5}$ مول گاز NO_2 مطابق واکنش زیر بر اثر گرمایش، پس از ۱۰ ثانیه ۱۳۸

گرم از آن باقی مانده باشد سرعت متوسط تشکیل گاز اکسیژن برابر چند مول بر ثانیه است؟ و با فرض

این که واکنش با همین سرعت متوسط پیش برود چند ثانیه طول می کشد تا $\frac{4}{5}$ مول از این گاز تجزیه

شود؟ (سراسری ریاضی ۹۰)



تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

(۱) ۰/۰۱۵ و ۳۰ (۲) ۰/۰۷۵ و ۴۵ (۳) ۰/۰۷۵ و ۴۵ (۴) ۰/۰۷۵ و ۳۰ (۵)

راه حلها: راه حلهای ۱ و ۴ و ۷ با هم این مساله را پاسخ می‌دهند و برای پاسخ دادن باید دقت کنید که در زمان صفر (شروع واکنش) مقدار گاز NO_2 برابر $4/5$ مول بوده که در ثانیه دهم 138 گرم (3 مول) از آن باقیمانده است. یعنی $1/5$ مول مصرف شده است و مطابق معادله $NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3$ مول اکسیژن تولید می‌شود. همچنین زمان بر حسب ثانیه یکی از خواسته‌های سؤال است که به راحتی قابل محاسبه است. **پاسخ: گزینه (۲)**

سؤال ۴- اگر در تجزیه‌ی گرمایی گاز N_2O_5 و تبدیل آن به گازهای O_2 و NO_2 ، پس از گذشت ۲ دقیقه $0/0/0/0/8$ مول از آن باقی بماند و $0/0/6$ مول گاز اکسیژن آزاد شود، مقدار اولیه N_2O_5 ، چند مول و سرعت متوسط تشکیل گاز NO_2 ، چند مول بر ثانیه است؟ (عدددها را از راست به چپ بخوانید).

(تجربی - سراسری ۸۸)

(۱) ۰/۰۰۲ - ۰/۱۲ (۲) ۰/۰۰۴ - ۰/۱۲ (۳) ۰/۰۰۲ - ۰/۲ (۴) ۰/۰۰۴ - ۰/۲

اقدامات حیاتی: ۱- نوشتن معادله واکنش و موازنه آن ۲- تبدیل دقیقه به ثانیه ۳- استوکیومتری واکنش برای محاسبه مولهای تولیدی NO_2 و مولهای مصرف شده N_2O_5 - محاسبه سرعت تولید NO_2

راه حلها: ۱- نوشتن معادله واکنش: $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$

۲- محاسبه مولهای مصرفی N_2O_5 از روی مولهای اکسیژن $(2 \times 0/0/6 mol = 0/12 mol)$ بنابراین مقدار اولیه N_2O_5 برابر است با: $(0/0/8 mol + 0/12 mol = 0/2 mol)$

۳- محاسبه مولهای تولیدی NO_2 از روی مولهای اکسیژن $(4 \times 0/0/6 mol = 0/24 mol)$ ، بنابراین سرعت

تألیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

$$\text{متوسط تشکیل } NO_2 \text{ برابر } \frac{0.24 \text{ mol}}{12.5 \text{ s}} = 0.02 \text{ mol/s} \text{ است. پاسخ: گزینه (۳)}$$

بخش (۲): تحلیل نمودارهای سرعت-زمان، غلظت-زمان و مول-زمان:

در سؤالات مربوط به نمودارها تله‌های گذاشته شده عبارتند از:

۱- محاسبه سرعت تولید یا مصرف یک ماده در یک بازه زمانی معین

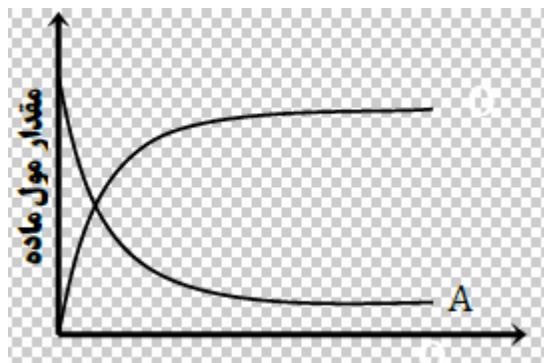
۲- تعیین معادله واکنش با توجه به نمودار

۳- تعیین مقدار زمان انجام واکنش برای مصرف واکنش دهنده یا تولید فرآورده

نکات و راه حل‌های کلیدی:

۱- نمودار مواد واکنش دهنده نزولی بوده و نمودار فراورده ها صعودی است.

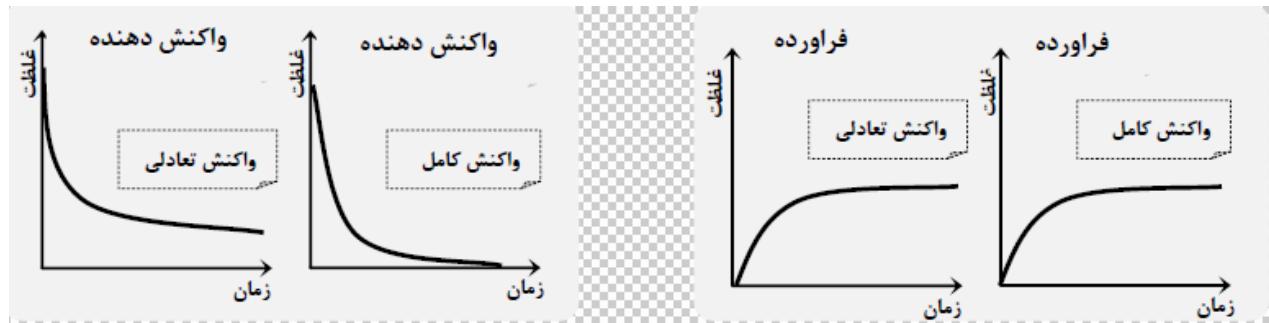
✓ در واکنشهای یک طرفه (کامل) مواد واکنش دهنده پس از پایان واکنش، مصرف می‌شوند. در ابتدا سرعت واکنش زیاد است و با گذشت زمان کاهش می‌یابد، نمودار «غلظت-زمان» را به صورت زیر رسم می‌کنیم:



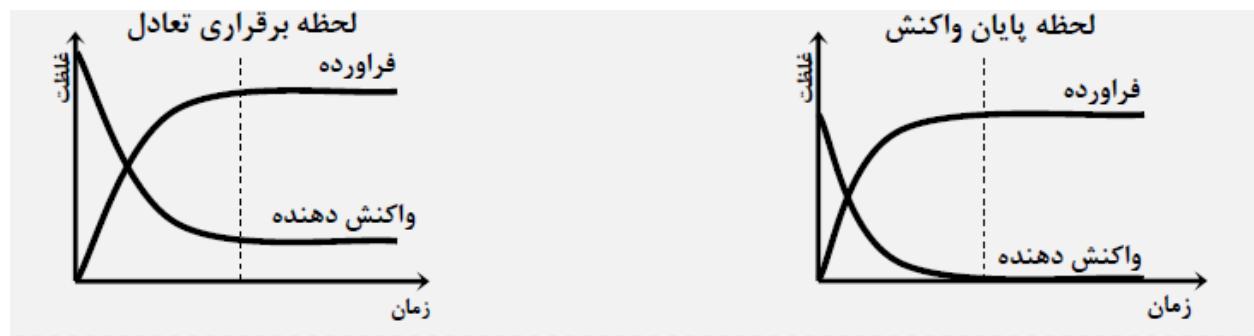
نمودار سرعت-زمان واکنش یک طرفه $A \rightarrow B$

✓ در واکنشهای تعادلی، سرعت ابتدا زیاد و پس از مدتی به مقدار ثابتی می‌رسد.

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع



✓ همان طوری که از نمودارهای فوق مشخص است، منحنی تغییرات غلظت بر حسب زمان برای یک واکنش دهنده نزولی و برای یک فرآورده صعودی است.



مقایسه واکنشهای یک طرفه و تعادلی

۲- با گذشت زمان مقدار مواد واکنش دهنده کاهش می‌یابد (چون مصرف می‌شود) اما مقدار فرآورده بیشتر می‌شود. (چون تولید می‌شود)

۳- سرعت تولید فرآوردها و مصرف واکنش دهندها و سرعت کلی واکنش با گذشت زمان بدليل کاهش مقدار واکنش دهندها کاهش می‌یابد.

۴- در نمودارها، ماده‌ای که ضریب استوکیومتری بزرگتر در معادله دارد با سرعت بیشتری تولید یا مصرف می‌شود بنابراین شب نمودار آن تندر است.

۵- در نمودارهای مربوط به واکنشهای کامل که محدود کننده نیز دارند، نمودار ماده واکنش دهنده محدود کننده به محور زمان رسیده (محور ایکس) و واکنش متوقف می‌شود.

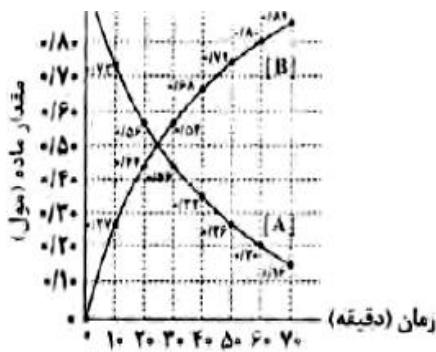
تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

۶- در نمودارهای سرعت-زمان:

- الف) نمودار واکنشهای مرتبه صفر ثابت بوده و تنها یک خط راست را نشان می‌دهند.
- ب) در واکنش های کامل در پایان به صفر رسیده و واکنش متوقف می شود.
- ج) در واکنش تعادلی به صفر نمی رسد به مقدار ثابتی می رسد.(هرگز محور ایکس قطع نخواهد شد)

سؤال ۵- با توجه به نمودار رویرو سرعت متوسط واکنش در ۱۰ دقیقه اول، چند برابر سرعت متوسط

آن، در فاصله زمانی ۵۰ تا ۶۰ دقیقه است؟ **(ریاضی - خارج از کشور ۹۰)**



۳(۲)

۱(۱)

۱۰(۴)

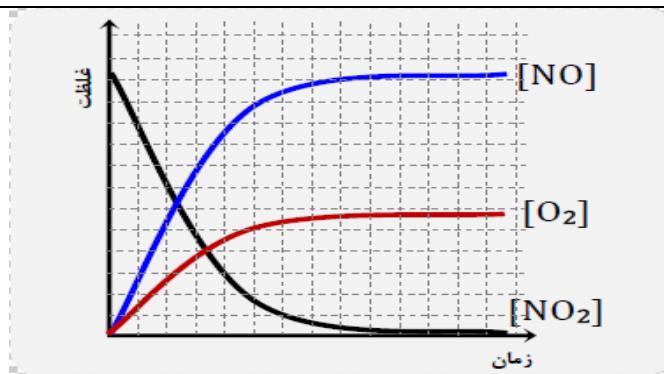
۴/۵(۳)

راه حلها: دقت کنید در نمودارهای مول - زمان و غلظت - زمان، در یک زمان معین، مقدار ماده در همان لحظه مشخص می شود اما در یک بازه زمانی تغییرات مقدار ماده، معلوم می شود مثلاً منظور از ۱۰ دقیقه اول یعنی دقیقه صفر تا دقیقه دهم از شروع واکنش اما بین ۵۰ تا ۶۰ کاملاً روی نمودار معلوم است. اکنون کافیست نمودار یک ماده مثلاً ماده B را در نظر بگیرید و سرعت متوسط در ۱۰ دقیقه اول را حساب کنید ($\frac{27}{60}$ مول بر دقیقه) و سپس سرعت متوسط بین دقایق ۵۰ تا ۶۰ را بدست آورید. ($\frac{6}{60}$ مول

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

بر دقیقه) و در نهایت نسبت آنها را حساب کنید.

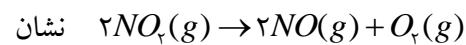
پاسخ: گزینه (۳)



سؤال ۶- با توجه به شکل زیر که تغییر

غلظت واکنش دهنده و فراوردها را در

واکنش



نمایش می دهد. کدام مطلب درست است؟ (سراسری تجربی ۹۱)

(۱) نمودار تغییر غلظت NO_{\cdot} است.

(۲) نمودار تغییر غلظت O_{\cdot} است.

(۳) شیب نمودار تغییر غلظت O_{\cdot} در مقایسه با NO تندتر است.

(۴) نمودار تغییر غلظت NO_{\cdot} است و شیب آن با شیب نمودار تغییر غلظت O_{\cdot} یکسان است.

راهکارها: ۱- تشخیص واکنش دهنده ها و فراورده ها روی نمودار. ۲- رابطه استوکیومتری با سرعت

واکنشها و سینتیک. ۳- درک مفهوم سرعت.

راه حل ها: ۱- در شروع مقدار واکنش دهنده ها زیاد و مقدار فراورده ها صفر است. ۲- ماده با

ضریب بزرگتر بیشتر مصرف یا تولید می شود و سرعت تولید یا مصرف آن بیشتر است. ۳- نمودار تغییر

غلظت یک ماده با ضریب بزرگتر شیب تندتری دارد.

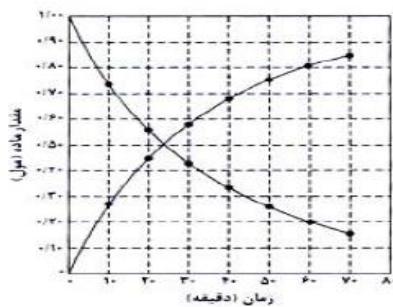
پاسخ: گزینه (۲)

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

سؤال ۷- نمودار شکلهای زیر را به تغییرات مول مواد نسبت به پیشرفت واکنش، در کدام واکنش می-

توان نسبت داد؟ سرعت متوسط واکنش برحسب مصرف واکنش دهنده در فاصله زمانی داده شده،

تقریباً چند مول بر دقیقه است؟ (تجربی- خارج از کشور ۸۸)



$$0.12, A \rightarrow B \quad (2)$$

$$0.12, A \rightarrow B \quad (1)$$

$$0.15, A \rightarrow 2B + C \quad (4)$$

$$0.15, A \rightarrow B + C \quad (3)$$

دامها: ۱- اینکه معادله دو فراورده دارد یا یکی؟ ۲- فاصله زمانی؟ ۳- مقدار مصرفی واکنش دهنده در

این فاصله زمانی؟

راه حل ها: ۱- احتمال دارد معادله مربوط به هر سه گزینه ۱ تا ۳ درست باشد چون ضریب مواد B و C برابر است پس در صورت وجود هر دو ماده نمودار آنها بر هم منطبق خواهد بود. اما معادله ۴ حتماً نادرست است. ۲- فاصله زمانی یعنی از شروع تا دقیقه ۷۰ از شروع واکنش. ۳- مقدار واکنش دهنده در زمان صفر برابر یک مول و در دقیقه ۷۰ برابر 0.15 مول است. بنابراین تغییر مولها برابر $0.15 - 0.12 = 0.03$ مول بوده و

$$R = -\frac{(0.15 - 0.12) \text{ mol}}{70 \text{ min}} = \frac{0.03 \text{ mol}}{70 \text{ min}} = 0.0004286 \text{ mol/min}$$

سرعت برابر است با:

پاسخ: گزینه (۱)

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

بخش (۳): نظریه های برخورد و حالت گذار و رابطه سرعت با انرژی فعالسازی:

راه حل ها و نکاتی که باید در این قسمت توجه داشته باشید عبارتند از:

نظریه حالت گذار تکمیل شده‌ی نظریه برخورد است و علاوه بر فاز جامد در فاز محلول هم کارایی دارد.

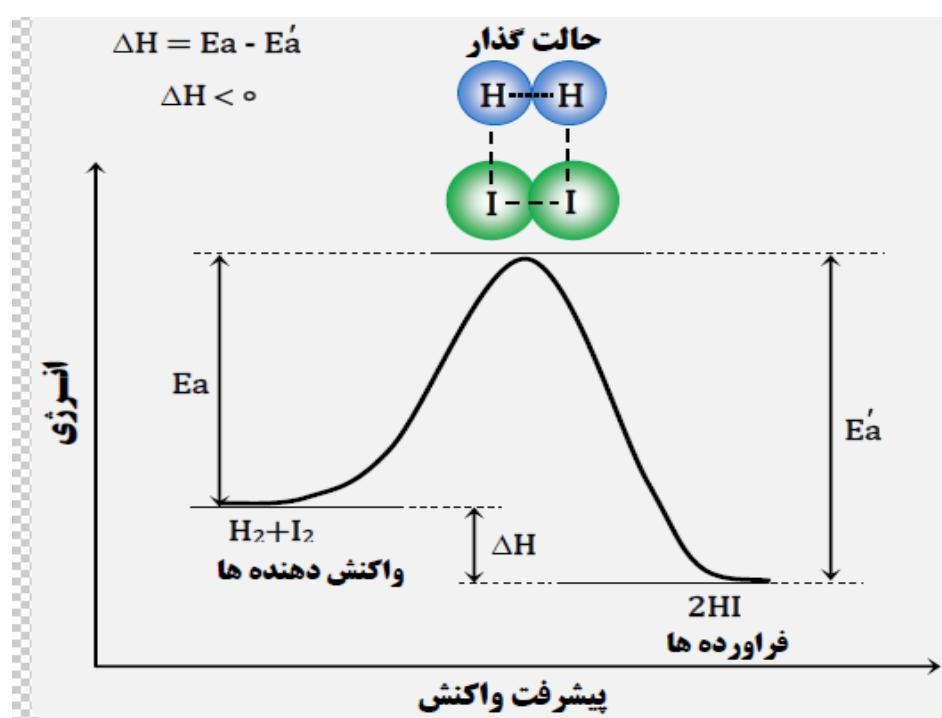
برای توجیه واکنش‌های یونی مثل $Fe^{r+}_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} \rightarrow FeSCN^+_{(aq)}$ از نظریه برخورد می‌توان استفاده کرد.

الف) مطابق نظریه حالت گذار مراحل انجام یک واکنش به صورت زیر است.

۱- مرحله پیش از حالت گذار: در این مرحله پیوندی که باید شکسته شود، با کسب انرژی لازم شروع به ساخت شدن کرده و پیوند در شرف تشکیل شروع به تشکیل شدن می‌کند.

۲- مرحله حالت گذار: در آن به طورهم زمان پیوندهای اولیه در حال شکستن و پیوندهای جدید در حال تشکیل هستند، در حالت گذار فقط پیوندهایی که در انجام واکنش شرکت دارند، ساخت می‌شوند.

در مورد کمپلکس فعال (حالت گذار):



تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

الف) در ساختار کمپلکس فعال پیوندهایی که در انجام واکنش شرکت دارند به صورت نقطه چین نشان داده می شوند.

ب) در ساختار کمپلکس فعال پیوندها فقط سست می شوند.

ج) کمپلکس فعال به دلیل داشتن سطح انرژی بالاتر نسبت به واکنش دهنده ها و فراورده ها یک ذره **ناپایدار** است. (در شیمی هرچه انرژی بالاتر باشد پایداری کمتر است)

د) کمپلکس فعال به دلیل ناپایداری فقط یک لحظه وجود دارد، **به همین دلیل قابل جداسازی و شناسایی نیست.**

ه) در یک واکنش **بی نهایت** کمپلکس فعال می تواند وجود داشته باشد.
و) تشکیل کمپلکس فعال هم از مواد واکنش دهنده و هم از فراورده ها با مصرف انرژی (**گرمگیر**) و تجزیه هم با آزاد شدن انرژی (**گرماد**) همراه است.

ی) تشکیل کمپلکس فعال با **کاهش آنتروپی** همراه است.
ن) کمپلکس فعال هم به واکنش دهنده ها و هم به فراورده ها شبیه است.

۳- مرحله پس از حالت گذار: در این مرحله پیوندهایی که باید شکسته شوند، سست تر شده و پیوندهایی که باید تشکیل شوند، قویتر می شوند.

۴- مرحله تولید فراورده ها: در این مرحله پیوندهایی که باید شکسته شوند، به طور کامل شکسته و پیوندهایی که باید تشکیل شوند، به طور کامل تشکیل می شوند.

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

توجه: انرژی فعالسازی صرف سست کردن پیوندها و افزایش ارتعاش اتمها می شود بنابراین انرژی یک پیوند از انرژی فعالسازی آن بیشتر است. زیرا انرژی پیوند صرف شکستن پیوند و انرژی فعالسازی صرف سست کردن آن می شود.

ب) نکاتی که باید حتماً بخاطر داشته باشید عبارت است از:

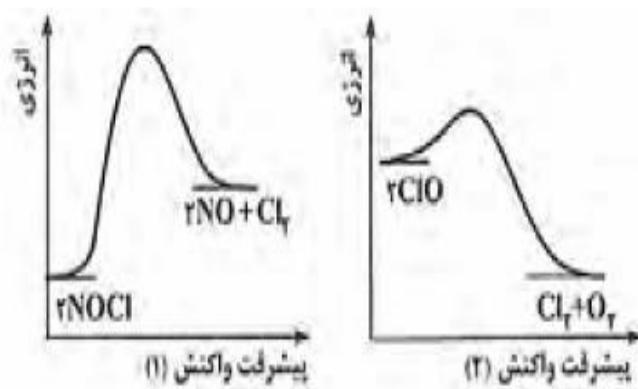
- ۱- مطابق رابطه $E_a - E'_a = \Delta H$ باشد، اگر $\Delta H < 0$ خواهد بود و واکنش مورد نظر یک واکنش گرماده است و اگر $\Delta H > 0$ خواهد بود و واکنش مورد نظر یک واکنش گرمگیر است.
- ۲- هر واکنشی که انرژی فعالسازی کمتری داشته باشد کمپلکس فعال سریعتر تشکیل شده و محصولات بیشتری در مدت زمان معین حاصل می شود، در نتیجه سرعت واکنش افزایش می یابد.
- ۳- در واکنشهای چند مرحله‌ای یکی از مراحل، کندتر از بقیه است یعنی دارای انرژی فعالسازی بیشتری است، این مرحله‌ی کند را مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت می نامند. در نمودارها آن قله‌ای که بلندتر باشد مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت است.
- ۴- پیچیده فعال به دلیل داشتن سطح انرژی بالاتر نسبت به واکنش دهنده‌ها و فراورده‌ها یک ذره ناپایدار است.
- ۵- در یک واکنش گرماده $\Delta H < 0$ برگشت پذیر سرعت واکنش رفت بیشتر از سرعت واکنش برگشت است، زیرا $E_a < E'_a$ است اما در یک واکنش گرمگیر $\Delta H > 0$ و برگشت پذیر سرعت واکنش برگشت بیشتر از سرعت واکنش رفت است، زیرا $E'_a > E_a$ است.
- ۶- بطور کلی پایداری با سطح انرژی رابطه عکس دارد، هرچه انرژی بیشتر باشد پایداری کمتر است.
- ۷- در واکنش تجزیه پتاسیم نیترات در دمای $K = 627$ بزرگترین نسبت مولی مواد $2/5$ می باشد.
- ۸- در نظریه‌ی حالت گذار، کاتالیزگر پیچیده‌ی فعال را پایدارتر کرده و سطح انرژی آن را کاهش می دهد.

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

سؤال ۸- با توجه به شکل زیر، که به نمودارهای انرژی- پیشرفت واکنش در واکنش های تجزیه می

ClO و NOCl مربوط است، می توان دریافت که واکنش گرما تجزیه تر و مقدار انرژی

فعالسازی آن است. (تجربی- خارج کشور ۸۵)



(۱) ۱- گیر- NOCl دشوار- کم تر (۲) ۲- ده- ClO آسان- کم تر

(۳) ۱- گیر- NOCl آسان- بیش تر (۴) ۲- ده- ClO دشوار- کم تر

تله ها: ۱- نوع واکنش (گرمگیر یا گرماده)؟ ۲- رابطه انرژی فعالسازی و سرعت مصرف یک ماده

راه حل ها: ۱- واکنش (۱) گرمگیر و واکنش (۲) گرماده است. ۲- انرژی فعالسازی واکنش (۲) کمتر

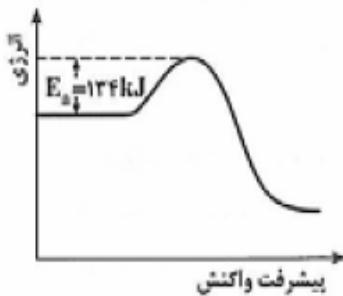
است، پس واکنش (۲) آسانتر و سریعتر انجام می شود. یعنی ClO راحتتر از NOCl تجزیه می شود.

پاسخ: گزینه (۲)

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

سؤال ۹- با توجه به شکل زیر، اگر تفاوت سطح انرژی پیچیده فعال و فراورده ها، برابر با 36 kJ باشد،

می توان دریافت که ΔH این واکنش برابر با کیلوژول و (تجربی- خارج از کشور ۸۵)



(۱) ۲۲۶-، واکنش با کاهش آنتروپی همراه است.

(۲) ۲۲۶+، واکنش با افزایش سطح انرژی همراه است.

(۳) ۲۲۶+، مجموع انرژیهای پیوندی واکنش دهنده‌ها از مجموع انرژیهای پیوندی فراورده‌ها بیشتر است.

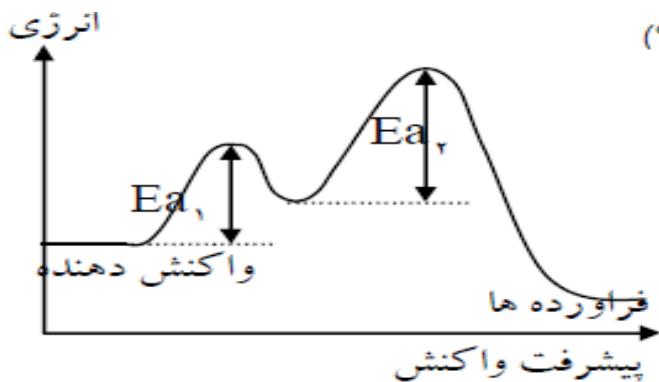
(۴) ۲۲۶-، مجموع ΔH های تشکیل فراورده‌ها از مجموع ΔH های واکنش دهنده‌ها کوچکتر است.

راه حلها: ۱- تفاوت سطح انرژی پیچیده فعال و فراورده‌ها، برابر انرژی فعالسازی برگشت و تفاوت سطح انرژی پیچیده فعال و واکنش دهنده‌ها، برابر انرژی فعالسازی رفت است. ۲- واکنش گرماده با کاهش آنتالپی و واکنش گرمگیر با افزایش آنتالپی همراه است. ۳- برای تشخیص آنتروپی اطلاعی از واکنش انجام شده از روی نمودار نداریم. ۴- در واکنشهای گرمگیر: الف) مجموع انرژیهای پیوندی واکنش دهنده‌ها از مجموع انرژیهای پیوندی فراورده‌ها بیشتر است. ب) مجموع ΔH های تشکیل فراورده‌ها از مجموع ΔH های واکنش دهنده‌ها بزرگتر است. ۵- در واکنشهای گرماده: الف) مجموع انرژیهای پیوندی واکنش دهنده‌ها از مجموع انرژیهای پیوندی فراورده‌ها کمتر است. ب) مجموع ΔH های تشکیل فراورده‌ها از مجموع ΔH های واکنش دهنده‌ها از مجموع ΔH های تشکیل واکنش دهنده‌ها کوچکتر است. پاسخ: گزینه (۴)

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

سؤال ۱۰- با توجه به نمودار (انرژی- پیشرفت واکنش) زیر کدام مطلب درست است؟ (تجربی- خارج

کشور- ۹۰)



(۱) واکنش برابر $Ea_3 - Ea_1$ است.

(۲) پیچیده فعال در مرحله دو پایداری بیشتر است.

(۳) سرعت واکنش در مرحله اول بیشتر است و این مرحله نقش مهمتری در تعیین سرعت واکنش دارد.

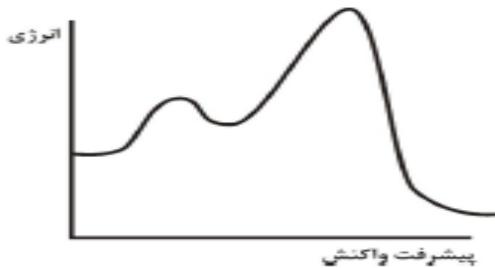
(۴) واکنش دو مرحله‌ای است و مرحله دوم آن نقش بیشتری در تعیین سرعت واکنش دارد.

حل: ۱- در واکنشهای چند مرحله‌ای یکی از مراحل، کندتر از بقیه است یعنی دارای انرژی فعالسازی بیشتری است، این مرحله‌ی کند را مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت می‌نامند. زیرا تنها این مرحله با داشتن انرژی فعالسازی بیشتر روی سرعت اثر می‌گذارد. ۲- مقدار ΔH در هر مرحله از واکنشهای چند مرحله‌ای برابر اختلاف سطح انرژی واکنش دهنده‌ها و فراورده‌ها است. (گزینه (۱) نادرست است). ۳- هر چه سطح انرژی پیچیده فعال کمتر باشد پایدارتر است.

پاسخ: گزینه (۴)

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

سؤال ۱۱- اگر نمودار «انرژی- پیشرفت واکنش» یک واکنش به صورتی باشد که در شکل زیر نشان داده شده است، کدام مطلب دربارهٔ آن درست است؟ (تجربی- سراسری ۸۶)



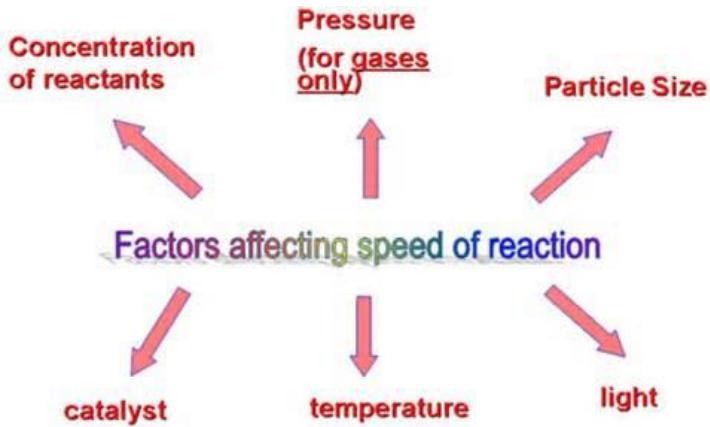
- ۱) پیچیدهٔ فعال در مرحلهٔ دوم، آسانتر تشکیل می‌شود.
- ۲) واکنش گرماده است و مرحلهٔ دوم آن نقش مهمتری در تعیین سرعت واکنش دارد.
- ۳) واکنش گرماگیر است و ضمن پیشرفت آن، دو حالت گذرا به وجود می‌آید.
- ۴) واکنش در دو مرحله انجام می‌گیرد و مرحلهٔ اول آن نقش مهم تری در تعیین سرعت واکنش دارد.

راه حل ها: راه حل های سؤال قبل را ببینید. (البته اگه لازم شد.)

پاسخ: گزینه (۲)

بخش (۴): عوامل مؤثر بر سرعت واکنش:

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع



به طور کلی هر عاملی که باعث اتفاق افتادن مسیر زیر شود، سبب افزایش سرعت واکنش خواهد بود.

افزایش تولید فراورده‌ها → افزایش تشکیل کمپلکس فعال → افزایش تعداد برخورد مؤثر →
افزایش تعداد برخورد

* سوالات ۱۲، ۱۳ و ۱۴ از جمله سوال‌هایی هستند که در چند سال اخیر به شکلهای مختلف از تأثیر عامل غلظت بر

سرعت واکنش و معادله سرعت مطرح می‌شوند که X موجود در جدول، سرعت واکنش و یا غلظت یکی از مواد را سوال می‌کند. در کنکور ۹۱ برای اولین بار مقدار ثابت سرعت سوال شده بود. در کل برای پاسخ دادن به این تیپ سوالات باید به موارد زیر توجه کنید.

۱- معادله سرعت را برای واکنش مورد نظر بدست آورید تا مرتبه سرعت واکنش نسبت به هر یک از مواد معلوم باشد.

۲- مقدار ثابت سرعت k را از هر آزمایشی که بدست آوریم مهم نیست چرا که تا زمانیکه دما ثابت باشد، مقدار k هم ثابت است.

بدست آوردن معادله سرعت در حالت‌های مختلف:

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

الف) از طریق آزمایش: در این روش طی آزمایشهای مختلف غلظت مواد تغییر کرده و تأثیر آن بر سرعت واکنش ثبت می شود و از طریق تغییر سرعت با توجه به تغییر غلظت معادله‌ی سرعت را برای واکنش مورد نظر بدست می آوریم. داوطلبان عزیز برای اینکه به اینگونه سوالات بهتر و راحت‌تر پاسخ بدهید، دو آزمایشی را با هم مقایسه کنید که غلظت یکی از مواد ثابت و دیگری از یک آزمایش به آزمایش دیگر تغییر کرده است. بطوریکه:

- ۱- اگر غلظت ماده‌ای تغییر کند اما سرعت واکنش تغییر نکند مرتبه واکنش نسبت به ماده مورد نظر **صفرا** است.
- ۲- اگر غلظت ماده‌ای x برابر شود و سرعت واکنش نیز x برابر شود، نسبت به ماده مورد نظر از مرتبه **یک** است.
- ۳- اگر غلظت ماده‌ای x برابر شود و سرعت واکنش نیز x برابر شود، نسبت به ماده مورد نظر از مرتبه **دو** است.

ب) در واکنشهای بنیادی: برای بدست آوردن قانون سرعت کافیست ضرایب مواد واکنش دهنده را بعنوان مرتبه آنها در نظر بگیریم. بعنوان مثال معادله‌ی قانون سرعت برای واکنش بنیادی $A + 2B \rightarrow 2C$ بصورت $R = k[A][B]^2$ است.

سؤال ۱۲- با توجه به داده‌های جدول زیر که درباره واکنش نمادین، $(A_r(g) + B_r(g) \rightarrow 2AB(g))$ به

دست آمده است. مقدار x در این جدول به کدام عدد نزدیک است؟ **(تجربی - خارج کشور - ۸۹)**

شماره آزمایش	$[B_r]$	$[A_r]$	سرعت تشکیل C	
۱	$0/2$	$0/2$	5×10^{-3}	$2/3 \times 10^{-3}$ (۱)
۲	$0/4$	$0/2$	4×10^{-3}	$3/2 \times 10^{-3}$ (۲)
۳	$0/2$	$0/6$	$4/5 \times 10^{-3}$	$3/6 \times 10^{-3}$ (۳)
۴	$0/4$	$0/6$	x	$9/2 \times 10^{-3}$ (۴)

راه حلها: ۱- رابطه سرعت را بدست آورید $R = k[A_r][B_r]^2$. ۲- مقدار k را از طریق یکی از آزمایشهای

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

محاسبه کنید. ۳- غلظت های مرحله ۴ و مقدار k را در رابطه سرعت قرار دهید. پاسخ: گزینه (۳)

سؤال ۱۳- با توجه به داده های جدول زیر که در بررسی واکنش فرضی $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ به

دست آمده است، مقدار تقریبی ثابت سرعت این واکنش کدام است؟ (سراسری تجربی - ۹۱)

[B]	[A]	mol/L.s	سرعت تشکیل C
۰/۳	۰/۱۵	۷×۱۰^{-۴}	۰/۰۱۶ mol/L.s (۱)
۰/۶	۰/۳۰	$۲/۸ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۰۱۶ mol/L.s (۲)
۰/۳	۰/۳۰	$۱/۴ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۰۵۲ mol/L.s (۳)

۰/۰۵۲ mol/L.s (۴)

راه حلها: ۱- رابطه سرعت را بحسب آورید $R = k[A][B]$. ۲- مقدار k را از طریق یکی از آزمایشها

محاسبه کنید. ۳- دقت کنید که یکای k یکی از دامهای این سؤال است. چون گزینه ها

دو به دو تنها در یکاهای با هم تفاوت دارند.

پاسخ: گزینه (۱)

سؤال ۱۴- با توجه به داده های جدول زیر، که به واکنش $۲NO_{(g)} + ۲H_{\gamma(g)} \rightarrow N_{\gamma(g)} + ۲H_{\gamma}O_{(g)}$ مربوط

است. کدام مطلب درست است؟ (تجربی - خارج کشور ۸۵)

شماره آزمایش	غلظت واکنش دهنده ها در آغاز واکنش		سرعت واکنش پس از مدت کوتاهی از آغاز واکنش (mol.L ^{-۱} .s ^{-۱})
	[NO]	[H _۷]	
۱	۰/۱	۰/۱	$۱/۲۳ \times ۱۰^{-۳}$
۲	۰/۱	۰/۲	$۲/۴۶ \times ۱۰^{-۳}$
۳	۰/۲	۰/۱	$۴/۹۲ \times ۱۰^{-۳}$

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

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

(۲) سرعت این واکنش با توان دوم غلظت مولی هر دو واکنش دهنده 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 حاصلضرب غلظت مولی هر یک از واکنش دهنده‌ها، به یک میزان متناسب است.

دامهای: ۱- تفاوت مرتبه با ضریب. ۲- رابطه مرتبه واکنش نسبت به یک ماده و تأثیر آن بر سرعت واکنش.

راه حلها: ۱- در این شرایط به ضریب‌ها توجه نکنید بلکه معادله سرعت را بدست آورید.

۲- ماده‌ای که مرتبه بزرگتری داشته باشد، تأثیر بیشتری بر سرعت واکنش دارد. (یعنی $R = k[NO]^r[H_2]$).

پاسخ: گزینه (۳)

* در مورد کاتالیزگر چند نکته اساسی وجود دارد:

۱- به سه دلیل به جای افزایش دما از کاتالیزگر استفاده می‌شود:

الف) از آنجایی که افزایش دما با مصرف انرژی همراه است، این اقدام از نظر اقتصادی مقرن به صرفه نیست.

ب) بسیاری از مواد نسبت به گرمای حساس هستند و به سادگی در اثر گرمای تجزیه می‌شوند.

ج) کاتالیزگر قابل بازیابی است.

۲- کاتالیزگر با کاهش انرژی فعالسازی واکنش و تعیین مسیر جدید برای آن سبب تشکیل تعداد مولهای کمپلکس فعال بیشتری، از مواد اولیه می‌شود و فراورده‌ها سریعتر تشکیل می‌شوند. سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد. یک واکنش کاتالیز شده دارای مسیر یا مکانیسم ویژه‌ای است که با واکنش کاتالیز نشده تفاوت دارد.

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

۳- کاتالیز گر ب مقدار ΔH واکنش، و مقدار مواد اولیه و مواد حاصل و سطح انرژی واکنش دهنده ها و فرآورده ها هیچ تأثیری ندارد.

۴- تشخیص حالت فیزیکی کاتالیز گر:

الف) اگر کاتالیز گر به صورت یون باشد محلول است.

ب) اگر کاتالیز گر به صورت ترکیب مانند اکسید فلزات و یا فلز باشد، جامد است.

ج) کاتالیز گرهای گازی نیز مشخص هستند مانند گاز کلر یا گاز نیتروژن دی اکسید و نیتروژن مونو کسید.

۵- کاتالیز گر ناهمگن معمولًاً به صورت جامد است. در واکنشهایی که کاتالیز گر و واکنش دهنده هر دو در فاز جامد قرار دارند برخلاف تصور واکنشها از نوع کاتالیز شده **ناهمگن** هستند. زیرا هر کدام از مواد جامد یک فاز جداگانه را تشکیل می دهند. به تعداد جامدات فاز داریم ولی اگر ۱۰۰ مولکول گاز داشته باشیم تنها یک فاز داریم.

۶- کاتالیز گر نمی تواند سرعت واکنشهایی که از نظر ترمودینامیک انجام ناپذیرند، افزایش دهد.

۷- برای واکنشهای برگشت پذیر، اثر کاتالیز گر بر مسیر رفت و برگشت یکسان است. یعنی کاتالیز گر انرژی فعالسازی حالت رفت E_a و انرژی فعالسازی حالت برگشت E'_a را به یک میزان کاهش می دهد.

۸- آهن (II) سولفات جامد کاتالیز گر همگن برای تجزیه آب اکسیژنه می باشد و تجزیه ی پتابسیم کلرات جامد در حضور کاتالیز گر منگتر دی اکسید جامد یک واکنش کاتالیز شده ناهمگن است.

۹- کاتالیز گر ثابت سرعت رفت و برگشت را به یک نسبت افزایش می دهد ولی بر ثابت تعادل اثر ندارد.

۱۰- کاتالیز گر ب ΔH تاثیر $\frac{\text{دارد}}{\text{ندارد}}$ و بر سطح انرژی واکنش دهنده ها و فرآورده ها تاثیر $\frac{\text{دارد}}{\text{ندارد}}$ و بر سطح انرژی پیچیده فعال $\frac{\text{دارد}}{\text{ندارد}}$ پایین می آورد.

پیچیده فعال تاثیر $\frac{\text{دارد}}{\text{ندارد}}$ و سطح انرژی پیچیده فعال را $\frac{\text{تغییر نمی دهد}}{\text{پایین می آورد}}$.

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

۱۱- از واکنش هیدروژن دار شدن در صنعت نفت و تهیه‌ی روغن گیاهی مایع استفاده می‌شود.

۱۲- واکنش هیدروژن دار شدن در غیاب کاتالیزگر $\frac{Pt}{Au} \text{ یا } \frac{Ni}{Mn}$ سریع بسیار آهسته است ولی در حضور گرد ریز $\frac{Pb}{Pd}$ یا به عنوان کاتالیزگر چه در فشارهای بالای گازهیدروژن و چه در دمای بالا گاز اتن سریع انجام می‌شود.

۱۳- در نظریه‌ی حالت گذار، کاتالیزگر پیچیده‌ی فعال را پایدارتر کرده و سطح انرژی آن را کاهش می‌دهد.

۱۴- در رابطه‌ی سرعت برخی واکنش‌ها کاتالیزگر نیز حضور دارد.

۱۵- در واکنش‌های تعادل استفاده از کاتالیزگر بازده درصدی را افزایش می‌دهد.

سؤال ۱۵- واکنش هیدروژن‌دار کردن یک واکنش کاتالیز شده است که با استفاده از فلزهایی مانند

..... و انجام می‌شود جذب هیدروژن در آنها از نوع است و هر چه اندازه‌ی ذرات کاتالیزگر

درشت‌تر باشند سرعت واکنش می‌شود. (**سراسری تجربی - ۹۰**)

(۱) ناهمگن، Pt , Pd , فیزیکی، بیشتر

(۲) ناهمگن، Pt , Ni , شیمیایی، کم تر

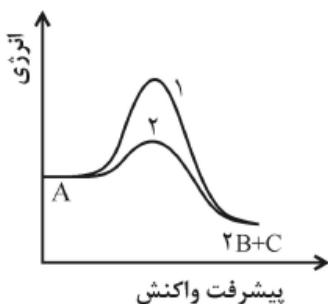
(۳) همگن، Pt , Pd , شیمیایی، کم تر

راه حلها: هر چه ذرات درشت‌تر باشند، سطح تماس کمتر بوده و سرعت واکنش کمتر است و بالعکس.

پاسخ: گزینه (۲)

تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

سؤال ۱۶- با توجه به شکل روبرو، کدام مطلب نادرست است؟ (تجربی- سراسری ۸۷)

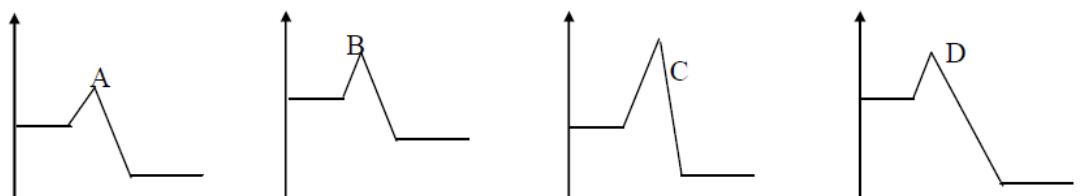


- (۱) سرعت واکنش، در مسیر (۱)، کمتر است.
- (۲) واکنش گرماده و با افزایش آنتروپی همراه است.
- (۳) مسیر (۲)، به استفاده از یک کاتالیزگر، مربوط است.
- (۴) کاتالیزگر، با کوتاه تر کردن مسیر واکنش، ΔH آن را کاهش داده است.

راه حلها: کاتالیزگر مسیر واکنش را تغییر می‌دهد اما لزوماً مسیر واکنش را کوتاه نمی‌کند بلکه با کاهش انرژی فعال سازی، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.

پاسخ: گزینه (۴)

سؤال ۱۷- با توجه به شکل کدام دو نمودار به یک واکنش مربوط است و تفاوت آن‌ها به استفاده از کاتالیزگر در یکی و استفاده نکردن در دیگری ارتباط دارد؟ (سراسری)



D , C (۴)

D , B (۳)

C , A (۲)

B , A (۱)

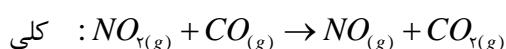
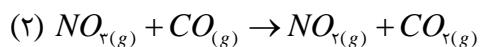
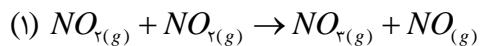
تالیف و گرد آوری: دکتر علیرضا زارع

راه حلها: کاتالیزگر سطح انرژی واکنش دهنده ها، فراورده ها و مقدار ΔH را تغییر نمی دهد، بلکه سطح

انرژی حالت گذرا را کاهش می دهد.

پاسخ: گزینه (۲)

دقت کنید:



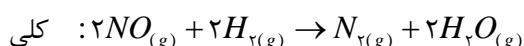
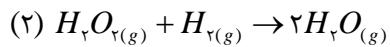
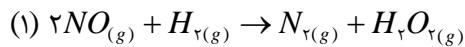
۱- مرحله اول آهسته تر است و مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت، مرحله‌ی دوم است.

۲- رابطه‌ی سرعت به صورت $R = K[NO]_v^m[CO]^n$ که در آن m عدد n عدد یک و صفر می باشد.

۳- واکنش فوق یک گونه چهار اتمی به عنوان حالت گذرا به وجود می آید.

۴- واکنش غیربنادی و دارای دو گونه واسطه است که در آن ها برخی پیوندها در حال شکسته و برخی در حال تشکیل است.

دقت کنید:



۱- رابطه‌ی سرعت به صورت: $R = K[NO]^m[H_{\gamma}]^n$ که در آن m عدد n عدد یک و عدد n عدد m عدد یک می باشد.

تألیف و گردآوری: دکتر علیرضا زارع

۲- در واکنش فوق در هر مرحله یک گونه واسطه تشکیل می شود که در حین واکنش جداسازی و شناسایی نمی شود.

نکته مهم: بسیاری از واکنش های شیمیایی فرآورده ها از برخورد مستقیم واکنش دهنده ها پدید می آید.