

سینتیک شیمیایی

کاربرد و حل مسائل آن

نالیف

دکتر فاطمه شفیعی، دکتر عصمت محمدی نسب

اعضای هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک



بهار ۱۳۹۵

عنوان و نام پدیدآور	: سینتیک شیمیایی کاربرد و حل مسائل آن/ تألیف فاطمه شفیعی، عصمت محمدی نسب.
مشخصات نشر	: اراک: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک، ۱۳۹۵.
مشخصات ظاهری	: ۲۰۶ص: جدول، نمودار.
فروست	: انتشارات علمی دانشگاه آزاد اسلامی اراک؛ ۲۹۵.
عنوان و نام پدیدآور	: سینتیک شیمیایی کاربرد و حل مسائل آن/ تألیف فاطمه شفیعی، عصمت محمدی نسب.
شابک	: ۹۷۸-۹۶۴-۱۰-۴۰۱۲-۵
وضعیت فهرست نویسی	: فیبا
یادداشت	: واژه نامه.
موضوع	: شیمی -- واکنش ها -- سرعت
سرشناسه	: شفیعی، فاطمه، ۱۳۳۸ -
شناسه افزوده	: محمدی نسب، عصمت، ۱۳۴۶ -
شناسه افزوده	: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک. انتشارات
رده بندی دیویی	: ۵۴۰/۲۰۱
رده بندی کنگره	: QD۰۲۰۱۳۰۰۷۷/۷
شماره کتابشناسی ملی	: ۴۲۱۵۷۴۳



سینتیک شیمیایی (کاربرد و حل مسائل آن)

تألیف: دکتر فاطمه شفیعی، دکتر عصمت محمدی نسب

ناشر: انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک

نوبت و سال چاپ: اول / ۱۳۹۵

حروفچینی و صفحه آرایی: دفتر فنی سپیدار (۰۹۱۸۳۴۹۵۶۴۷ - سرایی)

طرح جلد: فاطمه سرایی

شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه

شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۱۰-۴۰۱۲-۵

بهاء: ۱۱,۰۰۰ تومان

نشانی: اراک - میدان امام خمینی (ره) - شهرک دانشگاه آزاد اسلامی اراک

دفتر انتشارات علمی - نمابر: ۳۴۱۳۰۵۷۸

پیشگفتار

سپاس از ذات اقدس احدیت که به ما توفیق داد تا کتاب سینتیک شیمیایی: کاربرد و حل مسایل آن را به علاقمندان این مبحث نوین تقدیم نمائیم. این کتاب اساساً برای دانشجویان دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد رشته شیمی در نظر گرفته شده است.

در یک نگاه ساده سینتیک شیمیایی مطالعه سرعت واکنش‌هاست. این علم زمان لازم برای انجام واکنش را بعد از آن که علم ترمودینامیک انجام واکنش را تأیید نماید، تعیین می‌کند. سینتیک شیمیایی با متغیر به نام زمان در ارتباط می‌باشد، لذا بسیار پیچیده‌تر از ترمودینامیک می‌باشد. سینتیک شیمیایی زمان فقط به تعیین سرعت واکنش محدود بود، لیکن امروزه با تحقیقات گسترده در زمینه‌های مختلف، کاربرد بسیار وسیع در صنایع دارویی، غذایی، آرایشی، محیط زیست، کشاورزی و باستان‌شناسی و ... پیدا نموده است.

در این کتاب سعی بر آن بوده است که علاوه بر پرداختن به مسایل پیشرفته سینتیک به مسایل پایه‌ای نیز پرداخته شود. هدف عمده در این کتاب علاوه بر پرداختن به موضوعات مرتبط با علم سینتیک آشنایی دانشجویان با روش حل مسایل سینتیک بوده است. بدین منظور برای کلیه بخش‌های تهیه شده در این کتاب مسایل مرتبط در نظر گرفته شده و با ذکر نکات کلیدی به حل مسایل پرداخته شده است.

در پایان از کلیه افرادی که در تدوین این کتاب ما را یاری نموده‌اند تشکر و سپاس فراوان داریم و مشتاقانه آماده پذیرش رهنمودهای آنان می‌باشیم.

فهرست مطالب

۱- فصل اول: سینتیک شیمیایی	۱
۱-۱- سینتیک شیمیایی	۲
۱-۲- سرعت واکنش	۴
۱-۲-۱- سرعت‌های متوسط، لحظه‌ای و اولیه	۴
۱-۲-۲- ارتباط ضرایب استوکیومتری با سرعت واکنش	۷
۱-۳- قانون سرعت و اجزای آن	۸
۱-۳-۱- اصطلاح مرتبه واکنش	۱۱
۱-۳-۲- تعیین مرتبه واکنش به طور تجربی	۱۳
۱-۳-۳- تعیین ثابت سرعت	۱۶
۱-۴- وابستگی دمایی ثابت‌های سرعت	۱۷
۱-۵- قانون سرعت انتگرال‌گیری شده: تغییرات غلظت با زمان	۱۹
۱-۵-۱- قانون سرعت انتگرال‌گیری شده برای واکنش‌های مرتبه اول، مرتبه دوم و مرتبه صفر	۱۹
۱-۵-۲- تعیین مرتبه واکنش از قانون سرعت انتگرال‌گیری شده	۲۰
۱-۶- نیم عمر واکنش	۲۲
۱-۶-۱- محاسبه نیم عمر واکنش‌های مرتبه $n=1$	۲۴
۱-۶-۲- محاسبه زمان کسری از عمر	۲۵
۱-۷- قانون سرعت انتگرال‌گیری شده برای واکنش‌های مرتبه نیم با غلظت‌های اولیه نابرابر	۲۶
۱-۸- واکنش‌های چند مرحله‌ای و معادله سرعت	۲۷
۱-۸-۱- واکنش‌های پی در پی (متوالی)	۲۷
۱-۸-۲- واکنش‌های موازی	۳۰
۱-۸-۳- واکنش‌های زنجیره‌ای	۳۱
۱-۹- مکانیزم واکنش: مراحل در واکنش کلی	۳۲
۱-۹-۱- واکنش‌های بنیادی و مولکولاریته	۳۳
۱-۹-۲- مرحله تعیین‌کننده سرعت برای مکانیزم واکنش	۳۴
۱-۹-۳- ارتباط مکانیزم با قانون سرعت	۳۵
۱-۱۰- تقسیم‌بندی مکانیزم‌ها	۳۶
۱-۱۰-۱- مکانیزم‌های با مرحله شروع آهسته	۳۶
۱-۱۰-۲- مکانیزم‌ها با مرحله سریع اولیه	۳۷
۱-۱۰-۳- مکانیزم برای واکنش‌های چند مرحله‌ای با ذرات ناپایدار	۳۹

۴۱	۱۱-۱-واکنش‌های سریع
۴۲	۱۱-۱-۱-روش‌های تجربی برای واکنش‌های سریع
۴۳	۱۱-۱-۲-سینتیک آسایش
۴۶	۱۲-۱-کاتالیزور
۴۹	۱۲-۱-۱-کاتالیزور همگن
۵۱	۱۲-۱-۲-کاتالیزور ناهمگن
۵۲	۱۲-۱-۳-کاتالیزور آنزیمی
۵۶	۱۲-۱-۴-کاتالیزور ناهمگن و پدیده جذب سطحی
۵۷	۱۳-۱-جذب شیمیایی و جذب سطحی فیزیکی
۵۹	۱۳-۱-۱-روش‌های تمیز کردن سطوح
۶۰	۱۴-۱-همدم‌های جذب
۶۰	۱۴-۱-۱-جذب همدمی لانگمویر
۶۴	۱۴-۱-۲-جذب همدمی فرانتلیچ
۶۵	۱۴-۱-۳-جذب همدمی تمکین
۶۵	۱۴-۱-۴-جذب همدمی BET
۶۷	۱۴-۱-۵-جذب همدمی فولر-گاکس‌هایم
۶۸	۱۴-۱-۶-لایه جذب روان
۶۸	۱۵-۱-واکنش‌های تک مولکولی با مرتبه متغیر
۶۹	۱۵-۱-۱-مکانیزم لیندمن
۷۱	۱۵-۱-۲-محاسبه ثابت سرعت با استفاده از مکانیزم لیندمن
۷۷	۲-فصل دوم: نظریه‌های سینتیکی شیمیایی
۷۹	۲-۱-پیش‌بینی سرعت واکنش‌های شیمیایی
۸۰	۲-۲-نظریه برخوردی سرعت واکنش‌های شیمیایی
۸۳	۲-۲-۱-محاسبه عبارت ثابت سرعت (k) در نظریه برخوردی
۸۴	۲-۲-۳-مقایسه ثابت‌های سرعت نظریه‌های برخوردی و آرنیوس
۸۵	۲-۲-۴-محاسبه ارتباط ثابت‌های A و B
۸۶	۲-۲-۵-مقایسه B به دست آمده از نظریه برخوردی و تجربی
۸۷	۲-۲-۶-فاکتور احتمال (P)
۸۷	۲-۲-۷-سطح مقطع مؤثر
۸۷	۲-۲-۸-نظریه کمپلکس فعال شده
۸۹	۲-۲-۸-۱-سطوح انرژی پتانسیل
۸۹	۲-۲-۸-۲-محاسبه ثابت تعادل کمپلکس فعال

۹۰.....	۲-۸-۳-محاسبه سرعت تشکیل کمپلکس فعال.....
۹۱.....	۲-۸-۴-محاسبه ثابت سرعت طبق نظریه تشکیل کمپلکس فعال.....
۹۴.....	۲-۸-۵-محاسبه فاکتور فرکانس بر اساس نظریه کمپلکس فعال.....
۹۴.....	۲-۸-۶-محاسبه آنتروپی فعال سازی.....
۹۵.....	۲-۸-۷-محاسبه آنتالپی فعال سازی با استفاده از نظریه برخوردی.....
۹۷.....	۲-۹-مسایل مربوط به محاسبه مرتبه و ثابت سرعت.....
۱۴۰.....	۲-۱۰-مسایل مربوط به زمان نیمه عمر.....
۱۵۰.....	۲-۱۱-مسایل مربوط به زمان آمایش.....
۱۵۵.....	۲-۱۲-مسایل مربوط به مکانیزم واکنش.....
۱۸۰.....	۲-۱۳-مسایل مربوط به سطحی.....
۱۹۷.....	۲-۱۴-مسایل مربوط به نظریه برخوردی.....
۲۰۳.....	۲-۱۵-مسایل مربوط به کمپلکس فعال.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: غلظت O_3 بر حسب زمان انجام واکنش با C_2H_4 ۶
- شکل ۲-۱: قانون سرعت انتگرال گیری شده و مرتبه‌ها ۲۲
- شکل ۳-۱: نمودار انرژی واکنش برای فرآیند با کاتالیزور و بدون کاتالیزور ۴۷
- شکل ۴-۱: مکانیزم هیدرولیز یک استر در حضور کاتالیزور اسیدی ۵۰
- شکل ۱-۲: منحنی نمایش $\log t_{1/2}$ بر حسب $\log P_0$ ۹۸
- شکل ۲-۲: منحنی نمایش $\log P_{C_2H_4O}$ بر حسب زمان ۱۰۰
- شکل ۳-۲: منحنی نمایش $\frac{1}{P_{H_2O}}$ بر حسب زمان ۱۰۱
- شکل ۴-۲: منحنی نمایش $\frac{1}{P_{H_2O}}$ بر حسب زمان ۱۰۱
- شکل ۵-۲: منحنی نمایش $\ln([C]_0 - [C])$ بر حسب زمان ۱۰۹
- شکل ۶-۲: منحنی نمایش $\ln P_{(SO_2Cl_2)}$ بر حسب زمان ۱۱۱
- شکل ۷-۲: منحنی $P_{(N_2O)_0}$ بر حسب ۱۱۲
- شکل ۸-۲: منحنی $\ln \frac{x_e}{x_e - x}$ بر حسب زمان ۱۱۸
- شکل ۹-۲: منحنی $\ln \frac{P_0}{3P_0 - 2P_t}$ بر حسب زمان ۱۲۰
- شکل ۱۰-۲: منحنی $\ln \frac{[A]_0}{[A]}$ بر حسب زمان ۱۲۲
- شکل ۱۱-۲: منحنی $\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$ بر حسب زمان ۱۲۸
- شکل ۱۲-۲: منحنی $\ln k$ بر حسب $\frac{1}{T}$ ۱۳۱
- شکل ۱۳-۲: منحنی $\ln[(CH_3)_3CBr]$ بر حسب زمان ۱۳۲
- شکل ۱۴-۲: منحنی $\log t_{1/2}$ بر حسب زمان $\log [A]_0$ ۱۴۴
- شکل ۱۵-۲: منحنی $\frac{1}{R_0}$ بر حسب $\frac{1}{[S]_0}$ ۱۸۲
- شکل ۱۶-۲: منحنی $\frac{P}{m}$ بر حسب P ۱۸۴
- شکل ۱۷-۲: منحنی $\frac{Z}{(1-Z)V}$ بر حسب Z ۱۸۶
- شکل ۱۸-۲: منحنی $\ln V$ بر حسب $\ln P$ ۱۸۸
- شکل ۱۹-۲: منحنی V بر حسب $\ln P$ ۱۸۹

۱۹۱.....	شکل ۲-۲۰: منحنی $\log Y$ بر حسب $\log C$
۱۹۲.....	شکل ۲-۲۱: منحنی $\frac{P}{V}$ بر حسب P
۱۹۴.....	شکل ۲-۲۲: منحنی $\frac{P}{V}$ بر حسب P
۱۹۶.....	شکل ۲-۲۳: منحنی $\ln p$ بر حسب $\frac{1}{T}$

فهرست جدول‌ها

۵.....	جدول ۱-۱: غلظت O_3 و زمان‌های مختلف در واکنش آن با C_2H_4 در 303K
۱۴.....	جدول ۱-۲: سرعت‌های اولیه در یک سری آزمایش در واکنش بین O_2 و NO
۲۶.....	جدول ۱-۳: یک نگاه اجمالی به واکنش‌های مرتبه صفر، اول، دوم و n ام

www.ketab.ir