



سینتیک شیمیایی پیشرفته

(جلد اول)

تعیین مرتبه و انرژی اکتیواسیون واکنش‌های شیمیایی
و سینتیک در محلول‌های مایع

نویسندگان:

دکتر علی اکبر میرزائی

استاد شیمی فیزیک دانشگاه سیستان و بلوچستان

دکتر ابراهیم ملاشاهی

استادیار شیمی آلی دانشگاه سیستان و بلوچستان

اکبر زارع

کارشناس ارشد شیمی فیزیک

سمانه وحید

کارشناس ارشد شیمی فیزیک

عنوان و نام پدیدآور: سینتیک شیمیایی پیشرفته/مولفین علی اکبر میرزایی... (و دیگران).
وضعیت نشر: مشهد: مرنديز، دانشگاه سيستان و بلوچستان، معاونت پژوهشی، ۱۳۹۰.

مشخصات ظاهري: ۲ ج.: مصور، جدول، نمودار.

شابک: دوره: ۸-۱۱۵-۱۰۶-۶۰۰-۱۹۷۸ ج ۱: ۰۰-۱۰۸-۱۰۶-۶۰۰-۹۷۸ ج ۲: ۷-۱۰۹-۱۰۶-۶۰۰-۹۷۸

وضعیت فهرست‌نویسی: فیبا

یادداشت: مولفین علی اکبر میرزایی، ابراهیم ملاشاهی، اکبر زارع، سمانه وحید.

یادداشت: کتابنامه

موضوع: شیمی -- واکنش‌ها -- سرعت

شناسه افزوده: میرزایی، علی اکبر، ۱۳۳۷ -

شناسه افزوده: دانشگاه سيستان و بلوچستان، معاونت پژوهشی.

رده‌بندی کنگره: ۱۳۹۰ س ۵۰۲/۹ QD5۰۲/۹

رده‌بندی دیویی: ۵۴۱/۳۹۴

شماره کتابشناسی ملی: ۲۴۴۶۲۹۶



مهرنشین و پنهان
با همکاری انتشارات موندیز

سینتیک شیمیایی پخشرفته جلد اول

نویسندگان:

دکتر علی اکبر میرزائی
دکتر ابراهیم ملاشاهی
اکبر زارع - سمانه وحید

تایپ: سیمین مراد قلی

گرافیکست: اکبر زارع

چاپ و صحافی: دقت

نوبت چاپ: اول، ۱۳۹۰

شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه

قیمت دوره: ۱۴۰۰۰ تومان

شابک جلد اول: ۹۷۸-۶۰۰-۱۰۶-۱۰۸-۰۰

شابک دوره: ۹۷۸-۶۰۰-۱۰۶-۱۱۵-۸

مرکز پخش: تهران، پارسیان، تلفن: ۰۲۱-۶۶۹۶۴۱۶۴

نشانی سایت اینترنتی: www.marandiz.com

فصل ۱: مقدمه‌ای بر سینتیک شیمیایی

۲	سرعت واکنش.....
۲	ارتباط بین سرعت واکنش و زمان
۳	سینتیک‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی
۴	واکنش‌های کند و سریع
۵	بیان سرعت واکنش
۷	تعیین سرعت واکنش
۸	عوامل مؤثر در سرعت واکنش
۱۰	ثابت سرعت
۱۱	مولکولاریته واکنش
۱۲	مرتبه واکنش
۱۳	ثابت‌های سرعت و واحدهای آن
۱۴	مرتبه و مولاریته واکنش‌های ساده
۱۵	مرتبه و مولاریته واکنش‌های پیچیده
۱۷	سینتیک واکنش‌های مرتبه صفر
۱۹	سینتیک واکنش‌های مرتبه اول
۲۰	ویژگی‌های واکنش‌های مرتبه اول
۲۱	واحدهای ثابت سرعت مرتبه اول
۲۲	مثال‌هایی از واکنش‌های مرتبه اول
۲۴	واکنش‌های شبه تک مولکولی
۲۵	واپاشی رادیو اکتیو
۲۷	قدرت نسبی اسیدها
۲۷	سینتیک واکنش‌های مرتبه دوم
۳۳	ویژگی‌های واکنش‌های مرتبه دوم
۳۳	مثال‌هایی از واکنش مرتبه دوم
۳۵	سینتیک واکنش‌های مرتبه سوم
۳۷	ویژگی‌های واکنش مرتبه سوم
۳۸	مثال‌هایی از واکنش‌های مرتبه سوم

۳۹	 سینتیک واکنش‌های مرتبه n ام
۴۳	 مثال‌های حل شده
۵۵	 تمرین‌ها
۵۷	 مسائل

فصل ۲: تعیین مرتبه واکنش

۶۵	 روش‌های تعیین مرتبه
۶۵	۱- روش جداسازی
۶۷	۲- روش دیفرانسیلی و انتیوفا
۷۱	۳- روش انتگرال گیری یا روش آزمون خطا
۷۳	۴- روش‌های تغییر جزئی
۷۶	۵- روش تغییر نسبت‌ها
۷۷	۶- روش‌های نموداری
۷۹	۷- روش سرعت‌های اولیه
۸۰	۸- روش نمودار پاول
۸۲	۹- روش آنالیز Guggenheim
۸۲	۱۰- روش مقایسه سرعت‌ها
۸۳	 مقایسه روش‌ها
۸۴	 سینتیک واکنش‌های پیچیده
۸۵	 واکنش‌های رقابتی یا موازی
۹۴	 واکنش‌های متقابل (برگشت پذیر)
۹۸	 واکنش‌های متوالی
۱۰۳	 واکنش‌های برگشت پذیر مرتبه اول با دو مرحله متوالی
۱۰۵	 واکنش متوالی با یک مرحله برگشت پذیر
۱۰۶	 اصل موازنه تفصیلی و اصل برگشت پذیری میکروسکوپی
۱۱۳	 واکنش‌های زنجیری و پلیمری شدن رادیکال‌های آزاد
۱۱۵	 واکنش‌های زنجیری
۱۱۵	 ویژگی‌های متمایز کننده واکنش‌های زنجیری
۱۱۷	 مکانیسم واکنش‌های زنجیری
۱۱۸	 آشکار سازی و ارزیابی اتم‌ها و رادیکال‌ها در واکنش زنجیری

۱۱۹	 سینتیک واکنش‌های زنجیری
۱۲۶	 واکنش خود اکسایشی
۱۳۰	 واکنش‌های پلیمری شدن
۱۳۴	 بر خورد‌های مولکولی و سرعت واکنش‌ها
۱۳۵	 اثر دما بر سرعت واکنش
۱۳۷	 معادله آرنیوس
۱۳۸	 بدست آوردن معادله آرنیوس
۱۴۲	 انرژی اکتیواسیون واکنش‌های شیمیایی
۱۴۳	 مثال‌های حل شده
۱۶۲	 تمرین‌ها
۱۶۴	 مسائل

فصل ۳: انرژی اکتیواسیون واکنش‌های شیمیایی

۱۷۴	 مقدمه
۱۷۶	 کمپلکس فعال
۱۷۷	 ویژگی‌های کمپلکس فعال
۱۷۸	 نظریه برخورد سرعت واکنش
۱۷۸	 نظریه برخورد کلاسیک شیمیایی
۱۷۹	 رفتار ریاضی نظریه برخورد کلاسیک
۱۸۲	 نظریه تجربی برخورد ساده
۱۸۳	 نواقص نظریه برخورد ساده
۱۸۳	 نظریه برخورد اصلاح شده
۱۸۵	 نواقص نظریه برخورد اصلاح شده
۱۸۷	 سرعت مطلق واکنش، نظریه حالت گذر
۱۸۸	 استنتاج مکانیک آماری معادله سرعت
۱۹۵	 فرمول بندی ترمودینامیکی سرعت‌های واکنش
۱۹۷	 فرمول بندی ترمودینامیکی سرعت واکنش‌های تک مولکولی
۱۹۸	 فرمول بندی ترمودینامیکی سرعت واکنش‌های در محلول
۱۹۸	 فرمول بندی ترمودینامیکی سرعت واکنش‌های در فاز گازی
۱۹۹	 مقایسه نظریه برخورد و نظریه سرعت مطلق واکنش
۲۰۲	 امتیازات فرمول بندی ترمودینامیکی به نظریه سرعت مطلق واکنش

۳۰	 طبقه بندی واکنش ها
۳۱	 نفوذ و واکنش
۳۶	 مثال های حل شده
۳۱	 تمرین ها
۳۳	 مسائل
	مراجع

www.ketab.ir

پیشگفتار

شیمی را می توان در ساده ترین بیان، به صورت علمی پنداشت که به ایجاد مواد جدید از مواد دیگر توجه دارد. این بدان معناست که واکنش های شیمیایی قلب شیمی هستند.

اگر شیمی علم ایجاد مواد جدید از مواد اولیه باشد، طبعاً دو سوال اساسی در مورد این واکنش ها وجود دارد که بایستی به آنها پاسخ داد:

۱- آیا واکنش رخ می دهد؟ پاسخ این سوال موضوع ترمودینامیک شیمیایی است.

۲- اگر واکنش رخ می دهد، سرعت آن چگونه است؟ پاسخ این سوال نیز به سینتیک شیمیایی مربوط است.

بنابراین در انجام یک واکنش شیمیایی، ترمودینامیک همه داستان نیست. عبارتی نه تنها ما بایستی بدانیم که آیا واکنش از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب است یا خیر، بلکه باید راجع به سرعت پیشروی آن نیز اطلاعاتی داشته باشیم. علم مطالعه سرعت واکنش ها سینتیک شیمیایی نامیده می شود. به عبارت دیگر، شاخه ای از علم شیمی که به مطالعه و بررسی فاکتورهای کلیدی تعیین کننده سرعت یک واکنش و چگونگی تغییر این سرعت می پردازد، سینتیک شیمیایی نام دارد.

مطالعه سینتیک شیمیایی به تعاریف جدید، انواع داده های تجربی، نظریه های جدید و معادلاتی برای سازمان بخشیدن به این داده ها نیاز دارد که در این کتاب سعی بر آن است تا به آنها پرداخته شود.

اغلب، سرعتی که در آن واکنش شیمیایی رخ می دهد برای ما بسیار مهم است. وظیفه و کار اصلی شیمیدان ها این است که راهی برای تغییر دادن سرعت واکنش شیمیایی بیابند. بعنوان مثال ما می خواهیم اتومبیل ها و ساختمان هایمان آهسته تر زنگ بزنند و غذاهایمان دیرتر فاسد شوند. از طرف دیگر تمایل داریم واکنش هایی که محصولات اقتصادی مهم (نظیر آموتیاک و داروهای پزشکی) تولید می کنند، سریعتر رخ دهند.

سینتیک نه تنها به شیمی فیزیک وابسته است بلکه موضوعی است که همه شاخه های شیمی حتی بیوشیمی و زیست شناسی، را نیز در بر می گیرد. این شاخه از علم هم در مهندسی شیمی و صنایع شیمیایی (نظیر مهندسی نفت و پلیمر، مهندسی نساجی و رنگ) و هم در صنایع دارویی حائز اهمیت فراوان می باشد. مکانیسم یک

واکنش، موضوع مهمی در شیمی آلی، معدنی و بیوشیمی است که به کمک مطالعات سینتیکی بدست می آید. شیمی سطح، فرایند کاتالیز و شیمی حالت جامد نیز همگی بر پایه آنالیز و تفسیرهای سینتیکی استوار است. اثبات شده است که سینتیک شیمیایی شیوه ارزشمندی برای مطالعه مکانیسم واکنش ها و درک واکنش پذیری شیمیایی آنهاست. در این کتاب ابعاد مختلف سینتیک شیمیایی به همراه تفسیرهای مکانیسمی و شیمیایی واکنش ها به طور مفصل مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین بیش از آنکه به مکانیسم واکنش های آلی، معدنی، آلی فلزی و بیوشیمیایی پرداخته شود، سعی شده است تا نتایج مکانیسمی در نظر گرفته شوند، چگونگی روش بدست آمدن و ارزیابی این نتایج مهم می باشد. به عبارت دیگر، این کتاب به عنوان یک مرجع سینتیک جهت بررسی سرعت واکنش های بیوشیمیایی، آلی و معدنی می باشد. در این کتاب، رفتار نظریه سینتیک شیمیایی به موارد مورد نیاز جهت تأمین نظر یک شیمیدان تجربی، مطالعه شده است. به عنوان مثال در مورد پلیمرها، از مطالعه طراحی راکتور مهندسی و دینامیک واکنش های بنیادی صرف نظر می شود و سعی شده است مفاهیم سینتیکی واکنش های ناهمگن و آنزیمی تا جایی که امکان داشته باشد، به سادگی و بطور واضح جهت درک هر چه بهتر دانشجویان تشریح گردد.

برای انجام این کار، از ابتدایی ترین مسائل شروع کردیم زیرا اعتقادمان بر این بود که چنانچه دانشجویان درک ناکامل از اصول مربوط به سینتیک شیمیایی داشته باشند، با مشکلات زیادی مواجه خواهند شد. پیشرفت های تکنولوژیکی در نتیجه استفاده وسیع از بسیاری از تکنیک های سینتیکی، نه تنها توسط شیمیست های شیمی فیزیک بلکه به وسیله شیمیدان های آلی، معدنی و بیوشیمیست ها حاصل گردیده است. سهم زیادی از نوشتارهای علمی شیمی به سینتیک مربوط می باشد. هدف ما در این کتاب تشریح اصول این علم بود.

کتاب 'سینتیک شیمیایی پیشرفته' در دو جلد تألیف شده است. جلد اول شامل فصل های اول تا چهارم است که در فصل اول سرعت واکنش های شیمیایی و عوامل موثر در سرعت واکنش ها و همچنین معادلات سینتیکی واکنش های ساده مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم و... مورد مطالعه قرار گرفته است. در فصل دوم علاوه بر روش های اندازه گیری سرعت واکنش های شیمیایی و تعیین مرتبه آنها، در مورد سینتیک واکنش های پیچیده و

تأثیر دما بر روی سرعت واکنش‌ها نیز بحث شده است. مطالب فصل سوم در ارتباط با انرژی اکتیواسیون واکنش‌های شیمیایی و نظریه برخورد سرعت واکنش‌ها می‌باشد. فصل چهارم ضمن مطالعه سینتیک واکنش‌های در فاز محلول و مقایسه آن با سینتیک واکنش‌های در فاز گازی، به بررسی سینتیک واکنش‌های آلی که از مکانیسم‌های مختلف پیروی می‌کنند و ویژگی این واکنش‌ها می‌پردازد.

جلد دوم کتاب شامل فصل‌های پنجم تا هفتم می‌باشد. فصل پنجم در ارتباط با سینتیک واکنش‌های سریع بوده و به تشریح روش‌های مختلف فیزیکی برای اندازه‌گیری سرعت این واکنش‌ها می‌پردازد. در فصل ششم اصول فتوشیمی، انواع واکنش‌های فتوشیمیایی و سینتیک فرایندهای فتوفیزیکی و فتوشیمیایی شرح داده شده است. مطالب فصل هفتم مربوط به بررسی واکنش‌های کاتالیز شده و سینتیک این نوع واکنش‌ها می‌باشد.

مؤلفین در هنگام نگارش این کتاب سعی نموده‌اند تا آن را به نحوی به رشته تحریر در آورند که زبان ساده، پیوستگی مطالب، ارائه مثال‌های حل شده و تمرین‌های لازم در پایان هر فصل با هدف درک بهتر مفاهیم آن فصل، در سرتاسر کتاب رعایت شود. امید بر آن داریم که مطالب این کتاب بتواند مورد استفاده اساتید، پژوهشگران و دانشجویان عزیز قرار گیرد. انتظار بر آن است تا بتوانیم از نقطه نظرات مفید و ارزنده همه عزیزان جهت بهبود چاپ‌های بعدی بهره‌مند شویم.

در پایان وظیفه خود می‌دانیم از سرکار خانم سیمین مرادقلی که با نهایت دقت و عهده دار تایپ مطالب این کتاب بوده‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی نماییم.

دکتر علی اکبر میرزایی

دکتر ابراهیم ملاشاهی

اکبر زارع

سمانه وحید