

شماره ثبت در حقوق ۱۳۷۷۴۹۶

تاریخ ۹۴، ۱۱، ۷

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

پیتیک، ترمودینامیک و مکانیک واکنشهای معدنی

تدوین:

دکتر زهرا شریعتی نیا

عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

سرشناسه

عنوان و نام پدیدآورنده

مشخصات نشر

مشخصات ظاهری

شابک

وضعیت فهرست نویسی

موضوع

موضوع

شناسه افزوده

رده‌بندی کنگر

رده‌بندی دیویی

شماره کتابشناسی ملی

شریعتی‌نیا، زهرا، ۱۳۵۵-

سینتیک، ترمودینامیک و مکانیسم واکنش‌های معدنی /

گردآوری زهرا شریعتی‌نیا.

تهران: دانشگاه صنعتی امیرکبیر، مرکز نشر، ۱۳۹۴.

۴۳۳ ص.

978-964-463-618-9

فیفا:

مکانیسم‌های واکنش (شیمی)

شیمی -- واکنش‌ها

دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران). مرکز نشر

۱۳۹۴ ۹ س ۴ ش / ۵ / ۵۰۲ QD

۵۴۷/۱۳۹:

۴۰۸۸۴/۱:



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی‌تکنیک تهران)

این کتاب در جلسه ۱۳۹۴/۸/۱۰ شورای چاپ و
نشر دانشگاه امیرکبیر به تصویب رسیده است.

عنوان کتاب

تدوین

ناشر

لیتوگرافی، چاپ و صحافی

چاپ اول

تیراژ

قیمت

شابک

سینتیک، ترمودینامیک و مکانیسم واکنش‌های معدنی

دکتر زهرا شریعتی‌نیا.

انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)

انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)

زمستان ۱۳۹۴

۳۰۰ نسخه

تلفن مرکز پخش: ۶۶۴۹۸۸۶۸ ۲۲۰۰۰ تومان

ISBN : 978-964-463-618-9 ۹۷۸-۹۶۴-۴۶۳-۶۱۸-۹

آدرس: خیابان ولیعصر، روبروی خیابان بزرگمهر، فروشگاه کتاب مرکز نشر دانشگاه صنعتی

امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)

حق چاپ برای ناشر محفوظ است.

این کتاب برای جلوگیری از انتشار غیرمجاز رمزگذاری شده است.

فهرست مطالب

فصل اول. سینتیک شیمیایی.....	۱
۱-۱ قوانین سرعت.....	۱
۲-۱ جملات سرعت انتگرال گیری شده.....	۲
۱-۲-۱ واکنشهای مرتبه اول.....	۲
۲-۲-۱ واکنشهای برگشت پذیر مرتبه اول.....	۴
۳-۲-۱ واکنشهای مرتبه دوم.....	۵
۴-۲-۱ واکنشهای مرتبه اول متوالی.....	۶
۵-۲-۱ سایر قوانین سرعت متداول مشاهده شده.....	۱۱
۳-۱ بازآمدهای حالتی.....	۱۳
۱-۳-۱ حجم فعال.....	۱۶
۲-۳-۱ نمودارهای واکنش.....	۱۸
۴-۱ برگشت پذیری میکروسکوپ.....	۱۸
۵-۱ روابط خطی انرژی آزاد.....	۱۹
۶-۱ روش سینتیکی.....	۲۱
۱-۶-۱ طیفهای جذبی.....	۲۲
۲-۶-۱ تشدید مغناطیسی هسته.....	۲۷
۳-۶-۱ جذب گاز.....	۳۳
۴-۶-۱ روشهای جریان متوقف.....	۳۵
۵-۶-۱ روشهای دیگر.....	۳۶
۷-۱ دسته بندی مکانیسمها.....	۳۸
منابع.....	۴۱
فصل دوم. تعیین سرعت واکنش بصورت تجربی.....	۴۵
۱-۲ کلیات.....	۴۵
۱-۲-۱ گونه های واکنشگر در محلول.....	۴۵
۲-۱-۲ استوکیومتری واکنش.....	۴۸

۴۹.....	۳-۱-۲ طبیعت محصولات
۴۹.....	۴-۱-۲ اثر ناخالصیها
۵۰.....	۵-۱-۲ کنترل شرایط تجربی
۵۲.....	۲-۲ روشهای شروع واکنش و محدوده های زمانی آنها
۵۴.....	۳-۲ روشهای جریان
۵۴.....	۱-۳-۲ جریان پیوسته
۵۶.....	۲-۳-۲ جریان خاموش
۵۸.....	۳-۳-۲ جریان متوقف
۶۰.....	۴-۲ روشهای آسایش
۶۱.....	۱-۴-۲ جهش دما
۶۳.....	۲-۴-۲ جهش فشار
۶۴.....	۳-۴-۲ جهش میدان الکتریکی
۶۵.....	۴-۴-۲ جذب اولتراسونیک
۶۷.....	۵-۲ اغتشاشات بزرگ
۶۸.....	۱-۵-۲ فتولیز فلش یا لیزری
۷۲.....	۳-۵-۲ رادیولیز ضربانی
۷۴.....	۳-۵-۲ مقایسه روشهای اغتشاش بزرگ
۷۵.....	۶-۲ روشهای رقابتی
۷۶.....	۷-۲ ثابتهای سرعت قابل دسترس با استفاده از روشهای واکنش سریع
۷۸.....	۸-۲ روشهای آشکارسازی پیشرفت یک واکنش
۷۹.....	۹-۲ اسپکتروفتومتری
۷۹.....	۱-۹-۲ نواحی ماورای بنفش و مرئی
۸۶.....	۲-۹-۲ ناحیه مادون قرمز
۸۸.....	۳-۹-۲ فلورئورسانس
۹۰.....	۴-۹-۲ پلاریمتری
۹۴.....	۵-۹-۲ NMR ناحیه
۹۵.....	۶-۹-۲ پهن شدگی خط NMR
۱۰۳.....	۷-۹-۲ EPR ناحیه
۱۰۴.....	۸-۹-۲ پهن شدگی خط EPR
۱۰۴.....	۱۰-۲ روشهای غیر اسپکتروفتومتری
۱۰۵.....	۱-۱۰-۲ تغییرات pH
۱۰۸.....	۲-۱۰-۲ پروبهای کاتیونی و آنیونی
۱۰۸.....	۳-۱۰-۲ رسانایی
۱۰۹.....	۴-۱۰-۲ تغییرات حرارتی
۱۱۰.....	۵-۱۰-۲ تغییرات فشار

۱۱۰	۶-۱۰-۲ روشهای الکتروشیمیایی
۱۱۲	۱۱-۲ روشهای دسته ای
۱۱۴	۱۲-۲ روشهای رقابتی
۱۱۵	۱-۱۲-۲ رابطه استرن-ولمر
۱۱۶	۲-۱۲-۲ تقسیم ایزوتوپی
۱۱۷	۱۳-۲ مطالعه حالت‌های گذار
۱۱۷	۱-۱۳-۲ خواص طیفی حالت‌های گذار
۱۱۹	۲-۱۳-۲ خواص ترمودینامیکی حالت‌های گذار
۱۲۰	۳-۱۳-۲ واکنش پذیری شیمیایی حالت‌های گذار
۱۲۱	منابع

۱۲۵	فصل ۳. م. واکنشهای جانشینی در کمپلکسهای مربع مسطح
۱۲۶	۱-۳ واکنشهای جانشینی
۱۳۱	۲-۳ اثر ترانس
۱۳۵	۳-۳ سایر اثرهای سرعت
۱۳۶	۱-۳-۳ اثر سپس
۱۳۹	۲-۳-۳ اثرات گروه ترک
۱۴۰	۳-۳-۳ اثر نوکلئوفیل وارد شونده
۱۴۴	۴-۳-۳ اثرات حلال
۱۴۶	۴-۳ پارامترهای فعالسازی
۱۴۶	۵-۳ فرایندهای تفکیکی
۱۴۸	۶-۳ سایر مراکز فلزی
۱۴۹	۱-۶-۳ کمپلکسهای Pd(II)
۱۵۲	۲-۶-۳ کمپلکسهای Ni(II)
۱۵۲	۳-۶-۳ کمپلکسهای Au(III)
۱۵۴	۷-۳ جمع بندی
۱۵۶	منابع

۱۵۹	فصل چهارم. واکنشهای جانشینی در کمپلکسهای هشت وجهی نوع ورنر
۱۶۳	۱-۴ سینتیک
۱۶۶	۲-۴ مکانیسمها
۱۷۲	۳-۴ اثرات گروه ترک کننده، کیلیت و لیگاند
۱۷۵	۴-۴ اثر فلز
۱۷۹	۵-۴ کاتالیز اسیدی و بازی
۱۷۹	۱-۵-۴ کاتالیز اسیدی

۱۸۱.....	۴-۵-۲ کاتالیز بازی.....
۱۸۲.....	۴-۶ شیمی فضایی واکنشهای جانشینی هشت وجهی.....
۱۸۵.....	۴-۷ جمع بندی.....
۱۸۵.....	منابع.....

۱۸۹.....	فصل پنجم. واکنشهای جانشینی در کمپلکسهای آلی فلزی.....
۱۹۰.....	۵-۱ پیوند لیگاند.....
۱۹۳.....	۵-۲ واکنشهای جانشینی فلز کربونیل.....
۱۹۶.....	۵-۲-۱ اثرات فلز روی واکنش پذیری.....
۱۹۶.....	۵-۲-۱-۱ اثر بار.....
۱۹۷.....	۵-۲-۲ اثرات ردیف.....
۱۹۸.....	۵-۲-۳ اثرات الکترونی.....
۲۰۰.....	۵-۲-۴ اثرات حلال.....
۲۰۲.....	۵-۳-۲ طبیعت حواسط.....
۲۰۳.....	۵-۲-۴ شیمی فضایی تفکک CO.....
۲۰۳.....	۵-۳-۳ تفکیک سایر لیگاندها.....
۲۰۶.....	۵-۴ اثرات لیگاند.....
۲۰۹.....	۵-۵ کمپلکسهایی با ۱۷ الکترون.....
۲۱۲.....	۵-۶ جانشینی روی کمپلکسهای فلز کربونیل و پیوندهای M-M.....
۲۱۳.....	۵-۶-۱ دایمرهای فلز کربونیل.....
۲۱۸.....	۵-۶-۲ کلاسترهای فلز واسطه.....
۲۲۷.....	۵-۷ واکنشهای جانشینی لیگاند روی کمپلکسهای آلکیل.....
۲۲۸.....	۵-۷-۱ سینتیک و قانون سرعت.....
۲۳۰.....	۵-۷-۲ اثر حلال.....
۲۳۲.....	۵-۷-۳ اثر لیگاند وارد شونده.....
۲۳۳.....	۵-۷-۴ بررسیهای شیمی فضایی.....
۲۳۷.....	۵-۷-۵ طبیعت حدواسط.....
۲۴۲.....	۵-۷-۶ جمع بندی.....
۲۴۲.....	۵-۸ کمپلکسهای هیدریدی.....
۲۴۴.....	۵-۹ نیتروزیل، آلیل و سایر کمپلکسها.....
۲۵۱.....	۵-۱۰ جمع بندی.....
۲۵۱.....	منابع.....

۲۵۵.....	فصل ششم. افزایش اکسایشی و حذف کاهششی.....
۲۵۵.....	۶-۱ افزایش اکسایشی.....

۲۵۸	۱-۱-۶ شیمی فضایی
۲۶۱	۲-۱-۶ مطالعات سینتیکی
۲۶۶	۳-۱-۶ مکانیسمها
۲۶۶	۱-۳-۱-۶ افزایش همزمان
۲۶۷	۲-۳-۱-۶ حمله نوکلئوفیلی
۲۷۱	۳-۳-۱-۶ مکانیسمهای رادیکالی
۲۷۲	۴-۳-۱-۶ سایر کمپلکسهای فلزی
۲۷۶	۴-۱-۶ افزایش اکسایشی پیوندهای C-H
۲۷۸	۵-۱-۶ حذف β
۲۸۰	۲-۶ حذف کاهشی
۲۸۳	۱-۲-۶ بررسیهای مکانیسمی
۲۸۳	۱-۱-۲-۶ حذف کاهشی H_2
۲۸۴	۱-۲-۵ حذف کاهشی پیوندهای C-H
۲۸۶	۳-۱-۲-۶ تشکیل پیوند C-C
۲۹۲	۲-۲-۶ حذف کاسی دسته ای
۲۹۵	۳-۶ افزایش اکسایش و حذف کاهشی
۲۹۸	۴-۶ جمع بندی
۲۹۸	منابع

۳۰۳	فصل هفتم. واکنشهای اکسایش-کاسی، انتقال الکترون
۳۰۶	۱-۷ ملاحظات نظری
۳۰۸	۲-۷ انتقال الکترون کره بیرونی
۳۱۷	۳-۷ مکانیسمهای کره درونی
۳۲۰	۱-۳-۷ طبیعت لیگاند پل شونده
۳۲۵	۲-۳-۷ ملاحظات دیگر برای واکنشهای کره درونی
۳۲۶	۴-۷ انتقال الکترون دوربرد
۳۲۸	۵-۷ انتقال چند الکترونی
۳۲۸	۶-۷ واکنشهای انتقال الکترون آلی فلزی
۳۳۰	۱-۶-۷ آنیونهای فلز کربونیل
۳۳۱	۲-۶-۷ واکنشهای کره بیرونی
۳۳۳	۳-۶-۷ واکنشهای کره درونی
۳۳۵	۴-۶-۷ کمپلکسهای ۱۷ الکترونی
۳۳۷	۷-۷ جمع بندی
۳۳۸	منابع

۳۴۳	فصل هشتم. ایزومری و تغییر شیمی فضایی
۳۴۵	۱-۸ ایزومری صورتبندی
۳۴۷	۲-۸ ایزومری پیکربندی
۳۴۸	۱-۲-۸ مسطح و چهاروجهی
۳۴۸	۲-۲-۸ مسطح و هرم مربعی
۳۴۹	۳-۲-۸ مسطح و هشت وجهی
۳۵۲	۴-۲-۸ چهاروجهی و هشت وجهی
۳۵۲	۳-۸ تعادلهای اسپینی در کمپلکسهای هشت وجهی
۳۵۴	۴-۸ ایزومری اتصال
۳۵۵	۱-۴-۸ مطالعات نوآرایی
۳۵۸	۵-۸ ایزومری هندسی و نوری
۳۵۸	۶-۸ کمپلکسهای هشت وجهی
۳۶۰	۱-۶-۸ کمپلکسهای از نوع $M(AA)_3$
۳۶۸	۲-۶-۸ کمپلکسهای از نوع $M(AA)_3$
۳۷۱	۳-۶-۸ کمپلکسهای از نوع $M(L_1)(L_2)$
۳۷۲	۴-۶-۸ کمپلکسهای از نوع $M(AA)_2XY$ و $M(AA)_2$
۳۷۶	۵-۶-۸ شکل‌های ایزومری بعنوان پروبهای زیستی
۳۷۹	۷-۸ کمپلکسهای چهار کئوردینه
۳۷۹	۱-۷-۸ ایزومری نوری کمپلکسهای چهاروجهی
۳۸۱	۲-۷-۸ ایزومری هندسی کمپلکسهای مربع مسطح
۳۸۵	۸-۸ کمپلکسهای پنج، هفت و هشت کئوردینه
۳۸۷	۹-۸ وارونگی و مبادله پروتون روی نیتروژن نامتقارن
۳۹۴	منابع
۳۹۹	نمایه
۴۰۵	واژه نامه فارسی
۴۱۵	واژه نامه انگلیسی

دیباچه

یکی از راههایی که شیمیدانان قادر به جهت دهی یک واکنش هستند کنترل سرعت واکنش ها می باشد. سرعت واکنش، عبارت از تغییر غلظت هر یک از مواد اولیه یا مواد حاصل نسبت به زمان انجام واکنش است. در واقع، سرعت یک واکنش، روند تبدیل مواد واکنش دهنده به محصول در مدت زمان معینی را نشان می دهد. سرعت واکنشها یکی از مهمترین بحثها در سینتیک شیمیایی است. شیمیدانها همیشه دنبال راهی هستند که سرعت واکنش مفید را بالا ببرند تا در زمان کوتاه بازده بالایی داشته باشند و یا در پی راهی برای کاهش سرعت یا متوقف ساختن برخی واکنشهای مضر هستند. هدف از مطالعه سرعت یک واکنش این است که بدانیم آن واکنش چقدر سریع می دهد. ترمودینامیک شیمیایی، امکان وقوع واکنش را پیش بینی می کند، اما سینتیک شیمیایی چگونه انجام یک واکنش و مراحل انجام آن و سرعت پیشرفت واکنش را بیان می کند. از لحاظ سرعت، واکنشها به چند دسته تقسیم می شوند: (الف) واکنشهای خیلی سریع که زمان انجام این واکنشها خیلی کم و حدود 10^{-10} ثانیه است. (ب) واکنشهای سریع که زمان انجام این واکنشها کم و در حدود حساسیت انسان به زمان (ثانیه) است. (ج) واکنشهای معمولی، اکثر واکنشهای که در آزمایشگاهها با آنها سرو کار داریم از این نوع هستند و در حدود دقیقه ها یا چند ساعت طول می کشند. (د) واکنشهای کند که در حدود روزها و هفته ها طول می کشند. (ه) واکنشهای خیلی کند که در حدود سالها و قرنها طول می کشند. فقط تعداد اندکی از واکنشهای شیمیایی را می توان با سرعت ثابتی پیش می روند. بیشتر واکنشها در آغاز واکنش که غلظت واکنش دهنده ها بالا است با سرعت پیش رفته و با کم شدن غلظت از سرعت کاسته شده و با کامل شدن واکنش به صفر می رسد. برخی از واکنشها هم سرعت آنها پس از مدتی ثابت می ماند. چنین واکنشهایی، واکنشهای

تعادلی نام دارند. اولین مطالعات در سینتیک شیمیایی مربوط به اندازه گیری سرعت واکنشها می باشد و با بررسی این سرعتها می توان مکانیسم کامل واکنش مورد مطالعه را پیش بینی نمود. مکانیسم واکنشهای پیچیده ای که معمولا واکنشگرها در تغییرات چند مرحله ای انجام می دهند (یعنی فرایند حاکم بر واکنش)، تنها از طریق مطالعه سینتیکی قابل حصول می باشد.

کتاب حاضر، در بر گیرنده مبانی سینتیک شیمیایی برای ترکیبات کنوردیناسیونی (مربع مسطح، چهاروجهی، هشت وجهی) و آلی فلزی و همچنین انواع واکنشهای آنها مانند جانشینی، افزایش اکسایشی، حذف کاهشی، اکسایش-کاهش و انتقال الکترون می باشد. بعلاوه، ایزومرهای مختلف مشاهده شده برای کمپلکسهای معدنی مورد مطالعه قرار می گیرند.

در فصل اول این کتاب، مبانی سینتیک (سرعت یک واکنش شیمیایی) شامل قوانین ساده سرعت و نمودارهای واکنش که برای تشخیص مکانیسمهای مختلف ضروری هستند و همچنین مکانیسم های انتقال ترانسمی و ترانسی-بکس-بکس بررسی خواهند شد. در فصل دوم، انواع روشهای تجربی برای تعیین سرعت واکنشها مانند روشهای جریان پیوسته، جریان خاموش، جریان متوقف، روشهای آسایش، جهش دما، فتولیز فلش یا لیزری، رادیولیز ضربانی، اسپکتروفتومتری، فلوروسنس، روشهای الکتروشیمیایی و غیره ارائه می شوند. در فصلهای سوم و چهارم بترتیب واکنشهای جانشینی در کمپلکسهای مربع مسطح و هشت وجهی مورد مطالعه قرار می گیرند که در آنها اثر پارامترهای مختلفی همچون اثرات گروه ترک کننده، نوکلئوفیل وارد شونده و حلال بررسی خواهند شد. در فصلهای پنجم و ششم بترتیب واکنشهای جانشینی در کمپلکسهای آلی فلزی و واکنشهای افزایش اکسایش و حذف کاهشی بیان می گردند. در فصل هفتم، واکنشهای اکسایش-کاهش شامل انتقال الکترون کره درونی و کره بیرونی و در فصل هشتم، ایزومری هندسی و نوری و تغییر شیمی فضایی در کمپلکسهای مختلف آورده شده اند.

این کتاب به منظور استفاده اساتید و دانشجویان علاقمند، که در اطلاعات در زمینه سینتیک، ترمودینامیک و مکانیسم واکنشهای معدنی نوشته شده است و امیدوارم بدین وسیله گام مفیدی در راستای توسعه دانش شیمی معدنی برداشته شده باشد.

دکتر زهرا شریعتی نیا

پاییز ۱۳۹۴