

۱۲۸۴۴۵۷  
۹۶/۱۲/۱۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# سینتیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی

تالیف

ژانت سلیمان نژاد

دانشگاه تهران (دانشیار شیمی معدنی)



شماره مسلسل ۸۶۷۳

شماره انتشار ۳۶۹۰

# انتشارات دانشگاه تهران

سرشناسه  
عنوان و نام پدیدآور  
مشخصات نشر  
مشخصات ظاهری  
فروست  
شابک  
وضعیت فهرست‌نویسی  
یادداشت  
رداشت  
شماره افزوده  
ه‌بندی کنگره  
رده‌بندی دی‌سی  
شماره کتابخانه‌شناسی

: سلیمان نژاد، زانت  
: سینتیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی / تألیف زانت سلیمان‌نژاد.  
: تهران: دانشگاه تهران، مؤسسه انتشارات، ۱۳۹۴.  
: ۱۹۳ د: مصور، جدول، نمودار.  
: انتشارات دانشگاه تهران؛ شماره انتشار ۳۶۹۰.  
: 978-964-03-6851-0  
: فیبا  
: کتابنامه.  
: مکانیسم‌های واکنش (شیمی)  
: دانشگاه تهران، مؤسسه انتشارات  
: ۱۳۹۴ ۹ س ۸ / ۵ / ۲ QD ۵۰۲  
: ۵۴۷/۱۳۹  
: ۴۰۷۶۰۲۵

این کتاب مشمول قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان است. تکثیر کتاب به هر روش اعم از فتوکپی، ریسوگرافی، تهیه فایل‌ها، pdf، طرح فزاینده، بازه‌بسی در وبلاگ‌ها، سایت‌ها، مجله‌ها و کتاب، بدون اجازه کتبی ناشر مجاز نیست و موجب پیگرد قانونی می‌شود.

ISBN-978-964-03-6851-0



9 789640 368510

عنوان: سینتیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی  
تألیف: دکتر زانت سلیمان‌نژاد  
نوبت چاپ: اول  
تاریخ انتشار: ۱۳۹۴  
شمارگان: ۵۰۰ نسخه  
ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران  
چاپ و صحافی: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران

«مسئولیت صحت مطالب کتاب با مؤلف است»

«کلیه حقوق برای ناشر محفوظ است»

بها: ۱۲۰۰۰۰ ریال

خیابان کارگر شمالی - خیابان شهید فرشی مقدم - مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران  
پست الکترونیک: [press@ut.ac.ir](mailto:press@ut.ac.ir) - تارنما: <http://press.ut.ac.ir>

بخش و فروش: تلفکس ۸۸۳۳۸۷۱۲

## فهرست مطالب

|              |                                                      |
|--------------|------------------------------------------------------|
| ۱.....       | تعیین قانون سرعت - واکنش‌های ساده                    |
| ۱-۱.....     | ۱- سرعت واکنش                                        |
| ۱-۲.....     | ۱-۲- ثابت سرعت واکنش                                 |
| ۱-۳.....     | ۱-۳- مرتبه واکنش و هم‌اگراریته                       |
| ۱-۴.....     | ۱-۴- واکنش‌های مرتبه صفر                             |
| ۱-۵.....     | ۱-۵- واکنش‌های مرتبه اول                             |
| ۱-۶.....     | ۱-۶- واکنش‌های مرتبه دوم                             |
| ۱-۷.....     | ۱-۷- واکنش‌های مرتبه سوم                             |
| ۱-۸.....     | ۱-۸- واکنش‌های مرتبه $n$ ام                          |
| ۲۷.....      | تعیین قانون سرعت - واکنش‌های پیچیده                  |
| ۲-۱.....     | ۲-۱- واکنش‌های برگشت پذیر                            |
| ۲-۲.....     | ۲-۲- واکنش‌های پی در پی                              |
| ۲-۳.....     | ۲-۳- واکنش‌های موازی                                 |
| ۲-۴.....     | ۲-۴- واکنش‌های مختلط                                 |
| ۲-۵.....     | ۲-۵- روش‌های تقریبی                                  |
| ۲-۵-۱.....   | ۲-۵-۱- تقریب حالت ایستا                              |
| ۲-۵-۲.....   | ۲-۵-۲- روش تعادل سریع                                |
| ۲-۵-۳.....   | ۲-۵-۳- تقریب مرتبه اول کاذب                          |
| ۲-۵-۳-۱..... | ۲-۵-۳-۱- تبدیل ثابت سرعت کاذب به ثابت سرعت واقعی     |
| ۲-۶.....     | ۲-۶- روش تبدیل لاپلاس                                |
| ۲-۶-۱.....   | ۲-۶-۱- تبدیل لاپلاس                                  |
| ۲-۶-۲.....   | ۲-۶-۲- ویژگی‌های تبدیل لاپلاس                        |
| ۲-۶-۳.....   | ۲-۶-۳- حل معادلات سینتیکی با استفاده از تبدیل لاپلاس |
| ۲-۷.....     | ۲-۷- روش دترمینان (یا ماتریس)                        |
| ۲-۷-۱.....   | ۲-۷-۱- ماتریس                                        |

- ۷۲-۲-۷-۲- حل معادلات سینتیکی با استفاده از روش ماتریس.....
- ۷۴-۲-۸- روش‌های عددی.....
- ۷۷- قانون سرعت و مکانیزم واکنش.....
- ۷۷-۲-۱- تفسیر مکانیزمی قانون سرعت.....
- ۷۷-۳-۱-۱- بستگی قانون سرعت به غلظت.....
- ۷۸-۳-۱-۲- عده جمله‌های مثبت در قانون سرعت.....
- ۸۲-۳-۱-۳- عده جمله‌های مخرج در قانون سرعت.....
- ۸۳-۳-۱-۴- اثر غلظت بر مرتبه گونه‌ها در قانون سرعت.....
- ۸۳-۳-۱-۵- رتبه کسری در قانون سرعت.....
- ۸۸-۳-۱-۶- م‌یه منفی یا (بستگی وارون) در قانون سرعت.....
- ۹۱-۳-۱-۷- مرتبه اول در قانون سرعت.....
- ۹۶-۳-۱-۸- مرتبه دوم در قانون سرعت.....
- ۹۸-۳-۱-۹- مراتب بالاتر از قانون سرعت.....
- ۱۰۱-۳-۱-۱۰- مجموع مراحل یک مکانیزم.....
- ۱۰۲-۳-۲- مطالب دیگر مرتبط با مکانیزم.....
- ۱۰۲-۳-۲-۱- عبارات سینتیکی (سرعت) متادال.....
- ۱۰۵-۳-۲-۲- مکانیزم‌های غیرقابل تمیز به لحاظ سینتیکی.....
- ۱۱۰- توابع ترمودینامیکی، سینتیکی و مکانیزم واکنش.....
- ۱۱۰-۴-۱- روابط خطی انرژی آزاد (LFER).....
- ۱۱۲-۴-۱-۱- رابطه خطی همت.....
- ۱۱۵-۴-۱-۲- رابطه خطی تافت.....
- ۱۱۷-۴-۱-۳- رابطه خطی مارکس.....
- ۱۱۹-۴-۱-۴- رابطه خطی هانچ.....
- ۱۲۰-۴-۱-۵- رابطه خطی سوین-اسکات.....
- ۱۲۱-۴-۲- پارامترهای فعالسازی.....
- ۱۲۲-۴-۲-۱- آنتالپی و آنتروپی فعالسازی- اثر دما بر سرعت واکنش.....
- ۱۲۶-۴-۲-۲- حجم فعالسازی- اثر فشار بر سرعت واکنش.....
- ۱۲۸-۴-۲-۳- ارتباط ایزوسینتیک.....
- ۱۳۱- روش‌های تجربی اندازه‌گیری سرعت واکنش.....
- ۱۳۲-۵-۱- روش‌های جریان.....
- ۱۳۳-۵-۱-۱- روش جریان خاموش.....
- ۱۳۳-۵-۱-۲- روش جریان متوقف شده.....

|     |                                               |
|-----|-----------------------------------------------|
| ۱۳۷ | ۵-۱-۳- روش جریان پیوسته                       |
| ۱۴۰ | ۵-۲- روش‌های آسایش                            |
| ۱۴۰ | ۵-۲-۱- اختلالات کوچک                          |
| ۱۴۲ | ۵-۲-۱-۱- جهش دما                              |
| ۱۴۴ | ۵-۲-۱-۲- جهش فشار                             |
| ۱۴۶ | ۵-۲-۱-۳- جهش غلظت                             |
| ۱۴۶ | ۵-۲-۱-۲- جهش الکتریکی                         |
| ۱۴۷ | ۵-۲-۲- اختلالات بزرگ                          |
| ۱۴۷ | ۵-۲-۲-۱- روش‌های پرتوکافت پالسی               |
| ۱۵۰ | ۵-۲-۲-۲- روش‌های نورکافت جرقه‌ای              |
| ۱۵۲ | ۵-۲-۲-۲- روش لوله‌های شک                      |
| ۱۵۴ | ۵-۲-۳- تکنیک‌های آسایش دوره‌ای                |
| ۱۵۹ | سینتیک واکنش‌های کاتالیزوری                   |
| ۱۵۹ | ۶-۱- خصوصیات واکنش‌های کاتالیزوری             |
| ۱۶۰ | ۶-۲- انرژی‌های فعال‌سازی واکنش‌های کاتالیزوری |
| ۱۶۲ | ۶-۳- خودکاتالیزوری                            |
| ۱۶۶ | ۶-۵- سینتیک واکنش‌های کاتالیز شده با آنزیم    |
| ۱۷۱ | منابع و مراجع                                 |
| ۱۷۷ | پیوست ۱                                       |
| ۱۷۹ | پیوست ۲                                       |

## پیشگفتار

سینتیک شیمیایی واکنش‌ها از نظر ماهیت با سایر شاخه‌های دیگر علوم متفاوت است. معادلات بنیادی در زمینه‌های دیگر (همچون قوانین نیوتن، قوانین ترمودینامیک و ...) قوانین طبیعی هستند که همیشه یکسانند. در مقابل قوانین بنیادی سینتیک شیمیایی که همان معادلات سرعت واکنش‌های شیمیایی‌اند، از یک مورد به مورد دیگر بسته به اتفاقات مولکولی که در حین واکنش رخ می‌دهند، تفاوت دارند. علاوه بر این، واکنش جدید در ابتدا معادله سرعت شناخته شده نیست و برای تعیین آن می‌بایست آزمایش‌هایی صورت گیرد. افزون بر این، دستورالعمل‌های استاندارد ارزش محدودی دارند و تعیین معادله جدید نیازمند ابتکار است.

یکی از دلایل مهم بررسی سرعت واکنش‌های شیمیایی تعیین سرعت تولید محصولات از مواد اولیه است که این سرعت را سپس با تغییر غلظت واکنش دهنده‌ها، فشار، دما یا کاتالیزورها می‌توان افزایش داد. اما دلیل مهم‌تر، بررسی مکانیزم واکنش‌ها در واقع تعیین مراحل بنیادی واکنش است، که سینتیک بستر بی‌نظیری را برای این مهم فراهم می‌کند.

یک بررسی سینتیکی به آن دقتی که بلورشناسی با پرتو ایکس ساختار یک ماده را تعیین می‌کند، نمی‌تواند مکانیزم یک واکنش را تعیین کند. اما مکانیزم واکنش یک پیشنهاد علمی است که می‌تواند مورد بازنگری قرار گیرد. به ندرت تنها یک مکانیزم با مشاهده تطبیق دارد. مکانیزم‌های پیشنهادی متعددی ممکن است برای یک مشاهده وجود داشته باشند و مطابقت با آنها احاطه داشته باشد. معمولاً با بررسی‌های اولیه تعدادی از مکانیزم‌ها حذف می‌شوند و این امر به یک یا تعداد کمی محدود می‌شود. اما حتی آن موقع نمی‌توان گفت که مکانیزم واقعاً اثبات شده است. پس از آزمایش‌هایی در آینده یک یا تعداد بیشتری از مکانیزم‌های باقیمانده را حذف کند یا مکانیزم جدیدی را به مجموعه اضافه کند. به بیانی می‌توان گفت مکانیزم قطعی هیچگاه به دست نمی‌آید اما مکانیزمی با دقت بیشتر، حاصل بررسی‌های پیش‌تر است. برای نمونه سرعت و مکانیزم واکنش‌های انتقال الکترون از سال ۱۹۵۰ به طور تجربی و نظری بررسی شده‌اند، اما تحقیقات برای یافتن جزئیات بیشتر هنوز ادامه دارد.

بررسی‌های جدی روی سینتیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی از شش دهه پیش و ابتدا توسط ف. باسلو، ر. کونین، ژ. ادواردز، ر. گ. پیرسون، ه. تائوبه، م. ل. تاب و ر. گ. ویلکینز، و سپس دانشجویان این افراد در ایالات متحده و انگلستان آغاز و پس از آن در آسیا مورد توجه واقع شد. گرچه در ابتدا نتایج در قالب مدل‌های موجود بررسی می‌شد اما دیری نپایید که بازبینی‌های اساسی و بررسی جزئیات

مکانیزمی ضرورت پیدا کرد. این روند تا به امروز ادامه داشته و با ورود گونه‌های جدید و پیچیده‌تر در واکنش‌ها و تکنیک‌های آزمایشگاهی پیشرفته و متعدد، بررسی جزئیات بسیار ظریف مکانیزم واکنش‌ها را می‌طلبد.

در طی پنج دوره تدریس درس "سینتیک، ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی" در دانشگاه تهران و آشنایی با نیازهای دانشجویان این کلاس‌ها ضرورت نگارش این کتاب شکل گرفت. در فصل اول، سینتیک واکنش‌های ساده که مستلزم یک تک مرحله هستند، مورد بررسی قرار گرفته است. اما از آنجا که اغلب واکنش‌های شیمیایی پیچیده و مستلزم بیش از یک مرحله‌اند، در فصل دوم روش‌هایی برای بررسی سینتیک واکنش‌های پیچیده ارائه شده است. حل دقیق معادلات مربوط به واکنش‌های پیچیده اغلب دشوار است به همین دلیل در این فصل برخی از روش‌های تقریبی نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند. از آنجا که مکانیزم موضوع اصلی شیمی معدنی است و با توجه به ارتباط تنگاتنگ مکانیزم واکنش با سینتیک در این کتاب و در فصل سوم و چهارم سعی شده تا علاوه بر آشنایی بیشتر با سینتیک شیمیایی، این ارتباط نیز در حد امکان معرفی شود. گاهی دو کمیت سینتیکی و ترمودینامیکی در یک واکنش به مازات‌ها رشد می‌کنند و آگاهی از کمیت ترمودینامیکی در کنار داده‌های سرعتی به تعیین مکانیزم کمک می‌کند، به همین دلیل در فصل چهارم قسمتی به کمیت‌های ترمودینامیکی اختصاص داده شده است. در فصل پنجم، برخی از روش‌های تجربی اندازه‌گیری سرعت برای واکنش‌های سریع که نیازمند تکنیک‌های خاص هستند، مطرح شده‌اند. واکنش‌هایی که در رنج سرعت‌های معمول قرار می‌گیرند، مطرح نشده‌اند چرا که تکنیک‌های متداول را می‌توان برای اندازه‌گیری سرعت آنها به کار برد. و در آخر، سینتیک واکنش‌های کاتالیزوری به طور مختصر در فصل ششم ارائه شده است.

از آنجا که کتاب برای دانشجویان رشته شیمی معدنی تحریر می‌شد سعی بر آن بوده که حتی الامکان مثال‌ها از واکنش‌های معدنی انتخاب شوند و از آنجا که جامعه هدف مد نظر بنده عمدتاً دانشجویان مقطع کارشناسی ارشد هستند، مطالب به گونه‌ای مطرح شده که حتی برای دانشجویانی که زمینه ریاضی محدودی دارند قابل استفاده باشد.

در پایان، صمیمانه و با سپاس، کتاب حاضر را به همسر اندیشمندم آقای دکتر شاهین حیدری تقدیم می‌نمایم.