

سینتیک شیمیایی

مبانی و کاربردها

تدوین و گردآوری:

دکتر محمد ایزدیار

عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد

دکتر محمدرضا بزرگمهر

عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد

سرشناسه: ایزدیار، محمد، ۱۳۵۳ - گردآورنده
 عنوان و نام پدیدآور: سینتیک شیمیایی میانی و کاربردها / تدوین و گردآوری: محمد ایزدیار، محمدرضا یزرگمهر.
 مشخصات نشر: مشهد: سخن گستر، ۱۳۹۱.
 مشخصات ظاهری: ۳۳۲ ص: مصور، جنول، نمودار.
 شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۳۴۷-۱۱۴-۷
 وضعیت درست‌نویسی: فیا
 موضوع: شیمی - واکنش‌ها - سرعت
 شناسه افزودنی بزرگمهر، محمدرضا، ۱۳۵۵ - گردآورنده
 رده‌بندی دکنکر: ۹ ۱۳۹۱ س ۹ الف / QD ۵۰۱
 رده‌بندی دهبی: ۵۴۱/۳۹
 شماره کتابخانه ملی: ۳۷۵۶۹۶۲



۱۶۶

◆ ناشر: معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد و انتشارات سخن گستر

◆ نام کتاب: سینتیک شیمیایی میانی و کاربردها

◆ تدوین و گردآوری: دکتر محمد ایزدیار، دکتر محمدرضا یزرگمهر

◆ شمارگان: ۱۰۰۰ جلد

◆ نوبت چاپ: اول / زمستان ۱۳۹۱

◆ چاپ: چاپخانه میثاق

◆ شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۳۴۷-۱۱۴-۷

مرکز پخش: مشهد- خیابان راهنمایی- جنب دانشکده علوم نمایشگاه و فروشگاه کتاب

دانشگاه آزاد اسلامی مشهد تلفن: ۸۴۳۲۶۸۷

فهرست مطالب

۱۱	چکیده
۱۳	فصل اول: نیروهای بین ذره‌ای
۱۳	۱-۱- مقدمه
۱۳	۲-۱- پتانسیل‌های بین اتمی ساده
۱۴	۱-۲-۱- پتانسیل کره سخت
۱۵	۲-۲-۱- پتانسیل چاه مربعی
۱۵	۳-۲-۱- پتانسیل لئارد - جونز (پتانسیل ۶-۱۲)
۱۶	۴-۲-۱- برهمکنشهای پیوندی و پتانسیل مورس
۱۷	۵-۲-۱- تقریب هماهنگی در پتانسیل نزدیک به موقعیت تعادلی
۱۸	۳-۱- پتانسیل‌های هماهنگ برای مولکول‌های چند اتمی
۲۳	۴-۱- آنالیز شیوه نرمال
۲۶	۵-۱- سطوح انرژی پتانسیل
۲۷	۱-۵-۱- محاسبات کوانتومی Ab initio
۲۷	۱-۱-۵-۱- روش پولونی، آیرینگ و لاندن
۲۸	۲-۱-۵-۱- روش‌های تغییر
۲۸	۶-۱- نمودارهای کانتور انرژی پتانسیل و نیمرخ‌ها
۳۰	۷-۱- اشکال سطوح انرژی پتانسیل
۳۱	۱-۷-۱- واکنش مستقیم
۳۱	۲-۷-۱- واکنش با یک کمپلکس برخوردی و چاه
۳۳	۸-۱- جنبه‌های جزئی‌تر از اشکال مختلف سدهای انرژی پتانسیل
۳۳	۱-۸-۱- واکنش‌های گرمازا و گرماگیر، سطوح جاذبه و دافعه

۳۷	۱-۸-۲- سدهای پتانسیل تدریجی و ناگهانی.....
۴۰	منابع خواندنی پیشنهادی.....
۴۱	پرسش‌های فصل اول.....
۴۲	فصل دوم: برخوردهای بین مولکولی.....
۴۲	۱-۲- مقدمه.....
۴۲	۲-۲- مطالعه دینامیک کلاسیک برخوردهای مولکولی.....
۴۷	۲-۲- استفاده از روش‌های تقریبی در محاسبه زاویه انحراف.....
۵۰	۲-۴- سطح مقطع پراکندگی در برخوردهای کشسان.....
۵۳	۲-۴-۱- تعیین سطح مقطع برخورد.....
۵۶	۲-۴-۲- سطح مقطع در واکنش‌های شیمیایی.....
۵۸	۲-۴-۳- پراکندگی درات با پتانسیل‌های پیچیده‌تر.....
۶۳	۲-۴-۴- تبادل انرژی در برخوردهای ناکشسان.....
۶۵	منابع خواندنی پیشنهادی.....
۶۵	پرسش‌های فصل دوم.....
۶۷	فصل سوم: مفاهیم اولیه سینتیک شیمیایی.....
۶۷	۱-۳- مقدمه.....
۶۷	۲-۳- سرعت واکنش.....
۶۸	۳-۱-۲- روش تجربی تعیین سرعت.....
۶۹	۳-۲-۲- ثابت سرعت.....
۷۰	۳-۲-۳- مولکولاریته و مرتبه واکنش.....
۷۲	۳-۳- محاسبه سرعت واکنش.....
۷۳	۳-۱-۳- معادلات انتگرالی برای واکنش مرتبه اول با یک واکنشگر.....
۷۴	۳-۲-۳- معادلات انتگرالی برای واکنش‌هایی با بیش از یک واکنشگر.....
۷۵	۳-۴- زمان نیمه عمر واکنش.....
۷۵	۳-۵- واکنش‌های مرتبه صفر.....
۷۷	۳-۶- واکنش‌های مرتبه اول.....
۷۹	۳-۶- واکنش‌های پرتوزایی.....

۸۰	۸-۳- واکنش‌های مرتبه دوم.....
۸۰	۳-۸-۱- واکنش‌های مرتبه دوم با غلظت اولیه واکنشگر برابر.....
۸۱	۳-۸-۲- واکنش‌های مرتبه دوم با غلظت اولیه واکنشگر نابرابر.....
۸۳	۳-۸-۳- کاهش مرتبه واکنش.....
۸۴	۳-۸-۴- واکنش مرتبه دوم در شرایطی که غلظت واکنشگرها به مقدار ناچیزی با هم تفاوت دارند.....
۸۵	۳-۸-۵- واکنش خودکاتالیزوری مرتبه دوم.....
۸۶	۳-۹- واکنش‌های مرتبه سوم.....
۸۷	۳-۹-۱- اگر غلظت اولیه واکنشگرها برابر باشند.....
۸۸	۳-۹-۲- اگر غلظت اولیه سه واکنشگر متفاوت باشند.....
۸۹	۳-۹-۳- اگر دو واکنشگر با نسبت استوکیومتری ۲ به ۱ باشند.....
۸۹	۳-۹-۴- اگر دو واکنشگر دارای غلظت اولیه مساوی و دیگری با غلظت متفاوت از آن دو باشد.....
۹۰	۳-۱۰- تعیین مرتبه واکنش.....
۹۲	۳-۱۰-۱- روش انتگرالی.....
۹۲	۳-۱۰-۲- روش زمان نیمه عمر.....
۹۳	۳-۱۰-۳- روش ترسیمی.....
۹۳	۳-۱۰-۴- روش دیفرانسیلی.....
۹۴	۳-۱۰-۵- روش جداسازی استوآلد.....
۹۴	۳-۱۱- روش‌های تجربی مطالعه سینتیک شیمیایی.....
۹۵	۳-۱۱-۱- روش هدایت سنجی.....
۹۶	۳-۱۱-۲- روش پلاروگرافی.....
۹۷	۳-۱۱-۳- روش پتانسیومتری.....
۹۸	۳-۱۱-۴- روش‌های نوری.....
۹۸	۳-۱۱-۵- مطالعه ضریب شکست.....
۹۹	۳-۱۱-۶- طیف سنجی.....
۱۰۰	۳-۱۲- اثر دما روی سرعت واکنش.....
۱۰۱	۳-۱۳- استخراج معادله آرنیوس.....
۱۰۳	۳-۱۴- روش تجربی تعیین انرژی فعالسازی و فاکتور آرنیوس.....

۱۰۶	منابع خواندنی پیشنهادی
۱۰۶	پرسش‌ها

فصل چهارم: واکنش‌های پیچیده..... ۱۱۰

۱۱۰	۱-۴- مقدمه
۱۱۱	۲-۴- واکنش‌های برگشت پذیر
۱۱۳	۳-۴- واکنش‌های متوالی
۱۱۳	۱-۳-۴- واکنش‌های متوالی مرتبه اول
۱۱۳	۱-۱-۳-۴- واکنش‌های متوالی دو مرحله‌ای مرتبه اول
۱۱۶	۲-۱-۳-۴- واکنش‌های متوالی سه مرحله‌ای مرتبه اول
۱۱۷	۲-۳-۴- واکنش‌های متوالی با مرتبه‌های بالاتر
۱۱۹	۴-۴- واکنش‌های موازی
۱۱۹	۱-۴-۴- تجزیه مرتبه اول یک واکنشگر به فراورده‌های متفاوت
۱۲۱	۲-۴-۴- تجزیه مرتبه اول واکنشگرهای متفاوت با فراورده‌های یکسان
۱۲۴	۵-۴- روش‌های تقریبی
۱۲۵	۱-۵-۴- تقریب حالت پایا
۱۲۶	۲-۵-۴- تقریب مرحله کند و تقریب تعادلی سریع
۱۲۷	۳-۵-۴- روش تقریب شبه درجه
۱۲۷	۶-۴- واکنش‌های زنجیری
۱۲۸	۱-۶-۴- واکنش‌های زنجیری خطی
۱۲۹	۲-۶-۴- واکنش‌های زنجیری شاخه‌دار
۱۳۱	منابع خواندنی پیشنهادی
۱۳۱	پرسش‌های فصل چهارم

فصل پنجم: نظریه‌های سرعت واکنش..... ۱۳۳

۱۳۳	۱-۵- مقدمه
۱۳۶	۲-۵- نظریه برخورد
۱۳۸	۱-۲-۵- فرکانس برخورد (Z)
۱۴۰	۲-۲-۵- فاکتور انرژی

۱۴۱	۵-۲-۳- فاکتور جهت گیری
۱۴۱	۵-۲-۴- سرعت برخورد
۱۴۲	۵-۲-۵- نقایص نظریه برخورد
۱۴۴	۵-۳-۳- نظریه حالت گذار (نظریه سرعت مطلق)
۱۴۶	۵-۳-۱- فرموله بندی نظریه حالت گذار از دیدگاه ترمودینامیک آماری
۱۴۶	۵-۳-۲- فرموله بندی نظریه حالت گذار از دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک
۱۴۸	۵-۳-۳- مقایسه پارامترها در نظریه برخورد با معادله آرنیوس
۱۴۹	۵-۳-۴- بررسی فاکتور فضایی از دیدگاه ترمودینامیک آماری
۱۵۱	۵-۴- واکنش های تحت کنترل ترمودینامیکی و سینتیکی
۱۵۲	۵-۵- فرضیه هاموند
۱۵۴	منابع خواندنی پیشنهادی
۱۵۴	پرسش های فصل پنجم
۱۵۶	فصل ششم: واکنش در محلول
۱۵۶	۶-۱- مقدمه
۱۵۸	۶-۲- بررسی اثر حلال روی سرعت واکنش در محلول
۱۶۰	۶-۳- اثر فشار داخلی روی سرعت واکنش
۱۶۲	۶-۴- اثر حلال پوشی
۱۶۲	۶-۵- واکنش در محلول یونی
۱۶۴	۶-۶- تغییرات آنتروپی
۱۶۶	۶-۷- اثر قدرت یونی روی سرعت واکنش
۱۷۰	۶-۸- اثرات دوقطبی روی سرعت واکنش
۱۷۱	۶-۹- اثرات ایزوتوپی
۱۷۳	منابع خواندنی پیشنهادی
۱۷۴	پرسش های فصل ششم
۱۷۵	فصل هفتم: روش های آزمایشگاهی مطالعه سرعت واکنش های سریع
۱۷۵	۷-۱- مقدمه
۱۷۵	۷-۲- روش های جریانی

۱۷۷	۷-۲-۱- جریان توده‌ای
۱۷۸	۷-۲-۲- جریان همزننده
۱۷۹	۷-۲-۳- روش جریان پیوسته
۱۷۹	۷-۲-۴- روش جریان متوقف شده
۱۸۰	۷-۲-۵- روش جریان شتابدار
۱۸۱	۷-۳- روش آسایش
۱۸۴	۷-۴- لوله‌های شوک
۱۸۵	۷-۵- نور کافت درختی
۱۸۵	۷-۶- روش طیف سنجی NMR
۱۸۶	۷-۷- روش طیف سنجی ESR
۱۸۶	منابع خواندنی پیشنهادی
۱۸۶	پرسش‌های فصل هفتم
۱۸۸	فصل هشتم: مطالعه واکنش‌های تک مولکولی
۱۸۸	۸-۱- مقدمه
۱۸۸	۸-۲- تشکیل مولکول‌های انرژی‌دار - نظریه لیندمان
۱۹۱	۸-۳- وابستگی ثابت سرعت به انرژی - تصحیح هیشل وود
۱۹۴	۸-۴- ثابت سرعت در حدود فشار بالا و پایین - نظریه هامنگ اسلیتر
۱۹۷	۸-۵- نظریه RRK (رایس، رامسپرگر و کاسل)
۲۰۰	۸-۶- نظریه RRKM (رایس، رامسپرگر، کاسل و موریس)
۲۰۱	۸-۶-۱- انواع توزیع‌های انرژی و درجات آزادی
۲۰۳	۸-۶-۲- محاسبه عبارت ثابت سرعت دیفرانسیلی
۲۰۳	۸-۶-۳- اشکال دیگر ثابت سرعت - محاسبه $k(E^*)$
۲۰۵	۸-۷- فعالسازی شیمیایی - واکنش‌های تک مولکولی در سیستم‌هایی که در حال تعادل گرمایی نیستند
۲۰۶	مراجع
۲۰۶	منابع خواندنی پیشنهادی
۲۰۶	پرسش‌های فصل هشتم

فصل نهم: واکنش در سطوح جامدات.....	۲۰۹
۱-۹- مقدمه.....	۲۰۹
۲-۹- میزان جذب.....	۲۰۹
۱-۲-۹- همدمای لانگمیر.....	۲۰۹
۱-۱-۲-۹- فرمولاسیون همدمای لانگمیر.....	۲۱۰
۱-۲-۹- تأمل بیشتر روی فرضیات همدمای لانگمیر.....	۲۱۲
۱-۲-۳- جذب تفکیکی.....	۲۱۴
۱-۲-۴- جذب رقابت.....	۲۱۵
۱-۲-۵- تأثیر ناهمگن بودن سطح روی میزان جذب.....	۲۱۶
۲-۲-۹- همدمای فروندلیچ.....	۲۱۶
۳-۲-۹- همدمای تمکین.....	۲۱۷
۴-۲-۹- همدمای BET.....	۲۱۸
۳-۹- سینتیک جذب شیمیایی.....	۲۱۹
۱-۳-۹- انرژی فعالسازی.....	۲۱۹
۲-۳-۹- سرعت جذب.....	۲۲۰
۳-۳-۹- سرعت واجذب.....	۲۲۲
۴-۳-۹- مکانیسم واکنش کاتالیزوری ناهمگن.....	۲۲۳
۱-۴-۳-۹- جذب و واجذب به عنوان مراحل تعیین کننده سرعت.....	۲۲۴
۲-۴-۳-۹- واکنش با فیلم جذب شده (سطحی) به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت.....	۲۲۵
۴-۹- سینتیک واکنش های کاتالیزوری ناهمگن.....	۲۲۶
۱-۴-۹- واکنش تک مولکولی.....	۲۲۶
۲-۴-۹- واکنش دومولکولی.....	۲۲۸
منابع خواندنی پیشنهادی.....	۲۳۰
پرسش های فصل نهم.....	۲۳۰

چکیده

کتاب سینتیک شیمیایی، مبانی و کاربردها مشتمل بر ۹ فصل است که نویسندگان آن سعی نموده‌اند انطباق کامل آن را با سرفصل‌های مصوب شورای گسترش آموزش عالی به منظور استفاده از آن به عنوان درس سینتیک شیمیایی پیشرفته دوره کارشناسی ارشد حفظ نمایند. در این کتاب علاوه بر تبیین مباحث سینتیکی محض، مباحث مهمی از دیدگاه مولکولی، سطوح انرژی پتانسیل، مکانیسم واکنش‌ها و روش‌های تجربی سرعت ارایه شده است. چیدمان مطالب به صورت پلکانی است که درک موضوعات کتاب به مفاهیم پیچیده نیاز ندارد و افراد مبتدی نیز می‌توانند با خواندن فصل‌های اولیه دانش سینتیکی خود را تقویت نموده و در فصل‌های پایانی از آن استفاده نمایند. از ویژگی‌های دیگر این کتاب آن است که می‌توان آن را به صورت خودخوان مورد استفاده قرار داد. در پایان هر فصل مجموعه‌ای از مراجع علمی معتبر ارایه شده است که خواننده در صورت نیاز با مراجعه به آنها می‌تواند مسایل و پرسش‌هایی که برایش مطرح می‌شود را جستجو نماید.

امید است کتاب حاضر، گام کوچکی در جهت ارتقاء دانش دانشجویان و استفاده کنندگانی باشد که به نحوی با سینتیک شیمیایی سروکار دارند. و ضمن تدریسی از کلیه عزیزان انتظار داریم که خوانندگان ارجمند در ارایه راهنمایی‌های لازم که در بهبود کیفیت کتاب در چاپ‌های بعدی مؤثر باشد بر مؤلفان منت گذاشته و ما را از نظرات ارزشمند خود بهره‌مند نمایند. در پایان لازم است از مسئولین محترم دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد به ویژه معاونت محترم پژوهشی جناب آقای دکتر بهارآرا و مدیر کل محترم پژوهشی جناب آقای دکتر سعیدی تشکر به عمل آوریم.

همچنین از سرکار خانم ناهید زمانی که با صبر و حوصله نسخه تایپ شده را مطالعه و تکمیل نمودند و از سرکار خانم لاجوردی و جناب آقای فقیهی کارشناسان محترم پژوهشی که با نهایت همکاری و صمیمانه ما را در چاپ این کتاب یاری دادند سپاسگزاری می‌نماییم.

دکتر محمد ایزدیار

دکتر محمد رضا بزرگمهر