

رسالة محمد

پایان نامه ی حاضر، حاصل پژوهش های نگارنده در دوره ی کارشناسی ارشد رشته ی شیمی گرایش شیمی فیزیک است که در سال ۹۳-۹۲ در دانشکده ی علوم دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر شاپور رضانی و مشاوره ی جناب آقای دکتر مهدی خیرمند از آن دفاع شده است و کلیه ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش شیمی فیزیک  
مطالعه‌ی تولید اتیلن اکسید از مسیر (کانال) واکنش اتیلن با  
رادیکال هیدروکسیل

استاد راهنما:  
دکتر شاپور رضانی

استاد مشاور:  
دکتر مهدی خیرمند

پژوهشگر:  
هاشم دستخون

بهمن ماه ۱۳۹۲



## مطالعه‌ی تولید اتیلن‌اکسید از مسیر (کانال) واکنش اتیلن با رادیکال هیدروکسیل

پژوهشگر:  
هاشم دستخون

پایان نامه  
ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ  
درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:  
شیمی فیزیک

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۲۶ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

- |      |   |
|------|---|
| امضا | ۱- استاد راهنما: دکتر شاپور رضائی با مرتبه علمی استادیار            |
| امضا | ۲- استاد مشاور: دکتر مهدی خیرمند با مرتبه علمی استادیار             |
| امضا | ۳- استاد داور داخل گروه: دکتر سید محمد اعظمی با مرتبه علمی استادیار |
| امضا | ۴- استاد داور خارج از گروه: دکتر سارا فخرایی علمی استادیار          |
| امضا | ۵- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر علیزاده مقدم با مرتبه علمی استادیار |

بهمن ماه ۱۳۹۲

تقدیم بہ:

تقدیم بہ مہربان فرشتگانی کہ:

کلمات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت  
رسیدن و تمام تجربہ ہمی یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آہناست

تقدیم بہ خانوادہ عزیزم.

## سپاسگزاری

سپاس و ستایش مر خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان . آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

صمیمانه ترین سپاس من، نثار اساتید بزرگوار و عزیزم جناب آقای دکتر شاپور رضانی، جناب آقای دکتر مهدی خیرمند، جناب آقای دکتر سید محمد اعظمی و سرکار خانم دکتر فخری یوسفی، که مرا از دانش و بینش خود بهره مند ساختند و محبت بی دریغ و علم وسیعشان، چراغ امید را در دلم همواره روشن ساخت و مرا بر طلب علم، تشویق نمودند.

از اساتید بزرگوار، سرکار خانم دکتر سارا فخرایی و جناب آقای دکتر سید محمد اعظمی که زحمت داوری این پایان نامه را کشیدند کمال تشکر را دارم.

از خانواده مهربانم و همچنین همسر عزیزم به خاطر زحمات بی پایانشان برای همیشه سپاسگزارم در پایان از دوستان عزیزم و تمامی کسانی که با صبوری تمام مرا در انجام این پژوهش یاری کردند، قدردانی میکنم.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

نام: هاشم

نام خانوادگی: دستخون

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

رشته و گرایش: شیمی فیزیک

استاد راهنما: دکتر شاپور رضانی

تاریخ دفاع: ۱۳۹۲/۱۱/۲۶

## مطالعه‌ی تولید اتیلن‌اکسید از مسیر (کانال) واکنش اتیلن با رادیکال هیدروکسیل

### چکیده

در این تحقیق، سنتتیک تولید اتیلن‌اکسید از واکنش اتیلن با رادیکال هیدروکسیل بررسی شده است. در ابتدا، ساختارهای بهینه شده‌ی واکنش دهنده‌ها، محصولات، کمپلکس‌های فعال و حد واسط‌ها در سطح MPWB1K و مجموعه پایه 6-31+G(d,p) با برنامه گوسین ۲۰۰۳ بدست آمده‌اند. برای این واکنش، دو مسیر به دست آمد و سطح انرژی پتانسیل برای دو مسیر با روش MPWB1K محاسبه شده که این سطح انرژی پتانسیل با استفاده از دستور IRC بدست آمده است. در مسیر اول دو حالت گذار و یک حد واسط و در مسیر دوم سه حالت گذار و دو حدواسط مشاهده شده است. انرژی کل محاسبه شده با استفاده از روش‌های مختلف برای تمام گونه‌ها گزارش شده است. همچنین انرژی نسبی گونه‌های مختلف این واکنش نسبت به Reactant در سطوح مختلف و انرژی نقطه صفر در سطح MPWB1K محاسبه شده است. دیاگرام انرژی پتانسیل برای دو مسیر در دو سطح MPWB1K و CCSD(T)/6-31++G(d,p) رسم شده است. منحنی آرنیوس برای مسیر اول با در نظر گرفتن عامل تونل‌زنی و بدون در نظر گرفتن آن در دماهای مختلف آورده شده است. ثابت سرعت مسیر اول بر اساس تئوری RRKM محاسبه شده است. پدیده تونل‌زنی نقش مهمی را در محاسبات سنتتیکی و دینامیکی واکنش‌ها به خصوص در دماهای پایین ایفا می‌کند. اثر تونل‌زنی روی ثابت سرعت مسیر اول محاسبه شده است. همچنین برای این واکنش پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده است.

**واژگان کلیدی:** سنتتیک، ثابت سرعت، منحنی انرژی پتانسیل، اثر تونل‌زنی، پارامترهای ترمودینامیکی

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه و تاریخچه</b>
۱-۱-۱-۱	مقدمه.....
۲-۱-۲-۱	اتیلن اکسید.....
۱-۲-۱-۱	کاربردهای اتیلن اکسید.....
۲-۲-۱-۱	شناسایی اتیلن اکسید.....
۳-۱-۳-۱	تاریخچه.....
	<b>فصل دوم: مبانی نظری</b>
۱-۲-۱-۱	سنتیک شیمیایی.....
۱-۱-۲-۱	مطالعات اولیه ی سنتیک.....
۲-۲-۲-۱	مکانیسم واکنش.....
۳-۲-۳-۱	سطح انرژی پتانسیل.....
۴-۲-۴-۱	سرعت واکنش.....
۵-۲-۵-۱	واکنش های مرتبه اول.....
۱-۵-۲-۱	واکنش های متوالی از مرتبه اول.....
۶-۲-۶-۱	وابستگی سرعت واکنش و دما.....
۷-۲-۷-۱	ترمودینامیک شیمیایی.....
۱-۷-۲-۱	قوانین ترمودینامیک.....
۲-۷-۲-۱	استفاده همزمان از عوامل ترمودینامیکی و سنتیکی.....
۳-۷-۲-۱	تفاوت های سنتیک و ترمودینامیک.....
۴-۷-۲-۱	انرژی فعالسازي.....
۵-۷-۲-۱	پذیره هاموند.....
۸-۲-۸-۱	نظریه های واکنش های دو مولکولی.....
۱-۸-۲-۱	نظریه ی برخورد.....
۱-۱-۸-۲-۱	کسری از برخوردها که منجر به انجام واکنش می شوند.....
۲-۸-۲-۱	نظریه حالت گذار.....
۱-۲-۸-۲-۱	سطوح انرژی پتانسیل.....
۳-۸-۲-۱	تئوری حالت گذار عمومی.....
۱-۳-۸-۲-۱	فرضیه تعادل.....
۲-۳-۸-۲-۱	مکانیک آماری و تعادل شیمیایی.....
۳-۳-۸-۲-۱	معادله سرعت.....



۲۵	..... فرمولبندی ترمودینامیکی تئوری CTST
۲۸	..... تئوری حالت گذار با صفحه‌ی جدا کننده‌ی متغیر
۲۹	..... تئوری CVTST
۳۲	..... پدیده‌ی تونل زنی

### فصل سوم: شیمی محاسباتی

۳۴	..... ۱-۳ مقدمه
۳۴	..... ۲-۳ روش‌های آغازین
۳۵	..... ۱-۲-۳ جفت شدن خوشه‌ای
۳۵	..... ۳-۳ روش‌های نیمه تجربی
۳۶	..... ۴-۳ روش‌های تابعیت چگالی
۳۷	..... ۱-۴-۳ نظریه اختلال مولر-پلزیت
۳۷	..... ۲-۴-۳ MPWB1K
۳۸	..... ۵-۳ تکنیک‌های بدست آوردن مسیر واکنش

### فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

۳۹	..... ۱-۴ مقدمه
۴۰	..... ۲-۴ مسیرهای واکنش
۴۰	..... ۱-۲-۴ مسیر اول
۴۵	..... ۲-۲-۴ مسیر دوم
۵۰	..... ۳-۴ نتیجه‌گیری
۵۰	..... ۱-۳-۴ بررسی سنتیکی
۵۱	..... ۳-۴ بررسی ترمودینامیکی
۵۳	..... منابع مورد استفاده

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۲	جدول ۱-۱- ویژگی‌های اتیلن اکسید مایع.....
۳	جدول ۲-۱- ویژگی‌های اتیلن اکسید بخار.....
۸	جدول ۱-۲- شکل دیفرانسیلی و انتگرالی معادله‌های سرعت.....
۸	جدول ۲-۲- قوانین سرعت انتگرالی شده برای مواقع پیچیده‌تر.....
۲۳	جدول ۳-۲- توابع تقسیم برای حرکات مختلف.....
۴۰	جدول ۱-۴- انرژی کل تمام گونه‌ها، محاسبه شده با استفاده از روش MPWB1K در مقیاس هارتری.....
۴۱	جدول ۲-۴- فرکانس‌ها و ممان اینرسی مولکولهای مسیر اول در سطح MPWB1K.....
۴۱	جدول ۳-۴: انرژی کل تمام گونه‌های مسیر اول واکنش، محاسبه شده با استفاده از روش‌های مختلف در مقیاس هارتری. نماد a و b نشان می‌دهند که محاسبات به ترتیب لمجموعه‌ی پایه 6-311++G(d,p) و 6-311++G(d,p) انجام شده است.....
۴۲	جدول ۴-۴: انرژی نسبی و انرژی نقطه‌ی صفر نسبی گونه‌های مختلف واکنش هادر مقیاس کیلوژول بر مول. انرژی نقطه صفر در سطح MPWB1K محاسبه شده است. نماد a و b نشان می‌دهند که محاسبات به ترتیب با مجموعه‌ی پایه 6-311++G(d,p) و 6-311++G(d,p) انجام شده است.....
۴۲	جدول ۵-۴: لگاریتم ثابت سرعت مسیر اول با در نظر گرفتن عامل تونل زنی و بدون در نظر گرفتن آن در دماهای مختلف.....
۴۵	جدول ۶-۴: انرژی کل تمام گونه‌ها، محاسبه شده با استفاده از روش MPWB1K در مقیاس هارتری.....
۴۷	جدول ۷-۴: فرکانس‌ها و ممان اینرسی مولکولهای مسیر دوم در سطح MPWB1K.....
۴۷	جدول ۸-۴: انرژی کل تمام گونه‌های مسیر دوم واکنش، محاسبه شده با استفاده از روش‌های مختلف در مقیاس هارتری. نماد a و b نشان می‌دهند که محاسبات به ترتیب با مجموعه‌ی پایه 6-311++G(d,p) و 6-311++G(d,p) انجام شده است.....
۴۷	جدول ۹-۴: انرژی نسبی و انرژی نقطه‌ی صفر نسبی گونه‌های مختلف مسیر دوم در مقیاس کیلوژول بر مول. انرژی نقطه صفر در سطح MPWB1K محاسبه شده است. نماد a و b نشان می‌دهند که محاسبات به ترتیب با مجموعه‌ی پایه 6-311++G(d,p) و 6-311++G(d,p) انجام شده است.....
۴۸	جدول ۱۰-۴- $\Delta S^\ddagger$ ، $\Delta H^\ddagger$ ، $\Delta V^\ddagger$ و $\Delta S^\ddagger$ واکنش در سطح MPWB1K/6-311++G(d,p) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین.....
۵۱	جدول ۱۱-۴- $\Delta S$ ، $\Delta V$ ، $\Delta H$ ، $\Delta G$ واکنش در سطح MPWB1K/6-311++G(d,p) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین.....
۵۲	جدول ۱۲-۴: $\Delta S$ ، $\Delta V$ ، $\Delta H$ ، $\Delta G$ واکنش در سطح MPWB1K/6-311++G(d,p) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین.....

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۲-۱- مسیر حداقل انرژی.....	۷
شکل ۲-۲- قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلوین.....	۱۰
شکل ۲-۳- نمودار انرژی در برابر مختصات واکنش برای یک واکنش نوعی.....	۱۶
شکل ۲-۴- تغییر انرژی پتانسیل با طول پیوند A-B و B-C برای سیستم A...B....C، زمانی که زاویه A...B....C ثابت نگه داشته شده است.....	۱۷
شکل ۲-۵- شکل ظاهری سطح انرژی پتانسیل.....	۱۸
شکل ۲-۶- مسیر با کمترین انرژی.....	۱۹
شکل ۲-۷- برشی از سطح انرژی پتانسیل در مسیر کمترین انرژی.....	۱۹
شکل ۲-۸- نمودار مسیر با کمترین انرژی در برابر مختصات واکنش، نشان دهنده دو سطح جداکننده در نقطه‌ی زینی.....	۲۱
شکل ۲-۹- روابط بین کمیت‌های ترمودینامیکی برای یک واکنش دو مولکولی در فاز گازی.....	۲۷
شکل ۲-۱۰- جهت عبور مولکول‌ها از صفحه‌ی جدا کننده در نقطه‌ی زینی انرژی پتانسیل.....	۲۸
شکل ۴-۱: مسیر اول انجام واکنش (MEP1).....	۳۹
شکل ۴-۲: مسیر دوم انجام واکنش (MEP2).....	۳۹
شکل ۴-۳: ساختار مولکول‌های بهینه شده مسیر اول . زوایا بر حسب درجه و طول پیوندها بر حسب آنگستروم.....	۴۰
شکل ۴-۴: منحنی انرژی پتانسیل (MEP) مسیر اول با متد MPWB1.....	۴۱
شکل ۴-۵: فرکانس ارتعاشی TS1,1 و TS2,1.....	۴۲
شکل ۴-۶: دیاگرام انرژی پتانسیل مسیر اول، انرژی نسبی مولکول‌ها در سطح MPWB1K/6-31+G(d,p) محاسبه شده و تمام مقادیر با انرژی نقطه صفر اصلاح شده اند.....	۴۳
شکل ۴-۷: دیاگرام انرژی پتانسیل مسیر اول، انرژی نسبی مولکول‌ها در سطح CCSD(T).....	۴۳
شکل ۴-۸- منحنی آرنیوس مسیر اول. ( — ) ثابت سرعت بدون اثر تونل زنی و ( ■ ) ثابت سرعت با در نظر گرفتن تصحیحات اثر تونل زنی در گسترده دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین.....	۴۴
شکل ۴-۹- ساختار مولکول‌های بهینه شده مسیر اول.....	۴۶
شکل ۴-۱۰- منحنی انرژی پتانسیل (MEP) مسیر اول با متد MPWB1K.....	۴۶
شکل ۴-۱۱- فرکانس ارتعاشی TS1,1 و TS3,2 و TS4,2.....	۴۷
شکل ۴-۱۲- دیاگرام انرژی پتانسیل مسیر دوم، انرژی نسبی مولکول‌ها در سطح MPWB1K.....	۴۹
شکل ۴-۱۳- دیاگرام انرژی پتانسیل مسیر دوم، انرژی نسبی مولکول‌ها در سطح CCSD(T).....	۴۹
شکل ۴-۱۴- دیاگرام انرژی پتانسیل واکنش، انرژی نسبی مولکول‌ها در سطح MPWB1K.....	۵۰
شکل ۴-۱۵- دیاگرام انرژی پتانسیل واکنش، انرژی نسبی مولکول‌ها در سطح CCSD(T).....	۵۱

## فصل اول

### مقدمه و تاریخچه

#### ۱-۱- مقدمه

کلمه‌ی سنیتیک از کلمه‌ی یونانی Kinetikos به معنی متحرک گرفته شده است و اشاره‌ی ضمنی به حرکت و جابجایی دارد [۱].

سنیتیک علم بررسی سرعت واکنش‌ها و عوامل مؤثر بر آن می‌باشد. دانستن سرعت واکنش‌ها در تهیه محصولات غذایی و دارویی اهمیت زیادی دارد که مطالعه این علم از اواسط قرن نوزدهم شروع تا اینکه آرنیوس توانست در سال ۱۸۸۹ عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌ها را بررسی کند. علم سنیتیک علاوه بر تعیین سرعت واکنش‌ها به مکانیسم واکنش‌ها نیز می‌پردازد. واضح است که چنین علم فراگیری ارتباط‌های قوی و مستحکمی با سایر شاخه‌های علوم مانند دینامیک، مکانیک آماری و اسپکتروسکوپی دارد. علم سنیتیک در تعیین مکانیسم واکنش‌ها نقش کلیدی دارد و در بررسی شی‌می اتمسفری نقش اصلی را بازی می‌کند.

سنیتیک شیمیایی را به طور گسترده می‌توان به عنوان مطالعه‌ی سیستم‌هایی که ترکیب شیمیایی و یا توزیع انرژی آنها با زمان تغییر می‌کند، تعریف نمود. بدین ترتیب سنیتیک شیمیایی به تغییرات خواص شیمیایی با گذشت زمان می‌پردازد. سنیتیک شیمیایی با تحلیل و مکانیسم واکنش‌های شیمیایی سروکار دارد. در مطالعه‌ی سنیتیکی نخست به جمع بندی نتایج تجربی می‌پردازند و سپس روابط کمی لازم را از آنها استخراج می‌کنند. سنیتیک شیمیایی، داده‌های آزمایشگاهی را براساس پارامترهای کاملا تجربی گزارش نموده و تفسیر می‌کند.

نتایج مطالعات سنیتیکی (یعنی، سرعت واکنش و ضرایب سرعت) اطلاعاتی بدست می‌دهند که می‌توانیم آنها را به طرق مختلف به کار گیریم [۲].

یکی از نتایج مهمی که از بررسی سنیتیک واکنش به دست می‌آید دستیابی به اطلاعاتی در مورد مکانیسم واکنش است. از مطالعه سنیتیکی، مکانیسم قطعی مشخص نمی‌شود بلکه بهترین مکانیسم می‌باشد که با شواهد موجود سازگار است مشخص و معین می‌شود.

## ۱-۲- اتیلن اکسید

اتیلن اکسید (اکسیران) یک ترکیب آلی با فرمول شیمیایی  $C_2H_4O$  است. اتیلن اکسید یک گاز بی رنگ قابل اشتعال با کمی بوی خوش در دمای اتاق است. این گاز ساده ترین اپوکسید (حلقه ی سه عضوی متشکل از یک اتم اکسیژن و دو اتم کربن) است و به دلیل ساختار خاصش، در واکنش های افزایشی شرکت می کند، حلقه اش باز می شود، بنابراین به آسانی پلیمر می شود. عامل بسیاری از خطرات اتیلن اکسید فعالیت شیمیایی آن می باشد که آن را یک ماده ی شیمیایی کلیدی صنعتی ساخته است. اتیلن اکسید اگر چه برای استفاده خانگی مستقیم بسیار خطرناک و به طور کلی برای مصرف کنندگان نا آشنا است، ولی در صنعت برای ساخت بسیاری از محصولات مصرفی و همچنین مواد شیمیایی غیر مصرفی و واسطه استفاده می شود.

ثابت های ترمودینامیکی مهم اتیلن اکسید عبارتند از:

$$C_p^\circ = 48.19 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) :^1$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -51.037 \text{ kJ}/\text{mol} :^2$$

$$S^\circ_{298} = 243.4 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) :^3$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -11.68 \text{ kJ}/\text{mol} :^4$$

$$\Delta H_c^\circ = -1306 \text{ kJ}/\text{mol} :^5$$

ویژگی های اتیلن اکسید مایع و بخار با هم متفاوت است. ویژگی های اتیلن اکسید مایع به صورت جدول ۱-۱ می باشد

جدول ۱-۱: ویژگی های اتیلن اکسید مایع (\*N/A: داده موجود نیست)

Temperature, °C	Steam pressure, kPa	Enthalpy of the liquid, J/g	Enthalpy of vaporization, J/g	Density, kg/L	Heat capacity, J/(kg·K)	Thermal conductivity, W/(m·K)
-40 °C	8.35	0	628.60	0.95	1878	0.20
-20 °C	25.73	38.80	605.40	0.92	1912	0.18
0 °C	65.82	77.30	581.70	0.89	1954	0.16
20 °C	145.8	115.30	557.30	0.86	2008	0.15
40 °C	288.40	153.20	532.10	0.84	2092	0.14
60 °C	521.20	191.80	505.70	0.81	2247	0.14
80 °C	875.40	232.60	477.40	0.78	2426	0.14
100 °C	1385.40	277.80	445.50	0.74	2782	0.13
120 °C	2088	330.40	407.50	0.70	3293	N/A*

<sup>1</sup> Standard molar heat capacity

<sup>2</sup> Standard enthalpy of formation

<sup>3</sup> Standard entropy

<sup>4</sup> Gibbs free energy

<sup>5</sup> Heat of combustion

Temperature, °C	Steam pressure, kPa	Enthalpy of the liquid, J/g	Enthalpy of vaporization, J/g	Density, kg/L	Heat capacity, J/(kg·K)	Thermal conductivity, W/(m·K)
140 °C	3020	393.50	359.40	0.66	4225	N/A
160 °C	4224	469.20	297.10	0.61	N/A	N/A
180 °C	5741	551.20	222.50	0.53	N/A	N/A
195.8 °C	7191	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

ویژگی‌های اتیلن اکسید بخار به صورت جدول ۱-۲ می‌باشد

جدول ۱-۲: ویژگی‌های اتیلن اکسید بخار (\*N/A: داده موجود نیست)

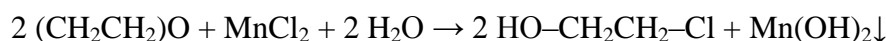
Temperature, K	Entropy, J/(mol·K)	Heat of formation, kJ/mol	Free energy of formation, kJ/mol	Viscosity Pa·s	Thermal conductivity, W/(m·K)	Heat capacity, J/(mol·K)
298	242.40	-52.63	-13.10	N/A*	N/A	48.28
300	242.80	-52.72	-12.84	9	0.01	48.53
400	258.70	-56.53	1.05	13.50	0.02	61.71
500	274	-59.62	15.82	15.40	0.03	75.44
600	288.80	-62.13	31.13	18.20	0.05	86.27
700	302.80	-64.10	46.86	20.90	0.07	95.31
800	316	-65.61	62.80	N/A	0.09	102.90

### ۱-۲-۱- کاربردهای اتیلن اکسید

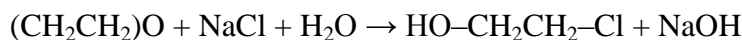
اتیلن اکسید یکی از مهم ترین مواد اولیه مورد استفاده در تولید مواد شیمیایی در مقیاس بزرگ است . کاربردهای صنعتی مهم این ماده عبارتند از: تولید اتیلن گلیکول، تولید گلیکول اترها، تولید اتانول آمین‌ها، تولید اتوکسیلات‌ها، تولید اکریلونیتریل. اتیلن اکسید خالص یک ماده‌ی ضد عفونی کننده است که به صورت غیر صنعتی به طور گسترده‌ای در بیمارستانها و صنعت تجهیزات پزشکی، مواد بسته بندی، تجهیزات علمی و ... استفاده می شود.

### ۱-۲-۲- شناسایی اتیلن اکسید

ساده ترین واکنش کیفی برای شناسایی اتیلن اکسید استفاده از آن به منظور رسوب هیدروکسیدهای نامحلول فلزات به هنگام عبور اتیلن اکسید از محلول‌های آبی نمک‌های این فلزات است، به عنوان مثال واکنش زیر یکی از این موارد است:



به طور مشابه، اتیلن اکسید با رنگ روشن صورتی شاخص در هنگام عبور هوا از محلول‌های آبی نمک‌های سدیم یا پتاسیم (کلرید، یدید، تیوسولفات‌ها، و غیره) با افزودن فنول فتالئین شناسایی شده است:



روش‌های دیگر تشخیص اتیلن اکسید واکنش‌های رنگی با مشتقات پیریدین و هیدرولیز اتیلن گلیکول با اسیدهای دوره‌ای است. روش فیزیکی اصلی تشخیص اتیلن اکسید روش کروماتوگرافی گازی است.

### ۱-۳- تاریخچه

واکنش اتیلن با رادیکال هیدروکسیل نقش مهمی در فرآیندهای سوختی و شیمی اتمسفری دارد - [۳ و ۴]. اتیلن ساده‌ترین هیدروکربن غیراشباع بوده و اولین عضو از گروه آلکنها می‌باشد. اتیلن دارای ساختمان مسطح بوده، زاویه ی بین دو اتصال کربن-هیدروژن، ۱۱۷ درجه می‌باشد. در سال ۱۷۹۵، اتیلن را گاز اولفین می‌نامیدند. در سال ۱۸۶۶ "هافمن" شیمیدان آلمانی، سیستم نامگذاری هیدروکربنها را بر پایه آلکان بنا نهاد. طبق این نامگذاری، اتیلن به اتن تغییر نام یافت. وقتی که اتیلن با رادیکال هیدروکسیل واکنش می‌دهد، محصولات مختلفی تولید می‌شود از جمله ۱- وینیل‌الکل و رادیکال هیدروژن ۲- آب و رادیکال وینیل ۳- رادیکال اتوکسی ۴- اتیلن اکسید و رادیکال هیدروژن. در سال ۲۰۰۵ توسط ژو، پارک و لین منحنی انرژی پتانسیل برای تولید وینیل الکل و رادیکال هیدروژن با استفاده از شیمی کوانتومی مطالعه شد. همچنین آن‌ها با استفاده از تئوری VTST و RRKM ثابت‌های سرعت را حساب کردند. این ثابت‌های سرعت فقط به صورت گرافیکی روی یک منحنی آرنیوس ارائه شده اند [۵]. در سال ۱۹۹۱ کائو و لی برای تولید آب و رادیکال وینیل ثابت سرعت را  $5.29 \times 10^{-29} [\pm 1.1 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{molecule}^2 \text{ s}]$  در دمای ۳۰۰ کلوین و فشار ۶۶/۲۶ تا ۲۰۰ پاسکال به طور تجربی بیان کردند [۶]. در سال ۲۰۰۸ هوین و همکاران با استفاده از روش CVT برای تولید آب و رادیکال وینیل، در محدوده دمای ۲۵۰ تا ۳۰۰۰ کلوین ثابت سرعت را  $5.37 \times 10^{-15} [\text{cm}^3/\text{molecule s}] (T/298 \text{ K})^{4.20} e^{3.60 [\text{kJ}/\text{mole}]/RT}$  تعیین کردند [۷]. در سال ۲۰۰۵ توسط ژو، پارک و لین منحنی انرژی پتانسیل برای تولید اتوکسید با استفاده از شیمی کوانتومی مطالعه شد. همچنین آن‌ها با استفاده از تئوری VTST و RRKM ثابت سرعت را  $9.44 \times 10^{-27} [\text{cm}^6/\text{molecule}^2 \text{ s}] (T/298 \text{ K})^{-8.87} e^{-10.33 [\text{kJ}/\text{mole}]/RT}$  در محدوده دمای ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین بیان کردند [۵]. در سال ۲۰۰۶ کلیری و همکارانش برای تولید رادیکال اتوکسی ثابت سرعت را  $2.54 \times 10^{-29} [\pm 3.09 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{molecule}^2 \text{ s}] (T/298 \text{ K})^{(-4.32 \pm 0.50)}$  در محدوده دمای ۲۰۰ تا ۴۰۰ کلوین به طور تجربی به دست آوردند [۸]. برای تولید اتیلن اکسید از واکنش اتیلن با رادیکال هیدروکسیل، تاکنون پژوهشی صورت نگرفته است.

## فصل دوم

### مبانی نظری

#### ۲-۱- سنیتیک شیمیایی

سنیتیک شیمیایی یکی از شاخه های علم شیمی است که به مطالعه سرعت واکنش های شیمیایی، عوامل موثر بر سرعت این واکنش ها و چگونگی انجام آن ها می پردازد. اگر واکنش از لحاظ ترمودینامیکی انجام پذیر باشد، از لحاظ سنیتیکی مورد بررسی قرار می گیرد، به عبارت دیگر سنیتیک را می توان علم مکمل ترمودینامیک دانسته و سیستم هایی را که توزیع انرژی آنها با زمان تغییر می نماید مطالعه کرد. مکانیسم کلی واکنش های پیچیده ای که واکنشگرها تغییرات مرحله ای انجام می دهند، تنها با مطالعه سنیتیکی سرعت قابل تشریح می باشد. [۹]

با یک نگرش سطحی می توان مشاهده نمود که برخی از واکنش های شیمیایی آنی بوده و تعدادی کند یا بی نهایت کند هستند. همچنین شدت برخی از واکنش ها در آغاز زیاد است، رفته رفته آهسته می گردند، برعکس برخی از واکنش ها به کندی شروع شده و سپس شتاب می گیرند، سنیتیک عامل زمان را در واکنش های شیمیایی مطرح می کند و مورد بحث قرار می دهد. از نظر تاریخی مطالعه ی سرعت واکنش ها یکی از قدیمی ترین موضوعات شیمی فیزیک بوده است.

#### ۲-۱-۱- مطالعات اولیه ی سنیتیک

گفته می شود تولد سنیتیک در سال ۱۸۵۰ اتفاق افتاده است، زمانی که آقای "ویل هلمی" شیمیدان آلمانی سرعت تبدیل ساکارز را مطالعه کرد [۱۰]. اولین مطالعات در سنیتیک شیمیایی مربوط به اندازه گیری سرعت واکنش ها بوده و برای رسیدن به هدف اصلی با توجیه این سرعت ها، به شناخت مکانیسم کامل واکنش مورد مطالعه پی می بریم. البته از آنجا که سرعت اندازه گیری شده یک حالت آماری متوسط مولکول های شرکت کننده در واکنش می باشد، سنیتیک شیمیایی اطلاعاتی از حالت انرژی تیکی یا وضع فضایی مولکول ها را به طور جداگانه ارائه نمی دهد ولی با این وصف مطالعه ی جنبشی واکنش های شیمیایی در تفکیک مکانیسم های پیچیده به مراحل ساده، دارای توانایی و قدرت قابل توجهی می باشد. مکانیسم کلی واکنش های پیچیده ای که واکنشگرها تغییرات مرحله ای انجام می



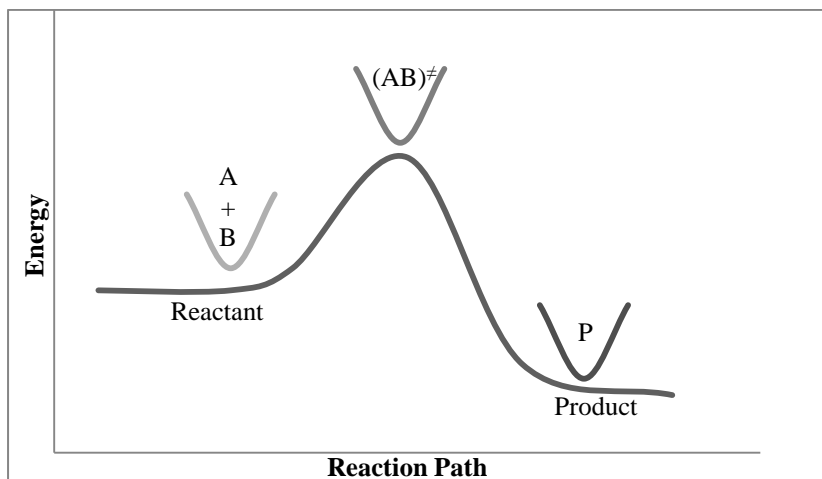
دهند، تنها با مطالعه ی سنتیکی سرعت یعنی فرایند حاکم بر واکنش از طریق مطالعه ی سنتیکی قابل تشریح می باشد.

## ۲-۲- مکانیسم واکنش

بعضی از واکنش های شیمیایی در یک مرحله به انجام می رسند، اما اکثر آنها از چندین مرحله مجزا تشکیل شده اند. این مراحل مجزا به صورتی به یکدیگر مرتبط می شوند تا واکنشگر به مصرف رسیده و محصول ایجاد شود. به همین دلیل با مطالعه سرعت واکنش می توان مکانیسم واکنش را مشخص کرد. یکی از نتایج مهم بررسی سینتیک واکنش، دستیابی به اطلاعاتی در مورد مکانیسم واکنش است ولی مکانیسم قطعی مشخص نمی شود بلکه احتمالاً بهترین مکانیسمی که با شواهد موجود سازگار است مشخص می شود. در مطالعه های سنتیکی دانستن مسیر واکنش از ضروریات است، یعنی تمام مراحل که واکنش طی می کند تا از واکنشگرها به محصولات برسد [۲].

## ۲-۳- سطح انرژی پتانسیل

یک نظریه کامل باید نیروهای بین مولکولی واکنش دهنده ها، ساختار داخلی و حرکت چرخشی و ارتعاشی آنها را در نظر بگیرد. در واکنش های شیمیایی پیوندها شکسته و تشکیل می گردند، بنابراین نیروهایی که بین اتم ها در مولکول وجود دارد باید در نظر گرفته شوند. در حین یک برخورد مولکولی نمی توان هر کدام از مولکول های برخورد کننده را به طور مستقل در نظر گرفت، بلکه دو مولکول را به صورت یک واحد مکانیک کوانتومی به نام کمپلکس فعال در نظر می گیرند. کمپلکس فعال را نباید یک مولکول پایدار تصور نمود چون در حین برخورد بوجود می آید. برای این که واکنشی روی دهد هسته ها باید به طریقی حرکت نمایند که انرژی افزایش یافته، از قله ی انرژی بگذرند و سپس انرژی کاهش یابد. وضعیتی که هسته ها در نوک قله ی پتانسیل دارد به کمپلکس فعال موسوم است و گفته می شود کمپلکس فعال در حالت گذرا است [۱۱]. اگر این کمپلکس فعال دارای  $N$  اتم باشد با  $3N$  مختصات هسته ای روبرو باشد. همانند مولکول های معمولی این کمپلکس فعال دارای سه مختصه ی انتقالی و سه مختصه ی چرخشی است. بنابراین انرژی پتانسیل  $V$  تابعی از  $3N-6$  متغیر است. تابع  $V$  صرف نظر از تعداد متغیرهایی که بدان وابسته است که به سطح انرژی پتانسیل موسوم است. با داشتن سطح انرژی پتانسیل و انرژی داخلی و انتقالی اولیه ی واکنش دهنده ها می توان معادلات حرکت را بر اساس مکانیک کوانتوم یا مکانیک کلاسیک حل نمود و مسیر یا گذرگاهی که هسته ها از واکنش دهنده ها به حالت گذار و سپس محصولات می رسند را مشخص کرد. در مسیر واکنش، گونه ی کمپلکس فعال در ماکزیمم قله انرژی تبدیل مواد اولیه به محصولات و در مینیمم انرژی پتانسیل خودش قرار دارد این مسیر با حداقل انرژی که از واکنش دهنده ها به کمپلکس فعال و سپس به محصول می رسد مسیر حداقل انرژی نامیده می شود (شکل ۲-۱).



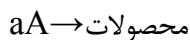
شکل ۲-۱: مسیر حداقل انرژی.

## ۲-۴- سرعت واکنش

سرعت واکنش‌ها یکی از مهمترین بحث‌ها در سرنتیک شیمیایی است، سرعت واکنش، عبارت است از تغییر غلظت هر یک از مواد اولیه یا محصول نسبت به زمان انجام واکنش که روند تبدیل مواد واکنش دهنده به محصول در مدت زمان معینی را نشان می‌دهد. بیشتر واکنش‌ها در آغاز واکنش که غلظت واکنش‌دهنده‌ها بالا است با سرعت پیش رفته و با کم شدن غلظت از سرعت کاسته شده و با کامل شدن واکنش به صفر می‌رسد. برخی از واکنش‌ها هم سرعت آنها پس از مدتی ثابت می‌ماند. چنین واکنش‌هایی، واکنش‌های تعادلی نام دارند [۲].

## ۲-۵- واکنش‌های مرتبه اول

در واکنش‌های مرتبه اول، سرعت واکنش به طور مستقیم با غلظت واکنش‌دهنده‌ی مورد نظر متناسب است. به طور کلی، معادله شیمیایی بیشتر واکنش‌های مرتبه اول، مانند معادله زیر است.



معادله دیفرانسیلی سرعت برای چنین واکنشی عبارت است از:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \quad (1-2)$$

با انتگرال‌گیری از این معادله به معادله (۲-۲) می‌رسیم.

$$\ln[A] = -akt + \ln[A]_0 \quad (2-2)$$

بر اساس این معادله، نمودار تغییرات  $\ln[A]$  بر حسب  $t$  یک خط راست می‌دهد که شیب آن برابر با  $-\alpha k$ ، و عرض از مبدأ آن برابر با  $\ln[A]_0$  است.

معادله‌ای مشابهی را می‌توان برای واکنش‌های از مرتبه‌های دیگر بدست آورد که تعدادی از آنها در جدول (۱-۲) نشان داده شده است. این معادله‌ها برای واکنش‌دهنده‌های یکسان ( $A+A$ )، یا برای

واکنش دهنده‌هایی که از نظر استوکیومتری هم ارزند (A+B) با غلظت اولیه یکس ان معتبرند . در صورتی که غلظت مولاری یکسان نباشد، یا در صورتی که واکنش دهنده‌هایی که از نظر استوکیومتری هم ارز نباشد (A+2B) عبارت‌های پیچیده تری مورد نیاز است و دو تا از معمول نتین آنها در جدول (۲-۲) نشان داده شده است [۲].

**جدول ۲-۱: شکل دیفرانسیلی و انتگرالی معادله‌های سرعت**

مرتبه	da/dt	kt	آحاد k
0	-k	(a <sub>0</sub> -a)	mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
1	-ka	ln(a <sub>0</sub> -a)	s <sup>-1</sup>
2	-ka <sup>2</sup>	(1/a)-(1/a <sub>0</sub> )	dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
3	-ka <sup>3</sup>	(1/2a <sup>2</sup> )-(1/2a <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	dm <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>

**جدول ۲-۲: قوانین سرعت انتگرالی شده برای مواقع پیچیده‌تر**

واکنش	مرتبه	da/dt	kt
A+B → P	2	-kab	
P	3	-kab <sup>2</sup>	
A+2B →		$\frac{-}{a}$	

### ۲-۵-۱- واکنش‌های متوالی<sup>۱</sup> از مرتبه اول

واکنش زیر یک واکنش متوالی یا پی در پی از مرتبه اول و برگشت ناپذیر است [۲]:

در یک واکنش پی در پی، محصول یک مرحله از واکنش به عنوان ماده اولیه برای مرحله بعد عمل می‌کند. برای سه گونه مختلف، معادله‌های سرعت به صورت زیر است:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (۳-۲)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (۴-۲)$$

با حل معادله‌های بالا، غلظت‌ها به صورت تابعی از زمان به دست می‌آید:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_2 t} \quad (۵-۲)$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (۶-۲)$$

در نهایت غلظت C را می‌توان از رابطه (۷-۲) که همیشه برقرار هست ارزیابی کرد:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] \quad (۷-۲)$$

<sup>۱</sup> Consecutive reactions

$$[C] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (۸-۲)$$

سرعت اولیه تشکیل B محدود بوده و غلظت B قبل از کاهش یافتن به یک مقدار ماکزیمم می رسد. با مشتق گیری از معادله (۶-۲) زمان مورد نیاز برای ماکزیمم شدن غلظت B به صورت زیر به محاسبه می شود.

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (۹-۲)$$

## ۶-۲- وابستگی سرعت واکنش و دما

تاکنون سرعت واکنش های شیمیایی و وابستگی آن ها تنها به غلظت بحث شده و همچنین به طور تجربی مشاهده شده که سرعت و ثابت سرعت، هر دو به دما وابسته اند. عموماً، سرعت واکنش شیمیایی با افزایش دما تسریع می شود. این اثر را با رابطه تغییر ثابت سرعت بر حسب دما نشان می دهند که بیشتر به شکل معادله آرنیوس می باشد:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (۱۰-۲)$$

شکل دیگر آن با لگاریتم گرفتن از هر دو طرف معادله بدست می آید:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (۱۱-۲)$$

A ثابت پیش نمایی نامیده می شود و همیشه واحد آن با ثابت سرعت یکی است و  $E_a$ ، انرژی فعالسازی یا به طور صحیح تر انرژی فعالسازی آرنیوس می باشد و دیمانسیون آن با دیمانسیون RT یکی است. از آنجا که رابطه دما با سرعت یک رابطه توانی است تغییر کوچکی در دما باعث تغییر زیادی در سرعت واکنش می شود [۱۲].

## ۷-۲- ترمودینامیک شیمیایی

در این قسمت مفاهیم و قوانین ترمودینامیک بیان می شود. قوانین ترمودینامیک بخش عمده ای از شیمی فیزیک را تشکیل می دهد. ابتدا قوانین ترمودینامیک را بیان می کنیم، سپس  $\Delta S$ ،  $\Delta H$  و  $\Delta G$  را مورد بررسی قرار می دهیم. ترمودینامیک می تواند راستای انجام یک واکنش را به ما نشان دهد ولی در باره سرعت فرایند هیچ چیزی به ما نمی گوید. ترمودینامیک، فقط حالات اولیه و نهایی را بررسی می کند و نیازی به شناخت مسیر بین واکنشگرها و فراورده ها ندارد. با ترمودینامیک می توان پیش بینی کرد که آیا فرایند، صورت می گیرد یا نه، ولی زمان لازم برای انجام آن فرایند با ترمودینامیک قابل پیش بینی نیست.

### ۱-۷-۲- قوانین ترمودینامیک

ترمودینامیک از چهار قانون بنیادین تشکیل شده است: