

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید باهنر کرمان

علوم دانشکده

بخش شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه دکترا رشته شیمی

گرایش شیمی-فیزیک

مطالعه سازوکار و سینتیک واکنش های متیل کلرید با رادیکال

هیدروکسیل و گرامین با کاتیون نیتروزیل

استاد راهنما:

دکتر مریم دهستانی

مؤلف:

فهیمه شجاعی

آبان ماه ۱۳۹۰

تشکر و قدردانی

سپاس آفریننده بی همانندی که در کنار تجربه و دانش اساتید محترم، بر علم و اندیشه ام تابندگی بخشود.

با تقدیر و تشکر شایسته از استاد فرهیخته و فرزانه سرکار خانم دکتر دهستانی که با دانش و آگاهی و با سعه صدر، همواره راهنما و راه گشای اینجانب در دوران تحصیل و در اتمام و اكمال پایان نامه بوده اند.

استاد عزیز مقامت ز عرش برتر باد همیشه توسن اندیشه ات مظفر باد

سپاس بیکران بر داوران محترم جناب آقای دکتر اسلامپور، جناب آقای دکتر قائمی و جناب آقای دکتر حسینی که زحمت داوری و تصحیح پایان نامه را متحمل شدند.

از سرکار خانم دکتر توکلی نژاد ریاست محترم بخش شیمی، جناب آقای دکتر طاهر ریاست محترم دانشکده علوم و جناب آقای دکتر ولی نماینده تحصیلات تکمیلی کمال تشکر را دارم.

و با درود فراوان به روح پر فتوح دکتر نقیعی و دکتر راضی، بقای عمر، سلامتی و تندرستی همه اساتید محترم را از خداوند متعال خواستارم.

چکیده

آلکان های حاوی کلر منبع اصلی، کلر استراتوسفر می باشند که می توانند موجب تخریب لایه اوزون شوند. متیل کلرید فراوان ترین هیدروکربن در جو است و توجه زیادی را به عنوان یک منبع طبیعی از اتم های کلردار در لایه استراتوسفر جلب کرده است. رادیکال هیدروکسیل می تواند بسیاری از گازهای آلوده کننده هوا (از جمله متیل کلرید) را تجزیه و حذف کند. در این پایان نامه، سینتیک و سازو کار^۱ واکنش CH_3Cl با OH به صورت نظری مطالعه و سطح انرژی پتانسیل برای تمام مسیرهای ممکن با استفاده از روش G2MP2 ^۲ بررسی شده است. برای اولین بار سینتیک و سازو کار این واکنش با جزئیات بررسی شده است. ثابت های سرعت برای کانال ها که منجر به تولید محصولات مختلف می شود توسط نظریه رایس - رامسپرگر - کاسل - مارکوس^۳ (RRKM) در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین انجام شده است. نتایج نشان می دهد که کانال اصلی، کانال جدا شدن هیدروژن می باشد. سپس شیوه های ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفتند که ارتباط بین واکنشگرها، حالت های گذار، حدواسط ها و محصولات را نشان می دهند. این تجزیه و تحلیل نشان می دهد که سازو کار ارائه شده صحیح می باشد.

در کار بعدی برای اولین بار سینتیک و سازو کار واکنش تشکیل N -نیتروزو دی متیل آمین^۴ (NDMA) از گرامین مطالعه شده است. به خوبی شناخته شده که آبجو ممکن حاوی مقادیر بسیار کم NDMA (ماده سرطانزا بسیار فعال) باشد. واکنش اکسید های نیتروزن با آلکالوئیدهای

۱-Mechanism

۲-Gaussian-2 (G2) Møller-Plesset (MP) Second-Order(2)

۳-Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus

۴-N-nitrosodimethylamine

خاص (گرامین و هوردن) در طی مرحله خشک کردن به عنوان مسیر عمده برای تشکیل N- نیتروزوآمین ها در آبجو تایید شده است. در این کار، تلاش شده که سازو کار واکنش بررسی شود و به این منظور مسیر واکنش مرحله به مرحله برای واکنش گرامین با NO^+ پیشنهاد شده است. سپس درصد تشکیل NDMA در محدوده دمایی ۲۹۰ تا ۳۶۰ کلوین محاسبه شده است. این محاسبات در فاز گازی و محلول انجام شده اند. به منظور تعیین مسیر واکنش برای تمام حالت های گذار محاسبات مختصه ذاتی واکنش انجام شده است. در این مطالعه از مدل های حلال پیوسته قطبش پذیر^۱ (PCM) و پیوسته قطبش پذیر دی الکتریک^۲ (DPCM) استفاده شده است. نتایج حاصل با نتایج تجربی توافق خوبی دارند.

کلید واژه ها: نظریه RRKM چند کانالی، روش G2MP2، محاسبات آغازین، گرامین،

N- نیتروزو دی متیل آمین.

فهرست مطالب

فصل اول: بحث نظری

۱	۱-۱- مقدمه
۱۱	۲-۱- نظریه حالت گذار بندادی
۱۴	۳-۱- نظریه لیندمن
۱۵	۱-۳-۱- سازوکار واکنش تک مولکولار
۱۸	۲-۳-۱- تاثیر فشار در سینتیک واکنش های تک مولکولار
۲۱	۴-۱- نظریه هینشل وود- لیندمن
۲۳	۵-۱- توسعه نظریه های سرعت واکنش تک مولکولار
۲۴	۶-۱- نظریه RRK کلاسیکی
۲۶	۷-۱- نظریه RRK کوانتومی
۲۷	۸-۱- نظریه RRKM
۳۲	۱-۸-۱- بررسی رابطه $\frac{\delta k_1(E^*, E^* + \delta E^*)}{k_{-1}}$
۳۲	۲-۸-۱- بررسی ثابت سرعت $k_2(E^*)$
۳۶	۳-۸-۱- تصحیحات برای $k_2(E^*)$
۳۹	۴-۸-۱- رابطه نهایی k_{uni}
۴۰	۵-۸-۱- تاثیر فشار
۴۱	۶-۸-۱- مجموع و دانسیته حالت های کوانتومی
۴۴	۷-۸-۱- ثابت سرعت برای واکنش دومولکولار از طریق حد واسط پایدار
۴۶	۸-۸-۱- ثابت سرعت برای واکنش چند کانالی
۴۸	۹-۱- سینتیک واکنش های محلول
۴۹	۱۰-۱- نظریه سرعت واکنش در محلول
۵۰	۱۱-۱- مطالعه اثر حلال پوشی

فصل دوم: بررسی واکنش $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}$

۵۷	۱-۲- مقدمه
۶۰	۲-۲- روش های محاسباتی
۶۰	۳-۲- نتایج و بحث
۶۸	۴-۲- سازوکار واکنش

۷۰	۵-۲- تغییرات هندسه مولکولی کانال P6
۷۲	۶-۲- محاسبه ثابت سرعت
۸۰	۷-۲- تجزیه و تحلیل شیوه های ارتعاشی
۸۱	۱-۷-۲- تجزیه و تحلیل شیوه های ارتعاشی برای مرحله تشکیل IM2
۸۵	۲-۷-۲- تجزیه و تحلیل شیوه های ارتعاشی برای کانال های IM2
۸۸	۳-۷-۲- تجزیه و تحلیل شیوه های ارتعاشی برای کانال های IM1
۹۰	۸-۲- محاسبه پارامتر L
۹۵	۹-۲- نتیجه گیری
۹۹	۱۰-۲- پیشنهادات

فصل سوم: بررسی واکنش $C_{11}H_{14}N_2+NO^+$

۱۰۰	۱-۳- مقدمه
۱۰۳	۲-۳- روش های محاسبات
۱۰۳	۳-۳- نتایج و بحث
۱۰۹	۴-۳- تغییرات هندسه مولکولی
۱۱۴	۵-۳- محاسبات در فاز گازی
۱۱۹	۶-۳- محاسبات در فاز محلول
۱۲۸	۷-۳- نتیجه گیری
۱۳۱	۸-۳- پیشنهادات

پیوست ها

۱۳۲	پیوست الف
۱۳۴	پیوست ب
۱۳۸	پیوست پ
۱۴۷	منابع و مراجع

شکل ها و جدول ها

۵	شکل ۱-۱: نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش $A+BC \rightarrow AB+C$
۶	شکل ۲-۱: نمودار انرژی پتانسیل در طول مسیر حداقل انرژی
۶	شکل ۳-۱: نمودار سطح انرژی پتانسیل در نقطه زینی
۷	شکل ۴-۱: نمودار انرژی در طول مسیر واکنش با سد انرژی

- شکل ۵-۱: نمودار انرژی در طول مسیر واکنش با چاه پتانسیل ۸
- شکل ۶-۱: نمایش سطح تقسیم ۱۲
- شکل ۷-۱: رسم $1/k_{uni}$ بر حسب $1/P$ برای $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$ ۲۰
- شکل ۸-۱: رابطه بین انرژی های یک واکنش تک مولکولار ۳۱
- شکل ۹-۱: نمایش حالت های گذار برای ایزومری شدن ۱ و ۱-دی کلرو سیکلو پروپان ۳۷
- شکل ۱۰-۱: نمودار یک واکنش دو مولکولار از طریق حد واسط پایدار AB ۴۶
- شکل ۱۱-۱: نمایشی از انواع سطوح یک حل شونده ۵۴
- شکل ۱-۲: هندسه مولکولی کانال های واکنش $CH_3Cl + OH$ ۶۱
- شکل ۲-۲: نمودار سطح انرژی پتانسیل برای تمام کانال های واکنش با روش G2MP2 ۶۵
- شکل ۳-۲: نمودار تغییرات طول پیوند در حداقل مسیر انرژی واکنش در مقابل مختصه واکنش برای حالت گذار TS4 ۷۱
- شکل ۴-۲: انرژی پتانسیل کلاسیکی، انرژی پتانسیل بی دررو ارتعاشی حالت پایه و انرژی نقطه صفر در مقابل مختصه ذاتی واکنش برای کانال P6 و در سطح نظری G2MP2 ۷۲
- شکل ۵-۲: لگاریتم ثابت های سرعت در مقابل $10^3/T$ ۷۸
- شکل ۶-۲: نسبت های شاخه ای در مقابل T ۷۹
- شکل ۷-۲: فرکانس های شیوه های ارتعاشی در طول مسیر واکنش برای کانال P6 ۹۴
- شکل ۱-۳: آلکالوئیدهای موجود در مالت ۱۰۱
- شکل ۲-۳: تشکیل NDMA در مالت جو از گرامین ۱۰۲
- شکل ۳-۳: هندسه مولکولی واکنش دهنده ها، حدواسط ها، حالت های گذار و محصولات برای واکنش $C_{11}H_{14}N_2 + NO^+$ ۱۰۵
- شکل ۴-۳: نمودار انرژی های آزاد گیبس در طول مسیر واکنش در سطوح نظری AM1^a، B3LYP/6-311G^b، HF/6-311G^b، B3LYP/6-311G^d و در فاز گازی ۱۰۸
- شکل ۵-۳: تغییرات طول پیوند در حداقل مسیر انرژی واکنش در مقابل مختصه واکنش ۱۱۱
- شکل ۶-۳: انرژی پتانسیل کلاسیکی، انرژی پتانسیل بی دررو ارتعاشی حالت پایه و انرژی نقطه صفر در مقابل مختصه ذاتی واکنش، برای دو مرحله در سطح انرژی AM1 ۱۱۲
- شکل ۷-۳: فرکانس های شیوه های ارتعاشی در طول مسیر واکنش برای مرحله دوم در سطح انرژی AM1 ۱۱۴

- ۱۱۵ شکل ۳-۸: لگاریتم ثابت های سرعت در مقابل $10^3/T$ برای مرحله اول و دوم در سطوح نظری ^dB3LYP/6-311+G(d,p)، ^cB3LYP/6-311G، ^bHF/6-311G، ^aAM1
- ۱۱۹ شکل ۳-۹: نسبت های شاخه ای در مقابل $10^3/T$
- ۱۲۵ شکل ۳-۱۰: چرخه ترمودینامیکی برای محاسبه ثابت تعادل واکنش $H^+ + HNO_2 \rightleftharpoons NO^+ + H_2O$ در فاز محلول
- ۱۲۷ شکل ۳-۱۱: سرعت تشکیل NDMA از گرامین در دماهای ۲۳، ۲۴، ۳۷ و ۶۵ درجه سانتیگراد در $PH=3/4$ و غلظت ۱/۰ مولار نیترو
- ۱۳۴ شکل ۱: نمودار الگوریتم BS
- ۱۴۱ شکل ۲: نمودار انرژی برهمکنش بین IM1 و گاز هلیم
- ۳۸ جدول ۱-۱: رابطه بین اعداد تقارن و گروه های نقطه ای
- ۴۳ جدول ۱-۲: مقادیر مجموع حالت های کوانتومی برای سیکلو پروپان
- ۶۶ جدول ۱-۲: انرژی های نسبی و تصحیحات انرژی های نقطه صفر برای تمام واکنشگرها، حدواسط ها، حالت های گذار و محصولات مربوط به واکنش $CH_3Cl + OH$
- ۶۷ جدول ۲-۲: فرکانس های ارتعاشی و ممان های اینرسی برای تمام واکنشگرها، حدواسط ها، حالت های گذار و محصولات مربوط به واکنش $CH_3Cl + OH$
- ۷۶ جدول ۲-۳: ثابت های سرعت مربوط به واکنش $CH_3Cl + OH$ در حرارت ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین
- ۸۳ جدول ۲-۴: فرکانس ها و شیوه های ارتعاشی مربوط به واکنشگرها و محصولات
- ۸۴ جدول ۲-۵: فرکانس ها و شیوه های ارتعاشی مربوط به گونه های IM2, TS2, IM1 و TS1
- ۸۷ جدول ۲-۶: فرکانس ها و شیوه های ارتعاشی مربوط به گونه های TS6 و TS7, TS8, TS9
- ۹۲ جدول ۲-۷: فرکانس ها و شیوه های ارتعاشی مربوط به گونه های IM3 و TS10, TS5, TS3
- ۹۳ جدول ۲-۸: فرکانس ها و شیوه های ارتعاشی مربوط به گونه TS4
- ۱۰۹ جدول ۳-۱: انرژی های آزاد گیبس، آنتالپی های واکنش و فرکانس های ارتعاشی موهومی در طول مسیر واکنش در ۴ سطح نظری و در فاز گازی
- ۱۱۶ جدول ۳-۲: جدول ثابت های سرعت برای دو مرحله در ۴ سطح نظری و ثابت سرعت کلی در ۳ سطح انرژی
- ۱۱۸ جدول ۳-۳: انرژی های آزاد گیبس و آنتالپی های واکنش در طول مسیر واکنش در سه سطح نظری و در فاز گازی برای مرحله کلی واکنش (IM1→IM3)

- ۱۱۸ جدول ۳-۴: ثابت های سرعت برای مرحله کلی واکنش در ۳ سطح نظری (IM1→IM3)
- ۱۲۲ جدول ۳-۵: ثابت های سرعت محلول، انرژی های آزاد گیبس محلول و ثابت دی الکتریک آب در بالاترین سطح نظری B3LYP /6-311+G (d,p)
- ۱۲۵ جدول ۳-۶: مختصات هندسی NO_2 , H_2O و NO^+ در سطح نظری HF/6-311++G (3df,3pd)
- ۱۲۵ جدول ۳-۷: ثابت های تعادلی، انرژی های آزاد گیبس محلول و ثابت دی الکتریک آب در سطح نظری HF/6-311++G(3df,3pd) برای واکنش
- $$\text{H}^+ + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$$
- جدول ۱: نتایج الگوریتم BS برای مولکول فرضی سه اتمی
- ۱۳۸

سال ۱۸۵۰ میلادی را می توان سال تولد علم سینتیک شیمیایی دانست. در آن سال یک شیمیدان آلمانی به نام ویلهلمی^۱ نشان داد که سرعت هیدرولیز ساکاروز و تبدیل آن به گلوکز و فروکتوز با توان اول غلظت ساکاروز متناسب می باشد. او واکنش را با اندازه گیری میزان چرخش نور پلاریزه عبور نموده از محلول واکنش بر حسب زمان، دنبال کرد. وی سرعت واکنش را با یک معادله دیفرانسیلی تفسیر نمود و وابستگی دمایی آن را با یک رابطه تجربی بیان کرد. کارهای ویلهلمی به مدت ۳۰ سال به فراموشی سپرده شد تا اینکه استوالد^۲ (۱۸۵۳-۱۹۳۲) به اهمیت آن پی برد.

قبل از بررسی سینتیکی واکنش ها توسط ویلهلمی تحقیقاتی در ارتباط با سرعت واکنش های شیمیایی انجام شده بود. به عنوان مثال در سال ۱۷۷۳ شخصی به نام ونزل^۳ سرعت حل شدن فلزات در اسیدها را اندازه گیری کرد، هر چند او وارد جزئیات داده های به دست آمده نشد، ولی به این نکته پی برد که سرعت انحلال فلزات با افزایش غلظت اسید، زیاد می گردد. در سال ۱۸۱۸ شیمیدان فرانسوی به نام تنارد^۴ سرعت تجزیه شدن هیدروژن پراکسید را که به تازگی کشف کرده بود بررسی کرد. از آنجایی که در آن زمان به کشف مواد بیشتر از تفسیر رفتار آنها اهمیت می دادند در هیچ کدام از این کارها سرعت واکنش به طور کمی بررسی نگردید [۱].

۱-Wilhelmy

۲-Ostwald

۳-Wenzel

۴-Thenard

از نیمه دوم قرن نوزدهم روش های فیزیکی به فرایندهای شیمیایی تعمیم داده شد و علم شیمی فیزیک پایه گذاری شد. برتوله^۱ و سنت-کیلس^۲ با چاپ مقاله ای در سال ۱۸۶۲ کارهای ویلهلمی را دنبال کردند. آنها در این مقاله به بررسی واکنش اتانول و اسیداستیک که منجر به تولید استات اتیل و آب می شود، پرداختند.

هاکورت^۳ در سال ۱۸۶۵ تا ۱۸۶۷ اندازه گیری تجربی زیادی بر روی واکنش های هیدروژن پراکسید، هیدروژن یداید، پتاسیم پرمنگنات و اسید اگزالیک انجام داد و به اثر تغییر غلظت واکنش دهنده ها بر روی سرعت واکنش پی برد. نتایج حاصل از این تحقیق توسط ویلیام اسون^۴ از لحاظ ریاضی مورد تحلیل قرار گرفت و معادلاتی به دست آورد که ارتباط بین مقدار محصول تولید شده با زمان را نشان می دهد.

دهه ۱۹۳۰-۱۹۲۰ سال های طلایی برای علم سینتیک شیمیایی می باشد. در این سال ها از مکانیک کوانتومی برای بررسی سازوکار واکنش های شیمیایی استفاده شد، که همراه با آن نام دانشمندانی مانند پولانی^۵، ویگنر^۶، لندن^۷، ایرینگ^۸، رایس، کاسل، هرشفلد^۹ و دیگران مطرح گردید. پیشرفت های علم سینتیک در آن زمان شامل نظریه کمپلکس فعال، سازوکار واکنش تک مولکولار و بررسی جامع سینتیک یک واکنش بر مبنای طبیعت مولکولی مواد واکنش دهنده بودند [۱].

۱-Berthelot

۲-Sent-Kiles

۳-Harcourt

۴-William Esson

۵-Polanyi

۶ Wigner -

۷- London

۸- Eyring

۹- Hirschfelder

در سال های بعد نظریه های مختلف سینتیک شیمیایی مطرح گردید و ارتباط نزدیک بین سینتیک (سرعت واکنش و وابستگی آن به دما)، دینامیک (جهت گیری مولکول های واکنش دهنده و توزیع انرژی بین محصولات)، مکانیک آماری و طیف سنجی اهمیت این علم را بارزتر کرد. با توجه به اینکه علم سینتیک در تعیین سازوکار واکنش ها نقش کلیدی دارد به همین علت انگیزه بسیاری از تحقیقات سینتیکی در زمینه های مختلف مانند بررسی شیمی اتمسفری شده است.

بررسی سینتیک واکنش ها از دیدگاه میکروسکوپی اهمیت خاصی در علم سینتیک دارد. در این بررسی از مکانیک کوانتومی و آماری استفاده می شود که در آن نیروهای بین مولکولی و درون مولکولی به طور همزمان در نظر گرفته می شوند.

قبل از هرچیز انرژی پتانسیل هسته و الکترون های مربوطه را وقتی واکنش دهنده ها به هم نزدیک و محصولات از یکدیگر دور می شوند باید محاسبه کرد. برای این کار معادله شرودینگر الکترونی برای پیکربندی های مختلفی از هسته که در طول واکنش می توانند وجود داشته باشند حل می شوند، تا سطح انرژی پتانسیل برای واکنش به دست آید [۲].

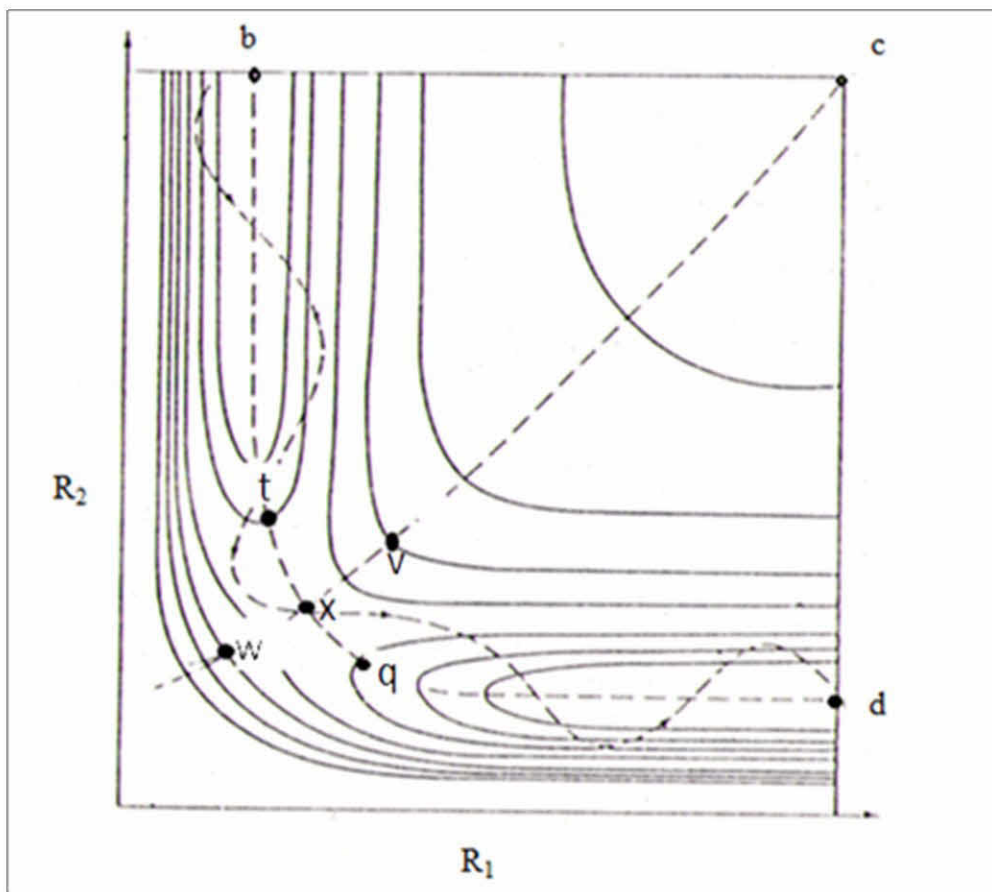
برای فرآیند تک مولکولار سطح انرژی پتانسیل را می توان به صورت حرکت سیستم نقطه ای^۱ به خوبی ارائه داد. چنین سطحی، بستگی انرژی پتانسیل مولکول را به مختصات داخلی مولکول نشان می دهد و سیستم نقطه ای با حرکت در طول مسیر واکنش ساختار اتم ها را در مولکول مشخص می کند.

۱-System point

وقتی مولکول بیش از دو اتم دارد، سطح انرژی پتانسیل یک ابر سطح چند بعدی می شود. سطح انرژی پتانسیل بزرگترین مولکولی که روی کاغذ رسم می شود، مربوط به مولکول خطی A-B-C با دو مختصه داخلی کشش پیوند است و بعد سوم، انرژی به صورت خطوط کرانه ای با انرژی ثابت نشان داده می شود.

با توجه به این که مولکولی با N اتم دارای $3N$ مختصه هسته ای می باشد، برای مولکولی که سه مختصه انتقالی و سه مختصه چرخشی دارد، از آنجا که این مختصات فواصل بین هسته ای را تغییر نمی دهند، پس این مختصات انرژی پتانسیل را هم تغییر نمی دهند. بنابراین انرژی پتانسیل تابعی از $6-3N$ متغیر است. برای مولکول سه اتمی ABC انرژی پتانسیل تابعی از سه متغیر است، که این متغیرها $R_1=R_{AB}$ ، $R_2=R_{BC}$ و زاویه بین دو اتم می باشند. لذا سطح انرژی پتانسیل باید در چهار بعد رسم شود که این امکان پذیر نیست. اگر زاویه بین دو اتم را ثابت بگیریم آنگاه انرژی پتانسیل تابعی از دو متغیر، فواصل بین اتم ها، می باشد و می توان سطح انرژی پتانسیل را در سه بعد رسم کرد. در واقع این سطح را می توان برای واکنش یک اتم با یک مولکول دو اتمی، در یک زاویه بین دو اتمی ثابت با محاسبه انرژی پتانسیل به عنوان تابعی از دو متغیر و تکرار محاسبات برای زاویه های مختلف کاملاً توصیف کرد [۲].

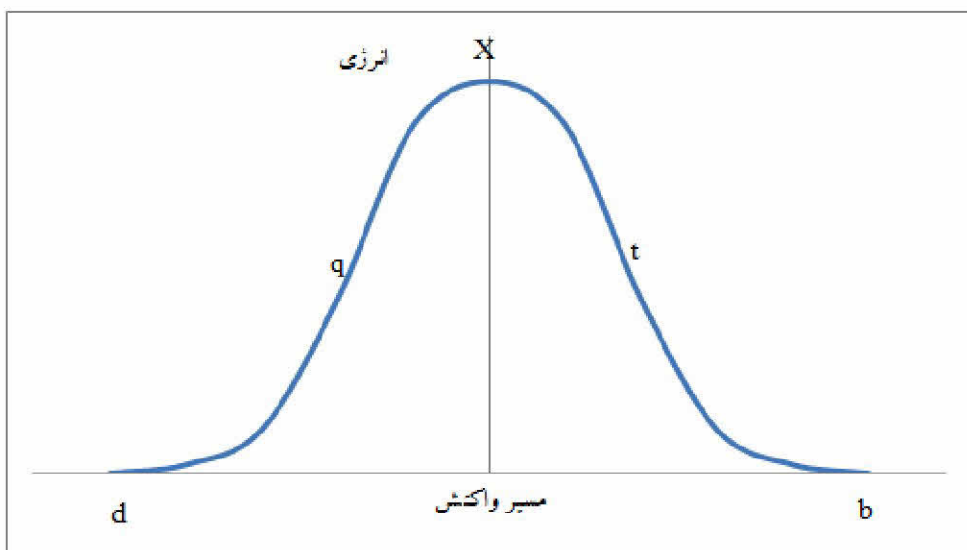
شکل ۱-۱ نقشه کرانه مربوط به سطح انرژی پتانسیل $A+BC \rightarrow AB+C$ را نشان می دهد. در این شکل نقطه C نشان دهنده حالت تفکیک کامل سیستم A-B-C به اتم هاست. منطقه اطراف این نقطه پهن است زیرا انرژی سه اتم، مادامی که به قدر کافی از هم دور هستند، مستقل از موقعیت آن ها می باشد. خط $dqxtb$ نشان دهنده مسیر با حداقل انرژی پتانسیل می باشد که این مسیر واکنش دهنده ها را به محصولات بر روی سطح انرژی پتانسیل مرتبط می سازد.



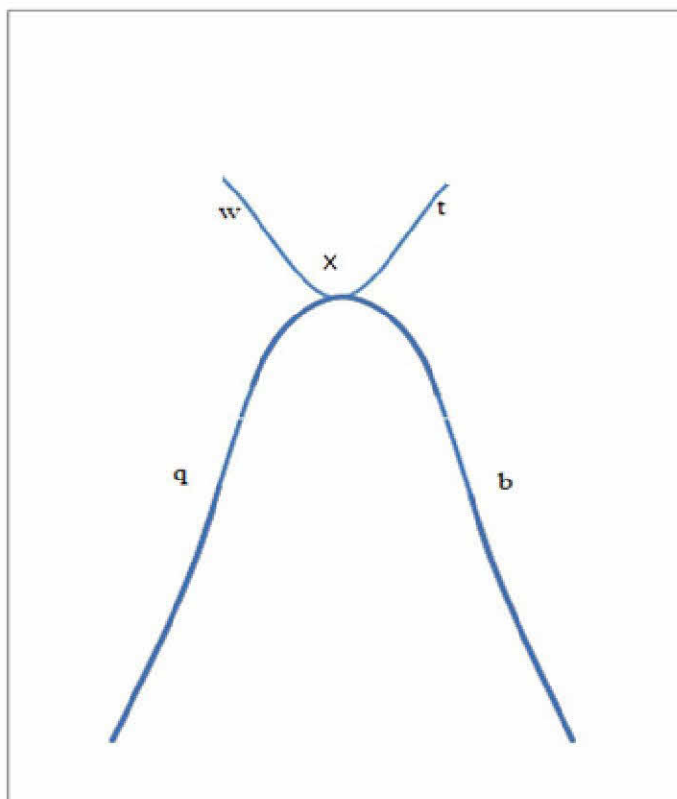
شکل ۱-۱: نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش $A+BC \rightarrow AB+C$.

شکل ۱-۲ نشان می دهد که چگونه انرژی پتانسیل طی مسیر حداقل انرژی از d به x افزایش یافته و در x به بیشترین مقدار رسیده و سپس از x به b کاهش می یابد. نقطه x بیشترین مقدار را روی مسیر حداقل انرژی دارد و به آن نقطه زینی^۱ گویند. در این نقطه انرژی پتانسیل در امتداد مسیر واکنش حداکثر ولی در راستای عمود بر آن حداقل است. شکل ۱-۳ این موضوع را نشان می دهد.

^۱-Saddle point

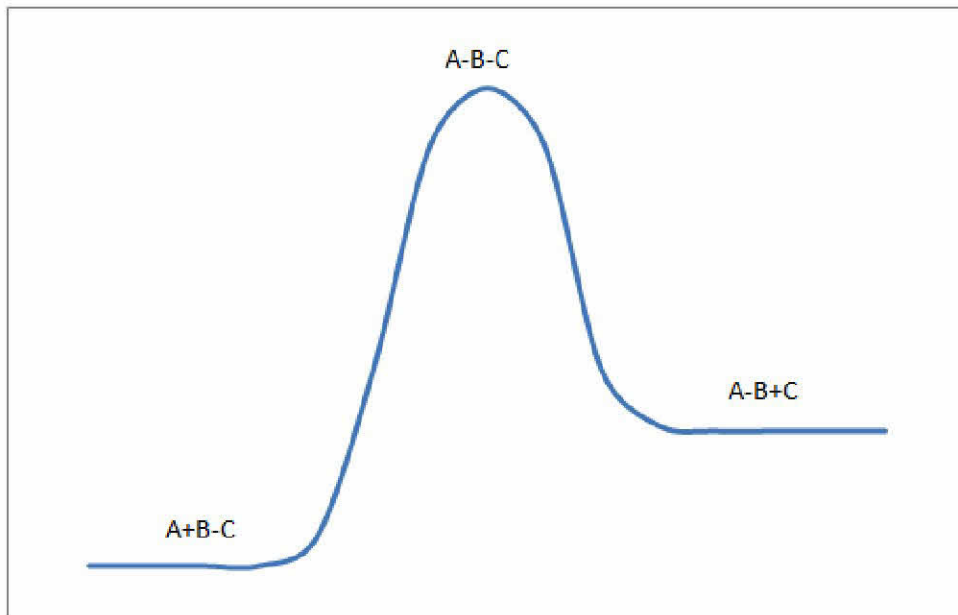


شکل ۱-۲: نمودار انرژی پتانسیل در طول مسیر حداقل انرژی.

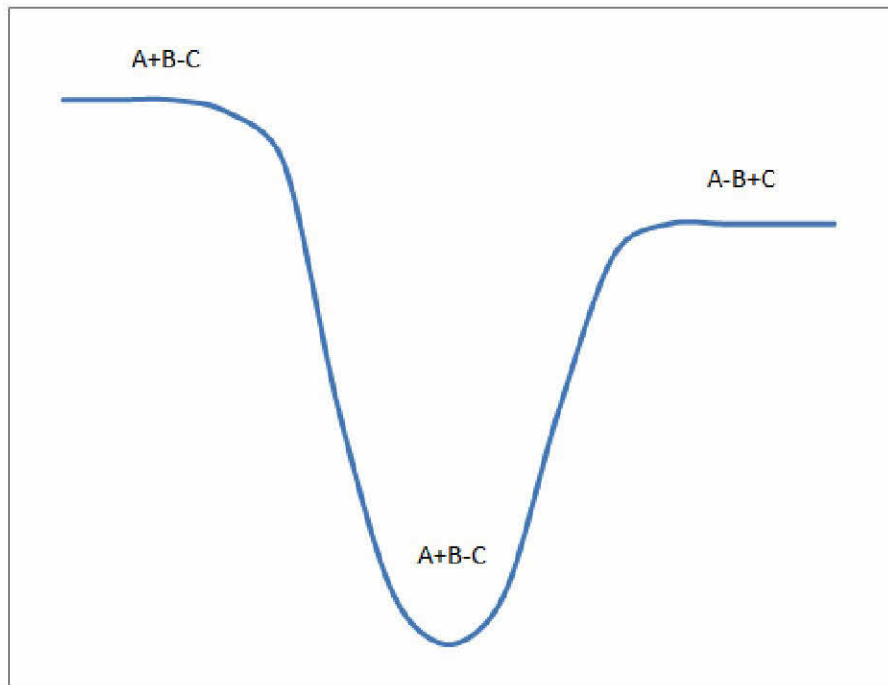


شکل ۱-۳: نمودار سطح انرژی پتانسیل در نقطه زینی.

بنابراین دو نوع سطح انرژی پتانسیل برای واکنش $A+BC \rightarrow AB+C$ وجود دارد. یکی سد انرژی پتانسیل که در طول مسیر واکنش و دیگری حداقل انرژی پتانسیل که عمود بر مسیر واکنش می باشند و به ترتیب به آن ها سد انرژی و چاه پتانسیل گویند [۳]. شکل های ۱-۴ و ۱-۵ مقطع سطح پتانسیل را به ترتیب در سد انرژی و در چاه پتانسیل از واکنش دهنده های $A+BC$ تا محصولات $AB+C$ را نشان می دهند.



شکل ۱-۴: نمودار انرژی در طول مسیر واکنش با سد انرژی.



شکل ۱-۵: نمودار انرژی در طول مسیر واکنش با چاه پتانسیل.

شکل ۱-۴ نشان می دهد که کمترین مقدار انرژی روی یک سطح انرژی پتانسیل، مربوط به اجزای مولکولی پایدار مانند واکنش دهنده ها، محصولات و یا حد واسطه ها می باشد. برای آن که واکنشی انجام شود، هسته ها طوری حرکت می کنند که انرژی افزایش یافته، از قله ای بگذرد و سپس انرژی کاهش یابد. وضعیتی که هسته ها در نوک قله پتانسیل دارند به کمپلکس فعال موسوم است و گفته می شود که ابر مولکول در حالت گذار است. ساختار تعادلی یک کمپلکس فعال غیر خطی با N اتم دارای $6-3N$ درجه آزادی ارتعاشی در نقطه زینی واقع است. چون کمپلکس فعال بر روی مسیر حداقل انرژی قرار دارد، نقطه زینی نقطه ای از حداقل انرژی پتانسیل به ازای تمام مختصات است، اما خود این نقطه یک نقطه حداکثر می باشد. مشتق اول در هر یک از نقاط حداقل یا حداکثر صفر می شود، به طوری که تمام مشتقات مرتبه اول انرژی پتانسیل برای

حرکت هسته ای در نقطه زینی صفر باشد و انرژی پتانسیل کمپلکس فعال می تواند به صورت یک تابع توان دوم از مختصات ارتعاشی عادی مانند یک مولکول معمولی تقریب زده شود. یک مختصه عادی ارتعاشی کمپلکس فعال را برای آن که انرژی پتانسیل در نقطه زینی حداکثر باشد را مختصه واکنش گویند. ارتعاش عادی مربوط به مختصه واکنش غیر عادی است، چون سطح انرژی پتانسیل در طول مختصه واکنش به هر دو طرف نقطه زینی سرازیر می شود. برای این ارتعاش نیروی بازگرداننده ای وجود ندارد، و ارتعاشی که بخواهد حرکت جلو و عقب پایداری در طول مختصه واکنش داشته باشد غیرممکن است. در عوض حرکت هسته ای در طول این مختصه کمپلکس فعال را به محصولات تجزیه می کند [۳]. به عنوان مثال برای واکنش $A+BC$ شیوه ارتعاشی غیر عادی کمپلکس فعال ABC را می توان به صورت $\vec{A} \quad \vec{B} \quad \vec{C}$ در نظر گرفت. این شیوه موجب شکستن پیوند $B-C$ و تشکیل پیوند $A-B$ به محصولات $AB+C$ می شود. همانطور که C فاصله می گیرد و A و B به طرف یکدیگر حرکت می کنند انرژی پتانسیل کاهش می یابد، به طوری که نیروی بازگرداننده ای که C را برگرداند وجود ندارد. مختصه واکنش می تواند به صورت خطی بر روی کرانه انرژی پتانسیل نمایش داده شود. در شکل ۱-۱ مختصه واکنش خطی عمود بر خط V_{XW} است که از نقطه زینی می گذرد. در طول این خط، R_{AB} کاهش و R_{BC} افزایش می یابد. مختصه واکنش تنها در ناحیه نقطه زینی تعریف می شود. نقطه زینی، یک نقطه ایستا روی سطح انرژی پتانسیل است و در این نقطه مشتق انرژی پتانسیل نسبت به مختصات دکارتی برابر صفر و مشتق دوم کوچکتر از صفر است. از آنجا که مشتق دوم برابر با ثابت نیرو و فرکانس با ریشه دوم ثابت نیرو متناسب است، لذا یکی از $6-3N$ فرکانس ها در نقطه زینی

موهومی^۱ است. این فرکانس با حرکت بسیار کوچک در طول مسیر واکنش مطابقت دارد (حداکثر انرژی) و باقیمانده این فرکانس ها (۷-۳N) که عمود بر مسیر واکنش هستند، فرکانس های حقیقی هستند. زیرا در حداقل انرژی (شکل ۱-۵) مشتق انرژی پتانسیل نسبت به مختصات دکارتی برابر صفر و مشتق دوم بزرگتر از صفر است، در نتیجه ثابت های نیروی آنها مثبت و فرکانس ها حقیقی هستند.

با داشتن سطح انرژی پتانسیل و انرژی داخلی می توان معادلات حرکت را بر اساس مکانیک کوانتومی یا کلاسیکی حل نموده و مسیری که هسته ها از دره واکنش دهنده ها به حالت گذار و سپس به دره محصولات می رسند را مشخص کرد. آنگاه با استفاده از نظریه های سرعت واکنش، ثابت سرعت واکنش را به دست آورد.

با توجه به این که آزمایش و تحقیق به روش سعی و خطا مستلزم صرف وقت و هزینه های بالا می باشد. در طول تاریخ گسترش و پیشرفت علم شیمی همراه با ارائه نظریه های جدید و تحقیقات نظری، باعث پیش بینی واکنش ها و شرایط بهینه انجام آن ها شده است و پیامد آن کاهش هزینه ها می باشد. مطالعه سینتیک واکنش ها به صورت نظری یکی از این موارد می باشد که در این رابطه نقش اساسی کامپیوترها را باید در نظر گرفت. بر همین اساس در این کار تحقیقاتی سینتیک واکنش ها به صورت نظری بررسی شده و نتایج حاصل با نتایج تجربی مقایسه شده است.

در این فصل به بررسی تعدادی از نظریه های سرعت واکنش پرداخته و سپس خلاصه ای از سینتیک محلول ها نیز ذکر می شود.

^۱-Imaginary