

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

پایان نامه ی حاضر، حاصل پژوهش های نگارنده در دوره ی کارشناسی ارشد رشته ی شیمی گرایش شیمی فیزیک است که در سال ۹۲-۱۳۹۰ در دانشکده ی علوم دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر شاپور رضانی و مشاوره ی سرکار خانم دکتر فخری یوسفی 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

دینامیک واکنش ملکول اکسیژن با سیکلو پروپیل با درون یابی سطح انرژی پتانسیل

استاد راهنما:

دکتر شاپور رضانی

استاد مشاور:

دکتر فخری یوسفی

پژوهشگر:

زهرا قزل بیگلو

بهمن ماه ۱۳۹۲

تقدیم به

او که مهر آسمانی‌اش آرام بخش آلام زمینی‌ام است:

خدا

که آفرید جهان را، انسان را، علم را و عشق را و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید:

پدر، مادر، خواهر و برادرانم

مهربان فرشتگانی که تمام تجربه‌های زیبای زندگی‌ام، مدیون حضور سبز آن‌هاست.

و تقدیم به

پیامبر دانش و آگاهی و آفتاب ظلمت عشایر ایران و جان مسیحای فرزندان ایل

زنده یاد جناب آقای محمد بهمن بیگی

و تقدیم به

همه‌ی معلمین، دبیران و اساتید دوران تحصیلم

سپاسگزاری

پروردگارا به درگاهت شکرگزارم که توانایی انجام این پژوهش را بر من ارزانی داشتی، الهی از ساحت مقدست خواستارم، تحصیل علم را بستری برای تحکیم پایه‌های ایمانم و وسیله‌ای جهت خدمت به مردم میهنم قرار دهی. الهی آمین

جهت ادای وظیفه و احترام، بر خود لازم می‌دانم از همه‌ی کسانی که به شیوه‌های مختلف در انجام این پژوهش مرا یاری نموده‌اند کمال تشکر و امتنان را داشته باشم و اذعان نمایم که بدون بذل توجه و مساعدت آن‌ها، یقیناً انجام این کار، بسیار پرمشقت و طاقت فرسا می‌بود. امیدوارم خداوند این سروران را در پناه خویش مصون و موفق داشته و توفیق روز افزون در تمام زمینه‌ها نصیبشان فرماید.

با سپاس از خانواده‌ی بزرگوaram که با تحمل مرارت‌ها و مشقت‌ها، بستری مساعد، جهت انجام این پژوهش برایم مهیا ساختند؛

از استاد راهنمای عزیز و بزرگوaram جناب آقای دکتر شاپور رضانی که در طول این دوره از محضرشان نهایت بهره را برده‌ام و راهنمایی‌های ارزنده ایشان همواره راهگشای من در طی این طریق بوده است، همچنین از استاد گرامیم سرکار خانم فخری یوسفی که مشاوره‌ی این پایان نامه را به عهده گرفته و با راهنمایی‌های خردمندانه، قدم به قدم در به نتیجه رساندن و انجام هر چه بهتر این پژوهش یاریم نمودند و از مساعدت‌ها و پشتیبانی بی‌دریغ این بزرگواران نیز در طول تحصیل بهره‌مند شده‌ام، سپاسگزاری می‌کنم.

زحمات بی‌شائبه‌ی جناب آقای دکتر مهدی خیرمند و سرکار خانم دکتر سارا فخرایی داوران این پایان نامه را ارج می‌نهم. از استاد گرامیم جناب آقای دکتر اعظمی نیز کمال تشکر را دارم. همچنین از سایر اساتید گرامیم در دانشگاه یاسوج بسیار ممنون و سپاسگزارم.

نام: زهرا

نام خانوادگی: قزل بیگلو

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

رشته و گرایش: شیمی فیزیک

استاد راهنما: دکتر شاپور رضانی

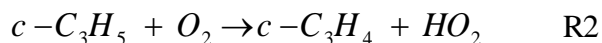
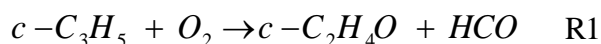
تاریخ دفاع: ۱۳۹۲/۱۱/۲۶

دینامیک واکنش اکسیژن با سیکلو پروپیل با درون یابی سطح انرژی پتانسیل

چکیده

در این تحقیق، سینتیک واکنش اکسایش رادیکال سیکلو پروپیل و مولکول اکسیژن در فاز گازی به صورت تئوری مورد بررسی قرار گرفته است. واکنش‌های رادیکال هیدروکربن و مولکول اکسیژن، از واکنش‌های مهم سوختن و اکسایش در دمای پایین می‌باشد.

در این واکنش، محصولات مختلفی از جمله $c-C_3H_4 + HO_2$ Oxirane + HCO و $CH_2CHCHO + OH$ تولید می‌شود.



هدف اصلی ما به دست آوردن مکانیسم واکنش برای سیستم $c-C_3H_5 + O_2$ و همچنین رسم منحنی سطح انرژی پتانسیل است. محاسبات آغازین گزارش شده در این جا با استفاده از برنامه‌ی گوسین ۲۰۰۳ انجام گرفته است. خواص ترمودینامیکی واکنش‌دهنده‌ها، محصولات و حالت‌های گذار با روش $MPWb95/6-31+G^{**}$ و $MP2/6-31+G^{**}$ برای واکنش‌های R1 و R2 و $HF/6-31+G^{**}$ برای واکنش R3 تعیین شده است. محاسبات فرکانسی در تراز $MPWb95/6-31+G^{**}$ و $MP2/6-31+G^{**}$ برای واکنش‌های R1 و R2 و $HF/6-31+G^{**}$ برای واکنش R3 به منظور تایید ساختارهای حالت پایه و نقاط زینی و محصولات به دست آمده انجام شده است. محاسبات تک نقطه‌ای $CCSD(T)$ با مجموعه پایه 6-31+G^{**} برای محاسبه مقادیر دقیق تر انرژی نیز انجام شده است. با توجه به محاسبات انجام شده، تولید سیکلو پروپین و HO_2 ، به دلیل سد انرژی بالاتر کمتر مهم است. انرژی کلیه‌ی گونه‌های موجود در مسیر واکنش‌های R1 و R2، کمتر از مقادیر انرژی مواد واکنش‌دهنده است.

واژگان کلیدی: سطح انرژی پتانسیل، واکنش اکسایش، سیکلو پروپیل رادیکال،

سیکلو پروکسی رادیکال، سیکلو پراکسی پروپیل رادیکال

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و تاریخچه

۱-۱- مقدمه	۱
۲-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی اکسیران	۲
۳-۱- کاربردهای بیولوژی و صنعتی اکسیران	۳
۴-۱- تاریخچه	۳

فصل دوم: نظریه‌های واکنش‌های دو مولکولی

۱-۲- سینتیک شیمیایی	۵
۲-۲- مکانیسم واکنش	۵
۳-۲- واکنش مرتبه دوم	۶
۴-۲- نظریه‌های واکنش‌های دو مولکولی	۷
۱-۴-۲- نظریه برخورد	۷
۱-۱-۴-۲- کسری از مولکول‌ها که منجر به انجام واکنش می‌شوند	۹
۲-۴-۲- نظریه حالت گذار	۹
۱-۲-۴-۲- دلیل تجربی برای نظریه‌ی حالت گذار	۱۱
۲-۲-۴-۲- کاربردهای نظریه‌ی حالت گذار	۱۱
۱-۲-۴-۲- تعیین ضرایب سرعت	۱۱
۲-۲-۴-۲- روابط انرژی آزاد خطی	۱۱
۳-۲-۴-۲- اثر ایزوتوپی	۱۲
۴-۲-۴-۲- تونل زنی	۱۴
۳-۲-۴-۲- سطوح انرژی پتانسیل	۱۴
۳-۴-۲- تئوری حالت گذار عمومی	۱۵
۱-۳-۴-۲- فرضیه تعادل	۲۱
۲-۳-۴-۲- مکانیک آماری و تعادل شیمیایی	۲۳
۳-۳-۴-۲- معادله سرعت	۲۵
۴-۳-۴-۲- فرمولبندی ترمودینامیکی تئوری CTST	۲۷
۴-۴-۲- تئوری حالت گذار با صفحه‌ی جداکننده‌ی متغیر	۳۰
۵-۴-۲- تئوری CVTST	۳۲
۵-۲- مقدمه‌ای بر شیمی محاسباتی و تاریخچه‌ی آن	۳۵

۳۶	۱-۵-۲- روشهای محاسباتی مکانیک کوانتومی
۳۶	۱-۱-۵-۲- روش های از اساس
۳۶	۱-۱-۱-۵-۲- روش هارتری-فاک
۳۷	۲-۱-۱-۵-۲- روش های آغازین
۳۷	۳-۱-۱-۵-۲- برهم کنش آرایش (CI)
۳۸	۴-۱-۱-۵-۲- جفت شدن خوشه‌ای (CC)
۳۹	۲-۱-۵-۲- روش های نیمه تجربی
۳۹	۳-۱-۵-۲- نظریه‌ی تابعی دانسیته (DFT)
۳۹	۱-۳-۱-۵-۲- تئوری اغتشاش مولر - پلزیٹ (MP)
۴۰	۲-۳-۱-۵-۲- MPWB1K
۴۰	۴-۱-۵-۲- روش مکانیک مولکولی
۴۰	۲-۵-۲- محاسبات خواص مولکولی
۴۱	۱-۲-۵-۲- مجموعه‌ی پایه
۴۲	۲-۲-۵-۲- محاسبات بهینه سازی
۴۲	۳-۲-۵-۲- محاسبات فرکانسی
۴۲	۴-۲-۵-۲- محاسبات تک نقطه ای
۴۳	۵-۲-۵-۲- تکنیک‌های به دست آوردن مسیر واکنش
۴۳	۶-۲-۵-۲- مقدمه‌ای بر شبیه‌سازی واکنش‌های شیمیایی
۴۴	۱-۶-۲- سطوح انرژی پتانسیل مولکولی مربوط به دینامیک واکنش شیمیایی
۴۷	۲-۶-۲- روش
۴۷	۲-۲-۶-۱- ورودی بنیادی
۴۷	۲-۲-۶-۲- مختصات مولکولی
۵۰	۳-۲-۶-۲- شکل موضعی سطح انرژی پتانسیل
۵۱	۴-۲-۶-۲- درونیابی اصلاح شده‌ی شپارد
۵۱	۵-۲-۶-۲- مرحله‌ی نهایی

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۵	۱-۳- مقدمه
۵۶	۱-۱-۳- بخش اول بررسی واکنش‌های R1 و R2
۶۶	۲-۱-۳- بخش دوم: بررسی مسیر واکنش R2
۷۲	۲-۳- نمودار چند بعدی PES در واکنش مولکول اکسیژن و رادیکال سیکلوپروپیل
۷۲	۱-۲-۳- مقدمه
۷۴	۲-۴- نتیجه‌گیری

فهرست جدول‌ها

عنوان و شماره:	صفحه
جدول ۱-۲- توابع تقسیم حرکات مختلف.....	۲۵
جدول ۱-۳- فرکانس و ممان اینرسی گونه‌های مختلف در واکنش R1 و R3 که با روش MPWbIK محاسبه شده‌اند.....	۶۱
جدول ۲-۳- انرژی نسبی و انرژی نقطه‌ی صفر در مقیاس کیلوژول بر مول برای گونه‌های مختلف در مکانیسم R2.....	۶۵
جدول ۳-۳- انرژی نقطه صفر کلیه‌ی گونه‌ها در مقیاس کیلوژول بر مول.....	۷۱

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۶	شکل ۱-۲- نمودار غلظت در برابر زمان در واکنش مرتبه دوم
۱۰	شکل ۲-۲- نمودار انرژی در برابر مختصات واکنش برای یک واکنش ذو ملکولی
۱۳	شکل ۳-۲- نمودار ترازهای انرژی ارتعاشی H_2 و D_2
۱۴	شکل ۴-۲- نمودار شمایی چاههای پتانسیل برای ارتعاش کششی
۱۷	شکل ۵-۲- منحنی سطح انرژی پتانسیل در واکنش بین دو اتم
۱۸	شکل ۶-۲- تغییر انرژی پتانسیل با طول پیوند $A-B$ و $C-B$ برای سیستم $A...B...C$ زمانیکه زاویه $A...B...C$ ثابت نگه داشته شده است
۱۹	شکل ۷-۲- شکل ظاهری سطح انرژی پتانسیل
۱۹	شکل ۸-۲- مسیر با کمترین انرژی
۲۰	شکل ۹-۲- برشی از سطح انرژی پتانسیل در مسیر کمترین انرژی
۲۰	شکل ۱۰-۲- نمودار مسیر با کمترین انرژی در برابر مختصات واکنش، نشان‌دهنده‌ی دو سطح جداکننده در نقطه‌ی زینی
۲۲	
۳۰	شکل ۱۱-۲- روابط بین کمیت‌های ترمودینامیکی برای یک واکنش‌دهنده‌ی دو مولکولی در فاز گازی
۳۱	شکل ۱۲-۲- جهت عبور مولکول‌ها از صفحه‌ی جدا کننده در نقطه‌ی زینی انرژی پتانسیل
۴۹	شکل ۱۳-۲- دو هندسه‌ی متمایز در دو مولکول ۵ اتمی که دارای مقادیر یکسانی فواصل اتم-اتم هستند
۵۴	شکل ۱۴-۲- مراحل گرو
۵۷	شکل ۱-۳- ساختارهای بهینه‌شده مولکول‌های واکنش R_1 در تراز MPWB1K
۵۸	شکل ۲-۳- ساختارهای بهینه‌شده مولکول‌های واکنش R_2 در تراز MPWB1K
۵۹	شکل ۳-۳- تصاویر ساختارهای بهینه‌شده مولکول‌های واکنش R_1 و R_2 در تراز MPWB1K
۶۲	شکل ۴-۳- انرژی نسبی گونه‌های مختلف در واکنش‌های R_1 و R_2 در تراز MPWB1K/6-311++G(d,p)
۶۴	شکل ۵-۳- دیاگرام سطح انرژی پتانسیل گونه‌های موجود در مسیر واکنش R_1 و R_2 در تراز MPWB1K
۶۷	شکل ۶-۳- ساختارهای بهینه‌شده مولکول‌ها در واکنش R_3 سطح HF
۶۸	شکل ۷-۳- انرژی نسبی واکنش R_3 در تراز HF/6-31+G(d,p)
۶۹	شکل ۸-۳- دیاگرام سطح انرژی نسبی گونه‌های موجود در مسیر واکنش R_3
۷۰	شکل ۹-۳- دیاگرام محاسبات تک نقطه‌ای CCSD(T)/6-311+G(d,p) برای کلیه‌ی مسیرهای واکنش
۷۳	شکل ۱۰-۳- توزیع انرژی در ۱۵۳۴ نقطه داده

فصل اول

مقدمه و تاریخچه

۱-۱- مقدمه

واکنش رادیکال‌های هیدروکربنی با مولکول اکسیژن از اهمیت قابل توجهی در شیمی اتمسفر و احتراق برخوردار است. سیکلو آلکان‌ها حضور قابل توجهی در سوخت‌های معمولی (تا ۳٪ در بنزین و تا ۳۵٪ در سوخت دیزل) دارند اما توجه اندکی به شیمی درگیر در طی اکسیداسیون آن‌ها شده است. در واکنش بین سیکلو پروپیل و اکسیژن محصولات مختلفی از جمله: سیکلو پروپیل دی اکسی^۱، سیکلو پروپانون^۲ و اکسیران^۳ تولید می‌شود. در سال ۲۰۰۳، دساین^۴ و همکارانش تحقیقات گسترده‌ای توسط روش فلش فوتولیز، انجام دادند. با بررسی‌های انجام شده توسط وی و همکارانش در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار $9/33 \times 10^4$ پاسکال واکنش تولید اکسیران مرتبه ۲ با ثابت سرعت $10^{13} \times 8/3$ سانتی متر مکعب بر ملکول در ثانیه گزارش شد. دساین و همکارانش تاثیر دما (۷۰۰-۲۹۶ کلوین) را بر روی تولید HO_2 و OH را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند؛ آن‌ها دریافتند که مقادیر مناسبی از HO_2 و OH در دمای ۲۹۶ کلوین تولید می‌شود. همچنین سرعت نسبی واکنش و محصول نهایی واکنش را مورد بررسی قرار دادند. با استناد به تحقیقات انجام شده توسط ایشان و همکارانشان اکسیران محصول نهایی واکنش است؛ اگرچه توسط محاسبات کتن $OH +$ محصول دو مولکولی غالب معرفی شد [۱]. اتیلن اکساید^۵ که معمولاً اکسیران نامیده می‌شود یک ترکیب آلی با فرمول C_2H_4O و یک اتر حلقوی است؛ بدین معنی که از دو گروه آلکیل متصل به یک اتم اکسیژن در یک ساختار حلقوی درست شده و ساده‌ترین اپوکساید^۶ است. به دلیل اهمیت فراوان این ماده خام حیاتی را مورد بررسی قرار می‌دهیم. اکسیران به خودی خود خطرناک است. زیرا، در دمای اتاق قابل اشتعال، سرطان‌زا، تحریک کننده و بی‌حس کننده همراه با بوی خوش گمراه کننده‌ای است. فعالیت شیمیایی که مسئول تعداد زیادی از خطرات حاصل از این ماده است همچنین او را به کلید صنعت شیمیایی تبدیل کرده است [۲].

¹ cyclopropylidioxy

² cyclopropane

³ oxirane

⁴ Desain

⁵ Ethylene oxide

⁶ Epoxide

۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی

به خاطر ساختار ملکولی‌اش به راحتی در واکنش‌های افزایشی شرکت می‌کند و حلقه باز می‌شود و بدین ترتیب به راحتی در پلیمریزاسیون شرکت می‌کند. بنابراین یکی از حدواسط‌های مهم شیمیایی است. اکسید اتیلن با استالدهید ایزومریک است.

نام آیوپاک: اکسیران

نام‌های دیگر: دی متیلن اکسید^۱، اپوکسی اتان^۲، اتن اکساید^۳، اکسایکلو پروپان^۴، اکسان^۵، اکسیدو اتان^۶، اکسیرن^۷، آمپرولم^۸، آنپرولم^۹، ۱،۲-اپوکسی اتان، اتیلن اکساید

فرمول شیمیایی: C_2H_4O

جرم مولی: ۴۴/۰۵ gr / mol

وزن ملکولی: ۴۴/۰۵۲۶

نقطه جوش: $51/06^{\circ}F$ ، $284K$ ، $10/7^{\circ}C$

نقطه ذوب: $-168^{\circ}F$ ، $162 K$ ، $-111/3^{\circ}C$

قابلیت انحلال: محلول در آب

شکل ظاهری: گاز بدون رنگ^{۱۰}

دانسیته: ۰/۸۸۲ gr/ml

در $25^{\circ}C$ به صورت یک گاز بدون رنگ است اما در $0^{\circ}C$ یک مایع است. اتیلن اکساید به آسانی در آب، اتانول، دی‌اتیل اتر و سایر حلال‌های آلی قابل حل است.

اکسیران، اولین بار در سال ۱۸۵۹ توسط شیمی‌دان فرانسوی کارلوس ادلف ورتز^{۱۱} توصیف شد [۳]. وی اکسیران را از حذف هیدروکلریک اسید از اتیلن کلروهیدرین با استفاده از محلول پتاسیم هیدروکسید تولید کرد.



تولید صنعتی با استفاده از کلروهیدرین در سال ۱۹۱۴ بر اساس کشف ورتز آغاز شد. در سال ۱۹۳۱ لفت^{۱۲}، اکسیداسیون مستقیم اتیلن را کشف کرد که به تدریج، جایگزین فرآیند کلروهیدرین شد [۴].

¹ Dimethylene oxide

² Epoxyethane

³ Oxidoethane

⁴ Oxacyclopropane

⁵ oxcan

⁶ oxidoethane

⁷ oxirene

⁸ Amprolene

⁹ Anprolene

¹⁰ colorless gass

¹¹ Charles-Adolphe Wurtz

¹² Lefort

۱-۳- کاربردهای بیولوژیکی و صنعتی

اکسیران، یکی از مواد اولیه‌ی مورد استفاده در سنتز مواد شیمیایی است. اکسیران برای تولید شوینده ها، تغلیظ کننده‌ها، حلال‌ها و انواع مواد شیمیایی آلی نظیر: اتیلن گلیکول، گلیکول استرها، سورفکتانت‌های غیر یونیزه، اتانول آمین‌ها و سایر مواد شیمیایی صنعتی بکار می‌رود؛ کاربرد گسترده‌ی اکسیران در سنتز اتیلن گلیکول است.

همچنین به صورت خالص یک ماده ضد عفونی کننده است که در بیمارستان‌ها و صنعت تجهیزات پزشکی جایگزین بخار در ضد عفونی کردن ابزار و تجهیزات حساس به حرارت مانند سرنگ های یک بار مصرف پلاستیکی شده است [۵]. اتیلن اکساید صنعتی، از اکسیداسیون مستقیم اتیلن در حضور کاتالیزور نقره به دست می‌آید. از آن جایی که به شدت قابل اشتعال و یک ماده منفجره است به عنوان یک جزء اصلی بمب های ترموباریک^۱ نیز است [۶-۷]. بنابراین معمولا به صورت یک مایع سرد و خنک به کار گرفته شده و به همین صورت حمل می‌گردد [۸].

۱-۴- تاریخچه:

واکنش رادیکال‌های هیدروکربن و مولکول اکسیژن، از واکنش‌های مهم سوختن و اکسایش در دمای پایین می‌باشد [۹]. تا کنون مطالعات زیادی بر روی واکنش‌های هیدروکربن‌های آلیفاتیک صورت گرفته است، اما شیمی هیدروکربن‌های حلقوی به این گستردگی مورد مطالعه و بررسی قرار نگرفته است [۱۰]. در این واکنش گونه‌ی پرانرژی پراکسی^۲ تولید می‌شود. با وجودی که پراکسیدها دارای یک پیوند O-O هستند به عنوان یک الکترون دوست^۳ طبقه بندی می‌شوند [۱۰]. این گونه‌ی پرانرژی، قبل از رسیدن به پایداری، می‌تواند در ایزومراسیون، واکنش تفکیک به محصولات جدید و یا حتی بازگشت به مواد واکنشگر شرکت کند. آلکیل پراکسی، با یک انتقال هیدروژن^۴ درون مولکولی و حذف^۵ HO_2 منجر به تولید سیکلو آلکن می‌شود یا از طریق انتقال هیدروژن درون مولکولی، تولید رادیکال ناپایدار هیدروپراکسی آلکیل^۶ $c-QOOH$ نماید. رادیکال $c-QOOH$ در مسیر بازگشت می‌تواند با مولکول اکسیژن واکنش دهد و یا به گونه‌های $HO_2 + alkene$ یا $OH + ether$ تبدیل شود. رادیکال هیدروپراکسی آلکیل نقش مهمی در سینتیک واکنش سوختن‌های خودبخودی^۷ در دماهای کم بر عهده دارد. زیرا این گونه‌ها در واکنش‌های انتشار زنجیره‌ای^۸ و شاخه‌دار شدن^۹ شرکت می‌کنند. این گونه‌ی ناپایدار هرگز به صورت مستقیم مشاهده نشده است [۱۱].

• اطلاعات بسیار کمی از اکسیداسیون حلقه‌های کوچک در دسترس می‌باشد [۱۲]

¹Thermobaric

² peroxy

³ electrophiles

⁴ hydrogen shift

⁵ elimination

⁶ cyclohydroperoxyalkyl

⁷ autoignition

⁸ chain propagating

⁹ chain branching

فصل دوم

نظریه‌های واکنش‌های دو مولکولی

۱-۲- سینتیک شیمیایی:

سینتیک شیمیایی^۱ که سینتیک واکنش^۲ نیز نامیده می‌شود، مطالعه سرعت و مکانیزم واکنش‌های شیمیایی است. یک سیستم در حال واکنش، سیستم تعادلی نیست. بنابراین سینتیک واکنش بخشی از ترمودینامیک به حساب نمی‌آید، اما شاخه‌ای از سینتیک است [۱۱].

سینتیک شیمیایی شامل ارزیابی‌هایی است مبنی بر اینکه چگونه شرایط آزمایشی متفاوت می‌تواند سرعت یک واکنش شیمیایی را تحت تأثیر قرار دهد و می‌توان اطلاعاتی را در خصوص مکانیسم واکنش و حالت‌های گذار علاوه بر ساختمان مدل‌های ریاضی بدست آورد که ویژگی‌های یک واکنش شیمیایی را می‌تواند توصیف کند.

۲-۲- مکانیسم واکنش:

بعضی از واکنش‌های شیمیایی در یک مرحله به انجام می‌رسند، اما اکثر آن‌ها از چندین مرحله مجزا تشکیل شده‌اند. یکی از نتایج مهم بررسی سینتیک واکنش، دستیابی به اطلاعاتی در مورد مکانیسم واکنش است ولی مکانیسم قطعی مشخص نمی‌شود بلکه احتمالاً بهترین مکانیزم که با شواهد موجود سازگار است. در مطالعات سینتیکی دانستن مسیر واکنش از ضروریات است، یعنی تمام مراحل که واکنش طی می‌کند تا از واکنشگرها به محصولات برسد [۱۲]. قابل ذکر است که مکانیسم واکنش، فقط حدس سنجیده‌ای بر مبنای مطالعات سینتیکی است.

¹ Chemical kinetics

² Reactio kinetics

۳-۲- واکنش مرتبه دوم^۱:

متداولترین شکل رابطه‌ی سرعت مرتبه‌ی دوم $r = k[A]^2$ و $r = k[A][B]$ است، که در آن A و B دو واکنشگر متفاوت هستند. فرض کنید واکنش $2A \rightarrow Z$ واکنشی مرتبه دوم با $r = k[A]^2$ است.

معادله دیفرانسیلی سرعت برای چنین واکنشی عبارت است از:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (1-2)$$

که x مقداری از A است که در واحد حجم در واحد زمان واکنش می‌دهد. a غلظت اولیه A است. با انتگرالگیری و جداسازی متغیرها رابطه‌ی زیر حاصل می‌شود.

$$\frac{1}{a_0 - x} = k_a t + I \quad (2-2)$$

I ، ثابت انتگرالگیری است. با در نظر گرفتن شرایط مرزی $x = 0$ و $t = 0$:

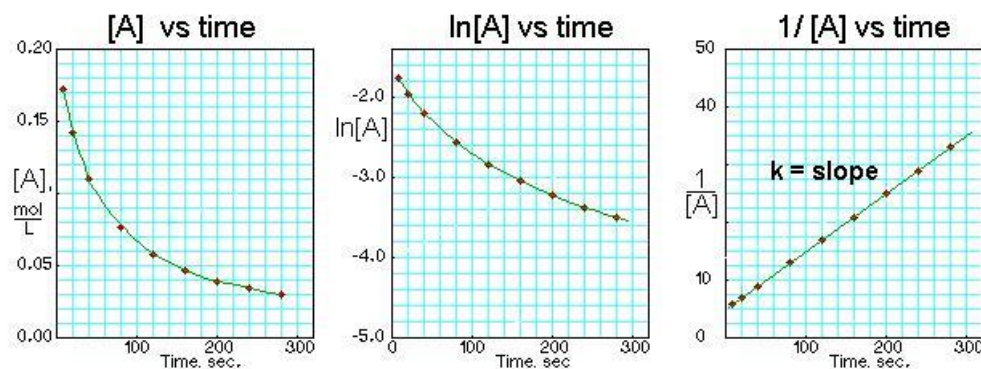
$$I = \frac{1}{a_0} \quad (3-2)$$

از اینرو:

$$\frac{x}{a_0(a_0 - x)} = k_a t \quad (4-2)$$

تغییرات x با t دیگر خطی نیست. روش‌های گرافیکی می‌تواند برای امتحان این رابطه و بدست آوردن ثابت سرعت k_a بکار رود.

در رابطه‌ی $r = k[A]^2$ ، بر مبنای معادله‌ی (۱-۲) تنها نمودار $\frac{1}{a}$ بر حسب t خط مستقیمی با شیب k_a است. سایر نمودارها بصورت منحنی است.



شکل ۲-۱- نمودار غلظت در برابر زمان در واکنش مرتبه دوم

¹ Second-order Reactions

حال واکنش $aA + bB \rightarrow Z$ با رابطه‌ی سرعت $r = k [A][B]$ را در نظر بگیرید، اگر a_0 و b_0 غلظت‌های اولیه باشند، رابطه‌ی سرعت بصورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{dx}{dt} = k (a_0 - x)(b_0 - x) \quad (۵-۲)$$

با انتگرالگیری از این رابطه و در نظر گرفتن شرایط مرزی رابطه‌ی (۱-۲) بدست می‌آید:

$$\frac{1}{a_0 - b_0} \ln \left[\frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)} \right] = k_A t \quad (۶-۲)$$

۴-۲- نظریه‌های واکنش دو مولکولی:

۴-۲-۱- نظریه برخورد!

این نظریه در سال ۱۹۱۶ توسط ماکس تراتز^۲ و در سال ۱۹۱۸ توسط ویلیام لوئیس^۳ ارائه شد. نظریه‌ی برخورد بطور کیفی چگونگی انجام واکنش‌های شیمیایی را شرح می‌دهد و به توضیح این مساله می‌پردازد که چرا سرعت واکنش‌های مختلف، متفاوت است.

نظریه برخورد بیان می‌کند که هنگامی که ذرات مناسب از واکنش دهنده با یکدیگر برخورد کنند، تنها درصد خاصی از برخورد باعث تغییر شیمیایی قابل توجه و معنی دار است. این تغییرات موفق برخورد موفق نامیده می‌شود. برخورد موفقیت‌داری انرژی کافی است، همچنین به عنوان انرژی فعال سازی شناخته شده است، با افزایش غلظت ذرات واکنش دهنده و یا بالا بردن درجه حرارت، در نتیجه تعداد برخوردها بیشتر شده و در نتیجه با افزایش تعداد برخوردها موفق‌تر، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. نظریه‌ی برخورد ارتباط تنگاتنگی با سینتیک شیمیایی دارد [۱۳].

بحث را با فرض این که مولکول‌ها کره‌هایی سخت^۴ هستند آغاز می‌کنیم. این بدان معنی است که (۱) تا زمانی که در تماس با یکدیگر قرار نگیرند، هیچ‌گونه برهمکنشی بین آن‌ها وجود ندارد و (۲) غیرقابل نفوذ هستند، یعنی اندازه و شکل خود را در برخورد حفظ می‌کنند و شدت برخورد آن‌ها مهم نیست، و مراکز آن‌ها نمی‌توانند بیشتر از مجموع شعاعشان به هم نزدیک شوند. نظریه برخورد تجسم آغازی خوبی از واکنش‌های دو مولکولی ارائه می‌دهد [۱۴].

برای محاسبه عبارت سرعت در واکنش‌های دو مولکولی، در آغاز بهتر است فاز گازی را در نظر بگیریم، چون رفتار برخوردهای بین مولکولی در فاز گازی بهتر مشخص شده است. نظریه‌ی برخورد مبتنی بر فاکتور برخورد^۵ (Z) است. که به عبارتی تعداد کل برخوردها در واحد زمان و در واحد حجم است. ابتدا حالتی را بررسی می‌کنیم که یک گاز تنها حاوی یک نوع از مولکول است، تعداد برخورد برطبق نظریه برخورد به صورت زیر بیان می‌شود:

¹ Collision theory

² Max Trautz

³ William Cudmone McCullagh Lewis

⁴ hard spheres

⁵ collision number

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} d^2 N_A^2 \quad (۷-۲)$$

که N_A ، تعداد مولکولها در هر واحد، d قطر مولکولی، \bar{c} میانگین سرعت مولکولی است که بر اساس تئوری سینتیکی گازها از رابطه‌ی زیر پیروی می‌کند:

$$\bar{c} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} \quad (۸-۲)$$

که m جرم مولکولی است. با جایگزاری رابطه‌ی (۲-۲) در معادله‌ی (۱-۲)، داریم:

$$Z_{AA} = 2d^2 N \left(\frac{\pi K_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (۹-۲)$$

K_B نمایانگر ثابت بولتسمن، و T دما می‌باشد.

موارد فوق در صورتی صحیح خواهد بود که تمام مولکولهای B ساکن باشند، اما کلیه‌ی مولکولها متحرک هستند و در نتیجه تعداد برخوردها بیشتر خواهد بود. با یک تقریب خوب برای تصحیح جواب به جای \bar{c} مقدار \bar{c}_{rel} ، یعنی سرعت متوسط مولکولهای A نسبت به B ، را به کار می‌بریم و بدین ترتیب در معادله‌ی ۱-۲ به جای جرم مولکولی A از جرم کاهش یافته‌ی μ برابر با $\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ استفاده می‌کنیم.

عبارت مشابه برای تعداد برخورد در واحد زمان در واحد حجم Z_{AB} ، اگر A و B دو مولکول با جرمهای متفاوت m_A و m_B باشند، به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$Z_{AB} = n_A n_B d^2 \pi \left(\frac{8(m_A + m_B) K_B T}{\pi m_A m_B} \right)^{1/2} = n_A n_B d^2 \left(\frac{8\pi (M_A + M_B) RT}{m_A m_B} \right)^{1/2} \quad (۱۰-۲)$$

در این رابطه، R ثابت گازها و M_A جرم مولی نسبی A است که با ضرب کردن ثابت آووگادرو، N_A ، در صورت و مخرج کسر بدست می‌آید [۱۵].

این نظریه بر اهمیت نتایج برخوردهایی که انرژی واکنش را فراهم می‌آورند تاکید دارد، و به‌طور کمی شکل وابستگی دمایی ضریب سرعت را پیش‌بینی می‌کند. مقادیر پیش‌بینی شده با نتایج تجربی بسیار فاصله دارند؛ زیرا، در فرض کره‌های سخت ساختار ملکولها را نادیده می‌گیریم. دوم، فرض می‌کنیم که مولکولها به‌طور آنی واکنش می‌دهند. در عمل تغییرات ساختاری در طول یک دوره متناهی صورت می‌گیرد. ساختار پیچیده واکنش که ظاهر خواهد شد باید در نظر گرفته شود. در نهایت، تمام ملکولها در طول فواصلی بزرگتر از مجموع شعاع‌های کره سخت خود با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند. در بسیاری موارد این برهم‌کنشها قابل ملاحظه خواهند بود. به هر حال، مشکلاتی بزرگ به دلیل

شرکت این ملاحظات در نظریه برخورد ناشی می‌شود و باید برای بدست آوردن تطابق بیشتر بین داده‌های تجربی و تئوری از نظریه‌ی حالت گذار^۱ (TST) استفاده کرد [۱۲].

نتایج بالا با استفاده از نظریه‌ی برخورد گازها حاصل شده و به برخوردهای مولکولی در فاز گازی اشاره دارد. حرکت مولکول‌های واکنشگر در محلول به وسیله‌ی مولکول‌های حلالی که بین آن‌ها قرار می‌گیرند، محدود می‌شود، اما بیشتر مطالعات انجام شده نشان می‌دهند که تعداد واقعی برخوردهای A-B در محلول، شباهت زیادی به تعداد برخوردها در فاز گازی با غلظت یکسان از واکنشگر دارد.

۲-۴-۱-۱- کسری از برخوردها که منجر به انجام واکنش می‌شوند

ارائه‌ی کسری از برخوردها که منجر به انجام واکنش می‌شوند در سال ۱۹۲۰ مطرح شد. در واقع کسری از برخوردها برای انجام واکنش مطلوب هستند که مجموع هر دو مؤلفه‌ی سرعت، حداقل دارای یک مقدرا معین باشد. معادله‌ی توزیع سرعت برای مولکول‌هایی که در صفحه حرکت می‌کنند و دارای دو درجه‌ی آزادی می‌باشند، بدون هیچ مشکلی در دسترس است. معادله‌ی زیر برای کسری از کل مولکول‌های دارای جرم m و سرعت مجاز بین r و $r+dr$ در صفحه می‌باشد:

$$\frac{dn_r}{n} = \frac{m}{k_B T} \exp\left(-\frac{mr^2}{2k_B T}\right) r dr \quad (11-2)$$

با انتگرال‌گیری از این معادله بر حسب انرژی سینتیکی، در صورتی که ε^* نمایانگر کمترین مقدار انرژی باشد برابر است با:

$$f = \int_{\varepsilon^*}^{\infty} \frac{1}{k_B T} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = \left[-\exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) \right]_{\varepsilon^*}^{\infty} = \exp\left(\frac{-\varepsilon^*}{k_B T}\right) \quad (12-2)$$

۲-۴-۲- نظریه حالت گذار:

یکی از روش‌های دینامیکی مهم برای بدست آوردن سرعت واکنش، روشی است که در سال ۱۹۳۲ به وسیله‌ی ویگنر^۲ و پلزر^۳ ارائه شد [۱۶]. این روش نخستین روشی بود که در آن به نقطه‌ی زینی^۴ منحنی انرژی پتانسیل (X^\ddagger در شکل ۳-۱) توجه می‌شد. عبارت سرعت واکنش با توجه به عبور سیستم از نقطه‌ی زینی بدست می‌آید. این روش در سال ۱۹۳۵ به وسیله‌ی ایرینگ^۵ [۱۷] و به طور مستقل توسط اوانس^۶ و پولانی^۷ [۱۸] توسعه داده شد.

¹Transition state theory

²Wigner

³Peleser

⁴Saddle point

⁵Eyring

⁶M. G. Evans

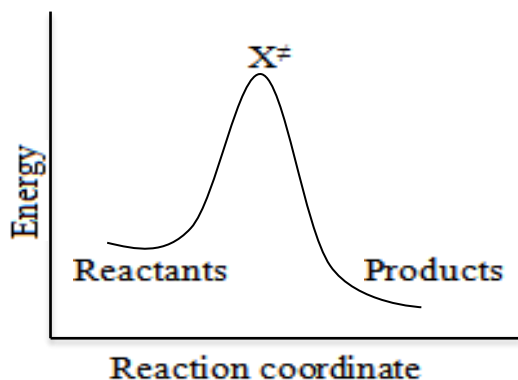
⁷Micheal Polanyi

نظریه‌ی حالت گذار، سرعت واکنش را برای واکنش‌های بنیادی شرح می‌دهد. این تئوری بر اساس نوع خاصی از تعادل شیمیایی (شبه تعادل) بین واکنشگر و کمپلکس فعال در حالت گذار می‌باشد [۱۹].

این نظریه به‌طور کیفی برای درک چگونگی انجام واکنش شیمیایی بکار می‌رود. اما در هدف اولیه اش برای محاسبه‌ی سرعت مطلق واکنش کمتر موفق بوده است زیرا، محاسبه‌ی سرعت مطلق واکنش نیازمند دانش دقیقی از سطح انرژی پتانسیل است [۲۰]. با این وجود برای محاسبه‌ی آنتالپی استاندارد واکنش، آنتروپی استاندارد واکنش و انرژی فعالسازی گیبس موفقیت آمیز بوده است.

قبل از توسعه‌ی نظریه‌ی حالت گذار، قانون سرعت آرنیوس به‌طور گسترده برای تعیین انرژی برای سد واکنش مورد استفاده قرار می‌گرفته است. معادله‌ی آرنیوس ناشی از مشاهدات تجربی است و هر گونه ملاحظات مکانیکی، از جمله این که آیا یک یا تعداد بیشتری واسطه در تبدیل واکنش‌دهنده به محصول درگیر هستند را نادیده می‌گیرد [۲۱].

بنابراین توسعه‌ی بیشتر برای درک دو پارامتر موجود در این قانون، فاکتور پیش‌نمایی^۱ و انرژی فعالسازی^۲ لازم بوده است. TST منجر به رابطه‌ی ایرینگ شد که بطور موفقیت آمیزی این دو موضوع را بررسی می‌کند. با این وجود ۴۶ سال بین انتشار قانون سرعت آرنیوس، در سال ۱۸۸۹، و معادله‌ی ایرینگ حاصل از TST، در سال ۱۹۳۵ سپری شده است. در طی این دوره بسیاری از دانشمندان و محققان به‌طور قابل توجهی به توسعه‌ی این نظریه کمک کرده‌اند.



شکل ۲-۲- نمودار انرژی در برابر مختصات واکنش برای یک واکنش دو مولکولی.

مزیت تئوری حالت گذار در این است که به یک فاز محدود نبوده و مشخص شده است که برای واکنش‌ها، هم در فاز گازی هم در محلول، به‌طور وسیعی به کار می‌رود. اصولاً کاربرد آن به واکنش‌های دو مولکولی محدود نمی‌شود، اما چون در عمل واکنش‌های سه مولکولی واقعی، خیلی کمیاب هستند پس با این پیش فرض، این نظریه برای بررسی واکنش‌های دو مولکولی به کار می‌رود [۱۴].

¹ pre-exponential factor (A)

² activation energy (E_a)

