

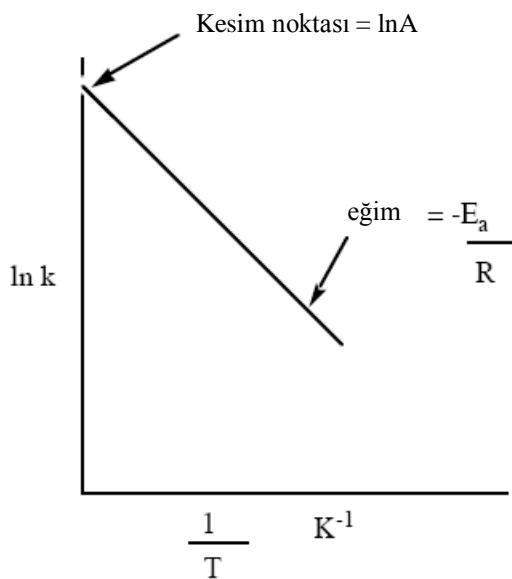
5.111 Ders 34

Kinetik Konular: Sıcaklığın Etkisi, Çarpışma Teorisi, Aktifleşmiş Kompleks Teorisi.
Bölüm 13.11-13.13

Tepkime Hızına Sıcaklığın EtkisiGaz-Fazı

Nitel (kalitatif) gözleme göre, sıcaklık arttıkça tepkime hızı artma eğilimi göstermektedir. Şimdi nicel (kantitatif) etkiyi düşünelim.

1889 da, Svante Arrhenius hız sabitine (k) karşı sıcaklığı grafiğe geçirmiştir. Arrhenius, $\ln k$ ' ya karşı sıcaklığın tersini ($1/T$) grafiğe aldığıında doğrusal bir çizgi elde etmiştir.



k = hız sabiti

T = sıcaklık

A = A faktörü veya ön-üstel faktör
(k ile aynı birim)

E_a = aktivasyon enerjisi

R = gaz sabiti

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

$$y = mx + b$$

Hız sabitleri sıcaklığın tersi ile _____ değişir.

A ve E_a çalışılan tepkimeye bağlıdır.

A faktörü sıcaklığa bağlı mıdır?

E_a sıcaklığa bağlı mıdır?

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad \text{şöyle de yazılabilir:}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Arrhenius eşitliği

veya

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

E_a aktivasyon enerjisi nedir?

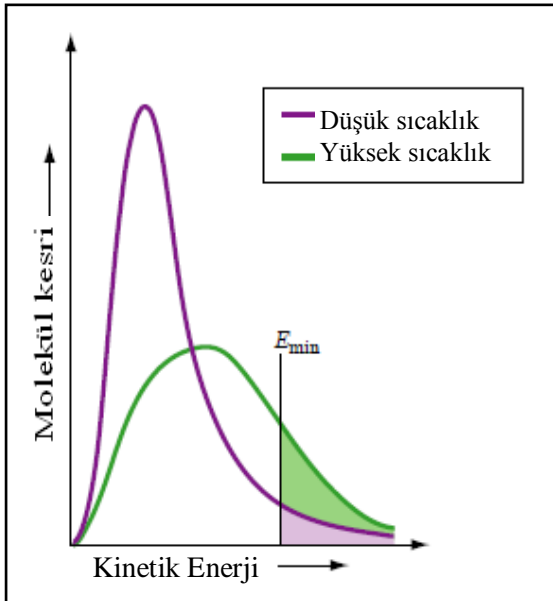
Örneğin, $\text{CH}_3(\text{g}) + \text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$

2 molekül, ürün oluşturmak için çarpışır (bimoleküler) fakat çarpışan her iki molekül ürün oluşturmaz. Niçin?

Sadece, çarpışma enerjisinin, belli bir kritik enerjiyi (_____ enerjisini) aştığı çarpışmalar tepkime ile sonuçlanır.

Düşük sıcaklıkta, bu yüksek enerjiye küçük bir kısım sahip olacaktır.

Yüksek sıcaklıkta, bu yüksek enerjiye daha büyük bir kısım sahip olacaktır.



MIT açık ders materyalleri

Örnek: Bir hız sabiti öngörmek için aktivasyon enerjisini kullanma

Sakkarozun hidrolizi, bir molekül glukoz ve bir molekül fruktoz oluşturan bir sindirim sürecidir.

$$E_a = 108 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{\text{gözlenen}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (37^\circ\text{C de, normal vücut sıcaklığı})$$

35°C ta $k_{\text{gözlenen}}$ nedir?

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{1.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}\right) = \frac{-108 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.315 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{308\text{K}} - \frac{1}{310\text{K}}\right)$$

$$k_2 = 7.6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Büyük aktivasyon enerjisi, hız sabitinin sıcaklık değişimine karşı _____duyarlı olduğu anlamına gelir.

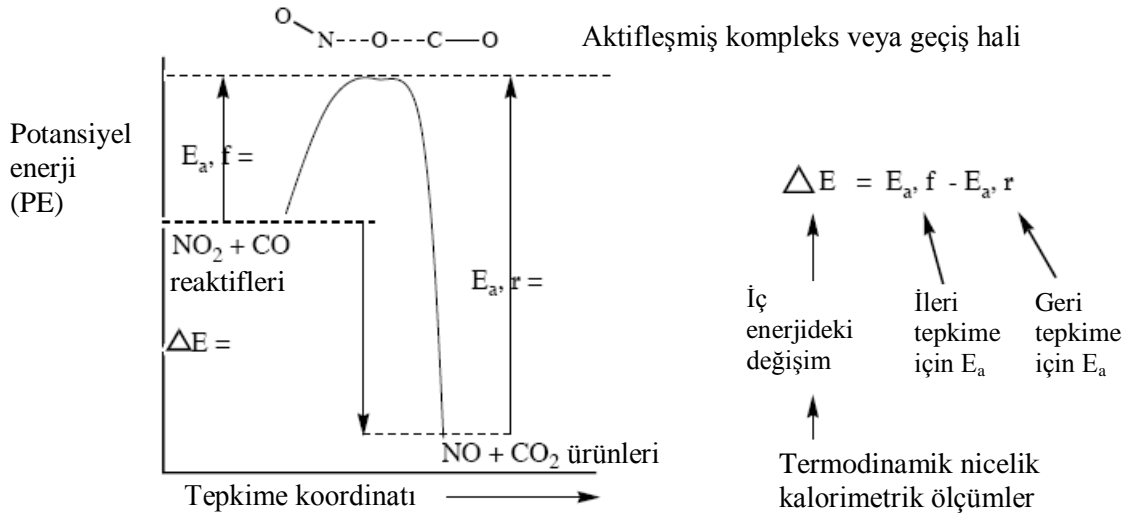
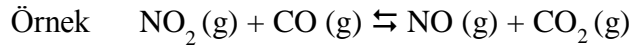
Sıvı N₂ sıcaklığında, enzimatik tepkimenin hızı sizce ne olur?

Tepkime Koordinatı ve Aktivasyon Kompleksi

İki molekül arasındaki tepkime için niçin kritik bir çarpışma enerjisi, E_a, vardır?

İki reaktif molekül tepkime koordinatı boyunca birbirine yaklaştığında, bağlarının biçimi bozulurken potansiyel enerjileri artar. Yaklaşma sonucunda aktifleşmiş kompleks veya geçiş hali oluşur. Geçiş hali, ya ürün oluşturmak üzere tepkimeye devam eder ya da birbirlerinden ayrılarak başlangıç reaktiflerine geri dönerler.

Sadece yeterli enerjiye sahip moleküller aktivasyon enerji engelini aşabilirler.



Ders #17 den hatırlatma, $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$

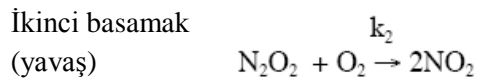
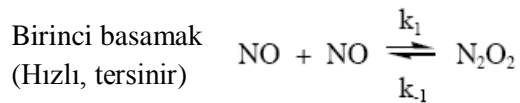
Gazlarda, bu miktar % 1-2 kadar farklıdır; katı ve sıvılardaki fark ise ihmal edilebilir.

Elementer tepkimelerde, aktivasyon enerjisi daima pozitiftir (yenilmesi gereken engel).

Çünkü sıcaklık arttıkça, elementer tepkimenin hızı _____ .

Tepkimenin tamamında, sıcaklık arttıkça toplam hız artabilir veya azalabilir.

Örnek $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ önerilmiş mekanizma:



Ürün oluşum hızı $= 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$
 \uparrow
 ara ürün

Birinci basamak hızlı ve tersinir, ikinci basamak yavaştır, $[N_2O_2]$ denge ifadesinden çözülebilir:

$$K_1 = \quad [N_2O_2] =$$

Yerine koyun:

$$\text{ürün oluşum hızı} = 2k_2 [N_2O_2] [O_2] =$$

$$\text{hız} = 2k_2 K_1 [NO]^2 [O_2]$$

elementer hız sabiti \swarrow \nwarrow denge sabiti

Hız sıcaklık ile artar. Denge sabiti üzerine sıcaklık etkisi tepkimenin endotermik veya ekzotermik oluşuna bağlıdır.

Buradaki tepkime ekzotermiktir. Bu nedenle sıcaklık artışı ile denge sabiti _____

$$k_{\text{gözlener}} = 2k_2 K_1 \quad \text{artan sıcaklık ile / hız sabiti artar ve denge sabiti azalır}$$

Değişimin büyüklüğü E_a (hız sabiti için) ve ΔH ya (denge sabiti için) bağlıdır.

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ için, E_a küçük bir sayı ve ΔH büyük bir sayıdır.

E_a küçük olduğu için, hız sabiti sadece biraz artar.

ΔH büyük olduğu için, denge sabiti sıcaklık ile bir hayli azalır.

Bu nedenle, sıcaklık artışı gerçekte $k_{\text{gözlener}}$ değerini azaltır.

$$\ln \left[\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right] = \frac{-E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \ln \left[\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \right] = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Büyük E_a k 'nin sıcaklık değişimine karşı çok duyarlı olduğu anlamına gelir.

Büyük ΔH , K 'nin sıcaklık değişimine karşı çok duyarlı olduğu anlamına gelir.

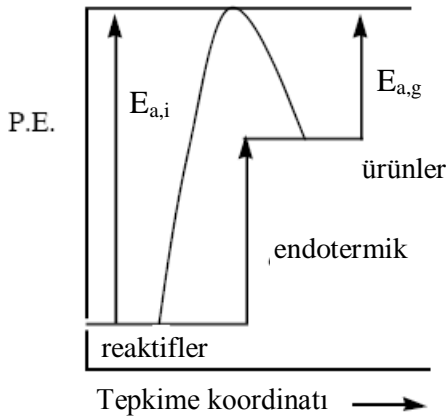
Hız sabiti daima sıcaklık ile artar, çünkü E_a daima _____ dır.

Denge sabitleri sıcaklık ile artabilir veya azalabilir, çünkü ΔH (-) veya (+) olabilir.

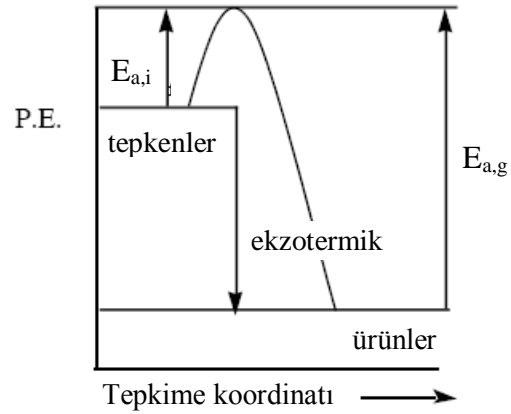
ΔH 'nın büyüklüğü değişimin büyüklüğünü gösterir ve ΔH 'nin işareti değişimin yönünü gösterir.

Le Châtelier İlkesi: Denge halindeki bir sisteme dış etki uygulandığı zaman, denge dış etkiyi _____ şekilde davranır.

Sıcaklık arttıkça....



$E = E_{a,i} - E_{a,g}$
 + (endo) = büyük sayı – küçük sayı
 Sıcaklık arttıkça,
 $E_{a,i}$ değerini aşmak kolaylaşır.
 Endotermik tepkimeler için
 denge ürünler yönüne kayar.



$E = E_{a,i} - E_{a,g}$
 - (ekzo) = küçük sayı – büyük sayı
 Sıcaklık arttıkça,
 $E_{a,g}$ değerini aşmak kolaylaşır.
 Ekzotermik tepkimeler için
 denge tepkenler yönüne kayar.

Pek çok molekül küçük enerji engelini aşmak için yeterli enerjiye sahiptir.

Sıcaklık artışı daha çok molekülün daha büyük engelleri aşmasını sağlar.

Tekrarlarsak, daha büyük E_a hız sabitinin sıcaklık değişimine karşı oldukça duyarlı olduğu anlamına gelir.

Büyük E_a – sıcaklık artışı _____ fark yaratır.

Küçük E_a – sıcaklık artışı çok büyük fark yaratmaz.