

MIT Açık Ders Malzemeleri
<http://ocw.mit.edu>

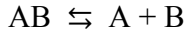
5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.

5.62 Ders #17: Kimyasal Denge. II. Örnekler

Okuma:	Hill, sayfa 182-187 Maczek, sayfa 83-92 Metiu, sayfa 191-196
--------	--

2 Diatomik bir Molekülün Ayrışması



$$K_p = \frac{(q_A^*/N)(q_B^*/N)}{(q_{AB}^*/N)} e^{+\Delta D_0^0/RT} [\text{birimsiz}] = \frac{(p_A/p^0)(p_B/p^0)}{(p_{AB}/p^0)}$$

$$K_p = \frac{(q_{\text{ötel},B}/N)(q_{\text{ötel},A}/N)}{(q_{\text{ötel},AB}/N)} \frac{g_{0,B}g_{0,A}}{g_{0,AB}} \frac{q_{\text{dön},B}q_{\text{dön},A}}{q_{\text{dön},AB}} \frac{q_{\text{tit},B}^*q_{\text{tit},A}^*}{q_{\text{tit},AB}^*} e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

$$K_p = \frac{(2\pi m_B)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} \frac{(2\pi m_A)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} \frac{h^3 p}{(2\pi m_{AB})^2 (kT)^2}$$

$$\times \frac{g_{0,B}g_{0,A}}{g_{0,AB}} \cdot 1 \cdot 1 \cdot \frac{\sigma_{\text{dön},AB}}{T} \cdot 1 \cdot 1 (1 - e^{-\theta_{\text{tit},AB}/T}) e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

p bar birimindedir, zira standard hal $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pascal}$ 'dır. Ancak, K_p için istatistiksel mekaniksel ifadesindeki tüm terimler S.I. biriminde değerlendirilir. Dikkatli olun!

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \quad \text{indirgenmiş kütle} \quad \text{olmak üzere}$$

SI için kg/molekül

$$K_p = \frac{(2\pi\mu)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} \frac{g_{0,B}g_{0,A}}{g_{0,AB}} \frac{\sigma_{\text{dön}}}{T} (1 - e^{-\theta_{\text{tit}}/T}) e^{+\Delta D_0^0/RT} \quad \text{olur.}$$

$$I_2 \rightleftharpoons 2I \quad K_p = \frac{P_I^2}{P_{I_2}} \quad [p\text{'ler bar cinsinden}]$$

$$m_I = 0.1269 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\omega_d = 214.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu_{I_2} = 0.06345 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\theta_{\text{tit}} = 308.6 \text{ K}$$

$$g_0, I = 4, I_2 = 1$$

$$B_d = 0.03737 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{I_2} = 2$$

$$\theta_{\text{dön}} = 0.05377 \text{ K}$$

$$D_0^0, I_2 = 1244 \text{cm}^{-1} = 17889 \text{K} \quad (\text{lazer spektroskopisi ile saptanan!})$$

[Burada birimlere dikkat edin!]

$$\Delta D_0^0 = \sum_{\ddot{u}} p(D_0^0) - \sum_r r D_0^0 = 0 - (17889 \text{K}) = -17889 \text{K}$$

$$K_p = \frac{(2\pi \cdot 0.0634 / 6 \cdot 10^{23})^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 \cdot 10^5} \frac{4 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 0.053'}{1 \cdot T} \frac{\sigma \sqrt{\theta_{\text{dön}}}}{1 - e^{-308.6/T}} e^{-17889/T}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pascal. } 1 \text{ pascal} = 1 \text{N/m}^2. \quad 1 \text{N} = 1 \text{kg m s}^{-2}$$

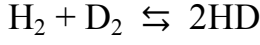
$$K_p = (13.115 T^{5/2}) (16) \frac{0.1074}{T} (1 - e^{-308.6/T}) e^{-17889/T}$$

$$K_p = 22.537 T^{3/2} (1 - e^{-308.6/T}) e^{-17889/T}$$

T[K]	K_p (hesaplanan)	K_p (deneysel)	% hata
1274	0.1761	0.170 ± 0.001	%3
1173	4.9999 · 10 ⁻²	(4.68 ± 0.03) · 10 ⁻²	%2.6
1073	1.14 · 10 ⁻²	1.10 · 10 ⁻²	%3
973	1.93 · 10 ⁻³	1.82 · 10 ⁻³	%5.4
872	2.13 · 10 ⁻⁴	(1.84 ± 0.17) · 10 ⁻⁴	% -14

muhtemelen deneysel M.J.Perlman ve G.K. Rollefson, *J. Chem. Phys.* 9,362 (1941) değerden daha doğru zira düşük T'de K_p öyle küçüktür ki ayrılmış I atomlarının kısmi basıncı doğru olarak ölçülmek için çok küçüktür

3 İzotop Değişim Reaksiyonu



$$K_p = \left[\frac{(q_{\text{HD}}^*/N)^2}{(q_{\text{H}_2}^*/N)(q_{\text{D}_2}^*/N)} \right] e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

$$K_p = \frac{(q_{\text{ötel,HD}}/N)^2}{(q_{\text{ötel,H}_2}/N)(q_{\text{ötel,D}_2}/N)} \frac{g_{0,\text{HD}}^2}{g_{0,\text{H}_2}g_{0,\text{D}_2}} \frac{q_{\text{tit,HD}}^{*2}}{q_{\text{tit,H}_2}^*q_{\text{tit,D}_2}^*} \frac{q_{\text{dön,HD}}^2}{q_{\text{dön,H}_2}q_{\text{dön,D}_2}} e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

$$K_p = \frac{(2\pi m_{\text{HD}})^3 (kT)^5}{h^6 p^2} \frac{h^3 p}{(2\pi m_{\text{H}_2})^{3/2} (kT)^{5/2}} \frac{h^3 p}{(2\pi m_{\text{D}_2})^{3/2} (kT)^{5/2}} \frac{g_{0,\text{HD}}^2}{g_{0,\text{H}_2}g_{0,\text{D}_2}}$$

$$\frac{(1-e^{-\theta_{\text{tit,H}_2}/T})(1-e^{-\theta_{\text{tit,D}_2}/T})}{(1-e^{-\theta_{\text{tit,HD}}/T})^2} \left[\frac{kT}{hcB_e^{\text{HD}}\sigma_{\text{HD}}} \right]^2 \left[\frac{hcB_e^{\text{H}_2}\sigma_{\text{H}_2}}{kT} \right] \left[\frac{hcB_e^{\text{D}_2}\sigma_{\text{D}_2}}{kT} \right] e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

$$m_{\text{H}_2} = 2 \text{ akb} \quad \sigma_{\text{H}_2} = 2 \quad g_0(\text{H}_2) = 1 \quad D_0^0(\text{H}_2) = 36,100 \text{ cm}^{-1}$$

$$m_{\text{HD}} = 3 \text{ akb} \quad \sigma_{\text{HD}} = 1 \quad g_0(\text{HD}) = 1 \quad D_0^0(\text{HD}) = 36,394 \text{ cm}^{-1}$$

$$m_{\text{D}_2} = 4 \text{ akb} \quad \sigma_{\text{D}_2} = 2 \quad g_0(\text{D}_2) = 1 \quad D_0^0(\text{D}_2) = 36,742 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_d(\text{H}_2) = 4401 \text{ cm}^{-1} \quad \theta_{\text{tit}}^{\text{H}_2} = 6337 \text{ K} \quad B_d(\text{H}_2) = 60.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_d(\text{HD}) = 3813 \text{ cm}^{-1} \quad \theta_{\text{tit}}^{\text{HD}} = 5419 \text{ K} \quad B_d(\text{HD}) = 45.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_d(\text{D}_2) = 3116 \text{ cm}^{-1} \quad \theta_{\text{tit}}^{\text{D}_2} = 4487 \text{ K} \quad B_d(\text{D}_2) = 30.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta D_0^0 = \sum_{\text{ü}} p(D_0) - \sum_{\text{r}} r(D_0)$$

$$\Delta D_0^0 = 2(36,394) - [36,100 + 36,742]$$

$$= -54 \text{ cm}^{-1} = -78 \text{ K}$$

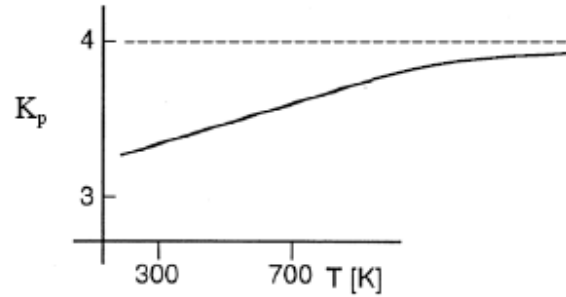
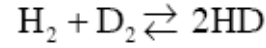
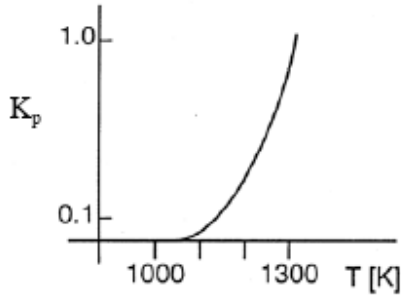
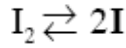
T = 298K'de K_p nedir?

$$K_p = \frac{m_{HD}^3}{m_{H_2}^{3/2} m_{D_2}^{3/2}} \frac{g_{0,HD}^2}{g_{0,H_2} g_{0,D_2}} \frac{(1 - e^{-\theta_{tit}^{H_2}/T})(1 - e^{-\theta_{tit}^{D_2}/T})}{(1 - e^{-\theta_{tit}^{HD}/T})^2} \frac{B_e^{H_2} B_e^{D_2} \sigma_{H_2} \sigma_{D_2}}{(B_e^{HD})^2 \sigma_{HD}} e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

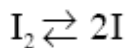
$$K_p = \frac{(0.003/6 \cdot 10^{23})^3}{(0.002/6 \cdot 10^{23})^{3/2} (0.004/6 \cdot 10^{23})^{3/2}} \frac{1^2}{1 \cdot 1} \frac{(1 - e^{-4487/298})}{(1 - e^{-5419/298})^2} \times (1 - e^{-6337/298}) \frac{(60.8)(30.4) 2 \cdot 2}{(45.7)^2} \frac{1}{1} e^{-78/298} = 3.27$$

T[K]	K_p [HESPL]	K_p [DNYSL]
298	3.27	3.28
383	3.47	3.50
741	3.82	3.75

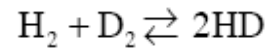
K_p 'NİN T'YE BAĞLILIĞI



Davranışlarda nitel fark:



$$K_p = \frac{q_{\text{ötel-I}}^2}{q_{\text{ötel-I}_2} q_{\text{dön}} q_{\text{tit}}} e^{+\Delta D_0^0/RT}$$



$$K_p = \frac{q_{\text{ötel,HD}}^2 q_{\text{dön,HD}}^2 q_{\text{tit,HD}}^2 e^{+\Delta D_0^0/RT}}{q_{\text{ötel,H}_2} q_{\text{ötel,D}_2} q_{\text{dön,H}_2} q_{\text{tit,H}_2} q_{\text{dön,D}_2} q_{\text{tit,D}_2}}$$

$$q_{\text{ötel I}} \approx q_{\text{ötel I}_2}$$

(kütledeki 2 faktörünü ihmal edin)

kütle
fonksiyonlarını
ihmal ederek

$$\left. \begin{aligned} q_{\text{ötel,HD}} &= q_{\text{ötel,H}_2} = q_{\text{ötel,D}_2} \\ \left[\frac{3^2}{2 \cdot 4} \right]^{3/2} &= 1 \\ q_{\text{dön,H}_2} &= q_{\text{dön,D}_2} = q_{\text{dön,HD}} \\ \left[\frac{\mu_{\text{HD}}^2}{\mu_{\text{H}_2} \mu_{\text{D}_2}} \right] &= \frac{(2/3)^2}{(1/2)(1)} = 1 \\ q_{\text{tit,H}_2} &= q_{\text{tit,D}_2} = q_{\text{tit,HD}} \end{aligned} \right\}$$

$$K_p \propto \frac{q_{\text{ötel}}}{q_{\text{dön}} q_{\text{tit}}} e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

$$K_p \propto \sigma^2 e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

$$q_{\text{ötel}} \approx 10^{30}, q_{\text{dön}} \approx 10^3, q_{\text{tit}} \approx 1, \Delta D_0^0 \approx -18,000\text{K}, \Delta D_0^0 \approx -78\text{K}$$

$$K_p \approx 10^{27} e^{-18,000/T}$$

$$K_p \propto 4e^{-78/T}$$

- * 10^{27} faktörü nedeniyle büyük T bağımlılığı ve büyük K_p – mol sayısındaki değişme nedeniyle öteleme entropisinde artış
- * yüksek T’de ayrılmış atomlara doğru dengenin kaymasıyla sonuçlanır.
- * gerçekte $q_{\text{ötel}} \propto T^{5/2}$, $\frac{1}{q_{\text{dön}}} \propto \frac{1}{T}$, ön eksponansiyel faktör T bağımlıdır
- * T arttıkça hem ön eksponansiyel hem de eksponansiyel faktörler artar ve dengeyi ayırışmaya doğru kaydırır.

K_p ’nin “küçük” değerleri:

- * simetri sayısı (4 faktörü) hariç entropide artış yok
- * sıfır noktası enerjisindeki küçük farktan ötürü orta T değerlerinde $K_p \rightarrow 4$

5.60’ dan hatırlayın:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T \Delta S^\circ(T) = -RT \ln K(T)$$

$$K(T) = e^{\frac{\Delta S^\circ(T)}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\circ(T)}{RT}}$$

ön eksponansiyel
faktör

Bu bize denge sabitlerinin T-bağımlılığını sezgisel olarak anlamamızı sağlar. $\Delta S^\circ(T)$, çoğunlukla mol sayısındaki değişimle (güçlü T-bağımlılığı), ikincil olarak da esneklik değişimi (neredeyse T-bağımsız) ile saptanır. Çoğunlukla $\Delta H^\circ(T)$, bağ enerjileri (veya ayrışma enerjilerindeki farklar)

ile saptanır, ancak mikroskobik büyüklüklerden $K(T)$ hesaplamak istiyorsanız $K(T) = e^{-\Delta G^0/RT}$ 'yi kullanın ve $\Delta H^0(T)$ ve $\Delta S^0(T)$ 'yi ayrı ayrı değil, $\Delta G^0(T)$ 'yi doğrudan hesaplamak için istatistiksel mekaniği kullanın.

Denge sabitlerini hesaplamak için istatistiksel mekaniğin kullanımında serbestlik derecesine göre çarpanlara ayrılmış ilgili tüm bilgiyi birleştirerek

(öteleme)(elektronik)(titreşim)(dönme)

ilgili faktörleri

$$\frac{(q_C^*/N)^c (q_D^*/N)^d}{(q_A^*/N)^a (q_B^*/N)^b} \quad \text{'de}$$

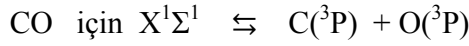
toplamak sezgisel olarak en öğretici ve hesaplama yönünden en özlü olanıdır.

Öteleme

- | | | |
|-------------------|---|--------------------------------------|
| Anahtar faktörler | * | mol sayısı değişir mi |
| | * | türe-özgün tek büyüklük kütlelerdir. |

Elektronik

Anahtar faktör temel halin dejenereliğidir



$$g: \quad 1 \quad \quad 3 \times 3 \quad 3 \times 3$$

Düşük konumlu haller olmadıkça elektronik faktör, genellikle T-bağımlılığı ihmal edilebilir. C için 3P hali “düzenli”dir ve $J = 0$ en düşük olanıdır. O için 3P hali “ters-çevrilmiş”tir ve $J = 2$ en düşük olanıdır. Bu nedenle, düşük-T’de dejenerelik sayıları 9 ve 9 değil, 1 ve 5’tir, ancak atomların kayda değer doluluğu durumunda periyodik cetvelin ilk üç sırasındaki atomlar için $kT \gg$ spin-orbital yarılması

Titreşim

Atomlar için $q_{tit}^* = 1$ (titreşimsel d/f yok)’dir. Poliatomik moleküller için en düşük frekanslı titreşimler, küçük fakat baskın T-bağımlılığı ile sonuçlanır. Bir molekülün düşük frekanslı titreşimleri olup olmadığının tahmini kolaydır.

Dönme

Atomlar için $q_{dön}^* = 1$ (dönme d/f yok)’dir. Genellikle tüm dönmeler yüksek-T sınırındadır. Böylece $q_{dön} \propto T^{3/2}$ (lineer olmayan poliatomik) veya T^1 (lineer molekül)’dür.

Diatomik bir molekülde izotop etkileri için :

q_{tit} , $q_{\text{dön}}$ ve sıfır-noktası enerjisi

$$\omega_d \propto [\mu]^{-1/2}$$

$$B_d \propto [\mu]^{-1}$$

Poliatomik bir molekülde atomik kütleler ve ω_{di} ($1 \leq i \leq 3N - 6$) ve A,B, C arasındaki ilişkiler daha karmaşıktır.