

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

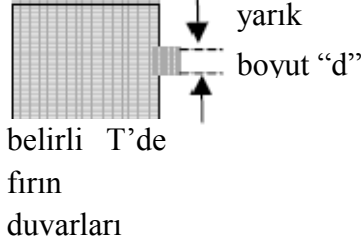
5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

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.

Ders #29

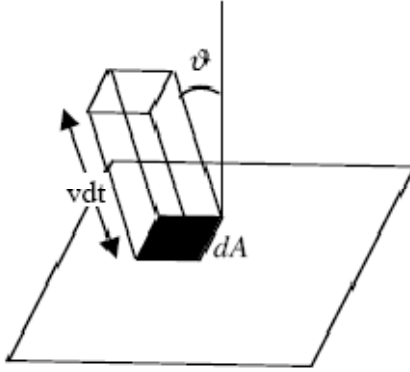
Gazların Kinetik Teorisi: Efüzyon ve Çarpışmalar

EFÜZYON Bir kaptaki delikten kaçarak vakuma geçen moleküllerin prosesini düşünün



(1) Kap içindeki basınç değişmeyecek şekilde d 'nin çok küçük olduğunu; (2) efüzyonun kap içindeki gaz hızını değiştirmedini; (3) moleküller yarıktan geçerken hiç çarpışma olmadığını varsayıyoruz.

Delğin olduğu duvar bölümüne yakın olmuş olabilecek moleküller, şimdi delikten geçerler. Bu, kabı terk eden birim zamanda birim alan başına tanecik sayısı olarak tanımlanan tanecik akısını ortaya çıkarır.



Alanı dA olan kare bir delik düşünün. Delikten vdt uzaklığındaki bir tanecik deliğe doğru v hızı ile yüzeye dik doğrultuyla θ açısında hareket eder

Yüzeye dik doğrudan θ açısında, uzunluğu vdt olan delik etrafında bir paralelkenar yüzü çiziniz. Deliğe doğru (yani doğru θ , ϕ açısı ile) v hızı ile hareket eden bu hacim içindeki tüm moleküller, dt zaman aralığında delikten geçecektir.

ρ = gaz yoğunluğu

Paralelkenar yüzünün hacmi = $v \cos\theta dA dt$

($\theta \sim \pi/2$ geliş açılarında hacmin küçük olduğunu not edin)

dt 'de , dA ' dan geçen molekül sayısı = $\rho v \cos\theta dA dt$ (sayı yoğunluğu çarpı hacim)

$$\frac{\text{molekül sayısı}}{dA dt} = \rho v \cos \theta = AKI$$

Ortalama akı, J 'yi elde etmek için bu ifadeyi gaz hızlarının dağılımı üzerinden integre etmeliyiz. Maxwell-Boltzmann dağılımı (Ders no 28'den)

$$F(\vec{v})d\vec{v} = F(v, \vartheta, \varphi)v^2 dv \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{kT}} v^2 dv \sin \vartheta d\vartheta d\varphi .$$

Böylece, ortalama akı için:

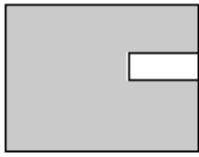
$$J = \rho \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{kT}} v^3 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

\swarrow sadece ileri yönü elde etmek için π 'den ziyade $\pi/2$
 \nwarrow v^3 faktörü: hacim elementinden v^2 , akı'dan v

Sonuç:

$$J = \rho \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \right] \left[\frac{1}{2} \right] [2\pi] = \frac{\rho}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \frac{\rho \bar{v}}{4} \quad \text{'dır.}$$

Not :Bu sonuç alternatif bir yolla da elde edilebilirdi. Delik arkasında ρdV molekül içeren bir gaz hacmi düşünün. O halde J basitce:

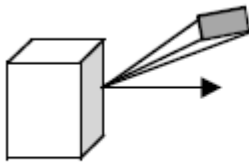


Hacim
 $dV = v_z dt$

$$J = \rho \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x dv_y \int_0^{+\infty} dv_z dv_z \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{kT}}$$

Sadece $v_z > 0$ olan moleküller delikten çıkabilir.

Akının (veya Efüzlenen Moleküllerin) Açısal Dağılımı Delikten çıkan taneciklerin hız dağılımı, deliğe çarpan taneciklerin hız dağılımı ile aynıdır. Sonuç olarak deliği terk eden akının $j(v, \vartheta, \varphi)$ açısal dağılımı ve hız dağılımı

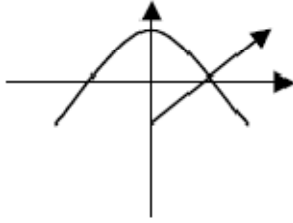


$$j(v, \vartheta, \varphi) dv d\Omega = \rho \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 v^3 e^{-\frac{mv^2}{kT}} \cos \vartheta dv d\Omega$$

katı açı

$$d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

olur.

Akının açısal dağılımıcos ϑ 

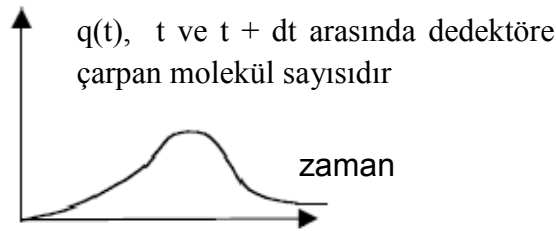
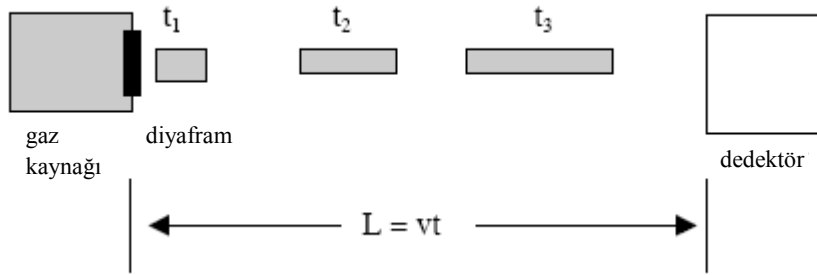
$$j_{\text{açı}}(\Omega)d\Omega = \int_0^{\infty} dv \quad j(v, \vartheta, \varphi) = \frac{\rho \bar{v}}{4\pi} \cos \vartheta d\Omega$$

$$0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}, \quad 0 < \varphi < 2\pi$$

dir.

Efüzyon, çarpışma ve gaz fazı tepkimelerin incelenmesinde, pratik yararı (örneğin elektronik aygıtların üretiminde kullanılan moleküler demet epitaksidinde) olan moleküler demet oluşturmada önemli bir mekanizmadır.

Önemli bir uygulaması, Maxwell Boltzmann dağılımının uçuz zamanlı kanıtlanmasıdır (1955!). Deney, aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır. Diyafram açılarak, gaz kümeleri salıverilir. Gaz, hız dağılımı nedeni ile yayılır. {hız dağılımları keza spektral çizgilerin Doppler kayma ölçümlerinden de anlaşılabilir}



Erişim sürelerinin q(t) dağılımı ile hız dağılımı h(v) arasında bir ilişki vardır:

$$q(t)dt = h(v)dv .$$

Dinamik, uzaklık, hız ve zaman arasındaki tam ilişkiyi $L = vt$ saptar. Bu ilişkiyi kurmak üzere Dirac delta fonksiyonunu kullanarak:

$$\int_0^{\infty} dv h(v) \delta\left(v - \frac{L}{t}\right) = h\left(\frac{L}{t}\right).$$

verir.

Bu nedenle $q(t)$ 'nin ölçümü:

$$h\left(\frac{L}{t}\right) = q(t) \left| \frac{dt}{dv} \right| = q(t) \frac{t^2}{L}.$$

göre h 'ın fonksiyonel formunun sonucunu çıkarmamızı sağlar.

Akı, karşı gelen t süresinde erişme zamanı dağılımında amplitüdü, t^2/L faktörü ile çarparak elde edilir. Büyük v 'li molekül akısı dedektöre erken ulaşır ve geç erişenler kadar erişme sürelerinde dağılım göstermezler.

Moleküler Çarpışmalar

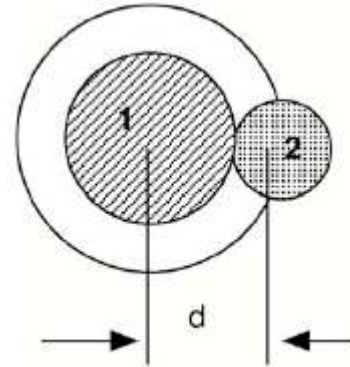
Amaç: Gazda molekül çiftleri arasında çarpışma frekansını hesaplamak. Terimleri tanımlamakla başlıyoruz.

Z = birim zamanda tek bir taneciğin ortalama çarpışma sayısı

İki molekül merkezi, d uzaklığında yaklaştığında çarpışma olayı olur.

d uzaklığı sert küre çapıdır.

Çarpışma etkin kesiti $\equiv \pi d^2 = d$ yarıçaplı daire alanı (1 taneciğini saran), eğer 2 taneciğinin merkezi bu daireye girer (veya dokunursa), bir çarpışma olur.



Eğer bağlı hız iki tanecik arasında karşılaşmaya izin verirse çarpışma olur. Bağlı hız

$$\vec{v}_b = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

olarak tanımlanır:

dt kadar bir süre içerisinde tanecik tarafından dV 'lik bir çarpışma hacmi taranır. Bu hacim

$$dV = \pi d^2 |\vec{v}_b| dt, \quad |\vec{v}_b| = [\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1]^{1/2} \quad \text{‘dır.}$$

v_b bağıl hızında, dt süresinde karşılaşma sayısı ρdV 'dir. Birim zamanda karşılaşma sayısı

$$\text{çarpışma sayısı/zaman} = \rho \frac{dV}{dt} = \pi d^2 \rho |\vec{v}_b| \text{ 'dir}$$

Çarpışma frekansı, bu büyüklüğün ortalamasıdır:

$$Z = \pi d^2 \rho \overline{|\vec{v}_b|}$$

$|\vec{v}_b| = v_b$ olduğundan, bağıl hız ortalaması

$$\overline{v}_b = \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 F(\vec{v}_1) F(\vec{v}_2) v_b$$

Bu ifadede, iki molekülün hız dağılımlarının birbirinden bağımsız olduğunu kabul ettik, bu doğrudur. Ancak yüksek yoğunlukta moleküller arasındaki etkileşimler çarpışan çiftlerin uzaysal yerleşimini etkileyecektir ve bu etki yukarıdaki ifadede dikkate alınmamıştır. Bu nedenle hesapladığımız ortalama sadece seyreltik gaz koşullarında geçerlidir.

İki dağılım fonksiyonu:

$$F(\vec{v}_1) = \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_1 v_1^2}{2kT} \right) \text{ ve } F(\vec{v}_2) = \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_2 v_2^2}{2kT} \right) \text{ formundadır.}$$

Bu nedenle yapılması gereken integral:

$$\overline{v}_b = \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 \exp\left[-\left(\frac{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2}{2kT} \right) \right] v_b$$

İntegralleri almak için değişkenleri \vec{v}_1 ve \vec{v}_2 'den bağıl ve kütle merkezi hızına, \vec{U} , değiştirmeliyiz:

$$\vec{v}_b = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \text{ ve } M = m_1 + m_2 \text{ olmak üzere } M\vec{U} = m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2$$

Tanecik hızları için çözümler:

$$\vec{v}_1 = \vec{U} + \frac{m_2}{M} \vec{v}_b \text{ ve } \vec{v}_2 = \vec{U} - \frac{m_1}{M} \vec{v}_b$$

verir.

Bir parça cebir, kinetik enerji teriminin

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = (m_1 + m_2)U^2 + \frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} v_b^2 = MU^2 + \mu v_b^2$$

olduğunu gösterir.

Burada, indirgenmiş kütle μ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ile tanımlanmıştır.

İlerlemek için, değişkenlerdeki değişimle ilgili dönüşüm Jacobien'e ihtiyacımız var:

$$d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = \begin{pmatrix} \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial \vec{U}} & \frac{\partial \vec{v}_2}{\partial \vec{U}} \\ \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial \vec{v}_b} & \frac{\partial \vec{v}_2}{\partial \vec{v}_b} \end{pmatrix} d\vec{U} d\vec{v}_b = \begin{vmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{1} \\ \frac{m_2}{M} \mathbf{1} & -\frac{m_1}{M} \mathbf{1} \end{vmatrix} d\vec{U} d\vec{v}_b = d\vec{U} d\vec{v}_b$$

Dönüşüm Jacobien'i bereket versin ki bire eşittir.

Dönüşüm yapılan integral:

$$\begin{aligned} \bar{v}_b &= \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\vec{U} \int d\vec{v}_b \exp \left[- \left(\frac{MU^2 + \mu v_b^2}{2kT} \right) \right] v_b \\ \bar{v}_b &= \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\vec{U} \exp \left[- \left(\frac{MU^2}{2kT} \right) \right] \int d\vec{v}_b \exp \left[- \left(\frac{\mu v_b^2}{2kT} \right) \right] v_b \end{aligned}$$

olur.

Kütle merkezi değişkenleri ile ilgilenmiyoruz ve bu değişkenler üzerinden hemen :

$$\begin{aligned} \bar{v}_b &= \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi kT}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\vec{v}_b \exp \left[- \left(\frac{\mu v_b^2}{2kT} \right) \right] v_b \\ \bar{v}_b &= \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\vec{v}_b \exp \left[- \left(\frac{\mu v_b^2}{2kT} \right) \right] v_b \end{aligned}$$

integrasyon yapabiliriz.

Bağıl hız için Maxwell-Boltzmann dağılımının; *çarpışan çift için tanecik kütlelerinin indirgenmiş kütleyle değişimi* ile tek bir tanecik için Maxwell-Boltzmann dağılımının aynı formda olduğunu not edin.

Küresel koordinatlarda ortalama

$$\bar{v}_b = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int dv_b v_b^2 \exp \left[- \left(\frac{\mu v_b^2}{2kT} \right) \right] v_b,$$

ve nihai sonucu elde ederiz:

$$\bar{v}_b = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad \text{ortalama bağıl hız}$$

Benzer tanecikler için, $\mu = \frac{m}{2}$ miz var, böylece $\bar{v}_b = \left(\frac{16kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \sqrt{2}\bar{v}$ dir. Ortalama bağıl hız, taneciklerden birinin ortalama hızının $\sqrt{2}$ katıdır (yani çok az daha büyük). Elbette \bar{v}_b 'nin \bar{v} ile $2\bar{v}$ arasında olması beklenir.

Bir tanecik için ortalama çarpışma frekansı, benzer tanecikli gazda

$$Z = \pi d^2 \rho \bar{v}_b = \sqrt{2} \pi d^2 \rho \bar{v} \quad \text{'dir.}$$

Toplam çarpışma frekansı Z_{TOP} , tek tanecik ortalama çarpışma frekansının N katı olacaktır, ancak iki kez saymayı önlemek için 2 faktörüne bölünür. Böylece birim hacimdeki ortalama toplam çarpışma frekansı:

$$\frac{Z_{\text{TOP}}}{V} = \frac{\sqrt{2}}{2} \rho^2 \pi d^2 \bar{v} \quad \text{'dir}$$

Çarpışma teorisi çarpışmalara dayandığından, birim hacim başına ortalama toplam çarpışma frekansı anahtar bir büyüklüktür.

Mikroskopik Özelliklerden Makroskopik Tepkime Hızları

Kısım I.

Tepkime hızları ve karşı gelen hız sabitleri, tepkimeye giren taneciklerin herbirinin mikroskopik özellikleri ile saptanan makroskopik özelliklerdir. Amaç, tepkiyen taneciklerin moleküler düzeydeki özelliklerinden hız sabitlerini hesaplamak için bir teori geliştirmektir.

ÇARPIŞMA TEORİSİ

A + B = C'yi düşünün

Tepkime hızı $d[C]/dt$ 'ye üst sınır toplam çarpışma frekansıdır.

$$\frac{d[C]}{dt} = k [A] [B]$$

$$\frac{Z}{V} = \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \rho_A \rho_B$$

Hız sabitini basitçe, sert küre çarpışma etkin kesiti çarpı ortalama hız olarak tanımlayabilir miyiz?

$$k = \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = \pi d_{AB}^2 \bar{c} \quad \bar{c} = \bar{c} \text{ bağ.}$$

Ancak, $\pi d_{AB}^2 \equiv \text{çarpışma (reaktife zıt) etkin kesiti!}$ Her çarpışma bir tepkimeyle sonuçlanmaz. Birçok ayrıntı eksik, örneğin çarpışan moleküllerin tepkime vermek için yeterli enerjileri var mı?

σ_R ... tepkime etkin kesiti

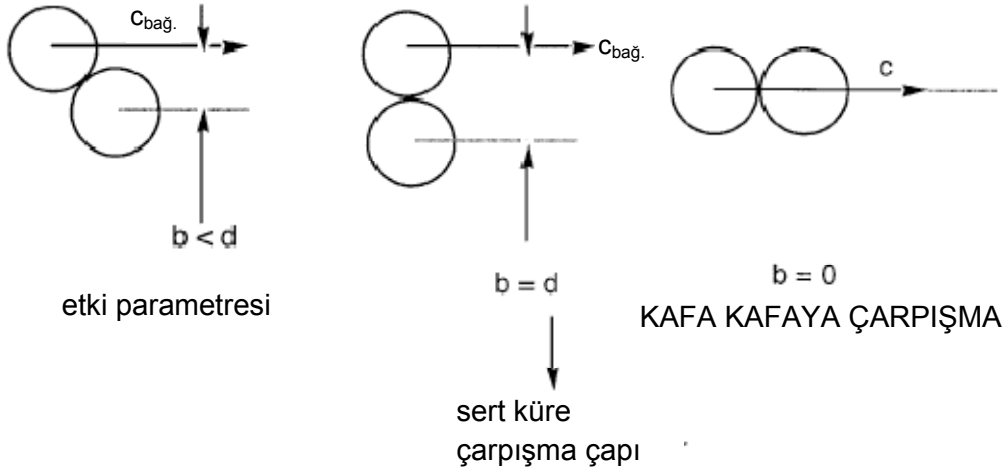
[1.] için bir ifade istiyoruz σ_R 'in bir enerji bağımlılığı olması beklenir. *En basit varsayım:*

$$\text{eğer } E < E_0 \text{ ise } \sigma_R = 0 \quad \text{ve eğer } E \geq E_0 \text{ ise } \sigma_R = \pi d_{AB}^2$$

yukarıda $E \equiv$ çarpışan tanecikler arasında bağlı enerji

$E_0 \equiv$ bariyeri aşmak için gerekli kritik enerji'dir.

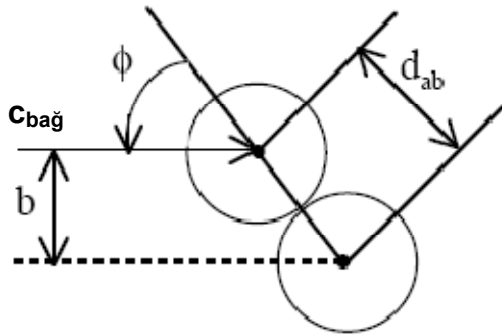
Ancak bu varsayım açıkça yetersizdir zira moleküller farklı etki parametreleri, b ile çarpışırlar.



ETKİ PARAMETRESİ $\equiv b \equiv$ bağıl hız vektörü ve $c_{bağ}$ 'a paralel ve hedef atom merkezinden geçen diğer bir doğru arasındaki uzaklık.

Bağıl çarpışma enerjisi aynı olsa bile kafa kafaya çarpışan moleküllerin sıyırıp geçen çarpışma ($b > d$) yapan moleküllerden daha etkin olacağı "sezi" sine sahibiz. Kritik enerji E_0 'ın "merkez hattı" boyunca olması gerektiğini önerin. Merkez hattı, çarpışma anında iki atom merkezinden geçen doğru yönüdür.

Merkez hattı enerjisini hesaplayınız:



$\phi \equiv$ $\frac{c}{c_{bağ}}$ ve merkez hattı arasındaki açı

$c_{bağ} \equiv$ bağıl hız vektörü

$c_{bağ} \cos \phi \equiv$ merkez hattı boyunca hız bileşeni

$\frac{1}{2} \mu c_{bağ}^2 \cos^2 \phi \equiv$ merkez hattı boyunca öteleme enerji bileşeni

$$\frac{1}{2} \mu c_{\text{bağ}}^2 \cos^2 \phi = \frac{1}{2} \mu c_{\text{bağ}}^2 (1 - \sin^2 \phi) \geq E_0$$

$\sin \phi = b/d_{AB}$ ve $\frac{1}{2} \mu c_{\text{bağ}}^2 = E_{\text{bağ}} \equiv E$ olduğundan

Şimdi tepkime için gereksinim, merkez hattı enerjisinin $E \left(1 - \frac{b^2}{d_{AB}^2}\right) \geq E_0$ olmasıdır.

Bu fonksiyon, merkez hattı boyunca kritik enerjiyi sağlayan bağlı öteleme enerjisi bileşenini, çarpışma etki parametresi ile ilişkilendirir.

Herbir E için, farklı bir b vardır, merkezler hattı enerjisi tepkime için yeterli olana b_0 deyin:

$$E \left(1 - \frac{b_0^2}{d_{AB}^2}\right) = E_0$$

$b_0 \equiv E_{\text{bağ}}$ 'lı çarpışmanın sahip olabileceği ve hala merkezi hat boyunca en azından E_0 'a sahip en büyük etkileşim parametresi

$$b_0^2 = d_{AB}^2 \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)$$

Herbir E için, $b \leq b_0$ 'lı tüm çarpışmalar etkindir zira bu etkileşim parametreleri için merkezler hattı enerjisi $> E_0$ 'dır.

Bu nedenle $\sigma_R(E) = \pi b_0^2$ Reaktif etkin kesit, bağlı öteleme enerjisinin bir fonksiyonudur zira $b \leq b_0$ olan tüm değerleri kapsar ve b_0 açık bir şekilde E'ye bağlıdır.

$$E > E_0 \text{ için} \quad \sigma_R = \pi b_0^2 = \pi d_{AB}^2 \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)$$

$$E \leq E_0 \text{ için } \sigma_R = 0$$

2. Bağlı hızlar (enerjiler) üzerinden ortalama olarak k 'yı hesaplayalım.

$$k = \sigma_R \bar{c} = \pi d_{AB}^2 \left(1 - \frac{E_0}{E}\right) \bar{c}$$

Ancak artık ortalama bağıl hız ile çarpılmak istemiyoruz zira σ_R şimdi bağıl enerjiye (hız) bağlıdır. σ_R 'ı özgül çarpışmanın bağıl hızı ile çarpılmak istiyoruz ve sonra tüm olası bağıl enerjiler üzerinden ortalama almak istiyoruz.

$$k = \sigma_R \bar{c} = \int \sigma_R c f(c) dc$$

$$= \pi d_{AB}^2 \left(1 - \frac{E_0}{E}\right) 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int c^3 e^{-\mu c^2/2kT} dc$$

Değişkenleri c yerine E 'ye değiştirin zira $\sigma_R(E)$

$$E = \frac{1}{2} \mu c^2 \quad dE = \mu c dc$$

$$k = \pi d_{AB}^2 \int \left(1 - \frac{E_0}{E}\right) 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{dE}{\mu \left(\frac{2E}{\mu}\right)^{1/2}} \left(\frac{2E}{\mu}\right) e^{-E/kT} \left(\frac{2E}{\mu}\right)^{1/2}$$

$$= \frac{8\pi}{\mu^2} \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \pi d_{AB}^2 \int_{E_0}^{\infty} (E - E_0) e^{-E/kT} dE$$

Alt sınır E_0 'dır zira eğer $E < E_0$ ise $\sigma_R = 0$ 'dır

$$x = \frac{E - E_0}{kT} \quad \text{olsun} \quad dx = \frac{dE}{kT}$$

$$\text{Sonra} \quad e^{-E/kT} = e^{-E_0/kT} e^{-x}$$

$$k = \frac{8\pi}{\mu^2} \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \pi d_{AB}^2 (kT)^2 e^{-E_0/kT} \underbrace{\int_0^{\infty} x e^{-x} dx}_1$$

$$k = \underbrace{\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}}_{\text{bağıl hız}} \underbrace{\pi d_{AB}^2}_{\text{sert küre etkin kesiti}} \underbrace{e^{-E_0/kT}}_{\text{merkezler hattı boyunca gerekli enerji bileşenine } E_0 \text{ sahip çarpışma kesiti}}$$

ÇARPIŞMA TEORİSİ
HIZ SABİTİ

Çarpışma teorisi sonucu, çarpışma teorisi ön eksponansiyel faktörün $T^{1/2}$ bağıllığı hariç ampirik Arrhenius eşitliğine ($k = A e^{-E_a/kT}$) çok benzer.

$$m=1/2 \text{ olmak üzere} \quad k = BT^m e^{-E_0/kT}$$

k'nın deneysel ölçümlerinin çoğu, T bağımlı ön ekspanansiyel faktör göstermez. Bu, ekspanansiyel terimin çok daha kuvvetli T bağıllığının varlığında ön ekspanansiyel faktörün zayıf $T^{1/2}$ bağıllığını görmek için k ölçümlerinin çok küçük bir sıcaklık aralığında yapılmış olmasındandır.

E_0 (kritik merkezler hattı enerjisi) ve E_a ARASINDAKİ İLİŞKİ,
AMPİRİK ARRHENIUS ENERJİSİ

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

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d(\ln A E_a / kT)}{dT} = \frac{E_a}{kT^2}$$

$$k^{CT} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \pi d_{AB}^2 e^{-E_0/kT}$$

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k^{CT}}{dT} &= \frac{d \left[(\ln(8k / \pi m))^{1/2} \pi d_{AB}^2 + \frac{1}{2} \ln T - E_0 / kT \right]}{dT} \\ &= \frac{1}{2T} + \frac{E_0}{kT^2} \end{aligned}$$

Şimdi

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k^{CT}}{dT} \quad \frac{E_a}{kT^2} = \frac{1}{2T} + \frac{E_0}{kT^2}$$

ye gereksinimimiz var

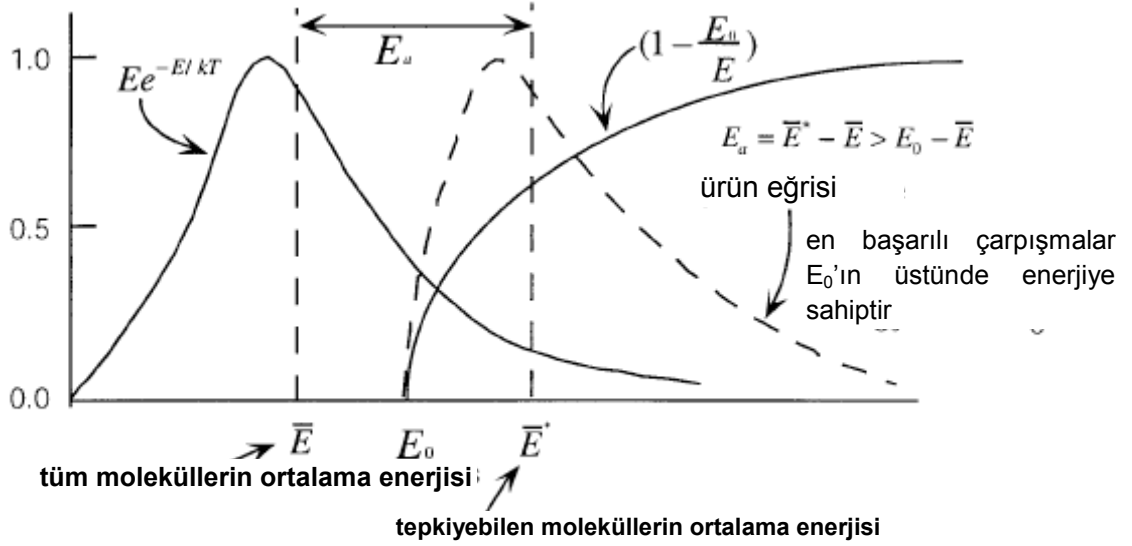
Böylece

$$E_a = \frac{kT}{2} + E_0$$

E_a , E_0 'dan büyük olmalıdır. NEDEN?

ÇARPIŞMA TEORİSİ HIZ SABİTİNİ AYRINTILI İNCELEYİN:

$$k^{CT} \propto \int \left(1 - \frac{E_0}{E} \right) \underbrace{E e^{-E/kT} dE}_{\substack{\text{enerjilerin} \\ \text{dağılımı}}} \underbrace{\quad}_{\substack{\text{bağıl} \\ \text{dağılımı}}} \underbrace{\quad}_{\substack{\text{etkin kesitin, } \sigma_R \\ \text{enerji bağıllığı}}}$$



$$k^{CT} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \pi d_{AB}^2 e^{-E_0/kT} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \pi d_{AB}^2 e^{1/2} e^{-E_a/kT}$$

İÇİN DEĞERLER HESAPLAYIN

$E_0 = E_a - kT/2$ olduğundan deneysel E_a 'dan E_0 'ı alın

Taşıyım verilerinden πd_{AB}^2 'yi alın

DENEYLE KIYASLAYIN

| <u>TEPKİME</u> | <u>$\ln k^{CT}$</u> <u>HESAPLANMIŞ</u> | <u>$\ln k$</u> <u>GÖZLENMİŞ</u> |
|---|--|---|
| $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | 10.6 | 10.5 |
| $\text{CF}_3 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_6$ | 10.3 | 10.4 |
| $\text{H} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_3$ | 0.83 | -4.4 |
| $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ | -1.4 | -4.7 |

Sonuçlar: E_a 'nın küçük veya mevcut olmadığı ve sterik engellenmenin az olduğu basit rekombinasyon basamakları için iyi sonuç verir.

sterik engellemeli tepkimeler için iyi sonuç vermez

- E_0 bağılığı izotropik olmayabilir
- Bariyeri aşmada, reaktant titreşim ve dönme enerjileri etkilerini ihmal eder

Kısım II.

“İyi” bir teori, reaktantların iç serbestlik derecelerini ve yaklaşma açılarını dikkate almak zorundadır. Geçiş hali teorisi = aktifleşmiş kompleks teorisi = mutlak hız teorisi olarak bilinen bir yaklaşım, yaklaşık olarak böyle yapar.

POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ

Tam bir teori, moleküllerin iç yapısını ve moleküldeki atomlara etkileyen kuvvetleri düşünmek zorundadır çünkü tepkime sırasında bağlar kırılır ve oluşur. Etkin bir çarpışma sırasında atoma etkileyen kuvvet, hem molekül içi kuvvetlere (molekülde atomlar arasındaki kuvvetler) ve hem de moleküller arası kuvvetlere (moleküller arasındaki kuvvetler) bağlıdır. Çarpışan iki reaktantı tek bir kuantum mekaniksel sistem olarak incelemeliyiz. Bu sistem sadece çarpışma işlemi sırasında mevcuttur.

Sistemin potansiyel enerjisi, nükleer titreşim hareketi için potansiyel enerjinin hesaplanması ile aynı yolla hesaplanır. Born-Oppeneimer yaklaşımı sınırları içinde,

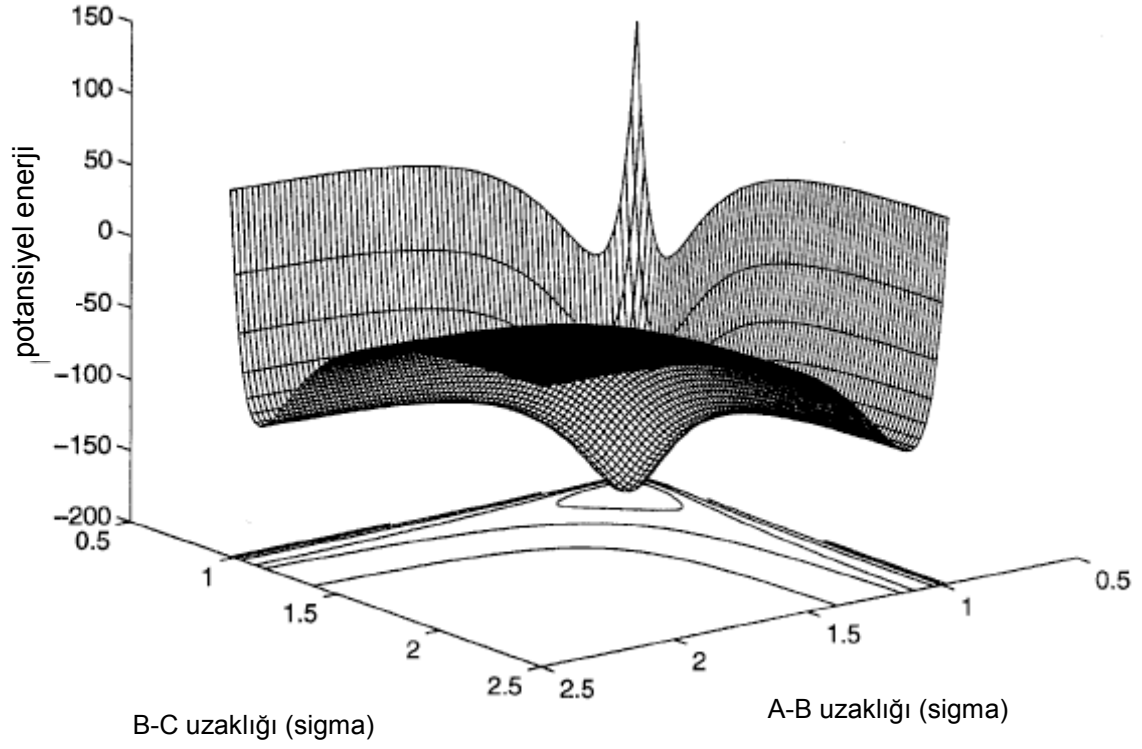
$$H_{e1} \Psi_{e1} = E_{e1} \Psi_{e1} \quad \text{sabit nükleer konfigürasyonda}$$

çözün.

Çıkan E_{e1} , o nükleer konfigürasyonda potansiyel enerjidir. Nükleer koordinatların fonksiyonu olarak potansiyel enerjiyi elde etmek için sistematik olarak nükleer konfigürasyonu (nokta şebekesini) değiştirin.

Problem: çok fazla sayıda nükleer koordinatlar! Potansiyel enerjiyi 2’den fazla koordinatın fonksiyonu olarak grafiksel çizemeyiz. Potansiyel enerjinin 2 koordinata karşı grafiksel çizimi, potansiyel enerjinin YÜZEY olduğu 3-B’lu bir çizimdir. 2’den fazla koordinat olmasına rağmen, 2’den fazla koordinat için potansiyel enerji hala yüzey olarak adlandırılır.

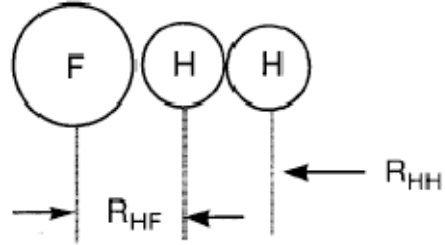
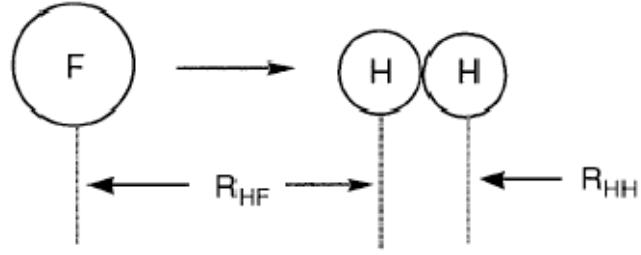
potansiyel enerjinin çekirdeklerin konumları
ile nasıl değiştiğini tanımlar



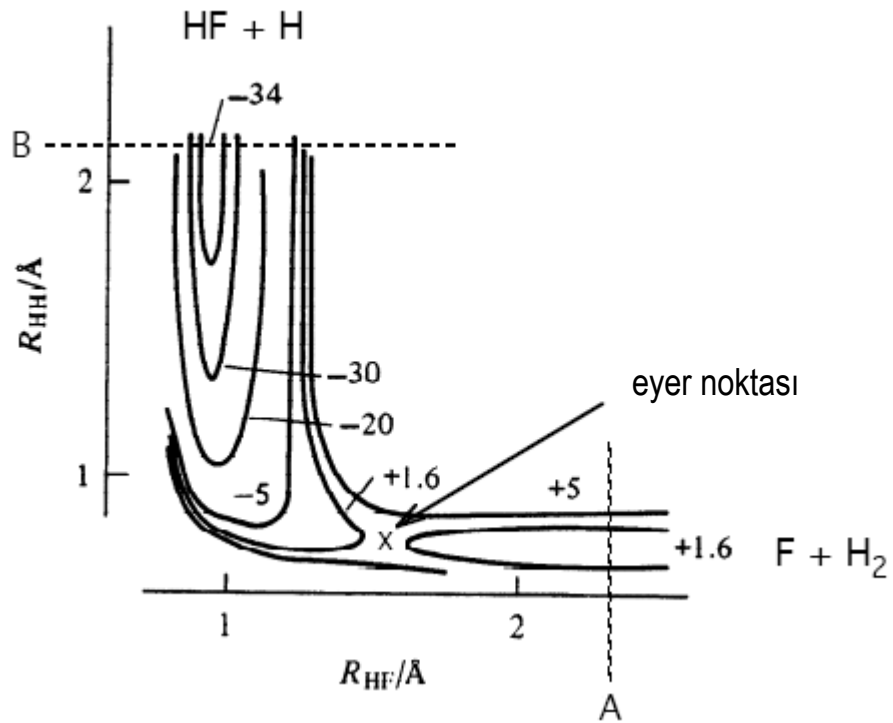
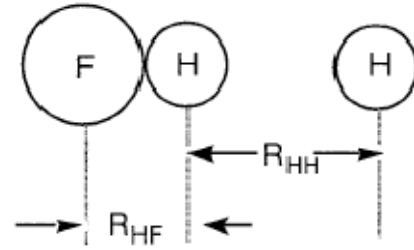
ÖRNEK: $H_2 + F \rightarrow HF + H$

Aynı doğrultuda yaklaşım için, iki bağımsız değişken vardır

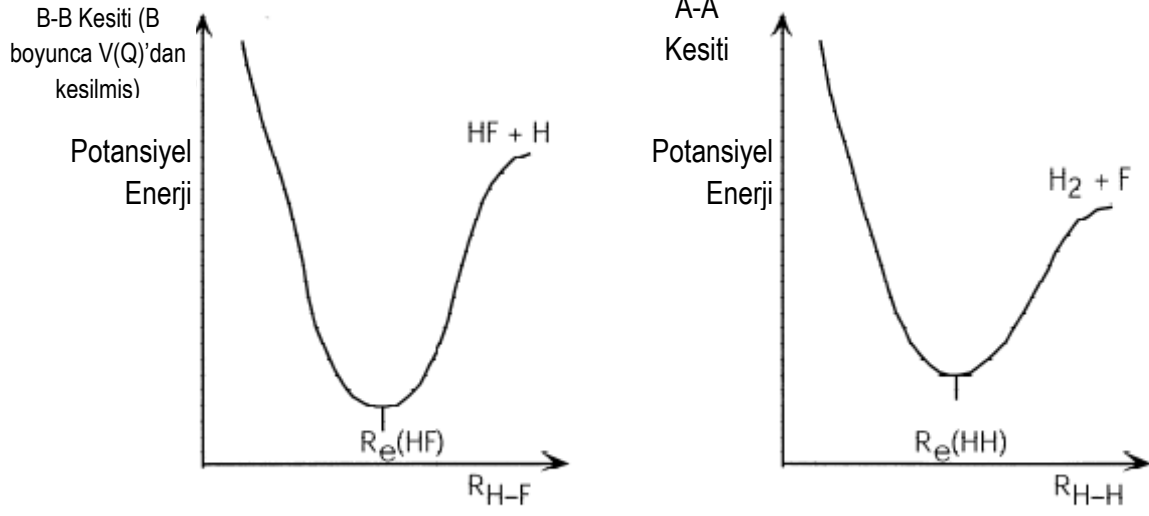
Potansiyelin bağlı olduğu R_{HF} ve R_{HH}



Bu sistemin potansiyel enerjisi R_{HF} ve R_{HH} 'nin bir fonksiyonu olarak 3-B yüzey şeklinde gösterilebilir. 3-B yüzey, 2-B'lu potansiyel enerji yüzey kontürü olarak gösterilebilir.

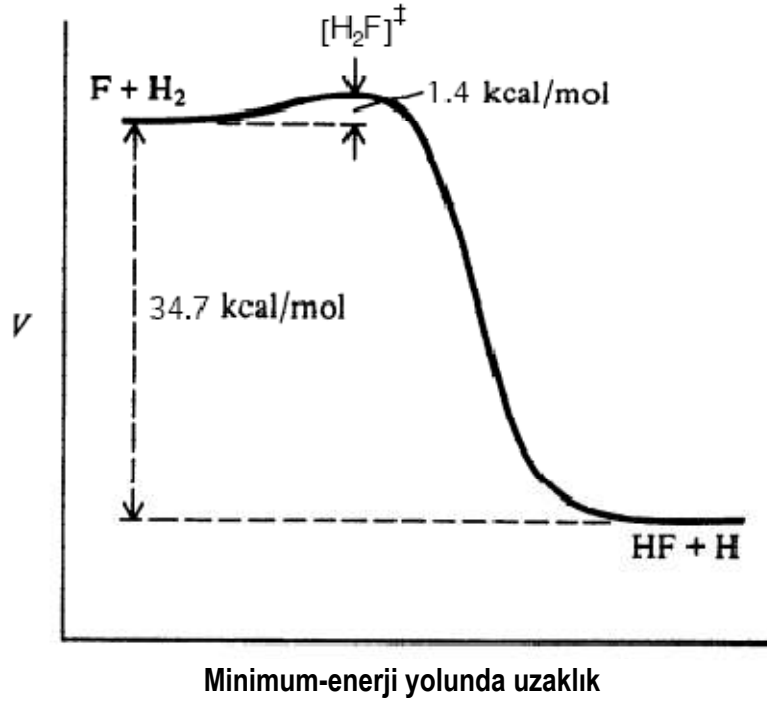


Kontür haritasındaki eğriler EŞPOTANSİYELLERİ gösterir. Vadiler, başlangıç ve bitiş hallerine karşı gelir.



Bir vadiden diğerine gitmek bir eyer noktasından geçmeyi gerektirir

F + H₂ İÇİN TEPKİME KOORDİNATI



TEPKİME KOORDİNATI – potansiyel enerji yüzeyinin en derin kısmı boyunca *minimum enerjili yol*

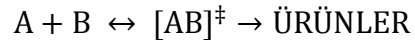
– tepkime koordinatının antisimetrik H₂F titreşimine karşı geldiğini not edin

GEÇİŞ HALİ – belli yapılı geçiş [H₂F][‡] hali kompleksi

– bir yarı antisimetrik titreşim içinde ayrışır.

GEÇİŞ HALİ TEORİSİ

Tepkime koordinatı boyunca, tepkime dinamiğini, reaktantlar ve geçiş hali arasındaki dengeye indirgeyerek hız sabiti hesaplanmasına bir yaklaşım.



Dengeyi incelemek için istatistiksel mekaniği kullanır. Tepkime koordinatı, geçiş halinin 1-B antisimetrik titreşimidir.