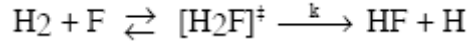


MIT Açık Ders Malzemeleri
<http://ocw.mit.edu>

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 #33

Geçiş Hali Teorisi. I.Geçiş Hali Teorisi \equiv Aktifleşmiş Kompleks Teorisi = Mutlak Hız Teorisi $\text{H}_2 + \text{F}$ reaktantları ve geçiş hali arasında denge varsayın.

$$K^\ddagger = \frac{[\text{H}_2\text{F}]^\ddagger}{[\text{H}_2][\text{F}]}$$

Geçiş haline, k hız sabiti ile unimoleküler olarak bozunun yapıya sahip bir molekül işlemi yapın.

$$\frac{d[\text{HF}]}{dt} = k[\text{H}_2\text{F}]^\ddagger = kK^\ddagger [\text{H}_2][\text{F}]$$

k , s^{-1} birimindedir (unimoleküler bozunma). Tepkime koordinatı boyunca hareket, $\text{H}_2\text{F}^\ddagger$ 'nin antisimetrik bir titreşimi, bu titreşimin yarım çevrimi gibi gözükür. Bu nedenle k , antisimetrik titreşim frekansı $\nu[\text{s}^{-1}]$ ile yaklaşık verilebilir.

$k \approx \nu \equiv$ antisimetrik titreşim frekansı (bağ oluşumu ve kırılması antisimetrik titreşime benzer)

$$\frac{d[\text{HF}]}{dt} = \nu K^\ddagger [\text{H}_2][\text{F}]$$

$$\frac{d[\text{HF}]}{dt} = \nu \left[\frac{(q^\ddagger / N)}{(q^{*\text{H}_2} / N)(q^{\text{F}} / N)} \right] e^{-E^\ddagger / kT} [\text{H}_2][\text{F}]$$

$$K^\ddagger = \left[\frac{q_{\text{ötel}}^\ddagger / N}{(q_{\text{ötel}}^{\text{H}_2} / N)} \right] \left(\frac{q_{\text{dön}}^\ddagger}{q_{\text{dön}}^{\text{H}_2}} \right) \left(\frac{q_{\text{tit}}^{\ddagger*}}{q_{\text{tit}}^{*\text{H}_2}} \right) \left(\frac{g_0^\ddagger}{g_0^{\text{H}_2} g_0^{\text{F}}} \right) e^{-E^\ddagger / kT}$$

Tepkime koordinatı, $\text{H}_2\text{F}^\ddagger$ 'nin antisimetrik titreşim modudur. Bu titreşim tamamen uyarılmıştır (yüksek T sınırı) zira H–H bağının kırılması ve H–F bağının oluşumuna yol açar. Tamamen uyarılmış bir titreşim için

$$h\nu \ll kT$$

Antisimetrik mod için titreşim partiyon fonksiyonu

$$q_{tit}^{*asim} = \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} \frac{kT}{hv} \text{ zira } e^{-hv/kT} \approx 1 - hv/kT \text{ 'dir}$$

Bunun olağanüstü değerli bir basitleştirme olduğunu not ediniz. Bilinmeyen v basitçe yok oluyor! Tahminde bulunmaya ihtiyacımız kalmıyor!

$$K^\ddagger = \frac{kT}{hv} \left[\frac{q_{ötel}^\ddagger/N}{(q_{ötel}^{H_2}/N)(q_{ötel}^F/N)} \right] \left(\frac{q_{dön}^\ddagger}{q_{dön}^{H_2}} \right) \left(\frac{q_{tit}^{\ddagger'}}{q_{tit}^{*H_2}} \right) \left(\frac{g_0^\ddagger}{g_0^{H_2} g_0^F} \right) e^{-E^\ddagger/kT}$$

$$q_{tit}^{\ddagger'} = \prod_{i=1}^{3n-5-1} \frac{1}{1 - e^{-hv_i/kT}} \quad \text{eğer geçiş hali lineer ise}$$

veya

$$q_{tit}^{\ddagger'} = \prod_{i=1}^{3n-6-1} \frac{1}{1 - e^{-hv_i/kT}} \quad \text{eğer geçiş hali lineer değilse}$$

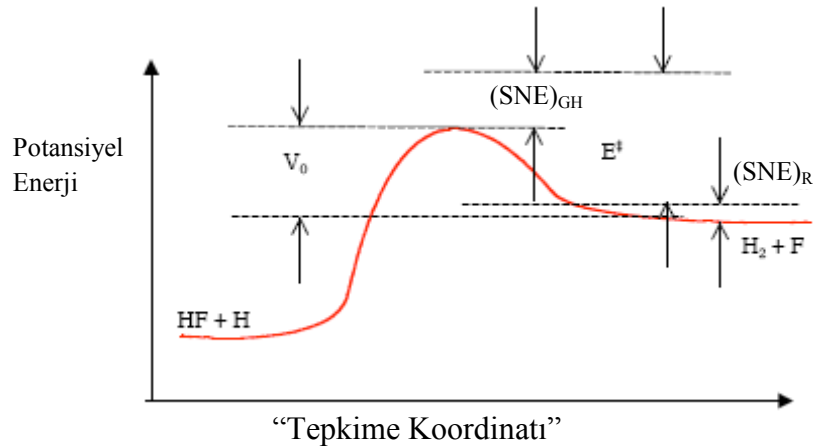
n, geçiş halindeki atom sayısıdır

$q_{tit}^{\ddagger'}$ ≡ antisimetrik titreşim modunun dahil edilmediği partiyon fonksiyonu *tepkime koordinatına* dönüşmüştür.

Böylece $K^\ddagger = K^\ddagger = \frac{kT}{hv} K^{\ddagger'}$ olur

$K^{\ddagger'}$ = K^\ddagger 'nin “özel” modifikasyonu olup antisimetrik titreşim modu için partiyon fonksiyonunu kapsamaz

E^\ddagger nedir?



Bir molekül, sıfır noktası enerjisinden daha düşük titreşim enerjisine sahip olamayacağı için tepkime koordinatı boyunca etkin bir engel

$$E^\ddagger = V_0 + (\text{SNE})_{\text{GH}} - (\text{SNE})_{\text{R}} \text{ olur.}$$

V_0 , engel tam tepe (eyer noktası) ve reaktant alt minimumu arasındaki potansiyel enerji farkıdır.

Lineer $\text{H}_2\text{F}^\ddagger$ için, $n = 3$, bu nedenle $3n - 5 - 1 = 3$ düzenli titreşim modu, böylece

$$E^\ddagger = V_0 + \underbrace{\frac{1}{2} h [v_{\text{sim. ger}}^\ddagger + 2v_{\text{bük}}^\ddagger - v_{\text{H}_2}]}_{\text{SNE'deki fark}}$$

k^{GHT} 'nin FORMÜLASYONU

$$\frac{d[\text{HF}]}{dt} = v \frac{kT}{hv} K^\ddagger' [\text{H}_2][\text{F}] = \frac{kT}{h} K^\ddagger' [\text{H}_2][\text{F}] = k^{\text{TST}} [\text{H}_2][\text{F}]$$

bu nedenle

$$k^{\text{GHT}} = \frac{kT}{h} K^\ddagger'$$

ancak reaktant moleküllerinin tamamı ürünlere dönüşmez – bir kısmı tekrar ayrılmış reaktantlara dönüşür.

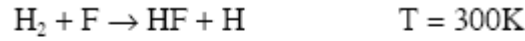
Bu yüzden,

$$k^{\text{GHT}} = \kappa \frac{kT}{h} K^\ddagger' \quad \mathcal{K} \equiv \text{transmisyon katsayısı (küçük bir hile faktörü)}$$

k^{GHT} 'nin DEĞERLENDİRİLMESİ

BİLİNEN POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ:

- E^\ddagger – doğrudan potansiyel enerji yüzeyinden
- I^\ddagger – (geçiş halinin eylemsizlik momenti)
geçiş halinin geometrik yapısından hesaplayın
- v^\ddagger – eyer noktası bölgesindeki potansiyelin şeklini inceleyin
- \mathcal{K} – yörünge hesaplamaları – şimdilik $\mathcal{K} = 1$ kabul edin.



$$m_{\text{H}_2} = 2 \quad m_{\text{F}} = 19$$

Öteleme kısmı

$$\left[\frac{(q_{\text{ötel}}^{\ddagger}/N)}{(q_{\text{ötel}}^{\text{H}_2}/N)(q_{\text{ötel}}^{\text{F}}/N)} \right] = \frac{N h^3}{(2\pi kT)^{3/2}} \left(\frac{m^{\ddagger}}{m_{\text{H}_2} m_{\text{F}}} \right)^{3/2} =$$

$$6 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s})^3}{(2\pi \times 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K} \times 300\text{K})^{3/2}} \left(\frac{6 \times 10^{23} \times 0.021}{0.002 \times 0.019 \text{kg}} \right)^{3/2}$$

$$= 2.52 \times 10^{-7} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$$

Dönme kısmı

$$\sigma_{\text{H}_2} = 2 \quad \sigma^{\ddagger} = 1 \quad q_{\text{dön}} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2}$$

$$I_{\text{H}_2} = 4.56 \times 10^{-48} \text{m}^2 \text{kg} \quad I^{\ddagger} = 1.24 \times 10^{-46} \text{m}^2 \text{kg} \quad (\text{lineer geçiş hali varsayım})$$

$$\frac{q_{\text{dön}}^{\ddagger}}{q_{\text{dön}}^{\text{H}_2}} = \frac{I^{\ddagger} \sigma_{\text{H}_2}}{I_{\text{H}_2} \sigma^{\ddagger}} = 54.4$$

Titreşim kısmı

$\text{H}_2\text{F}^{\ddagger}$ lineer bir geçiş halidir (varsayıldı)

$3n - 5 - 1 = 3$ titreşim serbestlik derecesi (bir titreşim tepkime koordinatıdır)

$$\frac{h\nu_s^{\ddagger}}{k} = 5771\text{K} \text{ gerilim} \quad \frac{h\nu_b^{\ddagger}}{k} = 573\text{K} \quad (\text{iki kez dejenere) eğilme}$$

$$h\nu_{\text{H}_2}/k = 6323\text{K}$$

$$\frac{q_{\text{tit}}^{\ddagger\nu}}{q_{\text{tit}}^{\text{H}_2}} = \frac{(1 - e^{-h\nu_s^{\ddagger}/kT})^{-1} (1 - e^{-h\nu_b^{\ddagger}/kT})^{-2}}{(1 - e^{-h\nu_{\text{H}_2}/kT})^{-1}} = 1.38$$

Elektronik kısım

$$g_0^\ddagger = 2(S=1/2) \quad g_0^F = 6(L=1, S=1/2) \quad g_0^{H_2} = 1$$

(F'nin $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ spin-orbital yarılması 404 cm^{-1} 'dir)

$$\frac{g_0^\ddagger}{g_0^F g_0^{H_2}} = \frac{1}{3}$$

 E^\ddagger 'yi hesaplayın

$$V_0 = 3.8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad v_s^\ddagger = 1.20 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad v_b^\ddagger = 1.19 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (\text{makul tahminler})$$

(v_s^\ddagger ve v_b^\ddagger için değerleri nasıl tahmin ederiz?)

$$v_{H_2} = 1.32 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E^\ddagger = V_0 + \frac{1}{2} h N [v_s^\ddagger + 2v_b^\ddagger - v_{H_2}] = 6.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

 kT/h 'ı hesaplayın

$$kT/h = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 300 \text{ K}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}} = 6.24 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Hepsini bir araya koyarak:

$$\begin{aligned} k^{\text{GHT}} &= \kappa \frac{kT}{h} K^\ddagger \\ &= 1 (6.24 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) (2.52 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) (54.4) (1.38) \frac{1}{3} e^{-6.1/RT} \\ &= 3.93 \times 10^7 e^{-6.1/RT} \end{aligned}$$

$$k^{\text{GHT}} = 3.40 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad 300 \text{ K'da}$$

$$k^{\text{DEN}} = 2.70 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{kabul edilebilir uyuşma}$$

Deneysel değer daha küçüktür zira \mathcal{K} muhtemelen 1 değildir. Bazen, tünellemeden ötürü k^{GHT} k^{DEN} 'den daha küçük olacaktır. k^{GHT} için bu model, kuantum mekaniksel tünelleme olayını dikkate almaz. Tünelleme, tepkime hızını k^{GHT} tahmininden daha hızlı yapabilir.

Eğer $k^{\text{GHT}} < k^{\text{DEN}}$ ise biraz tünelleme katkısı olduğu anlamına gelebilir.