

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.

Geçiş Hali Teorisi. II. E_a 'ya karşı E^\ddagger . Kinetik İzotop Etkisi.

k^{GHT} 'yi Arrhenius formuna getirmek istiyoruz

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

ancak $K^\ddagger = e^{-G^\ddagger/RT} \longrightarrow -RT \ln K^\ddagger = \Delta G^\ddagger$

öyleyse $k^{\text{GHT}} = \kappa \frac{kT}{h} e^{-G^\ddagger/RT} = \kappa \frac{kT}{h} e^{S^\ddagger/R} e^{-H^\ddagger/RT}$

zira $G^\ddagger = H^\ddagger - TS^\ddagger$

ŞİMDİ $H^\ddagger = E^\ddagger + \Delta n RT$

$\Delta n = (\text{GH'deki molekül sayısı}) - (\text{tepkime molekülerliği})$
(molekülerlik: örneğin, unimoleküler, bimoleküler, vb.)

Örneğin: $\Delta n = \quad 1 \quad -2 \quad = -1$

Böylece:

$$k^{\text{GHT}} = \kappa \frac{kT}{h} e^{S^\ddagger/R} e^1 e^{-E^\ddagger/RT}$$

\downarrow

$$k^{\text{GHT}} \equiv B T^m e^{-E^\ddagger/RT}$$

$m = 1$ olduğunda

Sürpriz bir şekilde, teori ön eksponansiyel faktöre sıcaklık bağıllığı öngörür. Hız sabiti, geniş bir sıcaklık aralığında (en azından 5 faktörlük) ölçülmedikçe bu T-bağıllığını deneysel olarak gözlemek zordur.

Şimdi:

$$\frac{d \ln k^{\text{GHT}}}{dT} = \frac{d \left(\ln \left[\kappa \frac{k}{h} e^{S^\ddagger/R} e^1 \right] + \ln T + e^{-E^\ddagger} \right)}{dT}$$

$$= \frac{1}{T} + \frac{E^\ddagger}{RT^2} \quad (\text{GHT})$$

Arrhenius modeli ile bunu kıyaslayın:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k^{\text{GHT}}}{dT}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{E^\ddagger}{RT^2}$$

$$\therefore E_a = RT + E^\ddagger$$

Yine deneysel E_a , E^\ddagger dan daha büyüktür zira E^\ddagger mikroskobik bir büyüklük, PEY boyunca eşik enerjisi iken, E_a potadaki moleküllerin ortalama enerjisi ile tepkiyen moleküllerin ortalama enerjisi arasındaki farktır. E_a 'nın PEY boyunca bir bariyer olmadığına dikkat edin.

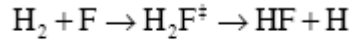
GEÇİŞ HALİ TEORİSİNİN ÇARPIŞMA TEORİSİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI

k^{GHT} 'ni çarpışma teorisi varsayımları sınırında (yani basitleştirilmiş GHT) hesaplayınız:

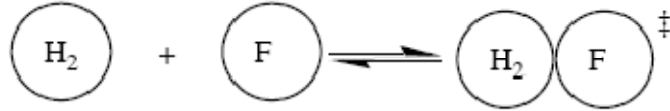
- 1) sert kürelerin çarpışması
- 2) sadece öteleme serbestlik derecesi

H_2 'ye bir atom gibi işlem yapın-kütlesi 2 olan sert bir küre.[Dönme yok, titreşim yok]

H_2F^\ddagger 'e diatomik bir molekül gibi işlem yapın



Bu kabullerle



$$k \approx \frac{kT}{h} \left[\frac{q_{\text{ötel}}^\ddagger / N}{(q_{\text{ötel}}^{H_2} / N)(q_{\text{ötel}}^F / N)} \right] q_{\text{dön}}^\ddagger e^{-E^\ddagger / RT}$$

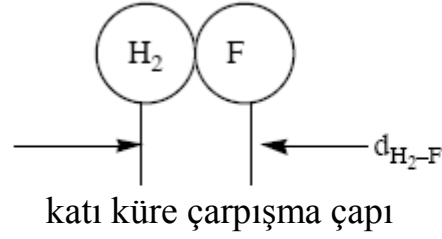
Not edin: H_2F^\ddagger için hiç titreşim partiyon fonksiyonu dahil edilmemiştir zira pseudo-diatomik molekül geçiş hali için bir titreşim modu tepkime koordinatı olmuştur. Keza H_2 için hiç dönme partiyon fonksiyonu dahil edilmemiştir zira H_2 'yi bir atom gibi inceliyoruz.

$$k \approx \frac{kT}{h} \left[\frac{\frac{(2\pi(m_{H_2} + m_F)kT)^{3/2}}{h^3 N}}{\frac{(2\pi m_{H_2} kT)^{3/2}}{h^3 N} \frac{(2\pi m_F kT)^{3/2}}{h^3 N}} \right] \frac{8\pi^2 I^\ddagger kT}{\sigma h^2} e^{-E^\ddagger / RT}$$

H_2 için hiç dönme veya titreşim partiyon fonksiyonunun olmaması, yüksek-T sınırını kabul etmemiz değil, H_2 'yi bir atommuş gibi incelememizdir.

Şimdi: $I^\ddagger = \mu d_{H_2-F}^2$

burada $\mu = \frac{m_{H_2} m_F}{m_{H_2} + m_F}$



$$k \approx N \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{m_{H_2} + m_F}{m_{H_2} m_F} \right) \right]^{1/2} \frac{\pi d_{H_2-F}^2}{\sigma} e^{-E^\ddagger/RT}$$

Bu, çarpışma teorisi sonucuyla aynı görünüyor, ve çarpışma teorisi termodinamiğe dayalı değildir.

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

k^{GHT} değerini çarpışma teorisi varsayımları sınırında hesaplayınız (yani, merkezler hattı boyunca yeterli öteleme enerjisine sahip oldukları için çarpışmaların ne kadarlık kesri etkindir?):

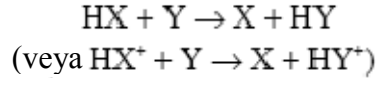
$$\sigma = 1 \quad \pi d_{H_2-F}^2 = 3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$
$$k \approx 3.4 \times 10^8 e^{-E^\ddagger/RT} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

k^{GHT} ile kıyaslayın

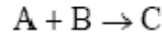
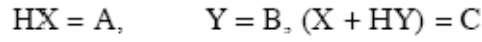
$$k^{GHT} = 3.9 \times 10^7 e^{-E^\ddagger/RT} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

k^{GHT} daha küçüktür zira daha sınırlayıcı eş doğrultudaki sterik gereksinimi yansıtır. k^{CT} , çarpışma teorisi reaktantları tercihli yaklaşma yönü olmayan küreler olarak incelediği için (ancak etkin çarpışma enerjisi için belirgin gereksinim ile) bir üst sınırdır.

GEÇİŞ HALİ TEORİSİ VE KİNETİK İZOTOP ETKİSİ



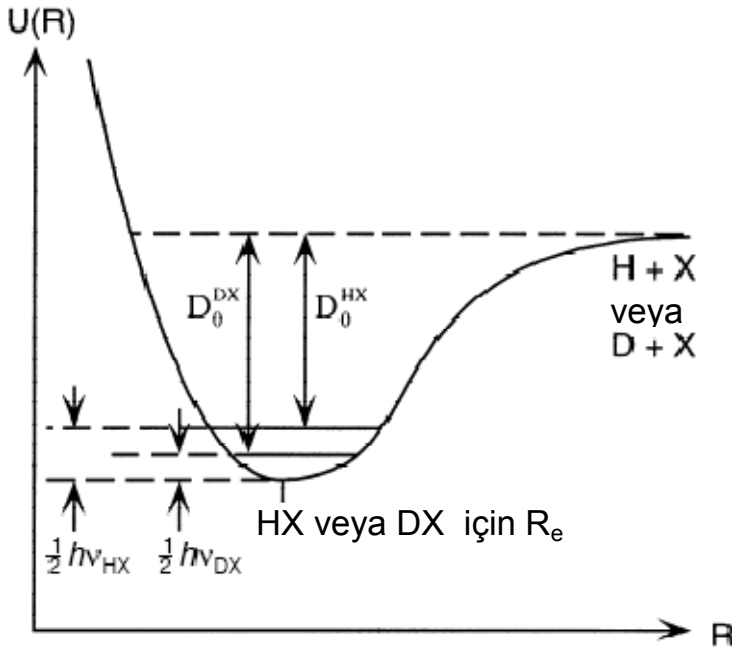
Orjinal HX bağının kırıldığı ve yeni bir HY bağının oluştuğu H atomu (veya proton) transfer tepkimesini düşünün.



Bu nedenle anahtar soru, *tepkime koordinatının geçiş hali bölgesinde H'ne bir bağ yapmak mı ya da bağ kırılmasının mı oluştuğunu nasıl bilebiliriz?*dir. HD kinetik izotop etkisinin büyüklüğü bize H transferinin geçiş halinde mi yoksa önce/sonra mı oluştuğunu söyler.

Kinetik izotop etkisi – eğer hidrojen yerine döteryum geçmiş ve *tepkimede hidrojen bağı içeriliyorsa* tepkime hızları daha yavaştır.

Neden? Etkileşim potansiyel enerjisi, HX ve DX için aynı (Born-Oppenheimer yaklaşımı)



Çünkü, DX için sıfır noktası enerjisi, HX için olandan daha küçüktür.

$k =$ kuvvet sabiti olmak üzere $v \propto \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$ olduğundan

$$\frac{v_{HX}}{v_{DX}} \propto \left(\frac{m_{DX}}{m_{HX}} \right)^{1/2} \quad \text{çünkü } k_{HX} = k_{DX}$$

Moleküliçi potansiyeller aynıdır. İzotopik yer değiştirmeye bağlı olarak potansiyel eğrisinin “şekli” değişmez.

$$v_{DX} = v_{HX} \left(\frac{m_{DX}}{m_{HX}} \right)^{1/2}$$

D – X bağı kırılmak için dissosiyasyon enerjisi, H – X’ i kırılmak için gerekenden daha büyüktür.

$m_{DX} > m_{HX}$ olduğundan

$$\text{Böylece } \frac{1}{2} h v_{DX} < \frac{1}{2} h v_{HX}$$

$$\text{Böylece } D_0^{DX} > D_0^{HX}$$

$$\text{Kinetik İzotop Etkisi} \equiv \frac{k_H}{k_D}$$

Bunu geçiş hali teorisini kullanarak hesaplayalım

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\frac{kT}{h} \left[\frac{q_H^\ddagger / N}{(q_H^A / N)(q_H^B / N)} \right] e^{-E_H^\ddagger / RT}}{\frac{kT}{h} \left[\frac{q_D^\ddagger / N}{(q_D^A / N)(q_D^B / N)} \right] e^{-E_D^\ddagger / RT}}$$

$$\frac{k_H}{k_D} = \left(\frac{q_H^\ddagger}{q_D^\ddagger} \right) \left(\frac{q_D^A q_D^B}{q_H^A q_H^B} \right) e^{(-E_H^\ddagger + E_D^\ddagger) / RT}$$

$$-E_H^\ddagger + E_D^\ddagger = -V_0^H - \frac{1}{2} h \sum_i v_i^{\ddagger H} + \frac{1}{2} h \sum_i v_i^H + V_0^D + \frac{1}{2} h \sum_i v_i^{\ddagger D} - \frac{1}{2} h \sum_i v_i^D$$

Ancak $V_0^H = V_0^D$

$$\frac{k_H}{k_D} = \left(\frac{q_H^\ddagger}{q_D^\ddagger} \right) \left(\frac{q_D^A q_D^B}{q_H^A q_H^B} \right) e^{-\frac{1}{2} h \left(\sum_i v_i^{\ddagger H} - \sum_i v_i^{\ddagger D} - \sum_i v_i^H + \sum_i v_i^D \right) / RT}$$

İzotop etkisinin büyük çoğunluğu, hidrojenlenmiş reaktantlara karşı döteryumlanmış reaktantların sıfır noktası enerjileri arasındaki farktır. Geçiş halinde hidrojen bağı olup olmadığını saptamak için izotop etkisini kullanabiliriz. Kinetikte standart tanı !