5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

Ders #36

Unimoleküler Tepkime Hızları: RRKM

Unimoleküler bir tepkime düşünün: $A \rightarrow$ ürünler

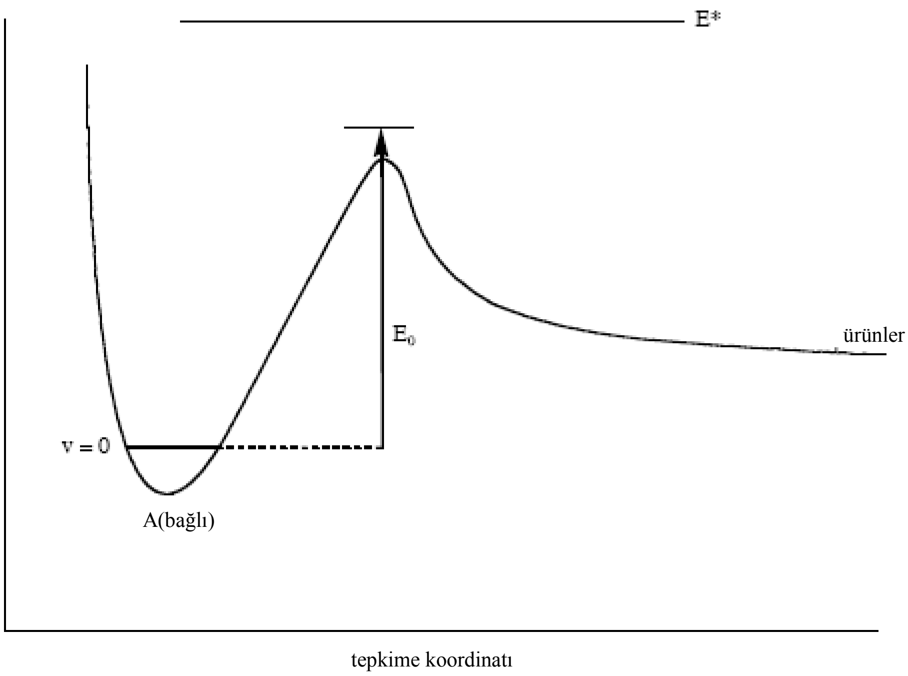
izomerizasyon $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$

bozunma (rekombinasyona engeli olan) $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$

Oluşmaları için, bu tepkimeler bir engeli, E_0, yenmelidirler. Çarpışma, üst ton pompalaması, infrared multifoton uyarması, İç Dönüşüm veya Uyarılmış Yayınım Pompalamasınca izlenen optik uyarma ile $E^* > E_0$'a aktive edilebilirler.

Bir molekül, ya foton absorbsiyonu ile veya çarpışma ile aktiflenir. Aktiflenmiş molekülün *belirli* bir E ve J'si vardır. E_0, *unimoleküler* proses için sıfır-noktası-enerji-giydirilmiş engelin enerjisi olmak üzere eğer $E > E_0$ ise:

Tepkime hızını öngörmek istiyoruz.



Standard mekanizma (5.60'dan)

aktivasyon	$A + M$	$\rightarrow$	$A^* + M$	k_1
deaktivasyon	$A^* + M$	$\rightarrow$	$A + M$	k_{-1}

ürünlere tersinmez bozunma A* → ürünler k_2

A* için yatışkın hal

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = 0$$

$$[A^*]_{SS} = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M]+k_2}$$

$$\frac{d[\text{ürünler}]}{dt} = k_{uni}[A] = k_2[A^*]$$

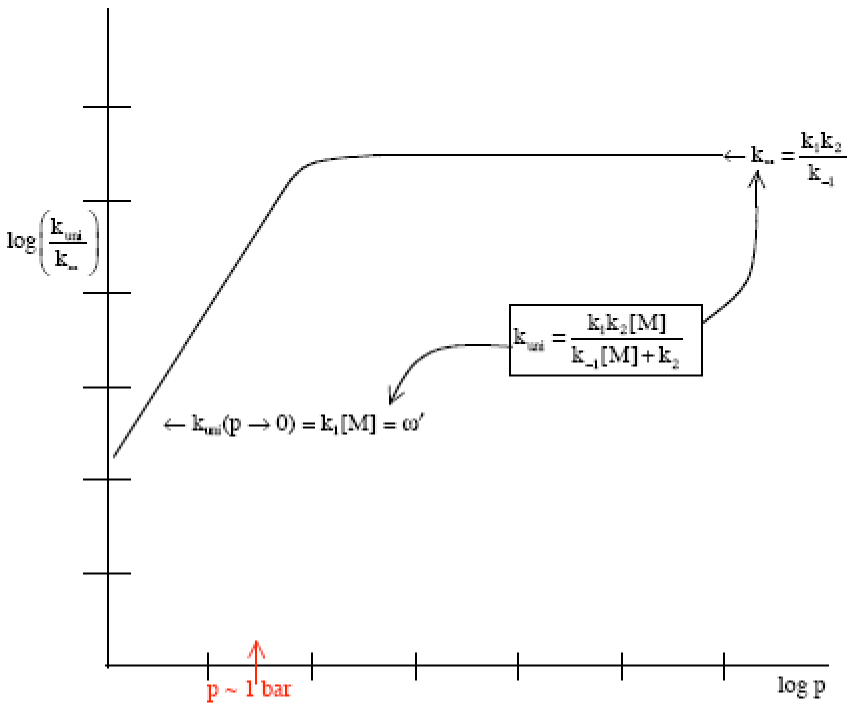
$$= \frac{k_1 k_2[A][M]}{k_{-1}[M]+k_2}$$

$$\therefore \quad k_{uni} = \frac{k_1 k_2[M]}{k_{-1}[M]+k_2} = \underbrace{\frac{k_1 k_2/k_{-1}}{1+k_2/(k_{-1}[M])}}_{k_{uni}\text{'nin bu formunu aşağıda kullanın}}$$

"Unimoleküler" hız, gerçekte basınç bağımlıdır.

$$k_{uni}(p \to \infty) \equiv k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

$$k_{uni}(p \to 0) = k_1[M] \equiv \omega' \qquad \text{(bir çarpışma frekansı)}$$



Ancak A* gerçekte aktifleşme enerjisi dağılımında ortaya çıkar ve k_2, E'ye bağlı olacaktır

E üzerinden integralini almamız gerekecek.

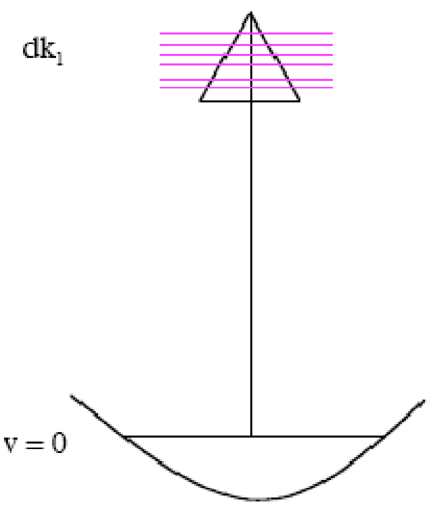
$$A + M \rightarrow A^*(E, E + dE) + M \qquad dk_1$$
$$A^*(E, E + dE) + M \rightarrow A + M \qquad k_{-1}$$
$$A^*(E) \rightarrow \text{ürünler} \qquad k(E)$$

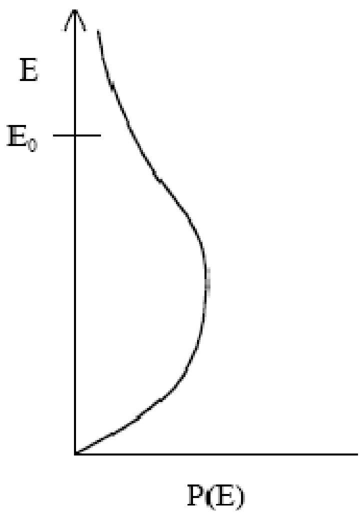
k_{-1}'in E'ye bağlı olmadığını varsayın. Böylelikle

$$dk_{uni}(E, E+dE) = \frac{(k_2(E)/k_{-1})dk_1}{1+k_2(E)/(k_{-1}[M])}$$

$$k_{uni} = \int_{E_0}^{\infty} \frac{k_2(E)(dk_1/k_{-1})}{1+k_2(E)/(k_{-1}[M])}$$

k_{-1} relaksasyonu, aktifleşmiş hallerin E + dE bölgesi, E'yi, hallerin P(E) yatışkın hal dağılımına dönüştürür.





dk_1/k_{-1}'i P(E)dE ile ve $k_{-1}[M]$ (deaktivasyon frekansı)'i ω ($k_{uni}(p \rightarrow 0) \equiv \omega$' den farklı) ile değiştirin.

$$k_{uni} = \int_{E_0}^{\infty} dE \frac{k_2(E)p(E)}{1+k_2(E)/\omega}$$

ancak $E < E_0$ için $k_2(E) = 0$ olduğundan

$$k_{uni} = \int_{0}^{\infty} dE \frac{k_2(E)p(E)}{1+k_2(E)/\omega}$$

Yüksek basınçta $\omega \rightarrow \infty$ ve integrali alınan fonksiyon

$k_\infty = \int dE\, k_2(E)p(E)$ 'ye sadeleşir.

$k_2(E)$'yi nasıl hesaplarız? **RRKM.**

Ders-Dışı

Biraz notasyon.

$$E = E_+ + E_0 + E_{aktif}$$

E toplam enerji, E_0 engelin enerjisi (sıfır-noktası giydirilmiş), E_+ aktif modda olmayan enerji miktarı ve E_{aktif} ise aktif modda engel-üstü enerji miktarıdır.

Mikrokanoniksel bir hesaplama yapıyoruz, bu nedenle $E_{aktif} \geq 0$, $W^\dagger(E)$ olmak üzere E toplam enerjisinde kaç tane enerji seviyesi olduğunu bilmek istiyoruz.

Bu tepkiyecek hallerin toplam sayısını E enerjisinde hallerin toplam yoğunluğu ile kıyaslamak istiyoruz. Bu oran

$$\frac{W^\dagger(E)}{\rho(E)}$$

[#]/[#/E] birimindedir. h ile bölersek birimi t^{-1} olan bir büyüklük elde ediyoruz. $\frac{W^\dagger(E)}{h\rho(E)}$, unimoleküler bir hız sabiti için doğru birime sahiptir. Neden h^{-1}?

$$W^\dagger(E) = \int_{E_+=0}^{E_+=E-E_0} dE_+ \rho^\dagger(E_+)$$

$E_+ = 0$ olduğunda, enerjinin tamamı aktif moddadır. $E_+ = E - E_0$ olduğunda, $E_{aktif} = 0$'dır bu nedenle aktif modda hiç ekstra enerji yoktur. $\rho^\dagger(E_+)$, n-1 kararlı modunda E_+ enerjisi olduğunda hal yoğunluğudur.

Bu nedenle $\rho^\dagger(E_+)$'yı hesaplamamız ve sonra $W^\dagger(E)$ 'yi elde etmek için integre etmemiz gerekir. Keza $\rho(E)$ 'yi de bilmemiz gerekir.

Basit bir Model.

Aktif mod dahil tüm modların aynı ν frekansında olduğunu varsayın.

s tane mod vardır	s, bir tamsayıdır	
$E = jh\nu$	j, bir tamsayıdır	(toplam enerji)
$E_0 = mh\nu$	m, bir tamsayıdır	(bariyeri aşmak için aktif modda gerekli enerji)

$$\text{isteniyor:}\ \frac{\geq \text{ m kuantına sahip özel osilatör olasılığı}}{\text{j kuantın dağıtım toplam yol sayısı}}$$

s tane ayırt edilemez moda j tane ayırt edilemez kuant kaç yolla dağıtılabilir? Problemleri • noktalar ile, partisyonları | ile gösterin.

Her kuantum için bir •	s modları arasındaki partisyonlar için, |,
j tane ayırt edilemez •'lara gereksinim	s–1 ayırt edilemez partisyonlara gereksinim

Kombinatorikten

$$\Omega(j,s) = \frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!}$$ olduğunu biliyoruz.

Bu, E = jhν'de enerji halleri sayısıdır, böylece

$$\rho(E(j))dE = \Omega(j,s)dj$$
$$\rho(E(j)) = \frac{dj}{dE}\Omega(j,s).$$

W(E) ve ρ(E)'nin her ikisini Ω(j,s)'den türetmek istiyoruz. Önce, hal yoğunluğunu integre ederek elde edilen E'de veya altında hallerin toplam sayısı olan W(E)'yi hesaplıyoruz.

$$W(E) = \int_0^E dE'\rho(E')$$

böylece

$$\rho(E) = \frac{dW}{dE} = \frac{dW}{dj}\frac{dj}{dE} = \Omega(j,s)\frac{dj}{dE}$$

$$\boxed{\frac{dW}{dj} = \Omega(j,s) = \frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!}.}$$

Ayrıca, E = jhν,olduğundan $\frac{dj}{dE} = \frac{1}{h\nu}$ 'dir.

O halde W(E) nedir?

$\frac{dW}{dj}$ ‘nin gerekli değere sahip olduğunu göstererek $W(j) = \frac{(j+s)!}{j!s!}$ olduğunu ortaya koyun.

$$\frac{dW}{dj} = \frac{W(j) - W(j-1)}{j-(j-1)} = \frac{W(j) - W(j-1)}{1} \qquad \binom{türev}{tanımı}$$

$$= \frac{(j+s)!}{j!s!} - \frac{(j+s-1)!}{(j-1)!s!}$$

$$= \frac{(j+s)! - j(j+s-1)!}{j!s!}$$

$$= \frac{(j+s)(j+s-1)! - j(j+s-1)!}{j!s!}$$

$$= \frac{s(j+s-1)!}{j!s!} = \frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!} = \Omega(j,s)$$

O halde herşey yolunda!

Şimdi bu basit modeli $k(E) = \frac{W^{\dagger}(E)}{h\rho(E)}$ ‘yi hesaplamak için kullanın.

Aktif modda n kuanta, s–1 inaktif modda j–m kuanta gereksinim var.

s–1 mod
j–m kuant

$$W^{\dagger}(E) = \frac{(j-m+s-1)!}{(j-m)!(s-1)!}$$

s mod
j kuant

Şimdi tüm s modlarında j kuantla kıyaslayın:

$$\rho(E) = \frac{1}{h\nu}\frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!}$$

$$k(E) = \frac{W^{\dagger}(E)}{h\rho(E)} = \nu\frac{(j-m+s-1)!\,j!}{\underbrace{(j-m)!(j+s-1)!}_{J \gg m,\ j \gg s \text{ limitinde} \approx 1}} = \nu f(j,m,s)$$

k(E) tüm modlar için sabit titreşim frekansından f(j,m,s) basit faktörü kadar daha yavaştır.

s $\gg$ j ve j–m ≈ 1 (eşik yakınında) sınırında,

$$k(E) \to \nu\frac{s!\,j!}{1!(s+m)!} \approx \nu\frac{j!}{s^{j-1}} \ll \nu$$

<u>İyileştirmeler</u>

eşit frekanslı olmayan tüm modlar

$\boxed{\text{Klasik E}}$

Rabinovitch
$$W^{\dagger}(E) = \frac{(E + aE_{s.n.})^{s}}{s!\prod_{i=1}^{s} h\nu_i}$$

a, ampirik bir küçük hile faktörüdür

$$a = 1 - \beta w(E/E_z)$$
$$\beta = \frac{s-1}{s}\frac{\langle \nu^2 \rangle}{\langle \nu \rangle^2}$$
$$w = \left[5.00\left(\frac{E}{E_z}\right) + 2.73\left(\frac{E}{E_z}\right)^{1/2} + 3.51\right]^{-1} \qquad 0.1 < \frac{E}{E_z} < 1$$
$$w = \exp\left[-2.4191\left(\frac{E}{E_z}\right)^{1/4}\right] \qquad 1 < \frac{E}{E_z} < 8$$

Daha iyisi: Beyer-Swineheart, Daha da iyisi: doğrudan sayım

$k_{uni}(E,J)$'den $k_{uni}(T)$ hesaplama problemine dönün.

$$A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + M$$
$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{ürünler}$$

Aktifleşmiş kompleksteki enerjinin $E^{\ddagger} = E^* - E_0 = E_{tit} + E_{dön} - E_0$ olduğunu not edin.

$$k_{uni} = \int_0^{\infty} \frac{k_2(E^*)P(E^*)}{1 + k_2(E^*)/\omega} dE^*$$

$$E^* = E_{tit} + E_{dön}$$

$$P(E^*) = P(E_{tit})P(E_{dön}) = \frac{\rho(E_{tit})e^{-E_{tit}/kT}}{q^*_{tit}, A^*}\frac{\rho(E_{dön})e^{-E_{dön}/kT}}{q^*_{dön}, A^*}$$

$$k_{uni} = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \frac{k_2(E_{tit} + E_{dön})P(E_{tit})P(E_{dön})}{1 + k_2(E_{tit} + E_{dön})/\omega} dE_{tit} dE_{dön}$$

Şimdi $k_2(E_{tit} + E_{dön})$'yi değerlendirin.