

Fizikokimya 2

28.4.2020

Geçiş Konumu Teorisi

Geçiş Konumu Teorisi (Transition State Theory)

- Geçiş durumu teorisi (TST), daha önce kullanılan Arrhenius denklemine ve çarpışma teorisine daha doğru bir alternatif sunar.
- GKT, aktivasyon enerjisi, E_a ve geçiş durumunu içeren termodinamik özellikleri daha iyi anlamayı amaçlamaktadır.
- 1935 yılında Henry Eyring, daha önce kullanılan Arrhenius denklemine ve çarpışma teorisine daha doğru bir alternatif sağlamak için geçiş durumu teorisi adı verilen yeni bir teori geliştirilmesine yardımcı oldu.
- Eyring denklemi, istatistiksel frekans faktörü, « ν » esas alır.
- KKT'ye göre, moleküllerin reaktan olduğu durum ile moleküllerin ürün olduğu durum arasında, geçiş durumu olarak bilinen bir duruma göre ele alınır.
- Geçiş Konumu teorisinde enerji kazanarak aktifleşmiş hale geçen moleküller aynı zamanda uygun geometrik pozisyona da gelmek zorundadır. Bu ara hale «geçiş konumu kompleksi» adı verilir.

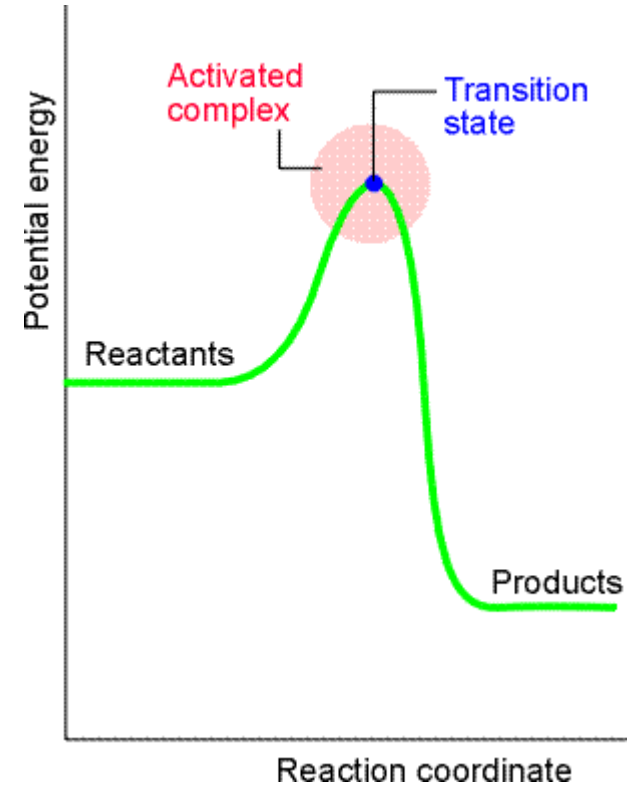
Geçiş Konumu Teorisi

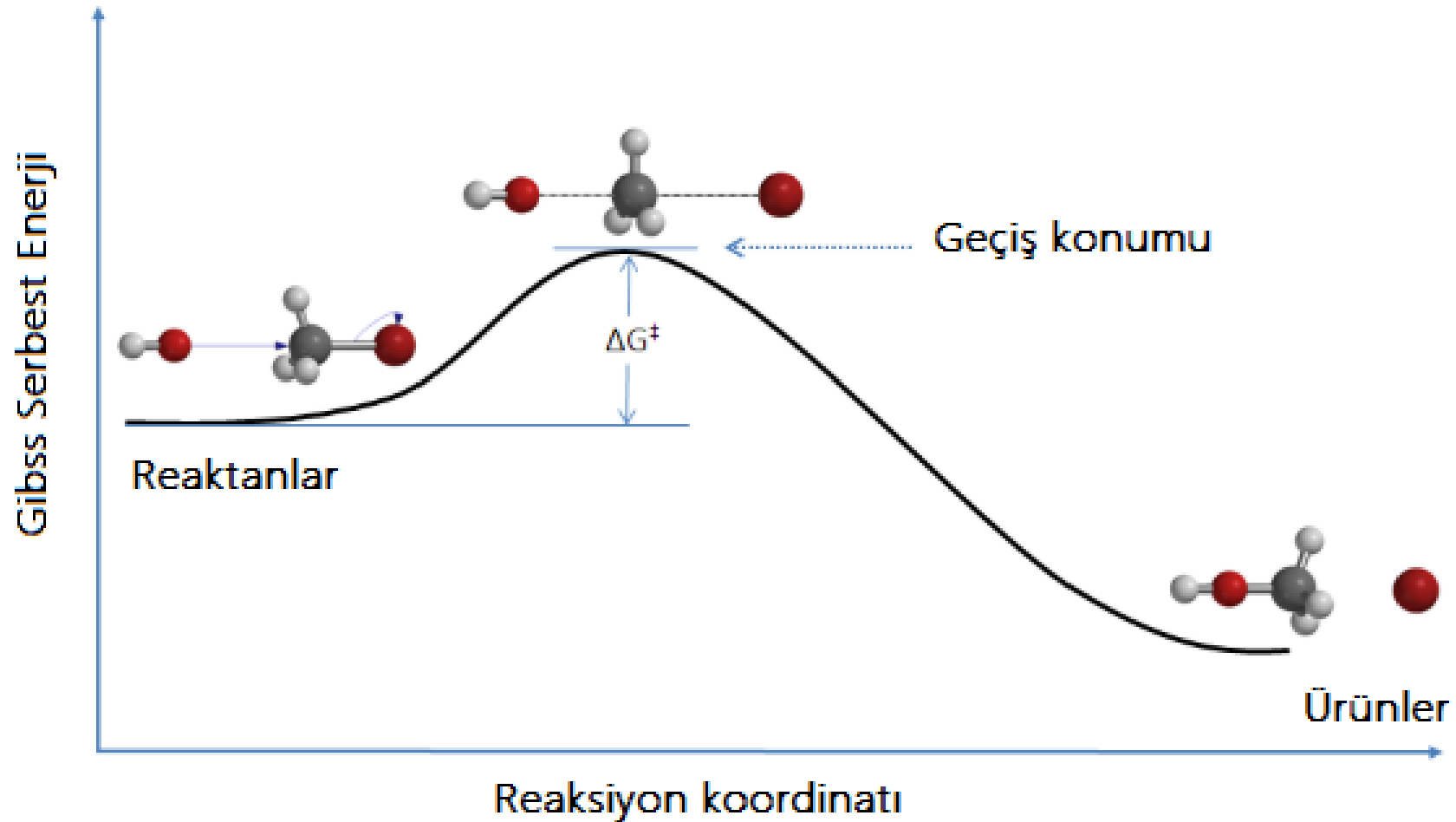
- Teori, bir reaksiyonun meydana gelip gelmeyeceğini belirleyen üç ana faktör olduğunu öne sürer:
 - 1- Aktifleşmiş kompleksin konsantrasyonu
 - 2-Aktif kompleksin parçalanma oranı
 - 3- Aktifleştirilen kompleksin parçalanma şekli

- Bimoleküler bir reaksiyon dikkate alınırsa; $A + B \rightarrow C$
- Burada K denge sabitidir.
- $K = \frac{[C]}{[A][B]}$ nu teorisine göre arada bir geçiş konumu kompleksi oluşur.

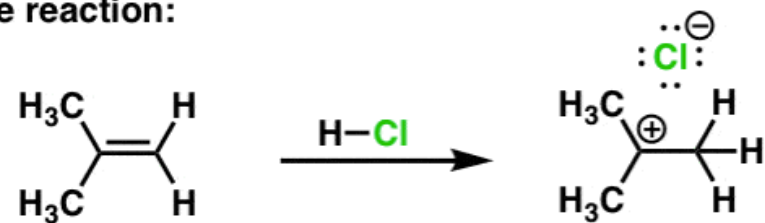


Çarpışmalar yoluyla enerji kazanan moleküller aktifleşmiş hale gelirler. Aktivasyon enerji engelini aşabilecek kadar enerjiye sahip olan bu moleküller yüksek enerjiye sahip bir ara ürün olarak geçiş konumu kompleksini meydana getirirler. Bu yüksek enerjili kompleks aynı zamanda kararsızdır. Enerji engeli aşıldığında reaksiyon meydana gelir ve ürünler oluşur.

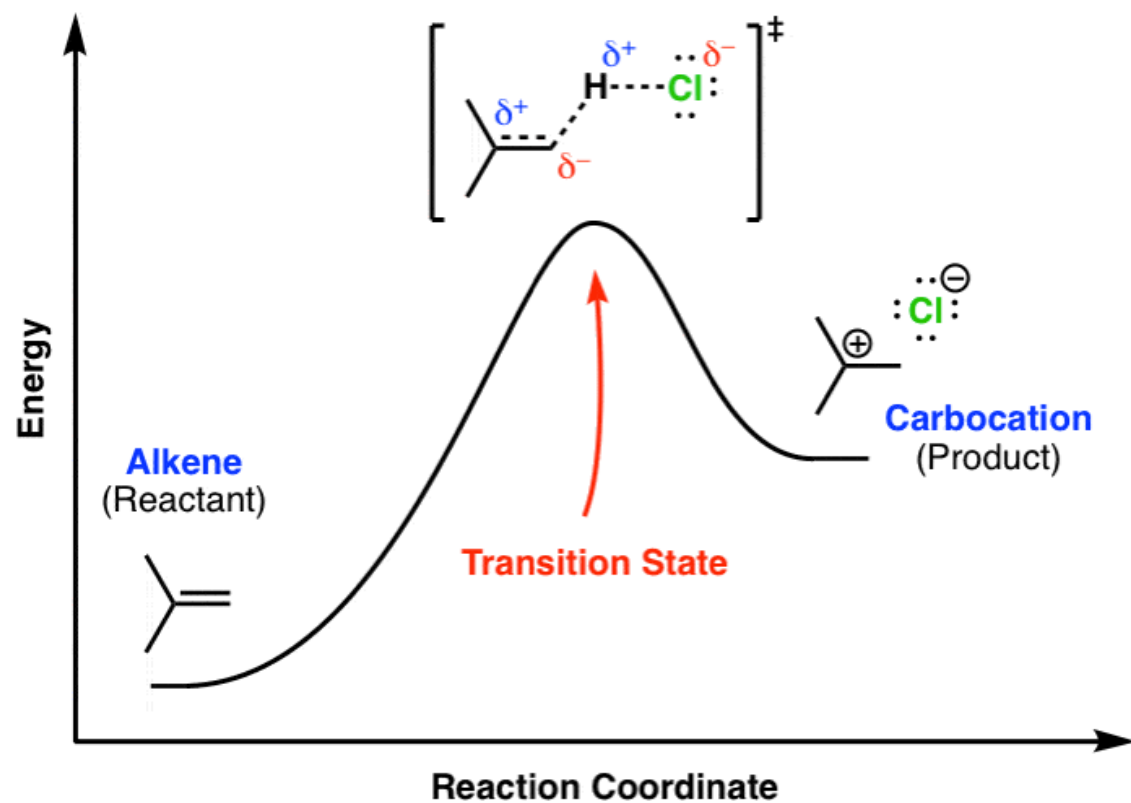




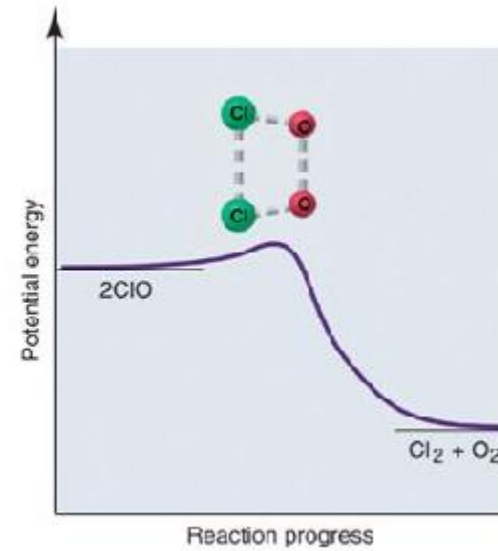
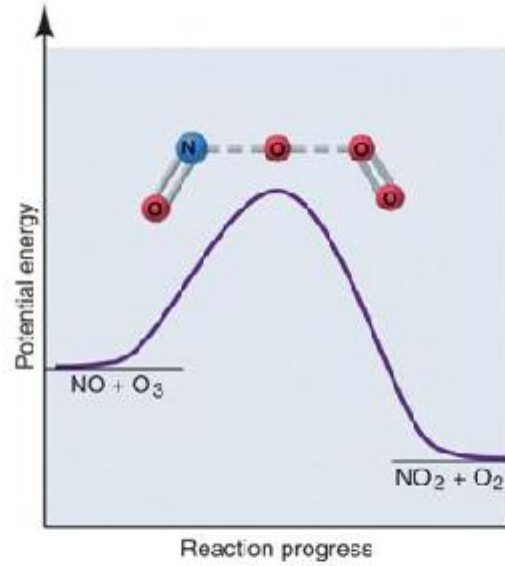
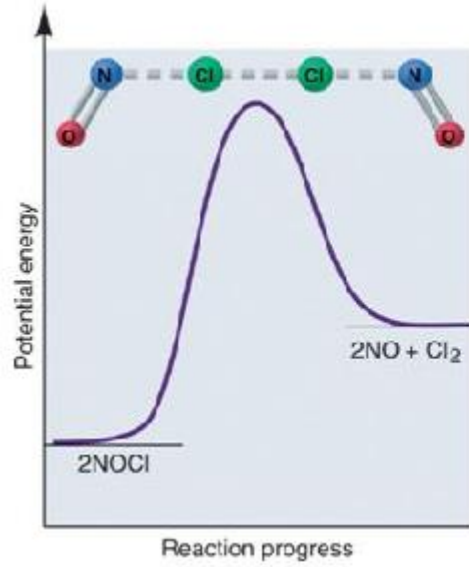
For the reaction:

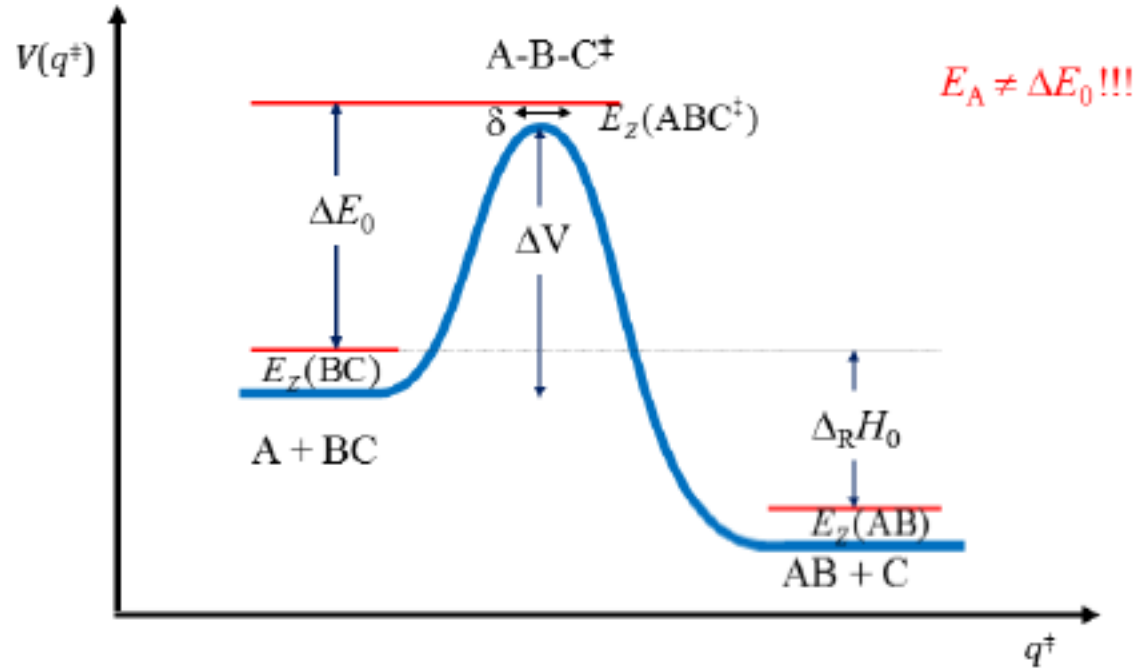
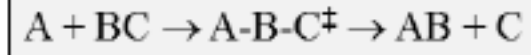


Transition state: more “carbocation-like” than “alkene-like”



Mümkün Geçiş Konumları





Şekil: basit bir atom transfer reaksiyonu için minimum enerji yolunu (MEP) ve geçiş konumunu gösterir.

- Bir reaksiyonun hızı, ürünleri oluşturmak için ayrılan aktive komplekslerin sayısına eşittir. Bu nedenle, yüksek enerjili kompleksin bariyeri aşan sıklığı ile çarpılan konsantrasyondur.

$$\begin{aligned} \text{hız} &= v[AB^\ddagger] \\ &= v[A][B]K^\ddagger \end{aligned}$$

Hız eşitliği yeniden yazılırsa $\text{hız} = k[A][B]$

$$\begin{aligned} k[A][B] &= v[A][B]K^\ddagger \\ k &= vK^\ddagger \end{aligned}$$

- v titreşim frekansı
- k hız sabiti
- K^\ddagger termodinamik denge sabiti

İstattiksel mekanik hesaplamalar v değerini Boltzmann sabiti cinsinden hesaplanmasını sağlar

$$v = \frac{k_B T}{h}$$

- k_B Boltzmann sabiti (1.381×10^{-23} J/K),
- T mutlak sıcaklık (K)
- h Planck sabiti (6.626×10^{-34} Js).

$$\bar{k} = v \bar{K}^\ddagger$$

Eşitliğinde frekans değeri

$$v = \frac{k_B T}{h}$$

Yerine konularak eşitlik yazılırsa;

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad \text{Eyring eşitliği}$$

Eyring eşitliğinde yer alan ilk terimin pay ve paydası Avogadro sayısı ile çarpılırsa;

$$\frac{k_B T N_o}{h N_o} = \frac{RT}{h N_o}$$

Burada RT/hN_o terimi frekans birimi olup bütün moleküller için değeri aynıdır. 300 K için değeri hesaplırsak;

$$\begin{aligned} \frac{RT}{h N_o} &= \frac{8.314 \left(\frac{J}{mol K} \right) 300 (K)}{6.62 \times 10^{-34} (J s) 6.02 \times 10^{23} \left(\frac{1}{mol} \right)} \\ &= \frac{2495}{4 \times 10^{-10}} = 6 \times 10^{12} s^{-1} \end{aligned}$$

Bu frekans değeri de zayıf bir kimyasal bağın frekansına eşittir.

- Ref eşitliği genellikle M ile birimleri eşit yapan molarite ve molalite reaksiyonunun molekülerlığı olan başka bir terimle (M^{1-m}) ile gösterilir

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger (M^{1-m})$$

Burada, denge sabiti K^\ddagger 'nın bağ uzunluğu, atom kütlesi ve titreşim frekansı gibi temel özelliklerin mutlak olarak hesaplanabilmesi önemlidir.

Bu Geçiş Konomu teorisine alternatif bir isim oluşturur «mutlak hız teorisi» çünkü hız sabiti, k, temel özelliklerden yararlanılarak hesaplanabilir.

GKT sinin Termodinamiği

- Teorinin termodinamik ile olan ilişkisini yazabilmek için K^\ddagger değerinin ΔG^\ddagger cinsinden ifade edilmesi gerekir. ΔG^\ddagger basitçe;

$$\Delta G^{o\ddagger} = G^o(\text{geçiş konumu}) - G^o(\text{reaktanlar})$$

Denge durumunda $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$ Bu ifade $[K]^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$ şeklinde yazılabilir.

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger (M^{(1-m)}) = v K^\ddagger (M^{(1-m)})$$

$$k = v e^{-\Delta G^\ddagger / RT} (M^{(1-m)})$$

Geçiş konumu için entalpi ve entropi değişimleri de bulunabilir.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} M^{1-m}$$

Bu eşitlik 1935 yılında Eyring tarafından geliştirilmiştir. GKT de reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi gösterir.

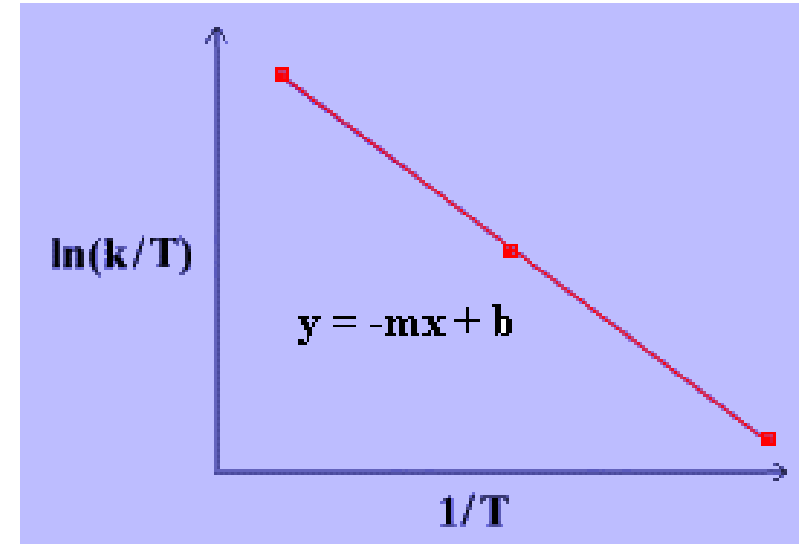
Eyring Eşitliği

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} M^{1-m}$$

Eyring eşitliğinin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale getirilir.

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

In k/T değerleri $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilirse, çizilen grafikten ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger değerleri bulunabilir. Eğim ($-\Delta H^\ddagger/R$) ye eşit olur. Doğrunu y eksenini kestiği noktada $\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h}$ değerine Eşit olur.



Sonuçlar

- GKT den elde edilen sonuçlar Arrhenius ve Çarpışma teorisinden elde edilen sonuçlardan daha güvenilirdir. Bununla birlikte, özellikle kuantum mekaniği kavramlarını dikkate alırken sınırlamaları vardır. Kuantum mekaniği, parçacıkların geçiş durumunun yarattığı enerji bariyerini atlayabilecek şekilde tünel oluşturma olabileceğini ima eder. Bu, özellikle düşük aktivasyon enerjileri ile meydana gelebilir, çünkü bariyer yüksekliği düşürüldüğünde tünel oluşturma olasılığı artar.
- GKT, reaktanlar ile geçiş durumu fazı arasında bir denge olduğunu kabul eder.
- Çözeltide gerçekleşen reaksiyonlarda denge olmayan durumlar ortaya çıkar. Bu durumu düzeltmek için daha karmaşık teoriler geliştirilmiştir.
- Bu teori, geçiş konumu kompleksinden yararlanarak termodinamik özelliklerin bulunmasında hala büyük ölçüde kullanılan bir teoridir.
- Özellikle medikal kimyada, geçiş konumu kompleksinin belirlenmesi ve mekanizma çalışmaları önemli yer tutar.