

Fizikokimya 2

24.04.2020

Ders Notları

Reaksiyon Hız Teorileri

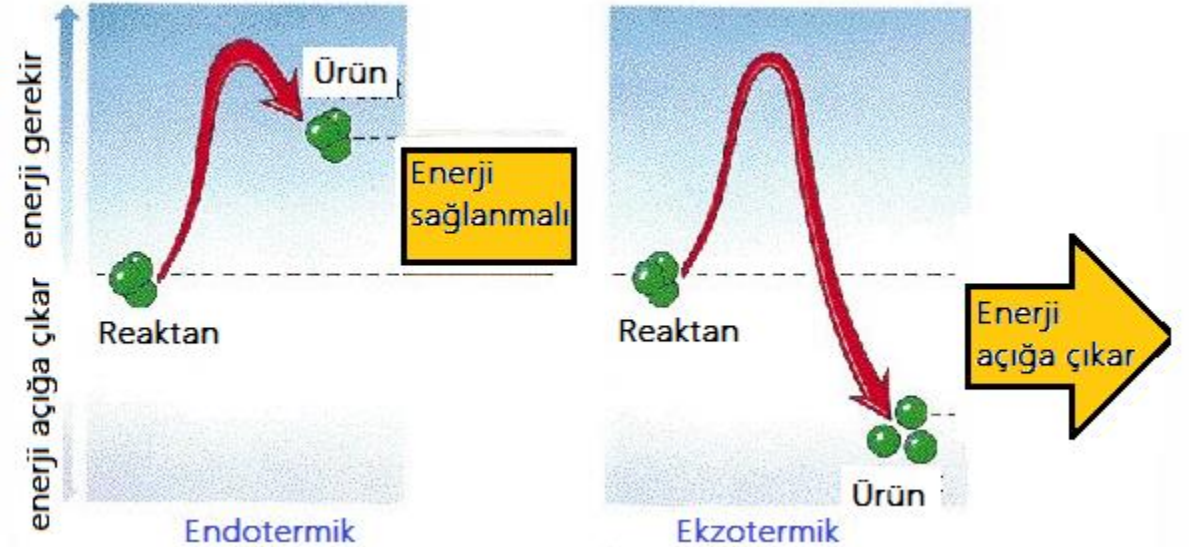
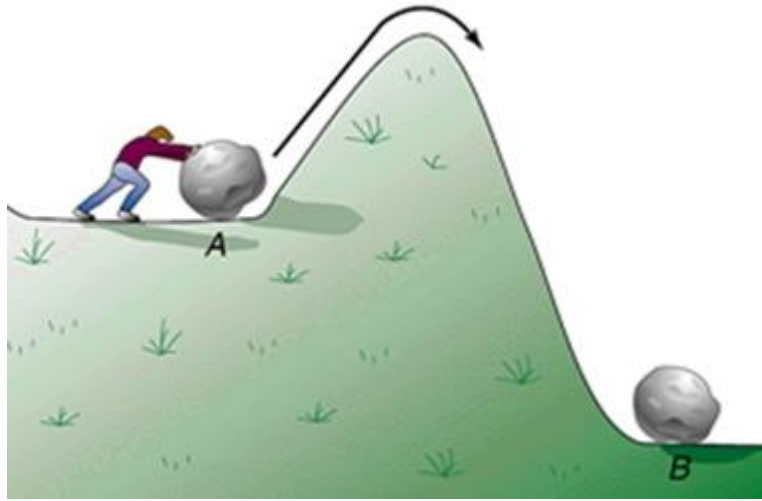
Reaksiyon hızları çok geniş bir aralıkta yer alır, yarı-ömrü yıllarla ifade edilen reaksiyonlar olduğu gibi yarı-ömrü nanosaniye mertebesinde gerçekleşen reaksiyonlarda mevcuttur. Reaksiyonların ne kadar bu kadar değişik şekilde gerçekleştiğinin nedenlerini anlayabilmek için geliştirilmiş hız teorileri vardır.

- Çarpışma teorisi
- Mutlak hız teorisi (Geçiş Konumu Teorisi)

Her iki teori de kimyasal reaksiyonların nasıl gerçekleştiğini tam olarak açıklayamamasına rağmen bu teoriler ile konu daha ayrıntılı hale gelmiş olmaktadır.

Çarpışma Teorisi (Collision Theory)

- Arrhenius teorisine göre her çarpışma sonucunda bir reaksiyonun olmayacağını daha önceki derslerimizde görmüştük. Çünkü çarpışan moleküllerin reaksiyon oluşturabilmesi için aktivasyon enerjisi denilen bir engeli aşması gerekmektedir.
- <https://www.youtube.com/watch?v=VblaK6PLrRM>



Çarpışma Teorisi

- Bu teoriye göre moleküller çarpışarak enerji kazanır, özellikle de çarpışmanın enerjisi ve moleküllerin birbirine doğru şekilde çarpıp çarpmadığının bilinmesi gerekir.
- A ve B molekülleri sürekli hareket halinde olduğundan, bunların enerji dağılımları Maxwell-Boltzmann enerji dağılım teorisi ile gösterilir.
- Aktifleşme enerjisine veya daha fazlasına sahip olan moleküllerin kesri Boltzmann faktörüne göre;
$$e^{-E_a/RT}$$

eşitliği ile gösterilir. Reaksiyonumuz $A + B \rightarrow AB$ gibi bimoleküler bir reaksiyon ise hız denklemi

$$\text{hız} = \frac{dn}{dt} = \frac{Z_{AB}e^{-E_a}}{RT}$$

şeklinde yazılır.

n:birim hacimde oluşan ürün moleküllerinin sayısı
 Z_{AB} :A ve B moleküllerinin birim hacimde ve birim zamanda çarpışma sayısı

Örnek: 1 atm de 25°C de hava içindeki O₂ ve N₂ molekülleri için $Z_{AB} \cong 10^{28} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ olup bu moleküller cm^3 ve saniyede $\approx 10^{28}$ kez çarpışırlar. Aynı koşullarda saf azot gazı için $Z_{AA} \cong 10^{29} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ dir. Hız eşitliğini yorumlayınız..

- Reaksiyon ikinci mertebeden ise ; $\frac{dn}{dt} = k n_A n_B$ iki eşitlikte hızı gösterdiği için

- $\frac{Z_{AB} e^{-E_a}}{RT} = k n_A n_B \quad \longrightarrow \quad k = \frac{Z_{AB}}{n_A n_B} e^{-E_a/RT}$ şekline gelir.


 $k = A e^{-E_a/RT}$ eşitlikteki A'ya çarpışma sabiti denir.

- $A \cong 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \cong 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- Z_{AA} veya $Z_{BB} \cong 10^{28} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1} \cong 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (aynı türden moleküller saniyede ve metreküpte 10^{34} kez çarpıştır)
- dn/dt ve Z_{AB} terimleri sabit değildir çünkü reaksiyona giren moleküllerin sayısı sürekli olarak azalmaktadır. Moleküllerin sayısı azalınca çarpışma sayısı hem de reaksiyon hızı azalır.

- Gazların kinetik teorisine göre, çarpışma sabiti (A) ve Boltzmann faktörü ($e^{-E_a/RT}$) sıcaklığa bağlıdır. Hangi değer sıcaklığa daha fazla bağlı olduğunu bulabiliriz.

- A faktörünün sıcaklığa bağlılığı: A faktörü sıcaklığın karakökü ile orantılıdır.

300 K deki reaksiyon sıcaklığı 10° artarsa A faktörü ne kadar değişir? $\left(\frac{310}{300}\right)^{1/2}=1,016$ %1,6 ARTAR

300 K deki reaksiyon sıcaklığı 100° artarsa A faktörü ne kadar değişir? $\left(\frac{4000}{300}\right)^{1/2}=1,155$ %15,5 ARTAR

- Sıcaklıkta 100° lik bir değişim bile A faktörünü ancak %15 oranında değiştirebiliyor.

- Boltzmann faktörünün sıcaklığa bağlılığı:

- 300 K deki bir reaksiyon için $E_a=24$ kcal/mol ise $(e^{-24000/1,987 \times 300}) = (e^{-40.262}) = 3.27 \times 10^{-18}$

- Sıcaklık 10° artarsa $(e^{-24000/1,987 \times 310}) = (e^{-38.963}) = 1.1987 \times 10^{-17}$

- Artış $1.1987 \times 10^{-17} / 3.27 \times 10^{-18} = 3.665$

- Sıcaklık 400 K olsaydı $(e^{-24000/1,987 \times 400}) = (e^{-30.196}) = 7.69 \times 10^{-14}$

- Artış $7.69 \times 10^{-14} / 3.27 \times 10^{-18} = 23516.82$

- Sıcaklıkta 100° lik bir değişim bile Boltzmann faktörünü 23516 kat artar.

- A faktörü sıcaklıktan çok az etkilenirken Boltzmann faktörü sıcaklıktan çok etkilenir.

A faktörünün sıcaklığa bağımlılığı

- $2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ reaksiyonunda ; iki aynı cins molekül çarpıştığı için $A = 4 \sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2}$

- $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{ HI}$ reaksiyonunda çarpışan moleküller farklı olduğu için

$$A_{AB} = 2 n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left(2 \frac{\pi RT (M_A + M_B)}{M_A M_B} \right)^{1/2}$$

σ : Molekül çapı

σ_{AB} : A ve B moleküllerin çarpışma çapı

$n_A n_B$: birim hacimdeki molekül sayısı

M : Molekül ağırlığı

$2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ reaksiyonu için $E_a = 44 \text{ cal/mol K}$; $\sigma = 0.35 \text{ nm}$; $T = 556$ ise A faktörünü bulunuz.

$$A = 4 \sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad A = 4 \times (3.5 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \left(\frac{\pi \times 8.314 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \text{K} \right) \times 556 \text{ (K)}}{128 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right)} \right)^{1/2} = 1.65 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

Boltzmann faktörünün hesaplanması

- HI reaksiyonu için Boltzmann faktörünü hesaplırsak;
- $e^{-E_a/RT}$
- $e^{-184000/8.314 \times 556} = e^{-39.8} = 5.19 \times 10^{-18}$

k sabitinin hesaplanması

- $2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ reaksiyonu için
- $A = 1.65 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Boltzmann faktörü : 5.19×10^{-18}

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

HI reaksiyonun 2. mertebeden olduğu için k'nın birimi

$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olmalıdır.

- k hız sabiti A faktörü ve Boltzmann faktörü eşitlikte yerine konularak hesaplanabilir. Bu durumda k'nın birimi $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunur.
- Bu nedenle önce A'nın birimi dönüşümü yapılmalıdır.
- $A = 1.65 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \text{ s}^{-1}) \times 1000 (\text{L m}^{-3}) \times 6.02 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1}) = 9.933 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $k = 9.933 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 5.19 \times 10^{-18} = 5.16 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- Bulunan bu «k» değeri HI ayrışma reaksiyonu için bulunan deneysel $3.5 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değeri ile uyumludur.
- Ancak bu teori her reaksiyon için uygun sonuç vermez.