MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ













FİZİKOKİMYA CİLT IV:

KİMYASAL KİNETİK VE MAKROMOLEKÜLLER

Dr. Cemil ŞENVAR

Marmara Üniversitesi Yayın No: 435
Atatürk Eğitim Fakültesi Yayın No: 1

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

FİZİKOKİMYA CİLT IV :

KİMYASAL KİNETİK VE MAKROMOLEKÜLLER

Dr. Cemil ŞENVAR

Marmara Üniversitesi
Atatürk Eğitim Fakültesi
Kimya Profesörü

Marmara Üniversitesi Yayın No. : 435
Eczacılık Fakültesi Yayın No. : 1

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu kitabın yayın hakkı Marmara Üniversitesine aittir.
Copyright by Marmara University - İstanbul/1986

Kitabın tüm şekilleri yazarı tarafından tertiplenmiştir.

Bu kitap Marmara Üniversitesi tarafından
(2000) adet olarak bastırılmıştır.

Dizgi, tertip ve baskı :
AVCIOL Matbaası - 1986

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Dizinin Önsözü

On yılı aşkın bir süreden beri vermekte olduğumuz Fizikokimya derslerine ait öğrenci ders notlarını tekrar tekrar düzelterek ve değiştirerek öğrencilerimizin yararlanmasına sunduk. Üniversitelerimiz dışından gelen istekleri de göz önünde tutarak bu ders teksirlerini kitap haline getirmeğe karar verdik. Böylece yazdıklarımız, Üniversitelerimiz dışındakilerin de yararlanmasına açılmış olmaktadır. Tek cildin sakıncalı olacağını düşünerek eseri beş ciltte yayınlamayı uygun gördük. Bu beş cilt şunlardır :

Cilt I Maddenin Üç Hali

Cilt II Kimyasal Termodinamik

Cilt III Elektrokimya

Cilt IV Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller

Vilt V Atom, Çekirdek ve Molekül

Metnin daha iyi anlaşılması için bol örneklerin ve problemlerin konulmasına özen gösterdik. Son iki ciltteki problemlerin çoğunda, cevaplardan başka, çözüm için de yol gösterilmiştir. Dizinin öğrencilerimize ve meslekdaşlarımıza yararlı olmasını dileriz.

Ankara, Temmuz 1977

Dr. Cemil ŞENVAR **Dr. Okyay ALPAUT**

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yazarın Önsözü

Fizikokimya dizisinin IV. cildi olan bu kitapta, Kinetik ve Polimer konuları ele alınmıştır. Kitapta çok sayıda alıştırma vardır. Bölümlerin çoğunun sonuna problemler konmuş olup bunların cevaplarından başka, çözüm yolu da gösterilmiştir.

Bu kitabın mümkün olduğu kadar yararlı ve kolay anlaşılır bir kitap olması için değerli eleştirilerini ve yardımlarını gördüğüm İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizikokimya Ana Bilim Dalındaki öğretim üyesi ve yardımcısı arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Kitabı tamamlamam hususunda sürekli yardım ve baskısını eksik etmeyen H.Ü. Öğretim Üyesi Prof. Dr. Okyay Alpaut'a teşekkür ederim.

Kitabı sabır ve dikkatle daktiloya alan M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü personelinden İknur ÇİÇEK ve Gülçin BAYIRLIOĞLU'na, kitabın şekillerini çizen Melahat GÜLAL'a teşekkür ederim.

Dr. Cemil ŞENVAR
İstanbul, Mayıs 1985

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

Bölüm 1 Reaksiyon hızı, Reaksiyon basamakları ve Molekülarite

1-1 Giriş 1
1-2 Reaksiyon hızının tanımı 3
1-3 Reaksiyon hız sabitinin tanımı 6
1-4 Reaksiyon basamağı ve molekülaritesi 8
1-5 Yarılanma süresi 14
1-6 Reaksiyon Kinetiğinde sonsuz zaman Kavramı 14
1-7 Sıfırıncı Basamaktan Reaksiyonlar 15
1-8 Birinci Basamaktan Reaksiyonlar 22
1-9 İkinci Basamaktan Reaksiyonlar 31
1-10 Üçüncü Basamak Reaksiyonları 48
Problemler 54

Bölüm 2 Reaksiyon Basamağının Saptanması

2-1 Formülde yerine koyma yöntemi 59
2-2 Grafik Yöntemi 60
2-3 Yarılanma Süresi Yöntemi 60
2-4 Diferansiyel Yöntemi 61
2-5 Derişimlerin oranını Değiştirme Yöntemi 63
Problemler 72

Bölüm 3 İstatistik Mekanik

3-1 İstatistik Mekanik Açısından Enerji ve Enerji Dağılımı 77
3-2 Translasyon Partisyon Fonksiyonu 83
3-3 Rotasyon Partisyon Fonksiyonu 88
3-4 Vibrasyon Partisyon Fonksiyonu 93
3-5 Partisyon Fonksiyonunun Anlamı 103
3-6 İstatistik Mekanik ve Entropi 106
3-7 Entropi ve Düzensizlik 108
3-8 İstatistik Mekanikte Bazı Ana Bağıntılar ve Uygulamalar 112
Problemler 119

Bölüm 4 Sıcaklığın Reaksiyon Hızına Etkisi

4-1 Aktifleşme Enerjisi 125
4-2 Arrhenius Denklemi 127
4-3 Boltzmann Faktörü 132
4-4 Reaksiyon Hız Teorileri 135

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-5 Çarpışma Teorisi 137
4-6 Çarpışma Teorisi ile Reaksiyon Hız sabitinin Hesabı 139
4-7 Olasılık Faktörü (Sterik Faktör) 142
4-8 Çarpışma Teorisi ile İlgili Pratik Bağıntılar 145
4-9 Geçici Hal (Mutlak Reaksiyon Hızları) Teorisi 150
4-10 Reaksiyon Hızı ve Termodinamik 165
4-11 Reaksiyon Hızına Basıncın Etkisi 178
4-12 Reaksiyon Hızına İyon Kuvvetinin Etkisi 182
Problemler 186

Bölüm 5 Reaksiyon Türleri ve Teorileri

5-1 Üni-Moleküler Reaksiyonlar (Lindemann Teorisi) 195
5-2 Kompleks Reaksiyonlar 198
5-3 Hızlı Reaksiyonlar 221
Problemler 233

Bölüm 6 Kataliz ve Adsorpsiyon

6-1 Heterojen Ktaliz 237
6-2 Gazların Katılar üzerinde Adsropsiyonu 239
6-3 Adsorpsiyon İzotermleri (Freundlich İzotermi) 240
6-4 Langmuir İzotermi 242
6-5 Çözeltiden Adsorpsiyon 244
6-6 Adsorpsiyon olayının Uygulamaları 246
6-7 Gaz Reaksiyonlarının Katı Tarafından Katalizlenmesi 247
6-8 Homojen Kataliz 251
6-9 Enzim Katalizi 256
Problemler 264

Bölüm 7 Fotokimya

7-1 Grotthus - Draper Kanunu 265
7-2 Einstein Kanunu (Fotokimyasal Eş değerlik) 267
7-3 Işığın Atomlar ve Moleküller Tarafından Absorpsiyonu 269
7-4 Kinetik ve Fotokimya 270
Problemler 274

Bölüm 8 Polimer Kimyasal Giriş

8-1 Genel iBlgiler 277
8-2 Sınıflandırma 280
8-3 Makromoleküllerin Yapısı 285
8-4 Polimer Zincirinin Boyutu 287
8-5 Camsılaşma ve Erime Sıcaklıkları (T_g, T_m) 289
8-6 Elyaflar, Plastikler ve Elastomerlerin Genel Özellikleri 290
8-7 Adlandırma 293
8-8 Ortalama Molekül Ağırlıkları 294
Problemler 303

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bölüm 9 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

9-1 Zincir (Katılma veya Radikal) Polimerizasyonunun Çeşitli Aşamaları 305
9-2 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu Genel Kinetiği 308
9-3 Katılma Polimerizasyonunda Normal Kinetikten Sapmalar 312
9-4 Katılma Polimerizasyonunda Sıcaklık Etkisi 313
9-5 Katılma Polimerizasyonunda Zincir Aktarılması ve Molekül Ağırlığı Kontrolu 315
9-6 Katılma Polimerizasyonu Türleri 323
9-7 Katılma Polimerizasyonunda Molekül Ağırlığı Dağılımı 324

Bölüm 10 Basamaklı (Kademeli) Polimerizasyon

10-1 Giriş 335
10-2 Basamaklı ve Katılma Polimerizasyonların Karşılaştırılması 338
10-3 Basamaklı Polimerizasyon Kinetiği 339
10-4 Basamaklı Polimerleşmede Molekül Ağırlığı ve Dağılımı 342
10-5 Basamaklı Polimerleşmede Molekül Ağırlığı Kontrolu 344

Bölüm 11 Diğer Polimerizasyon Yöntemleri

11-1 Katyonik Polimerizasyon 349
11-2 Anyonik Polimerizasyon 353
11-3 Halka Açılması Polimerizasyonu 355
11-4 Kopolimerizasyon 356

Bölüm 12 Molekül Ağırlığı Tayini

12-1 Genel Bilgiler 361
12-2 Osmotik Basınç Yöntemi 364
12-3 Işık Saçılması (Light Scattering) Yöntemi 375
12-4 Viskozite Yöntemi 379
12-5 Ultrasantrifüj - Sedimantasyon Yöntemi 389
Problemler 391

Kaynaklar 395
Alfabetik Bulmaca 397

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1 REAKSİYON HIZI, REAKSİYON BASAMAKLARI VE MOLEKÜLARİTE

1 — 1 Giriş

Kimyasal kinetik dengeden önceki hali inceleyen bir kimya dalıdır. Termodinamik ise denge haliyle uğraşır. Bir reaksiyonun nekadar hızlı yürüdüğünü ve hangi mekanizma ile oluştuğunu inceleyen bilim dalına «*Kinetik*» denir. Termodinamik bilim dalı bir reaksiyona giren maddelerle ürün maddelerin enerji ilişkisini inceler. Termodinamik reaksiyona giren maddelerin, ürünleri oluşturmadan önce hangi aşamalardan geçtiği ya da reaksiyonun hangi hızla dengeye ulaştığı sorunu ile ilgilenmez. Kinetik ise, bir reaksiyonun hangi hızla dengeye gittiğini ve reaksiyona giren maddelerin hangi yolu izleyerek ürünleri verdiğini inceleyerek, termodinamiği tamamlar.

Bazı reaksiyonlar o kadar hızlıdır ki ani olarak oluşurlar. Bunlara örnek olarak: kuvvetli bir asit ile kuvvetli bir bazın nötürleşmesi; birçok iyon reaksiyonları; patlama reaksiyonları gösterilebilir. Bu çok hızlı reaksiyonların hızlarını ölçmek olanaksızdır. Ancak bazı özel olarak geliştirilmiş yöntemlerle hızları ölçülebilir.

Bazı reaksiyonlar ise oda sıcaklığında pek yavaş giderler. Örneğin : H_2 ve O_2 gazlarının birleşmesi olayında olay o kadar yavaştır ki yıllar geçtiği halde yine de bir değişiklik gözlenmez. Bu iki sınır hali arasında olup da laboratuvar araçlarıyla izlenebilecek bir hızla oluşan birçok anorganik ve organik reaksiyonlar da vardır ki, kimyasal kinetik, daha çok bu çeşit reaksiyonların hangi hızla yürüdüğünü inceler. Orta hızlı olan ve kolayca izlenebilen bu tür reaksiyonlara örnek olarak: birçok gaz reaksiyonu ile organik ve anorganik maddeleri içeren çözelti reaksiyonları gösterilebilir.

Tersinir ve homojen bir gaz reaksiyonunu düşünelim :

$$A+B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} C+D \qquad (1\text{-}1)$$

Soldan sağa giden reaksiyonun hızı $k.C_A.C_B$ ve sağdan sola gidenin hızı ise $k'.C_D C_C$ olarak yazılır; çünkü reaksiyon hızı, o reaksiyona katılan maddelerin derişimleriyle doğru orantılıdır. k ve k', reaksiyonların hız sabitleridir. C_A, C_B reaksiyona girenlerin derişimleri ve C_C, C_D ise ürünlerin derişimleridir. Denge halinde reaksiyon hızları birbirine eşit olacağından

$$k.C_A.C_B = k'.C_C.C_D \qquad (1\text{-}2)$$

yazılabilir ve

$$\frac{C_C.C_D}{C_A.C_B} = \frac{k}{k'} = K \qquad (1\text{-}3)$$

bağıntısı elde edilir. k ve k' sabit olduklarından K da sabittir ve «*Denge sabiti*» adını alır*.

Guldberg ve Waage tarafından geliştirilen bu «*kimyasal denge yasası*» aşağıdaki şekilde genelleştirilebilir:

$$n_A A + n_B B + n_C C + \ldots \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} n_L L + n_M M + n_N N + \ldots$$

Şeklindeki genel reaksiyonda, n ler reaksiyona katılan ve meydana gelen maddelerin mol sayılarını ve C ler de derişimlerini gösterdiğine göre denge hali için,

$$k(C_A)^{n_A}.(C_B)^{n_B}.(C_C)^{n_C} \ldots = k'(C_L)^{n_L}.(C_M)^{n_M}.(C_N)^{n_N} \ldots$$

$$\frac{(C_L)^{n_L}.(C_M)^{n_M}.(C_N)^{n_N} \cdots}{(C_A)^{n_A}.(C_B)^{n_B}.(C_C)^{n_C} \cdots} = \frac{k}{k'} = K \qquad (1\text{-}4)$$

yazılabilir.

Bir reaksiyonun hızı şunlara bağlıdır: a) reaksiyona giren maddelerin nitelikleri, b) sıcaklık, c) reaksiyona giren maddelerin derişimleri. Sıcaklığın 10° lik artışı reaksiyon hızını 2-3 kat arttırır. Reaksiyona giren maddelerin başlangıç derişimleri artarsa, reaksiyonun hı-

* Fizikokimya cilt II, Kimyasal Termodinamik, O. ALPAUT.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

zını önemli ölçüde arttırır. Reaksiyonun hızı, reaksiyon süresince sabit kalmaz, ancak başlangıçta hız en büyüktür. Zamanla bu hız azalır, çünkü maddeler harcanacağı için derişimleri azalmaktadır. Bir süre sonra hız okadar azalır ki, pratikçe reaksiyon sona ermiştir. diyebiliriz.

Bazı maddeler, bir reaksiyon ortamına katılınca o reaksiyonun hızını artırabilir veya azaltabilirler. Reaksiyon hızına bu şekilde etki eden maddelere *katalizör* denir. Böyle reaksiyonlara da *katalizlenmiş reaksiyon* denir. Başka bazı reaksiyonlar ışıktan etkilenirler ve ışık sayesinde hızları artar. Böyle reaksiyonlara *fotokimyasal reaksiyon* denir.

Reaksiyon tek fazda oluşursa *homojen reaksiyon*; birden çok fazda oluşuyorsa *heterojen reaksiyon* denir. İlerde bu haller ayrı ayrı incelenecektir. Burada bu bilim kolunun geliştirilmesine büyük katkıları olan: Steacie, Arrhenius, Bodenstein, Eyring, Hinshelwood, Moelwyn - Hughes ve Semenoff gibi bilim adamlarını hatırlamak yerinde olur.

1 - 2 Reaksiyon hızının tanımı

Reaksiyon hızını aşağıdaki şekillerde tanımlayabiliriz.
a) Belli koşullarda, belli bir zaman süresi içinde oluşan ürün miktarı;
b) Reaksiyona giren maddelerden birinin derişiminin, birim zamandaki azalması; Derişim için Fizikokimyada litrede mol (mol/lt) ve zaman için de saniye (s) kullanılır. Hızın (b) şıkkında verilen tanımı matematiksel olarak şöyle yazılabilir. Reaksiyonun başlamasından itibaren t zamanı sonra reaksiyona giren A maddesinin derişimi [A] ise, reaksiyon hızı:

$$\text{Reaksiyon Hızı} = \text{R.H.} = -\frac{d[A]}{dt} \quad . \qquad (1\text{-}5)$$

şeklinde gösterilebilir. Bu bir diferansiyel eşitliktir. Eksi işaretinin konmasının sebebi, reaksiyona giren maddenin derişiminin azalmasıdır.

Reaksiyon hızını ürün maddeye göre de tanımlayabiliriz;

A nın başlangıç derişimi a ise, t zaman sonra oluşan ürün derişimi de x ise:

$$\text{R.H.} = +\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dt} \qquad (1\text{-}6)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$R.H. = \frac{-d(a-x)}{dt} \qquad (1\text{-}7)$$

(1-6) denkleminde işaret pozitiftir çünkü zamanla ürünün derişimi artıyor.

(1-7) denkleminde diferansiyel alınırsa (1-6) denklemi elde edilir.

Şekil (1-1) de reaksiyon yüzdesi, derişim ve zaman ilişkisi görülüyor. Şekil (1-1)-a da, zaman ilerledikçe reaksiyonun oluş yüzdesinin ilk önce hızla arttığını görüyoruz. Reaksiyonun sonlarına doğru reaksiyon yüzdesinin azaldığını görüyoruz. Aynı dt zaman aralıklarına karşılık xy farkının, vz farkından çok daha fazla olduğuna dikkat ediniz. En üstteki WW' doğrusu reaksiyonun % 100 olduğu yani tamamlandığı hali gösteriyor. Reaksiyon uzun zaman sonra ancak tamamlanıyor (eğri WW' doğrusuna asimptot durumdadır).

Şekil (1-1)-b de ise, reaksiyona giren maddenin herhangi bir t anındaki derişimi ordinat eksenine, zaman da absis eksenine konmuştur. Burada da eşit zaman aralıklarına karşılık derişim farkları görülüyor. Reaksiyonun başlangıç aşamasında xy derişim farkı büyük olduğu halde, sonlara doğru vz derişim farkı çok azdır. Her iki eğriden görüldüğü gibi reaksiyonun tam sona erdiği bir an yoktur. Çünkü eğriler % 100 tamamlanma doğrusuna asimptotik olarak yaklaşıyorlar.

Reaksiyon hızının gösterilmesinde aşağıdaki yöntemler de kullanılabilir.

Örnek olarak :

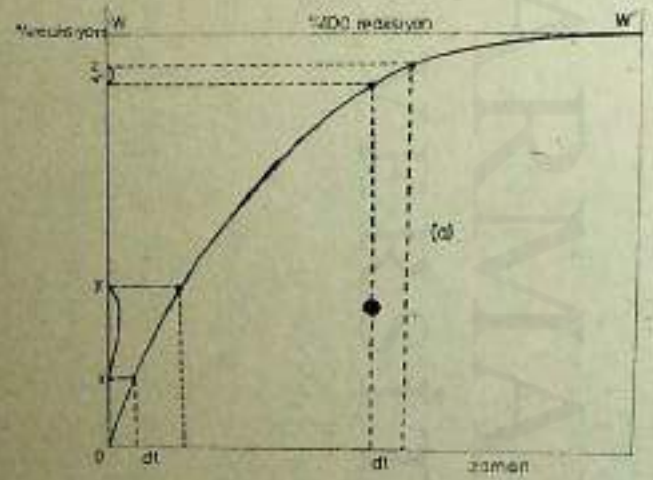
$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (1\text{-}8)$$

reaksiyonunu göz önüne alalım. Reaksiyon hızı reaksiyona girenler ve çıkanlar cinsinden şöyle yazılabilir :

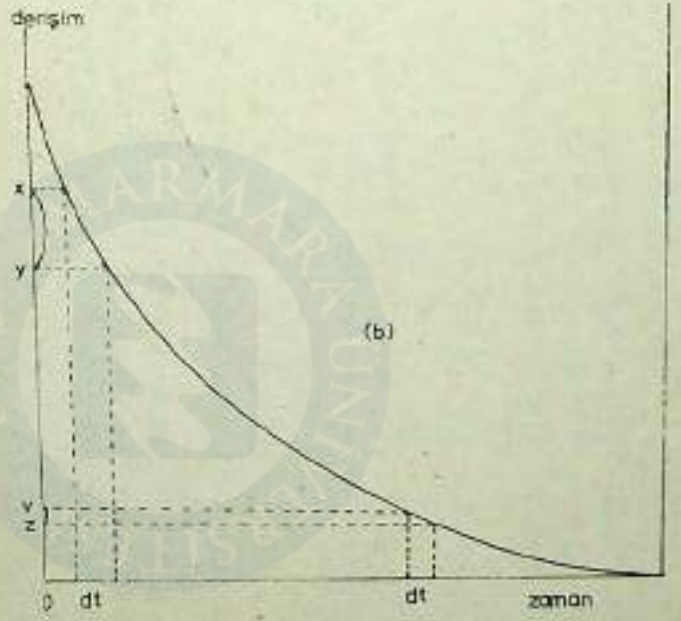
$$R.H. = -\frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} \qquad (1\text{-}9)$$

Başka bir örnek :

$$2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g) \qquad (1\text{-}10)$$



(a) % reaksiyon-zaman eğrisi



(b) derişim-zaman eğrisi

Şekil (I.1)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$R.H. = -\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} \qquad (1\text{-}11)$$

Genel bir örnek alalım :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (1\text{-}12)$$

$$R.H = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \qquad (1\text{-}13)$$

(1-11) denklemindeki $\frac{1}{2}$ katsayısı şuradan geliyor: oluşan her bir mol H_2 karşılığında 2 mol HI harcanmaktadır. O halde HI derişiminin değişmesi, H_2 değişmesinin 2 katı olmalıdır. HI derişiminin değişme miktarını 2 ile bölmemizin sebebi budur. Aynı şeyler (1-13) denklemi için de söylenebilir.

1 - 3 Reaksiyon hız sabitinin tanımı

Reaksiyona giren maddenin derişimi 1 iken, bu maddenin derişiminin değişme hızına, *hız sabiti* denir.

Örnek olarak aşağıdaki reaksiyonu düşünelim :

$$A + B \rightarrow C + D \qquad (1\text{-}14)$$

Bu reaksiyonun 25°C deki hız sabiti $k = 5{,}03 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ dir. Yukardaki tanıma göre, 1 litre içindeki 1 molarlık A çözeltisinde, A maddesinden saniyede $5{,}03 \times 10^{-2}$ mol kadar reaksiyona girecektir.

Genel olarak şunu söyleyebiliriz :

$$\text{Reaksiyon Hızı} = R.H. = k.f(a,b,c,\ldots) \qquad (1\text{-}15)$$

Burada k = reaksiyon hız sabiti ve a,b,c ise sırasıyle A,B,C maddelerinin (yani reaksiyona giren maddelerin) t anındaki derişimleridir. f(a,b,c, ...) fonksiyonu, reaksiyona özgü bir matematiksel ifadedir. Bu fonksiyon maddelerin derişimlerine bağlı olup, her derişimin bir üssü vardır. Bütün reaksiyona giren maddelerin derişimleri 1 olunca, fonk-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

siyonun değeri 1 olur çünkü $1^a = 1$ dir. Bu koşullarda $dx/dt = k$ olur ki bu yukardaki tanımlamaya uyuyor.

Belli bir reaksiyon için, sabit basınç ve sabit sıcaklıkta, reaksiyon hız sabiti k sabittir. k sıcaklıkla hızlı bir şekilde artar. Tipik bazı reaksiyonlar için reaksiyon hızı şöyle bulunmaktadır:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^a = k \qquad (1\text{-}16)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \qquad (1\text{-}17)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \qquad (1\text{-}18)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)\,(b-x) \qquad (1\text{-}19)$$

(1-16) denkleminde olaya yalnız A katılmış olup reaksiyon hızı doğrudan k ya eşittir.

(1-17) de reaksiyon hızı, k ile (a-x) in çarpımına eşittir.

(a-x) terimi, herhangi bir t anında A maddesinden geriye kalan derişimdir, çünkü t anında A dan x kadar dönüşmeye uğramıştır.

(1-18) de reaksiyon hızı, k ile $(a-x)^2$ nin çarpımına eşittir. $(a-x)^2$ terimi, A dan t anında geriye kalan derişimin karesidir.

(1-19) da A ve B maddeleri reaksiyona girmiş olup, t anında ikisinden de x kadar dönüştüğü için geriye (a-x) ve (b-x) kadar kalmıştır.

(1-15) ile (1-19) arasındaki denklemlere *diferansiyel hız denklemleri* denir. Bunların integrasyonu ile daha kullanılışlı bağıntılar elde edilir ki bunlara da *integre hız denklemleri* denir. Bu konuyu ilerdeki kesimlerde inceleyeceğiz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1 - 4 Reaksiyon basamağı (mertebesi) ve molekülaritesi

a — Basamak (order)

Bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren maddenin derişiminin zamanla değişme hızına eşittir ve $-(dc/dt)$ olarak gösterilir. Buradaki C derişim ve t zamandır. Derişim zamanla azalacağı için eksi işareti kullanılır. Hız yazılırken kütlelerin etkisi yasası düşünülür ve şunlar yazılabilir:

$$A \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (1\text{-}20)$$

$$R.H. \propto C_A$$

A nın derişimini C_A ile gösterirsek, bu reaksiyonun hızı C_A ile orantılı* ya da C_A nın 1 nci kuvveti ile orantılıdır.

$$2A \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (1\text{-}21)$$

$$R.H. \propto C_A^2$$

reaksiyon hızı, derişimin karesiyle orantılıdır.

$$A + B \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (1\text{-}22)$$

$$R.H. \propto C_A.C_B$$

reaksiyon hızı hem C_A hem de C_B ile orantılıdır.

$$2A + B \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (1\text{-}23)$$

$$R.H. \propto C_A^2.C_B$$

reaksiyon hızı, C_A^2 ile ve C_B ile orantılıdır.

Kütlelerin etkisi yasasına göre, hız madde derişimi ile orantılı olmalıdır ayrıca o maddenin derişiminin kuvvetiyle orantılı olmalıdır. Bu kuvvet (ya da üs), reaksiyona katılan molekül sayısına eşittir. Örneğin (1-21) reaksiyonunda, A maddesinden 2 molekül reaksiyona katıldığı için, hız derişimin karesiyle orantılı yazılmıştır. Reaksiyon hızı

* $\propto$ simgesi «orantılı» anlamına gelir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

derişimin kaçıncı kuvveti ile orantılı ise reaksiyonun «*basamağı*» o kuvvet kadardır*. (1-20) de hız derişimin 1 nci kuvvetiyle orantılı olduğundan bu reaksiyonun basamağı «*bir*» olur. (1-21) de reaksiyonun basamağı «*iki*» olur. (1-23) de ise basamak 2+1=3 olur. Çünkü (1-23) de hız A nın 2 nci kuvvetiyle ve B nin 1 nci kuvvetiyle orantılı olup toplam üs 2+1=3 dir. Şöyle de söyleyebiliriz: (1-23) de reaksiyon A ya göre 2 nci basamaktan, B ye göre 1 nci basamaktan bir reaksiyondur. (1-23) ün toplam basamağı ise 3 dür.**

Bir reaksiyonun basamağı, stökyometrik denkleme bakarak söylenemez. Basamak denel olarak tayin edilir. Deneyler sonunda reaksiyon hızının derişimin kaçıncı kuvvetiyle orantılı olduğu saptanır ve bu kuvvet (1/2, 1, 3/2, 2/3 v.b.) o reaksiyonun basamağıdır denir.

b — Molekülarite

Bir lokantada tabakların yıkanma hızı, bu işte çalışan bulaşıkçılardan en yavaş çalışanın hızı kadardır. Bundan daha hızlı olamaz. Bir sinemada yangın çıksa, belli çıkış kapılarından çıkılacağına göre, sinemanın boşaltılması hızı, saniyede kapılardan çıkabileceklerin sayısına bağlıdır. Sinemadaki insanlar nekadar koşsalar veya acele etseler fark etmez. Sinemanın boşalması yine aynı zamanı alır. Bu örnekler «*dar boğaz*» ilkesini tanımlayan örneklerdir. Aynı şekilde bir kimyasal reaksiyon bazı aşamalardan geçerek oluşuyorsa, reaksiyonun hızı, bu aşamalardan en yavaş olanın hızına eşit olacaktır. Bu en yavaş aşamaya *hız ayarlayan* ya da *hızı kontrol eden* aşama denir.

Bir reaksiyonun *molekülaritesi* veya moleküllerliği, hızı ayarlayan aşamada rol alan moleküllerin ya da iyonların sayısıdır. Örneğin:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \qquad (1\text{-}24)$$

reaksiyonunun molekülaritesi 2 dir çünkü reaksiyonda en az 2 molekül rol almaktadır. Deneyler bu reaksiyonun basamağı için şu sonucu vermektedir:

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2] \cdot [I_2] \qquad (1\text{-}25)$$

---

* Order ya da mertebe için basamak deyimini kullanıyoruz.

** (1-23) reaksiyonunun eski deyimiyle toplam mertebesi (order) 3 dür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yani reaksiyon H_2 ye göre 1 nci basamaktan ve I_2a göre 1 nci basamaktan olup, toplam 2 nci basamaktandır. Öyleyse (1-24) reaksiyonu 2 nci basamaktan olup, molekülaritesi de (raslantı olarak) 2 dir. Molekülaritesi 1 olan reaksiyona uni - moleküler, molekülaritesi 2 olana bi - moleküler, molekülaritesi 3 olana tri - moleküler denir.

(1-24) reaksiyonu bi-moleküler bir reaksiyondur.

Başka bir örnek olarak HBr oluşumunu alalım:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr \qquad (1\text{-}26)$$

Bunun da molekülaritesinin 2 olduğu (bi-moleküler) görülüyor. Molekülariteyi reaksiyonun stökyometrisine bakarak kolayca söyleyebiliyoruz. Deneyler ise bu reaksiyonun hızının şöyle olduğunu gösteriyor:

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k'.[H_2].[Br_2]^{1/2} \qquad (1\text{-}27)$$

Yani reaksiyon H_2 ye göre 1 nci basamaktan, Br_2 ye göre 1/2 nci basamaktan olup, (1-26) reaksiyonunun toplam basamağı 1,5 dir. Görülüyor ki bu örnekte molekülarite ile basamak farklı çıkıyor.

Başka bir örnek:

$$3A + 2B \rightarrow C + D \qquad (1\text{-}28)$$

Yapılan deneyler bu reaksiyon için şu sonucu vermişse:

$$R.H. = -\frac{1}{3}\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k.[A]^n.[B]^m \qquad (1\text{-}29)$$

reaksiyonun molekülaritesi 5 dir diyebiliriz*. Basamak sorununa gelince; reaksiyon A'ya göre (n) inci basamaktan ve B'ye göre (m) inci basamaktandır deriz. Bu reaksiyonun toplam basamağı ise (n+m) olur.

Başka örnekler:

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO \qquad (1\text{-}30)$$

* Molekülarite 5 olamazsa da burada 5 görülüyor.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

reaksiyonunun molekülaritesi 1 (uni-moleküler) fakat deneyle bulunan basamağı (mertebesi) 2 dir. Yani aset aldehid'in ayrışması 2 nci basamaktan bir reaksiyondur. Aset aldehid'in ayrışma hızı, aldehid'in derişiminin 2 nci kuvvetiyle orantılıdır. Başka örnek :

$$3\ KClO \rightarrow KClO_3 + KCl \qquad (1\text{-}31)$$

Bu reaksiyonun molekülaritesi 3 dir. Fakat deneyle bulunan basamağı 2 dir. Yani KClO nun ayrışma hızı, bu maddenin derişiminin karesiyle orantılıdır :

$$-\frac{d[KClO]}{dt} = k[KClO]^2 \qquad (1\text{-}32)$$

Başka örnek :

$$CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI \qquad (1\text{-}33)$$

reaksiyonunda molekülarite 2 (bi-moleküler) fakat basamak sıfırdır*. Yani reaksiyon sıfırıncı basamaktandır. Bunun anlamı şudur : reaksiyonun hızı, reaksiyona giren maddelerin derişimlerinin sıfırıncı kuvveti ile orantılıdır, yani o derişimlerle orantılı değildir ya da onlara bağlı değildir.

Bazı reaksiyonlarda, reaksiyona girenlerin ürünlere dönüşmesi bir adımda (veya aşamada) olur. Örneğin aşağıdaki gibi iki molekül çarpışır ve ürün olan moleküller bir aşamada oluşur :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (1\text{-}34)$$

Fakat birçok kimyasal reaksiyon böyle basit bir şekilde (bir adımda) olmaz. Örneğin :

$$H_2O_2 + 2Br^- + 2H^+ \rightarrow Br_2 + 2H_2O \qquad (1\text{-}35)$$

reaksiyonunda, bir H_2O_2 molekülü ile iki Br^- iyonu ve iki H^+ iyonu (beş ayrı cisim) aynı anda ve yerde çarpışıp basit bir şekilde ürünleri

* Sıfırıncı basamaktan özel reaksiyonlara ilerde değineceğiz. Bölüm 6 ya bakınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

vermez. Aslında 5 ayrı cismin aynı anda ve aynı yerde yan yana gelmeleri (çarpışmaları) şansı çok azdır. Gerçekte (1-35) reaksiyonu şöyle olmaktadır:

$$Br^- + H^+ + H_2O_2 \rightarrow HOBr + H_2O \qquad (1\text{-}36)$$

$$H^+ + HOBr + Br^- \rightarrow H_2O + Br_2$$

Yani en çok üç tanecik çarpışıyor.

Bu tür reaksiyonlara başka bir örnek N_2O_5 in ayrışarak NO_2 ve O_2 vermesidir:

$$N_2O_5 + N_2O_5 \rightarrow N_2O_5^* + N_2O_5$$

$$N_2O_5^* \rightarrow NO_2 + NO_3$$

$$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2 \qquad (1\text{-}37)$$

$$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$$

$N_2O_5^*$ yüksek enerjili (aktif) N_2O_5 molekülü demektir. Bu adımların herbirine *ilkel proses* (elementary process) denir. İlkel proseslerin toplamına *reaksiyon mekanizması* denir. Bir reaksiyonun mekanizması deneysel olarak incelenerek aydınlatılabilir.

İlkel proseslere örnek olarak aşağıdakileri gösterebiliriz:

Üni - moleküler proses : $O_3^* \rightarrow O_2 + O$ (1-38)

Bi - moleküler : $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ (1-39)

Tri - moleküler : $O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$ (1-40)

Yukarda bir reaksiyonun stökyometrisine bakarak molekülaritesini hemen söyleyebileceğimizi halbuki basamağını (deney yapmadan) söyleyemiyeceğimizi belirttik. Fakat ilkel bir proses'in basamağını söyleyebiliriz. Bimoleküler ve *ilkel* bir proses olan aşağıdaki örneği düşünelim:

$$A + B \rightarrow C + D \qquad (1\text{-}41)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A ve B moleküllerinin çarpışma hızı derişimleriyle doğru orantılı olduğu için bu reaksiyonun basamağı 2 olmalıdır :

$$R.H. = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \qquad (1\text{-}42)$$

Üni - moleküler ve *ilkel* bir proses düşünelim :

$$A^* \rightarrow B \qquad (1\text{-}43)$$

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k \cdot [A^*] \qquad (1\text{-}44)$$

Molekül sayısı arttıkça çarpışmalar, aktifleşmeler artacak ve bu aktif moleküllerin ayrışması artacaktır. Yani ilkel reaksiyon hızı, A^* derişiminin birinci kuvvetiyle (ya da A^* derişimiyle) orantılı olacaktır. Bu da basamağı 1 olan reaksiyondur. (1-44) denklemi bunu gösteriyor.

Özetlemek gerekirse şöyle diyebiliriz : İlkel proses söz konusu ise, molekülarite ve basamak aynı olup reaksiyonun denklemine bakarak doğrudan söylenebilir. Üni-moleküler bir ilkel proses aynı zamanda 1 nci basamaktan bir reaksiyondur. Bi-moleküler bir ilkel proses 2 nci basamaktandır. Tri-moleküler ilkel proses 3 ncü basamaktandır.

Şu noktaya dikkat : yukardaki üç cümlenin tersleri doğru değildir. Yani her 1 nci basamaktan reaksiyon Üni-moleküler bir ilkel proses değildir. Aynı şekilde her 2 nci basamaktan reaksiyon bir ilkel bi-moleküler proses değildir. Şu örneği hatırlayalım: (1-37) reaksiyonu N_2O_5 in ayrışma reaksiyonu olup bu birinci basamaktan bir karmaşık (kompleks) reaksiyondur. İçinde hem üni-moleküler hem de bi-moleküler ilkel proses adımları vardır. (1-37) reaksiyonundaki adımlardan biri (örneğin üçüncü adım) yavaş bir ilkel proses ise, reaksiyonun toplu hızı bu yavaş adımın hızına eşit olacaktır. Öteki adımların hızlı olması sonucu değiştirmez.

Bundan sonraki kesimlerde çeşitli basamaktan reaksiyonların hızlarını incelerken molekülarite ile basamağı eşit olarak kabul edeceğiz. Bu iki şeyin birbirine her zaman eşit olmadıklarını biliyoruz. Ama kolaylık olması için reaksiyonun basamağı ile molekülaritesini eşit ala-

çağız. Gerektikçe ve eşit olmadıkları hallerde okuyucunun dikkatini çekeceğiz.

1 - 5 Yarılanma süresi

Reaksiyonların hızını ifade ederken bazan *yarılanma süresi* de kullanılabilir. *Yarılanma süresi, reaksiyonun % 50 sinin oluşması için geçen süre olarak tanımlanır.* Başka bir tanım şudur: yarılanma süresi, reaksiyona giren maddenin miktarının veya derişiminin yarıya düşmesi için geçen süredir. Yarılanma süresi τ ya da $t_{1/2}$ simgesiyle gösterilir. Radyoaktif bir maddenin başlangıçta var olan miktarının veya çekirdek sayısının yarıya düşmesi için geçen süre yarılanma süresidir. Çözeltideki bir maddenin başlangıçtaki derişiminin yarıya düşmesi için geçen zaman yarılanma süresidir. Birden fazla madde reaksiyona giriyorsa, yarılanma süresi bunlardan biri cinsinden ifade edilir. Örneğin: A ve B maddeleri arasında bi-moleküler ve 2 nci basamaktan bir reaksiyon oluyorsa, başlangıç derişimlerinin oranı da 3 : 2 gibi ise :

1) A nın yarılanma süresinde, B den % 75 kadarı reaksiyona girmiştir.

2) B nin yarılanma süresinde, A dan % 33,3 kadar reaksiyona girmiştir.

1 - 6 Reaksiyon kinetiğinde sonsuz zaman kavramı

Şekil (1-1) de gördüğümüz gibi kimyasal reaksiyonlar yavaşlayarak sona ererler ve reaksiyonun tam sona erdiği zamanı bilmeğe olanak yoktur. Reaksiyona giren maddelerin son derişimleri ise (reaksiyonun sona erdiğindeki derişimleri) hesaplarımızda gerekebileceği için, bu son derişimi bilmek isteriz. Kimyasal kinetikte bu amaçla sonsuz zaman tanımlanır. Sonsuz zaman deyince reaksiyonun tamamen sona erdiği zamanı anlıyoruz. Örneğin sonsuz zamanda reaksiyonun % 99,9 u veya daha fazlası tamamlanmıştır demek isteriz. Sonsuz zaman geçtiği şundan anlaşılır: ne zaman reaksiyon karışımının bileşimi değişmez hale gelirse o reaksiyon için sonsuz zaman odur.

Birinci basamaktan bir reaksiyon için, reaksiyonun % 99,9 oluşması yarılanma süresinin 10 katı süre içinde olur. Bu süre de o reaksiyon için sonsuz zaman olarak alınabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İkinci basamaktan reaksiyon için, sonsuz zaman çok daha fazladır. Sonsuz zaman ve dolayısıyle sonsuz zaman sonraki derişim, hesaplar için gerekiyorsa, reaksiyon kabını ısıtarak reaksiyonun daha çabuk % 99,9'a ulaşması sağlanır.

Bir reaksiyon için sonsuz zaman veya reaksiyonun % 99,9 oluşması zamanı birkaç saniye olabilir. Başka bir reaksiyon için yıl mertebesinde olabilir. Yani sonsuz zaman, reaksiyondan reaksiyona değişen bağıl (rölatif) bir kavramdır.

1 - 7 Sıfırıncı basamaktan reaksiyonlar

Sıfırıncı basamak reaksiyonlar çok sık rastlanmayan reaksiyonlardır. Heterojen sistemlerde oluşan reaksiyonların bazılarında basamak sıfır olup bunlarla ilgili ayrıntılı bilgi ilerde verilecektir. Sıfırıncı basamak reaksiyonunda, reaksiyon hızı derişim ile orantılı değildir veya hız derişime bağlı değildir, yani hız sabittir.

$$R.H. = \text{sabit} \tag{1-45}$$

$$R.H. = \frac{dx}{dt} = k = \text{sabit} \tag{1-46}$$

$$R.H. = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\circ} = k = \text{sabit} \tag{1-47}$$

Reaksiyon hızı yukardaki bağıntılarda x cinsinden yazılmıştır. x herhangi bir t anında oluşan ürün derişimidir. a ise maddenin başlangıç derişimidir. Böylece herhangi bir t anındaki derişim (a-x) olur. (1-47) denklemi reaksiyon hızının madde derişiminin sıfırıncı kuvvetiyle orantılı olduğunu gösteriyor ve bilindiği gibi reaksiyona bu yüzden *sıfırıncı basamaktan* diyoruz. $(a-x)^{\circ} = 1$ olduğundan, reaksiyon hızı k ya eşit olur yani hız sabit olur. (1-46) veya (1-47) denklemleri basit birer diferansiyel denklemdirler. Bu diferansiyel denklemleri olduğu gibi kullanarak hesap yapılabilir ve k hız sabiti bulunabilir. Fakat hesap kesin olmaz çünkü bir eğrinin eğimini bulmağa dayanır. Eğri düzgün bir eğri olmazsa, bu eğimi bulmak güçleşir.

Daha doğru ve kesin sonuç veren başka bir yöntem *integrasyon yöntemidir*. Yukarda verilen denklemlerden birini integre edelim:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{dx}{dt} = k \qquad (1\text{-}48)$$

$$dx = k.dt \qquad (1\text{-}49)$$

$$\int dx = k\int dt$$

$$x = kt + \text{sabit} \qquad (1\text{-}50)$$

$t = 0$ iken $x = 0$ olduğunu bildiğimiz için (1-50) de bu değerleri yerine koyarak sabit $= 0$ buluruz ve sonuç olarak :

$$\boxed{x = kt} \quad ; \quad \boxed{k = \frac{x}{t}} \qquad (1\text{-}51)$$

elde ederiz. Bu son bağıntı sıfırıncı basamaktan reaksiyonun integre edilmiş denklemidir. Buna göre ürün derişimi (x) ile zaman (t) grafiğe alınırsa, başlangıçtan geçen ve eğimi k olan bir doğru bulunur. Yani doğrunun eğimi, en küçük kareler yöntemiyle doğru bir şekilde kolayca bulunabilir ki bu eğim bize k yı verir.

Sıfırıncı basamak reaksiyonu için k nın birimi

(1-51) denklemindeki k (sıfırıncı basamak reaksiyonunun hız sabiti) derişim/zaman birimindedir. Derişim için mol/lt ve zaman için s kullanıyorsak, k nın birimi mol lt^{-1} s^{-1} olur. k nın birimi için (1-48) denklemini de kullanabiliriz: Birimleri yerine koyalım :

$$\frac{dx\ (\text{mol lt}^{-1})}{dt\ (s)} = k \qquad k : \text{mol lt}^{-1}\,s^{-1}$$

buluruz.

Sıfırıncı basamak reaksiyonu için yarılanma süresi

Sıfırıncı basamak reaksiyonunun yarılanma süresini bulalım. Yarılanma süresinin tanımına göre $t = t_{1/2}$ olunca $x = a/2$ olmalıdır. Bunları (1-51) denkleminde yerine koyarız :

$$x = kt \; ; \quad \frac{a}{2} = k\,t_{1/2} \qquad (1\text{-}52)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$t_{1/2} = \tau = \frac{a}{2k} \qquad (1\text{-}53)$$

Demekki sıfırıncı basamak reaksiyonunda yarılanma süresi, başlangıç derişimi olan (a) ile orantılıdır yani (a) ya bağlıdır.

(1-45) ile (1-51) arasındaki denklemler sıfırıncı basamaktan bir reaksiyonun diferansiyel ve integre denklemleri olup, soruna oluşan madde derişimi (x) açısından bakılmıştır. Bir de reaksiyona katılarak dönüşen (harcanan) maddenin açısından bakılabilir. Reaksiyona katılan maddenin başlangıçtaki derişimi C_o, herhangi bir t anındaki derişimi ise C olsun. O zaman sıfırıncı basamaktan reaksiyonun diferansiyel hız denklemi şöyle olur:

$$R.H. = -\frac{dc}{dt} = k \qquad (1\text{-}54)$$

$$-dc = kdt$$

$$dc = -kdt \qquad (1\text{-}55)$$

İntegral alınırsa:

$$\int_{C_o}^{C} dC = -k \int_{o}^{t} dt \qquad (1\text{-}56)$$

$$C - C_o = -kt$$

$$C = C_o - kt \qquad (1\text{-}57)$$

elde edilir.

$t = o$ anında yani başlangıçta derişim C_o, $t = t$ anında ise derişim C olduğundan integralleri bu sınırlar arasında aldık. (1-57) bağıntısı, daha önce x değerlerini kullanarak bulduğumuz (1-51) bağıntısının aynıdır çünkü (1-57) denklemi şöyle yazılabilir:

$$kt = C_o - C = x$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Demekki hangi açıdan bakarsak bakalım aynı sonuca ulaşıyoruz. Yarılanma süresini (1-57) den bulalım ; $t=t_{1/2}$ olunca $C=C_o/2$ olmalı

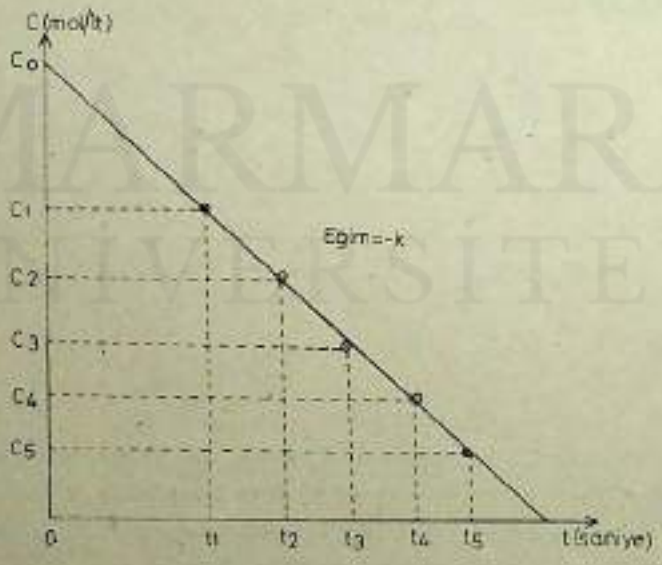
$$C = C_o - kt$$

$$\frac{C_o}{2} = C_o - kt_{1/2} \qquad (1\text{-}58)$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{C_o}{2k}} \qquad (1\text{-}59)$$

elde ederiz. Yarılanma süresi için bulduğumuz bu son bağıntı (1-53) ün aynıdır çünkü başlangıç derişimi için (C_o) veya (a) kullanıyoruz.

(1-57) bağıntısına göre reaksiyona giren maddenin derişimi (C) ile zaman (t) grafiğe alınırsa bir doğru elde edilecek, bu doğrunun eğimi ise k hız sabitini verecektir (Şekil 1-2).



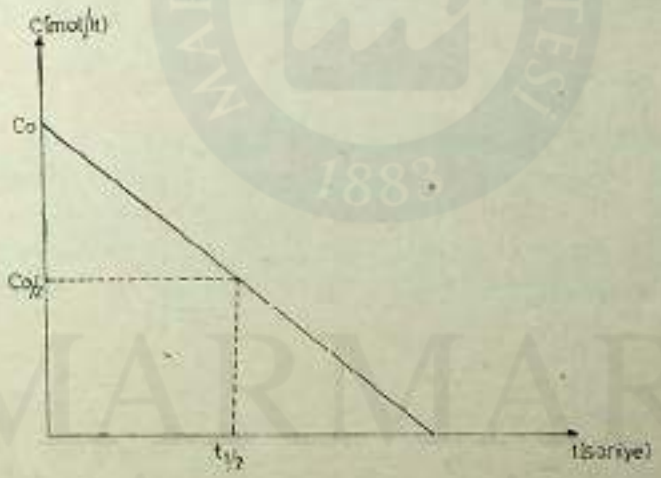
Şekil 1-2. Sıfırıncı basamaktan reaksiyon için derişim-zaman grafiği ve k nın bulunması.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yarılanma süresi denklemi olan (1-59) da k değerini bulmak için kullanılabilir.

$$t_{1/2} = \frac{C_o}{2k}$$

Cismin başlangıç derişiminden itibaren yarıya düştüğü zamanı tayin etmek yeter çünkü bu zaman yarılanma süresidir (Şekil 1-3). Bulunan bu $t_{1/2}$ ve C_o yukardaki denklemde yerine konarak k hesaplanır.



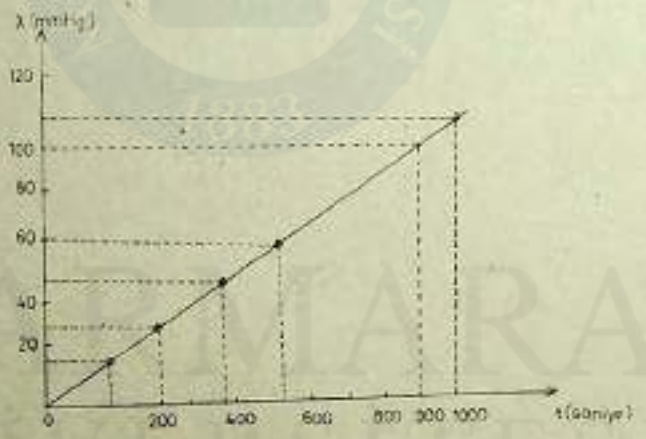
Şekil 1-3. Yarılanma süresinden yararlanarak k değerinin bulunması

Alıştırma 1-1 : Amonyak gazının tungsten üzerinde ayrışması sıfırıncı basamaktan heterojen bir reaksiyondur. Bu reaksiyonun hızı amonyak basıncına bağlı değildir (sıfırıncı basamağın özelliği). Çünkü ilerde adsorpsiyon bölümünde göreceğimiz gibi, gaz katı tarafından adsorblandığı için, reaksiyon aynı zamanda katı tarafından katalizlenmiştir. Amonyak gazının 856°C da tungsten üzerinde ayrışması reaksiyonuna ait denel sonuçlar aşağıdaki cetvelde verilmiştir. k değerini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

t (s)	x (mm Hg)	k (mm Hg s^{-1})
100	14	0,14
200	27	0,14
400	48	0,12
500	59	0,12
1000	112	0,11

Çözüm : Cetvelde x değeri amonyağın kaç mm lik basınca karşılık olan kısmının ayrışmış olduğunu gösteriyor. k değerleri (1-51) veya (1-57) bağıntısından hesaplanmıştır. Yalnız derişim yerine basınç alınmıştır ve görüldüğü gibi k nın birimi mol lt^{-1} s^{-1} yerine mmHg.s^{-1} ile verilmiştir. Cetvelden görüldüğü gibi gazın ayrışan kısımları zamanla orantılıdır ve k değeri sabit kalmaktadır. Cetveldeki x ve t değerleri grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir (Şekil 1-4).



Şekil 1-4. Amonyağın tungsten üzerinde 856°C de ayrışması. Başlangıç basıncı P_o = 200 mm Hg

Cetvelden ve şekilden görüyoruz ki reaksiyonun yarılanma süresi 900 saniyedir çünkü 900 saniye sonra başlangıç basıncı olan 200 mm' nin yarısına yani 100 mm ye karşılık olan miktarda amonyak ayrışmıştır. (1-59) denkleminde $t_{1/2}$ yerine 900 s ve C_o yerine de 200 mm koyarsak k için ~ 0.11 buluruz. Bu değer birinci yöntemle bulunan ve cetvelde görülen k değerlerine yakındır. En doğru k değerini bulmak için cetvelde verilen x basınçlarını t zamanlarına karşı grafik kağıdına geçirip interpolasyonla (ara değer bulma yöntemi) gerçek yarılanma süresini bulmak gerektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sıfırıncı basamaktan reaksiyonlarda, hızın derişime bağlı olmaması, bu reaksiyonların hemen hepsinin heterojen fazda oluşması ile ilgilidir. Böyle bir heterojen reaksiyonda, reaksiyon hızı derişimle değil başka bir faktörle değişmektedir; örneğin fotokimyasal bir olayda ışık absorpsiyonu, yüzey reaksiyonlarında diffüzyon hızı, adsorpsiyonun rol oynadığı reaksiyonlarda gazın katı tarafından adsorpsiyonu, sıfırıncı basamaktan reaksiyonun hızını tayin ederler. Böylece sıfırıncı basamaktan bir reaksiyon bize hızın derişime bağlı olmadığı bir reaksiyon olarak görünür (Kesim 6-7 ye bakınız).

Alıştırma 1-2 : N_2O_5 gazının katı azot pentoksit ile dengede olduğu zamanki p basıncı 25°C de 414 mm Hg dır. Katı N_2O_5 ayrışmaz. Fakat gaz halindeki N_2O_5 çok yavaş ayrışır ve her iki azot pentoksit molekülü bir molekül oksijen verir:

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \tfrac{1}{2}\, O_2$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$2NO_2$$

Bir N_2O_5 molekülü ayrışınca, denge yasasına göre, katıdan gelen bir molekül yerini doldurur ve böylece reaksiyon kabında N_2O_5 derişimi (basıncı) sabit kalır. Bu ayrışmadan doğan oksijen gazı basınçları değişik zamanlarda 25°C de ölçülmüş ve aşağıda verilmiştir. Sıfırıncı basamaktan olan bu reaksiyonun k hız sabitini hesaplayınız?

Çözüm :

zaman (s)	: 0	1200	1800	2000	3600
oluşan O_2 (mmHg)	: 0	7,0	11,7	20,2	24,5
ayrışan N_2O_5 (mmHg)	: 0	14,0	23,5	40,4	49,0
k(mm s^{-1})	: 0	$1,16\times10^{-2}$	$1,34\times10^{-2}$	$1,36\times10^{-2}$	$1,29\times10^{-2}$
k(ortalama)	:	$1,29\times10^{-2}$ mol lt^{-1} s^{-1}			

Burada C_o = 414 mm dir. Ayrışan N_2O_5 miktarı yukarıda x dediğimiz şeydir. Problemi çözmek için dx/dt değerleri hesaplanmıştır ki bunlar (1-48) ya da (1-54) bağıntısına göre k'yı verir; veya $x = C_o - C$ olduğuna göre $(C_o - C)/t$ değerleri hesaplanmıştır ki bu değerler de (1-57) ye göre k'yı verir. $k_{ort} = 1,29\times10^{-2}$ mol lt^{-1} s^{-1} dir.

Görüldüğü gibi k deney hataları sınırı içinde sabit kalmaktadır. Sıfırıncı basamak reaksiyonundaki k sabiti absorplanan ışığın sabit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

şiddeti veya doygun bir çözeltideki bir derişim veya doygun bir buhardaki bir derişim gibi başka faktörleri veya sabitleri de içerebilir.

1-8 Birinci Basamaktan Reaksiyonlar

Bu reaksiyonlar en çok rastlanan reaksiyonlardır ve genellikle çözelti rekasiyonlarıdır. Çözücü olan madde de bu reaksiyonda rol alabilir. Ayrıca birçok gaz fazı reaksiyonları ile radyoaktif bozunma reaksiyonları da birinci basamaktandırlar.

Yine t zaman sonra reaksiyona giren (veya dönüşen) miktara x dersek, birinci basamak reaksiyonunun diferansiyel bağıntısını şöyle yazabiliriz:

$$R.H. = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \qquad (1\text{-}60)$$

$$\frac{dx}{(a-x)} = k.dt$$

Burada a ile, reaksiyona giren maddenin başlangıç derişimini gösteriyoruz. Bunun integre edilmesiyle şu bağıntılar elde edilir:

$$-\ln(a-x) = kt + \text{sabit}$$

t = o iken (yani reaksiyonun başlangıcında) x = o olduğundan bunlar yerine konarak,

$$-\ln a = \text{sabit}$$

bulunur ve

$$\ln a - \ln(a-x) = kt \qquad (1\text{-}61)$$

$$kt = \ln \frac{a}{a-x} ; \log \frac{a}{a-x} = \frac{kt}{2.303} ; k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \qquad (1\text{-}62)$$

$$kt = \ln \frac{n_o}{n} \qquad (1\text{-}63)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

elde edilir. Bu son bağıntıda n_o radyoaktif maddenin başlangıçtaki çekirdek sayısı ve n t anındaki çekirdek sayısıdır.

Eğer başlangıç derişimini C_o ile ve t anındaki derişimi de C ile gösterirsek reaksiyon hızı (1-60) yerine aşağıdaki gibi yazılır:

$$R.H. = -\frac{dC}{dt} = kC \qquad (1\text{-}64)$$

İntegre edilirse,

$$-\frac{dC}{C} = k.dt$$

$$\ln C = -kt + \text{sabit}$$

$t = o$ iken $C = C_o$ olduğundan, Sabit $= \ln C_o$ olur ve

$$\boxed{k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C} = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{C_o}{C}} \qquad (1\text{-}65)$$

$$\boxed{\log C = \log C_o - \frac{kt}{2{,}303}} \qquad (1\text{-}65)$$

bulunur. Bu son bağıntı ile (1-62) aynıdır.

(1-65) bağıntısı şöyle de yazılabilir:

$$kt = \ln \frac{C_o}{C} ; \quad -kt = \ln \frac{C}{C_o}$$

$$\ln C - \ln C_o = -kt ; \quad \ln C = \ln C_o - kt$$

$$\boxed{C = C_o \ e^{-kt}} \qquad (1\text{-}66)$$

Aynı şekilde, radyoaktif bir maddenin bozunması için şu bağıntıyı yazabiliriz:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$n = n_o \cdot e^{-\lambda t} \qquad (1\text{-}67)$$

veya

$$A = A_o \cdot e^{-\lambda t} \qquad (1\text{-}68)$$

Bu son iki bağıntıda n = t anındaki çekirdek veya atom sayısı; n_o = başlangıçta çekirdek sayısı; λ = bozunma hız sabiti; A = t anındaki aktiflik; A_o = başlangıçtaki aktifliktir.

I nci basamak reaksiyonunda k nın birimi

Birinci basamak reaksiyonunda k nın birimi (zaman^{-1}) dir:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \qquad \frac{\text{mol lt}^{-1}}{\text{zaman}} = k\ (\text{mol lt}^{-1})$$

$$k : \frac{(\text{mol lt}^{-1})}{\text{zaman}\ (\text{mol lt}^{-1})} = \frac{1}{\text{zaman}} = \text{zaman}^{-1}$$

zaman birimi olarak saniye alırsak k nın birimi s^{-1} olur.

$$k : s^{-1} \qquad (1\text{-}69)$$

Birinci basamak reaksiyonu için yarılanma süresi

Yarılanma süresini bulmak için integre bağıntıların birinde, örneğin (1-65) de $C = C_o/2$ ve $t = t_{1/2}$ koyarız.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C}; \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_o}{C}; \quad t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_o}{C_o/2}$$

$$\tau = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{2{,}303 \log 2}{k} = \frac{0{,}693}{k} \qquad (1\text{-}70)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Görüldüğü gibi 1 nci basamaktan reaksiyonun yarılanma süresi madde derişimine bağlı değildir. Sıfırıncı basamakta ise [(1-53) ve (1-59) denklemleri] yarılanma süresinin derişime bağlı olduğunu hatırlayınız.

Bazı reaksiyonlarda başlangıç derişimi tam olarak bilinmez çünkü reaksiyonun ne zaman başlamış olduğu kesin olarak bilinmiyordur. Öyle hallerde iki ayrı t_1 ve t_2 zamanlarındaki C_1 ve C_2 derişimleri alınır ve aşağıdaki yoldan k hesaplanır :

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = kt_2 \qquad \ln \frac{C_0}{C_1} = kt_1$$

bu iki denklem taraf tarafa birbirinden çıkarılırsa

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{2{,}303}{t_2 - t_1} \log \frac{C_1}{C_2} \qquad (1\text{-}71)$$

bulunur.

Alıştırma 1-3 : R bir açil grubu olmak üzere aşağıdaki reaksiyon

$$C_2H_5OH + RBr \rightarrow HBr + ROC_2H_5$$

birinci basamaktan bir reaksiyondur. Bu reaksiyonun kinetiğini uygun bir kimyasal yöntemle inceleyiniz?

Çözüm

Reaksiyon başladıktan sonra, zaman zaman bir pipetle reaksiyon kabından örnekler alınarak hızla soğutulur ve reaksiyonun durması sağlanır. Bu örnekler bir baz çözeltisiyle titre edilerek HBr miktarı bulunur. k hız sabitini bulmak için bazın derişimini bilmek şart değildir. Çünkü (1-62) deki a/a-x oranı, iki titrasyon değerinin oranına eşittir. Sonsuz zaman sonraki titrasyon değeri V_∞ ve t zaman sonraki titrasyon değeri de V ile gösterilirse :

$$\frac{a}{a-x} = \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$$

yazılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

O halde bir t anında alınan örneğin titrasyonu için harcanan baz hacmi V ml olarak bulunur. Reaksiyonun sona ermesinden sonra alınan örnek için harcanan baz hacmi V_∞ olarak bulunur. Yukardaki bağıntıdan ve (1-62) denkleminden yararlanarak reaksiyonun hız sabiti k bulunur.

Alıştırma 1-4 : $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$ reaksiyonu 1 nci basamaktan olup aşağıdaki denel değerler bulunmuştur:

t (s)	: 0	10^4	2×10^4	3×10^4	4×10^4	5×10^4
P_T (mmHg)	: 300	361	405	440	476	500

Reaksiyonun a) hız sabitini b) yarılanma süresini hesaplayınız.

Çözüm: a) 1 mol SO_2Cl_2 den 2 mol gaz oluşuyor, o halde SO_2Cl_2 in t anında reaksiyona giren (ayrışan) kısmı x ise, 2x kadar gaz oluşacaktır. t = 0 anındaki SO_2Cl_2 basıncı P_0 ve t anındaki SO_2Cl_2 basıncı P olsun. $x = P_0 - P$ demektir.

t anında ortamdaki toplam basınç P_T şu olur:

$$P_T = P + 2x = P + 2(P_0 - P)$$

t anında ortamdaki SO_2Cl_2 basıncı (P) ise şu olur:

$$P = P_T - 2x = 2P_0 - P_T$$

Gaz basıncı, derişimle orantılı olduğundan C/C_0 yerine P/P_0 alabiliriz. (1-65) denklemi aşağıdaki şekilde yazılıp

$$\log \frac{C}{C_0} = -\frac{kt}{2{,}303}$$

C/C_0 yerine P/P_0 konursa:

$$\log \frac{P}{P_0} = -\frac{kt}{2{,}303}$$

elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$P = 2P_o - P_T$ koyarsak $\log\left(\frac{2P_o - P_T}{P_o}\right) = -\frac{kt}{2{,}303}$ bulunur.

Bu son bağıntıya göre, 1 nci basamaktan olan bu reaksiyon için

$\log\left(\frac{2P_o - P_T}{P_o}\right)$ ile t değerleri grafiğe alınırsa bir doğru elde edilecek ve doğrunun eğimi de $-k/2{,}303$ olacaktır. İlk önce $(2P_o - P_T)/P_o$ değerlerini ve bunların logaritmalarını bulalım ($P_o = 300$ mmHg).

t (s) :	0	1×10^4	2×10^4	3×10^4	4×10^4	5×10^4
$\frac{2P_o - P_T}{P_o}$:	1	0,793	0,645	0,525	0,416	0,331
$\log\left(\frac{2P_o - P_T}{P_o}\right)$:	0	−0,10	−0,19	−0,28	−0,38	−0,48

Cetveldeki değerleri şöyle bulduk :

t = o saniye için (başlangıçta) $P_o = 300$ mmHg ve $P_T = 300$ mmHg olduğundan

$$\frac{2P_o - P_T}{P_o} = \frac{2\times300 - 300}{300} = 1 \text{ olur.}$$

$t = 1\times10^4$ saniye için : $P_o = 300$ ve $P_T = 361$ olduğundan ;

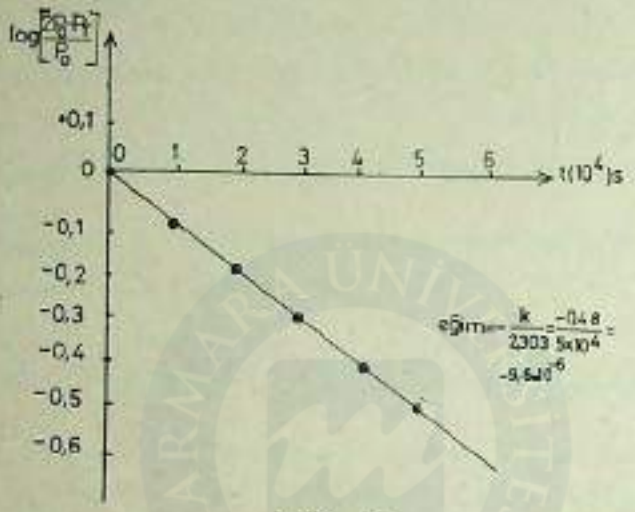
$$\frac{2P_o - P_T}{P_o} = \frac{2\times300 - 361}{300} = 0{,}793 \text{ olur.}$$

$t = 2\times10^4$ saniye için : $P_o = 300$ ve $P_T = 405$ olduğundan ;

$$\frac{2P_o - P_T}{P_o} = \frac{2\times300 - 405}{300} = 0{,}645 \text{ olur.}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Öteki zamanlar için de P/P_o veya $(2P_o - P_T)/P_o$ değerleri aynı şekilde bulunmuştur. $\log[(2P_o - P_T)/P_o]$ değerleri ordinatta ve t değerleri de absiste gösterilirse aşağıdaki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 1.5

Görüldüğü gibi eğim $-9,6\times10^{-6}$ olup $-9,6\times10^{-6} = -k/2,303$ den $k = 2,20\times10^{-5}\ s^{-1}$ bulunur.

b) Reaksiyonun yarılanma süresi için (1-70) bağıntısını kullanırız:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{2,20\times10^{-5}} = 3,15\times10^{4}\ s$$

olur.

Alıştırma 1.5 - Asetonun gaz halinde ve 601°C deki ayrışması 1 nci basamaktan bir reaksiyon olup, denel olarak bulunan başlangıç basınçları ile yarılanma süreleri aşağıda verilmiştir.

P_o (mm Hg)	$t_{1/2}$ (s)
98	86
192	80
230	84
296	81
362	76
	ort: 81

Reaksiyonun hız sabitini bulunuz?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : Görüldüğü gibi yarılanma süresi başlangıç derişimine bağlı değildir. 1 inci basamak reaksiyonunda (1-70) denkleminden bunu görüyoruz. Asetonun başlangıç derişimi 3-4 kez arttırıldığı halde yarılanma süresi sabit kalmaktadır. Yarılanma süresinin ortalama değeri için 81 saniye bulunur ve (1-70) bağıntısından:

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{81} = 8{,}6 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

buluruz.

Alıştırma 1-6 : Etil asetat esterinin sulu çözeltide bir asidin katalizörlüğü ile hidrolizi 1 nci basamaktan bir reaksiyondur.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Bu reaksiyon (1-65) denklemine uyan bir reaksiyondur.

$$k = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{C_o}{C}$$

a) Reaksiyonun 1 nci basamaktan olduğunu nasıl gösterirsiniz?

b) Reaksiyonun hız sabitini nasıl saptarsınız?

Çözüm : Esterin harcanan yani hidrolize uğrayan miktarı, reaksiyon kabından zaman zaman örnekler alarak ayarlı bir baz çözeltisi ile titre ederek tayin edilebilir. Bazdan harcanan miktar, katalizör olarak kullanılan asit ve hidrolizden oluşan asetik asitin toplamına eşdeğerdir.

Reaksiyonun başlangıcında harcanan baz hacmi V_o, ortamdaki katalizör asidin miktarını verir. Reaksiyonun sonunda harcanan baz hacmi $V\infty$ ise, katalizör asidi ile tam hidrolizden ortaya çıkan asetik asidin toplamını verir. Şu halde $(V\infty - V_o)$ farkı, esterin C_o başlangıç derişiminin bir ölçüsüdür. Burada V_t, t anındaki titrasyonda harcanan baz hacmidir. Yukardaki terimler denklemde yerine konursa :

$$k = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{V\infty - V_o}{V\infty - V_t}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

k sabiti hesaplanabilir. Hesaplanan birkaç k değeri birbirine eşit çıkarsa reaksiyon birinci basamaktandır denir.

1 nci basamaktan reaksiyon için Guggenheim yöntemi

Reaksiyona giren (reaktant) maddenin başlangıç derişimi bilinmiyorsa, Guggenheim yöntemi kullanılabilir. Belirli t zamanlarında, ürün derişimleri x tayin edilir. Bu zamanlar yarılanma süresinin en az 2 ya da 3 katı olmalıdır. Sonra t+t' zamanlarında, ürün derişimleri x' tayin edilir. Bu t' ler t lerden sabit bir süre kadar farklı olmalı ve t' ler de yarılanma süresinin 2-3 katı olmalıdır. Ürünün sonsuz zaman sonraki derişimi a_o ise, 1 nci basamak reaksiyonu için şunu yazabiliriz:

$$a_o - x_1 = a_o \cdot e^{-kt_1} \qquad (1\text{-}72)$$

t' zamanındaki ürün derişimine x_1' dersek şunu yazabiliriz.

$$a_o - x_1' = a_o \cdot e^{-k(t_1+t')} \qquad (1\text{-}73)$$

(t_1) ve (t_1+t') zamanlarında da bunlara benzer bağıntılar yazabiliriz. Yukardaki iki bağıntıyı birbirinden çıkarırsak :

$$x_1' - x_1 = a_o \cdot e^{-kt_1}(1-e^{-kt'})$$

$$kt_1 + \ln(x_1'-x_1) = \ln [a_o(1-e^{-kt'})]$$

Bu son bağıntının sağ tarafı sabittir çünkü t' zamanını sabit tuttuk. O halde

$$kt + \ln(x' - x) = \text{sabit}$$

$$\ln(x' - x) = -kt + \text{sabit}$$

$$\log(x' - x) = -\frac{kt}{2{,}303} + \text{sabit} \qquad (1\text{-}74)$$

elde ederiz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(1-74) bağıntısına göre, $\log(x' - x)$ ve t grafiğe alınırsa eğimi $-k/2{,}303$ olan bir doğru elde edilir. Buradan k hesaplanır.

Birinci basamak reaksiyonlarına örnek olarak şunları sayabiliriz: Benzen diazonium klorür'ün ($C_6H_5N = NCl$) sulu çözeltide ayrışması, N_2O_5 in ayrışması, malonik, triklorasetik ve aseton dikarboksilik asitlerin sulu çözeltide ayrışmaları; radyoaktif maddelerin α, β, γ yayınlayarak parçalanması. Örneğin N_2O_5 gazının ayrışması:

$$2N_2O_5\ (g) \rightarrow 4NO_2\ (g) + O_2\ (g)$$

$$R.H. = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1\,[N_2O_5]$$

şeklinde olup, reaksiyon hızı (R.H.), N_2O_5 derişiminin 1 nci kuvveti ile orantılıdır.

1 - 9 İkinci basamak reaksiyonları

(I) a ve b farklı olduğu hal

Bir reaksiyonun hızı iki ayrı maddenin derişimlerine veya bir maddenin derişiminin karesine bağlı ise reaksiyon 2 nci basamaktandır denir. Reaksiyona giren maddeler A ve B ise, en basit ve aynı zamanda bimoleküler olan 2 nci basamak reaksiyonu

$$A + B \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (1\text{-}75)$$

şeklindedir. Eğer a ve b ile cisimlerin başlangıç derişimleri, x ile de t zaman sonra her birisinden harcanan miktarı gösterirsek, reaksiyon hızı dx/dt, her iki derişime bağlı olacağından

$$R.H. = \frac{dx}{dt} = k(a-x)\ (b-x) \qquad (1\text{-}76)$$

yazılabilir. Bu diferansiyel denklem

$$\frac{dx}{(a-x)\ (b-x)} = k\,dt$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)}\left(-\frac{1}{a-x} + \frac{1}{b-x}\right)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b}\left[-\int\frac{dx}{a-x} + \int\frac{dx}{b-x}\right] = kdt$$

şeklinde yazılabilir $t = o$ için $x = o$ ve $t = t$ için $x = x$ olacağı göz önüne alınarak integre edilirse

$$\frac{1}{a-b}[\ln(a-x) - \ln(b-x)] = kt + A$$

$$A = \frac{1}{a-b}\ln\frac{a}{b}$$

elde edilir ve k sabiti için

$$k = \frac{1}{t(a-b)}\ln\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] = \frac{2{,}303}{t(a-b)}\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad (1\text{-}77)$$

bulunur.

(II) a ve b arasında çok az fark olduğu hal

Eğer a ve b birbirlerinden pek az farklı iseler, $b(a-x)/a(b-x)$ oranı bire çok yaklaşır ve duyarlı sonuçlar elde edebilmek için yedi basamaklı logaritma cetveli kullanmak gerekir. Bu güçlüğün önüne geçmek için şöyle hareket edilir. (1-77) bağıntısı aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$k = \frac{1}{t(a-b)}\left[\ln\frac{a-(a-b)}{a}, \frac{a-x}{a-x-(a-b)}\right]$$

$$k = \frac{1}{t(a-b)}\left[\ln\left(1 - \frac{a-b}{a}\right) - \ln\left(1 - \frac{a-b}{a-x}\right)\right]$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{a-b}{a} = B \text{ ve } \frac{a-b}{a-x} = A$$

dersek, köşeli parantez içindeki logaritmik terimler seri halinde açılabilir:

$$\ln (1-x) = -\left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \ldots\right)$$

olduğundan

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \left[\left(A + \frac{1}{2}A^2 + \frac{1}{3}A^3 + \ldots\right) - \left(B + \frac{1}{2}B^2 + \frac{1}{3}B^3 + \ldots\right) \right]$$

elde edilir. Limit halde, (a-b) çok küçük olunca, öyleki A^2, A^3, ... ve B^2, B^3 ..., terimleri ihmal edilebilsin:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} (A-B) = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \qquad (1\text{-}78)$$

veya

$$kt = \frac{x}{a(a-x)}$$

olur ki bu, aşağıda göreceğimiz a = b olduğu hale karşılık olan bağıntıdır.

(III) a = b olduğu hal

a = b yazarsak, yani reaksiyon

$$2A \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (1\text{-}79)$$

şeklinde ise:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

diferansiyel denkleminden, integrasyonla (1-78) denklemi bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int dt$$

$$\frac{1}{a-x} = kt + \text{sabit}$$

$t = o$ iken $x = o$ olduğundan, sabit $= 1/a$

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \qquad (1\text{-}79a)$$

Daha basit olması için reaktantın derişimi C ile gösterilirse, 2 nci basamak reaksiyonunun diferansiyel denklemi şöyle yazılır ve integre edilir:

$$-\frac{dC}{dt} = k C^2 \qquad (1\text{-}80)$$

$$-\frac{dC}{C^2} = kdt$$

$$-\int \frac{dC}{C^2} = +k \int dt$$

$$\frac{1}{C} = kt + \text{sabit}$$

$t = o$ iken $C = C_o$ olduğundan, sabit $= 1/C_o$ olur ve yerine konarak

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = kt$$

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o}\right)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = kt \qquad (1\text{-}81)$$

elde edilir ki bu bağıntı (1-78) in aynıdır. Çünkü $C = a - x$ ve $C_o = a$ olarak kabul edilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İkinci basamak reaksiyonunda k nın tayini

a) Reaksiyon (1-75) deki gibi ise bunun integre bağıntısı (1-77) olduğundan

$$\frac{2{,}303}{(a-b)} \log \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt$$

denklemin sol tarafı ordinatta ve zaman absiste olmak üzere grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi k yı verir.

b) Reaksiyon (1-79) daki gibi ise, bunun integre bağıntısı (1-79) ya da (1-81) olduğundan

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \text{ ya da } \frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = kt$$

1/a-x ya da 1/C değerleri zamana karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi k yı verir. Ayrıca bu son bağıntılar

$$C = \frac{C_o}{1 + C_o\, kt} \quad \text{ya da} \quad a-x = \frac{a}{1 + akt}$$

şeklinde yazılabileceğinden, reaksiyonun başlangıcından itibaren herhangi bir t anında A maddesinden geriye kalan derişimi bulabiliriz; yeterki, hız sabitini (k) ve A nın başlangıç derişimini (C_o) ya da (a) yı bilelim.

2 A + B hali

Bazan A dan iki molekül ve B den bir molekül reaksiyona girer.

$$2\,A + B \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (1\text{-}82)$$

Bu halde diferansiyel denklem

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B] = k(a-2x)(b-x) \qquad (1\text{-}83)$$

ve integre denklem ise

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$(a-2b)\ kt = \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \qquad (1\text{-}84)$$

şeklini alır. [A] ve [B] simgeleri A ve B maddelerinin bir t anındaki derişimlerini gösteriyorlar.

Ostwald'ın ayırma yöntemi ve «yalancı 1 nci basamak» reaksiyonu

Bazı reaksiyonlarda, reaktantlardan biri ötekine göre çok fazla miktarda bulunur; örneğin çözücü olan madde reaksiyona giren bir madde ise, bunun miktarı çözünen maddeye (öteki reaktant) göre çok daha fazladır. Suyun molaritesi 1000/18 = 55,5 olup, 0,1 molar etilasetat çözeltisi aşağıdaki denkleme göre tam hidrolize uğrarsa :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

su molaritesi 55,5 un 1/10 u kadar yani % 0,2 den daha az eksilir. Görüldüğü gibi suyun molaritesi hemen hemen sabit kalıyor veya su molaritesinin değişikliğini ölçmek olanaksızdır. Reaksiyon da böylece sadece bir maddeye bağlı olur ve 1 nci basamak reaksiyonu gibi görünür. Bu yüzden böyle bir reaksiyona *yalancı (pseudo) 1 nci basamak reaksiyonu* denir. Bu türden bir reaksiyonun gerçekte 2 nci basamaktan olduğu, ortama inert bir çözücü ekleyerek gösterilebilir. Örneğin

$$CH_3COCl + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + HCl$$

reaksiyonunda etil alkol yerine, etil alkolün benzendeki seyreltik çözeltisi konursa, reaksiyonun hızı etil alkol derişimine de bağlı olacak ve 2 nci basamak reaksiyonu olacaktır.

Ostwald'ın ayırma (izolasyon) yöntemi şöyledir :
Reaksiyon hızı

$$-\frac{d\,C_A}{dt} = k\,C_A\,.\,C_B$$

şeklinde ise, B nin derişimini yani C_B yi çok büyük alırız. Böylece C_B reaksiyon süresince sabit kalır, $C_B = (C_B)_o$ ve hız sabiti içine girer. Yeni hız sabitine k' dersek, $k' = k(C_B)_o$ olur. Şimdi hız denklemi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$-\frac{dC}{dt} = k' C_A \qquad (1\text{-}85)$$

şeklinde basitleşir. Bu *yalancı 1 nci basamak reaksiyonudur.*

Aynı şekilde 3 ncü basamaktan olan bir reaksiyon

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \cdot C_B \qquad (1\text{-}86)$$

şeklinde gösterilebilir. A maddesinin derişimini çok fazla alırsak, A derişimi hemen hemen sabit olacağı için, reaksiyon *yalancı 1 nci basamak reaksiyonuna* dönüşmüş olur; $k' = k(C_A)_o$ ve şöyle gösterilir:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_B \qquad (1\text{-}87)$$

Aynı şekilde (1-86) denklemindeki B maddesinin derişimini çok fazla alırsak, B derişimi hemen hemen sabit olacağı için, reaksiyon bu kez *yalancı 2 nci basamak reaksiyonuna* dönüşür: $k' = k(C_B)_o$ ve şöyle gösterilir:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_A^2$$

2 nci basamak reaksiyonunda k nın birimi

(1-80) bağıntısında terimlerin birimlerini yerlerine koyarak k nın birimini bulabiliriz; derişim mol lt^{-1} ve zaman s olarak alınmışsa;

$$-\frac{dC}{dt} = k C^2$$

$$\frac{\text{mol lt}^{-1}}{s} = k \frac{\text{mol}^2}{\text{lt}^2}$$

k : lt mol^{-1} s^{-1} (eski birim sisteminde)

k : dm^3 mol^{-1} s^{-1} (SI birim sisteminde)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2 nci basamak reaksiyonu için yarılanma süresi

(1-78) bağıntısında $t=t_{1/2}$ için $x=a/2$ olduğunu, ya da (1-81) de $t=t_{1/2}$ için $C=C_o/2$ olduğunu düşünürsek :

$$t_{1/2} = \tau = \frac{1}{ka} \quad \text{ya da} \quad t_{1/2} = \tau = \frac{1}{kC_o} \qquad (1\text{-}88)$$

buluruz. Görüldüğü gibi 2 nci basamak reaksiyonunda yarılanma süresi, reaktant'ın başlangıç derişimine bağlıdır.

Alıştırma 1-7 : $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$ reaksiyonu yalnız sağa doğru giden 2 nci basamaktan bir reaksiyon olduğuna, ve 327°C de hız sabiti $k = 4{,}0\times10^{-6}$ lt mol^{-1} s^{-1} olduğuna göre, bu sıcaklıkta ve 1 atmosfer basınçta saniyede kaç molekül HI ayrışacaktır?

Çözüm : Reaksiyonun diferansiyel denklemi (1-80) den yararlanarak şöyle yazılabilir :

$$-\frac{dC_{HI}}{dt} = k \cdot C_{HI}^2$$

1 atm ve 327°C de : $PV = nRT$; $T = 600K$

$$C_{HI} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{1{,}0}{0{,}082\times600} = 2{,}03\times10^{-2} \text{ mol lt}^{-1}$$

$$-\frac{dC}{dt} = 4{,}0\times10^{-6}\,(2{,}03\times10^{-2})^2 = 16{,}5\times10^{-10} \text{ mol lt}^{-1}\,s^{-1}$$

1 litrede ve saniyede $16{,}5\times10^{-10}$ mol HI ayrıştığına göre, ayrışan HI moleküllerinin sayısı :

$$-\frac{dN}{dt} = 16{,}5\times10^{-10} \times 6{,}02\times10^{23} = 9{,}9\times10^{14} \text{ molekül lt}^{-1}\,s^{-1}$$

olur.

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 1 - 8 : $2\ NO_2 \rightarrow 2\ NO + O_2$ reaksiyonunun 327°C de hız sabiti $k = 0{,}63$ lt mol^{-1} s^{-1} dir. 500 mmHg basınçta NO_2 nin onda birinin ayrışması için ne kadar zaman gerektir?

Çözüm : Başlangıçta NO_2 derişimi C_o ve herhangi bir t anındaki NO_2 derişimi C ise, $C = 0{,}9\ C_o$ demektir. Reaksiyonun 2 nci basamaktan olduğu k nın biriminden anlaşılıyor. (1-81) bağıntısı şöyle yazılabilir :

$$t = \frac{C_o - C}{k\,C_o\,C} = \frac{C_o - 0{,}9C_o}{kC_o(0{,}9C_o)} = \frac{0{,}1\,C_o}{kC_o(0{,}9C_o)} = \frac{1}{9kC_o}$$

$$PV = nRT\ ;\ P = \frac{n}{V}RT\ ;\ P = c\,RT\ ;\ C = \frac{P}{RT}$$

$$C_o = \frac{P}{RT} = \frac{(500/760)\ atm}{0{,}082\ (lt\ atm K^{-1}\ mol^{-1})\ (600\ K)} = 1{,}11 \times 10^{-2}\ mol\ lt^{-1}$$

$$t = \frac{1}{9kC_o} = \frac{1}{9 \times 0{,}63 \times 1{,}11 \times 10^{-2}} = 15{,}9\ s$$

Alıştırma 1 - 9 : Etil asetat esteri ($CH_3COOC_2H_5$) NaOH etkisiyle 25°C de sabunlaştırılıyor.

Bazın başlangıç derişimi $a = 0{,}0098$ mol lt^{-1} ve

Esterin başlangıç derişimi $b = 0{,}0049$ mol lt^{-1} olup denel olarak saptanan miktarlar aşağıda verilmşitir.

t(s)	(a-x) Baz (mol lt^{-1})	(b-x) Ester (mol lt^{-1})	$\log\left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right)$	k (lt mol^{-1} s^{-1})
0	0,0098	0,0049	—	—
272	0,0086	0,0037	0,064	0,109
530	0,0079	0,0030	0,120	0,106
1510	0,0064	0,0015	0,326	0,102
2400	0,0057	0,0008	0,551	0,107

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İkinci basamaktan olan bu sabunlaşma reaksiyonunun hız sabitini

a) hesap yoluyla

b) grafik yolu ile bulunuz.

Çözüm : a) Sabunlaşma reaksiyonu

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

olup, reaksiyon kabından zaman zaman alınacak örnekler, ayarlı asitle titre edilerek baz miktarı tayin edilebilir. Gerçekte işlem şöyle yapılır: Karışımdan belli hacimde bir örnek alınarak, belli hacimde ayarlı asit üzerine ilâve edilir ve ayarlı baz ile geri titre edilir. Sabunlaşma reaksiyonu tamamlandıktan sonra son bir titrasyon yapılarak, reaksiyon sona erdiğinde geriye kalan baz eşdeğeri bulunur. Bu sayede başlangıç derişimleri bulunur.

Cetvelde verilen (a-x) = baz derişimi ve (b-x) = ester derişimi miktarları (1-77) denkleminde yerine konarak k değerleri hesaplanabilir. Bu hesaplar yapılmış ve hesapla bulunan k değerleri cetvelin son sütununda gösterilmiştir. k değerlerinin sabit kaldığı görülüyor.

b) Daha duyarlı bir işlem yapmak istenirse grafik yöntemine başvurulabilir. Aşağıdaki şekil(1-6)da bu grafik çizilmiş olup doğrunun eğimi, $2{,}30 \times 10^{-4}$ olarak bulunur:

$$\text{Eğim} = 2{,}30 \times 10^{-4} = \frac{k(a-b)}{2{,}303}$$

$$k = \frac{2{,}303 \times \text{Eğim}}{a-b} = \frac{(2{,}303)\ (2{,}30 \times 10^{-4})}{0{,}0049}$$

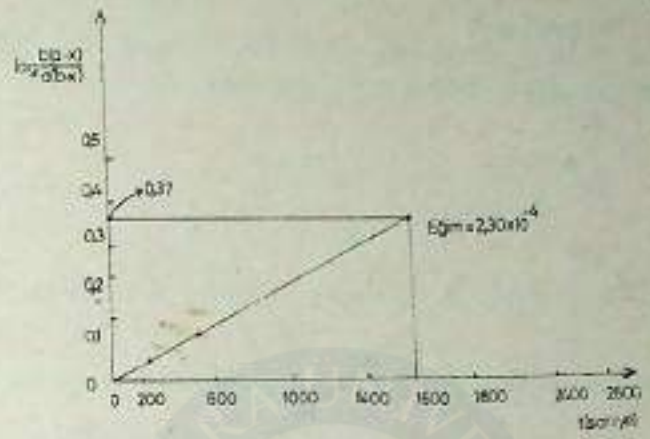
$$k = 0{,}107 \text{ lt mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eğer ester ve baz derişimleri başlangıçta eşit olarak alınsalardı, (1-79a) denklemini kullanacaktık. Alıştırma (1-12) ye bakınız.

Alıştırma 1-10 : 2 A → B reaksiyonu kimyasal bir yöntemle izlenmiş ve ürün olan B nin, çeşitli zamanlardaki derişimi ölçülmüştür:

t(s)	:	0	600	1200	1800	2400	3000	3600
(B) (mol/lt)	:	0	0,088	0,153	0,201	0,230	0,260	0,300

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 1-6

Bu denel verilere göre:

1 — Reaksiyonun kaçıncı basamaktan olduğunu ve
2 — Hız sabitini bulunuz?

Çözüm : 1) A nın başlangıçtaki ve t anındaki derişimlerine sırasiyle $(A)_o$ ve (A) diyelim. Aynı şekilde B nin başlangıçtaki ve t anındaki derişimlerine de $(B)_o$ ve (B) diyelim.

(B) ile zaman grafiğe alınırsa sonsuz zaman sonraki B derişimi için $(B)_o = 0{,}312$ bulunur. $(B)\infty = \dfrac{(A)_o}{2}$

olduğundan

$(A)_o = 2.(B)\infty = 2 \times 0{,}312 = 0{,}624$ elde edilir. Demek ki A nın başlangıç derişimi 0.624 mol lt^{-1} dir.

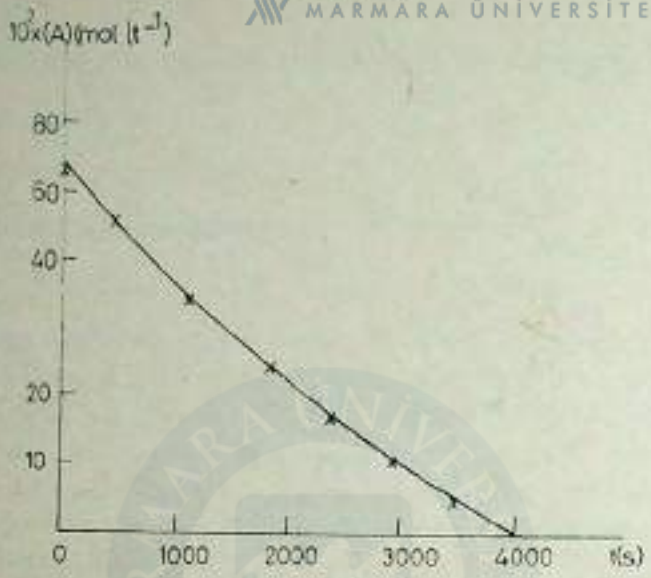
Reaksiyon $2\,A \rightarrow B$ olduğundan, $(A) = (A)_o - 2(B)$ yazabiliriz.

Bu son bağıntıdan yararlanarak aşağıdaki değerler hesaplanır:

t(s) :	0	600	1200	1800	2400	3000	3600
(B) (mol lt^{-1}) :	0	0,088	0,153	0,201	0,230	0,260	0,300
(A) (mol lt^{-1}) :	0,624	0,448	0,318	0,224	0,164	0,104	0,024

Bu (A) değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirilirse Şekil (1-7) deki gibi bir eğri elde edilir. Eğer reaksiyon sıfırıncı basamaktan olsaydı (1-51) denklemine göre grafik bir doğru olacaktı. Bir eğri elde edildiğine göre reaksiyonumuz sıfırıncı basamaktan değildir.

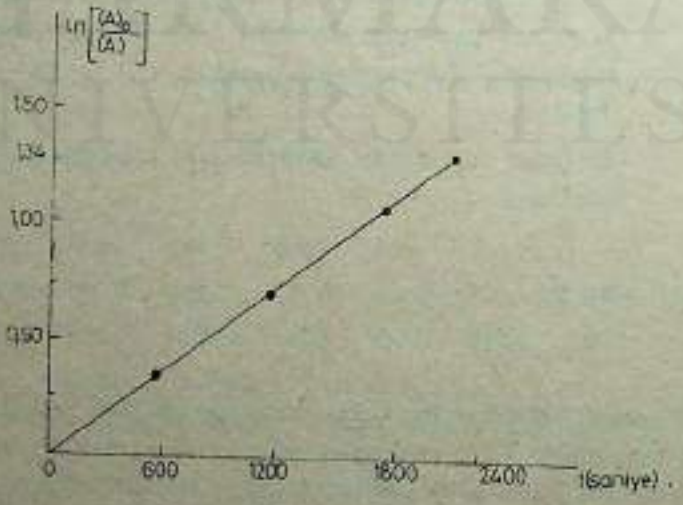
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 1-7

Şimdi de (1-68) denklemine göre aşağıda görülen $\ln (A)_o/(A)$ değerlerini t değerlerine karşı grafiğe geçirelim (Şekil 1-8).

t(s)	:	0	600	1200	1800	2400
$\ln\left[\frac{(A)_o}{(A)}\right]$	:	0	0,34	0,67	1,03	1,34



Şekil 1.8

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir doğru elde ediyoruz. O halde reaksiyon 1 nci basamak reaksiyonudur. Çünkü (1-88) denklemi 1 nci basamak reaksiyonunun integre edilmiş halidir:

$$\ln \left(\frac{(A)_o}{(A)} \right) = k \cdot t$$

Bu doğrunun eğimi $5,6 \times 10^{-4}$ olup bize k nın değerini verir;
o halde $k = 5,6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ dir.

(1-81) denklemi 2 nci basamak için integre denklem olup

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_o} + kt \qquad \frac{1}{(A)} = \frac{1}{(A)_o} + kt$$

1/(A) ve t değerleri grafiğe alınırsa bir eğri elde edilir. O halde reaksiyon 2 nci basamaktan değildir yani reaksiyon sıfırıncı ve 2 nci basamaktan değil, 1 nci basamaktandır.

Alıştırma 1 - 11: NaOH ile Etil p-nitrobenzoat maddelerinin sulu aseton içinde etkileşmesi reaksiyonu 15°C de yapılmış:

$$P - O_2NC_6H_4COOC_2H_5 \rightarrow P - O_2NC_6H_4COONa + C_2H_5OH$$

ve çok hızlı olan bu reaksiyon özel bir yöntemle incelenmiştir. Deney şöyle yapılmıştır: 5 ml 0,1 Molar NaOH çözeltisi ince bir cam tüpcük içine hapsedilmiş olarak, daha büyük bir cam kap içine konmuştur. Büyük cam kabın içinde ise 5 ml 0,1 Molar etil p-nitrobenzoat çözeltisi vardır. Sistem belli ve sabit bir sıcaklığa geldikten sonra ince tüpcük kırılarak iki çözeltinin reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Bir t zamanı sonunda bütün karışım belli hacimde standart asit içine boşaltılmış ve böylece reaksiyonun durması sağlanmıştır. Sonra asidin fazlası standart alkali çözeltisiyle geri titre edilmiştir. Denel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

t(s)	NaOH derişimi a-x(mol/lt)	reaksiyona giran kısım x(mol/lt)	$\frac{x}{a-x}$	Hesaplanan reaksiyon hız sabiti $k(lt\ mol^{-1}s^{-1})$
0	0,0500	0,0000	0,000	—
120	0,0334	0,0164	0,492	0,0819
240	0,0256	0,0245	0,953	0,0795
530	0,0155	0,0344	2,226	0,0845
600	0,0148	0,0351	2,378	0,0791

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

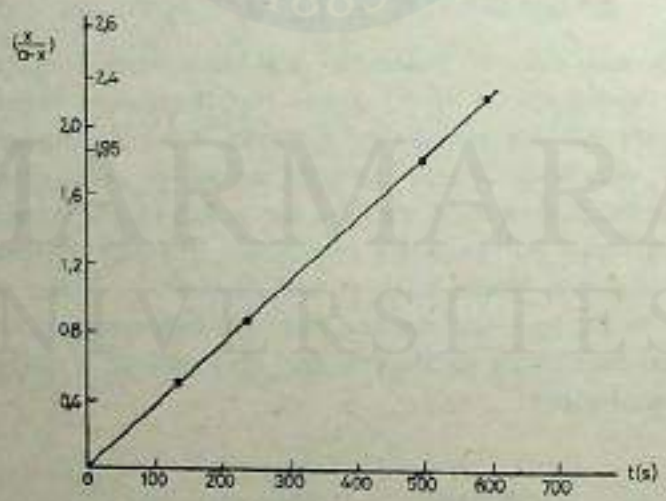
NaOH'ın başlangıç derişimini a ile gösteriyoruz. a = 0,0500 mol/lt dir. t zamanı sonunda NaOH'ın derişimi (a-x) olup bu aynı zamanda etil p-nitrobenzoat'ın t zamanı sonundaki derişimidir, çünkü ikisinin başlangıç derişimleri aynı alınmıştı. Bu 2 nci basamak reaksiyonunun hız sabitini bulunuz?

Çözüm Başlangıç derişimleri eşit alındığına göre (1-79) ve (1-79a) denklemlerini kullanmalıyız.

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}; \qquad kt = \frac{x}{a(a-x)}$$

$$\frac{x}{a-x} = k\,a\,t$$

Bu son bağıntıya göre x/(x-a) ile t grafiğe alınırsa bir doğru elde edilmelidir şekil (1-9).



Şekil 1-9

$$\text{Eğim} = \frac{1,95}{500} = 3,90 \times 10^{-3}\,s^{-1} \text{ bulunur.}$$

Eğim = k a olduğundan, a = 0,0500 mol/lt koyarak

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$k = \frac{\text{Eğim}}{a} = \frac{3{,}90 \times 10^{-3}}{0{,}0500} = 0{,}0782 \text{ lt mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

buluruz. Cetveldeki k değerleri hesapla bulunmuşlardır. Bunların ortalaması olan 0,0812 değeri grafikle bulunan 0,0782 değeriyle uyuşmaktadır. En doğru değer grafikle bulunandır. Çünkü bütün denel noktalardan geçen en iyi doğrunun eğiminden bulunmuştur. Daha güvenilir sonuç elde etmek istenirse en iyi doğru veya en iyi eğim, Gauss'un en küçük kareler yöntemiyle bulunabilir.

Alıştırma 1 - 12 : Bir esterin hidrolizi veya sabunlaşması reaksiyonu olan aşağıdaki olayı düşünelim.

$$C_2H_5COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow C_2H_5COO^- + C_2H_5OH$$

Burada ester ve baz eşit derişimlerde alınmışlarsa, 2 nci basamaktan olan bu reaksiyonun kinetiğini inceleyiniz?

Çözüm : Bu örnek Alıştırma (1-9) dan farklıdır çünkü bu kez a ve b derişimleri eşit alınmıştır ve (1-79a) denklemini kullanacağız. Olayın kinetiğini iki türlü inceleyebiliriz.

I) Titrasyon yöntemi

Bu yöntemde bazın derişimi standart bir asitle titre edilerek tayin edilir. Hidroliz (veya sabunlaşma) karışımından bir örnek, fazla ve belli miktardaki standart asit çözeltisine ilâve edilir, böylece reaksiyon durdurulmuş olur ve asidin fazlası standart bir baz çözeltisiyle geri titre edilir. t = o anında ve t = t anında harcanan asit hacimleri V_o ve V ise, başlangıçta ester ve baz miktarlarını eşit aldığımızı hatırlarsak şunları yazabiliriz :

$$a = b = \gamma \cdot V_o \; ; \quad x = \gamma (V_o - V) \; ; \quad (a-x) = (b-x) = \gamma \cdot V$$

Burada x = t anında reaksiyona giren ester kısmı, γ = standart asitten harcanan hacmi baz derişimine çevirmek için gereken faktördür. Şimdi (1-79a) veya (1-78) denklemini kullanırız.

$$kt = \frac{x}{a(a-x)} \; ; \quad kt = \frac{V_o - V}{\gamma V_o V}$$

ve reaksiyon hız sabiti olan k yı hesaplarız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II) İletkenlik yöntemi

Sabunlaşma reaksiyonunda OH^- iyonları harcandığı için reaksiyon ilerledikçe iletkenlik azalacaktır. Gerçi kaybolan OH^- karşılığında ester anyonları oluşuyor ama, ester anyonunun iletkenliği OH^- dan daha azdır. O halde reaksiyon karışımından değişik zamanlarda örnekler alarak iletkenlik ölçmek gereklidir. $t = 0$, $t = t$ ve $t = \infty$ anlarındaki molar iletkenlikler sırasiyle Λ_0, Λ_t ve $\Lambda\infty$ olarak ölçülmüşse, başlangıçta ester ve baz miktarı eşit alındığı için, şunları yazabiliriz:

$$a = \gamma\,(\Lambda_0 - \Lambda\infty)\;; x = \gamma\,(\Lambda_0 - \Lambda_t)\;;\quad (a-x) = \gamma\,(\Lambda_t - \Lambda\infty)$$

çünkü $(\Lambda_0 - \Lambda\infty)$ esterin başlangıç derişimiyle (yani a ile) doğru orantılıdır. Aynı şekilde $(\Lambda_0 - \Lambda_t)$ esterin t zamanında sabunlaşan kısmı ile (yani x ile) doğru orantılıdır. O halde t zamanında esterden geriye kalan derişim, yani $(a-x)$ şuna eşit olur:

$$(a-x) = (\Lambda_0 - \Lambda\infty) - (\Lambda_0 - \Lambda_t) = \Lambda_t - \Lambda\infty$$

Burada γ = iletkenliği derişime çevirmek için gereken faktör olup deneysel olarak tayin edilir. (1-79a) veya (1-78) denkleminde bu değerler kullanılırsa

$$kt = \frac{x}{a(a-x)} = \frac{\gamma\,(\Lambda_0 - \Lambda_t)}{\gamma\,(\Lambda_0 - \Lambda\infty)\;(\Lambda_t - \Lambda\infty)\,\gamma}$$

$$kt = \frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{\gamma\,(\Lambda_0 - \Lambda\infty)\;(\Lambda_t - \Lambda\infty)}$$

k reaksiyon hız sabiti hesaplanabilir.

Alıştırma 1 - 13 : $A + B \rightarrow C + D$ reaksiyonu eşit derişimde A ve B ile başlayarak O°C da oluşturulmuş ve aşağıdaki değerler ölçülmüştür.

t(dak)	0	5	10	15
(a-x) veya (b-x) (mol/lt)	0,0050	0,0026	0,0017	0,0013

Bütün verileri SI birimlerine çeviriniz ve:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Grafik yöntemiyle bu reaksiyonun 2 nci basamaktan olduğunu gösteriniz?

b) Reaksiyonun hız sabitini (k) bulunuz?

Çözüm

a) İlk olarak verileri SI birimlerine çevirelim: Reaksiyon 273 K da oluşturulmuştur. Denel olarak ölçülen değerler şunlardır. A ve B maddelerinin başlangıç derişimleri a ve b ile gösteriliyor ve bunlar başlangıçta eşit alınmışlardır.

$$a = b = 0.0050 \text{ mol/lt} = 5{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

t(dak)	:	0	5	10	15
(a-x) (mol/dm³)	:	$5{,}00 \times 10^{-3}$	$2{,}60 \times 10^{-3}$	$1{,}70 \times 10^{-3}$	$1{,}30 \times 10^{-3}$
$\frac{1}{a\text{-}x}$ (dm³/mol)	:	$2{,}00 \times 10^{2}$	$3{,}85 \times 10^{2}$	$5{,}88 \times 10^{2}$	$7{,}70 \times 10^{2}$

(1.79a) denklemini kullanalım.

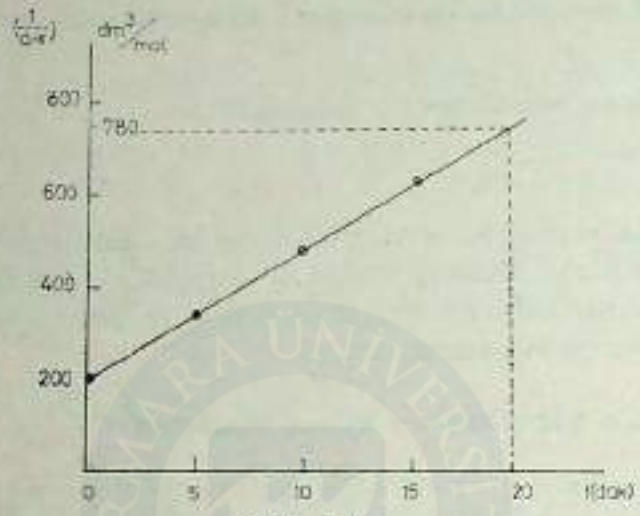
$$kt = \frac{1}{a\text{-}x} - \frac{1}{a}$$

$$\frac{1}{a\text{-}x} = kt + \frac{1}{a}$$

Bu son bağıntıya göre 1/a-x ile t grafiğe alınırsa, bir doğru elde edilmeli ve doğrunun eğimi k olmalıdır. Yukardaki değerlerin grafiğe alınışı aşağıdaki Şekil (1-10) da görülüyor. Bir doğru elde edildiğine göre reaksiyon 2 nci basamaktandır.

b) Doğrunun eğimi $= k = \frac{780}{20} = 390 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$ olur. Doğrunun ordinat eksenini kestiği yerin ordinatı ise 1/a yı verir; o halde $1/a = 200$ ve $a = 1/200 = 0{,}0050 \text{ mol/lt} = 5{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ verir ki bu değer problemde başlangıç derişimi olarak verilen değerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 1-10

1 - 10 Üçüncü basamak reaksiyonları

Bu reaksiyonlarda üç ayrı molekül reaksiyona girer:

$$A + B + C \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (1\text{-}89)$$

(a) *En basit hal, her üçünün derişimlerinin eşit olduğu haldir; a=b=c*

O zaman üçüncü basamak reaksiyonunun diferansiyel bağıntısı şöyle olur:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \qquad (1\text{-}90)$$

İntegrasyon yapılırsa

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = kdt$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \text{sabit} \qquad (1\text{-}91)$$

Reaksiyonun başlangıcında yani t=ó iken x=o olduğundan

$$\text{sabit} = \frac{1}{2a^2}$$

bulunur. Bu değer (1-91) de yerine konursa

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \qquad (1\text{-}92)$$

$$kt = \frac{1}{2ta^2} \left[\frac{x\,(2a-x)}{(a-x)^2} \right] \qquad (1\text{-}93)$$

Bu son bağıntılar en basit 3 ncü basamak reaksiyonu için integre edilmiş bağıntılardır.

Yarılanma Süresi

Bu son iki bağıntı yardımiyle yarılanma süresini bulalım.

$t = t_{1/2}$ için, $x = a/2$ olacak ve

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \qquad (1\text{-}94)$$

elde ederiz. Basamak sayısı n ise, yarılanma süresi şu genel bağıntı ile verilir.

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)\,k\,a^{n-1}} \qquad (1\text{-}94)a$$

veya

$$t_{1/2} \; \alpha \; \frac{1}{a^{n-1}} \qquad (1\text{-}94)b$$

olur. Demek ki reaksiyonun basamağı ne olursa olsun, yarılanma süresi başlangıç derişimin (n-1) inci kuvvetiyle ters orantılıdır.

Görüldüğü gibi üçüncü basamak reaksiyonunda yarılanma süresi, başlangıç derişiminin karesi ile ters orantılıdır.

(b) *Reaksiyona giren maddelerin başlangıç derişimleri a,b,c birbirinden farklı ise* diferansiyel denklem şöyle olur:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)\;(b-x)\;(c-x) \qquad (1\text{-}95)$$

Bunun integrasyonu karmaşık bir bağıntı olup kullanışlı değildir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(c) *Maddelerden ikisinin derişimi eşit ise, $a=b$ demektir.*

Diferansiyel ve integral denklemler şöyle olur:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2\,(c-x) \qquad (1\text{-}96)$$

$$k = \frac{1}{t(c-a)^2}\left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln\frac{c(a-x)}{a(c-x)}\right] \qquad (1\text{-}97)$$

(d) *Moleküllerden ikisi birbirinin aynı ise:*

$$2\,A + B \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (1\text{-}98)$$

Herhangi bir t anındaki derişimler (a-2x) ve (b-x) olacağından, diferansiyel ve integral denklemler şöyle olur:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^2\,(b-x) \qquad (1\text{-}99)$$

$$k = \frac{1}{t(2b-a)^2}\left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln\frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right] \qquad (1\text{-}100)$$

Başlangıç derişimi C_o ve herhangi bir t anındaki derişim C ile gösterilirse (1-92) denklemi yerine

$$k = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_o^2}\right] \qquad (1\text{-}101)$$

bulunur.

Üçüncü basamak reaksiyonların sayısı çok azdır. Beş tane homojen gaz reaksiyonu 3ncü basamaktandır. Bunlar NO ile klor, brom, oksijen, hidrojen ve döteryum arasındaki reaksiyonlardır. Örnek olarak gaz fazındaki NO ve Cl_2 arasında oluşan 3 ncü basamak reaksiyonunu ele alalım:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$2\,NO + Cl_2 \rightarrow 2\,NOCl \qquad (A)$$

Bu reaksiyonun iki adımda oluştuğu Trautz tarafından ileri sürülmüştür:

$$NO + Cl_2 \rightleftarrows NOCl_2 \qquad (B)$$

$$NOCl_2 + NO \xrightarrow{k'} 2NOCl \qquad (C)$$

B ve C adımlarının toplamı A yı verir. B adımı bir denge reaksiyonudur. Denge sabiti K ise şunu yazabiliriz.

$$K = \frac{[NOCl_2]}{[NO]\,[Cl_2]} \; ; \; [NOCl_2] = K\,[NO]\,[Cl_2] \qquad (D)$$

Ürün maddenin oluşması (C) adımında olmaktadır.

$$\frac{d[NOCl]}{dt} = k'\,[NO]\,[NOCl_2] \qquad (E)$$

D bağıntısı, E de yerine konursa

$$\frac{d[NOCl]}{dt} = k'\,K[NO]^2\,[Cl_2] \qquad (F)$$

$k = k'\,K$ dersek: $\dfrac{d[NOCl]}{dt} = k[NO]^2\,[Cl_2]$ (G)

Üçüncü basamak bir reaksiyon olduğu görülür.

Çözeltideki 3 ncü basamak reaksiyonlarına örnek olarak, $Fe(II)SO_4$ ın sudaki oksidasyonu, sulu çözeltide iyodür ve Fe(III) iyonları arasındaki reaksiyonu ve eter fazında benzoil klorür ile alkoller arasındaki reaksiyonu sayabiliriz.

Özel :

Bu bölümün özeti cetvel (1-1) ve cetvel (1-2) de verilmiştir.

Cetvel 1-1. Reaksiyonların basamaklarına göre, bağıntılar, k birimleri ve yarılanma süreleri (başlangıç derişimleri a,b,... ile ve herhangi bir t anında reaksiyona giren derişim ise x ile gösterilmiştir).

Basamak	diferansiyel bağıntı	İntegral bağıntı	k sabitinin birimi	yarılanma süresi bağıntısı
0	$dx/dt=k$	$x=kt$	mol $lt^{-1}s^{-1}$	$t_{1/2}=a/2k$
1	$dx/dt=k(a-x)$	$kt=\ln\left(\frac{a}{a-x}\right)$	s^{-1}	$t_{1/2}=\frac{0{,}693}{k}$
1/2	$dx/dt=k(a-x)^{1/2}$	$k=\frac{2}{t}\left(a^{1/2}-(a-x)^{1/2}\right)$	$mol^{1/2}\,lt^{-1/2}\,s^{-1}$	—
2	$dx/dt=k(a-x)^2$	$k=\frac{1}{t}\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)$	$lt\,mol^{-1}\,s^{-1}$	$t_{1/2}=\frac{1}{ka}$
3/2	$dx/dt=k(a-x)^{3/2}$	$k=\frac{2}{t}\left(\frac{1}{(a-x)^{1/2}}-\frac{1}{a^{1/2}}\right)$	$lt^{1/2}\,mol^{-1/2}\,s^{-1}$	—
2	$dx/dt=k(a-x)(b-x)$	$k=\frac{1}{t(a-b)}\ln\left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right)$	$lt\,mol^{-1}\,s^{-1}$	—
3	$dx/dt=k(a-x)^3$	$k=\frac{1}{2t(a-x)^2}-\frac{1}{2a^2}$ $k=\frac{1}{2t}\left(\frac{2ax-x^2}{a^2(a-x)^2}\right)$	$lt^2\,mol^{-2}\,s^{-1}$	$t_{1/2}=\frac{3}{2ka^2}$

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Cetvel 1-2. Reaksiyonların basamaklarına göre, bağıntılar ve yarılanma süreleri (başlangıç derişimi C_o ile ve herhangi bir t anındaki derişim ise C ile gösterilmiştir).

Basamak	diferansiyel bağıntı	integral bağıntı	yarılanma süresi bağıntısı
0	$-dc/dt = kC^* = k$	$k = \frac{C_o - C}{t}$	$t_{1/2} = C_o/2k$
1	$-dc/dt = k\,C$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C}$	$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$
1/2	$-\frac{dc}{dt} = k\,C^{1/2}$	$k = \frac{2}{t} [C_o^{1/2} - C^{1/2}]$	—
2	$-\frac{dc}{dt} = k\,C^2$	$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} \right]$	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_o}$
3/2	$-\frac{dc}{dt} = kC^{3/2}$	$k = \frac{2}{t} \left[\frac{1}{C^{1/2}} - \frac{1}{C_o^{1/2}} \right]$	—
3	$-\frac{dc}{dt} = kC^3$	$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_o^2} \right]$	$t_{1/2} = \frac{3}{2kC_o^2}$

ARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Problemler

1-1 : A ve B maddeleri arasındaki reaksiyon 85°C de izlenmiş ve aşağıdaki denel veriler elde edilmiştir.

a) Bu reaksiyonun hız sabitini bulunuz? A nın ve B nin başlangıç derişimleri, sırasiyle a ve b ile, her birinden azalan derişim ise x ile gösterilebilir.

b) Reaksiyonun hız denklemini yazınız?

t(s)	(a-x) mol/lt	(b-x) mol/lt	(x) mol/lt	k (lt mol^{-1} s^{-1})x 10^3 (1-77 bağıntısından)
0	0,076	0,051	—	—
150	0,073	0,048	0,006	5,6
300	0,070	0,045	0,009	5,8
600	0,066	0,040	0,014	5,8
1200	0,058	0,032	0,023	5,4
2400	0,049	0,023	0,031	5,6
4200	0,041	0,015	0,039	5,4
5400	0,038	0,012	0,042	5,4

$a = 0{,}076$ mol/lt ; $b = 0{,}051$ mol/lt

Cevap : (a) Formülde yerine koyarak : $k_{ort} = 5{,}5 \times 10^{-3}$ lt mol^{-1} s^{-1}, [(1-77) formülüne bakınız].

Grafikle : $k_{ort} = 5{,}5 \times 10^{-3}$ lt mol^{-1} s^{-1},

(b) Reaksiyonun hız denklemi :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = 5{,}5 \times 10^{-3}\,[A]\,[B]$$

Yani reaksiyon 2 nci basamaktandır.

1-2 : Bir A maddesi 25°C de B maddesine dönüşüyor. Bu reaksiyon denel olarak izlenmiş ve aşağıdaki değerler ölçülmüştür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

t(s)	A (mol/lt)
0	0,104
11340	0,090
14760	0,086
36000	0,064
65880	0,035
110880	0,021

(a) Reaksiyonun basamağını bulunuz?

(b) Hız sabitini bulunuz?

(c) Yarılanma süresini bulunuz?

Yol gösterme : Sıfırıncı, 1 nci, 2 nci v.s. basamaklara ait entegre denklemleri birer birer deneyerek hangisinin bir doğru verdiğini görünüz. Sonra (a) basamak (b) hız sabiti (c) yarılanma süresi hesaplanabilir.
Cevap : (a) Reaksiyon 1 nci basamaktandır.

(b) Hız sabiti $k = 1{,}44 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

(c) Yarılanma süresi $t_{1/2} = 4{,}8 \times 10^{4}\ s$

1-3 : di-tersiyer butil peroksit [$(CH_3)_3 - C - O - O - C(CH_3)_3$] maddesinin gaz fazında 147°C de termik olarak ayrışarak 2 mol aseton ile 1 mol etan gazlarını vermesi reaksiyonu incelenmiştir. Sistemin hacmi sabit tutulmuş ve 1 mol gazdan 3 mol gaz çıkışı yüzünden meydana gelen basınç artışı denel olarak izlenmiştir. Ölçülen değerler aşağıda verilmiştir. (P_o = 179,5 mm Hg)

t(s)	Toplam basınç P(mm Hg)	$(3P_o - P_o) = 2P_o$ (mm Hg)	$(3P_o - P)$ (mm Hg)
0	179,5	359,5	359,5
360	198,6	»	339,9
600	210,5	»	328,0
1080	231,9	»	306,6
1800	262,1	»	276,4
2520	288,9	»	249,6

1 mol peroksit gazı → 2 mol aseton gazı + 1 mol etan gazı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(a) Reaksiyonun basamağını

(b) Hız sabitini

(c) Yarılanma süresini hesaplayınız?

(Yol gösterme) : Burada butil peroksit gazının başlangıç basıncı P_o ise, reaksiyon tamamlandığında son basınç 3 P_o olacaktır. Net basınç artışı 2 P_o dır. Herhangi bir t anından reaksiyonun sonuna kadar meydana gelecek olan basınç artışı, mevcut olan peroksit miktarı ile (yani t anında henüz reaksiyona girmemiş olan miktar ile) orantılıdır. Herhangi bir t anındaki sistemin basıncı (toplam basınç) P ise, aşağıdaki orantılar var demektir :

C_o , $(P_{son} - P_o)$ ile yani $(3\,P_o - P_o) = 2\,P_o$ ile orantılıdır.

C , $(P_{son} - P)$ ile yani $(3\,P_o - P)$ ile orantılıdır.

Burada C_o reaksiyona giren maddenin (butil peroksitin) başlangıç derişimi; C ise herhangi bir t anındaki derişimidir.

(1-65) bağıntısına göre bir grafik çizilirse bir doğru elde edilir. Grafiğin doğru çıkması reaksiyonun 1 nci basamaktan olduğunu gösterir. $\log C = \log(3P_o - P)$ ve $\log C_o = \log(2P_o)$ alınabilir. Doğrunun eğiminden k hesaplanır. k belli olunca $t_{1/2}$ bulunur. Bu problem Alıştırma (1-4) e benziyor.

Cevap : (a) Reaksiyon 1 nci basamaktandır

(b) Hız sabiti $k = 1{,}43 \times 10^{-4}\ s^{-1}$;

(c) $t_{1/2} = 4800$ s.

1-4 : Dimetil peroksit (CH_3OOCH_3) gazı (metanol eşliğinde) 166,8°C de termik olarak ayrıştırılmış ve çeşitli zamanlarda ölçülen toplam basınçlar aşağıda verilmiştir. Başlangıç basıncı daha çok metanolden gelmektedir. Başlangıçta metanol ve peroksitin kısmi basınçları sırasiyle 400 Torr ve 23 Torr dır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

t(dak)	Toplam basınç (Torr)	$P_\infty - P$ (Torr)	log $(P_\infty - P)$
0,25	427,12	7,84	0,89
1,50	428,27	6,69	0,83
4,00	429,83	5,13	0,71
6,50	431,23	3,73	0,57
9,50	432,48	2,48	0,40
13,00	433,18	1,78	0,25
16,50	433,67	1,29	0,11
48,50	434,96	0	—
76,50	434,96	0	—

Bu peroksit'in ayrışmasında stokyometrik olarak, her iki mol peroksit gazı için 1,4 mol CH_3OH gazı, 0,4 mol CO gazı, 0,2 mol CH_2O gazı ve 1 mol etilen glikol $(CH_2OH)_2$ gazı'nın oluştuğu saptanmıştır. Buna göre reaksiyon sonunda, toplam basınç, başlangıçtaki peroksit basıncının %50 si kadar artmalıdır.

Şunları yazabiliriz. a = başlangıçtaki peroksit basıncı (metanol ile beraber); x = herhangi bir t anında peroksitten ayrışan miktar (basınç); P_o = başlangıç basıncı; P = toplam basınç; P_∞ = Reaksiyonun tamamlanması halindeki basınç;

$$\frac{x}{a} = \frac{P - P_o}{P_\infty - P_o} \; ; \quad \frac{a}{a - x} = \frac{P_\infty - P_o}{P_\infty - P}$$

Yani $x = P - P_o$, $a = P_\infty - P_o$, $a - x = P_\infty - P$

Deney sonuçlarına göre P_∞ = 434,96 Torr dır, çünkü 48,5 dakika sonra toplam basınç değişmiyor.

(a) Reaksiyonun basamağı nedir?

(b) k hız sabiti nedir?

(Yol gösterme: Çeşitli basamakların entegre denklemlerine göre grafikler çizerek hangisinin doğru verdiğini buluruz. Bu size basamağı verecektir. Bulduğunuz doğrunun eğiminden k değerini hesaplayabilirsiniz. (1-62 denklemini kullanabilirsiniz).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Cevap: (a) Reaksiyonun basamağı 1 dir.

(b) Hız sabiti $k = 11{,}3\times10^{-3}$ dak^{-1} $= 1{,}9\times10^{-4}$ s^{-1}.

1-5.

Metil iyodür ile trietilamin arasındaki reaksiyon denel olarak incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur. x = reaksiyona giren miktar. Başlangıçta her iki maddenin derişimi 0,02 mol/lt dir.

t(s)	x(%)	x(mol/lt)	a-x(mol/lt)	$\frac{1}{a-x}$ (lt/mol)
325	31,4	0,00628	0,0137	73,0
1295	64,9	0,0130	0,0070	143
1530	68,8	0,0138	0,0062	161
1975	73,7	0,0147	0,0053	188

İkinci basamaktan olan bu reaksiyonun hız sabitini bulunuz.

(Yol gösterme: (1-78) ya da (1-79a) bağıntılarına bakınız).

Cevap: $k = 7{,}2\times10^{-2}$ lt/mol s.

1-6.

Laktik asidin enzimle katalizlenerek oksidasyonu incelenmiş ve başlangıç derişimi 0,320 mol/lt alınarak şu denel sonuçlar bulunmuştur.

t(s)	x(mol/lt)
300	$2{,}55\times10^{-3}$
480	$4{,}12\times10^{-3}$
600	$5{,}11\times10^{-3}$
780	$6{,}71\times10^{-3}$
960	$8{,}16\times10^{-3}$

(a) Birinci basamaktan olan bu reaksiyonun hız sabitini formülde yerine koyma yöntemiyle bulunuz?

(b) Hız sabitini grafik yöntemle bulunuz?

Cevap: (a) $k = 3{,}1\times10^{-5}$; $2{,}1\times10^{-5}$; $2{,}5\times10^{-5}$; $2{,}8\times10^{-5}$; $2{,}6\times10^{-5}$; $k_{ort} = 2{,}6\times10^{-5}$ s^{-1}

(b) Grafikle $k = 2{,}5\times10^{-5}$ s^{-1}

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2 REAKSİYON BASAMAĞININ SAPTANMASI

2-1 Formülde yerine koyma yöntemi

A + B → ürün(ler) şeklinde bir reaksiyonda, eğer hız A nın derişiminin (m) inci kuvvetiyle ve B ninkinin (n) inci kuvvetiyle orantılı ise, diferansiyel denklem

$$\frac{d\,C_x}{dt} = k\,C_A^m \cdot C_B^n \qquad (2\text{-}1)$$

şeklinde yazılır. Burada reaksiyonun basamağı (m+n) dir. m ve n değerleri 1, 2, 3 gibi tam sayılar olabilmekle beraber 1,5; 1; 3; 1,6 gibi sayılar da olabilirler. Genel olarak x ile reaksiyon basamağını gösterirsek (x=m+n+...) şunları yazabiliriz.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \qquad x = 2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \cdot C_B^0 \qquad x = 2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^3 \qquad x = 3$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^{1,3} \cdot C_B \qquad x = 2{,}3$$

Reaksiyonların çoğu gerçekte kompleks (karmaşık) reaksiyonlardır. Böyle bir kompleks reaksiyon, basit ilkel olan fakat beraberce oluşan birkaç ara reaksiyondan ibaret olabilir (1.37 reaksiyonuna bakınız).

Formülde yerine koyma yöntemi şöyle uygulanır. Deney sonuçları çeşitli formüllerde yerine konur. Hangi formül sabit k değerleri ve-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

rirse, reaksiyonumuz o formülün ait olduğu basamaktandır diyebiliriz. Örnek olarak, deney sonuçları (1-51) veya (1-53) veya (1-57) formüllerine uygulanınca sabit k değerleri elde ediliyorsa, reaksiyon *sıfırıncı basamak reaksiyonu* demektir.

Deney sonuçları (1-65) veya (1-70) formüllerinde yerine konunca sabit k değerleri elde ediliyorsa, *reaksiyon 1 nci basamak reaksiyonu demektir.* Denel sonuçlar (1-77) veya (1-78) veya (1-81) formüllerinde yerine konunca sabit k değerleri bulunuyorsa reaksiyon *2 nci basamak reaksiyonu* demektir. Nihayet denel veriler (1-92) veya (1-94) veya (1-101) formüllerinde yerine konunca sabit k değerleri bulunuyorsa, reaksiyonun *3 ncü basamak reaksiyonu* olduğu anlaşılır.

Yukarıda sayılan formüllerden hiçbiri sabit k değerleri vermezse, reaksiyonun karmaşık (kompleks) bir reaksiyon olduğu sonucuna varılır. Karmaşık (kompleks) reaksiyonlar için Bölüm 5'e bakınız.

2-2 *Grafik yöntemi*

Bir reaksiyonun basamağını bu yöntemle saptamak için C derişiminin değişik fonksiyonlarını zamana karşı grafiğe geçirir ve bir doğru verip vermediğine bakarız. Örnek olarak : Eğer log C ve t grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilirse reaksiyon 1 nci basamaktandır (1-65 denklemi). Özel bir hal olan, bütün maddelerin başlangıç derişimlerinin eşit olduğu halde, eğer 1/C ve t grafiği bir doğru verirse, reaksiyon 2 nci basamaktan olur (1-81 bağıntısı). Aynı şekilde, eğer $1/c^2$ ile t değerleri bir doğru verirse, reaksiyonumuz 3 ncü basamaktan olur (1-101 denklemi). Nihayet eğer C ve t grafiği bir doğru verirse reaksiyon sıfırıncı basamaktan olur (1-57 denklemi).

2-3 *Yarılanma süresi yöntemi*

Basamağı n olan bir reaksiyon için yarılanma süresi başlangıç derişiminin (n-1) inci kuvveti ile ters orantılıdır.

$$\tau = t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}} \qquad (2\text{-}2)$$

($\propto$ işareti «orantılı» demektir).

Bu bağıntı bütün maddeler aynı derişimde bulunuyorlarsa geçerlidir. Eğer başlangıç derişimleri a_1 ve a_2 alınarak iki ayrı deney yapı-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

lırsa bu iki haldeki yarılanma süreleri aşağıdaki bağıntı ile birbirlerine bağlı olurlar :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1} \qquad (2\text{-}3)$$

buradan da

$$n = 1 + \frac{\log (\tau_1/\tau_2)}{\log(a_2/a_1)} \qquad (2\text{-}4)$$

bulunur. Şu halde reaksiyonun yarılanma süresini iki ayrı başlangıç derişiminde tayin edip, (2-4) bağıntısında yerine koyarsak reaksiyonun basamağı olan n bulunmuş olur. Yarılanma süresi şu şekilde de kullanılabilir : Yarılanma süresinin C_o'a nasıl bağlı olduğu araştırılır. Eğer C_o'a bağlı değilse reaksiyon 1 nci basamaktandır (1-70 denklemi).

Eğer yarılanma süresi C_o veya a^2 ile ters orantılı ise 3 ncü basamak reaksiyonu demektir (1-94 denklemi).

2-4 Diferansiyel Yöntemi

Bir reaksiyonun hızı genel olarak

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n \qquad (2\text{-}5)$$

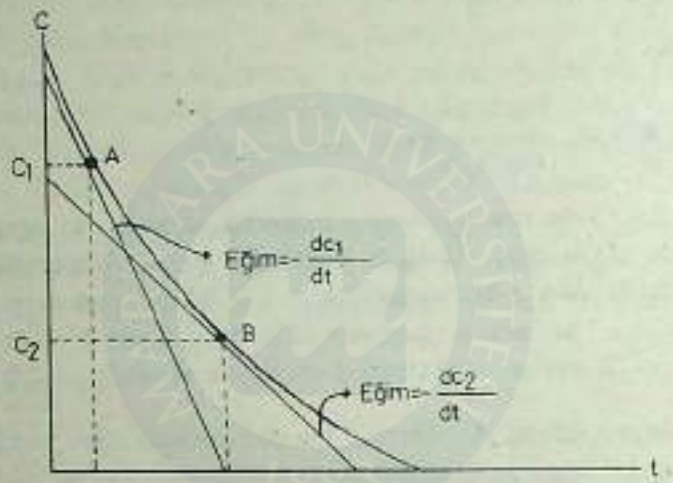
şeklinde yazılabilir. Eğer C_1 ve C_2 derişimleriyle başlanırsa

$$-\frac{dC_1}{dt} = k C_1^n \; ; \; -\frac{dC_2}{dt} = k C_2^n \qquad (2\text{-}6)$$

yazılabilir ve bu iki denklemin logaritmaları alınarak birbirinden çıkarılırsa

$$n = \frac{\log \left(-\frac{dC_1}{dt} \right) - \log \left(\frac{-dC_2}{dt} \right)}{\log C_1 - \log C_2} \qquad (2\text{-}7)$$

bulunur. Yani C ve t grafiğinden, $-dC/dt$ eğimleri, iki ayrı derişim için (A ve B noktaları) bulunur ve (2-7) denkleminde yerine konursa n bulunur (Şekil 2-1).



Şekil 2-1.

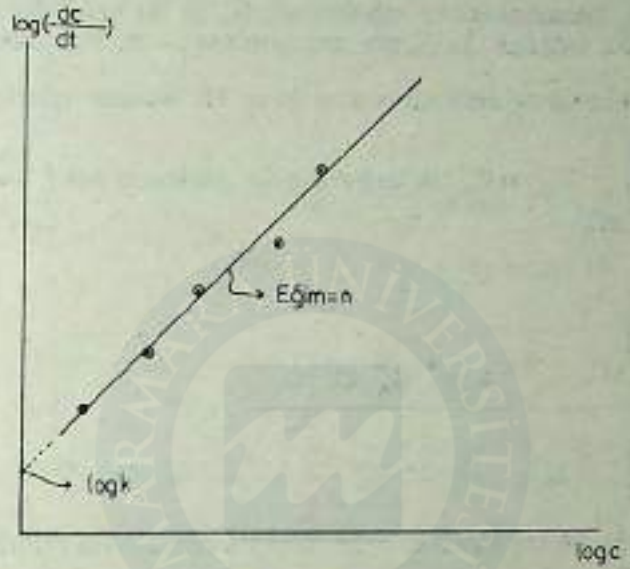
Başka bir yol şudur: Şekil 2-1 deki eğriye birkaç noktada çizilen teğetler yardımıyla log $(-dC/dt)$ değerleri (yani reaksiyon hızlarının logaritmaları) log C değerlerine karşı grafiğe geçirilir:

$$\text{Reaksiyon Hızı} = -\frac{dC}{dt} = k\,C^n \qquad (2\text{-}8)$$

$$\log\left(\frac{-dC}{dt}\right) = \log k + n \log C \qquad (2\text{-}9)$$

denklemlerine göre, eğer reaksiyonumuz kompleks değilse, bir doğru elde edilecektir ki bu doğrunun eğimi n yani reaksiyonun basamağıdır (Şekil 2-2). Eğer bir eğri elde edilirse bu reaksiyonun kompleks yollardan gittiği anlaşılır ve başka yöntemlere başvurmak gerekir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 2-2.

Eğer reaksiyon hızı iki veya daha çok maddenin derişimlerine değişik basamaklardan bağlı ise, yani bağıntı

$$R.H. = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \qquad (2\text{-}10)$$

şeklinde ise, önce B nin derişimi sabit tutularak, yalnız [A] değiştirilir ve yukarda anlatılan diferansiyel yöntemle α saptanır. Aynı şekilde bu kez [A] sabit tutularak [B]nin değişik değerleriyle deney tekrarlanır ve β saptanır. Reaksiyonun toplam basamağı ise $\alpha + \beta$ olur.

2-5 Derişimlerin oranını değiştirme yöntemi

Değişik maddeler reaksiyonda rol alıyorsa, reaksiyonun basamağı, bu maddelerin derişim oranlarını değiştirerek bulunabilir. Maddelerden birinin derişimi fazla miktarda arttırılır ve kısa bir zaman aralığındaki değişiklik saptanır.

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_A^{m} \cdot C_B^{n} \cdot C_c^{l} \qquad (2\text{-}11)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bağıntısında A,B ve C çeşitli maddeleri ve m, n, i ise bunlara göre reaksiyonun basamaklarını gösterirse, C_A yı iki kat arttırarak ve C_B ile C_c yi sabit tutarak $\Delta x/\Delta_t$ nin saptanması ile m bulunabilir.

C_A iki kez arttırıldıktan sonra kısa bir zaman içinde gözlenen hız $\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{2C_A}$ ve C_A ilk değerleri ile gözlenen hız $\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{C_A}$ ise

$$\frac{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{2C_A}}{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{C_A}} = \frac{k \cdot 2^m \cdot C_A^m \cdot C_B^n \cdot C_C^i}{k \cdot C_A^m \cdot C_B^n \cdot C_c^i} = 2^m \qquad (2\text{-}12)$$

olur. Eşitliğin sol tarafındaki oran deney sonuçlarıyla bilindiğinden m hesaplanabilir.

Alıştırma 2-1 :

Dibromosüksinik asidin bromomaleik ve hidrobromik aside ayrışması reaksiyonu Vant Hoff tarafından denel olarak incelenmiş ve aşağıda gösterilen zamanlarda oluşan HBr'in miktarları bulunmuştur. KBr'in tayini için Volümetrik analiz kullanılmıştır. Reaksiyonun hız sabitini ve kaçıncı basamaktan olduğunu bulunuz?

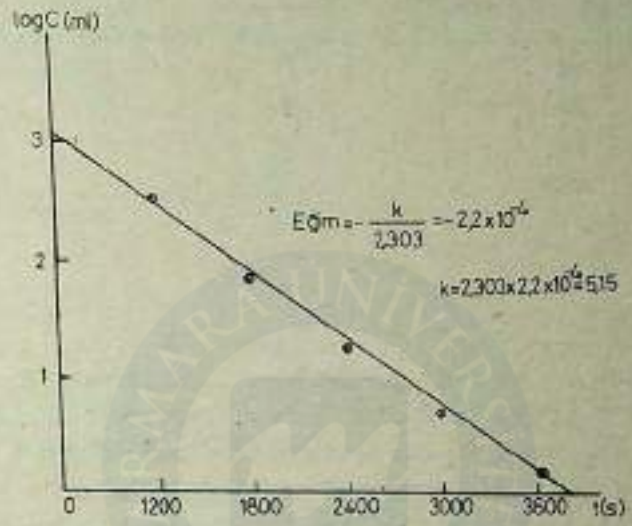
Dibromosüksinik asidin sulu çözeltide ayrışması

t (dak)	$(C_o = 5{,}11$ ml) $C_o - x = C$ (ml)	Hesaplanan $k \times 10^4$ (s^{-1})
20	2,74	5,17
30	2,02	5,13
40	1,48	5,15
50	1,08	5,18
60	0,80	5,15
		$k_{ort} = 5{,}15$

Çözüm :

Dibromosüksinik asidin C derişimlerinin logaritmeleri t zamanlarına karşı grafiğe alınır ve şekilde görüldüğü gibi, elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılarak k hız sabiti bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 2.3

Noktaların bir doğru üzerinde çıkması reaksiyonun birinci basamaktan olduğunu gösterir. Ayrıca

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{C_o}{C}$$

denkleminde C, C_o ve t değerleri yerlerine konularak her t için k hesaplanabilir. Hesaplanan bu k değerleri yukardaki cetvelin son sütununda verilmiştir. Bu değerlerin sabit kaldığına dikkat ediniz. Hesaplanan k değerleri sabit olduğundan ve k nın hesabında da birinci basamak denklemi (1-65) kullanılmış olduğundan bu reaksiyonun basamağı «bir» dir. Bu problemin çözümünde hem *«formülde yerine koyma»* hem de *«grafik çizme»* yöntemleri uygulanmıştır.

Alıştırma 2-2 :

Gaz halindeki asetonun ayrışmasını inceleyen Hinshelwood grafikleri çizip hesaplarını yaptıktan sonra aşağıdaki sonuçları bulmuştur. Bu reaksiyonun hangi basamaktan olduğunu bulunuz.

Asetonun 601°C de sıcaklık etkisiyle ayrışması

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Başlangıç basıncı (mm Hg)	$t_{1/25}$ (s)	$t_{1/2}$ (s)	$t_{0.75}$ (s)
362	26	77	199
296	27	80	200
230	24	85	240
192	20	78	—
98	30	86	222

Çözüm :

Yukardaki cetvelden görüldüğü gibi yarılanma süresi ve diğer kesir süreleri, başlangıç basıncı ne olursa olsun sabit kalmaktadırlar. Yani yarılanma süresi başlangıç derişimine bağlı değildir. Bu şekilde bir bağıntı ise yalnız 1 nci basamak reaksiyonunda vardır (1.70) denklemi. Şu halde yukardaki reaksiyon 1 nci basamaktandır. Burada «*yarılanma süresi*» yöntemi kullanılmıştır.

Alıştırma 2-3 :

Etil bütiratın hidroksil iyonlarıyla 25°C de sabunlaşması reaksiyonunu inceleyen Williams ve Sudborough'un aşağıda verilen sonuçlarından yararlanarak k hız sabitini ve reaksiyon basamağını bulunuz?

$$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + C_2H_5OH$$

Etil bütirat ve $Ba(OH)_2$, a ve b derişimlerinde olmak üzere karıştırılmış ve reaksiyon, zaman zaman örnekler alıp standart asitle titre ederek izlenmiştir. Geriye kalan $Ba(OH)_2$ miktarları böylece (b-x) ve reaksiyona girmemiş ester miktarları da (a-x) olacaktır.

Etil bütirat'ın $Ba(OH)_2$ ile 20°C de sabunlaşması

t(dak)	(a-x)	(b-x)	k (lt mol^{-1} dak^{-1})
0	19,75	20,85	—
5	14,75	15,85	0,0032
17	9,40	10,50	0,0030
36	5,93	7,03	0,0029
85	3,57	4,67	0,0030

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm :

Son sütundaki k değerleri sabit çıkmıştır ve bunlar 2 nci basamak reaksiyonun integre şekli olan

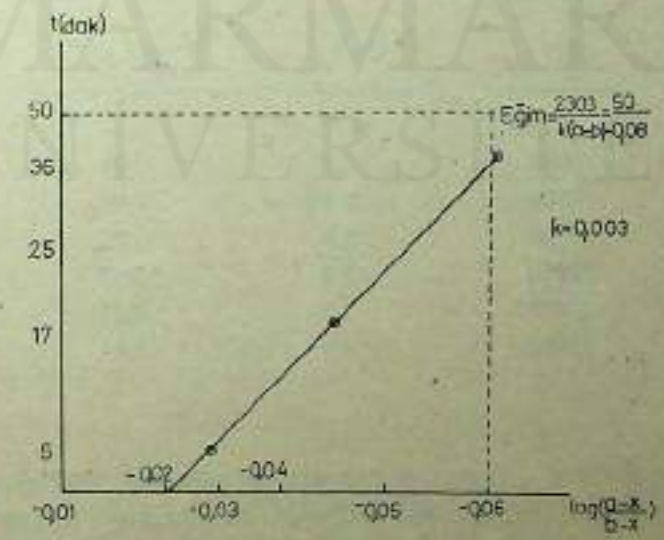
$$k = \frac{2{,}303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

denklemiyle bulunmuşlardır. Şu halde reaksiyon 2 nci basamaktan bir reaksiyondur. «*Denklemde yerine koyma*» yöntemi kullanıldı.

Başka bir çözüm yolu da şudur : t değerlerini log [(a-x)/(b-x)] değerlerine karşı grafiğe alırız ve

$$t = \frac{2{,}303}{k(a-b)} \log \left(\frac{a-x}{b-x} \right) + \frac{2{,}303}{k(a-b)} \log \left(\frac{b}{a} \right)$$

bağıntısına göre bir doğru verip vermediğine bakarız. Bu doğru çizilirse, şekilde görüldüğü gibi eğimden k değeri bulunur.



Şekil 2-4

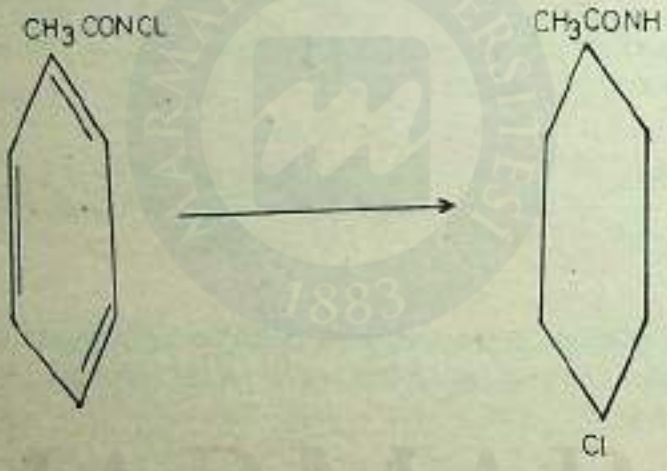
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Burada, absisteki sayıların eksi işaretli olmasından dolayı eğimin eksi çıkacağını, fakat (a-b) değerinin de eksi işaretli olduğunu hatırlarsak, k nın pozitif çıkacağını görürüz. «*Grafik yöntemi*» *kullanıldı.*

Alıştırma 2-4 :

N-Kloer asetanilid'in p-klor asetanilid'e dönüşmesi reaksiyonu için şu değerler verilmiştir.

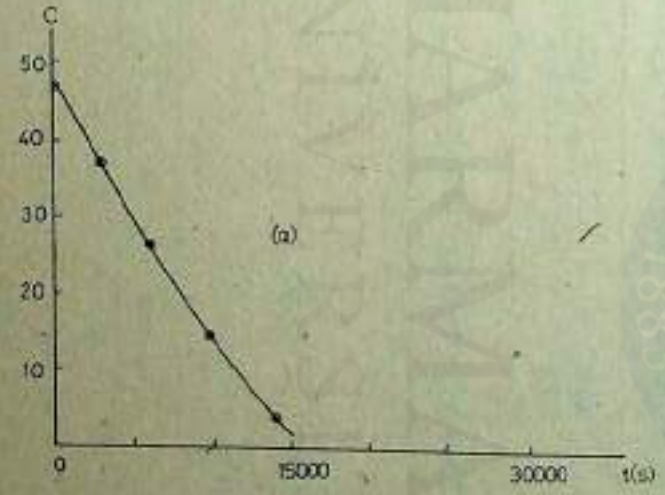
Reaksiyonun basamağını ve k hız sabitini bulunuz?



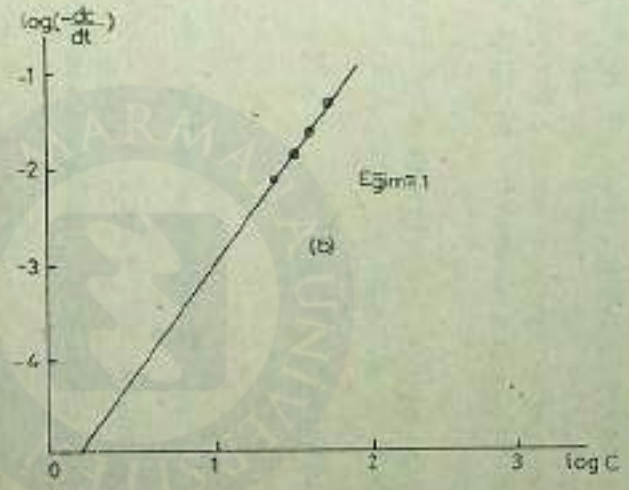
t(s)	C=a-x	$k \times 10^5$ (s^{-1})
0	49,3	—
3600	35,6	9,03
7200	25,75	9,03
10800	18,5	9,07
14400	13,8	10,55
21600	7,3	8,84
28800	4,8	8,09

Çözüm :

İlk olarak C ve t değerleri bir grafiğe alınarak, değişik derişimlerde çizilen teğetlerin eğimleri bulunur. Bu eğimler $-dc/dt$ değerlerini ya da reaksiyon hızlarını verir. Sonra $\log(-dc/dt)$ değerleri $\log C$ lere karşı grafiğe alınır ve çıkacak doğrunun eğimine bakılır.



(a) Alıştırma 2-4 ile ilgili C ve t grafiği



(b) Alıştırma 2-4 ile ilgili log(—dc/dt) ve log C grafiği

Şekil 2.5.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şekil (2-5) de görüldüğü gibi, (a) daki eğriye çeşitli C değerlerinde teğetler çizilmiştir. Bu teğetlerin eğimleri olan $-dc/dt$ değerlerinin logaritmaları alınmış ve bunlar log C değerlerine karşı (b) şeklinde grafiğe geçirilmiştir. Ele geçen doğrunun eğimi 1 bulunuyor, Yani reaksiyon birinci basamaktandır (2-9 denklemine bakınız). «Diferansiyel yöntemini» kullandık.

Ayrıca $k = (2,303/t) \log(C_o/C)$ bağıntısına göre, problemde verilen C ve t değerleri ile $C_o = 49,3$ değerleri yerine konursa

$k = 9 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ bulunur.

Alıştırma 2-5 :

Potasyum okzalat ile Civa (II) klorür arasındaki reaksiyonda :

$$2HgCl_2 + K_2C_2O_4 \rightarrow 2KCl + 2CO_2 + Hg_2Cl_2$$

belli zamanlarda 100°C de çöken Hg_2Cl_2 miktarları aşağıda verilmiştir:

Deney No	$HgCl_2$ (mol/lt)	$K_2C_2O_4$ (mol/lt)	dak	çöken Hg_2Cl_2 (mol)
(1)	0,0836	0,404	65	0,0060
(2)	0,0836	0,202	120	0,0031
(3)	0,0418	0,404	60	0,0032

Bu reaksiyonun basamağını bulunuz?

Çözüm :

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C^m_{HgCl_2} \cdot C^n_{K_2C_2O_4}$$

(1) ve (2) numaralı deneylerden :

$$\frac{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right) \cdot 2 \cdot C_{K_2C_2O_4}}{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right) \cdot C_{K_2C_2O_4}} = \frac{\frac{0,0060}{65}\, k(C_{HgCl_2})^m \cdot (2C_{K_2C_2O_4})^n}{\frac{0,0031}{120}\, k(C_{HgCl_2})^m \cdot (C_{K_2C_2O_4})^n} = 4 = 2^n$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

buradan n = 2 bulunur.

(1) ve (3) numaralı deneylerden :

$$\frac{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right) . 2C_{HgCl_2}}{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right) . C_{HgCl_2}} = \frac{0{,}0060}{0{,}0032} = 2 = \frac{k(2C_{HgCl_2})^m . (C_{K_2C_2O_4})^n}{k(C_{HgCl_2})^m . (C_{K_2C_2O_4})^n} = 2^m$$

buradan da m = 1 bulunur.

Şu halde : $\frac{dx}{dt} = k\,(C_{HgCl_2}) . (C_{K_2C_2O_4})^2$ yazabiliriz.

Yani reaksiyon $HgCl_2$'e göre birinci basamaktan ve $K_2C_2O_4$'e göre ise ikinci basamaktandır. Reaksiyonun genel (veya toplam) basamağı «üç»tür.

Burada «derişimlerin oranını değiştirme» yöntemini kullandık.

Alıştırma 2-6 :

Bir A maddesi 400°C de dimerize oluyor: $2A \rightarrow A_2$. Reaksiyon süresince çeşitli zamanlarda toplam gaz basıncı ölçülerek aşağıdaki değerler bulunmuştur.

t(s) :	0	100	200	300	400	500
Toplam basınç : p (mm Hg)	600	500	450	421	400	384

(a) Reaksiyonun basamağı kaçtır?

(b) Hız sabiti mm Hg^{-1} ve

(c) $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ cinsinden kaçtır?

Çözüm :

(a) A gazının ilk basıncı P_o ve t saniye sonra basınç azalması x olsun. A nın basıncı t saniye sonra $P_A = P_o - x$ olacaktır. Bir mol A_2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

oluşmasına karşılık iki mol A harcanıyor; o halde herhangi bir andaki toplam basınç

$$P = P_A + P_{A_2} = (P_o - x) + \frac{x}{2} = P_o - \frac{x}{2}$$

olur. Buna göre $x = 2(P_o - P)$ ve $P_A = 2P - P_o$ yazılabilir. Dimerizasyon reaksiyonunda bir madde reaksiyona girdiğine göre $2A \rightarrow$ ürün(ler) : (1-79) a ya da (1-78) denklemini kullanabiliriz.

$$kt = \frac{x}{a(a-x)} \; ; \; akt = \frac{x}{a(a-x)}$$

Burada başlangıç derişimi olan a, başlangıç basıncı olan P_o ile orantılıdır; x ise $2(P_o - P)$ ile orantılıdır; (a-x) de $P_A = 2P - P_o$ ile orantılıdır. O halde (1-78) denklemi şöyle yazılabilir :

$$\frac{2(P_o - P)}{(2P - P_o)} = P_o\, kt$$

Bu son bağıntıya göre $2(P_o - P)/(2P - P_o)$ değerleri t ye karşı grafiğe alınınca bir doğru vermelidir. Doğru verirse reaksiyonumuzun basamağı 2 olur.

Verilen değerlerden yararlanarak şu yeni değerleri yazabiliriz ($P_o = 600$ mm Hg) :

t(s)	: 0	100	200	300	400	500
$2(P_o-P)/(2P-P_o)$	: 0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5

$(3P_o-2P)/(2P-P_o)$ değerleri grafiğe alınırsa eğimi 5×10^{-3} s^{-1} olan bir doğru verir. Doğru vermesi reaksiyonun 2 nci basamaktan olduğunu gösterir.

(b) (1-78) denklemine göre doğrunun grafikten bulunan eğimi $= ak = P_o\, k = 5\times10^{-3}$ s^{-1} dir. Buradan $k = 5\times10^{-3}/600 = 8{,}3\times10^{-6}$ mm Hg^{-1} s^{-1} bulunur.

(c) Hız sabitini dm^3 mol^{-1} s^{-1} cinsinden hesaplayalım : A gazının ideal olduğunu varsayarak (SI birimleri kullanalım) :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$PV = nRT$; $C = n/V = P/RT$

yazabiliriz. $P_o = 600$ mm Hg $= (101{,}325 \times 10^3 \times 600)/760$ N m^{-2}

1 atm $= 101{,}325 \times 10^3$ N m^{-2}; $R = 8{,}314$ (N m) (mol^{-1} K^{-1})

$$600 \text{ mm Hg} = \frac{101{,}325 \times 10^3 (\text{N m}^{-2}\ \text{atm}^{-1}) \times 600 \text{ (mm Hg)}}{760 \text{ (mm Hg atm}^{-1})} = 8 \times 10^4 \text{ N m}^{-2}$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{n}{V} = C = \frac{8 \times 10^4 \text{ (N m}^{-2})}{8{,}314 \text{ (N.m) (mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times 673 \text{ (K)}} = 14{,}3 \text{ mol m}^{-3}$$

$$= 14{,}3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$C = 14{,}3 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} A gazının başlangıç derişimi olup

$ak = P_o\, k = Ck = 5 \times 10^{-3}$ s^{-1} den yararlanırız:

$$Ck = 5 \times 10^{-3}\ s^{-1};\ k = \frac{5 \times 10^{-3}}{C} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1})}{14{,}3 \times 10^{-3} \text{ (mol dm}^{-3})} = 0{,}350 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}}$$

buluruz.

Problemler

2-1.

A ve B maddeleri arasındaki reaksiyonun başlangıç hızı (B basıncı 10 Torr olarak sabit tutulunca) A nın basıncı ile aşağıdaki gibi değişiyor:

(1 Torr = 1 mm Hg).

A nın basıncı (Torr)	10	15	25	40	60	100
Reaksiyon hızı $\times 10^3$ (Torr s^{-1})	1,0	1,22	1,59	2,00	2,45	3,16

Reaksiyonun başlangıç hızı (A basıncı 10 Torr olarak sabit tutulunca) B nin basıncı ile aşağıdaki gibi değişiyor:

B nin basıncı (Torr)	10	15	25	40	60	100
Reaksiyon hızı $\times 10^3$ (Torr s^{-1})	1,0	1,84	3,95	8,00	14,7	31,6

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(a) Reaksiyonun A ya ve B ye göre kaçıncı basamaktan olduğunu bulunuz.

(b) Reaksiyon hızına başka madde etki etmediğini kabul ederek, bu reaksiyonun toplam basamağını bulunuz.

(c) Toplam basamağa göre, reaksiyonun hız sabitini basınç birimi (Torr) kullanarak hesaplayınız.

(d) Sıcaklık 400°C olduğunda, hız sabitini, derişim birimi (mol/cm³) cinsinden bulunuz? (Kesim 2-4 ve 2-5'e bakınız).

Yol gösterme :

(a) Yukardaki denel değerleri kullanarak, her iki hal için log(hız) ve log(basınç) grafiklerini çiziniz. Birer doğru verirler. Eğimlerden n ve m basamakları bulunur.

(b) A ya ve B ye göre basamakların toplamı, toplam basamağı verir. (A = 10 Torr ve B = 10 Torr iken hız = $1{,}0\times10^{-1}$ $Torr^{-1}$ s^{-1} dir).

Böylece toplam basamak n + m = 2 olarak bulunur.

(c) Hız = $k\times C^{n+m}$; Hız = $k\times10^{2}$ den k = $1{,}0\times10^{-3}$ $Torr^{-1}$ s^{-1} bulunur. (C ile derişimi gösteriyoruz ve yerine 10 Torr olan basıncı alıyoruz).

(d) PV = nRT; P = C.RT; R = 62361 cm^3 Torr K^{-1} mol^{-1};

400°C veya 400 + 273 = 673 K de 1 Torr = 1/62361 (673) mol cm^{-3} olduğundan :

$k = 1{,}0\times10^{2}$ ($Torr^{-1}$ s^{-1}) $\times$ 62361 $\times$ 673 (cm^3 mol^{-1} Torr)

$k = 1{,}0\times10^{-5}\times62361\times673$ cm^3 mol^{-1} s^{-1}

$k = 4{,}2\times10^{2}$ cm^3 mol^{-1} s^{-1}

bulunur.

Cevap :

(a) A ya göre, 0,5 inci basamak; B ye göre 1,5 uncu basamak

(b) Toplam basamak = 2;

(c) 2 nci basamak reaksiyonunun hız sabiti k = $1{,}0\times10^{-5}$ $Torr^{-1}$ s^{-1};

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(d) $k = 4{,}2 \times 10^{2}\ cm^{3}\ mol^{-1}\ s^{-1}$;

2-2 .

Bir reaksiyonun başlangıç (ilk) hızı, reaksiyona giren maddenin basıncı ile aşağıdaki gibi değişiyor.

Basınç (Torr)	1,0	1,41	1,78	2,24	3,35	6,31	10,0
Reaksiyon hızı $\times 10^{3}$ (Torr s^{-1})	1,0	2,0	3,16	5,01	11,2	23,4	42,7

Basınç (Torr)	20,0	31,6	63,1	100
Reaksiyon hızı $\times 10^{3}$ (Torr s^{-1})	100	166	316	501

(a) Bu maddenin basıncı sırasiyle 1,0 Torr ve 100,0 Torr iken, reaksiyon basamağı bu maddeye göre ne olur?

(b) Bu reaksiyonun niteliği hakkında ne söyleyebilirsiniz?
[Yol gösterme : log (hız) ve log(basınç) grafiğini çiziniz. Grafikte eğimi 2 olan ve 1 olan iki doğru olacaktır. P = 1,0 Torr veya logP = O olan kısımdaki basamak 2 ve P = 100,0 Torr veya logP = 2 olan kısımdaki basamak 1 bulunur].

Cevap : (a) P = 1,0 Torr iken reaksiyon 2 nci basamak; P = 100,0 Torr iken reaksiyon 1 nci basamak reaksiyonudur.

(b) Reaksiyonun niteliği : Basamak basınçla değiştiğine göre, basit değil, karmaşık bir reaksiyon olmalıdır.

2-3 .

A ve B gazları arasındaki reaksiyonda, B nin basıncı çok fazla iken, yarılanma süresi A nın basıncına aşağıdaki gibi bağlı bulunmuştur :

$t_{1/2}$ (s)	126	110	101	95,6	88,0	83,1	99,4
A basıncı (Torr)	5	10	15	20	30	40	50

(a) Bu reaksiyonun basamağı A ya göre kaçtır?

A ve B stökyometrik oranda reaksiyona sokulunca yarılanma süresi toplam basınçla aşağıdaki gibi değişiyor :

$t_{1/2}$ (s)	251	144	104	82,9	59,9	47,6	39,8
Toplam basınç (Torr)	50	100	150	200	300	400	500

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Reaksiyonun basamağı B ye göre kaçtır?

(c) Bu verilerden hız sabitini hesaplayabilirmisiniz?

[Yol gösterme : (a) (1-94 b) denklemlerine göre $\log(t_{1/2})$ ile log(A basıncı) grafiği çizilirse, doğrunun eğimi (1-n) olacaktır. Buradan A ya göre basamak sayısı (n) bulunur.

(b) Yine $\log(t_{1/2})$ ile log(toplam basınç) grafiği çizilirse toplam basamak sayısı (n+m) bulunur. İkisinin farkı B ye göre basamak sayısını (m) verir].

Cevap : (a) n= 1,2; (b) n + m = 1,8 ; m = 0,6; (c) Bu verilerle k hesaplanamaz.

2-4 .

Sakkarozun inversiyonu reaksiyonu denel olarak polarize ışığı döndürme açısını ölçme yoluyla incelenmiş ve aşağıdaki değerler ölçülmüştür.

$$C_{12}H_{12}O_{11} + H_2O \xrightarrow[\text{katalizör}]{H^+} \underset{\text{Früktoz}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{glükoz}}{C_6H_{12}O_6}$$

$t(s) \times 10^3$	: 0	14,400	43,200	86,400	172,800	∞
Döndürme açısı (R) (derece):	87,3	74,25	53,75	31,6	7,19	−12,0
$(R_t - R_\infty)$ (derece)	99,3	86,25	66,75	43,6	19,19	

(a) Bu verilere göre reaksiyonun 1 nci basamaktan olduğunu gösteriniz?

(b) Reaksiyonun hız sabitini bulunuz?

[Yol gösterme : R_0 , R ve R_∞ polarize ışığın sırasiyle t = 0 , t = t ve t = ∞ zamanlardaki dönme açıları olsun. R_∞ = reaksiyonun pratikçe sona erdiği zamanki döndürme açısıdır. $R_0 - R_\infty$, sakkarozun başlangıç derişimiyle yani (a) ile orantılıdır; $R_0 - R_t$ ise t zaman sonraki döndürme olup bu, sakkarozun derişiminin azalması ile yani (x) ile orantılıdır. O halde t anında sakkarozdan geriye kalan derişim (a-x) olur. $a-x = (R_0 - R_\infty) - (R_0 - R_t) = R_t - R_\infty$ (1-62) denklemine göre :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{kt}{2{,}303} \; ; \quad \log \frac{R_o - R_\infty}{R_t - R_\infty} = \frac{kt}{2{,}303}$$

$\log \dfrac{R_o - R_\infty}{R_t - R_\infty}$ ile t grafiğe alınınca bir doğru çıkarsa reaksiyon 1 nci basamaktan demektir. Doğrunun eğiminden de k bulunur].

Cevap : (a) Basamak 1 dir.

(b) $k = 9{,}5 \times 10^{-6}\ s^{-1}$

2-5 .

Nitrometan ile NaOH arasındaki reaksiyon 2 nci basamaktan olup hız sabiti O°C de 6,5 $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ bulunmuştur. Nitrometan'ın ve sodyum hidroksit'in başlangıç derişimleri sırasiyle $a = 4 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} ve $b = 5 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} olduğuna göre, nitrometanın % 90 nın reaksiyona girmesi için kaç saniye gerektir?

[Yol gösterme : (1-77) denkleminde t yi yalnız bırakırsak :

$$t = \frac{2{,}303}{k(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

olur. $a = [\text{nitrometan}] = 4 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

$b = [NaOH] = 5 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

$x = 4 \times 10^{-3} \times 0{,}90 = 3{,}6 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

$a-x = (4-3{,}6)\ 10^{-3}$; $b-x = (5-3{,}6)\ 10^{-3}$

Bu değerler yerine konarak t saniye olarak bulunur].

(Cevap : t = 163 s)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3. İSTATİSTİK MEKANİK

3-1 İstatistik mekanik açısından enerji ve enerji dağılımı

İç enerji, temel hal enerjisi ve termik enerji arasında şu bağıntı vardır :

$$E = E_0 + E_{(termik)} \qquad (3\text{-}1)$$

Burada E : gazın T sıcaklığındaki iç enerjisi

E_0 : Temel hal enerjisi (O K de, gazın sükûnet halindeki iç enerjisi)

$E_{(termik)}$: Ek enerji (Temel halin üstündeki düzeylerin işgal edilmesi enerjisi)

$E = E_{son} - E_{ilk}$ = İç enerji değişmesidir. İdeal gaz için :

E yerine $\Delta E_{(termik)}$ veya $E_{(termik)}$ alınabilir.

Sıfır derece Kelvin de gaz molekülleri temel halde bulunurlar ve bundan gelen enerjiye E_0 (temel hal iç enerjisi) diyoruz. Gazın (sistemin) sıcaklığı arttırılırsa termik etkiden dolayı bazı moleküller temel halin daha üstündeki yüksek enerjili düzeylere dağılma olanağı bulacaklar veya daha üst enerji düzeylerini işgal edeceklerdir. Bundan gelen enerjiye Ek enerji veya termik enerji anlamına gelmek üzere $E_{(termik)}$ diyoruz. İkisinin toplamı gazın iç enerjisini (E) verecektir. (3-1) bağıntısı şöyle de yazılabilir :

$$E - E_0 = E_{(termik)} \qquad (3\text{-}2)$$

İstatistik mekanikten* Boltzmann dağılım yasası bağıntısını hatırlayalım :

---

* Fizikokimya Cilt V, ŞENVAR : Atom, molekül ve Çekirdek, Bölüm 9.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{n_i}{N} = g_i \frac{e^{-e_i/kT}}{Q} \; ; \; n_i = \frac{N}{Q} g_i \, e^{-e_i/kT} \qquad (3\text{-}2a)$$

Burada Q = Partisyon fonksiyonu ve g_i = İstatistik ağırlıktır.

n_i/N oranı, bir sistemde T sıcaklığında e_i enerjisine sahip olan taneciklerin kesrini veriyor. (3-2) denklemiyle tanımlanan $E_{(termik)}$ ise şöyle yazılabilir:

$$E_{(termik)} = E - E_o = \Sigma \, n_i \, . \, e_i \qquad (3\text{-}2b)$$

Burada $n_i = e_i$ enerjili düzeydeki taneciklerin, temel hale göre bağıl sayısıdır. O halde ($n_i \, . \, e_i$) Çarpımlarının toplamı, (3-1) veya (3-2) bağıntısındaki $E_{(termik)}$ değerini verir. n_i değeri yerine konup pay ve payda kT ile çarpılırsa:

$$E_{(termik)} = E - E_o = \frac{N}{Q} \Sigma g_i \, . \, e_i \, . \, e^{-e_i/kT}$$

$$E_{(termik)} = \frac{NkT}{Q} \Sigma g_i \left(\frac{e_i}{kT} \right) . \, e^{-e_i/kT}$$

$$E - E_o = NkT \left(\frac{Q'}{Q} \right) ; \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{Q'}{Q} \right) \qquad (3\text{-}3)$$

$$\frac{Q'}{Q} = T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \; ; \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \qquad (3\text{-}3)$$

yazılabilir. Bu son bağıntılarda:

$$Q = \Sigma \, g_i \, e^{-e_i/kT} \; ; \; Q' = \Sigma g_i \left(\frac{e_i}{kT} \right) . \, e^{-e_i/kT} \qquad (3\text{-}4)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Q^{*} = \Sigma g_i \left(\frac{e_i}{kT} \right)^2 \cdot e^{-e_i/kt} \qquad (3\text{-}4)$$

olup, Q molekül partisyon fonksiyonudur*. Nk = R olduğundan (3-3) den yararlanarak

$$E - E_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \qquad (3\text{-}5)$$

$$E - E_0 = RT^2 \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \qquad (3\text{-}5)$$

yazılabilir. Yukardaki bağıntılarda k = Boltzmann sabiti, R = ideal gaz sabiti, g_i = istatistik ağırlık, e_i = i nci düzey enerjisi, e = doğal logaritme tabanıdır.

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

terimi sabit hacimle ln Q nün sıcaklığa göre türevini gösteriyor. İç enerji değişmesi (ΔE) nin *sabit hacimdeki* enerji alış verişi ile ilgili olduğunu; Entalpi değişmesi (ΔH) nin ise *sabit basınçtaki* enerji alış verişi ile ilgili olduğunu hatırlayınız.

İç enerjiyi oluşturan katkılar göz önüne alınırsa

$$E = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{el} + E_{nuk}$$

yazabiliriz. Elektrik ve nükleer katkıları (sağdaki son iki terim) ihmal edilebilir. Geriye translasyon (ötelenme), rotasyon (dönme) ve vibrasyon (titreşim) katkıları kalır.

---

* Partisyon fonksiyonu, enerji dağılımının bir ölçüsüdür. Sistemdeki taneciklerin hangi enerji düzeylerine nasıl dağılmış olduğu hakkında fikir verir. Partisyon fonksiyonunun değeri büyükse, daha çok enerji hali işgal edilmiş demektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$E = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} \tag{3-6}$$

O halde $(E - E_o)$ için (3-5) den yararlanarak şunları yazabiliriz :

Translasyon için : $$E_t - E_{o,t} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right)_V \tag{3-7}$$

Rotasyon için : $$E_r - E_{o,r} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T} \right)_V \tag{3-8}$$

Vibrasyon için : $$E_v - E_{o,v} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T} \right)_V \tag{3-9}$$

Burada Q_t, Q_r ve Q_v sırasiyle translasyon, rotasyon ve vibrasyon partisyon fonksiyonlarıdır. (3-5) - (3-9) bağıntıları birleştirilirse aşağıdakileri elde edebiliriz. (E nin altındaki v vibrasyon anlamına geliyor; Parantezli terimin altındaki V ise «sabit hacimde» demektir).

$$E = E_o + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = (E_{o,t} + E_{o,r} + E_{o,v}) + RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T} \right)_V \right] \tag{3-10}$$

$$E_o + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = E_o + RT^2 \left[\frac{\partial \ln (Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v)}{\partial T} \right]_V \tag{3-11}$$

$$Q = Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \text{ veya } q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \tag{3-12}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Genellikle $q_\alpha = \Sigma\, e^{-E_\alpha/kT}$

moleküler partisyon fonksiyonunu gösterir ve

$$E_\alpha = E_t + E_r + E_v$$

$$q_\alpha = q_t \cdot q_r \cdot q_v \qquad (3\text{-}13)$$

yazılabilir. Yani çeşitli enerji katkıları toplanıyor. Çeşitli partisyon fonksiyonları ise çarpılıyor. Bazan Q ve q terimleri değişik anlamda kullanılır ve «ayırd edilebilen» N tanecik için :

$$Q = q^N = (q_r \cdot q_v)^N \cdot q_t^N \qquad (3\text{-}14)$$

«ayırd edilemeyen» N tanecik için de :

$$Q = \frac{q^N}{N!} = (q_r \cdot q_v)^N \frac{q_t^N}{N!} \qquad (3\text{-}15)$$

yazılır. Taneciklerin «ayırd edilebilen» ya da «ayırd edilemeyen» olması şöyle anlaşılmalıdır. İlk önce tanecikler (moleküler) aynı türden olmalıdır, yani örneğin yalnız Argon atomları ya da yalnız CH_4 molekülleri söz konusu olmalıdır. Birbirinin aynı olan atomları, bir kristal örgüsünde düzgün sıralanmışlarsa, herbir atomu belli koordinatlarla tanımlayabiliriz; sanki herbirine birer ad verebiliriz. Bu şekilde birbirinin aynı olan, fakat bir örgüde belli yerlere bağlı olan atomlar «ayırd edilebilen» (distinguishable) olup bunlar için (3-14) denklemi kullanılır. Öte yandan, birbirinin aynı olduğu halde, bir gaz içinde olduğu gibi, tanecikler her yana serbestçe hareket ediyorlarsa, bunların tanınması veya izlerinin sürülmesi olanaksızdır ve bunlar «ayırd edilemeyen» (İndistinguishable) tanecikler olup (3-15) denklemi kullanılır. Biz burada daha çok (3-14) denklemini kullanacağız.

3 - 2 *Translasyon(Ötelenme) Partisyon Fonksiyonu*

Kuantum mekaniği, tek boyutlu (a) veya üç boyutlu (axbxc) kutuda hapsedilmiş taneciğin alabileceği enerji değerlerini aşağıdaki gibi veriyor*. Boyutları a, b, c olan bir dikdörtgenler prizması içinde hareket eden taneciğin enerjileri (ε_t) için şunu yazabiliriz :

* Fizikokimya Cilt V, ŞENVAR, Atom, Molekül ve Çekirdek, Bölüm 6

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$e_i = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z}{c^2}\right) \qquad (3\text{-}16)$$

Translasyon (ötelenme) için $g_i = 1$ dir. O halde q_t şöyle olur [(3-4 denklemine bakınız].

$$q_t = \Sigma\, g_i\, e^{-e_i/kT} = \Sigma \left[e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)}\right]_x \left[e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_y^2}{b^2}\right)}\right] \left[e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_z^2}{c^2}\right)}\right]$$

yalnız x yönündeki hareket için partisyon fonksiyonu q_x olsun:

$$q_x = \sum_{n_x=0}^{n_x=\infty} \left[e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)}\right] \qquad (3\text{-}17)$$

Translasyon hareketinde enerji düzeyleri birbirine çok yakın (aralarındaki farklar çok küçük) olup 10^{-34} erg veya 10^{-42} J kadardır*. Bu enerji düzeylerinin farkı 10^{-42} J gibi çok küçük bir değer olduğu için oda sıcaklığında bile moleküller pek çok enerji düzeyine dağılırlar veya pek çok enerji düzeyini işgal ederler. Çünkü oda sıcaklığında (~ 298 K):

$$kT = (1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1})\ (298\ \text{K}) \cong 10^{-22}\ \text{J}$$

Sıfır düzeyi ile i düzeyi arasındaki enerji farkı e_i olsun. Bu e_i enerji farkı için, her iki düzeyde bulunan taneciklerin oranı şu bağıntı ile verilmiştir.**

---

* Fizikokimya Cilt I, Şenvar - Alpaut, Maddenin üç Hali; s. 137.
Fizikokimya Cilt II, Alpaut, Termodinamik, Bölüm 17.

** Fizikokimya Cilt V, Şenvar, denklem 9.12 ve 9-15; Cilt II, Alpaut, Bölüm 17.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$P_i = \frac{N_i}{N_o} = e^{-e_i/kT} = e^{-10^{-42}/10^{-22}}$$

$$= e^{-10^{-20}} = \frac{1}{e^{10^{-20}}} \sim \text{Çok büyük bir sayı}$$

Yani, i düzeyindeki molekül sayısının sıfır düzeyindeki (temel haldeki) molekül sayısına oranı çok büyük çıktığına göre, pek çok enerji düzeyi (ya da kuantum hali) işgal edilmiş demektir.

e_i ile gösterdiğimiz bu enerji farkı (10^{-42} J) çok küçük (diferansiyel büyüklükte) olduğu için (3-17) denkleminde «toplam» yerine, aynı sınırlar arasında «integral» alabiliriz.

$$q_x = \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)} dn_x \qquad (3\text{-}18)$$

$u^2 = \frac{n_x^2 . h^2}{8 m a^2 kT}$ dersek, $n_x = \left(\frac{8 m a^2 kT}{h^2}\right)^{1/2} . u$ olur.

n_x'in diferansiyelini alarak

$$dn_x = \left(\frac{8 m a^2 kT}{h^2}\right)^{1/2} du$$ elde ederiz.

$$q_x = \left(\frac{8 m a^2 kT}{h^2}\right)^{1/2} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT}}\right) . du$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\int_0^\infty e^{-u^2} \cdot du = \frac{\pi^{1/2}}{2} \quad \text{olduğundan}$$

$$q_t = \left(\frac{8 m a^2 kT}{h^2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\pi^{1/2}}{2}\right) \text{(x yönünde hareket için)}$$

$$q_t = \frac{(2 \pi m kT)^{1/2}}{h} \cdot a \qquad (3\text{-}19)$$

Üç yön düşünülürse:

$$q_t = q_x \cdot q_y \cdot q_z = \frac{(2 \pi m kT)^{3/2}}{h^3} \cdot a \cdot b \cdot c$$

$$a \cdot b \cdot c = V$$

$$\boxed{q_t = \frac{(2 \pi m kT)^{3/2}}{h^3} \cdot V} \qquad (3\text{-}20)$$

bulunur. Bu son bağıntı bir molekülün translasyon (ötelenme) partisyon fonksiyonudur*. V taneciğin içinde bulunduğu kabın hacmidir. Bu son bağıntı (3-7) de yerine konularak, ayrıca Q_t, Q_t', Q_t'' ile ln Q_t nin T ye göre 1 nci ve 2 nci türevlerinden yararlanarak (iç enerji, C_v, ΔS gibi) termodinamik büyüklüklere translasyonun katkısı hesaplanabilir.**

Alıştırma 3-1:

İstatistik mekanik yöntemiyle H_2 ve CH_4 moleküllerinin oda sıcaklığında ve 1000 cm^3 hacim içindeki translasyon partisyon fonksiyonunu ayrı ayrı bulunuz?

---

* Fizikokimya Cilt V, Şenvar, Bölüm 9, Cetvel 9-1; Cilt II, Alpaut, Bölüm 17.
** Fizikokimya Cilt II, Alpaut, Bölüm 17.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : (3-20) bağıntısını kullanırız. bir H_2 molekülünün kütlesi :

$$m = \frac{2{,}016 \times 10^{-3}\ \text{kg mol}^{-1}}{6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 3{,}35 \times 10^{-27}\ \text{kg}$$

$$H_2 \text{ için } : q_t = \frac{(2\pi\, m\, k\, T)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

$$q_t = \frac{[2 \times 3{,}14\,(3{,}35 \times 10^{-27}\text{kg})\,(1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}\ (298\ \text{K})\ ]^{3/2}}{(\,6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{J S}\,)^2} \cdot (10^{-3}\ \text{m}^3)$$

$$H_2 \text{ için } : q_t = 2{,}77 \times 10^{27}$$

$$CH_4 \text{ için } : q_t = 6{,}06 \times 10^{28}$$

Görüldüğü gibi 10^{27} - 10^{28} kuantum düzeyi moleküller tarafından, oda sıcaklığında işgal edilmiş bulunmaktadır. Ya da şöyle diyebiliriz : H_2 için 10^{27} kuantum düzeyine (oda sıcaklığında) termik olarak ulaşılabilmektedir.

Alıştırma 3-2 :

Boyu 1,00 metre olan bir kapta bulunan H_2 molekülü için $n_x = 1$, $n_y = 1$, $n_z = 2$ durumuna karşılık olan translasyon enerjisini bulunuz? $e_t\ (1, 1, 2) = ?$

Çözüm :

$$e_t = \frac{n^2 h^2}{8\, m\, a^2} \quad \text{bağıntısını kullanırız.} \qquad \text{(Denklem 3-16).}$$

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

$$e_t = (1^2 + 1^2 + 2^2)\ \frac{(6{,}62 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}{8(3{,}35 \times 10^{-27}\ \text{kg})\,(1{,}00\ \text{m})} = 1{,}45 \times 10^{-40}\ \text{J}$$

Translasyon enerjisinin ne kadar küçük olduğu görülüyor.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 3-3 :

İdeal monoatomik bir gaz için (a) Translasyon enerjisi katkısını ve (b) sabit hacimdeki molar ısıyı (C_v) İstatistik mekanik yöntemiyle bulunuz?

Çözüm : (a) (3-20) denkleminin logaritmasını alalım :

$$\ln q_t = \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2} V}{h^3} + \frac{3}{2} \ln T$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$E_{o,t} = O$ olduğundan (3-7) bağıntısında yerine konursa

$$E_t = RT^2 \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \right) = \frac{3}{2} RT \quad \text{(üç yön için)}$$

Monoatomik gaz için translasyon enerjisi mol başına 3/2 RT olup, her translasyon hareketi yönü (veya türü) için 1/2 RT bulunur. Termodinamikten bildiğimiz değerin aynı bulunmuş oldu.

(b) $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \times 8{,}314 = 12{,}47 \text{ J K}^{-1}$ bulunur.

$\frac{3}{2} R \simeq 3 \text{ cal K}^{-1}$; $\frac{12{,}47}{4{,}18} = 3 \text{ cal K}^{-1}$

Bu C_v değeri, monoatomik gazlar için bulunan denel değere tam olarak uymaktadır. Çok atomlu gazlar için, translasyon (ötelenme) hareketinden başka, rotasyon ve vibrasyon hareketleri de söz konusu olacağından C_v değeri daha büyük olacaktır.

3-3 Rotasyon (Dönme) Partisyon Fonksiyonu

Bir molekülün rotasyon enerjisi, rotasyon kuantum sayısı J ye bağlıdır. Ayrıca rotasyon için $g_i = 2 J + 1$ dir*. O halde rotasyon için genel partisyon fonksiyonu

* Fizikokimya Cilt V, Şenvar; Alıştırma 9-3, Ayrıca, aynı cilt, bölüm 10.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Q_r = \Sigma (2J + 1) e^{-\epsilon_i/kT} \qquad (3\text{-}21)$$

yazılabilir. Q_r değeri (3-21) denklemine göre «toplama» yaparak hesaplanabilir. Bunun için rotasyon spektrumlarından yararlanarak ϵ_i değerini tayin etmek gerektir. Q'_r ve Q''_r değerleri de (3-4) denklemleri yardımiyle «toplama» yoluyla hesaplanabilir. (3-21) denklemi (3-8) de yerine konarak, ayrıca bulunacak olan Q_r, Q'_r ve Q''_r ile Q_t nin T ye göre birinci ve ikinci türevlerinden yararlanarak (iç enerji, C_v, ΔS gibi) çeşitli termodinamik büyüklüklere rotasyonun katkısı hesaplanabilir*. Kuşkusuz «toplama işlemi» uzun ve zahmetlidir. Onun için toplama yapmağa gerek kalmadan Q_r nin hesaplanması yolu aşağıda gösterilmiştir.

İki atomlu veya poliatomik lineer bir molekül düşünelim. Katı dönücü için bir örnek olan bu sistemin rotasyon enerjisinin aşağıdaki gibi olduğu biliniyor.**

$$\epsilon_i = \epsilon_r = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I} \right) J (J + 1) \qquad (3\text{-}22)$$

(3-22) denklemi (3-21) de yerine konursa

$$Q_r = \Sigma (2J + 1) e^{-\frac{Bhc J (J + 1)}{kT}} \qquad (3\text{-}23)$$

elde edilir. Burada

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \qquad (3\text{-}24)$$

Rotasyon sabiti olup, rotasyon enerji düzeyleri farkları çok küçük olduğu için*** ($\sim 10^{-13}$ J), (3-23) denklemindeki «toplama» işlemi yerine «integral» alabiliriz:

---

* Fizikokimya Cilt II, Alpaut, Bölüm 17.
** Fizikokimya Cilt V, Şenvar, Bölüm 10, Cilt II, Alpaut, Bölüm 17.
*** Fizikokimya Cilt I, Şenvar, Sayfa 137.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Q_r = \int_0^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{BhcJ(J+1)}{kT}}\, dJ \qquad (3\text{-}25)$$

Bu denklemin tam olması için simetri faktörü denen ve σ ile gösterilen bir sayıya bölünmesi gerektir**. Simetrik moleküller için (O^{16} O^{16}, Cl^{35} Cl^{35} gibi) $\sigma = 2$, simetri düzlemi olmayan poliatomik lineer moleküller için (NNO gibi) $\sigma = 1$, simetri düzlemi olan poliatomik lineer moleküller için (O SO gibi) $\sigma = 2$, simetrik olmayan moleküller için (HCl, CO, O^{16} O^{18} gibi) $\sigma = 1$ dir. Gerçek partisyon fonksiyonu değeri Q_r/σ olacaktır.

(3-25) integrali aşağıdaki (3-26) bağıntısını verir*:

$$Q_r = \frac{kT}{B\sigma hc} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \qquad (3\text{-}26)$$

Bunun logaritması alınırsa

$$\ln Q_r = \ln \left(\frac{8\pi^2 IK}{\sigma h^2} \right) + \ln T \qquad (3\text{-}27)$$

---

* (3-26) denklemindeki B rotasyon sabiti olup, Fizikokimya Cilt V, Şenvar Bölüm 10 da denklem (10-11) ile verilmiştir. $B = h/8\pi^2 Ic$ ile cm^{-1}. (3-26) denkleminde I = eylemsizlik momenti, h = Planck sabiti, c = ışık hızı, k = Boltzmann sabitidir. Eğer söz konusu olan molekül poliatomik olmakla beraber lineer değilse, rotasyonun üç serbestlik derecesi olduğu için, rotasyon partisyon fonksiyonu şöyledir:

$$Q_r = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3}$$

** Molekülüdeki atomlar aynı türden (homonükleer) ise, O^{16} O^{17} gibi, 180° lik bir dönüşte iki eşdeğer çekirdek yer değiştirmiş olur ve yeni durum ilk durumdan ayırd edilemez. Bu yüzden integrali 2 ile bölerek, ayırd edilemeyen bu iki yönlenmeyi iki kez saymak hatasından kurtuluruz ($\sigma = 2$); Öte yandan, molekülüdeki atomlar aynı türden değilse (heteronükleer), HCl gibi, 180° lik bir dönüşte (HCl → Cl H) ayırd edilebilen bir yeni durum ele geçer ve 1/2 faktörüne gerek yoktur ($\sigma = 1$).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad (3\text{-}28)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q_r}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \qquad (3\text{-}29)$$

elde edilir.

Alıştırma 3-4 :

İki atomlu bir molekül için (a) rotasyon enerjisi katkısını ve (b) sabit hacimdeki molar ısıyı (C_v) bulunuz?

Çözüm :

(a) (3-28) denklemi (3-8) de yerine konursa, $E_{o,r} = o$ olduğundan

$$E_r = RT^2 \frac{\ln Q_r}{T} = RT^2 \frac{1}{T} = RT \qquad (3\text{-}30)$$

bulunur ki iki atomlu lineer bir molekülün iki yöndeki rotasyonu için toplam enerjinin RT olduğunu söylüyor. Yani her dönme türü için 1/2 (RT) kadar enerji katkısı söz konusu demektir.

(b) C_v ye gelince :

$$C_v = \left(\frac{\partial E_r}{\partial T}\right)_V = R$$

Molekülümüz iki atomlu (yani lineer) olduğuna göre, iki tür dönme vardır ve herbiri için C_v katkısı 1/2 (R) kadar olacaktır. Bu sonuçlar denel bulgularla tam olarak uyuşmaktadır.

Alıştırma 3-5 : HCl molekülü için oda sıcaklığındaki, rotasyon partisyon fonksiyonunu (a) Toplama yöntemiyle (b) İntegrasyon yöntemiyle hesaplayınız?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm :

(a) (3-23) bağıntısını kullanarak toplama yöntemini uygulayalım. Toplam rotasyon enerjisi $E_r = Bhc\ J(J+1)$ ile verilmiştir.* HCl molekülü için $Bhc = 10{,}35\ cm^{-1}$ dir.

Önce kT yi cm^{-1} birimine çevirelim :

$$\frac{kT}{hc} = \frac{(1{,}38\times10^{-23}\ JK^{-1})\ (298\ K)}{(6{,}63\times10^{-34}\ Js)\ (2{,}99\times10^{10}\ cm\ s^{-1})} = 207{,}2\ cm^{-1}$$

$$\frac{Bhc}{kT} = \alpha = \frac{10{,}35}{207{,}2} = 0{,}051$$

Aşağıdaki cetveli hazırlayalım.

J	: 0	1	2	3	4	5	6	7	8	
J(J+1)	: 0	2	6	12	20	30	42	56	72	
$e^{-J(J+1)Bhc/kT}$	: 1	0,904	0,737	0,521	0,359	0,217	0,116	0,058	e	$-72\times0{,}051$
2J+1	: 1	3	5	7	9	11	13	15	17	

(3-23) bağıntısına göre son iki satırdaki sayıların çarpımları toplanırsa :

$$\Sigma = (1\times1) + (3\times0{,}94) + (5\times0{,}737) + (7\times0{,}521)$$
$$+ (9\times0{,}359) + (11\times0{,}217) + \ldots \cong 19{,}7$$

O halde $Q_r \cong 19{,}7$ bulunur.

(b) (3-26) denklemi integrasyon yönteminin sonucu olup bu uygulanırsa,

$$\alpha = \frac{Bhc}{kT} = 0{,}051 \text{ den } (\sigma = 1) :$$

$$Q_r = \frac{kT}{Bhc} = \frac{1}{0{,}051} = 19{,}6$$

bulunur. Her iki yöntem aynı sonucu veriyor.

* Fizikokimya Cilt V, Şenvar, Bölüm 10, denklem (10-10) ve (10-11)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-4 *Vibrasyon (Titreşim) Partisyon Fonksiyonu*

İki atomlu bir molekülde bir tür Vibrasyon (titreşim) hareketi söz konusu olup bunun frekansına ν_o diyelim. Harmonik ossilatörde Vibrasyon enerjisi aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir* ($v = 0, 1, 2, 3, \ldots$) :

$$e_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) vh\nu_o \qquad (3\text{-}30)$$

$$= \frac{1}{2} h\nu_o + vh\nu_o$$

$$= e_o + e_v$$

Burada $e_o = 1/2\ (h\nu_o)$ olup sıfır noktası enerjisidir. $e_v = v\,h\,\nu_o$ ise, ossilatörün temel hale göre bağıl enerjisidir. Vibrasyon hareketi için $g_i = 1$ olduğundan iki atomlu basit bir molekül için vibrasyon partisyon fonksiyonu Q_v şöyle yazılabilir :

$$\boxed{Q_v = \Sigma\, e^{-e_v/kT} = \Sigma\, e^{-vh\nu_o/kT}} \qquad (3\text{-}31)$$

(3-30) bağıntısında v vibrasyon kuantum sayısıdır ve $v = o$ halinde, sıfır noktası enerjisinden söz edilir. $v = 1$ ise vibrasyon enerjisi $(1+1/2)\ (h\nu_o) = 3/2\ (h\nu_o)$ olur. $v = 2$ ise vibrasyon enerjisi $(2+1/2)\ (h\nu_o) = 5/2\ (h\nu_o)$ olur.

(3-31) denklemindeki $h\nu_o/kT$ terimini

$$u = \frac{h\nu_o}{kT} = \frac{e_v}{kT} = \frac{e_i}{kT} \qquad (3\text{-}32)$$

biçiminde göstererek partisyon fonksiyonunu

$$\boxed{Q_v = \frac{1}{1 - e^{-u}} = \frac{1}{1 - e^{-e_v/kT}}} \qquad (3\text{-}33)$$

* Fizikokimya Cilt V; ŞENVAR, Bölüm 7 ve 10.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak yazabiliriz**. (i sayısı 0, 1, 2, 3, ... gibi değerler alabilir).

(3-33) bağıntısının çıkarılışı şöyle anlaşılabilir:

(3-31) denklemindeki ilk terim 1 dir ($e_v = o$ olunca $e^{-o} = 1$ olur).

İkinci terim (v=1) : $e^{-1 \cdot e_v/kT}$

Üçüncü terim (v=2) : $e^{-2 \cdot e_v/kT}$

Dördüncü terim (v=3) : $e^{-3 \cdot e_v/kT}$

v.b. olacaktır. Vibrasyon enerji düzeyleri arasındaki farkların e_v nin katları halinde arttığını yani düzeylerin enerji farklarının eşit olduğunu biliyoruz*. O halde (3-31) denklemini şöyle bir seri halinde açabiliriz ($u = e/kT$):

$$Q_v = 1 + e^{-e_v/kT} + e^{-2e_v/kT} + e^{-3e_v/kT} + \ldots \qquad (3\text{-}34)$$

$$Q_v = 1 + e^{-u} + e^{-2u} + e^{-3u} + \ldots \qquad (3\text{-}35)$$

(3-33) denklemi $(1-e^{-u})^{-1} = (1-x)^{-1}$ şeklinde yazılıp seri halinde açılırsa ($e^{-u} = x$):

$$(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3 \ldots \qquad (3\text{-}36)$$

yazılabilir. Demek ki (3-31) deki toplama işlemi, (3-32) (3-35) şe (3-36) dolayısiyle (3-33) denklemi hadinde yazılabilir.

Şimdi (3-33) de Q_v nin T ye göre birinci ve ikinci türevi (sabit hacimde) alınırsa;

$$\left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{u}{e^u - 1} \right) \qquad (3\text{-}37)$$

---

* Fizikokimya Cilt V, ŞENVAR, sayfa 220.

** Fizikokimya Cilt II. ALPAUT, Bölüm 17.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q_v}{\partial T^2} \right)_V = \frac{1}{T^2} \left[\frac{u^2 \, e^u}{(e^u-1)^2} - \frac{2u}{e^u-1} \right] \qquad (3\text{-}38)$$

elde edilir. Bu son bağıntılar (3-9) da yerine konularak (iç enerji, C_v ve ΔS gibi) termodinamik büyüklüklere vibrasyonun katkısı hesaplanabilir*. (3-9) denklemindeki

$$\left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T} \right)_V$$

terimi yerine (3-37) deki değeri yazılırsa ve $E_{o,v} = o$ olduğu düşünülürse :

$$E_v = RT^2 \cdot \frac{1}{T} \left(\frac{u}{e^u - 1} \right) \qquad (3\text{-}39)$$

$$E_v = \frac{RT}{e^u - 1} \cdot u \; ; \quad \left(u = \frac{h \nu_o}{kT} = \frac{e_v}{kT} \right) \qquad (3\text{-}39)$$

elde edilir.

Bu son bağıntıyı kullanmak için genellikle, spektroskopik deney verileri dolayısıyle, enerji cm^{-1} cinsinden ifade edilir ve $h = 6{,}6 \times 10^{-34}$ J.s, $k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ JK^{-1}, $c = 3 \times 10^{10}$ cm s^{-1}, $\nu = \bar{\nu} C$ ifadeleri kullanılarak:

$$u = \frac{h\nu}{kT} = \frac{(6{,}6 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \; (3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) \; (\bar{\nu} \text{ cm}^{-1})}{(1{,}38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \; (\text{TK})}$$

$$u = \frac{1{,}4388 \, \bar{\nu}}{T} \qquad (3\text{-}40)$$

* Fizikokimya Cilt II, ALPAUT, Bölüm 17.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bağıntısına dönüştürülür. Örneğin dalga sayısı $\bar{\nu} = 3656{,}7\ cm^{-1}$ ve sıcaklık 373 K ise :

$$u = \frac{1{,}4388 \times 3656{,}7}{373} = 14{,}101$$

olur. (3-2a) denklemi

$$P_i = \frac{n_i}{N} = g_i \frac{e^{-e_i/kT}}{Q}$$

şeklinde yazılıp (3-33) denklemindeki Q burada yerine konursa :

$$P_i = \frac{n_i}{N} = g_i \cdot e^{-e_i/kT} \quad (1 - e^{-e_i/kT})$$

olur. $g_i = 1$ alırsak :

$$\boxed{P_i = (1 - e^{-e_i/kT}) \cdot e^{-ie_i/kT}} \qquad (3\text{-}41)$$

bağıntısı bulunur. Bu ise e_i düzeyinde bulunan taneciklerin kesrini verir. Temel hal için i=o, temel halin üstündeki ilk düzey için i=1 v.b. olur. Yukardaki son üç bağıntıda $n_i = i$ düzeyindeki tanecik sayısı, N = toplam tanecik sayısıdır.

Alıştırma 3-6 : I_2 molekülleri için, oda sıcaklığında (25°C), temel vibrasyon hali, 1 nci uyarılmış vibrasyon hali ve 2 nci uyarılmış vibrasyon halinde bulunan moleküllerin kesrini bulunuz?

Çözüm :

Bu problemde ilk önce iyod moleküllerinin vibrasyon temel enerji düzeyinde (i = o) bulunanların kesri (veya yüzdesi) bulunacaktır. Sonra (3-41) denkleminden yararlanarak 1 nci enerji düzeyinde (i = 1) ve 2 nci enerji düzeyinde (i = 2) v.b. bulunanların kesri bulunacaktır. İyod için vibrasyon enerji düzeyleri sıfır-noktasının üstünde : 213,3 cm^{-1} ve bunun katları olarak biliniyor. Bu değerler denel olarak IR

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

spektrumlarından bulunabilirler. i = o için $e_i = 213{,}3\ cm^{-1}$; i = 1 için. $e_i = 425{,}4\ cm^{-1}$; i = 2 için $e_i = 636{,}3\ cm^{-1}$; i = 3 için $e_i = 845{,}9\ cm^{-1}$; i = 4 için $e_i = 1054{,}4\ cm^{-1}$ dir.

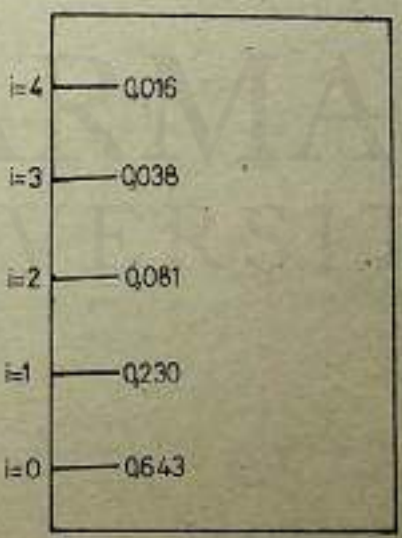
Enerji düzeylerinin farkı hemen hemen birbirine eşittir, yani 2 nci enerji değeri, ilk değer olan 213,3 ün iki katı, 3 ncü enerji ilk değerinin üç katı v.b. dir. Sıfır noktası enerjisi i = o hali demektir. İlk olarak kT büyüklüğünü jul biriminden cm^{-1} birimine çevirmeliyiz.

$$\frac{kT}{hc} = \frac{(1{,}381 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1})\ (298\ K)}{(6{,}6 \times 10^{-34}\ Js)\ (3 \times 10^{10}\ cm\ s^{-1})} = 207{,}3\ cm^{-1}$$

sonra e_i/kT büyüklüğünü bulalım; ilk enerji değeri 213,3 olduğundan:

$$\frac{e_i}{kT} = \frac{213{,}3\ cm^{-1}}{207{,}3\ cm^{-1}} = 1{,}036$$

Şimdi (3-41) bağıntısını kullanarak, çeşitli enerji düzeylerindeki molekül kesirlerini bulalım (Şekil 3-1).



Şekil 3.1.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$P_i = \left(1-e^{-e_j/kT}\right) \cdot e^{-ie_i/kT}$$

$$\left(1-e^{-1,036}\right) = 0,643$$

$i=o$ için : $P_o = (0,643) \cdot e^{-o} = 0,643$

$i=1$ için : $P_1 = (0,643) \cdot e^{-1,036 \times i} = (0,643) \cdot e^{-1,036 \times 1} = 0,230$

$i=2$ için : $P_2 = (0,643) \cdot e^{-1,036 \times 2} = 0,081$

$i=3$ için : $P_3 = (0,643) \cdot e^{-1,036 \times 3} = 0,038$

$i=4$ için : $P_4 = (0,643) \cdot e^{-1,036 \times 4} = 0,016$

Yorum :

Görüldüğü gibi iyod molekülünde, vibrasyon enerji düzeyleri arasındaki farklar küçük olup, oda sıcaklığında bile, ilk birkaç enerji düzeyi moleküller tarafından işgal edilmiştir. Başka deyişle, moleküller sadece sıfır düzeyinde kalmayıp daha üstteki birkaç düzeye de dağılmışlardır. Sıfır enerji düzeyindeki molekül kesri 0,643, birincideki 0,230, ikincideki 0,081 v.b. dir. Bu örnek Alıştırma (3-9)a benziyor. Ancak burada her enerji düzeyindeki moleküllerin kesri hesaplandı. Alıştırma (3-9) da ise i=1 düzeyi ile i=o düzeyindeki molekül sayılarının oranı soruluyor.

Alıştırma 3-7 : H_2O (g) için 373 K da $E_{(termik)}$ enerjisine, vibrasyonun katkısını bulunuz? H_2O için vibrasyon frekansları (daha doğrusu dalga sayıları)

$\bar{\nu}_1 = 3657\ cm^{-1}$, $\nu_2 = 1595\ cm^{-1}$ ve $\bar{\nu}_3 = 3756\ cm^{-1}$ dir.

Çözüm : ν değerlerini (3-40) da yerine koyarsak

$$u_1 = \frac{1,4388 \times 3657}{373} = 14,10$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$u_2 = \frac{1,4388 \times 1595}{373} = 6,15$$

$$u_3 = \frac{1,4388 \times 3756}{373} = 14,48$$

Vibrasyon için (3-39) dan :

$$E_{(termik)} \text{ veya } E_v = \frac{R\,T}{e^u - 1}\,.\,u = (8,31)\,(373)$$

$$\left[\frac{14,10}{e^{14,10}-1} + \frac{6,15}{e^{6,15}-1} + \frac{14,48}{e^{14,48}-1} \right]$$

$$E_v = 0,033 + 40,6 + 0,023 = 40,7 \text{ J mol}^{-1}$$

Alıştırma 3-8 : O_2 molekülü için, $v = o$ $\bar{\nu} = 1580\ cm^{-1}$ haline ait olan vibrasyon enerjisini (E_v) bulunuz?

Çözüm : (3-30) bağıntısı kullanılabilir.

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\,h\,\nu_o = (v + \frac{1}{2})\,h\,\bar{\nu}c = (o + \frac{1}{2})\,(6,6 \times 10^{-34}\,J\,.\,s)$$

$$(3 \times 10^{10}\ cm\ s^{-1})\,.\,(1580\,cm^{-1}) = 1,569 \times 10^{-20}\,J$$

Burada şu noktaya dikkat etmek gerektir. Alıştırma (3-7) de bir molekülün (H_2O), vibrasyon hareketleri yüzünden, $E_{(termik)}$ değerine yaptığı katkı hesaplanmış ve 40,7 J bulunmuştur. Aynı molekülün, translasyon ve rotasyon hareketleri de olup, bu hareketler de $E_{(termik)}$ değerine katkı yaparlar. Alıştırma (3-8) de ise hesaplanan şey, bir molekülün (O_2), vibrasyon enerjisi veya başka bir deyişle molekülün sıfır kuantum düzeyindeki vibrasyon enerjisidir.

Alıştırma 3-9 : Oksijenin temel hal ($v = o$) vibrasyon enerji düzeyi ile 1 nci düzey ($v = 1$) arasındaki enerji farkı 10^{-20} J olduğuna göre, bu iki düzeydeki molekül sayısı oranını

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(a) 273 K = 0°C de (suyun donma sıcaklığı)

(b) 373 K = 100°C de (suyun kaynama sıcaklığı)

hesaplayınız?

Çözüm : (3-41) bağıntısı kullanılabilir.

$$i = o \text{ için} : e^{-ie_i/kT} = 1$$

olduğundan, bir kez P_1 değerini ve bir kez de P_o değerini yazar ve bunları oranlarız :

$$P_1 = (1-e^{-e_i/kT}) \cdot e^{-1xe_i/kT}$$

$$P_o = (1-e^{-e_i/kT}) \cdot 1$$

$$\frac{P_1}{P_o} = e^{-e_i/kT}$$

(a) $$\frac{P_1}{P_o} = e^{-(10^{-20}J)/(1,38\times10^{-23}JK^{-1})(273\,K)} = 0,072$$

(b) $$\frac{P_1}{P_o} = e^{-(10^{-20}J)/(1,38\times10^{-23}JK^{-1})(373\,K)} = 0,15$$

Demekki O_2 için 273 K de (suyun donma sıcaklığı) $v = 1$ ve $v = o$ daki molekül sayısı oranı $\sim$ 0,072 ; 373 K de ise (suyun kaynama sıcaklığı) bu oran 0,15 olup 100°'lik sıcaklık artışına karşılık, oran $\sim$ 2 kat artmıştır. Yani sıcaklık arttıkça üst enerji düzeyleri daha çok işgal edilmeğe başlıyor.

Alıştırma 3-10 : I_2 molekülünün vibrasyon enerji düzeyleri için sıfırın üstünde olmak üzere, IR spektrumları yardımıyle aşağıdaki değerler ölçülmüştür.

214 cm^{-1}, 425 cm^{-1}, 636 cm^{-1}, 846 cm^{-1}, 1054 cm^{-1}

Buna göre iyodun 25°C deki vibrasyon partisyon fonksiyonunu (Q_v), toplama yöntemiyle hesaplayınız?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : (3-31) denkleminden yararlanırız.

$$Q_v = \Sigma\, e^{-e_i/kT}$$

25°C (298 K) de kT/hc = 207,3 cm^{-1} (Alıştırma 3-6)

e_i = o için toplamın ilk terimi $e^{-0} = 1/e^0 = 1$ olduğundan

$$Q_v = 1 + e^{-214/207,3} + e^{-425/207,3} + e^{-636/207,3}$$

$$+ e^{-846/207,3} + e^{-1054/207,3}$$

$$Q_v = 1 + 0,358 + 0,128 + 0,048 + 0,017 + 0,006$$

$$Q_v = 1,547$$

Görüldüğü gibi vibrasyon partisyon fonksiyonu 1 den büyüktür. $Q_v = 1$ olsaydı, yalnız temel hal işgal ediliyor demektir. $Q_v > 1$ olduğundan yalnız temel hal değil, onun üstündeki diğer enerji halleri de işgal edilmiştir. Bunun böyle olduğunu, Alıştırma (3-6) gösteriyor.

Özet : Vibrasyon partisyon fonksiyonu ile ilgili olarak, üç temel bağıntı gördük.

1 — Birincisi (3-31) denklemi olup vibrasyon partisyon fonksiyonunu tanımlıyor. Bu denklem ile bir molekül için söz konusu olan e_i enerji değerlerine ait olan $e^{-e_i/kT}$ terimlerini toplarsak, o molekülle ait vibrasyon partisyon fonksiyonunu bulabiliyoruz. Alıştırma (3-10) buna bir örnektir.

2 — İkincisi (3-33) denklemi olup, toplama işlemi yapmadan daha kısa yoldan, vibrasyon partisyon fonksiyonunu veriyor. Nitekim, Alıştırma (3-10) daki partisyon fonksiyonu (3-33) denklemiyle yaklaşık olarak şöyle bulunabilir :

$$Q_v = (1-e^{-e_i/kT})^{-1} = \frac{1}{1-e^{-e_i/kT}}$$

$$e^{-e_i/kT} = e^{-214/207,3} = e^{-1,036} = 0,36$$

$$Q_v = \frac{1}{1-0,36} = \frac{1}{0,64} = 1,56$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3 — Üçüncüsü ise (3-41) denklemi olup e_i enerjili haldeki (veya düzeydeki) moleküllerin kesrini hesaplamağa yarar. Alıştırma (3-6) buna bir örnektir.

Belli bir (v) vibrasyon halindeki moleküllerin sayısı (temel halde olanlara göre) şu bağıntı ile verilmiştir :

$$N_v = N_o \cdot e^{-vu} \qquad (3\text{-}42)$$

Burada N_v = v halindeki molekül sayısı, N_o = temel haldeki (v = o) molekül sayısıdır. u ise (3-40) bağıntısı ile tanımlanmıştır.

Temel vibrasyon halinde bulunan moleküllerin sayısı (toplam molekül sayısına göre) şu bağıntı ile verilmiştir :

$$N_o = N(1-e^{-u}) \qquad (3\text{-}43)$$

Burada da N_o = temel halde (v = o) bulunan moleküllerin sayısı, N = toplam molekül sayısıdır. (3-43) bağıntısı daha önce gördüğümüz (3-41) bağıntısının başka türlü yazılışıdır. Nitekim i = o yazarsak (3-41) denklemi (3-43) denklemine dönüşür.

Alıştırma 3-11 : O_2 için 25°C de ilk üç vibrasyon düzeylerindeki (v = o, v = 1, v = 2) molekül sayılarını hesaplayınız? Oksijenin v = o için vibrasyon dalga sayısı spektroskopik yöntemle $\bar{\nu} = 1580\ cm^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Çözüm : (3-40) bağıntısı ile u bulunur.

$$u = \frac{1{,}4388\,\bar{\nu}}{T} = \frac{1{,}4388 \times 1580}{298} = 7{,}63$$

N_o için (v = o) : (3-43) bağıntısında bilinenler yerine konarak (1 mol gaz için) N_o bulunur. Bir mol gaz için $N = N_A = 6{,}023 \times 10^{23}$ demektir.

$$N_o = N(1-e^{-u}) = 6{,}023 \times 10^{23}\,(1-e^{-7{,}63}) = 6{,}023 \times 10^{23} \times 0{,}9995$$

$$N_o = 0{,}9995 \times N_A$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Demekki sıfır vibrasyon halinde (temel hal), Avogadro sayısına çok yakın (ama ondan küçük) sayıda O_2 molekülü olacaktır. (3-42) bağıntısında bilinenler yerine konarak N_1 ve N_2 bulunur.

N_1 için $(v = 1)$ $\quad N_0 = 0{,}9995 \times N_A$

$$N_1 = N_0\,(e^{-u}) = 0{,}9995\ N_A\ (e^{-u}) = 4{,}9 \times 10^{-4}\ N_A \tilde{=} 5 \times 10^{-4}\ N_A$$

N_2 için $(v = 2)$ $N_2 = N_0(e^{-2u}) = 0{,}9995\ N_A(e^{-2\,u})$

$$= 2{,}8 \times 10^{-7}\ N_A \tilde{=} 3 \times 10^{-7}\ N_A$$

Yani $v = 1$ halinde bulunan moleküllerin sayısı, toplam molekül sayısının yaklaşık *onbinde beşi* kadardır. $v = 2$ halindekilerin sayısı ise, toplam molekül sayısının *on milyonda üçü* kadardır.

Görüldüğü gibi vibrasyon enerji farkları büyük olduğu için ($\sim 10^{-20}$ J) (Alıştırma 3-8) oda sıcaklığında O_2 moleküllerinin büyük çoğunluğu temel halde bulunuyor. Daha üst enerji hallerinde pek az sayıda molekül bulunuyor. Sıcaklık yükselirse (3-32) veya (3-40) bağıntısına göre u küçülür. u küçülünce (3-42) ye göre ($v = 1$, $v = 2$, v.b.) değerleri için N_1, N_2, ... v.b. sayıları büyür. Yani sıcaklık artınca daha çok molekül üst vibrasyon hallerine geçer.

3-5 Partisyon Fonksiyonunun anlamı

Moleküler Partisyon Fonksiyonunun genel olarak

$$Q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kt} = \sum_i e^{-u} \qquad \left(u = {}^{\epsilon_i}/_{k_T}\right)$$

ile verildiğini gördük. Şimdi Q nün hangi değerleri alabileceğini düşünelim.

(a) *Sistemin sıcaklığı çok düşük (mutlak sıfıra yakın)* ise: toplama işlemindeki bütün terimler $u \to \infty$ olunca sıfıra eşit olurlar, çünkü bütün terimler e^{-u} biçimindedir. Yalnız bir tanesi ($\epsilon_i = o$ olan terim) sıfır olmaz çünkü ($T = o$ dahil) bütün T değerleri için, $\epsilon_i/k_T = o$ olacağından, bu terimin değeri 1 olacaktır ($e^{-0} = 1/e^0 = 1$). O halde şunu söyleyebiliriz: $t = o$ ise $Q = 1$ olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Mutlak sıfır sıcaklıkta $Q = 1$ olup, moleküller sadece en düşük enerji halindedir veya sadece en düşük hali işgal etmişlerdir.

(b) *Sistemin sıcaklığının çok yüksek olduğu halde* ise : bütün terimler için $u = e_i/k_T \to 0$ olur. $u = 0$ olunca $e^{-u} = 1$ olduğundan, toplamadaki bütün terimlerin değerleri 1 olacaktır. Yani kaç moleküler hal varsa (genellikle sonsuz tane var) o kadar 1 birbiriyle toplanacak ve toplamanın değeri ∞ olacaktır. O halde şunu söyleyebiliriz :

$$T \to \infty \quad \text{ise} \quad Q \to \infty \quad \text{olur.}$$

Sıcaklık sonsuza yaklaşınca (çok yüksek sıcaklıkta) her enerji hali işgal edilmiştir.

Eğer sistemde sonsuz sayıda değil de sonlu sayıda enerji düzeyi varsa, o zaman partisyon fonksiyonu sonlu bir değer alır. Bu değer de moleküler hal sayısına eşittir.

Görülüyor ki *Partisyon fonksiyonu*, belli sıcaklıkta sistem tarafından ulaşılabilen veya işgal edilebilen hal sayısı ile ilgilidir. Mutlak sıfır sıcaklığında sistemin molekülleri yalnız temel hali işgal edebiliyorlar ve $q = 1$ oluyor. Çok yüksek sıcaklıkta, hemen bütün haller işgal edilebiliyor ve q değeri sonsuza yaklaşıyor.

(c) *Ortak sıcaklıklarda ise*, e_i halindeki moleküllerin oranı, (3-2a), (3-41) veya (3-42) bağıntılarıyla verilmiştir :

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i \cdot e^{-e_i/kT}}{Q}$$

$$P_i = (1 - e^{-e_i/kT}) \cdot e^{-ie_i/kT}$$

$$\frac{N_v}{N_o} = e^{-vu}$$

Sıcaklık mutlak sıfır ile sonsuza yakın (çok yüksek) arasında ise, yani orta sıcaklıklardaki partisyon fonksiyonunu bulmak için

$$Q = \sum_i e^{-e_i/kT} = \sum_i e^{-u}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bağıntısına göre bütün e^{-u} terimlerinin toplanması gerektir. (Alıştırma 3-5 ve 3-10). Sıcaklık değişince Q değerinin nasıl değiştiğini (orta sıcaklıklar için) aşağıdaki örnekle görebiliriz.

Alıştırma 3-12 : Bir sistemin enerji düzeyleri farkı $e_i = 10^{-22}$ J olduğuna göre : 2,41 K, 7,25 K, 10,4 K, 24,1 K, 100 K ve 300 K sıcaklıklarında, sistemin partisyon fonksiyonunun nasıl değiştiğini gösteriniz?

Çözüm : Örneğin (3-33) bağıntısını kullanalım :

$$u = e_i/kT = 10^{-22}/kT$$

$$Q = (1-e^{-u})^{-1} = \frac{1}{1-e^{-u}}$$

$T_1 = 2{,}41$ K için (mutlak sıfıra çok yakın) : $u = \dfrac{10^{-22}}{1{,}38\times10^{-23}\times2{,}41} = 3{,}0$; $Q = 1{,}05$

$T_2 = 7{,}25$ K için : $u = \dfrac{10^{-22}}{1{,}38\times10^{-23}\times7{,}25} = 1{,}0$; $Q = 1{,}58$

$T_3 = 10{,}4$ K için : $u = \dfrac{10^{-22}}{1{,}38\times10^{-23}\times10{,}4} = 0{,}70$; $Q = 1{,}99$

$T_4 = 24{,}1$ K için : $u = \dfrac{10^{-22}}{1{,}38\times10^{-23}\times24{,}1} = 0{,}30$; $Q = 3{,}86$

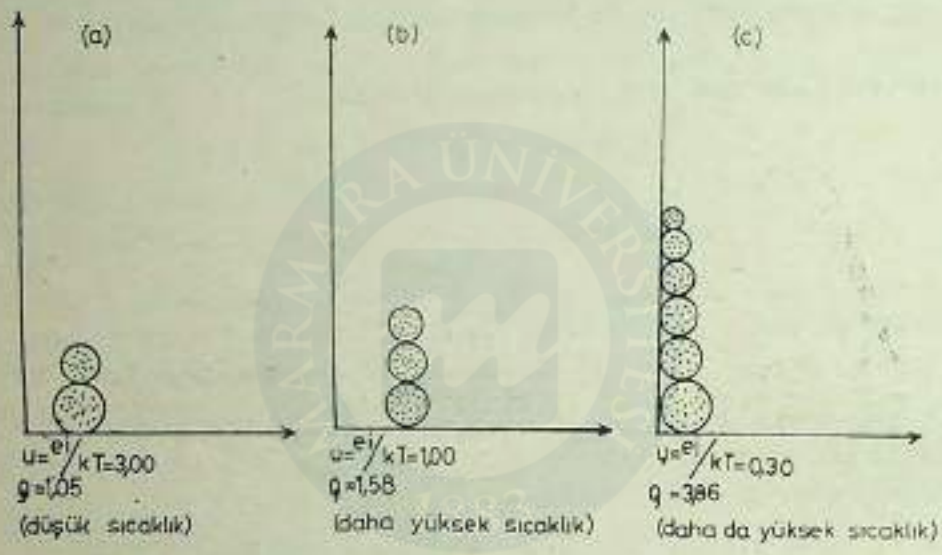
$T_5 = 100$ K için : $u = \dfrac{10^{-22}}{1{,}38\times10^{-23}\times100} = 0{,}0725$; $Q = 14{,}5$

$T_6 = 300$ K için (oda sıcaklığı) : $u = \dfrac{10^{-22}}{1{,}38\times10^{-23}\times300} = 0{,}0213$; $Q = 41{,}6$

Sıcaklık arttıkça partisyon fonksiyonu Q nün nasıl arttığı görülüyor. Yani sıcaklık mutlak sıfıra yakınsa $Q \cong 1$ oluyor, fakat sıcaklık

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

arttıkça Q büyüyor ve sistemin tanecikleri (molekülleri) bütün enerji düzeylerini işgal ediyorlar. Aşağıdaki şekil bu durumu şematik olarak gösteriyor.



Şekil 3-2.

3-6 İstatistik Mekanik ve Entropi

300 K de, 1 litre hacim içindeki 1 gram oksijeni «sistem» olarak seçelim. Varsayalım ki bu sistemin bütün molekülleri hakkında zamana bağlı olarak tam ve nicel bilgi elde edebilelim. Bu bilgi moleküllerin özelliklerini ve birbirleriyle etkileşmelerini de kapsasın. Bu özellikler adi mekaniğin molekülleri tanımlayışında kullandığı özelliklerdir: yer, momentum, kinetik enerji, potansiyel enerji gibi. Hesaplanacak termodinamik özellikler şunlar olacaktır: sistemin dengedeki halini tanımlayan basınç P, entropi S, iç enerji U, Gibbs enerjisi (veya serbest entalpi) G v.b.

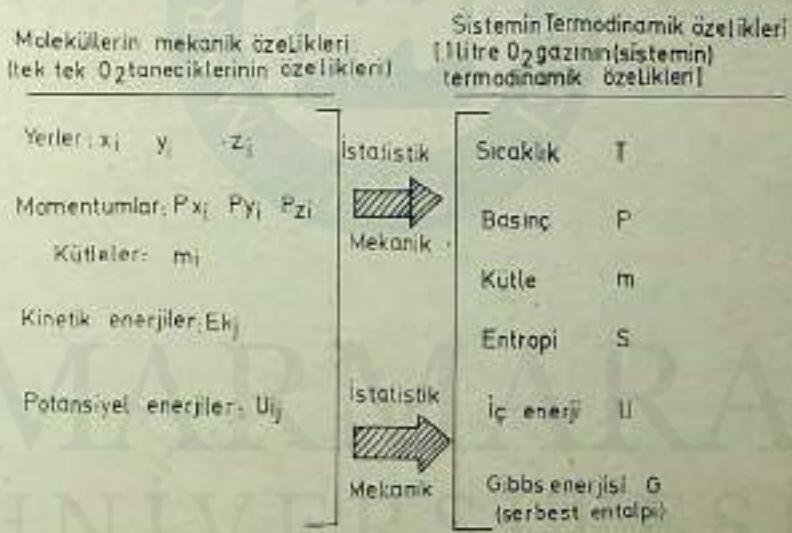
Düşündüğümüz sistem içinde çok büyük sayıda molekül vardır: 1 litre oksijende, $1{,}82 \times 10^{22}$ tanecik vardır. Bu kadar çok sayıdaki molekülün tanımı için gerekli olan değişkenleri izleme olanağımız yoktur. O halde makroskopik sistemlerin (1 lt O_2 gibi) moleküllerinin özelliklerini ve davranışlarını açıklamak (izlemek) isteyen bir teori için tek

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

çare İstatistik yöntemlere başvurmaktır. Sistemdeki tanecik sayısı ne kadar çok ise İstatistik yöntemler o kadar doğru sonuç verir. Örneğin: hiç kimse bir Ra atomunun, 10 dakika içinde mi, 10 gün içinde mi, yoksa gelecek 10 yüzyıl içinde mi parçalanacağını, önceden kestiremez. Bütün bildiğimiz şudur: Eğer 1 miligram Ra ele alırsak, biliyoruz ki 10 dakika içinde Ra atomlarının $2{,}23 \times 10^{19}$ tanesi parçalanacaktır.

Mikroskopik mekanik özelliklerle (taneciklerin özellikleriyle), makroskopik termodinamik özelikler (1 litre O_2 gazının özellikleri) arasındaki bağıntıyı kuran disipline (bilim koluna) *İstatistik mekanik* diyoruz.

Bu söylediklerimizi şöylece şema halinde gösterebiliriz:

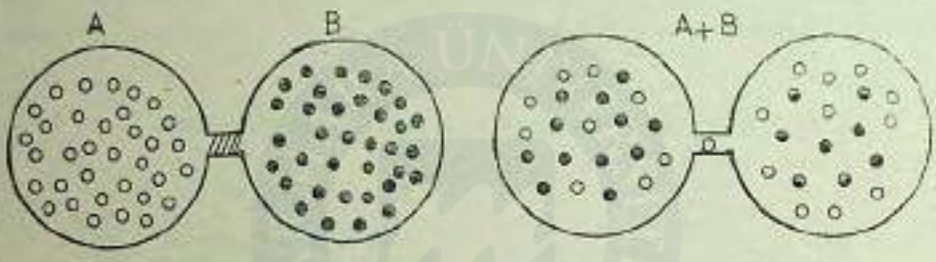


Şekil 3-2a.

Yukardaki değişkenlerden başka, olayın türüne göre önemli olan ve göz önüne alınması gereken başka (ek) değişkenler de vardır: Hacim V, yüzey alanı A, elektrik alanı E v.b. gibi. Yukarda solda görülen özelliklerden sağdakilere nasıl geçeriz? Sistemdeki bütün moleküllerin mekanik özeliklerini (x, y, z, p, m gibi) bilmemiz olanaksızdır. Ama bir şeyi biraz bilebiliriz o da şudur: Bu mekanik özeliklerin (değişkenlerin) belli bir molekül için olası değerleri. Şimdi mekanik

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ile termodinamik arasındaki önemli bir farkı belirtelim. Termodinamik sistemler, zamanla değişirler ve daima denge hali yönünde değişirler yani dengeye doğru giderler. Tek bir molekülün özelikleri ise, bir yöne gitme özeliğine sahip değildir. Bu farkı daha iyi görmek için Şekil (3-3) deki odalarda bulunan A ve B gazlarını düşünelim (a molekülü içi boş daireler ile gösterilmiştir).



Şekil 3.3.

A gazı soldaki odada ve B gazı sağdaki odada iken, aradaki musluk açılıp gazların birbiri içine diffüzlenmesi sağlanıyor. Gazlar bir kez birbiriyle karıştılarmı, diffüzyon olayı ters dönerek gazlar eski (karışmamış) hallerine dönemezler. Fakat tek bir A molekülünü gözlersek ve hareketleri dikkatle izlersek, bu molekülün bütün hız bileşenlerinin ters dönmemesi için bir neden yoktur. Bu olursa A molekülü geri eski yerine ve durumuna gelebilir. Termodinamik olaylar, temelde *irevezibldirler*. Mekanik olaylar ise temelde *revezibldirler*.

Eğer bu iki gaz ideal iseler, diffüzyonla karışmalarında enerji değişmesi olmayacaktır. *Bu diffüzyon olayının itici gücü entropi artışıdır.* Entropi artışı ile, tek tek moleküllerin özelikleri arasında nasıl bir ilişki vardır? Entropi artışının nedeni, tek tek moleküllerin özelikleriyle ilgili olamaz. Bu entropi artışı, toplu halde bütün moleküllerin (sistemin) bir özeliğine bağlı olmalıdır.

3-7 Entropi ve Düzensizlik :

İki gazın birbiri içine diffüzyonu olayını daha basit olan şu örnekle daha kolay anlayabiliriz. Elimizde yeni bir deste 52 lik iskambil kağıdı olsun ve kağıtlar düzgün bir şekilde sıralanmış olsun : Sinek birlisinden sinek 10 lusuna, oğlan, kız, papazına kadar üst üste ol-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sun. Aynı düzgün sıralama maça, karo ve kupa için de geçerli olsun. Bu düzgün sıralamayı sağlayan yalnız «bir» türlü sıralama vardır. Şimdi eğer bir kartın yerini değiştirdiğimizi düşünürsek, mükemmel diziliş (sıralama) bozulmuştur. Yer değiştirmiş bir kartın konabileceği 51 ayrı yer vardır. Bir tek kartın yer değiştirmesi şartını düşünürsek, $W = (51)^2 = 2601$ türlü sıralanış mümkündür. Bilimsel dille buna «*2601 ayırdedilebilen hal var*» deriz. Şuna dikkat edelim: Bu 2601 halin herbiri de kesin olarak tanımlanabilen düzenli bir haldirler. Aynen yeni iskambil destesi gibi. Ama, bir kartın yer değiştirdiği hallerin sayısı $w = 2601$ tane, yeni destenin hali ise 1 tanedir. Bir kartın yer değiştirmiş olduğu haller yeni destenin haline göre 2601 kez daha olasıdır diyebiliriz. Olasılık değişik hallerin sayısı (W) ile orantılıdır*. Yani herhangi iki sıralanışın bağıl olasılığı W_1/W_2 dir. Şimdi iskambil destesini iyice karalım.

Sonuç: baştaki düzenli sıralanış, tamamen bozulmuştur. Sonunda elde edeceğimiz sıralanış, 52! sıralanıştan biri olup hangisi olduğunu bilmiyoruz. Yeni iskambil kağıdı destesi hakkındaki bütün düzenlilik bilgimizi (information) kaybettik. Kağıdı çok uzun karmaya devam edersek belki çok uzun süre sonra, ilk düzenli hale varabiliriz. Fakat bunun olasılığı çok azdır.

O halde şunu sorabiliriz: Kağıtları karmakla ulaşılan düzensizlik niçin irevezibldir? Bunun nedeni, belli karmaşık sıralanışın, karmaşık olmayan bir sıralanışa göre daha olası olması değildir. Nedeni şudur: karmaşık (düzensiz) sıralanışların sayısı, düzenli sıralanış sayısından çok daha büyüktür. Her ayrı sıralanışın olasılığı gerçekte aynıdır: 1/52!, ama o kadar çok sayıda düzensiz sıralanış mümkündür ki, herhangi bir karma işlemi sonunda, pek çok olan düzensiz sıralanışların birine varılması şansı çok büyüktür. Böyle bir karışmanın sonucunu şöyle özetleyebiliriz:

düzenlilikte azalma
düzensizlikte artma
bilgi (information) kaybı

ve Entropide artma.

---

* Olasılık bir kesirdir. W ise büyük bir sayı olabilir. Yer değiştirmiş kart örneğinde, olasılık $P = w/N!$ olacaktır. Çünkü iskambil destesinin toplam sıralanış sayısı 52! olup, $P = 2601/52!$ yazabiliriz.

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A ve B gazlarının birbirine diffüzlenmesi ile iskambil kağıtlarının karılması çok benzer iki olaydır. Gazların ilk hallerine bakalım. Bütün A molekülleri soldaki kapta, bütün B molekülleri sağdaki kapta bulunuyor. İskambil kağıtlarının siyah renkli olanları (sinek ve maçalar) bir grupta, kırmızı renkli olanları (karo ve kupalar) başka bir grupta olsalar gaz örneğine benzer bir durum elde ederiz. Hatırlarsanız, sinek ile maçaların (siyahların) üstte ve karo ile kupaların altta olduğunu düşünmüştük. Gazların birbirine diffüzyonu, moleküllerin termik hareketleri yüzünden oluyor. İskambil kağıtlarının karışması ise destenin karılması ile sağlanıyor. Gazların diffüzyonu sonucu ele geçen durum, ilk hallerine göre daha az düzenlidir. Karışmış hal, karışmamış halden daha olasıdır, çünkü A ve B nin karışmış hali sayısı daha çoktur. Bu karışma sonucu bilgi kaybınız olmuştur çünkü, belli bir A molekülü kapların neresindedir, bunu bilemeyiz. Halbuki ilk halde, bütün A ların sol kapta olduğunu biliyorduk. Karışık halin entropisi, karışmamış halinkinden (İlk halinkinden) daha büyüktür.

Nicel bir bağıntıya gelinse: Entropi (S) ile sistemdeki ayırd edilebilen hallerin sayısı (W) arasında bir denklem kuralım. Entropi'nin toplanabilir (additive) bir özelik olduğunu termodinamikten biliyoruz. W ise çarpılabilir bir özelliktir.*

Bir sistemi iki kısma ayırırsak, sistemin toplam entropisi, kısımların entropileri toplamına eşittir: $S = S_1 + S_2$. Öte yandan sistemin W değeri, kısımların W leri çarpımı ile verilmiştir: $W = W_1 W_2$; Çünkü W_1 tane sıralanışın herhangi birisi, W_2 tane sıralanışın herhangi birisi ile birleştirilebilir. Yani S ile W arasındaki bağıntı logaritmik olmalıdır:

$$S = a \ln W + b \qquad (3\text{-}44)$$

a ve b birer sabittir. Termodinamikten bilinen sistemler için, ΔS bilindiği için a tayin edilebilir.

1 mol ideal gazın genleşmesini düşünelim. İlk basınç P_1 ve ilk hacim V_1 olsun; Gaz boş olan bir V_2 hacmi içine genleşsin. Genleştikten

---

* Örnek olarak: 52 lik bir deste iskambil kağıdından:
1 tane 10 lu çekmemiz olasılığı = 4/52 = 1/13 dir.
1 tane sinek » » = 13/52 = 1/4 dir.
1 tane sinek onlusu çekmemiz olasılığı = (4/52) (13/52) = 1/52 dir.

W ler veya olasılıklar çarpılabilir büyüklüklerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sonraki son hacim $V_1 + V_2$ ve son basınç da P_2 olsun. $R = N \cdot k$ olduğundan (N = Avogadro sayısı, k = Boltzmann sabiti) :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} = k \ln \left(\frac{V_1}{V_1+V_2} \right)^{-N} \qquad (3\text{-}45)$$

Gazın bulunduğu kaplar birleştirilince, belli bir molekülün birinci kapta bulunma olasılığı

$$\frac{V_1}{V_1+V_2}$$

oranına eşittir. Olasılıklar çarpılabilir büyüklükler olduğundan, N tane molekülün hepsinin birinci kapta bulunma şansı, yani sistemin ilk halinin olasılığı

$$\left(\frac{V_1}{V_1+V_2} \right)^N \qquad (3\text{-}46)$$

olur. Olay sonunda, bütün moleküller kapların birinde veya ötekinde olacaklardır ve bu halin olasılığı

$$P_2 = 1^N = 1$$

olacaktır. O halde

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_1}{V_1+V_2} \right)^{-N}$$

olur. (3-44) denkleminden

$$\Delta S = S_2 - S_1 = a \ln \frac{W_2}{W_1} = a \ln \left(\frac{V_1}{V_1+V_2} \right)^{-N} \qquad (3\text{-}47)$$

MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b sabiti kendiliğinden sıfıra eşit oldu. Bu son denklem (3-45) ile karşılaştırılırsa a = k olduğu görülür. Böylece (a) da bulunmuş oldu. O halde (3-44) denklemi

$$S = k \ln W + b \qquad (3\text{-}48)$$

şeklinde yazılabilir. (1) halinden (2) haline geçiş olayında

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} \qquad (3\text{-}49)$$

yazılabilir ki bu Boltzmann entropi bağıntısıdır (1896).

Bilgi (İnformation) için I simgesini kullanarak, Boltzmann $-I = \Delta S$ olduğunu göstermiştir. Yani entropiyi negatif bilgi (negative informotion) olarak veya neg - information olarak düşünebiliriz. Aynı şekilde bilgi (information) için negatif entropi veya neg - entropi diyebiliriz :

Entropi = negatif Bilgi (neg - information)

Bilgi (information) = negatif entropi (neg - entropi)

(3-45) ve (3-48) bağıntılarındaki b sabitini şöyle de bulabiriz. Mükemmel bir kristali O K de düşünürsek S = o olduğunu Termodinamiğin 3. yasasından biliyoruz. Ayrıca kristal mükemmel olduğundan bu halin sıralanış sayısı 1 dir. Yani mükemmel kristal hali yalnız 1 türlü mümkündür. Demek ki W = 1 dir.

S = k ln W + b de yerine koyarsak

$$O = k \ln 1 + b$$

$$O = O + b$$

$$b = O$$

buluruz.

3-8 İstatistik Mekanikte bazı ana bağıntılar ve uygulamalar

Alıştırma 3-13 :

3 tane basit harmonik osilatörü* ele alarak, bunların üç enerji haline dağılma olanaklarını bulunuz? Bu dağılım öyle olsun ki $E_1 = 9\,E_0$ olsun? $E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$ olduğuna göre (1, 0, 1, 1, 0, ...) hali bir çözüm müdür?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : İlk hallerin enerjileri şunlardır.

$$E_0 = \left(\frac{1}{2}\right)h\nu \; ; \quad E_1 = \left(\frac{3}{2}\right)h\nu = 3E_0 \; ; \quad E_2 = \left(\frac{5}{2}\right)h\nu = 5E_0 \; ;$$

$$E_3 = \left(\frac{7}{2}\right)h\nu = 7E_0 \; , \ldots$$

Haller : (0, 1, 2, 3, 4, ...)

Dağılım : (1, 0, 1, 1, 0, ...) dağılımı şunu söylüyor : O halinde 1 osilatör var ve enerji katkısı E_0 dır. 1 halinde hiç osilatör yok, 2 halinde 1 osilatör var ve enerji katkısı 5 E_0 dır. 3 halinde 1 osilatör var ve enerji katkısı $7E_0$ dır. 3 halinin daha üstünde hiç osilatör yoktur. Toplam enerji $E_t = 13\ E_0$ olup istenen koşula uygun değildir. Öyle ise (1, 0, 1, 1, 0, ...) dağılımı, $E_t = 9\ E_0$ koşulunu yerine getirmediği için bir çözüm değildir (veya istenen durum değildir). Buna karşılık (1, 1, 1, 0, 0, ...), (2, 0, 0, 1, 0, ...) (0, 3, 0, 0, 0, ...) dağılımları $E_t = 9E_0$ verdikleri için çözümdürler (istenen durumlardır).

(1, 1, 1, 0, 0, ...)	(2, 0, 0, 1, 0, ...)	(0, 3, 0, 0, 0, ...)
$E_0 + 3E_0 + 5E_0 = 9E_0$	$2E_0 + 7E_0 = 9E_0$	$3 \times 3E_0 = 9E_0$

sadece parantez içinde gösterilen yukardaki üç dağılım istenen dağılımlar olup hepsi $E_t = 9E_0$ veriyor. Başka olanak yoktur.

Aşağıda İstatistik mekaniğin bazı yöntemleri özetlenmiştir.

(a) Bir olayda 1 nci adım n_1 türlü yapılabilirse 2 nci adım n_2 türlü yapılabilirse, ..., bütün olay t türlü yapılabilir demektir.

$$t = n_1 \cdot n_2 \ldots \qquad (3\text{-}50)$$

(b) Birbirinden ayırd edilebilen N cisim için permutasyon sayısı

$$t = N! \qquad (3\text{-}51)$$

MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ile verilmiştir. $N! = N(N-1)\ (N-2)\ \ldots\ (2)\ (1)\ ;\ 1! = 0! = 1$

(c) N tane ayırd edilebilen cismin r tane gruba ayrılması sayısı (öyleki i gurubunda N_i tane cisim olsun) :

$$t = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{r} N_i!} \qquad (3\text{-}52)$$

(d) $N \geq n$ olmak koşulu ile, N tane ayırd edilebilen cisimden n tane ayırd edilebilen cisim seçme olanağı (sayısı) :

$$t = \frac{N!}{(N-n)!\,n!} \qquad (3\text{-}53)$$

(e) N tane ayırd edilemeyen cismin, $g \geq N$ tane ayırd edilebilen kutuya dağıtılabilmesi sayısı (her kutuda birden çok cisim olmamak koşulu ile) (yani koşullu dağıtma) :

$$t = \frac{g!}{(g-N)!\,N!} \qquad (3\text{-}54)$$

(f) N tane ayırd edilemeyen cismin, g tane ayırd edilebilen kutuya konulması (dağıtılması) sayısı (koşulsuz) :

$$t = \frac{(N+g-1)!}{N!\,(g-1)!} \qquad (3\text{-}55)$$

(g) N tane ayırd edilebilen cismi, g tane kutuya (koşulsuz) koyabilmemiz (dağıtabilmemiz) sayısı :

$$t = g^N \qquad (3\text{-}56)$$

Alıştırma 3-14

$N_A!$ veya $\ln N_A!$ neye eşittir. (N çok büyük bir sayı, örneğin Avogadro sayısı olsun)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : Stirling yaklaşık denklemi :

$$\ln N! \cong N \ln N - N \qquad (3\text{-}57)$$

$$\ln N_A! = N_A . \ln N_A - N_A$$

$$= (6{,}02\times10^{23})\ (2{,}303)\log(6{,}02\times10^{23}) - (6{,}02\times10^{23})$$

$$= (6{,}02\times10^{23})\ (2{,}303)\log(6{,}02\times10^{23}) - (6{,}02\times10^{23})$$

$$= (6{,}02\times10^{23})\ [\,(2{,}303)\ (23{,}780 - 1)\,] = 323{,}77\times10^{23}$$

$$N_A! = \text{antilog. } 323{,}77\times10^{23} = 5{,}89\times10^{323}$$

Stirling yaklaşık formülünün daha doğru şekli aşağıda verilmiştir :

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2N$$

bunun verdiği $N_A!$ değeri şudur : $N_A! = 8{,}51\times10^{323}$

Daha doğru Stirling yaklaşık formülü :

$$N! = \sqrt{2\pi N}\ \left(\frac{N}{e}\right)^N \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \dots\right)$$

Alıştırma 3-15

a) Hiçbir koşul ileri sürülmeksizin ayırd edilemeyen iki tane top, üç kutuya kaç türlü dağıtılabilir?

b) Koşulsuz olmak şartıyle; toplar ayırd edilebilir olsalardı kaç türlü dağıtılabilir?

Çözüm :

a) Ayırd edilemeyen toplar için :

Toplar : ● ● $(N = 2)$

Kutular : □ □ □ $(g = 3)$

N = Top sayısı = 2 ; g = kutu sayısı = 3

Ayırd edilemeyenler için (3-55) bağıntısı kullanılır :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$t = \frac{(N+g-1)!}{N!\,(g-1)!} = \frac{(2+3-1)!}{2!2(3-1)!} = \frac{24}{4} = 6$$

Demekki 6 türlü dağıtılabilir.

b) Ayırd edilebilen toplar için :

Toplar : ● ●- (N = 2)

Kutular : □ □ □ (g = 3)

Ayırd edilebilenler için (3-56) bağıntısı kullanılır :

$$t = g^N = (3)^2 = 9$$

Demekki 9 türlü dağıtılabilir. Topların ayırd edilebilir olduğunu göstermek için birine yukarı doğru bir çizgi, ötekine sağa doğru bir çizgi eklenmiştir. (a) şıkkında ise ayırd edilemeyen toplar vardır.

h) (3-52) den : $(N_1, N_2, \ldots)$ haline karşılık olan (toplu hal) sayısı:

$$\Omega = \frac{N_s!}{\pi_i N_i!} \qquad (3\text{-}58)$$

π simgesi şunu söylüyor : $N_i!$ terimleri birbiriyle çarpılacak.

i) $(N_1, N_2, \ldots)$ olmak üzere, belli bir sistemin (i)nci kuantum halinde (yani E_i halinde) bulunması olasılığı :

$$P_i\,(N_1, N_2, \ldots) = \frac{N_i}{N_s} \qquad (3\text{-}59)$$

Bu son bağıntılarda :

N_i = Verilen dağılım (sıralanış) şeklinde olmak koşulu ile (i)nci kuantum halindeki sistemlerin sayısı ;

N_s = Sistemlerin toplam sayısıdır.

k) Bütün dağılımları (sıralanışları) düşünürsek, seçilen bir sistemin (E_i) halinde olmasının genel olasılığı (toplam olasılığı) :

$$P_i = \Sigma \left(\frac{N_i}{N_s}\right)\left(\frac{\Omega}{\Sigma\,\Omega}\right) = \frac{\Sigma\, N_i\,\Omega}{N_s\,\Sigma\,\Omega} \qquad (3\text{-}60)$$

ile verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 3-16

Alıştırma (3-13) de, istenen üç dağılım biçimi için Ω yı (yani dağılım sayısını) bulunuz? Basit harmonik osilatörler A, B, C olduğuna göre bunların dağılım biçimlerini bir cetvelde gösteriniz?

Çözüm : (3-58) denklemi

$$\Omega = \frac{N_s}{\prod_i N_i!}$$

$$\Omega\ (1, 1, 1, 0, 0, \ldots) \text{ için} : \Omega = \frac{3!}{1!\,1!\,1!\,0!\,0!\ldots} = 6$$

$$\Omega\ (2, 0, 0, 1, 0, \ldots) \text{ için} : \Omega = \frac{3!}{2!\,0!\,0!\,1!\,0!} = \frac{6}{2} = 3$$

$$\Omega\ (0, 3, 0, 0, 0, \ldots) \text{ için} : \Omega = \frac{3!}{0!\,3!\,0!\,0!\,0!} = \frac{6}{6} = 1$$

Enerji hali	:	0	1	2	3	4	5 ...
Enerji	:	E_o	$3E_o$	$5E_o$	$7E_o$	$9E_o$	$11E_o$
(1, 1, 1, 0, 0 ...)	:	(1	1	1	0	0)	
		A	B	C			6 türlü dağılım
		A	C	B			
		B	A	C			
		B	C	A			
		C	A	B			
		C	B	A			
(2, 0, 0, 1, 0, ...)	:	(2	0	0	1	0)	
		AB			C		3 türlü dağılım
		AC			B		
		BC			A		
(0, 3, 0, 0, 0, ...)	:	(0	3	0	0	0)	1 türlü dağılım
		ABC					

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 3-17 : Basit harmonik osilatörlerin istenen (1, 1, 1, 0, 0, ...) dağılımı için, B osilatörünü E_0 da bulmamız olasılığını bulunuz?

E_0	E_1	E_2	E_3	E_4 ...
(1	1	1	0	0 ...)

Çözüm : (3-59) denklemi :

$$P_i(N_1, N_2, \ldots) = \frac{N_i}{N_s}$$

$$N_s = 3 : N_1 = N_0 = 1 ; \; P_0(1, 1, 1, 0, 0, \ldots) = \frac{1}{3}$$

E_0 da bulmamız olasılığı sorulduğu için $N_1 = N_0 = 1$ aldık.

Alıştırma (3-16) da B osilatörü, E_0 altında, *altıda ikikez* görünüyor; O halde B osilatörünü E_0 da bulmamız olasılığı 2/6 = 1/3 olur ki bu $P_0 = 1/3$ ile tam uyuşmaktadır.

Alıştırma 3-18 :

İstenen basit harmonik osilatörlerin üçünün birden göz önüne alınması halinde, B osilatörünün E_0 da bulunmasının genel olasılığını (toplam olasılığını) bulunuz?

Çözüm : Alıştırma (3-16) da :

$$\left.\begin{array}{l} \Omega(1, 1, 1, 0, 0, \ldots) = 6 \\ \Omega(2, 0, 0, 1, 0, \ldots) = 3 \\ \Omega(0, 3, 0, 0, 0, \ldots) = 1 \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} \Sigma\Omega = 6 + 3 + 1 ; \\ N_s = 3 ; (N_1 = N_0 \text{ değerleri ilk } \Omega \\ \quad \text{için 1, ikincisi için 2, üçüncüsü} \\ \quad \text{için sıfırdır}). \end{array}$$

bulmuştuk. Bu değerler (3-60) da yerine konursa :

$$P_1 = P_0 = \frac{(1)(6) + (2)(3) + (0)(1)}{3(6+3+1)} = 0{,}400$$

Alıştırma (3-16) daki E_0 sütununda B osilatörü onda dört kez görünüyor ; 4/10 = 0,400 ; P_0 için bulunan değerle tam uyuşuyor.

MİMAR SİNAN GÜZEL SANATLAR ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 3-19

Bir ulusun alfabesinde 24 harf varsa, o ülkede kurulan şirketler de firma adı olarak 3 harf kullanmak zorunda olsalar, ülkede en çok kaç tane firma adı olabilir?

Çözüm : $(24)^3 = 13824$

Alıştırma 3-20

Ayırd edilemeyen iki top olsa, üç tane de kutu olsa, bu toplar kutulara kaç türlü yerleştirilebilir? (koşul: her kutuya sadece 1 top konacak).

Çözüm : (3-54) bağıntısı geçerlidir.

Toplar : ● ● (N=2)

Kutular : □ □ □ (g=3)

$$t = \frac{g!}{(g-N)!\,N!} = \frac{3!}{(3-2)!\,2!} = \frac{1\times2\times3}{1!\,2!} = \frac{1\times2\times3}{1\times2} = 3$$

3 türlü yerleştirilebilir.

Problemler

3-1 : (a) Boyu a = 1,00 m olan bir kutuda bulunan oksijen molekülü için $n_x = 1$, $n_y = 1$, $n_z = 1$ haline ait translasyon enerjisini 25°C de ϵ_t (1, 1, 1) bulunuz?

$(\epsilon_{1,1,2} = 6{,}20\times10^{-42}\ J)$.

(b) $N_{1,1,2}/N_{1,1,1}$ veya N_b/N_a oranını hesaplayınız?

Cevap : (a) ϵ_t (1, 1, 1) = $3{,}10\times10^{-42}$ J (b) $N_{1,1,2}/N_{1,1,1} \simeq 1$

(Yol gösterme) : (a) Alıştırma 3-2 ye bakınız.

(b) $N_b/N_a = e^{-(E_b - E_a)/kT}$ bağıntısını kullanabilirsiniz;

$E_b - E_a = \epsilon_t$ (1, 1, 2) - ϵ_t (1, 1, 1) = $3{,}10\times10^{-42}$ j olur; ve

$N_b/N_a = e^{-7{,}5\times10^{-22}} \simeq 1$ bulursunuz!.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-2 : (a) Bir oksijen molekülünün J = 2 için 25°C deki rotasyon enerjisini (e_r) bulunuz?

(b) $N_{J=2}/N_{J=1}$ oranını hesaplayınız?

($I = 1{,}936 \times 10^{-46}$ kg m^2); $e_r\ (J = 1) = 574 \times 10^{-23}$ J).

Cevap : (a) $e_r\ (J = 2) = 17{,}23 \times 10^{-23}$ J ;

$$\text{(b)}\ N_{J=2}/N_{J=1} = \frac{5}{3}\, e^{-0{,}0279} \sim = 1{,}621$$

(Yol gösterme : (3-22) denkleminden

$$e_r = J\,(J+1)\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right) = (2)\,(2+1)\,\frac{(6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{Js})^2}{8\pi^2\,(1{,}936 \times 10^{-46}\ \text{kgm}^2)}$$

$e_r\ (J=2) = 17{,}23 \times 10^{-23}$ J ; $E_0 - E_0 = (17{,}23 - 5{,}74) \times 10^{-23}$ J
$= 11{,}49 \times 10^{-23}$ J

$$\text{(b)}\ N_{J=2}/N_{J=1} = e^{-(E_0 - E_0)/kT} = e^{-11{,}49/kT}$$

$$N_{J=2}/N_{J=1} = \frac{2(J+1)_2}{2(J+1)_1} \cdot e^{-11{,}49 \times 10^{-23}/kT}$$ (3-23 denklemi veya

Fizikokimya Cilt V, denklem 10-22)

$(2J+1)_2 = (2 \times 2) + 1 = 5$; $(2J+1)_1 = (2 \times 1) + 1 = 3$;

$$(2J+1)_2/(2J+1)_1 = \frac{5}{3}$$

$$N_{J=2}/N_{J=1} = \frac{5}{3} \cdot e^{-11.49/kT} \sim = 1{,}621)$$

3-3 :

«Cimkayı» sözcüğündeki her harf ayrı bir karta yazılıp bu 7 kart birçok kez karılırsa, «Kimyacı» sözcüğünün yazılması olasılığı nedir?
Cevap : 1/5040 (yol gösterme : 3-51 denklemi)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-4 : Azot gazı (N_2) çok yüksek dereceye kadar ısıtılmış ve spektroskopik analizle incelenmiştir. Çeşitli vibrasyon düzeylerindeki azot moleküllerinin bağıl sayıları aşağıdaki gibi bulunmuştur :

vibrasyon kuantum sayısı :	0	1	2	3
N_v/N_o :	1,00	0,26	0,07	0,02

(I) Vibrasyon enerjisinin dağılımı açısından bu gazın termodinamik olarak dengede olup olmadığını gösteriniz?

(II) Azot gazının sıcaklığını bulunuz?

(III) Gazın vibrasyon enerjisi, toplam enerjisinin kaçta kaçıdır? (N_2 gazı için $\tilde{\nu} = 2330\ cm^{-1}$ alınabilir).

Cevap : (I) Gaz termodinamik dengededir.

(II) $T = 2490\ K$

(III) Vibrasyon enerjisi / Toplam enerji $= 0{,}159 \cong \%\ 16$

Yol gösterme :

(I) (3-42) denklemi kullanılabilir. $\left(u = \frac{h\nu}{kT} \right)$

$$N_v/N_o = e^{-vu} = e^{-\frac{vh\nu}{kT}} = \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^v$$

$v = o$ için $N_v/N_o = 1{,}00$

$v = 1$ için $N_1/N_o = (e^{-u})^1 = 0{,}26$

$v = 2$ için $N_2/N_o = 0{,}07$

$v = 3$ için $N_3/N_o = 0{,}018 \cong 0{,}02$

(II) $e^{-h\nu/kT} = 0{,}26$; $u = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = 1{,}345$; $T = 2487\ K$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(III) $E_{trans} = 3/2RT = 31050\ J$; $E_{rot} = RT = 20700\ J$;

$$E_{vib} = \frac{RT \cdot u}{e^{u} - 1} = 9728\ J$$

$E_{toplam} = 61478\ J$; $E_{vib}/E_{toplam} \simeq 0,16$

3-5 :

(a) Özdeş ve birbirinden bağımsız olmak üzere, lokalize veya lokalize olmayan bir sistemler topluluğu için

$$E = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q$$

olduğunu gösteriniz?

(b) $Q = (2\ m\ kT/h^2)^{3/2} \cdot v$ ise, $E = 3/2\ NkT$ olduğunu gösteriniz?

(Yol gösterme : (a) $E = \sum_i n_i e_i = NkT^2\ (\partial Q/\partial T)_v/Q$

$E = NkT^2\ (\partial \ln Q/\partial T)_v$ olduğunu hatırlayınız, 3-2b ve 3-5 denklemleri.

(b) Q değeri 3-5 denkleminde yerine konursa $E = 3/2\ NkT$ bulunur).

3-6 :

$V = 1\ cm^3$, $T = 300\ K$ ve $m = 40\ m_H$ (Argon) için Q nün mutlak değerinin $2,5 \times 10^{26}$ olduğunu gösteriniz? (m_H = bir hidrojen atomunun kütlesi).

(Yol gösterme : $Q = (2\pi\ mkT/h^2)^{3/2} \cdot V$; 3-20 denklemi; $m = 40\ m_H$ konursa

$Q = 2,5 \times 10^{26}$ bulunur.

3-7 :

Özdeş atomlardan yapılmış bir gazı veya katıyı düşünün. Atomlar yalnız iki enerji düzeyine dağılabilsinler. Bu düzeyler E_1 ve E_2 olup T sıcaklığında termik denge halinde olsunlar. E_1 enerjisine sahip atom

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sayısı N_1 ve E_2 enerjisine sahip atom sayısı da N_2 olsun, ayrıca $E_2 > E_1$ olsun.

(a) N_1 ve N_2 ifadelerini α gibi bir orantı sabiti cinsinden yazınız?

(b) N_2/N_1 oranını veren ifadeyi yazınız?

(c) N_2/N_1 oranı, çok düşük sıcaklıkta $(kT \ll E_2 - E_1)$ ne olur?

(d) N_2/N_1 oranı çok yüksek sıcaklıkta $(kT \gg E_2 - E_1)$ ne olur?

Cevap : (a) $N_1 = \exp(-E_1/kT)$; $N_2 = \exp(-E_2/kT)$

(b) $N_2/N_1 = \exp(E_1 - E_2/kT)$

(c) $N_2/N_1 = 0$ (Yani bütün atomlar en düşük enerji düzeyindedir).

(d) $N_2/N_1 = 1$ (Yani her iki düzeyde hemen hemen eşit sayıda atom vardır).

3.8 :

(a) N tane lokalize olmayan tanecik için Helmholtz serbest enerji bağıntısından başlayarak

$$A = -NkT \ln \frac{Q}{N}$$, basınç bağıntısının

$$P = NkT\left(\frac{\ln Q}{V}\right)_T$$

olduğunu gösteriniz?

(b) Moleküler translasyon partisyon fonksiyonunu kullanarak ideal gaz kanununu $(PV = RT)$ bağıntısını çıkarınız?

Cevap : (a) Helmholtz serbest enerji bağıntısı : $dA = -SdT - pdV$

$$(\partial A/\partial V)_T = -RT\,(\partial \ln Q/\partial V)_T = -P$$

(b) 3-20 bağıntısından : $(\partial \ln Q/\partial V)_T = 1/V$ ve

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$P = RT\,(\partial \ln Q/\partial V)_T = RT/V$ bulunur.

(Fizikokimya Cilt II, ALPAUT, S. 701)

3-9 :

27°C ve 101,3 kN m^{-2} basınçtaki Argon gazı için moleküler partisyon fonksiyonunun bir mol gazın hacmindeki değerini bulunuz?

Cevap : $Q = 6{,}08 \times 10^{30}$

(Yol gösterme : 3-26 denklemindeki V yerine (bir mol gaz olduğu için)

$V = RT/P$ yazarak, $m = (40 \times 10^{-3} / 6{,}023 \times 10^{23})$,

$P = 1{,}013 \times 10^{5}$ N m^{-2} koyarak hesap yapılırsa

$Q = 6{,}08 \times 10^{30}$ bulunur).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4 SICAKLIĞIN REAKSİYON HIZINA ETKİSİ

4.1 Aktifleşme Enerjisi

Kimyasal reaksiyonlar belli bir hızla olurlar ve bir molekül ilk anda (veya hemen) reaksiyona girdiği halde, başka bir molekül reaksiyona girmek için saatlerce beklemek durumunda olabilir. Yani, moleküllerin %50 si en az yarılanma süresi kadar beklemek durumundadır. Belli bir gaz için bütün moleküller birbirinin aynı olduğuna göre iki hal düşünülebilir; (a) ya Hiç reaksiyon vermezler; (b) ya da Moleküller her çarpışmada reaksiyon verirler. (b) halinin geçerli olduğunu kabul edersek, çarpışma sayısı çok büyük olduğundan reaksiyonun çok hızlı (âni) olması gerekir. H^+ ve OH^- iyonlarının verdiği nötürleşme reaksiyonu buna iyi bir örnektir. O halde ikisinin arasındaki reaksiyon hızları (orta hızdaki reaksiyonlar) nasıl olabiliyor? sorusu ile karşılaşıyoruz.

Arrhenius'a göre (1897) her molekül çarpışınca reaksiyon veremez; ancak «*aktifleşme enerjisi*» denen bir minimum enerjiye veya fazlasına sahip olan moleküller çarpışınca reaksiyon verebilirler. Moleküller termik hareketleri dolayısiyle kendi aralarında gelişi güzel çarpışınca, bazı moleküllerin enerjisi ortalama enerjinin birkaç katı kadar yükselebilir. Enerjisi böylece artmış olan molekülü «aktifleşmiş» diyoruz. Enerjisine aktifleşme enerjisi diyoruz. Aktifleşme enerjisi her reaksiyon için başkadır. Bazı reaksiyonlar için küçük bir aktifleşme enerjisi yeterli olduğu halde, başka reaksiyonlarda daha büyük aktifleşme enerjisi gerekebilir.

Bir reaksiyonda sıcaklık 10°C arttırılırsa, reaksiyon hızının 2 ilâ 3 katı arttığı denel olarak gösterilmiştir. Yani reaksiyon hızı sıcaklıkla pek çok artıyor. Halbuki 10°C lik sıcaklık artışı için gaz moleküllerinin kinetik enerjisi sadece %3 kadar artar. Görüldüğü gibi moleküllerin ortalama enerjisi çok az arttığı halde, reaksiyon hızı büyük bir artış gösteriyor. Demek ki reaksiyon hızına asıl etki eden, moleküllerin ortalama enerjisi değil, aktifleşme enerjisi olmalıdır.

Aşağıdaki denge reaksiyonunu düşünelim :

$$A + B \underset{k_1}{\overset{k}{\rightleftarrows}} C + D \qquad (4\text{-}1)$$

Denge halinde sağa doğru olan reaksiyonun hızı ile sola doğru olan reaksiyonun hızı birbirine eşit olmalıdır. Bu hızlar şöyle yazılabilir.

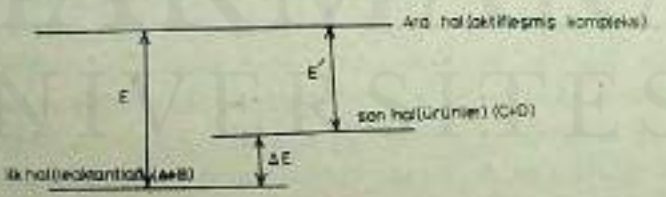
$$k\, a\, b = k'\, c\, d$$

Burada a, b, c, d ile derişimleri gösteriyoruz. k ve k' ise hız sabitleridir. Buradan

$$\frac{k}{k'} = K = \frac{c\,d}{a\,b} \qquad (4\text{-}2)$$

yazılabilir. k ve k' birer sabit olduğundan, bunların oranı da sabit demektir, bu sabiti K ile gösteriyor ve adına «*denge sabiti*» diyoruz. Derişimler yerine aktiflikleri kullanarak aynı bağıntıyı yazarsak, «termodinamik denge sabiti» elde edilir.

Aktifleşme enerjisine sahip olan iki molekül çarpışırlarsa bir «*kompleks*» veya «*ara hal*» oluştururlar; bu «ara hal» reaktantları ile ürünler arasındaki bir haldir. Şekil (4-1) de, reaktantların, ara halin ve ürünlerin enerji düzeyleri gösterilmiştir. (4-1) denklemindeki A ve B maddeleri reaktantlar, C ve D maddeleri ise ürünlerdir.



Şekil 4-1.

İlk hal (reaktantlar), ara hal (aktifleşmiş kompleks) ve son hal (ürünler) için enerji diyagramı.

Bu şekilde E, reaktantlar ile ara halin enerji farkını gösteriyor ve sağa doğru olan reaksiyonun aktifleşme enerjisidir. E' ise ters reaksiyonun aktifleşme enerjisidir. Reaksiyonun net enerji değişmesi $\Delta E = E - E'$ olur. Eğer reaksiyonda hacim değişmesi olmuyorsa veya

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

hacim değişmesi çok az ise (sabit sıcaklıkta çözelti reaksiyonlarında olduğu gibi) $\Delta E = \Delta H$ kabul edebiliriz ve $\Delta H = E-E'$ yazabiliriz.

4-2 Arrhenius Denklemi

Denge sabitinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini Termodinamikteki Van't Hoff izokoru şöyle veriyor*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2} \qquad (4\text{-}3)$$

(4-2) bağıntısı ile $\Delta H = E - E'$ bağıntısı kullanılarak Van't Hoff izokoru şöyle yazılabilir

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E}{RT^2} - \frac{E'}{RT^2} \qquad (4\text{-}4)$$

Arrhenius bu son bağıntıyı iki ayrı bağıntı halinde göstermiştir.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + I\,; \quad \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E'}{RT^2} + I \qquad (4\text{-}5)$$

I bir sabiti gösteriyor. I = o olduğu denel olarak gösterilmiş olduğundan, hız sabiti k ile sıcaklık arasındaki bağıntı

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (4\text{-}6)$$

olarak yazılabilir. E_a = aktifleşme enerjisidir. Bu son bağıntı Arrhenius bağıntısı olarak bilinir. Integrasyon yapılırsa

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \text{sabit} \qquad (4\text{-}7)$$

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \qquad (4\text{-}8)$$

* Fizikokimya Cilt II, Kimyasal Termodinamik, ALPAUT, sayfa 393.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yazılabilir. Z = Üstel - öncesi faktörü veya frekans faktörü veya çarpışma sabiti olup sağdaki ikinci terime «üstel terim» denir. E_a nın sıcaklıkla değişmediği kabul ediliyor.

Z yerine bazan A harfi de kullanılır. Z nin birimi hız sabitinin birimine eşittir ve aktifleşme enerjisi sıfır olan bir reaksiyon için Z = k diyebiliriz. Çünkü $E_a = o$ olunca (4-8) denklemindeki üstel terimi 1 olur. $E_a > o$ ise reaksiyon hızı sıcaklıkla artar. $E_a < o$ ise hız sıcaklıkla azalır.

Aktifleşme enerjisi, reaktant moleküllerinin ara hali vermeden önce sahip olmaları gereken enerjidir. E_a nın tayini için, değişik sıcaklıklardaki k değerlerini denel olarak tayin etmek gerekir. (4-7) den görüldüğü gibi ln k değerleri 1/T değerlerine karşı grafiğe alınırsa, eğimi negatif olan bir doğru elde edilir. bu doğrunun eğimi $-E_a/R$ değerini verir; buradan da E_a hesaplanır.

$$\log k = \frac{-E_a}{2{,}303\ RT} + \text{Sabit} \qquad (4\text{-}9)$$

Yada (4-9) dan yararlanarak log k değerleri 1/T değerlerine karşı grafiğe alınırsa, eğimi negatif olan bir doğru elde edilir. bu doğrunun eğimi ise, (4-9) dan görüldüğü gibi, $-E_a/2{,}303\ R$ olur. Yalnız iki sıcaklıktaki hız sabitleri ölçülmüşse, (4-9) denklemi her iki sıcaklık için yazılıp, birbirinden çıkarılırsa bulunacak olan

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2{,}303\ R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1\ T_2} \right) \qquad (4\text{-}10)$$

denklemi yardımiyle E_a hesaplanabilir. Bu son bağıntıda T_1 sıcaklığında ölçtüğümüz hız sabiti k_1 ve T_2 sıcaklığında ölçtüğümüz hız sabiti de k_2 ile gösterilmiştir.

Alıştırma 4-1

Aşağıdaki Cetvelde gaz halindeki asetaldehid'in ve sulu çözeltide aseton dikarboksilik asid'in değişik sıcaklıklardaki ayrışma hız sabitleri verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aset aldehid : CH_3CHO (gaz fazında ayrışma)

Aseton dikarboksilik asit: $CO(CH_2COOH_2)$ (Sulu çözeltide ayrışma)

T (K)	k ($l\,mol^{-1}\,s^{-1}$)	T (K)	k (s^{-1})	$t_{1/2}$ (s)
703	0,011	273	$2,46\times10^{-5}$	28200
733	0,035	283	$10,8\times10^{-5}$	6410
759	0,105	293	$47,5\times10^{-5}$	1460
791	0,343	303	163×10^{-5}	425
811	0,790	313	578×10^{-5}	120
836	2,14	323	1850×10^{-5}	37,4
865	4,95	333	5480×10^{-5}	12,6

Bu denel sonuçlardan yararlanarak bu reaksiyonların aktifleşme enerjilerini hesaplayınız?

Çözüm : Aseton dikarboksilik asit için log k ve $\frac{1}{T}\times10^3$ değerlerini hesaplarsak şunları buluruz :

T (K)	$\frac{1}{T}\times10^3$	k (s^{-1})	log k
273	3,66	$2,46\times10^{-5}$	−4,60
283	3,53	$10,8\times10^{-5}$	−3,96
293	3,41	$47,5\times10^{-5}$	−3,32
303	3,30	163×10^{-5}	−2,78
313	3,19	417×10^{-5}	−1,73
333	3,00	5480×10^{-5}	−1,26

Bu değerler grafiğe alınırsa Şekil 4-1 a da görüldüğü gibi doğrunun eğiminden $E_a = 23950$ cal bulunur. Ya da (4-10) denkleminden yararlanarak aktifleşme enerjisini buluruz. $T_1 = 273$ K de $k_1 = 2,46\times10^{-5}$ ve $T_2 = 303$ K de $k_2 = 163\times10^{-5}$ olduğundan :

$$E_a = \frac{2{,}303\ R\ T_1\ T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_a = \frac{2{,}303 \times 1{,}987 \times 273 \times 303}{303 - 273} \log \frac{163 \times 10^{-5}}{2{,}46 \times 10^{-5}}$$

$E_a = 23\,000$ cal $= 23$ Kcal

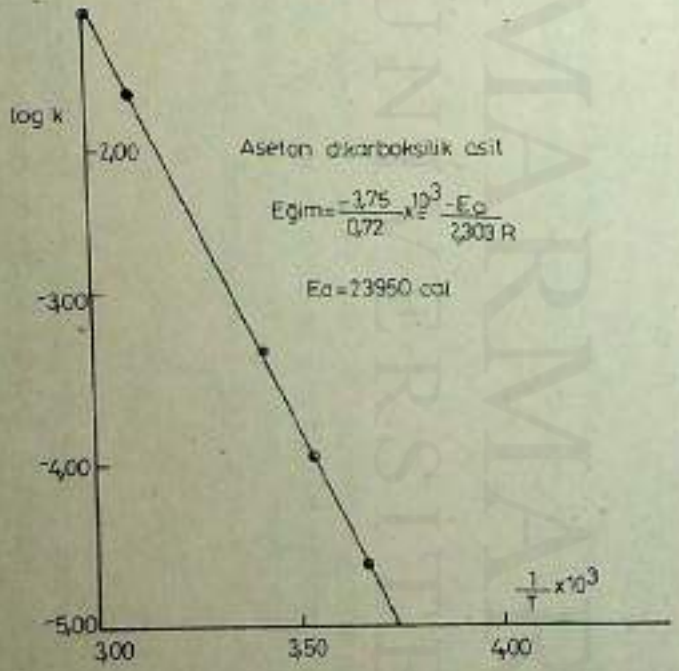
Aynı işlemler asetaldehid için yapılırsa, log k ve $\frac{1}{T}$ grafiğinin eğiminden, $E_a = 46\,000$ cal $= 46$ Kcal bulunur (Şekil 4-1 b).

Aseton dikarboksilik asit için cetveldeki yarılanma sürelerine bakarsak 273 ile 333 derece arasındaki 60 derecelik sıcaklık farkına karşılık yarılanma süresinin ~ 12 000 kat azaldığını yani reaksiyon hızının çok arttığını görüyoruz.

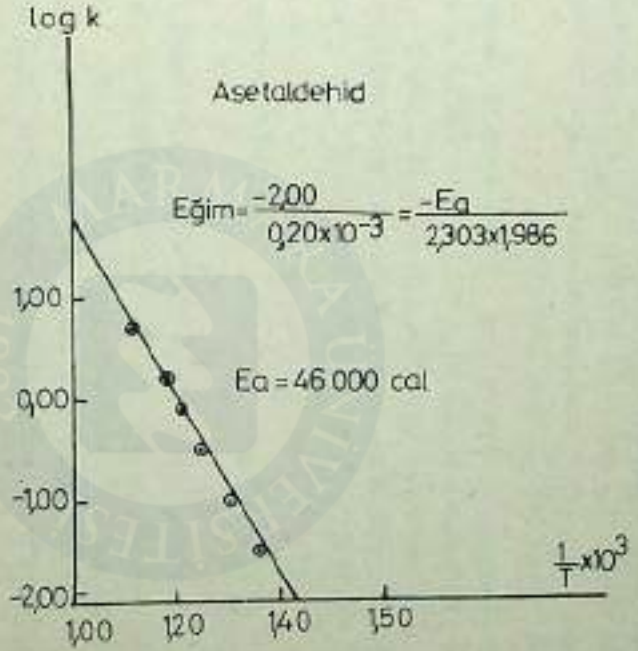
Arrhenius denklemindeki (4-8), Z ve E_a terimlerine Arrhenius Parametreleri denir. İkinci basamak reaksiyonlarının çoğunda Z faktörü 10^{11} l mol^{-1} s^{-1} mertebesindedir ($\log Z \cong 11$). E_a ise çok değişik olabilir. Cetvel (4-1) de tipik bazı reaksiyonlar için E_a ve Z değerleri verilmiştir.

Cetvel (4-1). Bazı tipik reaksiyonların E_a ve Z değerleri

Reaksiyon	Reaksiyon ortamı	E_a (KJ mol^{-1})	E_a (Kcal mol^{-1})	Z (lmol^{-1} s^{-1})
$CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$	Gaz fazı	220	52,6	10^{13}
$2\ HI \rightarrow H_2 + I_2$	Gaz fazı	167	39,9	10^{11}
$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$	Gaz fazı	165	39,8	10^{11}
$2\ N_2O_5 \rightarrow 2\ N_2O_4 + O_2$	Gaz fazı	103	24,8	10^{13}
$(C_2H_5O\ Na + CH_3I \rightarrow)$	etanol	82	19,5	10^{11}
$(CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow)$	su	47	11,2	10^{7}



Şekil 4-1 a.



Şekil 4-1 b.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aktifleşme enerjisi değerleri 50 Kcal/mol ile 10 Kcal/mol arasında değişiyor. Bu aktifleşme enerjileri, reaksiyon için kırılan bağ enerjisinden çok daha küçüktür, çünkü aktifleşme halinde moleküller sadece gerilmiş oluyor fakat bağlar kırılmıyor.

Eğer bir reaksiyonun olması için yüksek sıcaklık gerekiyorsa, o reaksiyonun aktifleşme enerjisi büyük demektir. Herhangi bir yolla daha küçük aktifleşme enerjisi olanağı bulunursa, reaksiyon hızı büyüyecektir. Katalizörler böyle çalışır. Katalizör reaksiyon için daha az aktifleşme enerjisi isteyen bir yol sağlar, ama kendisi reaksiyonda harcanmaz.

4-3 Boltzmann faktörü

Arrhenius tecrisine göre, sadece aktifleşmiş olan moleküller yanyana gelince reaksiyon verebilirler. O halde sabit sıcaklıkta, reaksiyon hızı, aktifleşmiş moleküllerin kesri ile orantılı olmalıdır. Reaktantların derişimi 1 mol/litre olup sabit olsa, reaksiyon hızı, hız sabiti olan k ile orantılı olmalıdır. k ise aktifleşmiş çarpışmaların sayısı ile orantılı olmalıdır:

$$k = Z.\,(\text{aktifleşme enerjisine sahip moleküllerin kesri})$$

Burada Z orantı katsayısı olup birimi k nın birimidir. Maxwell-Boltzmann hız ve enerji dağılımı yasasına göre, enerjisi E_a ve daha fazla olan moleküllerin kesri

$$e^{-E_a/RT}$$

gibi üstel bir terimle verilmiştir. Bu üstel terime Boltzmann faktörü denir. E_a çok büyük ise bu faktörün değeri sıfıra gider. E_a çok küçük veya sıfır ise bu faktörün değeri bir'e gider. Demekki Boltzmann faktörünün değeri sıfır ile bir arasındadır. Bu durumda şunu yazabiliriz:

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \qquad (4\text{-}11)$$

Bu, (4-8) bağıntısının aynıdır. Birçok reaksiyon için Boltzmann faktörünün değeri çok küçüktür. Örneğin aktifleşme enerjisi 24 Kcal/mol olan bir reaksiyon için, Boltzmann faktörünün değeri 300°C de

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$4{,}27\times10^{-16}$, 400°C de $9{,}33\times10^{-12}$ dir. Aktifleşme enerjisi 80 KJ / mol (16,6 Kcal/mol) olan bir reaksiyon için 25°C de Baltzmann faktörünün değeri 10^{-14} civarındadır:

$$e^{-E_a/RT} = e^{\frac{-80000}{8{,}31\times298}} = e^{-32{,}3} \sim 10^{-14}$$

Yani aktifleşmiş çarpışmaların kesri 10^{-14} dir. Bunun anlamı şudur: her 10^{14} çarpışmadan sadece birisi aktifleşmiştir. Kimyasal reaksiyonların niçin yavaş olduğunu şimdi daha iyi anlayabiliriz; çünkü normal bir molekül aktifleşebilmek için 10^{14} çarpışma yapmak zorundadır. Öte yandan Cetvel (4-1) de gördüğümüz gibi, çarpışma sabiti (frekans faktörü) Z, molekül başına ve saniyede 10^{11} olduğundan, bir molekülün reaksiyon vermek için harcadığı zaman

$$\frac{10^{14}}{10^{11}} = 1000 \text{ saniye}$$

demektir.

Şekil (4-2) de Maxwell - Boltzmann hız dağılım eğrileri görülmektedir. Bu eğriler Maxwell denkleminin eğrileridir*. Maxwell denkleminin daha kısa şekli şöyle gösterilebilir:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{N}\cdot\frac{dN}{dc} &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-mc^2/2kT} \\ \frac{dN}{N} &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-mc^2/2kT} \cdot c^2 \cdot dc \\ \frac{1}{N}\cdot\frac{dN}{dc} &= 4\pi c^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-mc^2/2kT} \end{aligned}\right\} (4\text{-}12)$$

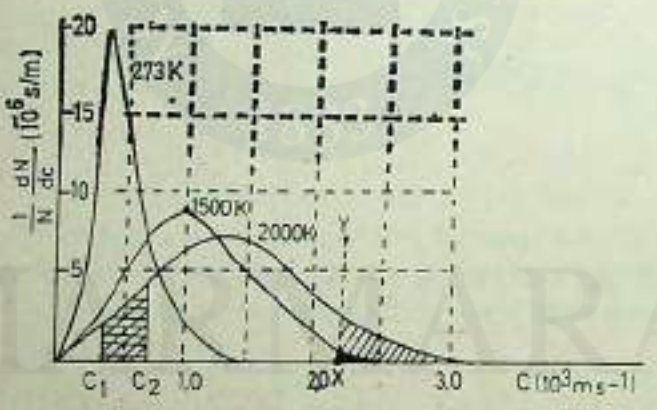
* Fizikokimya Cilt I, Maddenin Üç Hali; ŞENVAR - ALPAUT, sayfa 107.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu bağıntılarda dN, hızları c ile dc arasında olan moleküllerin sayısı, m moleküllerin kütlesi, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık ve N toplam molekül sayısıdır. Şekil (4-2) de absiste moleküllerin hızları ordinatta ise

$$\frac{dN}{Ndc}$$

vardır. Çünkü bu terim eğrinin altındaki alanı gösteriyor. c_1 ve c_2 gibi iki hız arasında ve 2000 K eğrisinin altında kalan alan (soldaki taranmış alan) bu iki hız arasındaki moleküllerin sayıca kesrini veriyor. Eğrinin altındaki bütün alan «bir» olmalıdır çünkü bütün moleküllerin hızları sıfır ile sonsuz arasındadır.



Şekil 4 - 2.

Bir gaz için üç ayrı sıcaklıktaki Maxwell - Boltzmann dağılım eğrileri.

Görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe, eğrilerin maksimumları sağa doğru (büyük hızlara doğru) kaymaktadır. Absis eksenine çizilen X Y dikey doğrusunu düşünelim. Bu doğru $2{,}25 \times 10^3$ m s^{-1} hıza ve aktifleşme enerjisine karşılıktır. X Y doğrusunun sağ tarafında ve eğrilerin altında kalan alanlara bakalım. XY doğrusunun sağındaki taranmış alanlar aktifleşmiş moleküllerin kesrini verirler. 273 K eğrisine bakınca ihmal edilecek kadar az (pratikçe sıfır) molekülün aktifleşmiş olduğunu anlarız. 1500 K eğrisinin koyu taranmış alanı, 273 K dekine

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

göre çok daha fazla aktifleşmiş molekül olduğunu gösteriyor. 2000 K eğrisinin taranmış alanı ise hepsinden fazla olup, pek çok molekülün (yaklaşık olarak bütün moleküllerin % 10 unun) aktifleşmiş olduğunu gösteriyor.

4-4 Reaksiyon hızı teorileri

Reaksiyonların çok yavaştan çok hızlı ya kadar değişiklik göstermesi yüzünden bu davranışların nedenlerini anlamak için geliştirilmiş olan iki teori vardır. Bunlardan biri *Çarpışma teorisi*, diğeri *mutlak reaksiyon hızları teorisidir*. Her iki teori de kimyasal reaksiyonların açıklanmasını tam olarak yapamıyor, ama bu teoriler sayesinde konu epeyce aydınlatılmış olmaktadır.

Çarpışma teorisi gazların kinetik teorisine dayanmaktadır. İki molekül arasında bir reaksiyon olacaksa, önce bunların birbirine rastlaması (çarpışmaları) gerektir. Arrhenius teorisine göre her çarpışmanın bir reaksiyon vermeyeceğini bundan önceki bölümde gördük. O halde moleküllerin çarpışması yetmez, aktifleşme enerjisine sahip olan moleküllerin çarpışması gerektir.

Mutlak reaksiyon hızları teorisi veya *Geçici hal teorisi* ise, reaksiyon olurken bağ kırılmalarının ve bağ oluşmalarının sürekli olarak devam ettiğini gözönüne alıyor. Bu görüşü Şekil (4-3) deki potansiyel enerji eğrisi ile anlayabiliriz. Bu şekli Şekil (4-1) ile karşılaştırınız.



Şekil 4-3

Kimyasal reaksiyon için potansiyel enerji eğrisi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Reaksiyona giren moleküller (reaktantlar) başlangıçta minimum potansiyel enerjiye sahip iken, çarpışarak enerji kazanınca, bu enerji, bağların gerilmesi ve yeni bağların oluşması için kullanılabilir. Böylece çarpışma enerjisi sayesinde reaktantların potansiyel enerjisi yavaş yavaş artarak eğrinin maksimumu ile gösterilen *Geçici hal*'e ulaşılır. Bu potansiyel enerji maksimumunda bulunan moleküller gerilmiş durumda olup, belli bir süre sonra, ya yeni bağlar (yani yeni moleküller) oluşur veya eski bağlar devam eder (yani reaktant moleküller tekrar elde edilir).

Geçici hal kavramı bir örnek üzerinde daha iyi anlaşılır. Örneğimiz hidrojen molekülü ile klor atomu arasındaki olaydır.

Burada : $H_2 + Cl \rightarrow H + HCl$

$$H - H + Cl \rightarrow H \ldots H \ldots Cl \rightarrow H + HCl \qquad (4\text{-}13)$$

bir bağ kırılmakta ve buna karşılık bir bağ oluşmaktadır. Kısmen kırılmış veya kısmen oluşmuş olan bağlar noktalı çizgi ile gösterilmiştir. (4-13) denkleminde ortada görülen kararsız varlık, bağları gerilmiş (uzamış) olan *Geçiş kompleksi* veya *Aktifleşmiş kompleks* olarak bilinir. Bu aktifleşmiş kompleks halinin oluşması için gereken enerji, sağa doğru oluşan reaksiyonun aktifleşme enerjisidir. Ara hal veya Geçici hal dediğimiz aktifleşmiş kompleks halinin ömrü genellikle çok kısa olup $\sim 10^{-13}$ saniyedir. Ara halin oluşumu tersinir bir olaydır. Yani reaktant molekülleri ile aktifleşmiş kompleks arasında bir denge söz konusudur. Aktifleşmiş kompleks parçalanıp sağa doğru reaksiyon verirse ürünler elde edilir (denklem 4-13). Aktifleşmiş kompleks sola doğru reaksiyon verirse, reaktantlar tekrar elde edilir yani hiç bir reaksiyon olmamıştır deriz.

Mutlak reaksiyon hızları teorisi, reaktantların özellikleri sayesinde, reaksiyonun nasıl ve hangi hızla olacağını öngörmeye çalışmaktadır. Çarpışma teorisi sınırlı sayıda bazı reaksiyonlar ve sınırlı koşullar için reaksiyon hızını hesaplayabiliyor. Her reaksiyon için ve bütün koşullar düşünülünce çarpışma teorisi yetersiz kalmaktadır. Mutlak reaksiyon hızları teorisi ise daha geniş bir alandaki reaksiyonların hızlarını önceden hesaplamak olanağı getiriyor. Aşağıda her iki teoriyi ayrıntılı olarak inceleyeceğiz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-5 Çarpışma teorisi

A ve B moleküllerinin sürekli hareket halinde olduğunu ve bunlar arasında bir reaksiyon olmasının söz konusu olduğunu düşünelim. Maxwell - Boltzmann'nın enerji dağılımı teorisinden (4-12 denklemleri) bildiğimiz gibi, Aktifleşme enerjisine veya daha fazlasına sahip olan moleküllerin kesri, Boltzmann faktörü dediğimiz

$$e^{-Ea/RT}$$

ile verilmiştir. Reaksiyonumuz A + B → AB gibi bimoleküler bir reaksiyon ise reaksiyonun hızı şöyle yazılabilir:

$$\frac{dn}{dt} = Z_{AB} \cdot e^{-E_a/RT} \qquad (4\text{-}14)$$

Burada n birim hacimde oluşan ürün moleküllerinin sayısı, Z_{AB} ise A ve B moleküllerinin birim hacimde ve birim zamanda çarpışma sayısıdır.

Örneğin : 1 atm de, 25°C de hava içindeki O_2 ve N_2 molekülleri için $Z_{AB} = 10^{28}$ cm^{-3} s^{-1} olup bu moleküller cm^3 de ve saniyede 10^{28} kez çarpışırlar. Aynı koşullarda saf azot gazını düşünürsek, N_2 molekülleri için $Z_{AA} = 10^{29}$ cm^{-3} s^{-1} olur. dn/dt reaksiyon hızını gösteriyor. Reaksiyonun 2 nci basamaktan olduğunu düşünürsek reaksiyon hızı için şunu yazabiliriz:

$$\frac{dn}{dt} = k \cdot n_A \cdot n_B \qquad (4\text{-}15)$$

Bu son iki denklemde sol taraftaki terimler aynı olduğundan

$$k = \frac{Z_{AB}}{n_A \cdot n_B} \cdot e^{-E_a/RT} \qquad (4\text{-}16)$$

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \qquad (4\text{-}17)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yazabiliriz. Buradaki Z, (4-8) ve (4-11) deki Z lerin aynı olup $Z = Z_{AB}/n_A \cdot n_B$ alınmıştır. Z ye çarpışma sabiti diyoruz. Çarpışma sabiti (Z) ile çarpışma sayısı Z_{AB} (veya Z_{AA}) birbiriyle karıştırılmamalıdır. Nitekim $Z \approx 10^{-16}$ m^3 s$^{-1} \approx 10^{11}$ l mol^{-1} s^{-1} olup (kesim 4-6 ya bakınız), Z_{AA} veya $Z_{BB} \approx 10^{28}$ cm^{-3} s$^{-1} \approx 10^{34}$ m^{-3} s^{-1} dir. $Z_{AA} = 10^{34}$ m^{-3} s^{-1} şu anlama gelir: Aynı türden moleküller saniyede ve metre küpte 10^{34} kez çarpışıyorlar. Z ise sadece Arrhenius bağıntısındaki bir orantı katsayısıdır. (4-14) denklemindeki dn/dt ve Z_{AB} terimleri sabit değildirler çünkü reaksiyona giren moleküllerin sayısı sürekli olarak azalmaktadır. Moleküllerin sayısı azalınca hem çarpışma sayısı hem de reaksiyon hızı azalacaktır.

Gazların kinetik teorisine göre çarpışma sabiti (Z) ve Boltzmann faktörü ($e^{-Ea/RT}$) sıcaklığa az veya çok bağlıdırlar. Z mutlak sıcaklığın kare kökü ile orantılıdır; örneğin 300 K de sıcaklığın 10° artması ile Z faktörü $(310/300)^{1/2} = 1{,}016$ kadar artar. Bu ise çok küçük bir artış olup pratikçe Z sabit kabul edilebilir. Öte yandan Boltzmann faktörü, sıcaklığa çok bağlıdır. Örneğin, bir reaksiyonun aktifleşme enerjisi $E_a = 24000$ cal/mol ise Boltzmann faktörünün değeri (300 K de):

$$e^{-24000/2\times 300} = 4{,}27\times 10^{-16}$$

iken, 400 K de (yani 100° fark için) Boltzmann faktörünün değeri

$$e^{-24000/2\times 400} = 4{,}27\times 10^{-14}$$

olur ki, bu $\sim$ 20000 kez artış demektir. O halde (4-17) denklemindeki Z terimi sıcaklıkla *çok az değişiyor*; Boltzmann faktörü ise sıcaklıkla *çok fazla değişiyor*. Çarpışma teorisinin doğru olup olmadığını anlamak için yapılacak şey şudur: Çarpışma sabiti (Z) yi hesaplamak, aktifleşme enerjisi (E_A) yı ölçmek ve bu değerleri (4-17) denkleminde yerine koyarak hız sabiti (k) yı bulmaktır. Bu k ile, denel olarak bulunan k ne kadar uyuşuyorsa teori o kadar doğrudur diyebiliriz. Ayrıca her reaksiyon için her koşulda uyuşma varsa, teori doğrudur diyebiliriz. Yapılan denel ve teorik çalışmalar çarpışma teorisinin ancak sınırlı hallerde geçerli olduğunu göstermiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-6 Çarpışma teorisi ile reaksiyon hız sabitinin hesabı

a) *İlk olarak Z yi hesaplayalım.* Örnek olarak çarpışma teorisine en uygun bir reaksiyon olan HI un ayrışmasını alalım.

$$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2 \qquad (4\text{-}18)$$

Burada çarpışan (veya reaksiyona giren) her iki molekül aynı olup $M_A = M_B$ dir. Kinetik teoriden bilindiği* gibi bu halde çarpışma sabiti

$$Z = 4\,\sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (4\text{-}19)$$

bağıntısı ile verilmiştir. Eğer çarpışan moleküller farklı olsalardı (4-19) denklemi yerine aşağıdaki (4-20) denklemi kullanılacaktı.

$$Z_{AB} = 2\,n_A\,n_B\,\sigma_{AB}^2 \left[\frac{2\pi RT\,(M_A+M_B)}{M_A\,M_B}\right]^{1/2} \qquad (4\text{-}20)$$

Aktifleşme enerjisi E olmak üzere, A ve B molekülleri arasındaki reaksiyonun hızı şöyle yazılabilir:

$$v = 2\,n_A\,n_B\,\sigma_{AB}^2 \left[\frac{2\pi RT\,(M_A+M_B)}{M_A\,M_B}\right]^{1/2} e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}20a)$$

Bu son bağıntıya göre, hız, enerjisi ortalama enerjiden E kadar fazla olan moleküllerin saniyedeki çarpışan sayısına eşittir. Derişimler birim derişim cinsinden alınırsa (4-20a) denkleminden şu yazılabilir:

$$k'_1 = 2\,\sigma_{AB}^2 \left[2\pi RT\,\frac{M_A+M_B}{M_A\,M_B}\right]^{1/2} e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}20b)$$

---

* Fizikokimya Cilt I, ŞENVAR - ALPAUT, s. 123-124.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Buradaki k'_h hız sabiti olup ($v/n_A\ n_B$) ile verilmiştir; birimi ise (cm^3 molekül^{-1} s^{-1}) dir. Bunu Avogadro sayısı N ile çarparsak birimi (cm^3 mol^{-1} s^{-1}) haline dönüşür :

$$k'_h = 2\,N\,\sigma_{AB}^2 \left[2\,\pi\,RT\,\frac{M_A+M_B}{M_A\,M_B} \right]^{1/2} . e^{-E/RT} \quad cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

Bu son bağıntılarda n_A, n_B birim hacimdeki molekül sayıları ; M_A, M_B bunların molekül ağırlıkları, σ aynı tür iki molekülün çarpışma çapı, σ_{AB} ise A ve B moleküllerinin ortalama çarpışma çapıdır. ($\sigma_{AB} = 1/2\ (\sigma_A + \sigma_B)$. (4-16) ve (4-17) bağıntılarından yararlanarak (4-20) de Z_{AB} yerine Z cinsinden değeri konursa

$$Z = 2\,\sigma_{AB}^2 \left[\frac{2\,\pi\,RT\,(M_A+M_B)}{M_A\,M_B} \right]^{1/2} \qquad (4.21)$$

elde edilir. (4-18) reaksiyonu için geçerli olan (4-19) denklemini kullanalım. Birçok gaz için çarpışma çapı 0,1 – 1,0 nm civarındadır. Çarpışma çapı viskozite ve yoğunluk ölçmeleri ile tayin edilir*.

(4-18) reaksiyonu için deney ile tayin edilen aktifleşme enerjisi 44 K cal mol^{-1} (184 KJ mol^{-1}) dir. HI için çarpışma çapı σ = 0,3 nm = $3{,}5\times10^{-10}$ m olup (4-19) denkleminde yerine koyarak (T = 556 K) :

$$Z = 4\,\sigma^2 \left[\frac{\pi\,RT}{M} \right]^{1/2} = 1{,}65\times10^{-16}\ m^3\ s^{-1} \qquad (4.22)$$

buluruz. Bu hesap şöyle yapılmıştır :

$$Z = 4\times(3{,}5\times10^{-10})^2 \left[\frac{3{,}14\times8{,}31\times556}{128\times10^{-3}} \right]^{1/2} = 1{,}65\times10^{-16}\ m^3$$

$$\left(\frac{JK^{-1}\,mol^{-1}\,K}{kg\ mol^{-1}} \right)^{1/2} = 1{,}65\times10^{-6}\ m^3\ s^{-1}$$

* Fizikokimya Cilt I; ŞENVAR - ALPAUT, S. 119.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SI birim sisteminde : R = 8,31 J mol^{-1} K^{-1}, HI nin molekül ağırlığı = 128×10^{-3} kg mol^{-1} ve J = kgm^2 s^{-2} olduğunu hatırlayınız.

Böylece HI nin ayrışması reaksiyonu için çarpışma sabitini (Z) hesapalmış olduk.

b) *Şimdi de Boltzmann faktörünü bulalım*

$$e^{-Ea/RT} = e^{-184000/8,31 \times 556} = 5,23 \times 10^{-18}$$

(4-17) bağıntısında bu değerleri yerine koyalım.

Birimleri bağdaştırmak için Z nin m^3 s^{-1} cinsinden değerini 1000 N ile çarparak l mol^{-1} s^{-1} cinsinden göstermeliyiz çünkü ikinci basamaktan reaksiyonlarda k nın birimi l mol^{-1} s^{-1} dir. HI nın ayrışması da ikinci basamaktandır.

$$Z = 1,65 \times 10^{-16} \ (m^3 s^{-1}) \times 1000 \ (lm^{-3}) \times 6,02 \times 10^{23} \ (mol^{-1})$$

$$Z = 9,92 \times 10^{10} \ l \ mol^{-1} s^{-1}$$

Şimdi k yı hesaplayalım :

$$k = Z \cdot e^{-Ea/RT} = 9,92 \times 10^{10} \times 5,23 \times 10^{-18}$$

$$k = 5,3 \times 10^{-7} \ l \ mol^{-1} s^{-1}$$

Hesapla bulunan bu k değeri HI nın ayrışması için deneyle bulunan $3,5 \times 10^{-7}$ l mol^{-1} s^{-1} değeri ile uyuşuyor. Bu reaksiyon için çarpışma teorisi ile deney sonuçları uyuşuyor ama bir çok başka reaksiyon için teori yanlış sonuçlar veriyor.

Yaptığımız hesap gaz fazındaki reaksiyonlar içindir. Çözeltideki reaksiyonlar için de bunlara yakın değerler buluruz. Etanol ve metanol içinde yapılan bir çok çözelti reaksiyonu için bulunan çarpışma sabiti (Z) değerleri 10^{11} civarındadır. Çözelti içinde bir iyon ile polar bir molekül arasındaki reaksiyonlar için Z değeri $10^{11} - 10^{12}$ arasındadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4.7 Olasılık faktörü (sterik faktör)

Çarpışma teorisi ancak bazı reaksiyonların hızını veya hız sabitini doğru olarak hesaplayabilir. Bir çok reaksiyon için bu teori gerçekten çok farklı değerler veriyor. Hesaplanan hız deneyle bulunan hızdan binlerce kez farklı çıkabiliyor. Bu yüzden çarpışma teorisinin daha doğru hale gelmesi için bağıntıya bir P faktörü konur ki buna *olasılık (Probabilite) faktörü* veya *Sterik faktör* denir. Yeni bağıntı şöyledir:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-Ea/RT} \qquad [4\text{-}23]$$

Sterik faktör bir düzeltme faktörü olup, deneyle bulunan k nın hesapla bulunan k ya oranı olarak düşünülebilir. P faktörünün değeri 10^{-8} den 10^{9}a kadar değişmektedir. $P = 10^{-8}$ ise, reaksiyon beklenenden çok daha yavaş oluyor demektir. $P = 10^{9}$ ise, reaksiyon beklenenden çok daha hızlı oluyor demektir.

Çarpışma teorisinde, çarpışan moleküllerin veya atomların sert katı küreler biçiminde olduğu düşünülüyor. Bunların çarpışma veya temas süresi önemlidir. Normal sıcaklıkta temas süresi (kısa mesafede etkin olan kuvvetler bakımından önemli olup) $\sim 10^{-13}$ s olarak hesaplanmaktadır. Bu süre ise bir molekülün titreşim süresi kadardır*.

İki basit atom veya molekül çarpışıp ürün olarak bir molekül verirse, bu çarpışmadan doğan ekstra enerji, bir titreşim süresi içinde ortadan kaldırılmalıdır. Aksi halde bu ekstra enerji yüzünden ara kompleksin ayrışarak ilk maddeleri geri vermesi kaçınılmaz olur. O halde bu 10^{-13} saniyelik süre içinde üçüncü bir molekülle temas olabilirse, ekstra enerji bu üçüncü molekülle aktarılabilir ve kararlı bir ürün madde oluşabilir. Çarpışma teorisinin bu ve buna benzer sorunlara çözüm getirmesi gerekir. Tam bir teori olması için daha geliştirilmesi gerekmektedir.

Çarpışma teorisinin eksikliklerine gelince: Bunlardan birisi şudur; P nin değeri ile reaktant moleküllerin yapıları ve özellikleri arasında bir ilişki kurulamamıştır. İkincisi şudur; çarpışma teorisi ile, anormal derecede hızlı yürüyen reaksiyonlar açıklanamaz. Üçüncü bir eksiklik şudur; Tersinir reaksiyonlar göz önüne alınırsa, çarpışma teorisinin yetersizliği belirgin hale gelmektedir.

---

* Fizikokimya Cilt V : ŞENVAR, S. 401.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şöyle ki : $A_2 + B_2 \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} 2\,A\,B$ (4-24)

reaksiyonunda sağa giden reaksiyonun hız sabiti

$$k = P\,Z\,e^{-Ea/RT} \tag{4-25}$$

sola giden reaksiyonun hız sabiti ise

$$k' = P'\,Z'\,e^{-E'/RT} \tag{4-26}$$

olup denge sabiti $K = k/k'$ olduğundan

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{PZ}{P'Z'}\,e^{-(E-E')/RT} \tag{4-27}$$

yazılabilir. Termodinamiğe göre denge sabiti şöyledir :

$$K = e^{-\Delta G/RT} \tag{4-28}$$

$$K = e^{\Delta S/RT} \cdot e^{-\Delta H/RT} \tag{4-29}$$

Bu son denklemde ΔG, ΔS, ΔH sırasiyle serbest entalpi, entropi ve entalpi değişmeleridir. (4-27) ve (4-29) daki denge sabiti ifadeleri karşılaştırılırsa

$e^{-(E-E')/RT}$ ile $e^{-\Delta H/RT}$

birbirine karşı geldiği için

$$\frac{PZ}{P'Z'} = e^{\Delta S/R} \tag{4-30}$$

sonucuna varırız. Eğer A_2 ve B_2 molekülleriyle AB molekülleri aynı büyüklükte iseler $Z = Z'$ diyebiliriz ve sonuç olarak

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$e^{\Delta S/RT} = \frac{P}{P'} \qquad (4\text{-}31)$$

yazabiliriz. Yani entropili terim, sterik faktörlerin oranına eşit demektir. O halde olasılık faktörünü (veya sterik faktörü) reaktantların temas etme olasılığı olarak kabul etmek yetmez, ayrıca olasılığın entropi faktörüne bağlanması gerekecektir. Yani reaksiyon esnasında entropinin nasıl bir değişme gösterdiği de önemli olup bunun da göz önüne alınması gerektir (kesim 4-10). Entropinin de göz önüne alınması şöyle olabilir: Bir reaksiyonun denge sabiti

$$K = e^{-\Delta G/RT} \qquad (4\text{-}32)$$

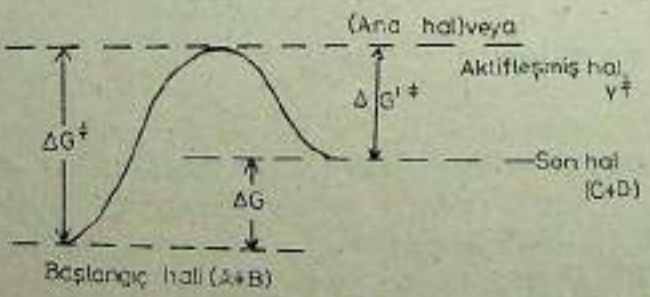
şeklinde yazılabilir. $K = k/k'$ olduğundan

$$\ln k - \ln k' = -\frac{\Delta G}{RT} \qquad (4\text{-}33)$$

$$\ln k = -\frac{\Delta G^{\neq}}{RT} + I \qquad (4\text{-}34)$$

$$\ln k' = -\frac{\Delta G^{\neq}}{RT} + I \qquad (4\text{-}35)$$

yazılabilir. (4-34) deki $\Delta G^{\neq}$ terimi, başlangıç halinden ara hale gidinceye kadar olan aşamaya ait serbest entalpi değişmesidir. Şekil (4-4) bunu gösteriyor. Şekil (4-3) ile karşılaştırınız.



Şekil 4-4

$A + B \rightleftarrows (Y^{\neq}) \rightarrow C + D$ reaksiyonu için serbest entalpi diyagramı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

son iki bağıntı ν bir sabit olmak üzere şöyle de yazılabilir:

$$k = \nu \cdot e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \qquad (4\text{-}36)$$

Nitekim (4-36) nın logaritması alınırsa ve k ile k' ye karşılık olarak $\Delta G^{\neq}$ ve $\Delta G'^{\neq}$ alınırsa (4-34) ve (4-35) bağıntıları ele geçer. Sadece I sabit terimlerinin yerine yine bir sabit olan log ν gelir*. $\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$ bağıntısından yararlanarak yukardaki bağıntı

$$k = \nu \cdot e^{\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R} - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right)} \qquad (4\text{-}37)$$

şeklinde yazılabilir. $\nu = kT/h$ olduğu ileride görülecektir (kesim 4-9 ve 4-10'a bakınız). k = Boltzmann sabiti = R/N; h = Planck sabitidir. (4-37) denklemi düzeltilmiş denklemdir çünkü aktifleşme entropisi ve entalpisi terimlerini de içermektedir.

Bu bölümde şu görüşten hareket edilmektedir: Reaksiyon veren moleküller aktifleşmiş hal dediğimiz bir ara halden geçerler ki bu hal, başlangıçta normal haldeki moleküllerle denge halindedir. 1) Böylece aktifleşmiş moleküllerin derişimi adi denge teorisinden yararlanarak hesaplanabilir. 2) Eğer bu aktifleşmiş moleküllerin ayrışma olasılığı bilinebilirse, reaksiyon hızı hesaplanabilir.

4-8 Çarpışma teorisi ile ilgili pratik bağıntılar

Çarpışma teorisine göre reaksiyon hızı şu iki şeye bağlıdır:

1) Çarpışma sabiti (Z);
2) Aktifleşmiş moleküllerin kesri ($e^{-Ea/RT}$);

bu iki terim A ve B moleküllerinin derişimleriyle çarpılırsa reaksiyon hızı elde edilir. (4-20), (4-21), (4-22) ve (4-23) bağıntıları kullanılır ve derişim birimi molekül/m³ den mol/dm³ veya mol/l birimine çevrilirse (10^3 . N ile çarparak):

---

* ΔG nin üzerindeki $\neq$ işareti aktifleşmiş kompleks halini ifade ediyor; Yani $\Delta G^{\neq}$, reaktant moleküllerin serbest entalpisi ile aktifleşmiş komp. leksin serbest entalpisi arasındaki farkdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) *Farklı moleküller için reaksiyon hızı :*

$$\text{Hız} = (10^3 \cdot N)\ P \left[\frac{8\pi RT\ (M_A + M_B)}{M_A\ M_B} \right]^{1/2} \cdot \sigma^2_{AB} \cdot e^{-Ea/RT} \cdot c_A\, c_B \qquad (4.38)$$

$$\text{Hız} = P \cdot \sigma^2_{AB}\ (2{,}753 \times 10^{29}) \left[\frac{T(M_A + M_B)}{M_A\ M_B} \right]^{1/2} \cdot e^{-Ea/RT} \cdot c_A\, c_B \qquad (4.39)$$

b) *Birbirinin aynı olan moleküller için reaksiyon hızı :*

$$\text{Hız} = (10^3\ N)\ 4\ P \cdot \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-Ea/RT} \cdot c^2 \qquad (4.40)$$

$$\text{Hız} = P\ (3{,}893 \times 10^{29}) \cdot \sigma^2 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \cdot e^{-Ea/RT} \cdot c^2 \qquad (4.41)$$

yazılabilir. Bu son dört bağıntıda σ_{AB} veya σ çarpışma çapı olup birimi metredir. N ise Avogadro sayısıdır.

c) *Farklı moleküller için çarpışma sabiti şuna eşittir :*

$$B = (2{,}753 \times 10^{29})\ P \cdot \sigma^2_{AB} \left[\frac{T\ (M_A + M_B)}{M_A\ M_B} \right]^{1/2} \qquad (4.42)$$

d) *Birbirinin aynı olan moleküller için çarpışma sabiti ise şuna eşittir:*

$$B = (3{,}893 \times 10^{29}) \cdot P \cdot \sigma^2 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \qquad (4.43)$$

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 4-2

Arrhenius teorisine göre B sabittir. Çarpışma teorisi ise B nin az da olsa sıcaklığa bağlı olduğunu söylüyor. Çok büyük olmayan sıcaklık farkları için bu iki teorinin birbiriyle çelişmediğini gösteriniz?

($\sigma = 2A^{\circ}$; $M_A = 100$ g mol^{-1} ; $P = 1,00$; $\Delta t = 100°C$; $t_1 = 100°C$; $t_2 = 200°C$).

Çözüm

Birbirinin aynı olan molekülleri düşünelim. (4-43) denklemini uygulayalım ; $t_1 = 100°C$ için :

$$B = (3,893 \times 10^{29})\ (1,00)\ (2 \times 10^{-10})^2 \left(\frac{373}{100} \right)^{1/2}$$

$$= 3,00 \times 10^{10}\ \text{l mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

$t_2 = 200°C$ için :

$$B = (3,893 \times 10^{29})\ (1,00)\ (2 \times 10^{-10})^2 \left(\frac{473}{100} \right)^{1/2}$$

$$= 3,40 \times 10^{10}\ \text{l mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Görüldüğü gibi çarpışma sabiti (veya B) ancak % 13 kadar değişiyor. 100°C fark için Boltzmann faktörü (üstel faktör) ise $\sim 2 \times 10^8$ kez artar (kesim 4-5). Yani Boltzmann faktörü $\sim$ 20000 artarken çarpışma sabiti sadece % 13 kadar artış gösteriyor. O halde çarpışma sabiti (bazen çarpışma sayısı diyoruz) hemen hemen sabit kabul edilebilir.

Alıştırma 4-3 :

$$Ni\ (Nsc)^{+} + Nsc^{-} \underset{kg}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Ni\ (Nsc)_2$$

reaksiyonu denel olarak incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

t°C	:	19,7	25	30	33,5
$k_i \times 10^{-5}$ (l mol^{-1} s^{-1})	:	0,66	1,40	2,21	3,32
k_g (s^{-1})	:	27	73	72	91

a) İleri yöndeki (sağa doğru) reaksiyonun aktifleşme enerjisini (ΔE_i) bulunuz?

b) Geriye doğru olan reaksiyonun aktifleşme enerjisini (ΔE_g) bulunuz?

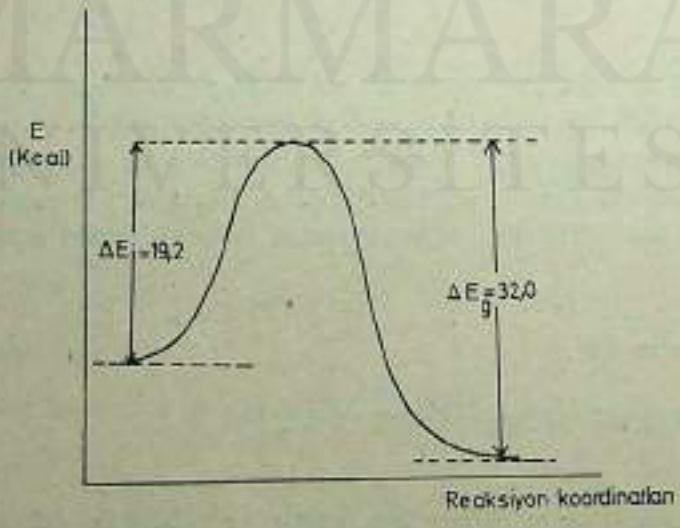
Çözüm :

log k ve 1/T değerleri grafiğe geçirilirse elde edilecek doğruların eğimlerinden ileri reaksiyon için (eğim = −4200) :

$E_i = -2{,}303\ R\ (Eğim) = 80{,}4\ KJ\ mol^{-1} = 19{,}2\ Kcal\ mol^{-1}$

Geri reaksiyon için (Eğim = −7000) :

$E_g = -2{,}303\ R\ (Eğim) = 134{,}0\ KJ\ mol^{-1} = 32{,}0\ Kcal\ mol^{-1}$ buluruz. Grafik halinde gösterirsek aşağıdaki (4-4a) şeklini elde ederiz.



Şekil 4 - a.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 4-4 :

a) $Cl(g) + H_2(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$

reaksiyonu için çarpışma sabiti B' yi hesaplayınız? Klor için (M = 35,453, H_2 için M = 2,0159; klor için σ = 2,00 A°, H_2 için σ = 1,50 A°) :

b) 250 K ile 450 K arasında deney ile bulunan $B = 1{,}2 \times 10^{10}$ olduğuna göre P yi bulunuz ve sonucu tartışınız?

Çözüm :

a) 350 K için B' nin değeri (4-42) denklemi ile bulunur :

$$B' = (2{,}753 \times 10^{29})\ P \left[\frac{1}{2} (2{,}00 + 1{,}50)\ 10^{-10} \right]^2 \left[\frac{350\ (35{,}453 + 2{,}0159)}{(35{,}453)\ (2{,}0159)} \right]^{1/2}$$

$$B' = 1{,}14 \times 10^{11} \times P$$

b) Deneyle bulunan (gerçek) $B = 1{,}2 \times 10^{10}$ ile hesapla bulduğunuz B' birbirine eşit olmalıdır. O halde :

$$P = \frac{1{,}2 \times 10^{10}}{1{,}14 \times 10^{11}} = 0{,}11$$

Tartışma :

Görüldüğü gibi P için büyükçe bir değer bulunuyor; bu büyükçe değer akla yakındır çünkü Cl atomu H_2 molekülüne her iki uçtan yanaşabilir ve kolaylıkla reaksiyon verebilir. Yine de aktifleşmiş çarpışmaların ancak % 11 i verimli sonuçlanıyor.

Alıştırma 4-5 :

$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ gaz reaksiyonu için 500 K deki çarpışma sabiti B' yi hesaplayınız? NO_2 için M = 46, σ = 2,00A° ve deneyle bulunan $B = 8{,}3 \times 10^{9}$ olduğuna göre sterik faktörü bulunuz ve tartışınız?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm :

(4-43) denklemini kullanabiliriz çünkü çarpışan moleküller birbirinin aynı olup ikisi de NO_2 molekülleridir.

$$B' = (3{,}893 \times 10^{23})\ P\ (\sigma^2) \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2}$$

$$B' = P\ (3{,}893 \times 10^{23})\ (2 \times 10^{-10})^2 \left(\frac{500}{46 \times 10^{-3}}\right)^{1/2}$$

$$B' = 1{,}66 \times 10^{12}\ P$$

Denel B ile hesabın verdiği B' eşit yazılırsa P elde edilir :

$$P = \frac{8{,}3 \times 10^{10}}{1{,}66 \times 10^{12}} \sim = 5 \times 10^{-2} \sim = 0{,}05$$

Tartışma :

Burada bulunan P değeri, bir önceki alıştırmanın verdiği P den daha küçüktür. Çünkü bu alıştırmada çarpışan moleküller daha büyük ve daha komplekstirler. Moleküllerin kompleksliği arttıkça verimli çarpışmalar azalır ve sterik faktör küçülür. Eğer reaksiyon

$$Cl\ (g) + ICl\ (g) \rightarrow Cl_2\ (g) + I\ (g)$$

olsaydı P daha da küçük olurdu, çünkü Cl atomu, ICl molekülüne yalnız bir yönden çarparsa Cl_2 molekülü verebilir. Halbuki alıştırma (4-4) de Cl atomu H_2 molekülüne iki taraftan çarpabilir ve reaksiyon verebilir.

4-9 Geçici Hal (Mutlak reaksiyon hızları) Teorisi :

(4-5), (4-6), (4-7) ve (4-8) kesimlerinde çarpışma teorisi ile ilgili ayrıntılı bilgi verdik. Şimdi de daha güvenilir ve geniş alanda daha geçerli olan Mutlak Reaksiyon Hızları *Geçici Hal* teorisini inceleyeceğiz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Geçici hal teorisinin temeli şudur: Kimyasal reaksiyon bir geçici hal üzerinden yürür öyleki geçici hal, reaktantlarla termodinamik dengede bulunur. Bu durumu aşağıdaki gibi gösterebiliriz:

$$\underbrace{A + B}_{\text{reaktantlar}} \rightleftarrows \underbrace{Y^{\neq}}_{\text{geçici hal}} \rightarrow \text{ürünler}$$

Reaksiyon hızının aktifleşmiş moleküllerin derişimi ile orantılı olduğu kabul ediliyor. Bu derişim ise kimyasal denge yasası ile belirlenmiştir. Yani, geçici halin oluşması ile ilgili denge sabiti $K^{\neq}$ ile ve derişimlerde $[Y^{\neq}]$, $[A]$, $[B]$ ile gösterilirse

$$K^{\neq} = \frac{[Y^{\neq}]}{[A][B]} \tag{4-44}$$

yazılabilir. Reaksiyonun hızı, geçici halin derişimi ile orantılı olduğuna göre şunu da yazabiliriz:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha\,[Y^{\neq}] \tag{4-45}$$

Burada α orantı katsayısı olup birimi frekans birimidir (s^{-1}). Öte yandan ikinci basamaktan bir reaksiyonun hız sabiti (k_h) ile gösterilirse:

$$\frac{dx}{dt} = k_h[A][B] \tag{4-46}$$

yazılabilir. Burada Boltzmann sabiti (k) ile karışmaması için hız sabitini k_h ile gösteriyoruz. Son iki denklem eşit yazılırsa

$$k_h = \frac{\alpha\,[Y^{\neq}]}{[A]\,[B]} = \alpha \cdot K^{\neq} \tag{4-47}$$

elde edilir. Geçici hal (veya geçici kompleks) gergin ve kararsız bir hal olup bağ yapmakla bağ kurulması arasında olan bir haldir. Do-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

layısıyla α, kırılmak üzere olan bağın titreşim frekansı olarak kabul edilebilir. Böylece bağın ürün veren iki ucu ters yönde hareket ediyorlar ve her biri $\frac{1}{2}\frac{RT}{N}$ kadar ötelenme kinetik enerjisi kazanır diyebiliriz*.

O halde parçalanan bağın titreşim frekansı (ν) şöyle bulunabilir:

$$E = h\nu = \frac{RT}{N} \qquad (4\text{-}48)$$

$$\nu = \frac{RT}{hN} = \frac{kT}{h}$$

Burada E bağın dissosyasyon enerjisidir.

Teoriye göre α geçiş kompleksinin titreşim frekansına eşit kabul ediliyor ($\alpha = \nu$). Buna göre (4-47) bağıntısı şu hale gelir:

$$k_h = \frac{RT}{Nh} \cdot K^{\neq} = \frac{kT}{h} \cdot K^{\neq} \qquad (4\text{-}49)$$

(k_h = hız sabiti, k = Planck sabiti).

Buradaki RT/Nh (veya kT/h) teriminin birimi frekans birimi olup bütün moleküller için değeri aynıdır. Örneğin 300 K de RT/Nh teriminin değeri şudur:

$$\frac{RT}{Nh} = \frac{8{,}31\,(JK^{-1}\,mol^{-1}) \times 300\,(K)}{6\times10^{23}\,(mol^{-1}) \times 6{,}6\times10^{-34}\,(Js)} \simeq 6\times10^{13}\ s^{-1}$$

(4-49) bağıntısı *Eyring denklemi* olarak bilinir. Görüldüğü gibi bu frekans zayıf bir kimyasal bağın frekansına eşittir. (Fizikokimya Cilt V, Atom, Molekül ve Çekirdek, ŞENVAR, Sayfa 415).

(4-44) denkleminde tanımlanan bimoleküler reaksiyonun *klasik denge sabiti* olan $K^{\neq}$ nın birimi ($1\ mol^{-1}$) dir. (4-49) denkleminin sağ

* Titreşimdeki toplam enerji RT olup, bunun 1/2 RT kadarı kinetik enerjiden, 1/2 RT kadarı potansiyel enerjiden gelir (Bakınız: Fizikokimya Cilt I: ŞENVAR - ALPAUT Sayfa 135).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tarafının birimi ise (2nci basamaktan reaksiyonun hız sabiti birimi ile uygunluk halinde olup) $l\ mol^{-1}\ s^{-1}$ dir (Kesim 1-9). Öte yandan denge sabiti Termodinamik bağıntılarda birimsizdir ve *Termodinamik Denge sabiti* adını alır*.

«Geçici Hal» veya «Mutlak Reaksiyon Hızları» Teorisinin ayrıntılı incelenmesi aşağıda verilmiştir. Önce Kimyasal Denge ile İstatistik mekanik arasındaki ilişkiyi kuracağız.

$$A+B \rightleftarrows C+D \qquad (4\text{-}50)$$

reaksiyonu denge haline gelmiş olsun. Burada, aktifleşmiş kompleks veya Geçici Hal ($Y^{\neq}$) reaktantlarla ve ürünlerle dengede olacaktır. Yani $Y^{\neq}$ derişimleri, İstatistik Mekanik yöntemiyle, A ve B derişimleri cinsinden hesaplanabilir. Teoriye göre reaktantlarla ürünler dengede olmasalar bile, aktifleşmiş kompleksler reaktantlarla dengede olurlar. Buradaki aktifleşmiş kompleksler çok kısa bir zaman önce reaktant olan moleküllerdir.

İlk hal ile aktifleşmiş hal arasında klasik anlamda bir denge yoktur. Başlangıçtan son hale doğru giden sisteme herhangi bir ilave yapılması dengeyi bozmayacaktır. Halbuki böyle bir ilave olursa klasik dengenin bozulacağını biliyoruz. Aktifleşmiş kompleksler geçici varlıklardır, başlangıç halinden son hale geçerler ve geriye dönemezler. Ama derişimleri, denge teorisinden hesaplanan derişimlerdir.

Aktifleşmiş kompleks moleküllerini de içeren aşağıdaki denge düşünülürse

$$A+B \rightleftarrows Y^{\neq} \rightleftarrows C+D \qquad (4\text{-}51)$$

denge için şu bağıntıyı yazabiliriz.

$$\frac{[Y^{\neq}]}{[A]\,[B]} = K^{\neq}$$

---

* Termodinamik denge sabiti Gibbs tarafından tanımlanmış olup birimsizdir, çünkü bu tanım aktifliklere dayanır; aktiflik ise birimsizdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu denge sabiti ($K^{\neq}$), partisyon fonksiyonları cinsinden şöyle yazılabilir (Bölüm 3):

$$\frac{[Y^{\neq}]}{[A][B]} = \frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}52)$$

Burada E, mol başına aktifleşmiş komplekslerin sıfır noktası enerjisi ile reaktantların sıfır noktası enerjisi arasındaki farktır*. E, reaktantların O° K de reaksiyon verebilmeleri için gerekli enerji olduğundan, bu sıcaklıktaki aktifleşme enerjisi olmaktadır. (4-52) deki partisyon fonksiyonları çarpımlar halinde ifade edilebilir ve bu çarpanlar (faktörler) ötelenme (translasyon), dönme (rotasyon), titreşim (vibrasyon) ve elektronik enerjilerine karşılıktır.

Eğer A molekülü n_A atomdan oluşmuşsa, $3n_A$ tane partisyon fonksiyonu olacak ve bunların 3 tanesi translasyon hareketi için, 3 tanesi rotasyon hareketi için (molekül lineer ise 2 tane) ve nihayet $(3n_A-6)$ tanesi de vibrasyon hareketi için (molekül lineer ise $3n_A-5$ tane) olacaktır. Aynı şeyler aktifleşmiş kompleks için de söz konusudur. Aktifleşmiş kompleks (n_A+n_B) atomdan yapılmış olup lineer değilse $3(n_A+n_B)-6$ vibrasyon terimi verir. Bu $3(n_A+n_B)-6$ tane vibrasyon teriminden (faktöründen) bir tanesi diğerlerinden farklıdır. Çünkü kompleksin ürünlere dissosiye olmasına sebep olan gevşek bir vibrasyona karşılıktır. Bu farklı olan serbestlik derecesi için hesap yaparken, vibrasyon frekansının O olduğu ($\nu=0$) limit hal göz önüne alınmalıdır. Bildiğimiz gibi vibrasyon partisyon fonksiyonu

$$Q_v = \prod_i \left(1-e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1} \qquad (4\text{-}53)$$

şeklindedir. (3-33) denklemine bakınız. O halde:

$$\left(1-e^{-h\nu/kT}\right)^{-1} \qquad (4\text{-}54)$$

terimindeki üstel ifadeyi seri halinde açıp sadece ilk terimi alırız.

---

* Sıfır noktası için bakınız: Fizikokimya Cilt V, ŞENVAR, sayfa 191, 219.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\lim_{\nu \to o} \left(1 - e^{-h\nu/kT}\right)^{-1} = \lim_{\nu \to o} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

$$= \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{kT}{h\nu} \qquad (4\text{-}55)$$

Böylece frekansın sıfıra gittiği limit hali için vibrasyon partisyon fonksiyonu $kT/h\nu$ oluyor. Şimdi (4-52) denklemindeki partisyon fonksiyonlarını yerine koyalım. $Q^{\neq}$ yerine artık $Q^{\neq}$ kullanacağız çünkü, $3(n_A+n_B)-7$ vibrasyon serbestlik derecesi söz konusudur: *Lineer olmayan aktifleşmiş kompleks* için $3(n_A+n_B)-6$ tane vibrasyon terimi vardır; Bir tanesi dissosyasyon için kullanılıyor, geriye $3(n_A+n_B)-7$ tane terim kalıyor. Yani lineer olmayan aktif kompleksin vibrasyon serbestlik derecesi normal bir moleküle göre 1 serbestlik derecesi daha düşüktür:

$3(n_A + n_B) - 6$ yerine $3(n_A + n_B) - 6 - 1 = 3(n_A + n_B) - 7$ oluyor. *Lineer aktif kompleks* için $[3(n_A + n_B) - 6]$ serbestlik derecesi vardır. *Lineer olmayan reaktantlar için* $[3n - 6]$ ve Lineer reaktantlar için de $[3n - 5]$ serbestlik derecesi söz konusudur. Bu şekildeki partisyon fonksiyonları yerine konursa (4-52) denklemi şu hale gelir:

$$\frac{[Y^{\neq}]}{[A]\,[B]} = \frac{Q^{\neq}\,(kT/h\nu)}{Q_A\,Q_B} \cdot e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}56)$$

$$\nu[Y^{\neq}] = [A]\,[B] \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^{\neq}}{Q_A\,Q_B} \cdot e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}57)$$

ν frekansı, aktifleşmiş kompleksin ayrışmasına karşılık olan vibrasyon frekansını gösteriyor. Yani ayrışma frekansı olarak alınabilir.

(4-57) denkleminin sol tarafında komplekslerin derişimi $[Y^{\neq}]$ ile ayrışma frekansı (ν) nün çarpımı vardır; bu çarpım ise reaksiyon hızı demektir. Reaksiyon hızını RH ile gösterirsek:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$RH = [A]\,[B] \cdot \overbrace{\frac{kT}{h}\,\frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B}}^{Z} \cdot e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}58)$$

yazılabilir. O halde hız sabiti (k_h) için şunu yazabiliriz;

$$k_h = \frac{kT}{h}\,\frac{Q^{\neq}}{Q_A\,Q_B} \cdot e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}59)$$

$$k_h = \frac{kT}{h} \cdot K^{\neq} \qquad (4\text{-}59a)$$

kT/h teriminin 300 K deki değerinin $\sim 10^{12}\ s^{-1}$ olduğunu yukarıda gördük. Bu son denklem (4-49) un aynıdır (4-52 bağıntısına bakınız).

Mutlak Reaksiyon Hızları (Geçici Hal) teorisinin uygulanması:

(a) *Atomlar arasındaki reaksiyonlara uygulama:*

A ve B atomları arasında (4-51) deki gibi bir reaksiyon düşünelim. Aktifleşmiş kompleks AB şeklinde bir molekül olacaktır. (4-51) de $Y^{\neq}$ ile gösterilen bu aktifleşmiş kompleksin üç ötelenme (translasyon) ve iki dönme (rotasyon) serbestlik derecesi vardır. Titreşim (vibrasyon) serbestlik derecesi ise sıfırdır yani yoktur. Çünkü eğer bu diatomik AB molekülü normal bir molekül olsaydı $(3n-5) = 3\times2-5 = 1$ tane serbestlik derecesi olacaktı. Aktifleşmiş olduğu için bu bir tane titreşim olanağı dissosyasyon için kullanılmış olup geriye sıfır serbestlik derecesi kalır. Dip notunda da belirtildiği gibi lineer aktifleşmiş kompleks molekül için serbestlik derecesi $3(n_A+n_B)-6=3(1+1)-6=0$ olduğu görülüyor. Böylece: aşağıdaki (3-20), (3-26), (3-33) bağıntılarından yararlanarak*

$$Q_t = Q_{trans} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib}$$

(3-20) bağıntısı: $Q_{trans} = \dfrac{(2\pi\, mk\, T)^{3/2}}{h^3} \cdot V$

* Fizikokimya Cilt V Atom, Molekül ve Çekirdek; ŞENVAR, S. 368.

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(3-26) bağıntısı : $Q_{rot} = \dfrac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$ (lineer)

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3} \quad \text{(lineer olmayan)}$$

(3-33) bağıntısı : $Q_{vib} = \dfrac{1}{1 - e^{-e_v/kT}}$

aktifleşmiş kompleks için partisyon fonksiyonu şöyle yazılabilir:

$$Q_{\neq} = Q_i = \frac{[2\pi (M_A + M_B) kT]^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \qquad (4\text{-}60)$$

Bu son 5 bağıntıda M_A , M_B atom ağırlıkları, I eylemsizlik momentidir (4-60) bağıntısının sağındaki ilk terim, aktifleşmiş kompleksin translasyon serbestlik derecesinden, ikinci terim ise rotasyon serbestlik derecesinden geliyor. Vibrasyon serbestlik derecesinin olmadığını yukarda gördük, bu yüzden (4-60) denkleminde vibrasyondan gelen bir terim yoktur. (4-60) bağıntısı aktifleşmiş kompleksin partisyon fonksiyonudur.

Şimdi de A ve B atomlarının partisyon fonksiyonlarını yazalım. A ve B atomlarının sadece translasyon hareketleri vardır. Rotasyon veya vibrasyon yoktur, çünkü A ve B atomlarını küresel birer varlık olarak düşünüyoruz.

A atomu için partisyon fonksiyonu :

$$Q_B = \frac{(2\pi M_B kT)^{3/2}}{h^3} \qquad (4\text{-}62)$$

B atomu için partisyon fonksiyonu :

$$Q_A = \frac{(2\pi M_A kT)^{3/2}}{h^3} \qquad (4\text{-}61)$$

Bu partisyon fonksiyonlarını (4-59) da yerine koyalım :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$k_b = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^{\neq}}{Q_A\, Q_B} \cdot e^{-E/RT}$$

$$k_b = 2\sigma_{AB}^2 \left[2\pi RT \frac{M_A + M_B}{M_A\, M_B} \right]^{1/2} e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}63)$$

Görüldüğü gibi, çarpışma teorisinin verdiği sonuca eşit bir sonuç elde edilmiştir. (Denklem (4-20b) ye bakınız). O halde (a) halı olarak incelediğimiz *atomlar arası reaksiyon* için Mutlak reaksiyon hızları teorisi ile eski çarpışma teorisi aynı sonucu veriyorlar. Ancak moleküller arası reaksiyonlar halinde iki teori uyuşmuyor. Aşağıda iki molekülün reaksiyonu, Mutlak reaksiyon hızları teorisine göre incelenecektir.

(b) *Moleküller arasındaki reaksiyonlara uygulama*

Moleküler partisyon fonksiyonların formüllerini ve yaklaşık değerlerini gösteren aşağıdaki cetvel (4-1) den yararlanacağız*.

Cetvel 4-1. Moleküler Partisyon Fonksiyonları

Hareketin Türü	Serbestlik Derecesi	Partisyon Fonksiyonu	yaklaşık değeri
ötelenme (Translasyon)	3	$\frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3}$ (birim hacim için)	$10^{24} - 10^{25}$
Dönme (Rotasyon) (lineer molekül)	2	$\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$	10 - 100
Dönme (Rotasyon) (lineer olmayan molekül)	3	$\frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3}$	100 - 1000
Titreşim (Vibrasyon)	1	$\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$	1 - 10

* Fizikokimya Cilt V, Atom, Molekül ve Çekirdek; ŞENVAR, S. 368

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Cetvelde görüldüğü gibi ötelenmede bir serbestlik derecesi başına, partisyon fonksiyonunun değeri yaklaşık $10^{24}/3 = 10^8$ dir, dönmede bu değer 10 ile 100 arasında ve titreşim de ise 1 civarındadır.

Her bir ötelenme, dönme ve titreşim serbestlik derecesi katkıları için sırasiyle q_T, q_R, ve q_V simgelerini kullanırsak, toplam partisyon fonksiyonu Q

$$Q = q_T^x \cdot q_R^y \cdot q_V^z \qquad (4\text{-}64)$$

olur.

Burada x, y, ve z serbestlik derecesi sayılarıdır.

Şimdi bu görüşleri yukarda gördüğümüz (a) hali için yani A ve B gibi iki atomun reaksiyonu için uygularsak ve aktifleşmiş kompleksin AB gibi lineer olduğunu hatırlarsak:

$$Q_A = q_T^3 ; Q_B = q_T^3 ; \quad Q^{\neq} = q_T^3 \cdot q_R^2 \qquad (4\text{-}65)$$

yazabiliriz.

Aktif kompleks'in Q değerini yazarken vibrasyon katkısını koymadık çünkü lineer aktif kompleks için $3(n_A + n_B) - 6$ vibrasyon serbestlik derecesi olduğunu yukarda gördük. A ve B birer atomdan ibaret olduğu için $3(n_A + n_B) - 6 = 3(1+1) - 6 = 0$ vibrasyon serbestlik derecesi olacaktır:

$(q_v)^0 = 1$. Bu yüzden $Q^{\neq} = q_T^3 \cdot q_R^2 \cdot 1 = q_T^3 \cdot q_R^1$ yazdık.

AB lineer molekülünün dönmesi iki türlü olduğu için q_R^1 terimi kullanılıyor. Bu durumda reaksiyonun hız sabiti (Q değerleri 4-59 da yerine konarak)

$$k_h = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^{\neq}}{Q_A\, Q_B} \cdot e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}66)$$

$$k_h = \frac{kT}{h} \cdot \frac{q_R}{q_T^3} \cdot e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}67)$$

olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şimdi de genel hali inceleyelim : Yani A ve B lineer olmayan kompleks yapıda birer molekül olsunlar ve A molekülünde n_A atom, B molekülünde de n_B atom bulunsun. Bu halde partisyon fonksiyonları şöyle olur :

$$Q_A = q_T^3 \cdot q_R^3 \cdot q_V^{3n_A-6} \qquad (4\text{-}68)$$

$$Q_B = q_T^3 \cdot q_R^3 \cdot q_V^{3n_B-6} \qquad (4\text{-}69)$$

$$Q_{\neq} = q_T^3 \cdot q_R^3 \cdot q_V^{3(n_A+n_B)-7} \qquad (4\text{-}70)$$

$(n_A + n_B)$ atom içeren aktifleşmiş kompleksin titreşim serbestlik derecesi; normal molekülden 1 kadar daha azdır (4-56 denkleminden önceki paragrafa bakınız). Bu partisyon fonksiyonları (4-59) da yerine konursa reaksiyon hız sabiti şöyle olur :

$$k_h = \frac{kT}{h} \cdot \frac{q_V^5}{q_T^3 \cdot q_R^3} \cdot e^{-E/RT} \qquad (4\text{-}71)$$

Atomlar reaksiyonu için bulduğumuz hız sabiti bağıntısı (4-67 denklemi) ile moleküller reaksiyonu için bulduğumuz hız sabiti bağıntısı (4-71 denklemi) karşılaştırılırsa görülürki biri ötekinin $(q_V/q_R)^5$ katıdır. O halde atomlar arasındaki reaksiyon için her iki teori uyuşuyorsa da, moleküller arasındaki reaksiyon söz konusu olunca iki teori sonuçları arasında büyük fark vardır. Yani moleküller arasındaki reaksiyona çarpışma teorisi uygulanırsa yanlış sonuçlara varılabilir.

Kompleks bir molekül için q_V genellikle bir civarında, q_R ise 10 - 100 arasındadır. q_V/q_R oranı 10^{-1} ile 10^{-2} arasında olur. $(q_V/q_R)^5$ ise 10^{-5} ile 10^{-10} arasında olacaktır. Demekki kompleks moleküller arasındaki reaksiyonlar, çarpışma teorisinin öngördüğünden çok daha yavaş (10^{-5} ilâ 10^{-10} kez daha yavaş) olacaktır. Deneyler de bunun böyle olduğunu göstermektedir.

Moleküller daha az kompleks ise (küçük ve basit moleküller) hata miktarı azalır. Örneğin, bir atom ile bir diatomik molekülün reaksi-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yonu, lineer olmayan aktif kompleks vererek oluyorsa, hata faktörü q_v/q_n olacak yani 10^{-1} ile 10^{-2} arasında olacaktır. Yani bu basit hal için çarpışma teorisinin hatası azalacaktır.

Basit moleküllerin reaksiyonu için frekans faktörü (Z) genellikle 10^9 ile 10^{11} l mol^{-1} s^{-1} arasındadır. Fakat moleküller kompleks iseler o zaman frekans faktörü 10^5 değerine kadar düşebilir. Bu durum da yukardaki sonuçlarla uygunluk halindedir.

Cetvel (4-2) de bazı reaksiyon türleri için çarpışma sabiti (Z) ve sterik faktör P değerleri verilmiştir.

Cetvel 4-2. Bazı reaksiyonlar için Z ve P değerleri

A maddesi +	B maddesi =	Aktifleşmiş Kompleks	Z 25°C de (l mol^{-1} s^{-1})	P (yaklaşık)
Atom	Atom	lineer	10^{12}	1
Atom	lineer molekül	lineer	10^{10}	10^{-2}
Atom	lineer molekül	lineer değil	10^{11}	10^{-1}
Atom	lineer olmayan molekül	lineer değil	10^{10}	10^{-2}
Lineer molekül	lineer molekül	lineer	10^{7}	10^{-4}
Lineer molekül	lineer molekül	lineer değil	10^{8}	10^{-3}
Lineer molekül	lineer olmayan molekül	lineer değil	10^{7}	10^{-4}
Lineer olmayan molekül	lineer olmayan molekül	lineer değil	10^{7}	10^{-5}

Alıştırma 4-6 :

A ve B atomları reaksiyona girerek diatomik aktifleşmiş kompleks verseler, çarpışma teorisinden bulunan çarpışma sabiti ile Mutlak Reaksiyon Hızları teorisinden bulunan çarpışma sabitini karşılaştırınız? (Aktifleşmiş kompleks için eylemsizlik momenti $I = M_A M_B \sigma_{AB}^2 / M^{\neq}$ ve $M^{\neq} = M_A + M_B$ alınabilir).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm :

$Q_i = Q_{trans} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib}$ bağıntısından aktifleşmiş kompleksin partisyon fonksiyonu :

$$Q_{\neq} = Q_{trans} \cdot Q_{rot}$$

A ve B atomlarının partisyon fonksiyonları ise :

$$Q_A = Q_B = Q_{trans}$$

olur. (3-20) ve (3-26) dan yararlanarak ve $V = 1\ m^3$, $\sigma = 1$ alınarak değerler yerlerine konursa :

$$Q_{\neq} = (2\pi M_{\neq} kT)^{3/2} \cdot \frac{4\pi M_A M_B \sigma_{AB}^2}{M_{\neq}^2 h^3}$$

$$Q_A = \frac{(2\pi M_A kT)^{3/2}}{h^3}$$

$$Q_B = \frac{(2\pi M_B kT)^{3/2}}{h^3}$$

bulunur. Bu partisyon fonksiyonları (4-58) de yerine konur ve basitleştirmeler yapılıp birimler (m^3 molekül^{-1} s^{-1}) den ($l\ mol^{-1}\ s^{-1}$) birimine çevrilirse

$$Z = \left[\frac{8\pi RT M_{\neq}}{M_A M_B} \right]^{1/2} \cdot \sigma_{AB}^2 \ (10^3\ N)$$

bulunur.

Bu Z ifadesi Mutlak Reaksiyon Hızları teorisinden bulunmuş olup, (4-38) denklemiyle verilen, çarpışma teorisinin verdiği Z ifadesine eşittir. Gerçekten (4-38) deki

$$e^{-E_a/RT} \cdot C_A \cdot C_B$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kısmı bir tarafa bırakılırsa ve P = 1 alınırsa geriye kalan kısım Z yi vermektedir.

Sonuç: Reaksiyon basit A ve B atomları arasında oluyorsa ve diatomik bir aktif kompleks veriyorsa, bu hal için her iki teori aynı sonucu veriyor.

Hatırlatma: $Q^{\neq}$ ifadesinde vibrasyon kullanılmadı çünkü lineer aktif kompleks için $3(n_A + n_B) - 6 = 3\ (1+1) - 6 = 0$ olduğunu daha önce gördük. (sayfa 126 da dip notu)

Alıştırma 4-7 :

Bir atomla bir molekül arasındaki reaksiyonu, Mutlak Reaksiyon Hızları teorisi ile inceleyiniz.

Alıştırma 4-4 de

$$Cl(g) + H_2(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$$

reaksiyonunun çarpışma sabiti $B' = 1{,}14 \times 10^{11}$ olarak hesaplanmış ve P = 0,11 gibi büyükçe bir sterik faktör değeri bulunmuştur. Bu reaksiyonda oluşan aktifleşmiş kompleksin yapısını (lineer mi yoksa lineer olmayan bir yapı mı olduğunu) tartışınız. Her serbestlik derecesi için $q_{trans} = 10^{10}$, $q_{rot} = 10$ ve $q_{vib} = 1$ kabul edilebilir.

Çözüm :

Bir atom ile bir lineer molekül arasındaki reaksiyon için cetvel 4-2 de şu değerleri görüyoruz:

Atom + lineer molekül = lineer aktif kompleks ($A = 10^{10}$; $P = 10^{-2}$)

Atom + lineer molekül = lineer olmayan aktif kompleks ($A = 10^{11}$; $P = 10^{-1}$)

Cl + H_2 reaksiyonunda aktif kompleksin yapısına karar vermek için ilk olarak (4-58) denkleminden Z değerini hesaplayalım ve cetveldeki hangi değere uyduğunu araştıralım. Örnek olarak

A atomu + B lineer molekülü → lineer olmayan aktif kompleks

$(AB)^{\neq}$ → halini ele alalım : $Q_i = q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Q_A = q_{trans} \cdot q_{rot}\, q_{vib} = (10^{10})^3 \cdot (10)^0 \cdot (1)^0 = 10^{30}$$

Çünkü (A) atomu için yalnız translasyon söz konusudur.

$$Q_B = q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib} = (10^{10})^3\ (10)^2\ (1)^1 = 10^{32}$$

Çünkü lineer bir molekül olan B için üç translasyon, iki rotasyon ve bir vibrasyon söz konusudur.

$$Q_{\neq} = q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib} = (10^{10})^3\ (10)^3\ (1)^2 = 10^{33}$$

Çünkü lineer olmayan aktif kompleks için $q_{vib} = (3\times1)+(3\times2)-7=2$ olup yine q_{vib} yerine $(1)^2$ yazılmıştır (sayfa 126). Lineer olmayan aktif kompleks için üç tane rotasyon var onun için q_{rot} yerine $(10)^3$ yazılmıştır. Üç tane de translasyon olduğu için q_{trans} yerine $(10^{10})^3$ yazılmıştır.

(4-58) denkleminde bu Q değerlerini yerine koyalım ve 1 mol^{-1} s^{-1} birimlerine çevirelim

$$Z = \frac{kT}{h}\,(10^3 N)\,\frac{Q}{Q_A \cdot Q_B} = (4\times10^{23})\,\frac{10^{33}}{10^{30}\cdot10^{32}} = 4\times10^{10}$$

Bulduğumuz bu Z değeri cetvel 4-2 deki 10^{11} değerine pek yakındır.

Uygunluk olduğu için, aktifleşmiş kompleksin lineer olmadığını söyleyebiliriz.

P ye gelince :

P yi saptamak için bize verilen reaksiyon ile aşağıdaki basit reaksiyonu karşılaştırmalıyız :

(katı küresel A atomu) + (katı küresel B atomu) → (diatomik $(AB)^{\neq}$ aktif kompleksi)

Bu son basit reaksiyon için şunları yazabiliriz

$$Q_A = Q_B = (10^{10})^3 \cdot (10)^0\ (1)^0 = 10^{30}$$

Çünkü basit atomların rotasyonu ve vibrasyonu yoktur. Aktifleşmiş kompleks iki atomlu olduğu için lineer olacaktır ve daha önce görüldüğü gibi $3n_A + 3n_B - 6 = 0$ vibrasyon serbestlik derecesi vardır.

$$Q^{\neq} = (10^{10})^3 \cdot (10)^2 \cdot (1)^0 = 10^{32}$$

$$\text{O halde : } Z = P(4\times10^{39}) \frac{10^{32}}{10^{30} \cdot 10^{36}} = P(4\times10^{11})$$

bize verilen $Cl + H_2$ reaksiyonu için yukarda $Z = 4\times10^{10}$ bulmuştuk.

Bu iki Z değerinin karşılaştırılması P yi verir.

$$P = \frac{4\times10^{10}}{4\times10^{11}} = 0{,}1 = 10^{-1}$$

Cetvel 4-2 de $P = 10^{-1}$ görüyoruz. Demekki

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

reaksiyonunda aktifleşmiş kompleks (H ... H ... Cl), *lineer olmayan bir yapıdadır* yani kırık bir moleküldür. Bu kırık molekülü (yani doğrusal olmayıp, belli bir açı yapan molekülü) şöyle gösterebiliriz:



4 - 10 Reaksiyon hızı ve Termodinamik

Reaksiyon hız sabiti (k), Termodinamik büyüklüklere şöyle bağlanabilir :

Aktif kompleksin standart serbest entalpisi $\Delta G^{\circ\neq} = -RT \ln K_c^{\neq}$ (4-72) bağıntısı ile verilmiştir*. Hepsi standart halde olmak koşulu ile $\Delta G^{\circ\neq}$,

* Fizikokimya Cilt II ; Kimyasal Termodinamik; ALPAUT, S. 163

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

aktifleşmiş kompleks ile reaktantların serbest entalpilerinin farkıdır. Standart hal deyince, burada birim derişimi anlıyoruz çünkü hız sabitleri genellikle derişim cinsinden verilmektedir.

$\Delta G^{\circ\neq} = \Delta H^{\circ\neq} - T\Delta S^{\circ\neq}$ olduğundan (4-59)a denklemi şu hale gelir:

$$k_h = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\circ\neq}/RT} = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta S^{\circ\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\circ\neq}/RT} \qquad (4\text{-}73)$$

Burada $\Delta G^{\circ\neq}$, $\Delta H^{\circ\neq}$ ve $\Delta S^{\circ\neq}$ sırasıyla *aktifleşme serbest entalpisi, aktifleşme entalpisi ve aktifleşme entropisi* anlamına geliyor.

$\Delta H^{\circ\neq}$, Arrhenius denklemindeki denel aktifleşme enerjisi (E_a) ya hemen hemen eşittir. $\Delta H^{\circ\neq} = \Delta E^{\circ\neq} + \Delta(PV)^{\circ\neq}$ bağıntısı da biliniyor. Sıvı ve katı sistemlerde $\Delta(PV)$ terimi âdi basınçta çok küçük olduğu için ihmal edilebilir. (4-6) ve (4-73) bağıntılarından yararlanarak:

$$\frac{d \ln k_h}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{\Delta H^{\circ\neq} + RT}{RT^2} \qquad (4\text{-}74)$$

$$E_a = \Delta H^{\circ\neq} + RT \qquad (4\text{-}75)$$

yazılabilir. Burada yaptığımız şey şudur: (4-73) bağıntısının önce logaritmesini, sonra diferansiyelini aldık.

İdeal gazlar için: $\Delta H^{\circ\neq} = \Delta E^{\circ\neq} + \Delta(PV)^{\circ\neq} = \Delta E^{\circ\neq} + \Delta n^{\neq} RT$ olduğunu biliyoruz. Buna göre E_a ve $\Delta H^{\circ\neq}$ arasındaki şu bağıntılar elde edilir:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{\Delta H^{\circ\neq} - (\Delta n^{\neq} - 1)RT}{RT^2} \qquad (4\text{-}76)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$E_a = \Delta H^{\neq} - (\Delta n^{\neq} - 1)\ RT \qquad (4\text{-}77)$$

Burada $\Delta n^{\neq}$,kompleksin mol sayısı ile reaktantların mol sayısı farkıdır. Kompleks mol sayısı ise daima 1 dir. Örneğin Ünimoleküler bir reaksiyonda (reaktant tek molekül olduğu için) $\Delta n^{\neq} = 1 - 1 = 0$ olur ve

Ünimoleküler : $E_a = \Delta H^{\neq} + RT$ (4-78)

bulunur. $\Delta H^{\neq} = E_a - RT$ ifadesi (4-73) de yerine konursa Ünimoleküler reaksiyon için :

$$k_h = e \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-E_a/RT} \qquad (4\text{-}79)$$

$$\text{bulunur. } Z = e^{n} \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \qquad (n = 1) \qquad (4\text{-}79a)$$

Bimoleküler reaksiyonda, iki reaktant molekülü olduğu için $\Delta n^{\neq} = 1 - 2 = -1$ olur ve

Bimoleküler : $E_a = \Delta H^{\neq} + 2\ RT$ (4-80)

bulunur. $\Delta H^{\neq} = E_a - 2RT$ ifadesi (4-73) de yerine konursa bimoleküler reaksiyon için :

$$k_h = e^{2} \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-E_a/RT} \qquad (4\text{-}81)$$

$$Z = e^{n} \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \qquad (n = 2) \qquad (4\text{-}81a)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bulunur. Bu son bağıntılar yardımiyle, k_b ve E_a biliniyorsa, reaksiyonun aktifleşme entropisi hesaplanabilir.

Alıştırma 4.6 :

(4.80) ve (4-81) bağıntıları yardımiyle, butadien'in dimerleşmesi $2\,C_4H_6 \rightarrow C_8H_{12}$ reaksiyonunun aktifleşme entropisini ($\Delta S^{\neq}$) bulunuz? (600 K de $\Delta H^{\neq} = 21310$ cal ; $kT/h = 1{,}2\times10^{13}\ s^{-1}$; $e = 2{,}718$; $E_a = 23690$ cal ; $k_b = 9{,}2\times10^{9} \cdot e^{-23690/RT}$ $cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$).

Çözüm : Standart hal olarak 1 mol/cm³ alıyoruz.

$E_a = 23690$ cal olduğuna göre bimoleküler olan reaksiyonumuz için (4-80) bağıntısı kullanılır :

$$\Delta H^{\neq} = E_a - 2RT = 23690 - 2\times1{,}987\times600$$

$$\Delta H^{\neq} = 21310 \text{ cal bulunur.}$$

(4-81) denkleminde, verilen k_b değeri ve diğerleri yerine konur :

$$9{,}2\times10^{9}\ (e^{-23690/RT}) = e^{2} \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot (e^{-23690/RT})$$

$$9{,}2\times10^{9} = (7{,}38)\ (1{,}2\times10^{13}) \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R}$$

$$\Delta S^{\neq} = -18{,}6 \text{ cal derece}^{-1}$$

Görüldüğü gibi bütadien'in dimerleşmesinde entropi azalması vardır. Bu, düzensizliğin azalması demektir. Demekki iki reaktant molekülü geçici halde birbirine bağlanmış olup, serbestlik dereceleri azalmıştır. Aktifleşme entropisi kavramı, gerçek durumu, çarpışma teorisinde gördüğümüz sterik faktör kavramından daha iyi açıklayabiliyor. Şimdi anlıyoruz ki, bimoleküler reaksiyonda genellikle iki molekülün assosiye olarak aktifleşmiş kompleks vermesi söz konusu olup, düzen-

sizlik azaldığı için, aktifleşme entropisi negatif çıkmaktadır. Yani entropi azalması olmaktadır. Sterik faktörün çok küçük olduğu haller, düzensizliğin azaldığı hallere karşılık oluyor.

Alıştırma 4-9 : Alıştırma (4.4) ve (4-7) de

$$Cl(g) + H_2(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$$

reaksiyonu için çarpışma sabiti (Z veya B) ve sterik faktörü hesapladık ve reaksiyonda oluşan aktifleşmiş kompleksin lineer olmadığını bulduk. (a) Bu reaksiyon için 350 K deki aktifleşme entropisini ($\Delta S^{\neq}$) hesaplayınız?

(b) $A + B \rightleftarrows (AB)^{\neq}$ reaksiyonunda A bir atom, B diatomik bir molekül ve $(AB)^{\neq}$ lineer olmayan triatomik bir kompleks ise, aktifleşme entropisinin $\Delta S^{\neq} \sim = -28{,}7$ Cal/K olduğu biliniyor. Buna göre (a)' şıkkında bulduğumuz $\Delta S^{\neq}$ değerini tartışınız?

Çözüm : (4-81a) denklemi bimoleküler reaksiyon için (n=2) çarpışma sabitini veriyor.

$$Z = e^{n} \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\Delta S^{\neq}/R} \qquad Z = 1{,}2 \times 10^{10}$$

$$\Delta S^{\neq} = R \left[\ln \frac{Zh}{kT} - n\right]$$

$$= 8{,}31 \left[\ln \frac{1{,}2 \times 10^{10} \times 6{,}6 \times 10^{-34}}{1{,}38 \times 10^{-23} \times 350} - 2\right]$$

$$\Delta S^{\neq} = -16{,}8 \text{ cal/K}$$

(b) $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ reaksiyonu için bulduğumuz bu $\Delta S^{\neq} = -16{,}8$ cal/K değeri ; (b) şıkkındaki $A + B \rightleftarrows (AB)^{\neq}$ reaksiyonunun

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\Delta S^{\neq}$ = (−28,7) değerinin yarısından biraz büyüktür. Ama yine de uygunluk iyi sayılır.

$A + B \rightleftarrows (AB)^{\neq}$ reaksiyonu $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$

reaksiyonuna çok benziyor. A bir atom, B bir molekül ve $(AB)^{\neq}$ lineer olmayan bir kompleks olarak verilmişti. Bu benzerlik dolayısiyle, her iki reaksiyonun $\Delta S^{\neq}$ değerlerinin birbirine eşit veya yakın olması beklenir. Hesap sonucu da bunun böyle olduğunu gösteriyor.

Alıştırma (4-10) : $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ reaksiyonu 2 nci basamaktan olup 500 K de E_a = 111 kJ/mol ve $Z = 2{,}0 \times 10^9$ l mol^{-1} s^{-1} olarak verilmiştir. (a) Aktifleşme entalpisini ($\Delta H^{\neq}$) (b) aktifleşme entropisini ($\Delta S^{\neq}$) ve (c) aktifleşme serbest entalpisini ($\Delta G^{\neq}$) bulunuz?

Çözüm : (a) Reaksiyon bimoleküler olduğuna göre $\Delta n^{\neq} = -1$ ve $E_a = \Delta H^{\neq} + 2RT$ yazabiliriz (denklem 4-80).

$$\Delta H^{\neq} = E_a - 2RT = (111 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2\,(8{,}31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})\,(500 \text{ K})$$

$$\Delta H^{\neq} = 103 \text{ kJ mol}^{-1} = 24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

(b) (4-81a) denkleminden $\Delta S^{\neq}$ bulunur:

$$Z = e^n \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \qquad (n = 2)$$

$$Z = e^2 \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R}$$

$$e^{\Delta S^{\neq}/R} = \frac{Z\,h}{kT \cdot e^2}$$

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\Delta S^{\neq}/R = \ln \frac{Z\,h}{kT \cdot e^2} = \ln \left(\frac{Z\,h}{kT} - 2 \right)$$

$$\Delta S^{\neq} = R \left[\ln \left(\frac{Z\,h}{kT} - 2 \right) \right]$$

$$\Delta S^{\neq} = 8{,}31 \left[\ln \left(\frac{6{,}6 \times 10^{-34} \times 2{,}0 \times 10^{9}}{1{,}38 \times 10^{-23} \times 500} \right) - 2 \right]$$

$$\Delta S^{\neq} = -88\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} = -21\ \text{cal K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

(Burada $Z = 2{,}0 \times 10^{9}\ s^{-1}$; $h = 6{,}6 \times 10^{-34}$ J . s; $k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J K^{-1}; $T = 500$ K alınmıştır).

(c) $\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$ bağıntısından $\Delta G^{\neq}$ bulunur:

$$\Delta G^{\neq} = (103\ \text{k J mol}^{-1}) - (500\ \text{K}) \times (-88\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta G^{\neq} = 103 + 44 = 147\ \text{k J mol}^{-1}$$

Alıştırma 4-11 : Bimoleküler bir reaksiyon için

$E_a = \Delta H^{\neq} + 2RT$ olduğunu gösteriniz?

Çözüm : Aktifleşme enerjisinin tanımı şöyledir:

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

çünkü $k_h = Z \cdot e^{-E_a/RT}$ den diferansiyel alarak:

$\frac{d \ln k_h}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ elde ederiz.

Öte yandan (4-49) dan :

$$k_h = \frac{kT}{h} \cdot K^{\neq}$$

$$\frac{d \ln k_h}{dT} = \left(\frac{d}{dT} \right) \ln \left(\frac{kT}{h} \right)$$

$$+ \frac{d \ln K^{\neq}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^{\neq}}{dT}$$

$\frac{d}{dx}(\ln u) = \frac{1}{u} \frac{du}{dx}$ olduğunu hatırlayınız; $\frac{kT}{h} = u$:

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{kT}{h} \right) = \frac{h}{kT} \cdot \frac{k}{h} = \frac{1}{T}$$

Sabit hacimde $\frac{d \ln K^{\neq}}{dT} = \frac{\Delta E^{\neq}}{RT^2}$ (Van't Hoff denklemi*)

O halde : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta E^{\neq}}{RT^2}$ yazabiliriz.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta E^{\neq} + RT}{RT^2} ; E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \Delta E^{\neq} + RT$$

Entalpinin tanımından $H = E + PV$ ve $\Delta H^{\neq} = \Delta E^{\neq} + \Delta PV^{\neq}$ yazabiliriz. Ayrıca $E_a = \Delta E^{\neq} + RT$ düşünülürse :

$$E_a = \Delta H^{\neq} - \Delta PV^{\neq} + RT \text{ yazabiliriz.}$$

---

* Fizikokimya Cilt II; Kimyasal Termodinamik; ALPAUT, S. 399.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Reaksiyonumuz bimoleküler olduğuna göre

$$A \text{ molekülü} + B \text{ molekülü} \rightleftarrows (AB)^{\neq} \rightarrow \text{ürünler}$$

Δn = (Aktif kompleks molekül sayısı) − (Reaktant molekülleri sayısı)

$\Delta n = 1-2 = -1$ olup $\Delta PV^{\neq} = \Delta n^{\neq} RT = -RT$

$E_a = \Delta H^{\neq} - (-RT) + RT$

$E_a = \Delta H^{\neq} + 2RT$ elde ederiz. (4-80 denklemine bakınız).

Alıştırma 4-12 : Lineer olmayan (yani rotasyon ve vibrasyonu olan) iki molekül arasındaki reaksiyon için sterik faktör'ün hangi büyüklük mertebesinde olacağını bulunuz?

Çözüm : Eyring denklemi (4-49) aşağıdaki iki hal için ayrı ayrı uygulanacak :

1 — Basit küresel atomların verdiği reaksiyon için

2 — Lineer olmayan kompleks moleküllerin verdiği reaksiyon için.

Bu ikisinin oranı sterik faktör (P) için bir fikir verecektir.

Bütün translasyon, rotasyon ve vibrasyon partisyon fonksiyonlarının eşit olduğunu varsayabilirsiniz.

Bilindiği gibi bir molekülde n tane atom varsa, bu molekülün 3 tane translasyon, 3 tane rotasyon ve (3n-6) tane vibrasyon serbestlik derecesi vardır.

Çözüm :

1 hali : Basit küresel atomların (rotasyon ve vibrasyon olmayan moleküllerin) reaksiyonu :

$$A + B \rightleftarrows (AB)^{\neq}$$

$Q_A = q_T^1$; $Q_B = q_T^3$; $Q^{\neq} = q_T^3 \, . \, q_n$ (4-65) bağıntılarına bakınız.

(4-59) da yerine koyalım :

$$k_h = \left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{q_T^3 \cdot q_R^2}{q_T^3 \, q_T^3}\right) \cdot e^{-E/RT}$$

$$k_h = \left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{q_R^2}{q_T^3}\right) \cdot e^{-E/RT}$$

2 hali : Şimdi lineer olmayan iki A ve B molekülünün (rotasyon ve vibrasyonu olan moleküllerin) reaksiyonunu göz önüne alıyoruz.

$$Q_A = q_T^3 \cdot q_R^3 \cdot q_V^{3n_A-6}$$

$$Q_B = q_T^3 \cdot q_R^3 \cdot q_V^{3n_B-6}$$

$$Q^{\neq} = q_T^3 \cdot q_R^3 \cdot q_V^{3(n_A+n_B)-7}$$

(4-59) de yerine koyalım :

$$k_h = \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{q_V^5}{q_T^3 \cdot q_R^2} \cdot e^{-E/RT}$$

İki k_h değerinin oranı ise P yi verir :

$$P = \frac{q_V^5}{q_T^3 \, q_R^3} \times \frac{q_T^3}{q_R^2} = \frac{q_V^5}{q_R^5} = \left(\frac{q_V}{q_R}\right)^5$$

$\frac{q_V}{q_R}$ oranı 10^{-1} ile 10^{-2} arasındadır (Cetvel 4-1).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$q_v/q_R \tilde{=} \frac{1}{50}$ alabiliriz.

O halde : $P = \left(\frac{q_v}{q_R}\right)^5 = \left(\frac{1}{50}\right)^5 = 3{,}2\times10^{-9}$

$P \tilde{=} 10^{-9}$

buluruz. Gördüğümüz gibi, reaktant molekülleri lineer olmayan moleküller iseler, sterik faktör çok küçük olabiliyor, yani çarpışmaların reaksiyon verme olasılığı çok azalıyor. Bu Alıştırmayı, Kesim 4-9 daki örnekle karşılaştırınız (Denklem 4.64 – 4.71).

Aktifleşme Entropisinin anlamı :

(4-23) ve (4-73) denklemlerini tekrar göz önüne getirelim. (4-23) Çarpışma teorisine göre, (4-73) ise Mutlak Reaksiyon hızları teorisine göre hız sabitini veriyorlar.

$$(4\text{-}23) : k_a = \underbrace{PZ}\ .\ e^{-E/RT}$$

$$(4\text{-}73) : k_h = \underbrace{\frac{RT}{Nh}\ .\ e^{\Delta S^{\neq}/R}}\ .\ e^{-\Delta H^{\neq}/RT}$$

Aradaki fark şudur : 2 nci teoride PZ yerine

$$\frac{RT}{Nh}\ .\ e^{\Delta S^{\neq}/R}$$

terimi gelmiştir. (RT/Nh) teriminin birimi (s^{-1}) olup 25°C deki değeri $\sim 10^{13}\ s^{-1}$ dir. Z ise T nin kare kökü ile orantılı* olup 25°C deki değeri 10^{11} l $mol^{-1}\ s^{-1}$ dir.

---

* (4-19) - (4-22) denklemlerine bakınız.

Her iki teorideki «*üstel öncesi*» faktörlerin* birimlerinin ve sıcaklığa bağlılıklarının farklı olduğuna dikkat ediniz. (4-23) de üstel öncesi faktörü PZ olup, (4-73) de üstel öncesi faktörü şudur:

$$\frac{RT}{Nh} \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R}$$

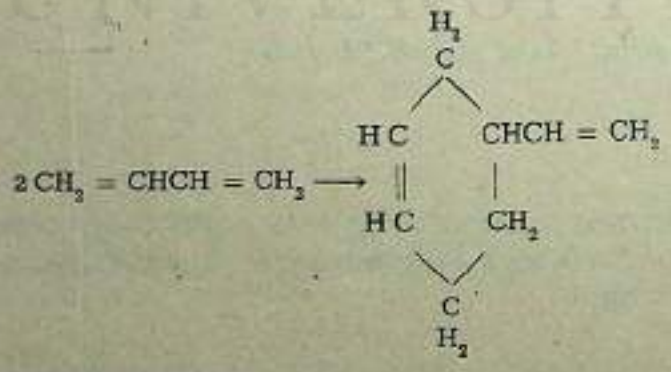
$e^{\Delta S^{\neq}/R}$ terimi sayesinde çarpışma teorisinden sapmaların açıklaması yapılabilir. Geçici hal (aktifleşmiş kompleks) oluşurken entropinin (düzensizliğin) değişmesi düşünülerek bu açıklama yapılabilir. Örneğin bir reaksiyonun olabilmesi için reaktantların belli bir yönlenme gösterme-leri gerekiyorsa, geçici hal ilk halden daha düzenli demektir (yani düzensizlik azalıyor demektir), bu da $\Delta S^{\neq}$ in negatif olacağını gösterir.

$\Delta S^{\neq}$ negatif olunca

$$e^{\Delta S^{\neq}/R} < 1$$

olur. Bunun anlamı şudur: Geçici hal teorisinin öngördüğü reaksiyon hızı, çarpışma teorisininkinden daha küçük olacaktır. (4-73 denklemine bakınız). Gerçekten de denel sonuçlar ve hesaplar bunu doğrulamaktadır yani $P<1$ olmaktadır.

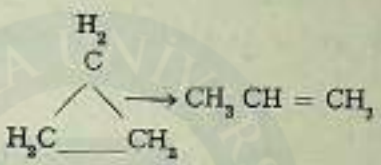
Örneğin bimoleküler olan aşağıdaki reaksiyonda



* (4-8) denklemine bakınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aktif kompleks oluşunca, Vibrasyon serbestlik derecesi azalır ve $\Delta S^{\neq}$ negatif olur. Denel olarak bu reaksiyon için ölçülen $\Delta S^{\neq} = -12{,}9$ cal K^{-1} mol^{-1} bulunuyor. Tersine, eğer geçici hal ilk halden daha düzensiz ise (yani düzensizlik artmış ise) $\Delta S^{\neq}$ pozitif olur, bu da sterik faktörün büyük olması demektir. Bu tür reaksiyonlara örnek aşağıdaki Ünimoleküler gaz reaksiyonudur:



Burada reaktant molekülü, aktif kompleks verirken vibrasyon serbestlik derecesi artar. Bu ise $\Delta S^{\neq}$ in büyümesi ($\Delta S^{\neq} > 0$) demektir. Gerçekten bu reaksiyon için 25°C de bulunan denel $\Delta S^{\neq} = +11$ Cal K^{-1} mol^{-1} dir. Entropideki küçük bir değişme, reaksiyonun kinetiğine çok büyük etki yapar: $\Delta S^{\neq} = +19{,}8$ Cal K^{-1} mol^{-1} ise

$$\frac{\Delta S^{\neq}}{R} \sim = 10 \quad \text{ve} \quad e^{\Delta S^{\neq}/R} = e^{10} \sim = 20000$$

Demekki çarpışma teorisinden bulunacak $P \sim = 20000$ olacaktır. $\Delta S^{\neq} = 38$ cal K^{-1} mol^{-1} ise $P \sim = 10^9$ olur.

Reaksiyon hızlarının çok büyükten çok küçüğe kadar büyük farklılık göstermesi iki nedene bağlıdır:

1 — *Aktifleşme enerjisi* 2 — *Aktifleşme entropisi*. Genellikle aktifleşme enerjisi, aktif kompleks oluşurken kırılan ve oluşan bağların kuvvetine bağlıdır. Ayrıca solvatasyon olayına da bağlıdır.

Bunlar ise 9,5 ile 76,5 kcal mol^{-1} mertebesindedir. Aktifleşme enerjisinin bu kadar değişmesi, oda sıcaklığında reaksiyon hızının 10^{50} kez değişmesine neden olur. O halde bir reaksiyonun hızı için en önemli faktör aktifleşme enerjisidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\Delta S^{\neq}$ ise reaksiyon hızlarının 10^{10} kez değişmesine neden olur.

Reaksiyon hızları teorilerinin bir amacı, reaksiyonların hızlarını, molekül yapılarından yararlanarak açıklamak veya önceden hesaplamaktır. Çarpışma teorisi bu konuda yetersiz kalıyor çünkü olasılık faktörü (P) yi nicel olarak hesaplamak olanaksızdır. Mutlak reaksiyon hızları (Geçici hal) teorisi ise reaksiyon hızını hesaplamak için, aktifleşme enerjisini ve entropisini kullanır. Bu ikinci teori kuantum ve İstatistik mekanikten yararlanarak daha başarılı sonuçlar vermektedir. Bu bölümde bu tür uygulamaları gördük.

4-11 Reaksiyon hızına basıncın etkisi :

Reaksiyonun «bastırılamayan» bir çözeltide olması hali için mutlak reaksiyon hızları teorisi basit bir açıklama verebiliyor. Bastırılamayan çözelti şudur : basınç artınca reaksiyon çözeltisinin toplam hacmi değişmez. Bu sorunu incelemeğe (4-47) denkleminden başlıyoruz :

$$k_h = \alpha \cdot K^{\neq}$$

Bu denkleme göre, hız sabiti, (k_h) geçici hal oluşumunun denge sabiti ($K^{\neq}$) ile orantılıdır. Termodinamik yardımiyle, basıncın denge sabitine etkisi hesaplanabilir*; böylece basıncın hız sabiti üzerindeki etkisi de hesaplanabilir.

Sabit sıcaklıkta, basıncın dengeye etkisini bulmak için önce Van't Hoff izotermi denen

$$-\Delta G^{\neq} = RT \ln K^{\neq} \qquad (4\text{-}82)$$

bağıntısının basınca göre diferansiyelini alalım

$$-\left[\frac{\partial(\Delta G^{\neq})}{\partial P}\right]_P = -\Delta V^{\neq} = RT \left[\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right]_P \qquad (4\text{-}83)$$

* Fizikokimya Cilt II : Kimyasal Termodinamik; ALPAUT, S. 243, 399.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\Delta V^{\neq}$ = Aktifleşme hacmidir.

Termodinamikten :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

olduğunu hatırlayınız.

Aktifleşme hacmi ($\Delta V^{\neq}$), reaktantlardan Geçici Halin oluşması sırasındaki toplam hacim değişikliğidir. $\Delta V^{\neq}$ nin içinde solvatasyondan gelen hacim değişiklikleri de vardır. $\Delta V^{\neq}$ pozitif veya negatif olabilir. Reaksiyonu içeren sistemin bastırılamayan bir sistem olduğunu kabul edersek (yani $\Delta V^{\neq}$ basınca bağlı değilse), (4-83) bağıntısı sabit basınçta integre edilebilir ve

$$\ln K^{\neq} = -\frac{P\Delta V^{\neq}}{RT} + \text{sabit} \qquad (4\text{-}84)$$

elde edilir. (4-47) denkleminin logaritmesini alalım

$$\ln k_h = \log K^{\neq} + \ln \alpha \qquad (4\text{-}85)$$

ve (4-84) de yerine koyalım.

$$\ln k_h = -\frac{P\Delta V^{\neq}}{RT} + \alpha' \qquad (4\text{-}86)$$

buluruz.

α ve α' birer sabittir. Uygulanan basınç sıfır iken, hız sabiti k_h^o ise şunları yazabiliriz :

$$\ln k_h = \ln k_h^o - \frac{P\Delta V^{\neq}}{RT} \qquad (4\text{-}87)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\ln\left(\frac{k_h}{k_h^\circ}\right) = -\frac{P\Delta V^{\neq}}{RT} \qquad (4\text{-}88)$$

Demekki : Geçici hal teorisine göre, bastırılamayan bir reaksiyon sistemi için, reaksiyon hızının logaritmesi basınçla doğru orantılıdır.

Bu bağıntının doğru olduğu denel olarak gösterilmiştir. Bazı reaksiyonlara birkaç bin atmosferlik basınç uygulanmış ve reaksiyon hızları, iletkenlik yöntemiyle saptanmıştır. Bu tür deneyler (4-88) bağıntısını doğrulamaktadır. Bu denkleme göre $\ln(k_h/k_h^\circ)$ ile P grafiğe alınırsa bir doğru elde edilecek ve bu doğrunun eğimi $-\Delta V^{\neq}/RT$ olacaktır. Buradan da $\Delta V^{\neq}$ bulunmuş olup değeri + 15 ile — 15 arasındadır. Bu sonuçlara göre basıncın reaksiyon hızına etkisi üç gruba ayrılabilir.

I — *($\Delta V^{\neq}$ negatif) hali* : Reaksiyon hızı basınçla artıyor. (4-87) de $\Delta V^{\neq}$ negatif ise k_h artar. Bu tür reaksiyonlara örnek, geçici halin oluşması sırasında yük artması olan reaksiyonlardır. Ünimoleküler solvatasyon reaksiyonlarında ve alkil halojenürlerinin aminlerle verdikleri reaksiyonlarda $\Delta V^{\neq}$ negatif olmaktadır.

II — *($\Delta V^{\neq}$ pozitif) hali* : Reaksiyon hızı basınçla azalıyor. (4-87) de $\Delta V^{\neq}$ pozitif ise k_h küçülür. Yükleri ters olan iyonların reaksiyonları buna bir örnektir; Bu reaksiyonlarda Geçici Hal'in oluşması sırasında yük azalması olur. Nükleofilik yer değiştirmeler (sübstitüsyonlar) bu tür reaksiyonlara iyi örneklerdir :

$$RX + OH^- \rightarrow ROH + X^-$$

$$Co(NH_3)_5\,Br^{2+} + OH^- \rightarrow Co(NH_3)_5\,OH^{2+} + Br^-$$

Bu son reaksiyonlara nükleofilik sübstitüsyon denir. Çünkü, etki eden madde (OH^-), pozitif bir merkeze (yani elektron yoğunluğu az olan yere) hücum eder.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

III — ($\Delta V^{\neq}$ *çok küçük) hali* : $\Delta V^{\neq}$ basınçla çok az değişir. Geçici halin yükü ile ürünlerin yükü eşit ise bu hal söz konusudur. OH^- iyonları ile primer alkil halojenürlerin reaksiyonları bu hale örneklerdir.

Le chatelier ilkesine göre, $\Delta V^{\neq}$ pozitif ise, basıncın artmasıyle reaksiyon hızının azalması gerekir. Bunun tersi halinde, yani $\Delta V^{\neq}$ negatif ise basıncın artmasiyle reaksiyon hızı büyümelidir. Bu son cümleler sırasiyle, yukardaki II ve I halleriyle uygunluk halindedir.

Çözücü polar ise, iyonun etrafında polar çözücü molekülleri bir yönlenme gösterirler. Bu yönlenme hacim değişmesini etkiler. Bir kutu kibriti masanın üzerine döküp tekrar hepsini kutuya koymağa kalkışsanız, sığdıramazsınız. Ancak bütün kibrit çöplerini birbirine paralel duruma getirirseniz (hepsini belli bir yönde yönlendirirseniz) o zaman hepsini kutuya sığdırabilirsiniz. Yani yönlenmiş halin hacmi küçüktür. Çözücü moleküllerini kibrit çöplerine benzetirsek : Bir iyon polar olan bir çözücüde çözünmüş ise, iyonun elektrostatik alanı, çözücünün dipol olan moleküllerinin yönlenmelerini sağlar. Bu yönlenme sayesinde daha sık istiflenmiş olurlar ve toplam hacimleri küçülmüş olur. O halde çözeltide bir yük oluşması hacmi küçültür; Ya da yükün artması hacmi küçültür diyebiliriz. Buna göre yukarda gördüğümüz I, II ve III hallerini açıklayabiliriz.

I halinde yük artması vardı. Yani Geçici Hal oluşurken yük artışı oluyor; dolayısiyle moleküllerin yönlenmesi artıyor, bu da hacmin küçülmesine yol açıyor ($\Delta V^{\neq} < 0$).

II halinde yük azalması vardı. Yani Geçici Hal oluşurken yük azalması oluyor; dolayısiyle moleküllerin yönlenmesi azalıyor, bu da hacmin büyümesine yol açıyor ($\Delta V^{\neq} > 0$).

III halinde yük değişmiyor. Hacim de değişmiyor; Ya da her ikisi de çok az değişiyorlar.

(4-73) bağıntısı reaksiyon hızını entropiye bağlamaktadır. Entropi artarsa düzensizlik artmış demektir $\Delta S^{\neq}$ negatif ise, reaksiyon hızı çarpışma teorisinin öngördüğünden daha küçük oluyor (Alıştırma 4-8'e

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bakınız). O halde I halindeki reaksiyonda hem $\Delta V^{\neq}$ hem de $\Delta S^{\neq}$ negatif olduğundan, bu tür reaksiyonlara, çarpışma teorisinden öngörülene göre, «*yavaş*» diyoruz.

II halindeki reaksiyonda hem $\Delta V^{\neq}$ hem de $\Delta S^{\neq}$ pozitif olduğundan, bu tür reaksiyonlara, çarpışma teorisinden öngörülene göre, «*hızlı*» diyoruz.

III halindeki reaksiyonda $\Delta V^{\neq}$ ve $\Delta S^{\neq}$ çok küçüktür. Yani hacim değişmiyor ve entropi değişmiyor diyebiliriz. Bu yüzden bu tür reaksiyonlara, «*normal*» diyoruz.

4-12 Reaksiyon hızına iyon kuvvetinin etkisi

Çeltilerdeki reaksiyonlarda, eğer (1) ortamda sadece elektrolit olmayan maddeler varsa veya (2) elektrolit olmayan maddelerle iyonlar varsa, bu reaksiyonlara elektrolitlerin bir etkisi olmadığı denel olarak saptanmıştır. Öte yandan ortamda iyonlar varsa yani iyonların reaksiyon verdiği hallerde, iyon kuvveti reaksiyon hızına etki ediyor ve bu etki iyonların yüklerine bağlıdır. Bu olaya «*Primer tuz etkisi*» denir. Bu konuyu 1922 de ve daha sonraki yıllarda Brönsted ve Bjerrum incelemişler ve aydınlatmışlardır. Bu inceleme Mutlak Reaksiyon Hızları teorisine dayanmaktadır. Bjerrum'a göre böyle bir reaksiyonda iki iyon reaksiyona giriyor ve reaktantlarla dengede olan bir aktifleşmiş kompleks molekül oluşturuyorlar. Reaksiyonun hızı da bu aktif kompleks'in derişimiyle orantılıdır.

O halde aşağıdaki gibi bir iyon reaksiyonunu ele alalım :

$$\underbrace{A + B}_{\text{Reaktant iyonlar}} \rightleftarrows \underbrace{C^{\neq}}_{\text{aktif kompleks}} \xrightarrow{k'} \text{ürünler}$$

Burada A iyonunun yükü Z_A, B nin yükü Z_B, aktif kompleks olan C nin yükü de $(Z_A + B_B)$ olsun. Herhangi bir t anındaki aktif kompleks derişimini C_x ile gösterirsek t anındaki reaksiyon hızı için Bjerrum'a göre :

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot C_x \qquad (4\text{-}89)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yazabiliriz. Aktif kompleks reaktant iyonlarla dengede olduğuna göre denge sabiti; $a = f \cdot C$ olduğu düşünülürse:

$$K = \frac{a_x}{a_A \cdot a_B} = \frac{C_x \cdot f_x}{(C_A f_A) \cdot (C_B f_B)} \qquad (4\text{-}90)$$

olur. Burada a = aktiflik, C = derişim, f = aktiflik katsayısıdır. (4-90) dan C_x bulunursa

$$C_x = (K\, C_A \cdot C_B) \cdot \frac{f_A\, f_B}{f_x} \qquad (4\text{-}91)$$

ve (4-89) da yerine konursa ($k_o = k'\, K$ olmak üzere)

$$\frac{dx}{dt} = k'\, K \cdot C_A \cdot C_B \cdot \frac{f_A\, f_B}{f_x} \qquad (4\text{-}92)$$

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_o \frac{f_A\, f_B}{f_x}\right) \cdot C_A \cdot C_B \qquad (4\text{-}93)$$

elde edilir.

Reaksiyon : $A + B \xrightarrow{k}$ ürünler şeklinde düşünülürse,
Reaksiyon hızı :

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \qquad (4\text{-}94)$$

şeklinde de yazılabilir. O halde (4-93) ile (4-94) den

$$k = k_o \cdot \frac{f_A\, f_B}{f_x} \qquad (4\text{-}95)$$

yazabiliriz. Bu son bağıntıya *Brönsted - Bjerrum denklemi* denir. Birer iyon olan reaktantların aktiflik katsayıları, çözeltinin iyon kuvvetine bağlı olduğundan, hız sabiti (k) da iyon kuvvetine bağlı olacaktır.

Brönsted - Bjerrum denkleminin (4-95), logaritmesini alarak, Debye - Hückel teorisi* ile birleştirilirse

* Fizikokimya Cilt II Kimyasal Termodinamik, ALPAUT, S. 662.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18

$$\log \frac{k}{k_o} = \log f_A + \log f_B - \log f_x \qquad (4\text{-}96)$$

$$\log f = - A Z^2 \mu^{1/2} \qquad (4\text{-}97)$$

$$\log \frac{k}{k_o} = - A \mu^{1/2} (Z_A^2 + Z_B^2 - Z_X^2) \qquad (4\text{-}98)$$

bulunur. Aktif kompleksin veya Geçici Hal'in yükü, reaktant iyonların yükleri toplamına eşit olacağından

$$Z_X = Z_A + Z_B \qquad (4\text{-}99)$$

$$\log \left[\frac{k}{k_o} \right] = 2 A Z_A . Z_B . \mu^{1/2} \qquad (4\text{-}100)$$

bağıntısı elde edilir. Son 5 denklemde, μ = iyon kuvveti, Z = iyon yükü ve A = sabit olup değeri 25°C de 0,509 dır.

(4-100) bağıntısı, kullanılması kolay ve pratik bir bağıntıdır. Buna göre primer tuz etkisi şöyle incelenebilir: log k ve $\mu^{1/2}$ grafiğe alınırsa eğimi ($2A Z_A . Z_B$) olan bir doğru elde edilir. Denel olarak (4-100) bağıntısı doğrulanmıştır.

Örneğin, sulu çözeltide amonyum siyanat üreye dönüşür.

$$NH_4 CNO \rightarrow CO (NH_2)_2$$

Bu reaksiyon denel olarak incelenmiş olup, log k ve $\mu^{1/2}$ değerleri grafiğe alınmış, elde edilen doğrunun eğimi 25°C de − 1,02 olarak bulunmuştur. A = 0,509:

$$-1,02 = 2 A . Z_A . Z_B$$

$$Z_A . Z_B = -1$$

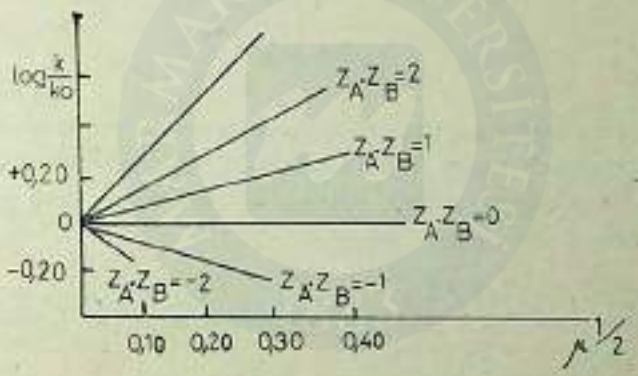
Bu sonuç reaksiyonun, +1 yüklü amonyum iyonu ile, −1 yüklü siyanat iyonları arasında oluşan ve bimoleküler olan bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Genellikle üç hal düşünülebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a — $Z_A \cdot Z_B = O$ ise, reaktantlardan biri yüksüz (yükü sıfır) demektir; yani bir iyon ile elektrolit olmayan bir molekül arasında reaksiyon oluyor demektir. Primer tuz etkisi yoktur. Bu durumu Şekil (4-5) de $Z_A \cdot Z_B = O$ olan yatay doğru gösteriyor.

b — $(Z_A \cdot Z_B)$ pozitif ise, yükselen doğrular elde edilir (Şekil 4-5). Primer tuz etkisi vardır ve pozitiftir. k, iyon kuvveti ile artar.

c — $(Z_A \cdot Z_B)$ negatif ise, primer tuz etkisi vardır ve negatiftir; Şekil (4-5) deki sağ-aşağıya doğru inen doğrular bu durumu gösteriyor. k, iyon kuvveti ile azalır.



Şekil 4-5.

Primer tuz etkisi.

a — $Z_A \cdot Z_B = O$ hali için aşağıdaki reaksiyon iyi bir örnektir:

$$CH_2\ I\ COOH + CNS^- \rightarrow CH_2\ (CNS)\ COOH + I^-$$

Birinci reaktant elektrolit değildir, yükü sıfırdır. İkinci ise -1 yüklü bir iyondur. İkisinin çarpımı $Z_A \cdot Z_B = O$ verir.

b — $(Z_A \cdot Z_B)$ pozitif hali için şu örneği verebiliriz:

$$CH_2\ Br\ COO^- + S_2O_3^- \rightarrow CH_2\ (S_2O_3)\ COO^- + Br^-$$

Birinci reaktant -1 yüklü, ikincisi -2 yüklü; ikisinin çarpımı $Z_A \cdot Z_B = +2$ yani pozitif olur.

c — $(Z_A \cdot Z_B)$ negatif hali için şu örneği verebiliriz:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$[Co(NH_3)_5\,Br]^{++} + OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_5\,OH]^{++} + Br^-$$

Birinci reaktant +2 yüklü, ikinci ise −1 yüklü, ikisinin çarpımı $Z_A \cdot Z_B = -2$ yani negatif olur. Başka bir örnek de yukarda gör. düğümüz (amonyum siyanat → üre) reaksiyonudur:

$$NH_4^+ + CNO^- \rightarrow CO(NH_2)_2$$

Burada NH_4 iyonu +1 yüklü, CNO iyonu −1 yüklüdür; İkisinin çarpımı $Z_A \cdot Z_B = -1$ yani negatif olur.

Problemler

4-1. Çarpışma teorisine göre, enerjisi E_a veya daha fazla olan çarpışmaların kesri (veya Boltzmann faktörü) önemlidir. $E_a = 100$ KJ mol^{-1} olan çarpışmaların kesrini (a) 300 K de (oda sıcaklığı) ve (b) 1000 K de hesaplayınız?

(Cevap: (a) $e^{-E_a/RT}$ kesri 300 K de $3,87\times10^{-18}$; (b) 2000 K de, $5,98\times10^{-4}$)

4-2. Oksijen atomu ile benzen arasındaki reaksiyon 2 nci basamaktan olup, hız sabitleri deneyle aşağıdaki gibi bulunmuştur:

T (K)	:	300,3	341,2	392,2
k_B	:	$1,44\times10^7$	$3,03\times10^7$	$6,9\times10^7$

Buna göre a) Arrhenius bağıntısındaki Z faktörünü b) Aktifleşme enerjisini hesaplayınız?

(Cevap: a) $E_a = 16,7$ KJ mol^{-1} b) $Z = 1,14\times10^{10}$ $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$)
Yol gösterme: Denklem (4-10) dan yararlanarak E_a hesaplanır. Sonra (4-8) den yararlanarak Z hesaplanır.

4-3. Yukardaki (4-2) probleminde Z verildiğine göre oksijen atomu ile benzen molekülü arasındaki reaksiyon için Sterik faktörü bulunuz? ($Z = 1,14\times10^{10}$ $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$; $T = 340$ K; $\sigma_{AB} = 1,03\times10^{-10}$ m; O = 16; Benzen = 78)

(Cevap: $P = 0,78$).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yol gösterme : Deneı çarpışma sabiti B = $1{,}14\times10^{10}$; Teorik olarak hesaplayacağınız çarpışma sabiti B' olsun.

(4-42) denkleminde verilen değerler yerine konursa B' bulunur :

$$B' = (2{,}753\times10^{20})\, P\, (\sigma_{AB})^2 \left[\frac{T\,(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B}\right]^{1/2}$$

$$= 1{,}47\times10^{10} \cdot P$$

B' = B olması gerektiğinden :

$1{,}47\times10^{10} \times P = 1{,}14\times10^{10}$

$$P = \frac{1{,}14\times10^{10}}{1{,}47\times10^{10}} = 0{,}78$$

4-4 . (a) $Cl(g) + ICl(g) \rightarrow Cl_2(g) + I(g)$

reaksiyonu için hız sabiti (k) ve çarpışma sabiti (B) değerlerini hesaplayınız?

(b) 303 K ile 333 K arasında log B veya log Z = 8,7 ise, sterik faktörü bulunuz ve Alıştırma (4-4) deki sterik faktörle karşılaştırınız?

(Cl = 35,45 , ICl = 162,36 , σ (klor) = 2×10^{-10} m ,

σ (ICl) = $4{,}65\times10^{-10}$ m , ΔE_a = 18,81 KJ , T_{ort} = 318 K).

(Cevap : (a) Teorik B = $1{,}00\times10^{11}$. P $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$;

$k_0 = 7{,}2\times10^7$. P $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$; (b) Gerçek B = $5{,}0\times10^8$;

P = 0,005).

! Yol gösterme :

(a) (4-39) veya (4-42) den yararlanarak teorik B bulunur, yine aynı bağıntılara göre $k_0 = B\ e^{-E_a/RT}$ den k_0 bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) log B = 8,7 olarak verildiğine göre gerçek B bulunur. Bu iki B değerinin karşılaştırılması ile P bulunur!.

4-5 : Genellikle bir reaksiyon sıcaklığı 10°C arttırılınca, hızının 2 kat arttığı söylenir. Bu doğru ise, t_1 = 25°C ve t_2 = 35°C için aktifleşme enerjisi (E_a) değerini bulunuz?

(Cevap : E_a = 52600 J mol^{-1})

4-6 : Bir kimyasal reaksiyonun, 300 K de yapılırsa 12,5 dakikada % 20 tamamlandığı; 340 K de yapılırsa 3,19 dakikada tamamlandığı saptanmıştır. Bu reaksiyonun aktifleşme enerjisini hesaplayınız?

(Cevap : E_a = 29 KJ)

[*Yol gösterme* : $dx/dt = k(a-x)^n$; İntegre edilir ve t = O iken x = O olduğu hatırlanırsa, integrasyon katsayısı $C = \frac{1}{(n-1)\,a^{n-1}}$ bulunur. Bu halde k_h şu bağıntı ile verilmiştir :

$$k_h = \frac{1}{t\,(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$\% \ 20 = \frac{1}{5} \ ; \ t = t_{1/5} \text{ ise } (a-x) = 0{,}80\ a \text{ ve } k_h = Z \cdot e^{-E_a/RT}$$

olur.

$$A \cdot e^{-E_a/RT} = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{(0{,}80\ a)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$e^{-E_a/RT} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{Z(n-1)} \left[\frac{1}{(0{,}80\ a)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$= \frac{1}{t} \cdot Y$$

$$\frac{E_a}{RT} = \ln t - \ln Y$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{E_a}{300\,R} = \ln 12{,}5 - \ln Y$$

$$\frac{E_a}{340\,R} = \ln 3{,}19 - \ln Y$$

Son iki bağıntının taraf tarafa bölünmesiyle E_a bulunur.

4-7 : Tetrafluoroetilen'in dimerleşmesi ($2\ C_2F_4 \rightarrow$ siklo $- C_4F_8$) reaksiyonu 2 nci basamaktan olup hız sabiti (k_2) denel olarak şöyle bulunmuştur.

$$k_2 \text{ (denel)} = 10^{11{,}07} \cdot e^{-107\ KJ/RT} \quad cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

Molekül çapı $\sigma = 5{,}12 \times 10^{-10}$ m olduğuna göre, (a) 725 K deki k_2 değerini çarpışma teorisine göre hesaplayınız ve (b) 725 K deki sterik faktörü bulunuz?

(Cevap : $k_{(teorik)} = 5{,}352 \times 10^3\ l\ mol^{-1}\ s^{-1}$

$k_{(denel)} = 2{,}295\ l\ mol^{-1}\ s^{-1}$

$$P = \frac{k_{(denel)}}{k_{(teorik)}} = 0{,}429 \times 10^{-3}$$

[*Yol gösterme* : $2\ C_2F_4 \rightarrow$ siklo - C_4F_8

$2\ A \rightarrow B$

(4-41) veya (4-43) denklemini kullanarak k_2 için şunu yazabiliriz.

$$k_{2\ (teorik)} = (3{,}893 \times 10^{29})\ (5{,}12 \times 10^{-10})^2 \left[\frac{725}{100{,}02}\right]^{1/2} \cdot e^{-107000/8{,}31 \times 725}$$

$$k_{2\ (teorik)} = 5{,}352 \times 10^3\ l\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

$$k_{2\ (denel)} = 10^{11{,}07} \cdot e^{-107000/8{,}31 \times 725} = 2{,}295\ l\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$P = \frac{k_{(deneyl)}}{k_{(teorik)}} = 0{,}429 \times 10^{-3}$$

4-8 : Bir serbestlik derecesi başına, translasyon, rotasyon ve vibrasyon partisyon fonksiyonlarının sırasiyle 10^8, 10 ve 1 olduğunu göz önüne alarak, 327°C de, bimoleküler bir reaksiyonun frekans faktörünün 10^{13} l mol^{-1} s^{-1} den küçük olacağını gösteriniz? (Bimoleküler reaksiyonlar için en basit hal : katı küreler olarak kabul edilen iki atomun reaksiyon vermesi olup, bunun frekans faktörü $Z \tilde{=} 10^{12}$ l mol^{-1} s^{-1} dir). Avogadro sayısını 10^{24} olarak alabilirsiniz). (Cevap: İki atomun reaksiyon verdiği basit hal için frekans faktörü = 10^{12} l mol^{-1} s^{-1}; İki molekülün reaksiyon verdiği hal için ise, frekans faktörü = 10^{7} olarak bulunur ve 10^{13} den çok daha küçük olduğu görülür. Yani moleküller ne kadar kompleks ise, reaksiyonun frekans faktörü ideal değer olan 10^{12} den o kadar uzaklaşır).

(Yol gösterme : Basit hal A atomu + B atomu $\rightarrow X^{\neq} \rightarrow$ ürünler olup partisyon fonksiyonları $Q_A = q_t^3$. $Q_B = q_t^3$. $Q = q_t^3 . q_r^2$ dir. Bunlar (4-59) da yerine konur ve frekans faktörü = $Z = 10^{-8}$ cm^3 $molekül^{-1}$ $s^{-1} = 10^{12}$ l mol^{-1} s^{-1} bulunur. Sonra lineer olmayan iki molekülün reaksiyon vererek yine lineer olmayan bir aktif kompleks verdiği hal düşünülür (A molekülü + B molekülü $\rightarrow X^{\neq}$). Bu kez $Q_A = q_t^3\, q_r^3\, q_v^{3n_A-6}$; $Q_B = q_t^3\, q_r^3\, q_v^{3n_B-6}$; $Q^{\neq} = q_t^3\, q_r^3\, q_v^{3(n_A+n_B)-7}$ dir. n_A ve n_B ile A ve B deki atom sayılarını gösteriyoruz. Yine (4-59) da yerine konur ve frekans faktörü $Z = 10^{-14}$ cm^3 $molekül^{-1}$ $s^{-1} = 10^{7}$ l mol^{-1} s^{-1} bulunur. Bu iki Z karşılaştırılır).

4-9 : Organik bir maddenin 323 K de termik izomerizasyonu, ünimoleküler bir reaksiyon olup hız sabiti s^{-1} cinsinden şöyle verilmiştir :

$$\log k_h = 14{,}21 - \frac{26{,}86}{2{,}303\ RT}$$

a) Aktifleşme enerjisini ve aktifleşme entropisini hesaplayınız?

b) $\Delta S^{\neq}$ değerini tartışınız?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(Cevap : a) $k_1 = 1{,}085 \times 10^{-4}\ s^{-1}$; $E_a = 26{,}86$ K cal/mol ;

$\Delta S^{\neq} = 18{,}2$ J/derece $= 4{,}35$ Cal/derece

b) Aktifleşme entropisinin çok küçük oluşu, reaktant moleküllerinin düzensizliği ile aktif kompleks moleküllerinin düzensizliği arasında çok az fark olduğunu gösterir).

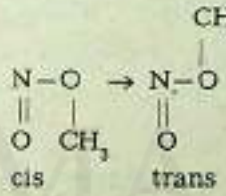
Yol gösterme :

a) Hız sabitinin logaritmasını veren yukardaki bağıntıdan anlaşılıyorki

$$k_h = 10^{14{,}21} \cdot e^{\frac{-26{,}86}{RT}}$$

olup $E_a = 26{,}86$ Kcal/mol dir. (4-79) kullanılırsa : $\Delta S^{\neq} = 18{,}2$ J/derece $= 4{,}35$ Cal/derece bulunur.

4-10 : $O = N - O - CH_3$ maddesi, N –O bağının etrafında dönerek cis – trans izomerizasyonu yapabilir :



Bu dönüşme reaksiyonu 1 nci basamaktan olup, yarılanma süresi 25°C de $t_{1/2} = 10^{-6}$ s olarak ölçülmüştür.

a) Aktifleşme entropisini ($\Delta S^{\neq}$) sıfır kabul ederek, bu dönüşmenin aktifleşme enerjisini (E_a) bulunuz? (b) $\Delta S^{\neq} = 0$ varsayımı akla yakınmıdır?

(Cevap : (a) $k_1 = 6{,}93 \times 10^5\ s^{-1}$; $E_a = 10$ Kcal)

[*Yol gösterme* :

a) $k_h = \dfrac{0{,}693}{t_{1/2}}$; $t_{1/2} = 6{,}93 \times 10^6\ s^{-1}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) $k_h = e \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-E_a/RT} \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R}$; $\Delta S^{\neq} = O$

E_a = 10 Kcal bulunur].

4-11 : (a) $Cl(g) + ICl(g) \rightarrow Cl_2(g) + I(g)$

reaksiyonu için k_h ve çarpışma sabiti B' yü hesaplayınız?

Klor için M = 4,65 A° ; ICl için M = 162,357;

Klor için σ = 2,00 A° ; ICl için σ = 4,65 A°;

E_a = 4,5 Kcal.

(b) 318 K de $Z = 10^{8.1}$ olduğuna göre, sterik faktörü bulunuz ve Alıştırma (4-4) deki sterik faktör ile karşılaştırınız?

(Cevap : (a) $Z = 1,007 \times 10^{11}$. P l mol^{-1} s^{-1}

$k_h = 7,24 \times 10^7$. P l mol^{-1} s^{-1})

(b) P = 0,005 ; Cl atomu ICl molekülüne yalnız bir yönden yaklaşınca reaksiyon mümkündür. Bu yüzden Alıştırma (4-4) deki P = 0,11 olduğu halde, buradaki P değeri ~ 22 kez daha küçüktür).

[*Yol gösterme* : (a) Alıştırma (4-4) de olduğu gibi Z (veya B') (4-42) denklemiyle bulunur. Sonra E_a = 4,5 Kcal olduğundan (4-8) denkleminden k_h bulunur.

(b) Problemde gerçek B değeri $B = 10^{8.7}$ olarak verildiğinden, iki Z değerinin karşılaştırılmasiyle P bulunur].

4-12 : N_2O_5 gazının termik ayrışması incelenmiş ve aşağıdaki sıcaklıklarda hız sabiti ölçülmüştür.

t (°C)	:	25	35	45	55	65
$k_h \times 10^5$ (s^{-1})	:	1,7	6,6	24,9	75	240

(a) Arrhenius bağıntısındaki Z ve E_a terimlerini bulunuz?

(b) Bu reaksiyonun $\Delta G^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ ve $\Delta H^{\neq}$ değerlerini bulunuz?

(Cevap : (a) E_a = 24,8 Kcal ; $Z = 2,8 \times 10^{13}$ s^{-1} ;

(b) $\Delta G^{\neq}$ = 23,9 Kcal ; $\Delta H^{\neq}$ = 24,3 Kcal ; $\Delta S^{\neq}$ = 0,92 cal/K)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

[*Yol gösterme*:

(a) (4-8) denklemine göre log k_h ile 1/T değerleri grafiğe alınarak, bulunacak doğrunun eğiminden $E_a = -2{,}303\ R$ (eğim) bulunur. Aynı doğrunun ordinat; kesim noktasından Z bulunur; veya

$$\log Z = \frac{\log k_h}{2{,}303} + \frac{E_a}{2{,}303\ RT}$$ bağıntısından Z hesaplanır.

(b) (4-73) den $\Delta G^{\neq}$ hesaplanır; Reaksiyon ünimoleküler olduğuna göre (4-78) kullanılabilir ve $\Delta H^{\neq}$ bulunur; $\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$ bağıntısı ile $\Delta S^{\neq}$ hesaplanır].

4-13 : $H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$ reaksiyonunun 400°C deki hız sabiti $k_h = 2{,}34 \times 10^{-2}\ l\ mol^{-1}\ s^{-1}$ ve aktifleşme enerjisi $E_a = 35{,}8$ Kcal/mol olduğuna göre, $\Delta H^{\neq}$ ve $\Delta S^{\neq}$ değerlerini bulunuz?

(Cevap : $\Delta H^{\neq} = 33{,}2$ Kcal/mol ; $\Delta S^{\neq} = -0{,}018$ Kcal/K).

[*Yol gösterme*: Reaksiyonda bir tane aktif kompleks molekülü ve iki tane reaktant molekülü olacağından

$$\underset{\text{reaktant}}{H_2} + \underset{\text{reaktant}}{I_2} \rightleftarrows \underbrace{\begin{bmatrix} H & H \\ I & I \end{bmatrix}^{\neq}}_{\text{aktif kompleks molekülü}} \rightarrow 2\ HI$$

$\Delta n^{\neq} = 1 - 2 = -1$ dir. (4-77) denkleminden $\Delta H^{\neq}$ bulunur.

(4-81) denkleminden $\Delta S^{\neq} = R \ln \frac{k_h \cdot h}{kT} + \frac{E_a}{T} - 2R$

$\Delta S^{\neq}$ bulunur].

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5 REAKSİYON TÜRLERİ VE TEORİLERİ

5-1 Üni-moleküler Reaksiyonlar (Lindemann Teorisi)

Çarpışma teorisinde, moleküllerin çarpışması sonucu olarak aktifleşmiş hale gelmeleri gerektiğini ve bu aktif moleküllerin ürünleri verdiğini gördük. Bimoleküler ve 2 nci basamaktan reaksiyonlar için bu durumun anlaşılması kolay ise de Üni-moleküler bir reaksiyon için kolay değildir. Bir reaksiyon Üni-moleküler ise reaksiyon için bir tür molekül yeterli demektir (Kesim 1-4'e bakınız). O halde çarpışma teorisi ile bu durumu nasıl açıklayabiliriz? Aktifleşme enerjisi nasıl sağlanıyor?

Bu sorulara Lindemann (1922) teorisi cevap vermektedir. Lindemann'a göre üni-moleküler reaksiyonda yine iki molekülün çarpışması söz konusudur, yalnız bu kez aktifleşme ile reaksiyon arasında belli bir zaman olması gerekiyor. Bu zaman içinde aktifleşmiş moleküller ya reaksiyon verecekler ya da deaktive olarak, normal moleküller haline döneceklerdir. Sonuç olarak, reaksiyon hızı aktifleşmiş moleküllerin hepsi ile orantılı olmayacak, yalnız aktif halde kalmış olanlarla orantılı olacaktır. A maddesi üni-moleküler bir reaksiyonla ürünler veriyorsa şöyle bir mekanizma düşünebiliriz:

$$A + A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A + A^* \qquad (5\text{-}1)$$

$$A^* \xrightarrow{k_3} \text{ürünler} \qquad (5\text{-}2)$$

A = Normal (inaktif) molekül; A* = aktif molekül; Köşeli parantez derişimi gösteriyor. A nın ürünler vermek üzere harcanma hızı [A*] ile orantılı olup şöyle gösterilebilir:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3 [A^*] \qquad (5\text{-}3)$$

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aktif moleküllerin derişimi olan [A*] bizce bilinmiyor. Onun için [A*] değerini [A] cinsinden hesaplamalıyız.

Burada yeni bir kavrama baş vuruyoruz: *Kararlı hal ilkesi*. Kararsız olan aktif moleküller bir yandan oluşuyor, bir yandan harcanıyor. Öyle bir an gelir ki oluşma hızı ile harcanma hızı birbirine eşit olur. Bu duruma *Kararlı Hal* deniyor. Kararlı hal ilkesini A* için uygularsak:

$$k_1[A]^2 = k_2[A]\,[A^*] + k_3[A^*] \tag{5-4}$$

yazabiliriz. Çünkü, A* molekülleri (5-1) reaksiyonu ile oluşuyor, denklemin sol tarafı bu oluşmanın hızıdır. A* moleküllerinin harcanması ise (5-1)in ters reaksiyonu ve (5-2) ile oluyor. Bu hızlar da, eşitliğin sağındaki iki terimle gösterilirler. (5-4) den [A*] bulunursa

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \tag{5-5}$$

(5-5) deki [A*] değerini (5-3) de yerine koyarsak

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_3 + k_2[A]} \tag{5-6}$$

elde ederiz. Bu son bağıntı Lindemann'ın temel denklemidir. İki hal düşünülebilir.

$1 - k_2[A] \gg k_3$ hali: Bu durumda (5-6) denkleminin sağındaki paydada da k_3 ihmal edilebilir ve denklem şu hale gelir.

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2[A]} = \frac{k_1 k_3}{k_2}[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A] \tag{5-7}$$

$k = k_1 k_3/k_2$ dir. k bir sabit olduğundan (5-7) denklemi birinci basamak reaksiyonunun hız denklemi olur. Demekki [A] yeterince büyükse, A*'ların deaktive olması (ters yöndeki k_2 reaksiyonu) kolayla-

MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

şıyor. Yani A* moleküllerinin sayısı az oluyor, reaksiyon da 1 nci basamaktan oluyor. Gaz reaksiyonunda, gazın basıncı yüksek ise ([A] büyük ve $k_2[A] \gg k_3$), reaksiyon hem üni-moleküler hem de 1 nci basamak reaksiyonudur.

2 – $k_2[A] \ll k_3$ hali : Bu durumda (5-6) denkleminin sağındaki paydada $k_2[A]$ ihmal edilebilir ve denklem şu hale gelir :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_3}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2 \qquad (5\text{-}8)$$

(5-8) denklemi ise 2 nci basamak reaksiyonunun hız denklemidir. Yani [A] küçülürse, (gaz reaksiyonunda gazın basıncı düşürülürse) aktif moleküllerin kesri artar ve çok düşük basınçta bütün aktif moleküller reaksiyon vermeğe başlarlar. Dolayısiyle reaksiyon hızı A* nın oluşma hızı ile ($k_1[A]^2$ ile) orantılı olur. Demek ki [A] küçük ise (basınç düşük ise) üni-moleküler reaksiyonumuz 2 nci basamaktan olacaktır. Örneğin 5-50 mm Hg basıncının altındaki basınçlarda, üni-moleküler gaz reaksiyonları 1 nci basamaktan 2 nci basamağa geçerler. Deneyler bunun böyle olduğunu gösteriyor.

Lindemann'ın bu teorisi ayrıca şöyle kanıtlanmıştır. Üni-moleküler bir gaz reaksiyonuna H_2 gazı katılırsa, asıl gazın basıncı 2 nci basamak reaksiyonu verecek şekilde olduğu halde, reaksiyonun 1 nci basamağa düştüğü gözleniyor. Burada olay şudur : H_2 varken deaktivasyon (ters yöndeki k_2 reaksiyonu ile değil) şu reaksiyonla oluyor :

$$A^* + H_2 \rightarrow A + H_2$$

Bu son reaksiyon (5-2) den daha hızlı oluyor ve [A*] azaldığı için 1 nci basamak haline dönüşüyor.

Üni-moleküler reaksiyonları açıklamak için Slater teorisi, Hinshelwood teorisi, Rice-Ramsberger-Kassel (RRK) teorisi gibi teoriler de geliştirilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5-2 *Kompleks Reaksiyonlar*

Reaksiyon kinetiğinde üçten daha yukarı basamaktan (örneğin 4, 5, 6) reaksiyonlarından da arasıra sözedilirse de pratikte 3 ncü basamaktan reaksiyonlar bile çok seyrektir. 4 ncü basamaktan bir reaksiyon demek uygun 4 molekülün uygun koşullarda aynı anda çarpışma ve reaksiyon vermesi demektir ki böyle bir olayın olasılığı pek azdır.

Şimdiye kadar göz önüne aldığımız reaksiyonlar basit reaksiyonlardı. Burada ise, başka reaksiyonların da araya girerek reaksiyonun genel olarak kompleks (karmaşık) olduğu halleri inceleyeceğiz. Pratikte bu tür karmaşık reaksiyonlara çok rastlanır. Kompleks reaksiyonlar sınıfına giren başlıca türler şunlardır:

1 — Karşıt reaksiyonlar

2 — Ard arda reaksiyonlar

3 — Ard arda ve paralel reaksiyonlar

4 — Zincir reaksiyonlar

1 — Karşıt Reaksiyonlar

Bir olay tersinir ise, ters reaksiyonun da aynı zamanda oluşması ve bunun da kinetik tartışmalarda göz önüne alınması gerekir. En basit karşıt reaksiyon hali her iki yöndeki reaksiyonun birinci basamaktan olması halidir. Örneğin

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} B \qquad (5\text{-}9)$$

reaksiyonunda A maddesinin başlangıç derişimi a ise ve başlangıçta hiç B yoksa, t zaman sonra A ve B nin derişimleri (a-x) ve x olacaktır. Reaksiyonun net hızı ise:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'x \qquad (5\text{-}10)$$

olacaktır. Burada x ile A nın değişen miktarını gösteriyoruz; k ve k' ise sağa ve sola giden reaksiyonların hız sabitleridir. Sistem dengeye ulaşınca, ters yönlerdeki bu iki reaksiyonun hızları eşit olur ve

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$k(a-x_d) = k'x_d \qquad (5\text{-}11)$$

yazılabilir. Burada x_d ile denge halinde A nın değişen miktarı veya B nin oluşan miktarı gösterilmiştir. (5-11) deki k' değeri (5-10) da yerine konursa

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - \frac{kx}{x_d}(a-x_d) = \frac{ka}{x_d}(x_d-x) \qquad (5\text{-}12)$$

bulunur ki, bunun t = O iken x = O ve t = t iken x=x olduğu düşünülerek integrasyonu ile

$$\frac{ka}{x_d} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_d}{x_d - x} \qquad (5\text{-}13)$$

elde edilir. Burada x_d ve a biliniyorsa, sağa giden reaksiyonun hız sabiti (k) bulunabilir. Öte yandan (5-11) den görüyoruz ki $ka/x_d = k + k'$ dir. Şu halde (5-13) denklemi

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{x_d}{x_d - x} \qquad (5\text{-}14)$$

şeklinde yazılabilir ki bunun yardımiyle hız sabitlerinin toplamı bulunabilir. a başlangıç derişimi olup bunu biliyoruz. Reaksiyon dengeye ulaşınca denel olarak x_d tayin edilirse, (5-13) ve (5-14) den k ve k' saptanmış olur.

Başka bir örnek olarak NO nun NO_2 ye dönüşmesi reaksiyonunu alalım :

$$2\,NO + O_2 \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} 2\,NO_2 \qquad (5\text{-}15)$$

Burada sağa giden reaksiyon 3 ncü, sola giden ise 2 nci basamaktandır. Bu reaksiyon Bodenstein ve Lindner tarafından 1922 de incelenmiştir. NO nun başlangıç derişimi (a), O_2 nin başlangıç derişimi de (b) olsun. Bir t anında reaksiyona giren O_2 miktarı (x) olsun. O halde t anında oksijen derişimi (b-x) ve NO derişimi de (a-2x) olur; Oluşan NO_2 derişimi ise 2x olur. Sağa doğru olan reaksiyonun hızı şudur:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^2 (b-x) \qquad (5\text{-}16)$$

Ters reaksiyonun hızı şudur:

$$\frac{dx}{dt} = k' (2x)^2 \qquad (5\text{-}17)$$

Sağa giden reaksiyonun net hızı (dx/dt), bu iki hızın farkına eşit olacaktır.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^2 (b-x) - k'(2x)^2 \qquad (5\text{-}18)$$

Bu son denklemde iki sabit vardır: k ve k'; bunlar arasında bir bağıntı daha bulmalıyız. Dengeye ulaşılınca dx/dt = O olacağından

$$k' = \frac{k(a-2x_d)^2 (b-x_d)}{(2x_d)^2} \qquad (5\text{-}19)$$

Burada x_d yine, denge halindeki x miktarı olup denel olarak ölçülür. (5-19) dan bulunacak olan k' değeri, (5-18) in integrasyonu ile bulunacak olan denklemde yerine konursa, yalnız k içeren bir bağıntı bulunur ve her iki sabit hesaplanabilir. Burada da A ⇌ B örneğinde olduğu gibi, reaktantların başlangıç derişimleri (a ve b) bizce biliniyor. Denge halindeki x ise denel olarak ölçülecek; bu bize x_d değerini verecek. Sonra hesapla k ve k' bulunacaktır. Cetvel (5-1) de $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ reaksiyonu için, 339°C de denel olarak Bodenstein ve Lindner'in bulduğu bazı değerler verilmiştir. k değerlerinin sabit olduğu görülüyor.

Cetvel (5-1)

$2NO + O_2 \xrightarrow{k} 2NO_2$ reaksiyonu için k değerleri

t (dak)	k
5	$0,59 \times 10^{-5}$
10	$0,59 \times 10^{-5}$
12	$0,59 \times 10^{-5}$
17	$0,61 \times 10^{-5}$
22	$0,63 \times 10^{-5}$

MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II — *Başka bir karşıt reaksiyon örneği şudur:*

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} B + C \qquad (5\text{-}20)$$

Buradan sağa giden reaksiyon 1 nci, sola giden ise 2 nci basamaktandır. Başlangıçta B ve C olmadığı kabul edilirse, sağa giden reaksiyonun hızı için

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k' x^2 \qquad (5\text{-}21)$$

yazılabilir. (a-x) ile A nın herhangi bir andaki derişimi ve x ile de B ve C nin derişimleri gösteriliyor. Denge halinde hızlar eşit olacağından

$$k(a-x_d) = k' x_d^2 \qquad (5\text{-}22)$$

(5-22) deki k' değeri (5-21) de yerine konur ve integral alınırsa

$$k = \frac{x_d}{t(2a-x_d)} \ln \left[\frac{ax_d + x(a-x_d)}{a(x_d - x)} \right] \qquad (5\text{-}23)$$

Bazı alkil amonyum halojenürlerin parçalanarak tersiyer amin ve alkil halojenür vermeleri reaksiyonları (5-23) bağıntısına uymaktadır.

III — *(5-20) reaksiyonunun tersi de mümkündür.*

$$A + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} C \qquad (5\text{-}24)$$

Yine başlangıçta C olmağıdına göre

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 - k' x \qquad (5\text{-}25)$$

$$k(a-x_d)^2 = k' x_d$$

yazılabilir ve yukarda yaptığımız gibi hareket ederek k için :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$k = \frac{x_d}{t(a^2 - x_d^2)} \ln \left[\frac{x_d(a^2 - x x_d)}{a^2 (x_d - x)} \right] \qquad (5\text{-}26)$$

bulunur. Alkil amonyum siyanatların, bunlara karşılık olan sübstitue üre vermeleri

$$NH_3R^+ + CNO^- \rightleftarrows CO(NH_2)NHR$$

(5-24) türünde reaksiyonlar olup (5.26) denklemine uyarlar.

IV — *Karşıt reaksiyonlara son ve önemli bir örnek şudur:*

$$A + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} C + D \qquad (5\text{-}27)$$

A ve B nin başlangıç derişimleri eşit ve a ise, başlangıçta C ve D yok ise

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 - k' x^2 \qquad (5\text{-}30)$$

$$k(a-x_d)^2 = k' x_d^2$$

yazılabilir ve yukardakine benzer şekilde

$$k = \frac{x_d}{2ta(a-x_d)} \ln \left[\frac{x(a-2x_d) + ax_d}{a(x_d - x)} \right] \qquad (5\text{-}31)$$

bulunur. Buna en iyi örnek, Bodenstein tarafından incelenmiş olan

$$2\,HI \rightleftarrows H_2 + I_2 \qquad (5\text{-}32)$$

reaksiyonudur. HI nin başlangıç derişimi a ve t anında ayrışan miktar x ise, t anında HI nin derişimi (a-x), hidrojeninki x/2 ve iyodunki de x/2 olacaktır. Şu halde

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 - k' \left(\frac{x}{2}\right)^2 \qquad (5\text{-}33)$$

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bunun integrasyonu (5-31) denklemine benzer bir denklem verecektir. Bodenstein HI nin 410°C de parçalanmasını incelemiştir. Dengeye erişildikten sonra karışımı birden soğutarak denge karışımından aldığı örnekleri analiz etmiş ve değişik zamanlara karşılık olan x değerlerini; ayrıca dengede ayrışmış olan HI miktarını (x_d) tayin etmiştir. Bu değerler ve (5-31) denklemine göre hesaplanan k değerleri Cetvel (5-2) de verilmiştir.

Cetvel 5-2

HI nin 410°C de ayrışması

($a = 4,46$; $x_d = 0,938 \times 10^{-2}$ mol/l)

t (dak)	$x(10^3)$	$k(l\ mol^{-1}\ s^{-1}) \times 10^4$
50	2,79	5,08
100	4,95	5,04
150	6,16	4,59
200	7,37	4,89

Görüldüğü gibi k değerleri yeterince sabit kalmaktadır yani HI nin ayrışması (5-27) türünde bir karşıt reaksiyondur.

V - Ard arda (birbirini izleyen) Reaksiyonlar

Kompleks reaksiyonlardan bu ikinci türe girenlerin en basiti her adımın 1 nci basamaktan olduğu seri reaksiyonlar halidir.

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (5\text{-}34)$$

k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitleridir. Eğer A maddesinin başlangıç derişimini a ile ve A, B, C maddelerinin t zaman sonraki derişimlerini de sırasiyle C_A, C_B, C_C ile gösterirsek

$$a = C_A + C_B + C_C \qquad (5\text{-}35)$$

olur. A maddesinin harcanma hızı

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \qquad (5\text{-}36)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ve sonuç olarak (reaksiyon 1 nci basamaktan olduğu için) herhangi bir t anındaki C_A

$$C_A = a \cdot e^{-k_1 t} \tag{5-37}$$

olur (denklem 1-66 ya bakınız)
C nin B den oluşması hızı için

$$\frac{d C_C}{dt} = k_2 C_B \tag{5-38}$$

yazabiliriz. Nihayet B nin oluşması (birikmesi) hızı ise :

oluşma hızı (5-36) ile C ye dönüşme hızı (5-38) arasındaki farkla verilmiştir; yani

$$\frac{d C_B}{dt} = -\frac{d C_A}{dt} - \frac{d C_C}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \tag{5-39}$$

(5-37), (5-38) ve (5-39) denklemlerinden, herhangi bir t anındaki B derişimi için

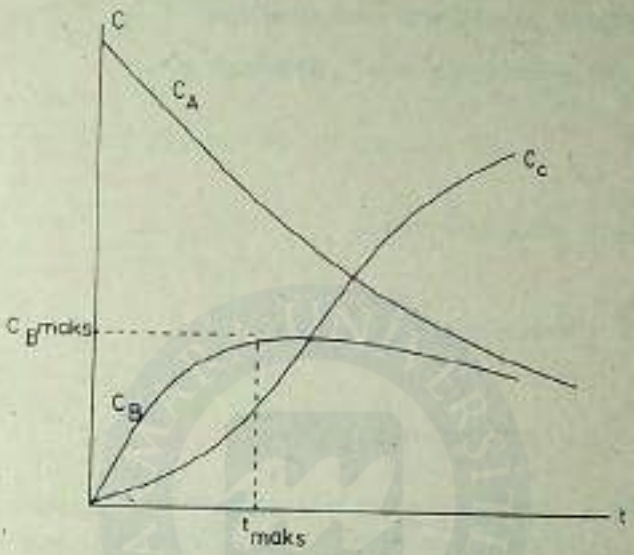
$$C_B = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{5-40}$$

bağıntısı bulunabilir. C_A değeri (5-37) ile verilmiş olduğundan, C_C nin değeri (5-35) yardımiyle bulunur. Radyoaktif parçalanma alleleri yukardaki ard arda reaksiyonlara güzel bir örnektir. Ayrıca etil süksinat, etil tartarat gibi bazı esterlerin hidrolizi de bu şekilde yürümektedir.

Yukarda gördüğümüz ve her adımı 1 nci basamaktan olan «ard arda» reaksiyonlar pratikte en çok görülen kompleks reaksiyonlar olduğundan bu hali biraz daha inceleyeceğiz. k_1 ile k_2 ve A nın başlangıç derişimi olan a biliniyorsa, C_A, C_B ve C_C derişimleri değişik t zamanlarında bulunabilir demektir. Bu derişimler zamana karşı grafiğe geçirilirse Şekil (5-1) deki eğriler elde edilir.

Şekil (5-1) den görüldüğü gibi C_A eğrisi sürekli olarak düşüyor. Çünkü A maddesi, B ve C ye bağlı olmaksızın üstel bir şekilde azal-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 5 - 1.

$A \rightarrow B \rightarrow C$ türünde ard arda reaksiyonlarda, A, B, ve C derişimlerinin zamanla değişimi.

maktadır (denklem 5-37). Aynı şekilde C nin derişimi sürekli olarak artmakta ve sonunda A nın başlangıç derişimine ulaşmaktadır. Ara ürün olan B maddesi ise önce şekilde görüldüğü gibi artıyor ve sonraları B arttıkça C ye dönüşme hızı yavaş yavaş büyüyor. Dönüşme hızı oluşma hızından daha büyük olduğu andan itibaren B azalmağa başlıyor ve sonunda sıfır oluyor. (5.40) denkleminin diferansiyelini alıp sıfıra eşit yazarak maksimum koşulları

$$t_{maks} = \frac{\ln (k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \qquad (5\text{-}41)$$

ve

$$C_{B\,maks} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \qquad (5\text{-}42)$$

olarak bulunur. Bu son iki bağıntı bize, ara ürün olan B maddesinin ne zaman maksimum derişime ulaşacağını ve maksimum derişimin büyüklüğünü vermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

VI — *Ard arda ve paralel olan reaksiyonlar*

VI - a : Bu tür reaksiyonlar çeşitli ürünler verirler.

Örneğin :

$$A \xrightarrow{k_1} u \quad \text{(1 nci basamak)}$$

$$A \xrightarrow{k_2} v \quad \text{(1 nci basamak)}$$

$$A \xrightarrow{k_3} w \quad \text{(1 nci basamak)} \tag{5-43}$$

bu türdendirler. Burada her üç reaksiyon da 1 nci basamaktandır. A, u, v, W ile derişimleri ve A_o, u_o, v_o, W_o ile de başlangıç derişimleri gösterilirse

$$-\frac{dA}{dt} = k_1A + k_2A + k_3A = (k_1 + k_2 + k_3)\,A \tag{5-44}$$

yazılabilir.

$$-\frac{dA}{dt} = k\,A \quad ; \quad k = k_1 + k_2 + k_3$$

Buradan daha önce gördüğümüz gibi

$$A = A_o \cdot e^{-kt} \tag{5-45}$$

çıkarılır. A ya göre reaksiyon basit 1 nci basamak reaksiyonudur. Aynı şekilde

$$\frac{du}{dt} = k_1A = k_1A_o \cdot e^{-kt} \tag{5-46}$$

ve $\int du = k_1 A_o \int e^{-kt} \cdot dt$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$u = \frac{-k_1}{t} A_o \; e^{-kt} + \text{sabit}$$

$t = O$ için $u = u_o$ olduğu hatırlanırsa

$$u = u_o + \left[\frac{k_1 A_o}{k} \right] (1 - e^{-kt})$$

$$v = v_o + \left[\frac{k_2 A_o}{k} \right] (1 - e^{-kt})$$

$$w = w_o + \left[\frac{k_3 A_o}{k} \right] (1 - e^{-kt})$$

yazılabilir.

$u_o = v_o = w_o = o$ kabul edersek, denklemler basitleşir ve kolayca görüleceği gibi

$$\frac{v}{u} = \frac{k_2}{k_1} \; ; \quad \frac{w}{u} = \frac{k_3}{k_1} \qquad (5.47)$$

$$u : v : w = k_1 : k_2 : k_3 \qquad (5.48)$$

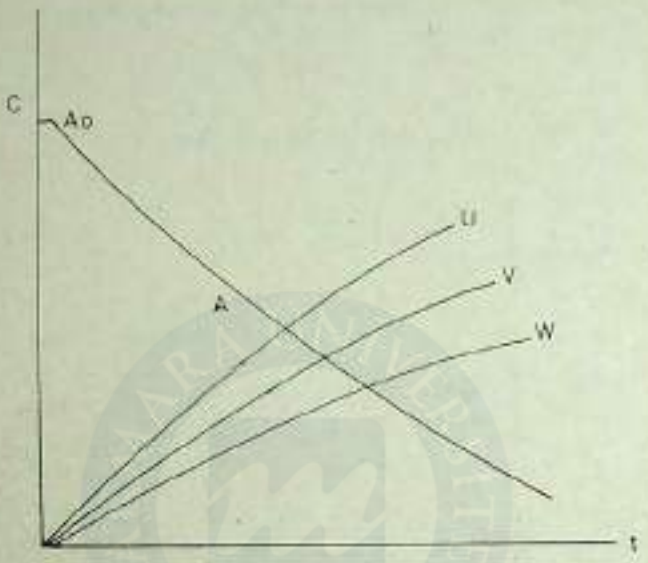
olur. Demek ki ürünlerin birbirine oranı sabittir ve bu oran zamana veya başlangıç derişimine bağlı değildir. Bu tür reaksiyonların grafikle gösterilişi Şekil (5-2) de görülüyor.

VI - b : Ard arda paralel reaksiyonların başka bir türü şu olabilir :

$$A \xrightarrow{k_1} C \quad \text{(1 nci basamak)} \qquad (5.49)$$

$$B \xrightarrow{k_2} C \quad \text{(1 nci basamak)}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 5 . 2.

ard arda ve paralel reaksiyonlar.

Her iki reaksiyon da 1 inci basamaktandır. Böyle reaksiyonlarda, harcanan maddeler bakımından ayrı ayrı adımlar birbirine bağlı değildirler. Fakat ortak olan C ürününün derişimi veya reaksiyona giren maddelerin toplam derişimi (A + B); denel olarak ölçülüyor ve reaksiyon bu yönlerden inceleniyorsa, k_1 ve k_2 sabitlerinin saptanması daha güçleşir. Bu tür reaksiyonlara, bir radyoaktif cisimler karışımı incelenirken rastlanır. Kimyada bunun örneği tersiyer alifatik klorür bileşiklerinin hidrolizidir.

Hız denklemleri (5-49) den yararlanarak şöyle yazılabilir :

$$A = A_o \cdot e^{-k_1 t} \quad \text{ve} \quad B = B_o \cdot e^{-k_2 t} \tag{5-50}$$

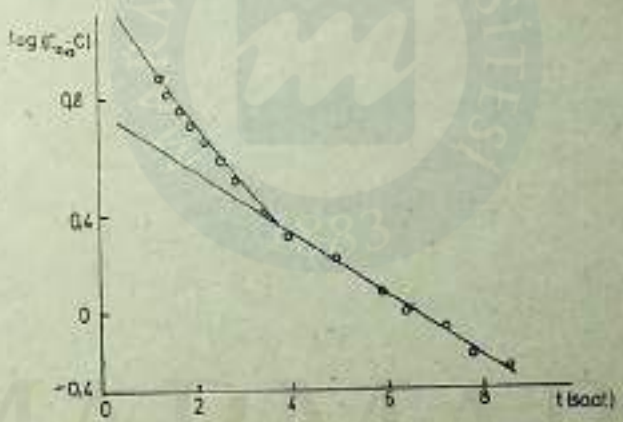
Öte yandan

$$C = A_o - A + B_o - B$$

$$C = C_\infty - A_o \cdot e^{-k_1 t} - B_o \cdot e^{-k_2 t} \tag{5-51}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yazılabilir. Burada $C_\infty = A_o + B_o$ alınmıştır. (5-51) den $\log (A + B) = \log (C_\infty - C) = \log (A_o \cdot e^{-k_1 t} + B_o \cdot e^{-k_2 t})$ (5-52) bulunur. Eğer reaksiyona yalnız bir madde, A veya B girseydi, veya $k_1 = k_2$ olsaydı, $\log (C_\infty - C)$ nin t ye karşı grafiği lineer olurdu, yani bir doğru elde edilirdi. Eğer hem A hem de B maddeleri reaksiyona giriyorsa o zaman $\log (A + B)$ veya $\log (C_\infty - C)$ nin t ye karşı grafiği bir eğri olur ($k_1 \neq k_2$ kabul ediliyor). Brown ve Fletcher tarafından incelenen dietilt.bütil karbinil klorür'ün hidrolizine bakalım. Şekil (5-3) de yukarda sözü edilen eğrilik görülüyor, yani hem A ve hem de B maddeleri reaksiyona katılıyor.



Şekil 5 . 3.

Buna karşın iki saat sonra eğrinin bir doğruya dönüştüğünü görüyoruz ki bu durum zamanla, örneğin A nın bittiğini ve bu nedenle ortamda yalnız B nin kaldığını gösteriyor. Çünkü yalnız B kalırsa (5-52) bağıntısı

$$\log B = B \log (C_\infty - C) = \log B_o - \frac{k_2 t}{2.303} \qquad (5\text{-}53)$$

şekline girer ki bu da bir doğrunun denklemidir.

Bu doğrunun eğiminden ve ordinat eksenini kestiği noktadan yararlanarak k_2 ve B_o saptanabilir ki bunlar da B nin herhangi bir andaki değerini hesaplamağa yarar. A ve B maddelerinin, dietil – t – bütil karbinil klorürün izomerleri olduğu anlaşılmıştır. Yani bu kinetik

inceleme göstermiştir ki tersiyer alifatik klorür bileşiği «bir» madde olduğu halde, iki ayrı izomeri olduğu için izomer şekiller A ve B gibi etki ediyor ve hidrolizin başlangıcında bir eğri elde ediliyor (5-52) denklemi. Fakat zamanla A dediğimiz izomer bitiyor ve yalnız B nin hidrolizi devam ediyor, bu ise (5-53)'e göre bir doğru vermelidir. Deneyler de bunun böyle olduğunu göstermiştir.

VI - c : Ard arda ve paralel reaksiyon bir de şöyle olabilir :

$$A \xrightarrow{k_1} C \quad \text{(Birinci basamak)}$$

$$A \xrightarrow{k_2} C \quad \text{(İkinci basamak)}$$

Bu halde diferansiyel denklemi şöyledir :

$$\frac{dC}{dt} = k_1 [A] + k_2 [A]^2 \qquad (5\text{-}54)$$

İntegre denklem ise şöyle olur :

$$\ln \frac{k_1 [A_o] + k_2 [A_o] [A]}{(k_1 + k_2 [A_o]) [A]} = k_1 t \qquad (5\text{-}55)$$

VII — *Zincir Reaksiyonları*

Kompleks reaksiyonların sonuncu türü olan Zincir Reaksiyonları çok karmaşık olmakla beraber biz burada birkaç temel ve basit örneği ele alacağız. Bir reaksiyon dizisinde, aktif olan bir kararsız ara ürünü varsa ve bu aktif molekül veya atom sürekli olarak tekrar oluşarak reaksiyon dizisinin devam etmesini sağlıyorsa böyle reaksiyonlara «*zincir reaksiyonu*» (Chain Reaction) denir. Bodenstein ve Lind tarafından incelenen hidrojen bromür'ün hidrojen ve bromdan oluşması reaksiyonu için denel olarak bulunan bağıntı şudur :

$$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,HBr$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{k \cdot C_{H_2} \sqrt{C_{Br_2}}}{m + \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}} \qquad (5\text{-}56)$$

Reaksiyonun hangi yollardan yürüdüğü bu bağıntıdan görülemez. (5-56) bağıntısı reaksiyonun kompleks olduğunu gösteriyor. Bu reaksiyon için şöyle bir mekanizma önerilmiştir:

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2\,Br \qquad (1)$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \qquad (2)$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \qquad (3) \qquad (5\text{-}57)$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \qquad (4)$$

$$Br + Br \xrightarrow{k_5} Br_2 \qquad (5)$$

Bu reaksiyonların hız sabitleri sırasiyle k_1, k_2, k_3, k_4 ve k_5 olsun. HBr (2) ve (3) adımlarında oluşuyor ve (4) adımında harcanıyor; Şu halde HBr nin net oluşma hızı için şunu yazarız:

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = k_2 \cdot C_{Br} \cdot C_{H_2} + k_3 \cdot C_H \cdot C_{Br_2} - k_4 \cdot C_H \cdot C_{HBr} \qquad (5\text{-}58)$$

Burada H ile gösterilen hidrojen atomları ve Br ile gösterilen brom atomları serbest atom halinde olup aktifdirler ve başka moleküllerle kolayca reaksiyona girerler, çok kararsızdırlar. Bu H ve Br atomları (5-57) reaksiyon dizisinde tekrar tekrar meydana gelerek reaksiyonun kesilmeden sürmesini sağlarlar. Başka reaksiyonlarda, böyle serbest atomlar yerine bazan ara ürünler olarak serbest radikaller aynı görevi

yaparlar. Serbest radikal bazan bir tek atom bazan bir atom grubu veya bir molekül olabilir. Serbest radikalin eşleşmemiş bir elektronu vardır ve bu yüzden kararsız ve aktiftir. Bir reaksiyon dizisini kolaylıkla yürütebilir.

Zincir reaksiyonların kinetik incelemesini yapabilmek için bazı yaklaştırmalar yapmak gerekiyor. Bunların başında *Kararlı Haller* (Stasyoner Haller) ilkesini kabul etmek vardır. Genel olarak böyle bir reaksiyonda oluşan serbest atomlar veya serbest radikallerin derişimi çok küçük olduğundan, bunların derişiminin değişme hızı da küçük kabul edilir. Yani reaksiyon başladıktan bir süre sonra serbest atom veya radikallerin derişimi değişmez olur ki bu hale «*Stasyoner Hal*» veya «*Kararlı Hal*» denir. Kararlı halde radikallerin oluşma hızı harcanma hızına eşit kabul ediliyor.

Şu halde örneğin HBr oluşumu reaksiyonunda H atomlarının oluşunu (2) adımı ile oluyor ve harcanması (3) ve (4) adımları ile oluyor. Stasyoner hale ulaşıldığı kabul ediliyor:

$$\text{H oluşma hızı} = \text{H harcanma hızı}$$

$$k_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br} = k_3 \cdot C_H \cdot C_{Br_2} + k_4 \cdot C_H \cdot C_{HBr} \qquad (5\text{-}59)$$

yazılabilir. Aynı şekilde brom atomları (1), (3) ve (4) ile oluşuyor, (2) ve (5) ile harcanıyor:

$$k_1 \cdot C_{Br_2} + k_3 \cdot C_H \cdot C_{Br_2} + k_4 \cdot C_H \cdot C_{HBr} = k_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br} + k_5 \cdot C_{Br}^2 \qquad (5\text{-}60)$$

yazılabilir. (5-60) dan (5-59) çıkarılırsa

$$k_1 \cdot C_{Br_2} = k_5 \cdot C_{Br}^2 \qquad (5\text{-}61)$$

ve

$$C_{Br} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot C_{Br_2}}{k_5}} \qquad (5\text{-}62)$$

Bu (5-59) da yerine konursa

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$C_H = \frac{k_2 \cdot C_{H_2} \sqrt{\frac{k_1 C_{Br_2}}{k_5}}}{k_3 \cdot C_{Br_2} + k_4 \cdot C_{HBr}} \qquad (5\text{-}63)$$

Şimdi bu C_{Br} ve C_H değerleri (5-58) de yerine konursa

$$\frac{d\,C_{HBr}}{dt} = \frac{2\,k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot C_{H_2} \sqrt{C_{Br_2}}}{1 + \left[\frac{k_4}{k_3}\right] \cdot \left[\frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}\right]} \qquad (5\text{-}64)$$

elde edilir ki bu bağıntı, denel olarak bulunan (5-56) bağıntısının aynıdır. Böylece karmaşık bir reaksiyon olan HBr oluşumu için önerilen 5 adımın, gerçekten izlendiği ve HBr nin böyle bir mekanizma üzerinden meydana geldiği gösterilmiş oluyor; Çünkü denel bağıntı teorik çalışmalara uygun çıkmıştır.

Bir zincir reaksiyonda üç önemli adım vardır.

(1) Zincir başlatma (Initiation) adımı ki bu aşamada radikaller oluşur.

(2) Zincir yürütme (Propagation) adımı ki bu aşamada serbest radikaller normal moleküllerle hızla ve arka arkaya reaksiyon vererek reaksiyonu yürütürler.

(3) Zincir kesilme (Termination) adımı ki bu aşama, serbest radikallerin veya radikal içeren zincirlerin kesildiği yani reaksiyonun durduğu veya sona erdiği aşamadır.

Örnek olarak aset aldehid'in sıcaklık ile parçalanması reaksiyonunu ele alalım :

Aşağıdaki adımlar önerilmiştir :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Zincir başlatma (Initiation)

$$CH_3COH \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO \quad (1)$$

$$CHO \xrightarrow{k_2} CO + H \quad (2)$$

$$H + CH_3CHO \xrightarrow{k_3} H_2 + CH_3CO \quad (3)$$

(5-65)

Zincir yürütme (Propagation)

$$CH_3CO \xrightarrow{k_4} CH_3 + CO \quad (4)$$

$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_5} CH_4 + CH_3CO \quad (5)$$

Zincir kesilme (Termination)

$$2\,CH_3 \xrightarrow{k_6} C_2H_6 \quad (6)$$

$$CH_3 + CH_3CO \xrightarrow{k_7} CH_3COCH_3 \quad (7)$$

$$2\,CH_3CO \xrightarrow{k_8} CH_3COCOCH_3 \quad (8)$$

Burada H atomları (veya radikalleri) H şeklinde de yazılabilir. Fakat diğer radikalleri noktalı olarak gösterdiğimiz için uygunluk olması için H· olarak gösterdik. Gerçekte H (veya H·) radikali, tek elektronunu yitirmiş olan bir hidrojen atomudur, yani elektronu yoktur. CH_3·, CHO· gibi radikallerde ise eşleşmemiş bir elektron vardır.

Kararlı halde CH_3·, CHO· ve CH_3CO· radikallerinin oluşma ve harcanma hızları eşit olacağına göre ve derişimler de aşağıdaki gibi gösterilirse

$$CH_3CHO = x_1 \qquad H = x_4$$

$$CH_3 = x_2 \qquad CH_3CO = x_5$$

$$CHO = x_3$$

şu bağıntılar geçerli olmalıdır; CHO· ve H· den:

$$k_1x_1 = k_2x_3 \quad \text{ve} \quad k_2x_3 = k_3x_4x_1$$

$$x_4 = \frac{k_1}{k_3} \quad (5\text{-}66)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

CH_3 ve CH_3CO dan :

$$k_1x_1 + k_4x_5 = k_5x_2x_1 + k_6x_2^2 + k_7x_2x_3 \qquad (5\text{-}67)$$

$$k_3x_4x_1 + k_8x_2x_1 = k_4x_5 + k_7x_2x_3 + k_8x_3^2 \qquad (5\text{-}68)$$

(5-68) bağıntısında, $k_7x_2x_3$ ve k_8x_3 terimleri aktifleşme enerjileri dolayısiyle öteki terimler yanında çok küçük olduğundan ihmal edilir ve (5-66), (5-67), (5-68) bağıntıları birleştirilirse :

$$x_2 = \left[\frac{2\,k_1x_1}{k_6}\right]^{1/2}$$

bulunur. Asetaldehid'in harcanma hızı ise

$$-\frac{dx_1}{dt} = k_1x_1 + k_3x_4x_1 + k_5x_2x_1$$

olup x_4 ile x_2 yerlerine konursa

$$-\frac{dx_1}{dt} = 2\,k_1x_1 + k_5\left[\frac{2\,k_1}{k_6}\right]^{1/2} x_1^{3/2}$$

olur.

(1) reaksiyonu genellikle çok yavaştır, ihmal edilirse

$$-\frac{dx_1}{dt} = -\frac{d(CH_3CHO)}{dt} = k' \cdot x_1^{3/2} \qquad (5\text{-}69)$$

elde edilir ki burada

$$k' = k_5\left(\frac{2\,k_1}{k_6}\right)^{1/2}$$

olarak alınmıştır. Bu (5-69) bağıntısı gösteriyor ki asetaldehid'in parçalanması zincir reaksiyonunun genel basamağı 1,5 olmalıdır. Deneyler de gerçekten bu reaksiyonun asetaldehid derişiminin 1,5 ncu kuvvetiyle orantılı bir hızla yürüdüğünü göstermiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

VIII — *Dallanmış Zincir Reaksiyonlar - Patlama Reaksiyonları*

Özellikle oksijen içeren gaz reaksiyonlarında çoğu kez «*dallanma*» (Branching) görülür. Dallanma olayı : bir veya birkaç adımda bir tek radikal yerine birden fazla radikalin oluşmasıdır. Örneğin

$$H + O_2 \rightarrow HO + O \qquad (5\text{-}70)$$

olayında bir tane H radikalinden iki tane radikalin (HO ve O) oluştuğunu görüyoruz. Bu tip adımlar yeter derecede çok olursa serbest radikallerin ortamdaki sayısı çok hızla artabilir ve sonuç olarak zincir reaksiyonunda «kararlı hal» yok demektir. Bu durum ise reaksiyonun ânî olarak oluşmasına yani patlama reaksiyonuna neden olur.

Bir zincir reaksiyonunda bir veya birden fazla adımda birden çok radikal oluşuyorsa bu adımlara *dallanma* adımı denir. Böyle bir zincir reaksiyonuna da «*dallanmış zincir reaksiyonu*» denir.

Aşağıdaki reaksiyon mekanizmasını göz önüne alalım :

$$M \xrightarrow{k_1} R \qquad \text{(Zincir başlatma)} \qquad (1)$$

$$R + M \xrightarrow{k_2} \alpha R + M \qquad \text{(Zincir dallanması)} \qquad (2)$$

$$R + M \xrightarrow{k_3} \text{ürünler} \qquad \text{(Zincir yürütme)} \qquad (3)$$

$$R \xrightarrow{k_4} ? \qquad \text{(yüzeyde zincir sonlanması)} \qquad (4)$$

$$R \xrightarrow{k_5} ? \qquad \text{(gaz fazında zincir sonlanması)} \qquad (5)$$

Burada (1) adımı başlama reaksiyonudur ($H_2 \rightarrow 2\,H$ gibi). (2) adımı dallanma reaksiyonudur, yani R radikali başka bir normal molekül ile (M), çarpışarak α tane ($\alpha > 1$) radikal verir ($H_2 + O \rightarrow OH + O$ gibi). (3) adımı zinciri yürüten ve ürünleri veren reaksiyondur. (4) adımı, radikallerin kap yüzeyine çarparak sonlanması (veya aktifliğini yitirmesi) reaksiyonudur. (5) ise radikallerin gaz fazı içinde birbirleriyle veya başka moleküllerle çarpışarak sonlanması (aktifliğini yitirmesi) reaksiyonudur. Bu 5 adımın hızları sırasiyle şöyle gösterilebilir :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$v_b = \frac{d[R]}{dt} = k_1[M] \tag{5-71}$$

$$v_d = \frac{d[R]}{dt} = k_2(\alpha - 1)[R][M] \tag{5-72}$$

$$v_{yür} = \frac{d[Ü]}{dt} = k_3[R][M] \tag{5-73}$$

$$v_{yüz} = \frac{-d[R]}{dt} = k_4[R] \tag{5-74}$$

$$v_g = \frac{-d[R]}{dt} = k_5[R] \tag{5-75}$$

Buradaki v_b = başlama hızı; v_d = dallanma hızı; $v_{yür}$ = yürütme hızı; $v_{yüz}$ = yüzeyde sonlanma hızı; v_g = gaz fazında sonlanma hızı ve [Ü] = ürün derişimidir. R radikalleri için kararlı hal koşulunu uygularsak:

$$\frac{dR}{dt} = k_1[M] + k_2(\alpha - 1)[R][M] - k_3[R][M] - k_4[R] - k_5[R] = 0 \tag{5-76}$$

ve buradan

$$[R] = \frac{k_1[M]}{k_3[M] + (k_4 + k_5) - k_2(\alpha - 1)[M]} \tag{5-77}$$

bulunur. Reaksiyonun asıl yürüme hızı (ürünlerin oluşma hızı) (3) adımı ile v olarak verilmiştir:

$$v = k_3[R][M]$$

[R] değeri yerine konursa

$$v = \frac{k_1 k_2 [M]^2}{k_3[M] + k_4 + k_5 - k_2(\alpha - 1)[M]} \tag{5-78}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

elde edilir. ($H_2 + O_2$) karışımı için geçerli olan bu eşitlik Hinshelwood tarafından genelleştirilerek şu şekilde değiştirilmiştir :

$$? \xrightarrow{k_1} R \qquad (1) \qquad v_b = \frac{d[R]}{dt}$$

$$R \xrightarrow{k_2} \alpha R \qquad (2) \qquad v_d = k_2 (\alpha - 1) [R]$$

$$R \xrightarrow{k_3} \text{Ürün} + R \qquad (3) \qquad v_{yür} = k_3 [R]$$

$$R \xrightarrow{k_4} ? \qquad (4) \qquad v_{yüz} = k_4 [R]$$

$$R \xrightarrow{k_5} ? \qquad (5) \qquad v_g = k_5 [R]$$

R için kararlı hal koşulu yazılırsa :

$$v_b + k_2 (\alpha - 1) [R] - (k_4 + k_5) [R] = 0 \qquad (5\text{-}79)$$

$$[R] = \frac{v_b}{k_4 + k_5 - k_2 (\alpha - 1)} \qquad (5\text{-}80)$$

Reaksiyonun asıl yürüme hızı (ürünlerin oluşma hızı) (3) adımı ile v olarak verilmiştir :

$$v = \frac{d\,(\text{ürün})}{dt} = k_3 [R] \qquad (5\text{-}81)$$

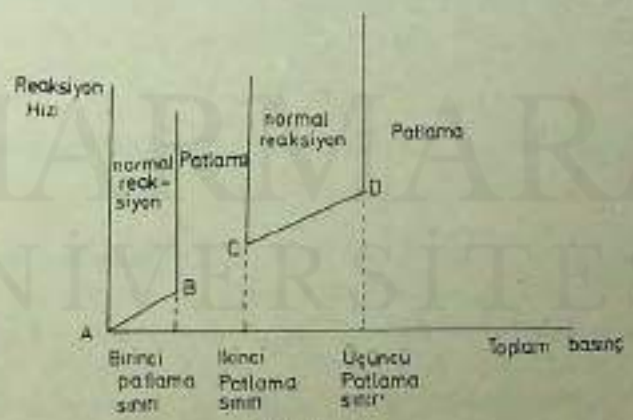
[R] değeri yerine konursa

$$v = \frac{k_3 \cdot v_b}{k_4 + k_5 - k_2 (\alpha - 1)} \qquad (5\text{-}92)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(5-88) veya (5-92) denklemleri birbirinin aynı olup v = reaksiyonun asıl yürüme hızı veya ürünlerin oluşma hızıdır.

Her iki denklemde pay zincir başlatma hızı olarak alınabilir. Dallanmış zincir reaksiyonlarda α birden büyük olup genellikle $\alpha = 2$ dir. O halde (5-92) bağıntısının paydasındaki ikinci terim pozitif olacak ve payda zaman zaman sıfır olabilecektir [$k_4 + k_5 = k_2 (\alpha - 1)$ hallerinde payda sıfır olur]. Payda sıfır olunca hız (v) sonsuz oluyor demektir. Gerçekte hız çok büyük olur diyebiliriz. Çünkü zaten radikal derişimi çok büyük ise kararlı halden söz edilemez. Demek ki $k_4 + k_5 = k_2 (\alpha - 1)$ halinde reaksiyon patlama noktasına gelmiştir diyebiliriz. $(k_4 + k_5)$ terimi ile $k_2 (\alpha - 1)$ teriminin bağıl büyüklükleri, derişimlere bağlıdır. Demek ki (5-92) bağıntısının paydası, bazı koşullarda pozitif olabilir. Bazı derişimlerde ise sıfır olabilir. $k_4 + k_5 - k_2 (\alpha - 1) = 0$ olduğu derişimlerde bir patlama sınırındayız demektir. Kararlı bir reaksiyon sürerken, derişimin biraz değişmesi, reaksiyonun patlamaya dönüşmesini sağlayabilir. Örneğin ($H_2 + O_2$) gaz karışımının reaksiyonu göz önüne alınırsa, bu reaksiyon 450 - 600 °C arasında normal bir hızla yürür. Basınç yavaş yavaş arttırılırsa reaksiyon hızı normal bir şekilde artar. Şekil (5-4) de bu, A B eğrisi ile gösterilmiştir.



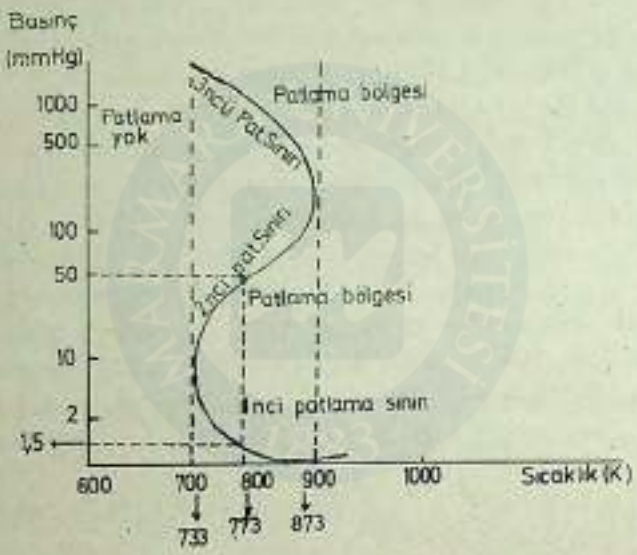
Şekil 5-4

$H_2 + O_2$ reaksiyonunun hızı ve toplam basınç ilişkisi.

Belli bir kritik basınçta, reaksiyon karışımı patlar. Bu da B ve C arasındaki alandır. Eğer karışımın basıncı daha da artırılırsa yeniden normal reaksiyon olmağa başlar (C D eğrisi). Basınç düşürülürse gaz

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

karışımı yine patlar. O halde adı geçen sıcaklıkta, belli bir basınç aralığında (B ile C arası) patlama söz konusu olup, bu basınç aralığının altında ve üstünde reaksiyon normal hızla yürümektedir. Şekil (5-4) de patlama sınırları görülmektedir. Şekil (5-5) de ise bu patlama sınırlarının sıcaklığa nasıl bağlı olduğu görülmektedir.



Şekil 5 - 5.

$H_2 + O_2$ karışımı için patlama sınırlarının sıcaklığa bağlılığı

Görüldüğü gibi 733 K den daha düşük sıcaklıklarda, basınç ne olursa olsun, patlama yoktur. 873 K den daha yüksek sıcaklıklarda ise, her basınçta patlama olmaktadır. Patlama sınırlarının kaç mm Hg basıncında olacağı kabın büyüklüğüne bağlıdır. Örneğin stökyometrik bir $H_2 + O_2$ karışımında (2 : 1) 7,4 cm çaplı küresel bir kapta, 773 K de 1 nci patlama sınırı 1,5 mm Hg olup basınç biraz arttırılırsa karışım patlar. Şekil (5-5) de 773 K 1 nci patlama sınırının 1,5 mm Hg olduğu görülüyor. Basınç bunun biraz üstüne çıkarsa patlama bölgesine girildiği için gaz karışımı patlama yapacaktır. Aynı sıcaklıkta olmak üzere basıncı 50 mm Hg değerine çıkarırsak, patlama durur ve normal bir reaksiyon başlar. Şekilde Z biçimindeki eğrinin sağ tarafı patlama olan bölge, sol tarafı ise normal reaksiyon bölgesidir.

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5 - 3 *Hızlı Reaksiyonlar*

Birçok reaksiyonun hızı, o kadar büyüktür ki, alışılmış yöntemlerle bu hızı ölçmek olanaksızdır. Örneğin yarılanma süresi 1 saniye veya daha az ise bu tür reaksiyona hızlı reaksiyon denir ve bu büyük hız için özel yöntemler kullanmak gerekir. Hızlı reaksiyonlara birkaç örnek verelim.

I — Asit - baz nötralizasyon reaksiyonları ve iyonik reaksiyonların bir çoğu hızlı reaksiyon gurubuna girer.

II — Biyolojik reaksiyonlar, örneğin enzim - sübstrat reaksiyonları: Hemoglobin'in oksijen veya CO_2 ile reaksiyonu.

III — Organik maddelerin sübstitüsyon reaksiyonları, örneğin aromatik aminlerin veya fenollerin bromlanması reaksiyonları.

IV — Oksijen ile hidrojen veya hidrokarbonların patlama reaksiyonları.

Bütün bu hızlı reaksiyonlar bir anda olup biten reaksiyonlar olmakla beraber, özel tekniklerle hızları ölçülebilmektedir.

Örneğin 2 nci basamaktan bir reaksiyon düşünelim.

İki reaktant 1 mol/l derişimde olsunlar. (1-88) denklemi bu tür reaksiyonun yarılanma süresini verir.

$$t_{1/2} = \tau = \frac{1}{k\ a} = \frac{1}{kC_o}$$

Bu bağıntıyla hesaplanan hız sabitleri aşağıdaki Cetvel (5-3) de gösterilmiştir.

Cetvel 5-3 . Yarılanma süresi ile reaksiyon hız sabiti ilişkisi.

Yarılanma süresi	Hız sabiti (k) (l/mol s)	
10 saniye	10^{-1}	Normal kinetik yöntemlerle incelenebilir.
0,01 saniye	10^{2}	Özel yöntemler gerektiren hızlı reaksiyon
10^{-5} saniyeden daha küçük	$>10^{5}$	Özel yöntemler gerektirir.

Sulu çözeltideki en hızlı reaksiyon, H^+ ile OH^- arasındaki proton alış verişi reaksiyonudur. Bu reaksiyonun 25°C deki hız sabiti $\sim 10^{11}$ l/mol s.

Hızlı reaksiyonların kinetiğini incelemek için kullanılan özel yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

A — *Normal tekniklerin değiştirilmesi (iyileştirilmesi) yöntemleri.*

Burada yapılan, reaktantların derişimlerini çok küçültmektir. Böylece reaksiyon hızı ölçülebilecek düzeye iner ve normal yöntemlerle ölçülür. Burada genellikle elektrokimyasal (Potansiyometrik ve amperometrik) tayin yöntemleri uygun düşmektedir.

B — *Akma yöntemi :*

Reaktantlar iki ayrı koldan bir kabın içine sürekli olarak (akış halinde) gönderilir. Bir miktar reaksiyon olur ve kararlı hale ulaşılır. Kaptan dışarı bir borudan akarak çıkan karışım (reaktantlar + ürünler) analiz edilir. Bu analiz için enstrümental yollardan yararlanılır. Ya da kaptan dışarı akan karışım dondurulur ve normal yöntemlerle analiz edilir. Reaksiyon

$$A + B \xrightarrow{k_1} C \qquad (5\text{-}93)$$

gibi bir reaksiyon olsun. Kararlı hale varıldığında reaksiyon kabındaki derişimler sırasiyle [A], [B] ve [C] olsun. V hacmindeki kapta C nin oluşma hızı, C nin dışarı çıkma hızına eşit olacaktır. Çıkış borusundaki akış hızı v(l/s) ise kütle dengesi şunu gerektirir :

$$k \cdot [A] \cdot [B] \cdot V = v \cdot [C] \qquad (5\text{-}94)$$

Buradan hız sabiti (k) hesaplanır. Bu yöntemle k nın 10 l/mol s değerine kadar olan hız sabitleri saptanabilmektedir. Bu yöntemin kullanılması için, reaktantların karışması çok hızlı olmalı ve bu karışma süresi, yarılanma süresinden çok daha az olmalıdır. Bu yöntemle incelenen reaksiyonlardan biri sulu ortamda demir (III) ve tiyosiyanat iyonlarının hızlı reaksiyonudur. Denel sonuçlar reaksiyonun hızı için şu bağıntıyı vermiştir :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\text{Reaksiyon hızı} = k\,[Fe^{3+}]\,[CNS^-]\left(1 + \frac{b}{[H^+]}\right) \qquad (5\text{-}95)$$

Burada k 2 nci basamak reaksiyonunun hız sabitini ve köşeli parantezler de derişimleri gösteriyor; b = bir sabit. 25°C de 0,1 M $HClO_4$ varlığında reaksiyonun hız sabiti k = 127 l/mol s bulunmuştur. (5-95) bağıntısının kinetik açısından açıklaması şöyle yapılmıştır:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(OH)^{2+}] + H^+ \qquad (5\text{-}96)$$

K denge sabiti olmak koşulu ile

$$[Fe(OH)^{2+}] = \frac{K\,[Fe^{3+}]}{[H^+]} \qquad (5\text{-}97)$$

yazılabilir. Eğer hem Fe^{3+} hem de $Fe(OH)^{2+}$ iyonlarının reaksiyonda rol aldığını düşünürsek şunları yazabiliriz,

$$\text{Reaksiyon hızı} = k_1\,[Fe^{3+}]\,[CNS^-] + k_2\,[Fe(OH)^{2+}]\,[CNS^-] \qquad (5\text{-}98)$$

(5-97) deki değer (5-98) de yerine konursa

$$\text{Reaksiyon hızı} = k_1\,[Fe^{3+}]\,[CNS^-]\left(1 + \frac{k_2 K}{k_1}[H^+]\right) \qquad (5\text{-}99)$$

elde edilir. (5-99) ve (5-95) bağıntıları birbirinin aynı olup

$$b = k_2 \frac{K}{k_1} \text{ dir.}$$

Burada şu sonuç çıkar: $Fe(OH)^{2+}$ iyonu reaksiyonda rol alıyor. Bu yöntem ayrıca, (katalaz + H_2O_2) reaksiyonunda yani enzim + Substrat reaksiyonunda Michaelis - Menten mekanizmasının geçerli olduğunun gösterilmesinde de kullanılmıştır (Michaelis - Menten mekanizması için kesim (6-9)a bakınız].

C — *Rölaksasyon Yöntemleri*

Bir önceki yöntemde, iki reaktantın basınçla hızlı bir şekilde karıştırılmasından söz ettik. Fakat bu hızlı karıştırma, 10^{-3} saniyeden daha az zamanda yapılamaz. O halde 10^{-3} saniyeden daha az bir sürede olup biten reaksiyonları incelemek için başka bir yol bulmak gerekmiştir. Bu yol rölaksasyon yöntemidir. Denge halinde olan tersinir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

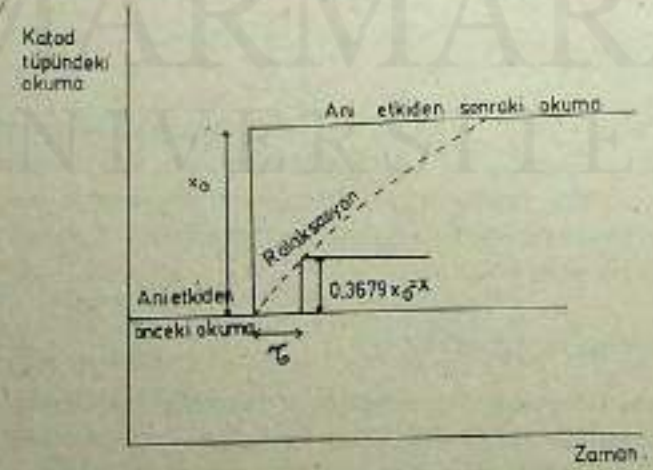
bir reaksiyonun koşulları ani olarak değiştirilebilir. Örneğin, sıcaklık, basınç veya elektrik alan şiddeti ani olarak değiştirilebilir. Reaksiyonun dengesi bozulur ve hızla yeni denge durumuna varmağa çalışır. Bu yeni denge durumuna geçiş haline rölaksasyon denir ve hızlı bir fiziksel yöntemle ölçülebilir. Böyle bir yönteme *rölaksasyon yöntemi* denir. Kondüktometri, spektrometri, katod tüpü veya osiloskop kullanılabilir. 1 ile 10^{-6} saniyelik zaman aralıkları bu yöntemle ölçülebilir. İncelenecek denge reaksiyonu

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} B \qquad (5\text{-}100)$$

olsun. Basıncı veya sıcaklığı ani olarak biraz değiştirsek ve reaksiyon birdenbire sağa kaysa aşağıdaki tanımlara göre şu bağıntılar yazılabilir:

$$x = (a - a_d) = (b_d - b) \qquad (5\text{-}101)$$

a_o ve a_d ile b_o ve b_d sırasiyle A ve B maddelerinin başlangıçtaki ve dengedeki derişimleridir. a ve b ise t anındaki derişimleri gösteriyorlar. Yeni denge durumu ile ilk denge durumu arasındaki fark x_o ve t anında dengenin aldığı mesafe x ile gösterilmiştir (Şekil 5-6).



Şekil 5 - 6.

Rölaksasyon zamanı (τ) nın tanımı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yeni denge durumuna gelme hızı *(rölaksasyon hızı)* şöyle verilmiştir :

$$-\frac{dx}{dt} = k\,a - k'\,b \qquad (5\text{-}102)$$

(5.101) denklemi (5-102) de yerine konursa

$$-\frac{dx}{dt} = k(x+a_d) - k'(b_d-x) \qquad (5\text{-}103)$$

$$-\frac{dx}{dt} = (k\,a_d - k'\,b_d) + (k + k')\,x \qquad (5\text{-}104)$$

Denge halinde $k\,a_d = k'\,b_d$ olacağından (5-104) bağıntısı kısalır:

$$-\frac{dx}{dt} = (k + k')\,x \qquad (5\text{-}105)$$

$$-\frac{dx}{x} = (k + k')\,dt \qquad (5\text{-}106)$$

Bu son denklem basit bir diferansiyel denklem olup integre edilir ve düzenlenirse

$$-\ln x = (k + k')\,t + \text{Sabit} \qquad (5\text{-}107)$$

elde edilir. $t = O$ iken $x = x_o$ olduğunu bildiğimiz için $-\ln x_o = \text{Sabit}$ olur ve (5-107) de yerine konur.

$$\ln\left[\frac{x_o}{x}\right] = (k + k')\,t \qquad (5\text{-}108)$$

Bu son bağıntıya göre rölaksasyon hızı, iki hız sabitine (k ve k' ye) bağlıdır. Denge sabiti (K) biliniyorsa bu hız sabitleri hesaplanabilir.

$$K = \frac{k}{k'} \qquad (5\text{-}109)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Rölaksasyon zamanı (τ) şöyle tanımlanır :

$$\ln\left[\frac{x_o}{x}\right] = 1{,}00 \qquad (5\text{-}110)$$

olması için geçen zamana röklaksasyon zamanı (τ) denir*. Bunun anlamı şudur :

$$\frac{x_o}{x} = e^1 = e$$

$$\frac{x}{x_o} = \frac{1}{e} = \frac{1}{2{,}718} = 0{,}3679 = \%\ 36{,}79$$

olmalıdır. Yani rölaksasyon zamanı sonunda, sistem yeni dengeye doğru % 36,79 kadar ilerlemiştir. Şekil (5-6) da τ zamanı sonunda rölaksasyonun % 36,79 ilerlediği görülüyor. A $\rightleftarrows$ B reaksiyonu için, (5-108) denklemini kullanarak bulacağımız rölaksasyon zamanı

$$\tau = \frac{1}{k + k'} \qquad (5\text{-}111)$$

olur çünkü $\ln(x_o/x) = 1$ olmalı, dolayısiyle (5-111) elde edilir. O halde rölaksasyon zamanı, dengenin yeniden kurulması için gereken hız sabitinin tersi oluyor. τ ölçülebilir ve (5-109), (5-111) denklemlerinden yararlanarak k ve k' bulunabilir.

Örnek olarak zayıf bir asidin iyonlaşmasını alalım.

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

Bir Wheatstone köprüsü devresi içinde bulunan bir iletkenlik hücresi sayesinde bir yüksek voltaj kondansatöründe bir deşarj yapılır. Bu yüzden sıcaklığın ani artışı sonucu, iletkenlik hücresindeki zayıf asit daha fazla dissosiye olur ve kendi iyonlarıyla dengeyi yeniden kurar. İlet-

---

* (5-110) bağıntısı şöyle de yazılabilir : $x/x_o = e^{-t/\tau}$ Burada $t = \tau$ olursa $x/x_o = 1/e$ olacağını görebiliriz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kenlikteki değişiklik bir osiloskopta izlenir ve ölçülür. Bu yöntemle aşağıdaki gibi bazı hızlı reaksiyonların hız sabitleri ölçülmüştür:

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ $\quad k \cong 10^{11}$ l/mol s; ($\tau = 35 \times 10^{-6}$ s; 25°C de)

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ $\quad k \cong 10^6\ s^{-1}$

Başka bir uygulama şudur: $H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2\ H_2O$ reaksiyonunda anı bir sıcaklık artışı yapılırsa, dengedeki iyon sayısı değişir ve çözeltinin iletkenliği değişir. Fiziksel yöntemlerle bu reaksiyonun rölaksasyon zamanı oda sıcaklığında: $\tau \cong 40\ \mu$ s olarak ölçülmüştür. Bu ise $k \cong 10^{11}$ l/mol s vermektedir. Görüldüğü gibi, reaksiyon en hızlı reaksiyonlardan biridir.

Genellikle Rölaksasyon zamanı için aşağıdaki bağıntı da geçerlidir: Dengedeki bir reaksiyon karışımı bir sıcaklık değişmesi ile denge halinden biraz ayrılır ve tekrar dengeye gelmesi sağlanır. Bu geriye geliş 1 nci basamaktandır.

$$\Delta C = \Delta C_o \cdot e^{-t/\tau} \qquad (5.111\ a)$$

(5-110) denklemine ve dip notuna bakınız. ΔC = t anında dengeden uzaklaşma miktarı; ΔC_o = dengeden ilk uzaklaşma miktarı; τ = rölaksasyon zamanıdır. Diferansiyelini alırsak

$$\frac{d\,\Delta C}{dt} = -\Delta C\left[\frac{1}{\tau}\right] \qquad (5.111\ b)$$

D — Flaş Fotoliz Yöntemi

Düşük basınçta inert bir gaz içinden, yüksek voltaj kondansatörü yardımiyle bir deşarj geçerilir. Bu deşarj sayesinde 10^{-4} saniye süreli ve 10^5 Jul enerjili bir ışık demeti (flaş) elde edilir. Bu ışık flaşı, hemen yakında bulunan bir kapta fotokimyasal reaksiyonları başlatır. Bu fotokimyasal reaksiyonlar sayesinde ortamda büyük derişimde radikaller oluşur. Bu serbest rakikallerin ayrışma hızı, hızlı bir optik yöntemle ölçülebilir. Örneğin: klor ve oksijen gazlarının karışımı, flaş fotoliz sa-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yesinde klor monoksit radikalleri (ClO) oluşturur. Bu radikaller çok kararsız olup, 2 nci basamak bir reaksiyonla elementlerine ayrışır. Reaksiyon hızı ise 25°C de $\sim 10^6$ l/mol s kadardır.

E — Hızlı reaksiyonlar için diğer yöntemler

Fluoressans yöntemleri : Mor ötesi (UV) veya görünür ışık ile ışınlanan bazı moleküllerin flüoressans göstermeleri ve bunun optik yöntemlerle ölçülmesi temeline dayanır. Örneğin : klorofil'in flüoressansı oksijen tarafından kuvvetle söndürülür. Yani eksite olan moleküllerin yeniden ışık yayınlamasını önler. Bu önleme veya söndürme işlemine «quenching» denir. Klorofilin flüoressansının söndürülmesi olayı çok hızlı bir olay olup, flüoressans spektroskopisi tekniği ile incelenmiş ve hız sabiti için $\sim 10^{10}$ l/mol s bulunmuştur. Birçok «ko-enzim» şiddetli flüoressans verir* ve çok küçük derişimlerde bile ölçülebilir. Böylece ko-enzim de içeren çok hızlı enzim reaksiyonları flüoressans yöntemiyle izlenebilir.

Yukardakilerden başka Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Elektron Spin Rezonans (ESR), Polarografi ve moleküler ışın (molecular beams) yöntemleri de hızlı reaksiyonların incelenmesinde kullanılmaktadır.

Alıştırma 5-1 . Aşağıda ard arda ve paralel bir reaksiyon grubu verilmiştir.

$$H + HO_2 \xrightarrow{k_1} H_2 + O_2 \qquad (1)$$

$$H + HO_2 \xrightarrow{k_2} 2\ OH \qquad (2)$$

$$H + HO_2 \xrightarrow{k_3} H_2O + O \qquad (3)$$

$k_1 : k_2 : k_3 = 0{,}64 : 0{,}25 : 0{,}11$ bulunmuşsa, ürünlerin herhangi bir t anındaki oranlarını bulunuz?

---

* Enzim büyük bir protein molekülünden yapılmıştır. Enzim molekülünde proteinden başka bir de küçük kısım vardır ki bu kovalent bir molekül veya bir metal iyonudur. Protein kısmına «apo-enzim» denir. Küçük kısma ise ko-faktör veya «ko-enzim» denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : (5-44) denkleminden yararlanırız. $k = k_1 + k_2 + k_3$

Reaksiyon Hızı $= k_1 [H] [HO_2] + k_2 [H] [HO_2] + k_3 [H] [HO_2]$

$R_H = k [H] [HO_2]$

Hız sabitlerinin oranlarına göre, reaktantların (H ve HO_2 nin) % 64 u birinci reaksiyonun ürünlerini verecektir; % 25 i, ikinci reaksiyonun ürünlerini verecektir, % 11 i de üçüncü reaksiyonun ürünlerini verecektir. O halde ürünlerin oranları şöyle olacaktır: $[H_2] = [O_2]$; $[H_2O] = [O] : [H_2]$ veya $[O_2] : [OH] : [H_2O]$ veya

$[O] = 0,64 : 0,50 : 0,11$

2nci reaksiyonda 2 OH oluştuğunu hatırlayınız.

Alıştırma 5-2 Aşağıdaki ard arda reaksiyon verilmiştir.

$$\underset{82}{^{214}Pb} \xrightarrow[\beta^-]{k_1} \underset{83}{^{214}Bi} \xrightarrow[\beta^-]{k_2} \underset{84}{^{214}Po}$$

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

$k_1 = 2,59 \times 10^{-2}$ dak^{-1} ve $k_2 = 3,52 \times 10^{-2}$ dak^{-1} dir.

Başlangıçta 1000 atom ^{214}Pb alındığına göre, her üç radyoaktif elementin atom sayılarını zamana karşı gösteren eğrileri çiziniz?

Çözüm : (5-66) ile (5-71) arasındaki denklemleri kullanabiliriz.

$a = C_A + C_B + C_C = 1000$ atom; (5-68) e göre, örneğin 10 dakika sonra A dan kaç atom geriye kalacağını hesaplayalım ; $t = 10$ dakika

$$C_A = a \cdot e^{-k_1 t} = 1000\, e^{-2,59 \times 10^{-2} \times 10} = 772 \text{ atom}$$

(5-71) e göre yine 10 dakika sonra B den kaç atom olduğunu hesaplayalım :

$$C_B = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$C_B = \frac{(1000)\ 2{,}59\times10^{-2}}{3{,}52\times10^{-2} - 2{,}59\times10^{-2}} \left[e^{-2{,}59\times10^{-2}\times10} - e^{-3{,}52\times10^{-2}\times10} \right]$$

$C_B = 191$ atom

$C_C = a - C_A - C_B = 1000 - 772 - 191 = 37$

Demekki $t = 10$ dak ise

$C_A = 772$

$C_B = 191$

$C_C = 37$

1000

t için 20, 30, 40, 50, vb değerler alarak hesapları tekrarlarsak Şekil (5-1) dekine benzer eğriler elde edilir.

Alıştırma 5-3 . Etan ve hidrojen gazlarının reaksiyonu metan gazı veriyor ve reaksiyonun mekanizması için aşağıdaki adımlar öneriliyor :

$$C_2H_6 \overset{K}{\rightleftarrows} 2\ CH_3 \qquad (1)$$

$$CH_3 + H_2 \overset{k_1}{\rightarrow} CH_4 + H \qquad (2)$$

$$C_2H_6 + H \overset{k_2}{\rightarrow} CH_4 + CH_3 \qquad (3)$$

Toplu reaksiyon şudur : $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2\ CH_4$

(1) adımı denge halinde ise ve H radikalleri için kararlı hal olduğu kabul edilirse, (a) metan oluşumunu gösteren hız bağıntısını bulunuz? (b) Bulduğunuz bu hız denkleminin doğru olduğunu deneı olarak nasıl saptarsınız?

Çözüm : *(a)* CH_4 oluşum hızı şöyle yazılabilir

$$\frac{d\,[CH_4]}{dt} = k_1\,[CH_3]\,[H_2] + k_2\,[H]\,[C_2H_6] = O \qquad (4)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

H radikalleri için kararlı hal şöyle yazılabilir.

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1 [CH_3] [H_2] - k_2 [H] [C_2H_6] = O \quad (5)$$

(1) denge reaksiyonundan şunu yazabiliriz.

$$[CH_3] = K^{1/2} [C_2H_6]^{1/2} \quad (6)$$

(5) den şunları yazabiliriz:

$$[H] = \frac{k_1 [CH_3] [H_2]}{k_2 [C_2H_6]} \quad (7)$$

$$[H] = \frac{k_1 [H_2] (K)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}}{k_2 [C_2H_6]}$$

$[CH_3]$ ve $[H]$ değerleri (4) de yerine konursa

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_1 [H_2] K^{1/2} [C_2H_6]^{1/2} + k_1 [H_2] K^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = 2 k_1 [H_2] K^{1/2} [C_2H_6]^{1/2} \quad (8)$$

elde edilir. Bu bağıntı metan oluşum hızını veriyor. Demek ki metanın oluşum hızı H_2 ile doğru orantılı veya H_2 cinsinden 1 nci basamak, C_2H_6 cinsinden ise 1/2 nci basamaktır. Reaksiyonun toplam basamağı 1,5 dur.

(b) Etanın metan vermesi reaksiyonu sırasında, çeşitli zamanlarda etanın, metanın ve hidrojenin basınçları ölçülür ve denel reaksiyon hızı bulunur. Deneyin verdiği hız bağıntısı (8) bağıntısı gibi ise, önerilen mekanizma doğru demektir.

(Bölüm 2 deki alıştırmalara bakınız).

Alıştırma 5-4 . $HA \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} H^+ + A^-$ dengesinde küçük bir değişiklik yapılmıştır. (a) dengeye dönüş reaksiyonunun 1 nci basamaktan olduğunu gösteriniz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) Sıcaklık ani olarak yükseltiliyor ve suyun iletkenliği artıyor. Rölaksasyon zamanı 23°C de 37 mikro saniye olduğuna göre

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\ H_2O$$

hızlı reaksiyonu için hız sabitini bulunuz. ($K_w = 1{,}0\times10^{-14}\ \frac{mol^2}{cm^6}$)

Çözüm : (a) $HA \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} H^+ + A^-$

$$(a-x) \qquad x \qquad x \qquad mol/l$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'(x)^2$$

$\Delta x = x - x_d$ diyelim. x_d = dengedeki x değeri ve x = bir t anındaki x değeridir.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\,\Delta x}{dt} = k(a-x_d-\Delta x) - k'(\Delta x + x_d)^2$$

$$\cong k\,(a-x_d-\Delta x)\ k'\ (x_d^2 + 2x_d\,\Delta x + \Delta x^2)$$

Δx^2 çok küçük olduğundan ihmal edilebilir.

Dengede : $\frac{dx}{dt} = k(a-x_d) - k'(x_d)^2 = O$

$$\frac{d\,\Delta x}{dt} = -k\Delta x - 2x_d\,.\,k'\,.\,\Delta x = -\Delta x\ (k + 2k'\,x_d)$$

Bu son bağıntı Δx cinsinden birinci basamaktan olup, dengeye dönüş reaksiyonunun 1 nci basamaktan olduğunu gösterir. (b) (5-108) ve (5-111) denklemlerine göre

$$\tau = \frac{1}{k + 2k'\,x_d}$$

yazabiliriz. $x_d \ll a$ olduğu için $k(a-x_d) = k'(x_d)^2$ den

$$k'(x_d) = \frac{k(a-x_d)}{x_d} \gg k$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\tau = \frac{1}{2\,k'\,x_d}\,;\; k' = \frac{1}{2\,\tau\,x_d} = \frac{1}{2\times 3{,}7\times 10^{-5}\times 10^{-7}}$$

$k' = \dfrac{10^{12}}{7{,}4} = 1{,}35\times 10^{11}$ l mol^{-1} s^{-1} bulunur. ($x_d = [H^+] = [A^-] = 10^{-7}$ olduğunu hatırlayınız).

Problemler

5-1 . Asetaldehid'in ısı ile ayrışması için aşağıdaki zincir reaksiyon adımları önerilmektedir :

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO \qquad (1)$$

$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_2CHO \qquad (2)$$

$$CH_2CHO \xrightarrow{k_3} CO + CH_3 \qquad (3)$$

$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6 \qquad (4)$$

Buna göre (a) metan oluşumu için (b) asetaldehid harcanması için hız denklemlerini bulunuz. (c) Reaksiyonun basamağı nedir?

Cevap : (a) $d[CH_4]/dt = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}\,[CH_3CHO]^{3/2}$

(b) $-d[CH_3CHO]/dt = +\,k_2(k_1/2k_4)^{1/2}\,[CH_3CHO]^{3/2}$

(c) Reaksiyonun basamağı 1,5 dir.

(Yol gösterme : Önce $d[CH_4]/dt$ ve $-d[CH_3CHO]/dt$ ifadelerini yazınız. Bu ifadelerde CH_3 radikallerinin derişimi vardır. Sonra zincirdeki her iki radikale kararlı haller ilkesini uygulayınız ve bu sayede $[CH_3]$ değerini bulup $d[CH_4]/dt$ ve $-d[CH_3CHO]/dt$ ifadelerinde yerine koyarsanız yukardaki cevapları bulursunuz.

5-2 . Bir gaz molekülünün (B) ayrışması için önerilen aşağıdaki iki adımlı reaksiyonu göz önüne alarak ve B* radikaline kararlı haller ilkesini uygulayarak :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$B + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} B^* + B \qquad (1)$$

$$B^* \xrightarrow{k_1} \text{ürün(ler)} \qquad (2)$$

(1) B nin ve B^* nin değişme hızlarını yazınız?

(2) Bu reaksiyon hangi koşullarda yalancı 1 nci basamak reaksiyonuna dönüşür?

(3) Hangi koşullarda yalancı 2 nci basamak reaksiyonuna dönüşür?

Cevap : (1) $$-\frac{d[B]}{dt} = k[B]^2 - k'[B^*][B]$$

$$-\frac{d[B^*]}{dt} = k[B]^2 - k'[B^*][B] - k_1[B^*] = 0$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = \frac{k[B]^2}{1+(k'/k_1)[B]}$$

(2) $k'[B] \gg 1$ olursa reaksiyon yalancı 1 nci basamak reaksiyonu olur.

(3) $\frac{k'[B]}{k_1} \ll 1$ olursa reaksiyon yalancı 2 nci basamak reaksiyonu olur.

5-3 . $A + B \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} C$ hızlı reaksiyonunda $[A]_d = [B]_d = 2$ M iken $\tau = 2\,\mu s$; $[A]_d = [B]_d = 1$ M iken $\tau = 3\,\mu s$ ise, k, k' ve K değerlerini bulunuz.

(Cevap : $k = 8\times10^4$; $k' = 1{,}4\times10^5$; $K = k/k' = 0{,}57$).

(Yol gösterme : $\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] - k'[C]$; dengede : $k[A]_d \cdot [B]_d - k'[C]_d = 0$ dır. C nin küçük bir artışı ΔC olsun

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$[C] = [C]_o + \Delta C$; $[B] = [B]_o - \Delta C$; $[A] = [A]_o - \Delta C$

ΔC nin değişme hızı :

$$\frac{d\Delta C}{dt} = k([A]_o - \Delta C)([B]_o - \Delta C) - k'[[C]_o + \Delta C]$$

$(\Delta C)^2$ ihmal edilirse

$$\frac{d\Delta C}{dt} = -(k[A]_o + k[B]_o + k')\Delta C;$$ (5-111 b) denkleminden

$$\frac{d\Delta C}{dt} = -\Delta C\left(\frac{1}{\tau}\right)$$ yararlanarak şu yazılabilir :

$$\frac{1}{\tau} = k[A]_o + k[B]_o + k' = k' + k([A]_o + [B]_o)$$

Verilen değerler yerine konursa :

$$\frac{1}{2\times10^{-6}} = k' + k(2+2); \quad \frac{1}{3\times10^{-6}} = k' + k(1+1)$$

Bu ikisinden $k = 8\times10^5$; $k' = 1.4\times10^5$. $K = \frac{k}{k'} = 0.57$ elde edilir.).

Görüldüğü gibi reaksiyon hızları çok büyüktür ve bu tür hızlı reaksiyonlar rölaksasyon zamanı ölçülerek incelenmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6. KATALİZ VE ADSORPSİYON

6-1 . Heterojen Kataliz

Bazı maddeler, çok az miktarda bile olsa bazı reaksiyonların hızını arttırabilir ve kendileri harcanmadan tekrar elde edilirler. Böyle maddelere *katalizör* denir. Örneğin, laboratuarda $KClO_3$ ın ısıtılmasiyle oksijen elde etmek için katalizör olarak MnO_2 kullanılır. MnO_2 bu reaksiyonu hızlandırır ve kendisi tekrar elde edilir. Fiziksel durumu değişebilir ama kimyasal yapısında bir değişiklik olmaz.

Bir katalizör'ün şu özellikleri vardır :

I — Az miktarda katalizör, bir reaksiyonun hızını artırır.

II — Reaksiyon sonunda katalizör kimyasal olarak değişmez. Reaksiyona pek çok kez girip çıkar ve sonunda fiziksel hali ve görünüşü değişebilir. Örneğin katı iken toz haline veya gözenekli hale gelebilir.

III — Katalizör belli bir reaksiyonu katalize eder. Her reaksiyonu hızlandırması şart değildir.

IV — Katalizör, hızlandırdığı reaksiyonun ΔH, ΔG ve denge sabiti (K) değerlerini değiştiremez. Bunu şöyle de söyleyebiliriz : katalizör dengenin konumunu değiştiremez. Yani örneğin denge sabiti K = 4,0 olan bir reaksiyonun K değerini 2 veya 10 yapamaz. Demek ki katalizör sağa giden reaksiyonun hızını arttırdığı gibi ters yöndeki reaksiyonun hızını da aynı ölçüde arttırır.

Bazı maddeler de, bazı reaksiyonların hızını azaltır. Böyle maddelere bazan negatif katalizör denirse de bu terim pek doğru değildir çünkü bu tür katalizör sonunda harcanabilmektedir. Bu bakımdan bunlara katalizör değil *önleyici* (inhibitor) veya *katalizör zehiri* (Catalyst poison) denmesi daha doğru olur.

Endüstride çok önemli olan gaz ve sıvı bazı reaksiyonlar katı yüzeyinde oluşmaktadır. Bu tür reaksiyonlara (ortam heterojen olduğu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

için) *heterojen reaksiyonlar* denir. Böyle bir heterojen reaksiyonda, yüzey önemli rol oynadığı için, belli sıcaklıktaki reaksiyon hızı, reaktantların basıncına, derişimine, yüzeyin büyüklüğüne ve yüzeyin durumuna bağlıdır. *Heterojen kataliz* adı da verilen bu tür reaksiyonlarda katı haldeki katalizör maddesi çok ince toz halinde kullanılır ve yüzeyin büyük olması sağlanır.

Yukarda III. madde de katalizörün her reaksiyonu katalizleyemeyeceğini gördük. Bundan başka katalizör, aynı reaktantlardan değişik ürünler oluşmasını sağlayabilir. Örneğin aşağıda bazı heterojen kataliz reaksiyonları ve katalizöre göre (Al_2O_3 veya bakır) oluşan değişik ürünler gösterilmiştir :

$$\text{Etanol} \xrightarrow{Al_2O_3} \text{etilen} + H_2O$$

$$\text{Etanol} \xrightarrow{Cu} \text{aset aldehit} + H_2$$

$$\text{Formik asit} \xrightarrow{Al_2O_3} H_2O + CO$$

$$\text{Formik asit} \xrightarrow{Cu} H_2 + CO_2$$

Katalizöre göre değişik ürünlerin oluşması şunu gösteriyor : Katının yüzeyindeki atomlar reaksiyona katılıyorlar. Yukardaki örneklere göre reaktant madde, değişik reaksiyonlar verecektir. Reaksiyonu kontrol eden, değişik reaksiyonların aktifleşme enerjileridir. O halde belli bir katalizör belli bir reaksiyonun aktifleşme enerjisini düşürür, reaksiyonun hızı artar ve daha hızlı oluşan ürünün oranı yükselir. Katı yüzeyinin kimyasal reaksiyonları katalize etmesi olayı ile ilgilenen ve açıklayan Langmuir olmuştur. Bu açıklamaya göre, adsorbe olan moleküller, katı katalizörün yüzeyinde kimyasal bağlarla tutulurlar. Bu olaya (Kimyasal adsorpsiyon) *Kemisorpsiyon* denir. Bir de Fiziksel adsorpsiyon vardır ki burada moleküller yüzeye zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlıdırlar. Bu tür adsorpsiyona *Fizisorpsiyon* denir. Kemisorpsiyon olayının adsorpsiyon ısısı 20 - 200 Kcal mol^{-1} (80 - 800 KJ mol^{-1}) kadardır. Bu ısı normal bir kimyasal olaydaki ısı kadardır. Örneğin : oksijen gazının odun kömürü yüzeyinde adsorbe olmasının ısısı, karbonun yanma ısısının iki katı kadardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir maddenin derişiminin katı veya sıvı olan başka bir maddenin yüzeyinde büyümesi haline *adsorpsiyon* denir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon farklı iki olaydır. Absorpsiyonda, olay katı yüzeyinde birikme şeklinde olmayıp, katının veya sıvının içine (her tarafına) yayılma şeklindedir. Örneğin sünger suyu absorbe etmiştir deriz. Aynı şekilde su buharı $CaCl_2$ tarafından absorbe edilmiştir deriz. Öte yandan çeşitli gazlar odun kömürü tarafından adsorbe edilir deriz. İki olayın birbirine girdiği hallerde, yani absorpsiyon veya adsorpsiyon ayırımı yapılmazsa, genel bir deyim olan *sorpsiyon* terimi kullanılabilir.

6-2 . Gazların Katılar üzerinde adsorpsiyonu

Bütün katı maddeler gazları bir ölçüde adsorbe edebilirler. Ama, belli bir kütleye karşılık büyük yüzeyi olan katılar en iyi adsorplayıcı maddelerdir. Örneğin odun, kemik, hindistan cevizi ve linyitten elde edilen silica jel ve odun kömürü v.b. maddeler gazları çok iyi adsorbe ederler. Çünkü bu katı maddelerin çok gözenekli bir yapısı olup, yüzeyleri çok büyüktür. Bu tür gözenekli ve geniş yüzeyli katıların aktive edilmesiyle adsorplayıcı özelikleri daha da arttırılabilir. Odun kömürü vakumda veya havada 350 - 1000°C ye kadar ısıtılırsa aktive edilmiş olur. Böylece normal odun kömürü gram başına 0,01 gram CCl_4 adsorbe ederken, aktive edildikten sonra, gram başına $\sim$ 1,5 gram CCl_4 adsorbe edebilir. Aktive etme işlemi sırasında, kömür yüzeyinden hidrokarbon safsızlıkları uzaklaştırılır ve böylece yüzey daha da büyümüş olur.

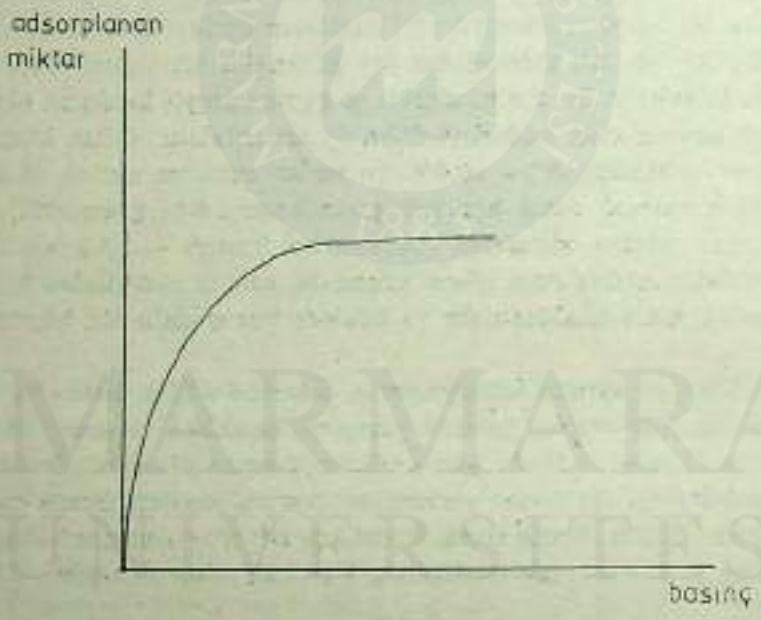
Gazın katı yüzeyinde adsorpsiyonu, adsorbe edilen bazın ve adsorbe eden katının cinsine, katının yüzeyine, sıcaklığa ve gazın basıncına bağlıdır. Cetvel (6-1) de bazı gazların 1 gram odun kömürü üzerinde adsorpsiyonu (15°C de) verilmiştir. Ayrıca gazların kritik sıcaklıkları görülmektedir. Kritik sıcaklık arttıkça adsorbe olan gaz hacmi de artıyor. Demek ki en kolay sıvılaşan gaz en çok adsorplanıyor.

Cetvel 6-1 . Bazı gazların oda sıcaklığında 1 gram odun kömürü üzerinde adsorplanması

Gaz	Adsorplanan gaz hacmi (cm^3)	Gazın Kritik sıcaklığı (°C)
H_2	4,6	−240
CO	9,2	−139
CO_2	48	− 31
H_2S	99	100
SO_2	380	157

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Adsorpsiyon olayında dengeye varış söz konusudur. Yani katı ile temasta olan gaz ile, yüzeydeki gaz arasında bir denge vardır. Her dengede olduğu gibi buradaki denge de sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık artarsa, adsorbe olan gaz miktarı azalır. Bunun tersi de doğrudur. Bu duruma göre gazın katı tarafından adsorplanması ısı veren bir olaydır ve bu ısıya *adsorpsiyon ısısı* denir. Örneğin, Fiziksel adsorpsiyonda, verilen ısı 10 Kcal veya daha azdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise, yukarda görüldüğü gibi adsorpsiyon ısısı 20 - 200 Kcal kadardır. Yani kemisorpsiyonda gaz, katı yüzeyine çok daha kuvvetle bağlıdır. Gaz ile yüzey arasında bir bileşik oluşmaktadır. CO gazının Tungsten (Wolfram) üzerinde adsorpsiyonu, oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon üzerinde, hidrojenin nikel üzerinde adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyona örneklerdir.



Şekil 6.1.

Gazın katı yüzeyinde adsorpsiyonu

6.3. *Adsorpsiyon İzotermleri; Freundlich izotermi*

Adsorpsiyon miktarını, sabit sıcaklıkta basınç veya derişime bağlayan denkleme veya grafiğe *adsorpsiyon izotermi* denir. Kemisorpsiyon halinde, izotermler Şekil (6-1) de ki gibidir. Fiziksel adsorpsiyon

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

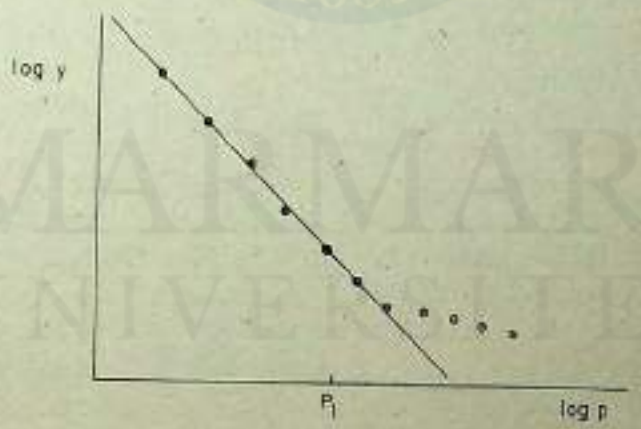
halinde ise başka tür eğrilere de rastlanır. Şekilde görüldüğü gibi, adsorplanan gaz miktarı basınçla hızlı bir şekilde artıyor; sonra yüzey gazla kaplanınca, daha yavaş artıyor. Birim yüzey veya birim kütle başına adsorplanan gaz miktarı basınca Freundlich bağıntısı ile bağlıdır:

$$y = k \cdot p^{1/n} \qquad (6\text{-}1)$$

Burada y ile birim yüzey veya birim kütle başına adsorbe olan gazın miktarı veya hacmi gösteriliyor. p denge basıncını, k ve n ise birer sabiti gösteriyorlar. Bu sabitler katı ile gazın cinsine ve sıcaklığa bağlıdırlar. Freundlich bağıntısının logaritmesini alırsak

$$\log y = \log k + \frac{1}{n} \log p \qquad (6\text{-}2)$$

elde ederiz. Bu bir doğrunun denklemi olup log y ile log p değerleri grafiğe geçirilirse elde edilecek doğrunun eğimi $\frac{1}{n}$ ve ordinatı kesim noktası log k değerini verir. Şekil (6-2) de — 183°C de mika üzerinde azot gazının adsorpsiyonu grafiği görülmektedir.



Şekil 6-2.

Mika üzerinde azot gazı adsorpsiyonuna Freundlich bağıntısının uygulanması

Şekil (6-2) de ordinat eksenine birim yüzey başına adsorplanan gaz kütlesi (y) nin logaritmesi konmuştur. Absiste ise p gaz basıncının

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

logaritması konmuştur. Basıncın düşük olduğu bölgede (p_1 den küçük) doğru elde ediliyor ve Freundlich denklemi doğrulanmış oluyor. Basıncın büyük değerleri için (p_1 den büyük) artık doğru değil eğri elde ediliyor. Yani Freundlich izotermi büyük basınçlarda yanlış sonuç veriyor.

6-4 . Langmuir adsorpsiyon izotermi

Özellikle kimyasal adsorpsiyon için daha doğru olan bir bağıntıyı Langmuir bulmuştur. Bu görüşe göre, bir katı yüzeyinde bir gaz adsorbe olursa, moleküller yüzeyde tek molekül kalınlığında bir tabaka oluştururlar. Ayrıca Langmuir, adsorpsiyonda birbirinin tersi olan iki olay öngörmüştür. (1) Gaz molekülleri katı yüzeyine konarak tutunurlar (kondanse olurlar). (2) Yüzeye konmuş olan gaz molekülleri yüzeyden buharlaşarak tekrar gaz fazına geçerler (buharlaşırlar). Adsorpsiyon olayı başlayınca, yüzeye çarpan her molekül yüzeye tutunur. Olay ilerledikçe, gaz molekülleri ancak yüzeydeki çıplak yerlere çarparsa, tutunurlar. Yani başlangıçta adsorpsiyon kuvvetlidir, yüzey kaplandıkça adsorpsiyon hızı azalır. Öte yandan yüzeyde adsorbe olan moleküller de termik nedenlerle yüzeyden ayrılırlar ve gaz fazına geçerler. Bu olaya desorpsiyon denir. Desorpsiyon hızı kaplanmış yüzey kısmı ile orantılıdır. Yüzey ne kadar çok kaplı ise desorpsiyon hızı o kadar büyük olacaktır.

Kondansasyon ve desorpsiyon olaylarının hızları eşit olunca adsorpsiyon dengesine ulaşılmış olur.

Herhangi bir anda yüzeyin kaplanmış olan kesri θ ise, yüzeyin kaplanmamış olan (boş olan) kesri $(1 - \theta)$ olacaktır. Birim yüzeye çarpan gaz moleküllerinin çarpma hızı gazın basıncı ile orantılı olduğundan, kondansasyon (yüzeyi kaplama) (adsorpsiyon) hızı şöyle yazılabilir:

$$\text{Adsorpsiyon veya Kondansasyon Hızı} = k_1 p(1 - \theta) \qquad (6\text{-}3)$$

k_1 bir orantı katsayısıdır. Yüzey tamamen kaplı iken birim yüzeyden buharlaşma hızına k_2 dersek, yüzeyin θ kesri kaplanmışken desorpsiyon veya buharlaşma hızı şöyle yazılabilir:

$$\text{Desorpsiyon veya Buharlaşma Hızı} = k_2 \theta \qquad (6\text{-}4)$$

Adsorpsiyon olayı dengeye geldiğinde bu iki hız eşit olacaktır.

$$k_1 p (1 - \theta) = k_2 \theta \qquad (6\text{-}5)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

θ yı yalnız bırakarak

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} \qquad (6\text{-}6)$$

Pay ve paydayı k_2 ile bölerek

$$\theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \qquad (6\text{-}7)$$

elde edilir. Burada $b = k_1/k_2$ dir. Birim yüzey başına veya birim kütle başına adsorbe olan gaz miktarı (y) yüzeyin kaplanan kesri ile orantılı olduğundan ($a = kb$ olmak koşulu ile)

$$y = k\,\theta = \frac{k\,b \cdot p}{1 + b \cdot p} \qquad (6\text{-}8)$$

$$y = \frac{a \cdot p}{1 + b \cdot p} \qquad (6\text{-}9)$$

bulunur. (6-9) denklemi *Langmuir denklemi* veya *Langmuir adsorpsiyon izotermidir*. a ve b sabitleri denel olarak tayin edilebilir. Langmuir denkleminin her iki tarafı p ile bölünüp ters çevrilirse aşağıdaki kullanışlı denklem elde edilir:

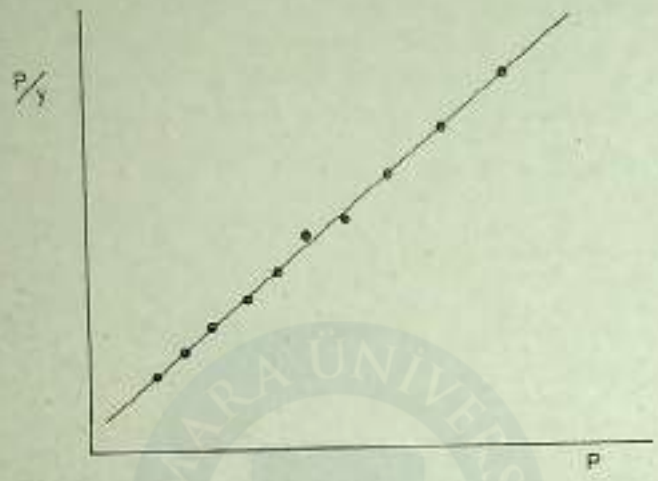
$$\frac{p}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} \cdot p \qquad (6\text{-}10)$$

p/y ile p değerleri grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi b/a ve ordinatı kesim noktası 1/a olacaktır. Şekil (6-3) de mika üzerinde azot adsorpsiyonu sonuçları görülmektedir. Şekil (6-2) de aynı olaya Freundlich denklemi uygulanmış ve büyük basınçlarda doğru sonuç vermediği görülmüştü.

Bu ve benzeri araştırmalar, Langmuir denkleminin gerçeği daha doğru bir biçimde yansıttığını gösteriyor. Basınç değeri ne olursa olsun (6-10) denkleminin öngördüğü gibi grafik bir doğru olmaktadır. Langmuir denkleminin dayandığı önemli bir husus, gaz moleküllerinin yüzeyde bir molekül kalınlığında sıralanmalarıdır.

Yüzeyde bir molekül değil de birkaç molekül kalınlığında bir tabaka oluşuyorsa bu durumu açıklayabilen Brunauer, Emmet, Teller (BET) izotermi kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.3

Mika üzerinde azot gazı adsorpsiyonuna Langmuir bağıntısının uygulanması.

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{C-1}{v_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_o} \qquad (6\text{-}11)$$

Burada v, standard koşullara indirgenmiş olan ve p basıncı ile T sıcaklığında adsorblanan gaz hacmidir. p_o ise T sıcaklığındaki gazın doymuş buhar basıncıdır. v_m, standard koşullara indirgenmiş olan ve yüzey tek moleküllü tabaka ile kaplı iken adsorplanan gaz hacmidir. C ise belli sıcaklıkta bir sabit olup, adsorpsiyon ve sıvılaşma ısılarına bağlıdır. (6-11) denkleminin denenmesi için $p/v(p_o - p)$ ve p/p_o değerleri grafiğe alınır. Elde edilecek doğrunun eğiminden $(C-1)/v_m \cdot C$ ve ordinatı kesim noktasından $1/v_m \cdot C$ bulunur. Bunlardan da v_m ve C bulunur. BET izotermi bütün adsorpsiyon olaylarını açıklayamamaktadır. Ancak BET izotermi yardımiyle adsorbe edici katı maddenin yüzeyi ölçülebilmektedir.

6-5 . *Çözeltiden adsorpsiyon*

Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Örnein asetik asit çözeltisi aktif karbonla çalkalanırsa, bir kısım asetik asit karbon tarafından adsorblanır ve çözeltinin derişimi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

azalır. Genellikle şu kural geçerlidir : *aktif karbon* elektrolit olmayan maddeleri, elektrolit maddelerden daha fazla adsorbe eder. Elektrolit olmayan maddenin molekül ağırlığı ne kadar büyükse adsorpsiyon o kadar kuvvetli olur. Öte yandan inorganik katı maddeler, elektrolitleri daha çok adsorbe eder. Bazı maddelerin tercihan adsorbe edilmesi *negatif adsorpsiyon* denen olaya sebep olur. Öyle ki bir maddenin çözeltideki derişimi artış gösterir! Örneğin, *seyreltik KCl çözeltisi* kan kömürü ile çalkalanırsa KCl derişimi artar. Bunun açıklanması şöyledir : kömür suyu tercihan adsorbe eder ve böylece KCl derişimi artmış olur. Olay negatif adsorpsiyon gibi görünür. Gerçekte katı madde elektroliti değil çözücüyü adsorbe ediyor. *KCl çözeltisi derişik* ise durum ters olur : Çünkü kömür bu kez elektrolitı adsorbe eder ve pozitif adsorpsiyon vardır deriz. Adsorpsiyon derecesi derişime bağlıdır. Burada da denge söz konusudur. Çözeltiden yapılan çözünen madde adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi uymaktadır. Gazların adsorpsiyonu ise, yukarda söylendiği gibi Langmuir izotermine daha iyi uymaktadır. *Freundlich denklemi* (6-1) yeniden şöyle yazılabilir.

$$y = k \cdot C^{1/n} \qquad (6\text{-}12)$$

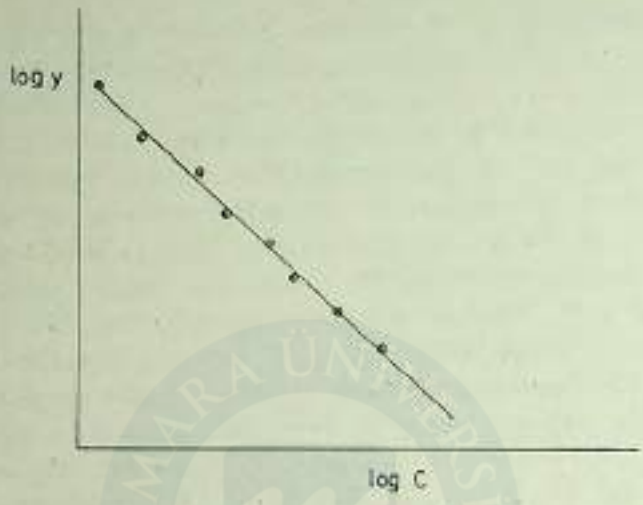
Burada y, katı maddenin birim kütlesi tarafından adsorbe edilen madde kütlesi, C çözeltinin derişimi, k ve n ise sabitlerdir. Yani gazların adsorpsiyonu için kullanılan Freundlich denkleminde gaz basıncı (p) kullanılıyor, çözeltilere gelince basınç yerine derişim (C) kullanılıyor. (6-12) nin logaritması alınırsa

$$\log y = \log k + \frac{1}{n} \log C \qquad (6\text{-}13)$$

elde edilir. Yine log y ve log C değerleri grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir, doğrunun eğimi 1/n değerini ve ordinat eksenini kesim noktası log k değerini verir.

Şekil (6-4) de böyle bir adsorpsiyon izotermini, asetik asit ve odun kömürü sistemi için gösteriyor. Ordinat ekseninde 1 gram odun kömürü tarafından adsorbe olan asetik asit gram miktarı (y) nin logaritması, absis ekseninde ise mol/l cinsinden asetik asit derişimi (C) nin logaritması görülüyor.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6-4.

25°C de asetik asit çözeltisinden, asetik asidin odun kömürü üzerinde adsorpsiyonu.

Çözeltilerin adsorpsiyonu ile yüzey gerilim arasındaki ilişkiler ve Gibbs adsorpsiyon denklemi için bakınız : Fizikokimya Cilt I, ŞENVAR + ALPAUT, Maddenin Üç Hali, S. 245.

6-6 . Adsorpsiyon olayının uygulamaları

Adsorpsiyon gaz reaksiyonlarının katalizlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Katı yüzeyinde oluşan gaz adsorpsiyonu ve bu sayede gerçekleştirilen reaksiyonlar bugün endüstride çok önemli bir yer tutmaktadır. Gaz maskelerinde zehirli gazları adsorbe eden bir veya birkaç katı madde vardır. Böylece hava temizlenmiş olmaktadır. Adsorpsiyon olayı endüstrinin çeşitli kollarında ve araştırma laboratuarlarında çok kullanılır. Örneğin yüksek vakum'un korunmasında, gazların katılar üzerindeki adsorpsiyonundan yararlanılır. Dewar kapları veya termos kaplarında iki yüzey arasında iyi vakum olması gerekir. Camın kusurları yüzünden bu vakum bölgesine sızabilen çok az orandaki gazlar orada bulunan, bir katı tarafından adsorplanır. Böylece vakum korunabilir.

Çözeltilerden adsorpsiyon ise, şeker endüstrisinde şekerin beyazlatılması ve birçok renkli maddenin boyalardan arındırılmasında kulla-

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

nılıyor. Böylece bazı boyalar veya renkli maddelerin çözeltiden ayrılarak elde edilmesi de mümkündür. Adsorpsiyon bir de önemli bir analiz yöntemi olan Kromatografik analizde kullanılır. Bir çözeltide veya gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi mümkün olmaktadır.

«*Yüzey aktif maddeler*» denen bazı maddeler deterjan, boya, yağlama endüstrisinde temizlik amacı ile kullanılmaktadır. Bu maddeler, Gibbs adsorpsiyon denklemi* konusunda görüldüğü gibi, tercihli adsorpsiyon ile yüzey gerilimini küçültürler ve temizleme işine yardımcı olurlar. Bu maddelerin en önemlileri, alifatik alkoller, sülfonlanmış yüksek alkoller, sülfonlamış alkil naftalenler ve sabunlarıdır.

6 - 7 *Gaz Reaksiyonlarının Katı tarafından Katalizlenmesi*

Heterojen Kataliz olayı katı yüzeyinde olduğu için bu tür kataliz olayına *kontakt katalizi* (Temas Katalizi) denmektedir. Katı yüzeyinde gerçekleşen kataliz olayı dört adımda olmaktadır. 1 — Gazın katı yüzeyinde adsorbe olması, 2 — Adsorbe olan gazın veya gazların aktifleşmesi, 3 —Aktifleşmiş gazın adsorpsiyon fazında reaksiyon vermesi, 4 — Ürünün veya ürünlerin katı yüzeyinden ayrılarak gaz fazına geçmesi.

Kontakt katalizi veya Heterojen Kataliz olayını Langmuir teorisi ile açıklayabiliriz. Langmuir'e göre (Kesim 6.4) katı yüzeyinde adsorbe olan gaz molekülleri yüzeyde mono-moleküler (tek molekül kalınlığında) bir tabaka oluştururlar. Yüzeyin kaplanan bölgesi sayesinde reaksiyon yürür. Yani önemli olan şey gazların gaz atmosferindeki basınçları veya derişimleri değil, yüzey tabakasındaki basınç veya derişimleridir. Gaz fazının görevi, yüzey tabakasındaki moleküllerin derişimini sabit tutmak veya yenilemekdir. Yüzey tabakasındaki gaz derişimi, kaplanmış olan yüzeyin kesri ile orantılı olduğundan, reaksiyon hızı da bu kaplanmış yüzey kesri ile orantılı olmalıdır. O halde şunu yazabiliriz.

$$\text{Reaksiyon Hızı} = \text{R. H.} = k_1\,\theta \qquad (6\text{-}14)$$

Burada θ = reaksiyona giren gazlar (reaktantlar) tarafından kaplanan yüzey kesri, k_1 = orantı sabitidir. Langmuir izotermine göre, yüzeyin kaplanan kesri (θ) şöyle verilmişti (denklem 6-7) :

---

* Gibbs adsorpsiyon denklemi için bakınız : Fizikokimya Cilt I, Maddenin Üç Hali, ŞENVAR + ALPAUT, Sayfa 245.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\theta = \frac{b\,P}{1 + b\,P} \qquad (6\text{-}15)$$

b = bir sabit, p = katı yüzeyi ile temasta olan gazın (reaktantın) basıncıdır. Burada iki hal düşünebiliriz: a) *Adsorpsiyon az ise*, b çok küçük ve bp terimi 1 yanında ihmal edilebilir; sonuç olarak

$$\theta = p\,P \qquad (6\text{-}16)$$

yazabiliriz. Yani yüzeyin kaplanan kesri, gaz basıncı ile orantılıdır.

b) *Adsorpsiyon çok ise*, b veya P (veya ikisi birden) büyük olacağından p P terimi yanında 1 ihmal edilebilir ve (6-15) denklemi şu hali alır:

$$\theta = 1 \qquad (6\text{-}17)$$

Yani yüzey tamamen gaz molekülleri tarafından kaplanmıştır. (6-15) denkleminde, θ kaplanan yüzey kesri olduğuna göre, kaplanmamış (çıplak) olan yüzey kesri $(1 - \theta)$ demektir. (6-15) şu hale gelir:

$$(1 - \theta) = 1 - \frac{b\,P}{1 + b\,P} = \frac{1}{1 + b\,P} \qquad (6\text{-}18)$$

c) *Adsorpsiyon çok ise*, (6-18) deki b P terimi 1 den çok daha büyük olacağı için, 1 ihmal edilebilir ve:

$$(1 - \theta) = \frac{1}{b\,P} = \frac{b_1}{P} \qquad (6\text{-}19)$$

elde edilir. Yani, adsorpsiyon çok ise, yüzeyin çıplak kalan kesri (veya yeni gaz adsorpsiyonuna hazır olan kesri) gazın basıncı ile ters orantılıdır. Bu üç halin ışığı altında aşağıdaki durumları inceleyelim.

I — Adsorpsiyonun az olduğu hal: Yüzeyde ayrışan gaz

$$A \rightarrow \text{ürün(ler)} \qquad (6.20)$$

türünde bir reaksiyonla ayrışıyorsa, herhangi bir t anında ve p basıncı altında kaplanan yüzey kesri θ_A olmak üzere (6.14) denklemi şöyle yazılır

$$R_{(H)} = k_1 \cdot \theta_A \qquad (6\text{-}21)$$

A gazının adsorpsiyonu az olduğuna göre θ_A (6-16) bağıntısı ile verilmiştir ve reaksiyon hızı için şunu yazabiliriz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$R \cdot H \cdot = - \frac{d\,p}{dt} = k_1 \cdot b\,P = k \cdot p \qquad (6\text{-}22)$$

Burada $k = k_1 \cdot b$ reaksiyon hız sabitini gösteriyor. (6-22) denklemi integre edilirse

$$k = \frac{2{,}303}{t} \log\left(\frac{p_i}{p}\right) \qquad (6\text{-}23)$$

bulunur. p_i = A gazının başlangıç basıncı, p = t anındaki basıncıdır. Gördüğümüz gibi (6-23) bağıntısı homojen ve 1 nci basamak reaksiyonu için daha önce bulduğumuz bağıntının aynıdır (1-65 denklemine bakınız). O halde (6-22) ve (6-23) denklemleri *heterojen 1 nci basamak reaksiyonlarının denklemleri* olarak bilinir. Cam ve porselen parçaları üzerinde fosfin gazının ayrışması, Pt ve Rd üzerinde formik asit gazının ayrışması, N_2O gazının Au üzerinde ayrışması ve HI gazının Pt üzerinde dissosyasyonu gibi reaksiyonlar 1 nci basamaktan heterojen reaksiyonlar olup (6-22) ve (6-23) denklemlerine uyarlar.

II — Adsorpsiyonun çok olduğu hal: Bu halde $\theta = 1$ olduğunu yukarda gördük

$$- \frac{d\,p}{dt} = k \cdot \theta = k \qquad (6\text{-}24)$$

Yani reaksiyon hızı sabit olup basınca (ya da derişime) bağlı değildir. Bu tür reaksiyonlara daha önce sıfırıncı basamak reaksiyonu demiştik (Kesim 1-7, denklem 1-47). 6-24 denklemi integre edilirse

$$k = \frac{p_i - p}{t} \qquad (6\text{-}25)$$

elde edilir. NH_3 gazının Mo ve Os üzerinde, HI nin Au üzerinde ve NH_3 gazının W metali üzerinde ayrışması (6-24) ve (6-25) denklemlerine uymaktadır. Yani ayrışma hızı, gazın başlangıç basıncına bağlı değildir.

III — Adsorpsiyonun orta derecede olduğu hal: Reaktant olan gaz orta derecede adsorbe oluyorsa, reaksiyon hızı kaplanmış yüzey kesri (θ) ile orantılı olduğundan $k = k_1 \cdot b$ olmak üzere,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$-\frac{dp}{dt} = k_1 \left[\frac{bp}{1+bp}\right] = \frac{kp}{1+bp} \qquad (6\text{-}26)$$

elde edilir. Bu son denklem yaklaşık olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$-\frac{dp}{dt} = k\,p^n \qquad (6\text{-}27)$$

(6-27) denklemi Freundlich denkleminin aynıdır. Demek ki orta derecede adsorpsiyon halinde Freundlich izotermine uyulmaktadır. Stibin gazının Sb üzerinde, N_2O gazının InO_2 üzerinde ayrışma reaksiyonları (6-26) bağıntısına uymaktadır.

Bazı hallerde katalizör yüzeyi yalnız reaktant olan gazı değil, reaksiyon ürünlerinden birini de şiddetle adsorbe edebilir. O zaman, ürünün şiddetli adsorpsiyonu yüzünden asıl ayrışma reaksiyonu *geciktirilmiş* olur. Örneğin NH_3 ın Pt üzerinde yüksek sıcaklıkta ayrışması sonunda ürün olarak N_2 ve H_2 gazları oluşur. Bu ürünlerden H_2 gazı katı yüzeyinde adsorbe olduğundan, amonyağın ayrışma reaksiyonu gecikmiş olur.

Ayrışma reaksiyonu

$$A \rightarrow B + C$$

$$2\,NH_3 \rightarrow 3\,H_2 + N_2$$

şeklinde olsun. A gazı (veya NH_3 gazı) Pt yüzeyinde reaksiyona girerek ayrışıyor ve ürün olarak B ve C gazlarını (H_2 ve N_2) veriyor. B gazı (H_2 gazı) kuvvetle adsorbe olduğundan reaksiyonun hızı şu hale gelir :

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{k \cdot p_A}{p_B} \qquad (6\text{-}28)$$

p_A = reaktantın basıncı, p_B = ürünlerden birinin basıncıdır.

Yani ayrışma hızı reaktantın basıncı ile doğru orantılı fakat adsorbe edilen ürünün basıncı ile ters orantılıdır. Bu tür reaksiyona örnek olarak şunlar saylabilir : N_2O nun Pt, CdO, CuO, NiO üzerinde ayrışması reaksiyonları. Bu reaksiyonlarda, *geciktirici* olarak etki eden ürün oksijendir. Geciktiriciye bazan *katalizör zehiri* de denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6-8 . *Homojen Kataliz*

A — Gaz fazında Homojen Kataliz

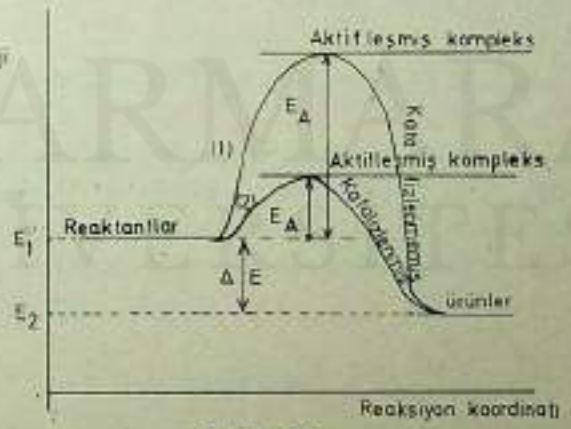
Adından anlaşıldığı gibi burada sistem homojen olup, reaktantlar ve katalizör gazdır. Katı yüzeyi veya sıvı söz konusu değildir. Böyle bir homojen gaz ortamında yürüyen katalizlenmiş reaksiyon için *Homojen Kataliz* deyimini kullanıyoruz. Buna iyi bir örnek kurşun odalar yönteminde sülfirik asit elde edilmesidir.

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

$$NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$$

$$\text{Toplam : } SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$$

Gaz halindeki NO_2 katalizör olup $SO_2 \rightarrow SO_3$ gaz reaksiyonunu yürütür. Katalizör ilk adımda reaksiyona girer ve ikinci adımda tekrar elde edilir ve olay böylece sürer.



Şekil 6-5.

(1) Katalizlenmemiş reaksiyon (üstteki eğri) E_A değeri büyük (reaksiyon yavaş).

(2) Katalizlenmiş reaksiyon (alttaki eğri). E_A değeri küçük (reaksiyon hızlı); ΔE ise reaksiyonun verdiği net enerjiyi gösteriyor.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Katalizör sayesinde aktifleşme enerjisi küçülür. Örneğin di-izopropil eter'in termik ayrışması, katalizsiz ise E_A = 61 Kcal/mol olduğu halde, iyod buharının katalizörlüğü karşısında ise E_A = 28,5 Kcal/mol olarak ölçülmüştür. Şekil (6-5) katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonların aktifleşme enerjisini gösteriyor.

B — Sıvı fazda Homojen Kataliz

Burada da gaz fazında olduğu gibi, katalizör önce bir reaktantla reaksiyon verir sonra tekrar tekrar ortaya çıkarak görevini sürdürür ve ilk kimyasal haliyle elde edilir. Örnek olarak bromat ve As (III) iyonu arasındaki çözelti reaksiyonunu verebiliriz.

Bu homojen reaksiyon yavaş yürür. Fakat çok az miktarda osmium (VIII) iyonları sayesinde büyük bir hız kazanır. Reaksiyonun aşağıdaki gibi adımlardan geçtiği anlaşılmıştır:

$$As(III) + Os(VIII) \rightarrow As(V) + Os(VI) \quad (1)$$

$$BrO_3^- + 2\,H^+ + Os(VI) \rightarrow Os(VIII) + BrO_2^- + H_2O \quad (2)$$

$$BrO_2^- + 2\,H^+ + As(III) \rightarrow BrO^- + H_2O + As(V) \quad (3)$$

$$BrO^- + 2\,H^+ + As(III) \rightarrow Br^- + H_2O + As(V) \quad (4)$$

Toplam : $BrO_3^- + 6\,H^+ + 3\,As(III) \rightarrow Br^- + 3\,H_2O + 3\,As(V)$ (5)

(1) ve (2) adımları katalizörün reaksiyona girip tekrar ortaya çıkma adımlardır. Os(VIII) katalizörü yokken (5) ile gösterilen asıl reaksiyon çok yavaş yürür. Os(VIII) katalizörü katılınca, aktifleşme enerjisi küçülür ve yukarda görülen dört adım üzerinden, reaksiyon çok hızlı yürür.

C — Özgül (spesifik) Asit - Baz katalizi

Bir asit veya baz homojen bir ortamda bir reaksiyonu katalizliyorsa burada asit - baz katalizi vardır. Brönsted'in asit ve baz tanımını hatırlayalım. Asit, başka bir molekûle proton verebilen maddedir. Baz ise, bir asitten proton alan maddedir:

$$A \rightleftarrows H^+ + B \quad (6\text{-}29)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A = asit, B = baz olup ikisine birden *konjüge asit-baz çifti* denir. Örneğin, % 100 saf asetik asit iletken değildir ve H^+ iyonları içermez. Eski teori açısından bakılırsa asit değildir. Brönsted teorisi açısından bakılırsa bir asittir çünkü dissosiye olmamış asetik asit molekülleri bir baza proton verebilir. Aynı şekilde, saf amonyak sıvısı OH iyonu içermediği halde bir bazdır, çünkü asitten proton alabilir ve NH_4^+ iyonu oluşturur. Sulu çözeltide asetat iyonu bir bazdır, amonyum iyonu ise bir asittir.

Asit - baz katalizinde, suyun rolü büyüktür. Su polar bir sıvı olup, dielektrik sabiti büyük olduğu için elektrolit maddeler için iyi bir çözücüdür. Su hem asit hem de baz rolü oynayabilir. Hem asit hem de baz rolü oynayabilen maddelere *anfoter madde* denir. Anfoter bir maddeyi HX ile gösterelim. Böyle bir madde bir asit (HA) karşısında veya bir konjüge baz (A^-) karşısında şu denge reaksiyonlarına girer:

$$\underset{\text{baz}}{HX} + \underset{\text{asit}}{HA} \rightleftarrows \underset{\text{asit}}{XH_2^+} + \underset{\text{baz}}{A^-}$$

$$\underset{\text{asit}}{HX} + \underset{\text{baz}}{A^-} \rightleftarrows \underset{\text{baz}}{X^-} + \underset{\text{asit}}{HA}$$

Su, metil alkol ve etil alkol birer anfoter maddedir. Proton tek başına çözeltide bulunamaz, daima solvatize olmuş haldedir ve H_3O^+ şeklindedir. Buna kısaca H^+ diyoruz.

Asit - baz katalizi için hem asit hem de baz gereklidir. Kataliz sabiti sayesinde asit - baz katalizinin verimi ölçülebilir. Bir çözeltide asitler ve bazlar varsa, herbirinin kataliz reaksiyonuna katkısı olacaktır. Çözeltide zayıf bir asit (HA) ve onun konjüge bazı (A^-) bulunuyorsa, *genel kataliz* hız sabiti de k ise, şunu yazabiliriz:

$$k = k' + k_1 [H^+] + k_2 [OH^-] + k_3 [HA] + k_4 [A^-] \qquad (6\text{-}30)$$

Burada k' = katalizlenmemiş reaksiyonun hız sabiti, k_1, k_2, k_3, k_4 ise sırasiyle H^+, OH^-, HA ve A^- nın kataliz hız sabitidir.

Asit - baz katalizi için hem asit hem de baz gerekli ise de bazı reaksiyonlarda, kataliz hızı yalnız H^+ derişimine bağlıdır. Buna *özgül asit katalizi* diyoruz. Buna göre (6-30) bağıntısı şöyle kısalır:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$k = k_1 [H^+] \tag{6-31}$$

ve aktifliği derişime eşit alırsak

$$\log k = \log k_1 - pH \tag{6-32}$$

elde ederiz. Bu son bağıntıya göre log k ile PH grafiğe alınırsa eğimi −1 olan bir doğru elde edilir. Aynı şekilde katalizin sadece OH^- tarafından yapıldığı *özgül baz katalizi* halinde şunları yazabiliriz:

$$k = k_2 [OH^-] \tag{6-33}$$

$$\log k = \log k_2 + \log [OH^-]$$

$$K_{su} = [OH^-]\,[H^+] = 10^{-14}$$

$$\boxed{\log k = \log k_2 + \log K_{su} + pH} \tag{6-34}$$

Yine log k ile pH grafiğe geçirilirse eğimi +1 olan bir doğru elde edilir.

D — Genel Asit - Baz Katalizi

Yukarda özgül asit katalizi ve özgül baz katalizi halleri incelendi. Şimdi de *Genel asit - baz katalizine* bakalım. HA asidi ile katalizlenen bir reaksiyonu ele alalım. S harfi ile glukoz gibi substrat diyeceğimiz bir molekülü gösteriyoruz.

$$S + HA \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} S H^+ + A^- \tag{6-35}$$

$$S H^+ + H_2O \xrightarrow{k_1} \text{ürün(ler)} \tag{6-36}$$

Bu reaksiyonun incelenmesi Kesim (5-1) de gördüğümüz Lindemann teorisi gibi yapılabilir. Protonlanmış sübstrat (SH^+) oluşumu ile harcanmasının eşit olduğu kararlı hal düşünülebilir ve şöyle gösterilebilir:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$k\,[S]\,[HA] = k'\,[SH^+]\,[A^-] + k_1\,[SH^+] \qquad (6\text{-}37)$$

oluşma hızı = harcanma hızı

$$[SH^+] = \frac{k[S]\,[HA]}{k'[A^-] + k_1} \qquad (6\text{-}38)$$

a) $k_1 \gg k'[A^-]$ ise, $k'[A^-]$ terimi ihmal edilebilir ve

$$[SH^+] = \frac{k\,[S]\,[HA]}{k_1} \qquad (6\text{-}39)$$

elde edilir. Bu halde reaksiyon HA asidi ile *genel katalizlenmiştir* denir. (6-39) a göre reaksiyonun genel hızı $[SH^+]$ ile orantılı, dolayısiyle substrat derişimi [S] ile ve moleküler haldeki asit derişimi [HA] ile orantılıdır.

b) $k_1 \ll k'[A]$ ise, k_1 ihmal edilebilir ve

$$[SH^+] = \frac{k\,[S]\,[HA]}{k'\,[A]} \qquad (6\text{-}40)$$

elde edilir. Ancak HA asidi iyonlaşma vereceğinden

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad (6\text{-}41)$$

$$K = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} \qquad (6\text{-}42)$$

(6-42) ve (6-40) dan şunu yazabiliriz

$$[SH^+] = \frac{k\,[S]\,[H^+]}{k'\,K} \qquad (6\text{-}43)$$

elde edilir. Bu halde reaksiyonda *özgül asit katalizi* var demektir. Çünkü [HA] ve $[A^-]$ ne olursa olsun reaksiyon hızı yalnız $[H^+]$ ile orantılıdır. (6-43)a göre reaksiyon hızı $[SH^+]$ ile orantılı olup dolayısiyle $[H^+]$ ile orantılıdır. Özgül asit katalizi bu $[H^+]$ ile orantılı olmasından geliyor. (a) halinde ise «genel katalizlenmiştir» dedik çünkü (6-39) bağıntısında $[H^+]$ yoktur; (b) haline ait olan (6-43) bağıntısında ise $[H^+]$ vardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

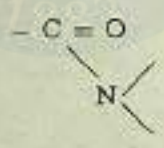
6 - 9 . Enzim Katalizi

Enzimlerin diğer katalizörlerden farkı, canlı organizmalarca üretilen büyük molekülllü maddeler olmalarıdır. Birer protein olan ve molekül ağırlığı 10 000 - 1000 000 arasında olan enzimlerin aktifliği, bazan metal iyonundan bazan da kovalent molekülden gelir ki bunlardan kovalent maddeye Ko — Enzim denir. İyonlar K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{+2} ve Cu^{+2} gibi iyonlardır. İyonlara da *Aktivatör* denir. Enzim'in en ilginç özellikleri şunlardır: a) Enzim büyük katalizleme gücüne sahiptir. b) Enzim'in katalizleme etkisi spesifiktir. Yani bir enzim ancak belli bir reaksiyonu katalizler. Her reaksiyonu katalizlemez.

Örneğn *üreaz* enzimi ürenin karbon dioksit ve amonyak haline dönüşme reaksiyonunu katalizler:

$$H_2N - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - NH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{üreaz}} 2\,NH_3 + CO_2 \qquad (6\text{-}44)$$

Üre ve *biuret* maddeleri



grubu içeren ve *amid* grubuna giren maddelerdir. Biuret'de kimyasal olarak CO_2 ve NH_3 haline dönüşebilir. Fakat bu dönüşmeyi üreaz enzimi yapamaz. Böylece sadece ürenin ayrışmasını katalizleyen üreaz enzimi için *mutlak sepesifik* enzimdir denir. Başka bazı enzimler daha az spesifiktirler ve bunlara *reaksiyon sepesifik* veya *grup sepesifik* denir. *Alkol dehidrogenaz*, sadece alkolleri aldehidlere çeviren bir enzimdir.

Enzimler, diğer katalizörlere göre çok daha etkindirler. Ürenin, H^+ iyonları ile hidrolizinin aktifleşme enerjisi E_A = 24,9 Kcal/mol olduğu halde, aynı reaksiyonun üreaz enzimi ile katalizlenmesi halinde E_A = 6,9 Kcal/mol olmaktadır. Aynı molaritelerde, üreaz enzimi, asit katalizörden 10^{12} kez daha etkindir. *Katalaz* enzimi, H_2O_2 nin parçalanması reaksiyonunu Fe^{2+} ye göre 10^5 kez daha hızlı yürütür. Enzimlerin vücuttaki derişimi çok küçük olduğu halde, vücuttaki reaksiyonların hızlı bir şekilde olmasını sağlarlar. Vücuttaki enzim deri-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

şimi 10^{-8} ile 10^{10} mol/l kadardır. Vücuttaki diğer maddelerin (enzim sayesinde reaksiyon veren madde veya substrat) derişimi ise 10^{-6} mol/l veya daha fazladır. Enzim molekülünün büyüklüğü ise, substrat dediğimiz maddeye göre çok daha fazladır.

Bir enzim görevini şöyle yapar. Önce Substrat adını verdiğimiz maddelerden biri bir reaktant ile birleşerek *aktifleşmiş kompleks* verir. Bu aktif kompleks başka bir reaktantla reaksiyon vererek, ürünü verir ve enzim yeniden elde edilir. Enzimle katalizlenen reaksiyonlarda reaktantlara genellikle *substrat* denir ve enzim katalizi şöyle gösterilir :

$$\underset{\text{(Enzim)}}{E} + \underset{\text{(Substrat)}}{S} \longrightarrow \underset{\text{(Enzim-Substrat aktif kompleksi)}}{E - S} \longrightarrow \underset{\text{(Enzim)}}{E} + \underset{\text{(Ürün)}}{P} \qquad (6.45)$$

Enzim reaksiyonlarında genellikle, reaksiyon hızı enzim derişimi ile orantılıdır. Sübstrat derişimi büyük ise, reaksiyon hızı sübstrat'a bağlı değildir yani reaksiyon sübstrat açısından sıfırıncı basamak reaksiyonudur. Sübstrat derişimi çok azaltılırsa, reaksiyonun basamağı yükselir ve nihayet, reaksiyon hızı sübstrat derişimi ile orantılı hale gelir. Bir tane sübstrat içeren bir reaksiyonun enzimle katalizlenmesi kinetiğini aydınlatan mekanizmaya *Michaelis-Menten mekanizması* denir.

Burada E = Enzim, S = Sübstrat, ES = Enzim-Sübstrat kompleksidir:

$$E + S \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} ES \qquad (6.46)$$

$$ES \xrightarrow{k_1} E + \text{Ürün(ler)} \qquad (6.47)$$

Bu iki reaksiyon Özgül ve Genel asit – baz katalizinde gördüğümüz (6-35) ve (6-36) reaksiyonlarına benziyor. Kararlı hal ilkesini kabul edersek, ES ara maddesinin oluşma ve harcanma hızlarını eşit yazabiliriz.

$$k\,[E]\,[S] = k'\,[ES] + k_1\,[ES] \qquad (6.48)$$

Enzim ortamda ya serbest (E) halinde veya kompleks (ES) halinde bulunacaktır. O halde başlangıçta ortama ilave ettiğimiz enzim derişimi $[E]_o$ ise şunu yazabiliriz :

$$[E]_o = [E] + [ES] \tag{6-49}$$

yazabiliriz. (6-48) deki [E] yerine (6-49) ile verilen [E] değerini koyarsak

$$k\,([E]_o - [ES])\,[S] = (k' + k_1)\,[ES] \tag{6-50}$$

$$[ES] = \frac{k\,[E]_o\,[S]}{k' + k_1 + k[S]} \tag{6-51}$$

olur. (6-47) denklemine göre reaksiyonun hızı k_1 [ES] dir. O halde

$$R.H = k_1\,[ES] = \frac{k\,k_1\,[E]_o\,[S]}{k' + k_1 + k[S]} \tag{6-52}$$

elde edilir.

sağ tarafın pay ve paydasını k ile bölersek

$$R.H. = \frac{k_1\,[E]_o\,[S]}{K_m + [S]} \tag{6-53}$$

buluruz ki burada K_m = Michaelis-Menten sabiti olup

$$K_m = \frac{(k' + k_1)}{k} \tag{6-54}$$

ile verilmiştir. k_1 in k' den çok daha küçük olduğu hallerde K_m sabiti, ES in dissosyasyon sabitine eşittir çünkü böyle hallerde (6-54) bağıntısı

$$K_m = \frac{k'}{k} \tag{6-55}$$

olur ki bu da ES $\rightleftarrows$ E + S denge reaksiyonunun denge sabiti veya dissosyasyon sabitidir. (6-53) denklemine göre Reaksiyon Hızı (R.H.), enzim derişimiyle doğru orantılıdır. Ayrıca R.H. sübstrat derişimine de bağlıdır. (6-53) denkleminin eğrisi Şekil (6-6) daki gibidir. Bu şekilde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

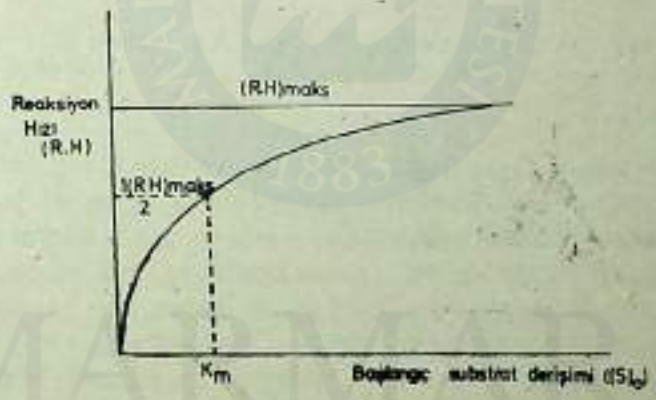
Enzim derişimi sabit olmak üzere ordinat ekseni başlangıçtaki sübstrat derişimini göstermektedir.

(6-53) denklemini daha iyi anlayabilmek için iki hal düşünebiliriz.

(a) Sübstrat derişimi çok küçük : $[S] \ll K_m$ olacağından (6-53) denkleminin paydasındaki [S] ihmal edilebilir ve

$$R.H. = \frac{k_1 [E]_o [S]}{K_m} \qquad (6\text{-}56)$$

elde edilir. Bu son bağıntıya göre reaksiyon 1 nci basamaktandır; yani hız [S] in 1 nci kuvvetiyle orantılıdır.



Şekil 6.6.

Michaelis-Menten mekanizmasına uyan bir Enzim-Sübstrat reaksiyon eğrisi. $[E]_o$ = sabit.

Eğri $[S]_o$ çok küçükken (eğrinin sol tarafı) 1 nci basamak reaksiyonunu gösteriyor.

(b) Sübstrat derişimi çok büyük : $[S] \gg K_m$ olacağından (6-53) denkleminin paydasındaki K_m ihmal edilebilir ve

$$R.H. = k_1 [E]_o \qquad (6\text{-}57)$$

$$RH_{maks} = k_1 [E]_o$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olur. Bu halde bir maksimum hıza (RH_{maks}) ulaşılır. Yani bütün enzim, enzim-substrat kompleksi haline geçmiştir. (6-57) denkleminden görüldüğü gibi bu kez reaksiyon Sübstrata göre sıfırıncı basamaktandır. Yani hız [S] in sıfırıncı kuvvetiyle orantılıdır. Eğrinin sağ tarafı bunu gösteriyor. (6-57) bağıntısı (6-53) de yerine konursa

$$RH = \frac{(RH_{maks})\,[S]}{K_m + [S]} \qquad (6\text{-}58)$$

elde edilir. Yukarda gördüğümüz (a) ve (b) halleri daha önce adsorpsiyon kısmında gördüğümüz (6-22) ve (6-24) denklemlerine karşılıktır.

Michaelis - Menten sabiti (K_m)nin birimi derişim birimi olup, $RH_{maks}/2$ kadar hız sağlayan Sübstrat derişimine eşittir.

$$K_m = \frac{1}{2}\,(RH_{maks}) \quad ; \quad (RH_{maks})/E_o$$

oranına *Dönüşüm Sayısı* denir. Dönüşüm sayısının birimi zamanın tersidir. *Dönüşüm sayısı, «aktif merkez başına ve birim zamanda, ürün haline dönüşen sübstrat moleküllerinin sayısı»* olarak tanımlanır. Başka bir tanım şudur: Bir enzimin, Dönüşüm sayısı, her enzim molekülü başına dakikada katalizlenen sübstrat moleküllerinin sayısıdır. Örneğin bir enzimin dönüşüm sayısı 10 000 — 5000 000 arasında olabilir. Katalaz enzimi, H_2O_2 nin H_2O ve O_2 haline parçalanmasını katalizler ve bu olayın dönüşüm sayısı 5 milyondur. Yani 1 dakikada, 5 milyon H_2O_2 molekülü katalizlenerek parçalanır. Karbonik anhidraz enzimi, $H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$ reaksiyonunu katalizler ve dönüşüm sayısı 36 milyondur.

(6-58) denklemi şöyle de yazılabilir:

$$\frac{[S]}{RH} = \frac{[S]}{RH_{maks}} + \frac{K_m}{RH_{maks}} \qquad (6\text{-}59)$$

Böylece [S]/RH oranları [S] değerlerine karşı grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $1/RH_{maks}$ verir. Ordinatı kestiği nokta ise K_m/RH_{maks} değerini verir. Bunlardan Michaelis - Menten sabiti (K_m) bulunur k_1 ise (6-57) den bulunabilir. Çünkü RH_{maks} denel olarak

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(grafikten) bulunabilir, $[E]_o$ ise bizce bilinmektedir. Örnek olarak GPNA maddesi (N – glutamil – L – fenil alanin P — nitroanilid) Kimotripsin enzimi ile reaksiyon verir (katalizlenir). Bu enzim katalizi reaksiyonunun deneyle bulunan Michaelis - Menten sabiti, maksimum reaksiyon hızı ve k_1 hız sabiti değerleri şöyledir. $K_m = 1.1 \times 10^{-3}$ mol/l; $RH_{maks} = 1,3 \times 10^{-5}$ mol/l dak ; $k_1 = 3,2$ dak^{-1}.

Alıştırma 6-1 . CO gazının O°C de odun kömürü üzerinde adsorpsiyonu denel olarak incelenmiş ve aşağıdaki değerler bulunmuştur. Kömür miktarı 3 gramdır. Adsorplanan gaz hacimleri O°C de ve 1 atm basınçtaki değerlerdir.

Gaz basıncı P(mm Hg) :	100	200	300	500	700
adsorplanan hacim V(ml) :	10,1	18,6	26,0	37,0	46,0

a) Bu denel bulguların Langmuir adsorpsiyon izotermine uyup uymadığını gösteriniz.

b) Langmuir denklemindeki b sabitini bulunuz.

Çözüm : (a) Langmuir izotermi (6-7); (6-9) ve (6-10) ile verilmiştir. (6-10) denklemini kullanalım. Yukardaki değerlerden yararlanarak şu cetveli hazırlarız :

P :	100	200	300	500	700
P/V :	9,90	10,8	11,5	13,5	15,2

P/V değerleri ordinatta ve P değerleri de absiste olarak Şekil (6-7) deki grafiği çizeriz. Grafiğin doğru olması bu reaksiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösteriyor.

b) (6-10) denklemi şudur :

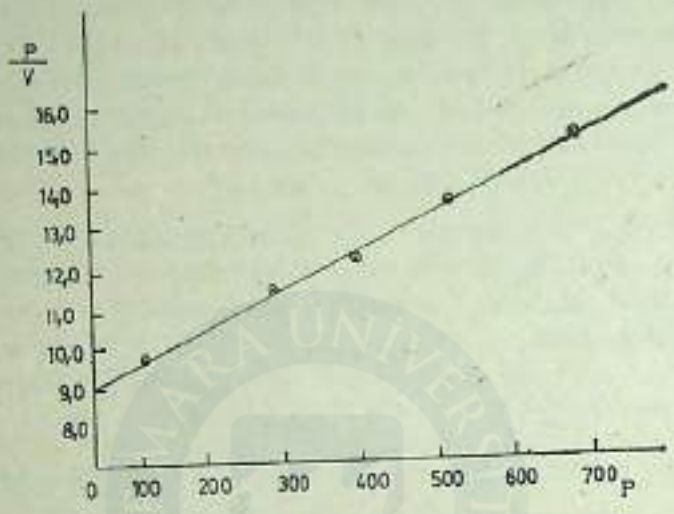
$$\frac{P}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} \cdot P$$

Doğrunun eğimi b/a ve kesim yeri 1/a olduğundan b ve a hesaplanır.

$$\text{Eğim} = 0,009 = \frac{b}{a} \quad \text{ve} \quad 1/a = 9,0 \text{ değerleri}$$

$$b = 0,001$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.7.

verir. Bu (6-7), (6-9) ve (6-10) denklemlerindeki b sabitidir.

Alıştırma 6-2 . Hidrojen gazının bakır tozu üzerinde adsorpsiyonu 25°C de incelenmiş ve aşağıdaki denel değerler ölçülmüştür.

a) Bu değerlerin Langmuir denklemine uyduğunu gösteriniz.

b) Yüzeyin tam kaplanması için adsorbe olması gereken gaz hacmini (V_∞) bulunuz?

c) Langmuir sabitini (b) bulunuz?

P(mm Hg)	:	0,20	0,98	1,90	4,06	7,52	11,96
V(ml)	:	0,043	0,164	0,222	0,322	0,412	0,470
P/V	:	4,65	5,97	8,58	12,6	18,2	25,4

Çözüm : a) (6-7) denklemi Langmuir denkleminin dayandığı bir bağıntı olup yüzeyin kaplanmış kesri (θ) yı verir.

$$\theta = \frac{b \cdot P}{1 + bP}$$

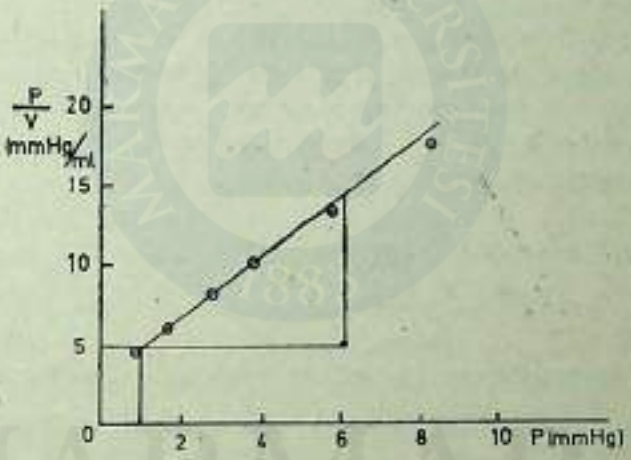
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

buradan $bP\theta + \theta = bP$ bulunur. $\theta = V/V\infty$ yazabiliriz. V = Yüzeyin bir kısmının kaplanması için adsorbe edilmesi gereken gaz hacmi, $V\infty$ = Yüzeyin tamamen kaplanması için gereken gaz hacmidir.

θ nın bu yeni değeri yerine konursa

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{b\,V\infty} + \frac{P}{V\infty}$$

elde edilir. Demek ki P/V ile P grafiğe alınırsa bir doğru çıkacak, doğrunun eğimi $1/V\infty$, ordinatı kesim noktası ise $1/V\infty \cdot b$ olacaktır.



Şekil 6-8.

Doğru elde edilmesi, Langmuir denklemine uygunluğu gösteriyor.

b) Eğim = 2,7 = $1/V\infty$; $V\infty$ = 0,37 ml olur. Demek ki bakır tozunun yüzeyinin H_2 gazı tarafından tamamen kaplanması için 0,37 ml gaz adsorbe olmalıdır.

c) Ordinatı kesim noktası = 4,0 = $1/b \cdot V\infty$; $b = \frac{1}{4} \times 0{,}37$; b = 0,68 mm Hg^{-1} bulunur.

Alıştırma 6-3 . Langmuir izotermini göz önünde tutarak aşağıdaki adsorpsiyon olaylarını açıklayınız? (1) Amonyak gazının Tungsten metali üzerinde ayrışması sıfırıncı basamaktan bulunuyor. (2) N_2O

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

gazının altın metali üzerinde ayrışması birinci basamaktan bulunuyor. (3) Amonyak gazının platin üzerinde ayrışması, amonyak basıncı ile doğru ve hidrojen basıncı ile ters orantılı bulunuyor.

Çözüm : (1) NH_3 gazı Tungsten üzerinde kuvvetle (çok) adsorbe oluyor ve yüzey tamamen kaplanıyor (6-24 bağıntısına bakınız).

(2) N_2O gazı Altın üzerinde zayıf bir şekilde (az) adsorbe oluyor (6-22) bağıntısına bakınız). (3) Amonyağın ayrışma ürünlerinden H_2 gazı yüzeyde adsorplanıyor, reaktant olan NH_3 ise zayıf bir şekilde adsorplanıyor. (6-28 bağıntısına bakınız).

Problemler

6-1. Freundlich izotermi $y = k \cdot p^{1/n}$ olup, k ve n sabitlerdir. Langmuir izotermi ise $y = ap/(1+bp)$ olup a ve b sabitlerdir. 10 gram karbon üzerinde O°C de CH_4 adsorpsiyonu deneel olarak incelenmiş ve aşağıdaki değerler ölçülmüştür. Bu adsorpsiyon olayının hangi izoterme daha iyi uyduğunu gösteriniz.

P (mm Hg)	:	100	200	300	400
V (ml)	:	97,6	145	183	215

Cevap : Verilen değerler Freundlich izotermine daha iyi uyuyor.

(Yol gösterme : Freundlich izotermi için (6-13) bağıntısına göre log y ve log c değerleri grafiğe geçirilir. Langmuir izotermi için de (6-10) bağıntısına göre P/y (veya P/V) ve P değerleri grafiğe geçirilir. Hangisi tam bir doğru veriyorsa, o izoterm geçerli demektir).

6-2. Azot gazının mika üzerinde (çok düşük sıcaklıkta) adsorpsiyonu için aşağıdaki değerler ölçülmüştür.

P(Torr)	:	2×10^{-3}	$2{,}5 \times 10^{-3}$	$3{,}0 \times 10^{-3}$	$3{,}6 \times 10^{-3}$	$4{,}5 \times 10^{-3}$
V(mm^3/g)	:	12,0	13,4	15,1	17,0	19,0

Bu değerlerin, Freundlich denklemine uyduğunu gösteriniz. (Yol gösterme : (6-13) denklemini kullanabilirsiniz. log V ve log P değerlerinin grafiği bir doğru verirse, olay Freundlich denklemine uyuyor demektir).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7. FOTOKİMYA

Bir molekülü aktifleştirmek için termik etkiden yararlanabiliriz. Maddenin ısıtılması ile sıcaklığı yükselir ve verilen ısı molekülleri tarafından çeşitli şekillerde alınır. Bunlardan biri de aktifeşme veya moleküllerin aktive edilmesidir. Normalden daha fazla enerjisi olan bir moleküle aktifleşmiş molekül deriz. Molekülü aktive etmek için başka bir yol da elektromanyetik radyasyonlar kullanmaktır. Işık fotonları, yüksek enerjili β ışınları, nötronlar, protonlar, α tanecikleri ile bir madde dövülürse, maddenin molekülleri aktive edilebilirler. Eğer maddenin üzerine gönderdiğimiz ışınlar görünür ışık, kızılötesi veya morötesi ışık gibi dalga boyu 10^3 ile 10^4 A° arasında olan ışık ise *Fotokimya* söz konusu olur. Maddenin üzerine yüksek enerjili β, nötron, proton, α tanecikleri gönderiliyorsa *Radyasyon Kimyası* söz konusu olur.

Işık sayesinde aktive edilen molekül sayısı ve aktif molekül derişimi ışığın şiddetine bağlıdır. Bu tür fotokimyasal reaksiyonların hızı sıcaklığa bağlı değildir. Eğer bir fotokimyasal reaksiyonun hızı sıcaklıkla artıyorsa bunun nedeni, aktifleşmeden sonra kendini gösteren termik (ısı ile) reaksiyondur. Kendiliğinden olan reaksiyonlarda, ışık termik reaksiyonu daha da hızlandırır yani bir tür kataliz görevi yapar. Öte yandan, kendiliğinden olmayan reaksiyonlarda ise, sisteme verilen ışık enerjisi reaktantların serbest entalpisini yeterince artırarak ΔG nin negatif olmasını (yani reaksiyonun yürümesini) sağlar. Bunun bir örneği *Fotosentezdir*. Güneş ışığı ve klorofil sayesinde CO_2 ve H_2O bitkilerde birleşek karmaşık yapılı karbon hidratlara ve oksijene dönüşür. Işık ortadan kalkarsa bu ürünler tekrar yükseltgenerek CO_2 ve H_2O verirler. Ayrıca güneşten alınan enerji geri verilir. Başka örnekler şunlardır: oksijenin fotokimyasal olarak ozona dönüşmesi; HCl'ün H_2 ve Cl_2 haline ayrışması.

7-1 *Grotthus - Draper kanunu*

Bu kanuna göre kimyasal bir değişmeyi ancak absorbe edilen (soğurulan) ışık yürütebilir. Her soğurulan ışık bir kimyasal reaksiyon

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

başlatmayabilir. Bir ortama giren ışığın şiddeti I_o ve ortamdan geçerek çıkan ışığın şiddeti de I ise, absorbe edilen ışık şiddeti şöyle gösterilebilir.

$$I_a = I_o - I \qquad (7\text{-}1)$$

Bir ortamdan geçerek çıkan ışığın şiddeti ise şöyledir

$$I = I_o \cdot e^{-kl} \qquad (7\text{-}2)$$

Buna *Lambert kanunu* denir. Çözeltilerde ve gazlarda ise Lambert kanunu yerine aşağıdaki *Beer kanunu* geçerlidir*:

$$I = I_o \cdot e^{-\varepsilon cl} \qquad (7\text{-}3)$$

Çözeltiler ve gazlar dışındaki ortamlar için geçerli olan Lambert denklemini şöyle de yazabiliriz.

$$I_a = I_o - I_o \cdot e^{-kl} \qquad (7\text{-}4)$$

$$= I_o (1 - e^{-kl})$$

Çözeltiler ve gaz ortamlar için geçerli olan Beer kanunu şöyle de yazılabilir.

$$I_a = I_o - I_o \cdot e^{-\varepsilon cl} \qquad (7\text{-}5)$$

$$= I_o (1 - e^{-\varepsilon cl})$$

Bu bağıntılarda ε = molar absorpsiyon katsayısı, c = Çözeltinin derişimi, k = absorpsiyon katsayısı, l = Işığın geçtiği ortamın kalınlığıdır.

---

* Fizikokimya Cilt V, Atom, Molekül ve Çekirdek, C. ŞENVAR, S. 420.

MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7-2. Einstein kanunu (Fotokimyasal Eşdeğerlik Kanunu)

Einstein'in Fotokimyasal Eşdeğerlik kanunu adını alan bu kanun şudur: Işık ile aktive edilen bir molekül veya atom yalnız bir ışık kuantumu absorbe eder. Bir molekül veya atom bir kuantum enerji absorbe edince kazanacağı enerji ışığın frekansına bağlı olup $E = h\nu$ ile verilmiştir. Molgram veya atom gram başına düşünürsek bu enerji $\Delta E = Nh\nu$ olur. Buna bir *einstein* denir ve şöyle verilmiştir.

$$\Delta E = \frac{2.859 \times 10^8}{\lambda} \text{ Cal/mol} \qquad (7\text{-}6)$$

Burada λ, Angström cinsinden ışığın dalga boyudur. Mor ötesi (UV) ışığın dalga boyu 1000 - 3000 A° arasında olup, *bir einstein* UV ışığın enerji eşdeğeri 100 - 300 KCal arasındadır.

Görünür ışığın dalga boyu, mordan kırmızıya kadar, 4000 - 7500 A° arasında olup, *bir einstein* görünür ışığın enerji eşdeğeri 70-40 Kcal arasındadır. Kızıl ötesi (IR) ışığın dalga boyu 8000 - 10 000 A° arasında olup, *bir einstein* IR ışığın enerji eşdeğeri 35-28 kcal arasındadır. Genellikle 2000 - 10 000 A° dalga boylu ışıklar aktifleşme yapabilir. Bu yüzden ışıkla aktifleşme enerjileri 143-28 kcal/mol olur.

Einstein'in (7-6) denklemiyle gösterdiğimiz bu kanununa *Fotokimyasal Eşdeğerlik kanunu* adı da verilir. Fotokimyasal eşdeğerlik kanunu ışık absorpsiyonu veya primer fotokimyasal olaylar için geçerlidir. Absorplanan kuantum sayısı ile reaksiyon veren molekül sayısı arasındaki ilişkiyi aşağıdaki *kuantum verimi* denklemiyle gösterebiliriz. *Kuantum verimi* veya bir fotokimyasal olayın verimi ϕ ile gösterilir:

$$\phi = \frac{\text{Belli bir zamanda reaksiyona giren molekül sayısı}}{\text{Aynı zamanda absorplanan ışık kuantumu sayısı}} \qquad (7\text{-}7)$$

$$\phi = \frac{\text{Belli bir zamanda reaksiyona giren mol sayısı}}{\text{Aynı zamanda absorplanan einstein sayısı}} \qquad (7\text{-}8)$$

$$\phi = \frac{\text{Kimyasal olarak reaksiyona giren molekül sayısı}}{\text{absorplanan foton sayısı}} \qquad (7\text{-}9)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kuantum verimi'nin değeri sıfır ile 10^6 arasında değişir.

Alıştırma 7-1. Bir organik maddenin fotokimyasal olarak bromlanması reaksiyonu, 4300 A° dalga boylu ışıkla 30°C de yapılmıştır. $1,4\times10^{-3}$ J s^{-1} şiddetindeki ışık 1100 saniyede, $7,5\times10^{-5}$ mol Br_2 harcanmasına neden oluyor. Organik maddenin çözeltisi ışığın % 80 ini absorbe ediyor. Bu olaydaki Kuantum verimi nedir?

Çözüm : $$E = h\nu \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,6\times10^{-34}\ (3\times10^{8})\ J\ s\ .\ m\ s^{-1}}{(4,3\times10^{-7})\ m}$$

$$E = \frac{6,6\times3,0\times10^{-26}}{4,3\times10^{-7}} = 4,60\times10^{-19}\ J/kuantum$$

$$\text{Absorplanan kuantum sayısı} = \frac{(1,4\times10^{-3}\ J\ s^{-1})\ (0,800)\ (1100)\ s}{4,60\times10^{-19}\ J\ kuantum^{-1}}$$

$$= 2,6\times10^{18}$$

$$\text{Reaksiyona giren } Br_2 \text{ moleküllerinin sayısı} = (7,5\times10^{-5}\ mol)\ (6,02\times10^{23}\ mol^{-1})$$

$$= 45,2\times10^{18}$$

$$\phi = \frac{45,2\times10^{18}}{2,6\times10^{18}} = 17,4$$

Alıştırma 7-2 HI nin fotokimyasal ayrışması reaksiyonunun kuantum verimi $\phi = 2$ dir. Absorbe edilen her kilojul ışık enerjisi için kaç mol HI ayrışacaktır? Kullanılan ışık, 253,7 n m dalga boylu UV ışıktır.

Çözüm : 1 mol gaz tarafından absorbe edilen ışığın enerjisi yukarda gördüğümüz gibi

$$E = Nh\nu = \frac{Nhc}{\lambda}$$

ile verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu ışık enerjisi miktarına *bir einstein* denir. Değer yerine konur:

$$E = \frac{(6{,}02\times10^{23})\ (6{,}6\times10^{-34}\ J.s)\ (3\times10^{8}\ m\ s^{-1})}{(253{,}7\times10^{-9}\ m)} = 469{,}8\ kJ/mol$$

1 mol tarafından soğurulan 1kJ ışık enerjisine karşılık einstein sayısı 1/469,8 dır.

$$\text{Kuantum verimi} = \phi = \frac{\text{Ayrışan molekül sayısı}}{\text{Soğurulan kuantum sayısı}}$$

$$\phi = \frac{\text{Ayrışan mol sayısı}}{\text{Soğurulan einstein sayısı}}$$

$$\text{O halde ayrışan HI mol sayısı} = \frac{2}{469{,}8} = 4{,}26\times10^{-3}/kJ$$

Yani soğurulan ışığın her kilojulu karşılığında $4{,}26\times10^{-3}$ mol HI ayrışmış demektir.

7-3. *Işığın atomlar ve moleküller tarafından absorpsiyonu*: Önce atomun ışığı absorbe edişini inceleyelim: Bir atom, ışık enerjisi absorbe edince ya iyonlaşır veya uyarılır. Uyarılmış bir atom normalden fazla enerjisi olan bir atom olup kararsızdır ve ortalama ömrü 10^{-8} saniye kadardır. Uyarılmış atom bu çok kısa zamanda başka bir tanecikle çarpışmazsa, fazla enerjisinin hepsini veya bir kısmını ışık halinde geri verir. Bu şekilde ışığın geri verilmesi (yayınlanması) *fluoresans* adını alır. Maddeye gönderilen ışık kesilirse, fluoresans yayını durur. Bazı hallerde ışık kesildiği halde fluoresans yayını devam ederki buna *Fosforesans* denir.

Fluoresans ve Fosforesans olaylarının başlangıç aşaması aynıdır. Ancak son aşaması değişik olmaktadır. Fluoresansta ışık hemen geri verilir; Fosforesans ta ise geç verilir. Fotokimyasal olarak uyarılmış olan bir atom, fluoresans yapmadan, başka bir atomla veya molekülle çarpışırsa, fluoresansı yapamaz çünkü enerjisini çarptığı taneciğe aktarır. Bu tür enerji aktarılması ile şu olaylar olabilir; Uyarılmış atomu yıldızlı olarak gösteriyoruz.

a) Uyarılmış atom, çarptığı atomu uyarabilir:

$$A^* + B \rightarrow A + B^*$$

b) Uyarılmış atom bir moleküle çarparak o molekülü uyarabilir.

$$A^* + B_2 \rightarrow A + B_2^*$$

c) Uyarılmış atom çarpıştığı moleküle reaksiyon verebilir.

$$A^* + B_2 \rightarrow AB + B$$

d) Uyarılmış atom bir molekülle çarpışır ve enerji alış verişi ile molekülün ayrışmasına neden olabilir. Bu şekildeki ayrışmaya *fotosensitizasyon* denir.

$$A^* + B_2 \rightarrow A + 2B$$

B molekülü dissosiye olmuştur. Şimdi de molekülün ışığı absorbe edişini görelim: Bir molekül ışık absorbe ederse (soğurursa), molekül ya aktive olur veya dissosiye olur. Hangisinin olacağı soğurulan enerji miktarına ve ışığın frekansına bağlıdır. Fotokimyasal olarak aktive edilen bir molekül, başka bir tanecik ile çarpışmazsa, fluoresans yapar. Işık enerjisinin molekül tarafından absorplanması, molekülün dissosiye olmasına neden olur.

Genellikle, fotokimyasal olaylarda, molekül ışığı absorbe ediyorsa ilk adımda bazı moleküller atomlara, veya daha basit moleküllere veya serbest radikallere dissosiye olurlar. Bu dissosyasyon ürünleri de kendi aralarında veya başka tanecciklerle reaksiyon vererek olayı sürdürürler. Atomların ışığı absorbe etmesinde olduğu gibi, ilk fotokimyasal adım dissosyasyondur. İkinci fotokimyasal adım termik (ısı etkisi ile) olan reaksiyonlardır.

7-4. *Kinetik ve Fotokimya*

Örnek olarak bir B_2 molekülü düşünelim ve bunun fotokimyasal dissosyasyonunu inceleyelim. Reaksiyon $B_2 \rightarrow 2\ B$ olup ışık sayesinde olur. Bu reaksiyonun aşağıdaki adımları izlediğini düşünelim (Zincir reaksiyonlarla ilgili olan Bölüm 5, denklem 5-26 ya bakınız).

$$B_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} B_2 \text{ (aktifleşme)} \qquad (1)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$B_2^* \xrightarrow{k_2} 2\,B \quad \text{(Dissosyasyon)} \tag{2}$$

$$B_2^* + B_2 \xrightarrow{k_3} 2\,B_2 \quad \text{(aktifliğin yitirilmesi)} \tag{3}$$

İlk adımda ışık kuantumu B_2 molekülü tarafından absorbe ediliyor ve aktif B_2^* elde ediliyor. Bu aktif B_2^* molekülü (2) adımiyle dissosiye olabilir veya aktif olmayan B_2 ile çarpışarak (3) adımiyle aktifliğini yitirebilir. Ürün olan B atomları (2) adımında elde ediliyor. B nin oluşma hızını şöyle yazabiliriz:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[B_2^*] \tag{7-10}$$

B_2^* ile gösterdiğimiz aktif moleküllerin derişimini bulmak için, zincir reaksiyonlarda yaptığımız gibi kararlı haller ilkesinden yararlanırız; çünkü bu aktif molekül de bir radikal gibi düşünülebilir.

B_2^* oluşma hızı şudur:

$$\frac{d[B_2^*]}{dt} = k_1 \cdot I \tag{7-11}$$

Burada I = ışık şiddetidir. Aktif moleküllerin oluşum hızı (1) adımında oluyor ve ışık şiddetiyle orantılı olduğu için (7-11) denklemini yazdık. B_2^* nin harcanması ise (2) ve (3) adımlariyle oluyor:

$$-\frac{d[B_2^*]}{dt} = k_2[B_2^*] + k_3[B_2^*][B_2] \tag{7-12}$$

Bu iki hız eşit olduğundan, bu eşitliği yazıp $[B_2^*]$ yi buluruz

$$[B_2^*] = \frac{k_1 I}{k_2 + k_3[B_2]} \tag{7-13}$$

$[B_2^*]$ değeri (7.10) da yerine konursa

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[B_2^*] = \frac{k_2 k_1 I}{k_2 + k_3[B_2]} \tag{7-14}$$

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

elde edilir. Bir B_2 molekülünden iki B elde edildiği için Fotokimyasal verim ϕ şöyle olur.

$$\phi = \frac{1}{2\,I} \cdot \frac{d\,[B]}{dt} = \frac{1}{2}\left(\frac{k_2\, k_1}{k_2 + k_1\,[B_2]} \right) \qquad (7\text{-}15)$$

Bu tür fotokimyasal reaksiyonlarla yapılan denel incelemeler bu denklemin geçerli olduğunu göstermektedir. Örneğin kloroformun fotokimyasal klorlanması reaksiyonu incelenmiş ve CCl_4 oluşma hızının $[Cl_4]^{1/2}$ ile ve $I^{1/2}$ ile orantılı olduğu denel olarak bulunmuştur. Bu reaksiyon için yukardakine benzer şekilde 4 adımlı bir mekanizma önerilmiş ve adımlara yukardaki yöntem uygulanınca denel bulgunun aynı teorik olarak bulunmuştur.

Brom ve hidrojen arasındaki Fotokimyasal Reaksiyon

$Br_2 + H_2$ reaksiyonu 160° — 218°C arasında denel olarak incelenmiş ve HBr oluşma hızı için

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2]\, I^{1/2}}{1 + k'\,([HBr]/[Br_2])} \qquad (7\text{-}16)$$

bulunmuştur. Bu bağıntı reaksiyonun basit ve tek adımlı bir olay olmadığını gösteriyor. Bu yüzden bu olayı araştıran Bodenstein ve Lütkemeyer bir zincir reaksiyon mekanizması önermişlerdir (5-26 denklemindeki adımlara bakınız). Bu 5 adımlı zincir reaksiyon mekanizmasına, Bölüm 5 de gördüğümüz gibi, kararlı haller ilkesi uygulanırsa (7-16) bağıntısı bulunur ki bu bağıntı (5-25) ve (5-33)'ün aynıdır. (7-16) dan yararlanarak kuantum verimi şöyle yazılabilir:

$$\phi = \frac{1}{I} \cdot \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2]/\sqrt{I}}{1 + k'\,([HBr]/[Br_2])} \qquad (7\text{-}17)$$

Bu durum şunu gösteriyor: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$ reaksiyonu ışık etkisiyle (Fotokimyasal yoldan) oluşturulursa (5-26) daki adımlardan geçiyor. Tek fark şudur: (5-26) daki (1) numaralı adım burada ışık sayesinde oluşuyor ve o yüzden (7-16) denklemine $[Br_2]^{1/2}$ yerine $I^{1/2}$ görülüyor.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sıvı Fazda Fotokimyasal Reaksiyon

Sıvı fazda olan birçok madde fotonların etkisiyle reaksiyon verir. mektedir. Bu reaksiyonlar ya doğrudan doğruya ışık absorpsiyonu ile olur ya da fotosentisizasyon yolu ile olabilir. Sıvı fazdaki Fotokimyasal reaksiyon, gaz fazdakine göre daha az verimle olur. Bunun nedeni şudur : Sıvı fazda aktif bir molekül başka moleküllerle daha sık çarpışarak aktifliğini yitirebilir. Ayrıca sıvı fazda oluşan radikallerin ortalama serbest yolu çok kısa olduğu için, kendi aralarında çarpışarak birleşirler ve aktifliklerini yitirirler. Sonuçta, sıvı fazda kuantum verimi küçük olur. Cetvel (7-1) de Gaz ve Sıvı fazlardaki kuantum verimleri görülüyor. Aynı dalga boylu ışıkla yürütülen reaksiyonlar için, sıvı fazda ϕ nin daha küçük olduğu görülüyor.

Cetvel 7-1. Gaz ve Sıvı fazlarda kuantum verimi

	λ(A°)	Sıvı fazda ϕ	Gaz fazında ϕ
$NO_2 \rightarrow NO + \frac{1}{2} O_2$	4050	0,03	0,50
$Cl_2O \rightarrow Cl_2 + \frac{1}{2} O_2$	4358	1,8	3,2
$2\,NH_3 \rightarrow N_2 + 3\,H_2$	2100	0	~ 0,20

Katı ortamda Fotokimyasal reaksiyon

Işık katı maddelere de etki edebilir. Örneğin gümüş tuzları ışık karşısında kararırlar. Boyalar güneş ışığı karşısında soluk bir renk alırlar. Katılarda fotokimyasal olay (fotoliz) için iyi bir örnek fotoğraf olayıdır. Bir fotoğraf filmi üzerinde jelatinle karışık olarak AgCl veya Ag Br emülsiyonu vardır. Bu emülsiyona ışık gönderilirse gümüş halojenürler etkilenir ve zayıf bir resim belirir. Bu filim özel banyolarda developman ve tesbit işlemlerinden geçirilerek net ve kalıcı bir fotoğraf elde edilir. Fotoğraf filimlerinde kullanılan gümüş halojenür emülsiyonları görünür ışığa ve U.V. civarındaki ışıklara karşı duyarlığı olan emülsiyonlardır. Daha başka dalga boyundaki ışıklara duyarlık sağlamak için, bu emülsiyonlara çeşitli boyalar katılır. Bu boyalar sarı ve kırmızı ışıktan da etkilenir ve filmin daha geniş bir dalga boyu alanında iş görmesi sağlanmış olur. Bazan fotoğraf emülsiyonuna, yakın kızılötesi (daha uzun dalga boylu) ışığa duyarlık sağlayacak maddeler katılır. Bu tür filimler de gece fotoğraf çekmekte kullanılır.

Kemilüminesans

Bir kimyasal reaksiyon ışık sayesinde oluyorsa burada fotokimyasal bir reaksiyon veya olay vardır deriz. Bunun tersi olursa, yani kimyasal bir reaksiyon sayesinde ışık yayınlanırsa burada *kemilüminesans* vardır deriz. Buna *soğuk ışık* da denir. Sarı fosfor havada okside olur ve P_2O_5 verir. Bu sırada yeşilimsi - beyaz bir ışık yayınlanır. Bu olayda reaksiyonun enerjisi ısı halinde yayınlanacağına, bazı moleküllerin aktive edilmesinde kullanılır. Aktif moleküller tekrar normal hale geçerken aldıkları fazla enerjiyi ışık halinde yayınlarlar. Ateş böceği bir ışık yayınlar, çünkü ateş böceğindeki lüsiferin adlı protein molekülü okside olur ve bu reaksiyon kemilüminesans verir. Bazı deniz bitkileri ve hayvanları, oksidasyon dolayısiyle ışık verirler.

Problemler

7-1. $A \xrightarrow{k} B$ reaksiyonu ışık absorpsiyonu ile başlar ve hızı $k\,[A]\,I$ dır. Ters reaksiyon ise ($B \xrightarrow{k'} A$) bimoleküler 2 nci basamaktan olup hız $k'[B]^2$ olabilir. (a) Buna göre B maddesinin kararlı (stasyoner) hale göre derişimini ve denge haline göre derişimini yazınız? (b) bunlar birbirinden niçin farklıdır?

Cevap : (a) Kararlı hale göre $[B] = \sqrt{\left(\frac{k}{k'}\right) I\,[A]}$

Denge haline göre $[B] = (k/k')\,[A]$

(b) Işık, sağa giden reaksiyonun hızını arttırabilir fakat ters reaksiyona etki etmeyebilir. Böylece dengenin durumu (konumu) ürün olan [B] ye doğru kayabilir.

(Yol gösterme: Kararlı hale göre $A \rightarrow B$ için $d[B]/dt = k[A]\,I$ ve $B \rightarrow A$ için $d[B]/dt = k'[B]^2$. Buradan [B] bulunur. Denge haline göre $A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} B$; $K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k}{k'}$; Buradan da [B] bulunur).

7-2. $2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$ reaksiyonu fotokimyasal olarak 253 nm dalga boylu ışıkla başlatılıyor. 307 Jul ışık enerjisi soğurulmasına karşılık $1{,}3 \times 10^{-3}$ mol HI ayrışıyor. (a) HI nin soğurduğu kuantum sayısını bu-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

lunuz? (b) HI nin soğurduğu einstein sayısını bulunuz? (c) Reaksiyonun kuantum verimini bulunuz? (Alıştırma 7-2 ile karşılaştırınız).

Cevap : (a) HI nin soğurduğu kuantum sayısı = $3,93\times10^{20}$

(b) " " einstein sayısı = $0,65\times10^{-3}$

(c) Kuantum verimi $\phi = 2,0$

(Yol gösterme : (a) 253 nm lik ışığın her bir kuantumunun enerjisi $E = h\nu = (6,6\times10^{-34})\,(3,0\times10^{8})/(2,53\times10^{-7}) = 7,82\times10^{-19}$ J. Buradan HI nin soğurduğu kuantum sayısı = $3,93\times10^{20}$ olarak bulunur.

(b) Bir einstein = N kuantum olduğundan, soğurulan einstein sayısı = $0,65\times10^{-3}$ bulunur ($N = 6,02\times10^{23}$).

(c) Ayrışan HI mol sayısı $1,3\times10^{-3}$ olduğundan, $\phi = 2,0$ bulunur).

7-3. H_2 ve I_2 gazları arasındaki fotokimyasal reaksiyon için 480 K de aşağıdaki denel değerler ölçülmüştür.

$\frac{[I_2]}{[H_2]}$	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
$\frac{1}{2I}\,\frac{d[HI]}{dt}$	5,7	4,0	3,0	2,4	2,0

(a) Bu reaksiyon için aşağıdaki mekanizmanın ve hız denkleminin geçerli olup olmadığını gösteriniz? $k_4 \ll k_3$ olduğu kabul edilecektir. (b) k_2/k_3 oranını bulunuz? (c) (2), (3) ve (4) adımlarını göz önüne alarak I_2 veya H_2 moleküllerinden hangisinin I atomlarına ilgisinin daha çok olduğunu gösteriniz? Önerilen mekanizma :

$$I_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\,I \qquad (1)$$

$$2\,I + I_2 \xrightarrow{k_2} 2\,I_2 \qquad (2)$$

$$2\,I + H_2 \xrightarrow{k_3} I_2 + H_2 \qquad (3)$$

$$2\,I + H_2 \xrightarrow{k_4} 2\,HI \qquad (4)$$

Reaksiyon hızı bağıntısı : (I_a = absorplanan ışık şiddeti)

$$\frac{d[HI]}{dt} = \frac{2 I_a k_4 [H_2]}{k_2[I_2] + k_3[H_2]}$$

Cevap : (a) Kararlı haller ilkesi uygulanırsa dört adımlık mekanizma yukardaki hız denklemini verir.

(b) $k_2/k_3 = 46$

(c) I_2 molekülünün I atomuna (radikaline) ilgisi daha çoktur.

(Yol gösterme : (a) Önce $d[HI]/dt$ ifadesini yazınız. Sonra I atomlarına kararlı hal ilkesini uygulayarak [I] derişimini bulunuz ve $d[HI]/dt$ ifadesinde yerine koyunuz; $k_4[H_2] \ll k_3[H_2]$ olduğunu hatırlayarak gerekli ihmali yaparsanız, problemde önerilen hız denklemini bulursunuz.

(b) Önerilen hız denklemini ters çevirirseniz

$$\frac{1}{d[HI]/dt} = \frac{k_2[I_2] + k_3[H_2]}{2 I_a k_4 [H_2]}$$

$$\frac{2 I_a}{d[HI]/dt} = \frac{k_2[I_2]}{k_4[H_2]} + \frac{k_3}{k_4}$$

bulursunuz. Son bağıntının sol tarafını $[I_2]/[H_2]$ ye karşı grafiğe alırsanız, eğim $= k_2/k_4$ ve ordinatı kesim noktası $= k_3/k_4$ verir. Bu oranlardan da k_2/k_3 oranı bulunur.

(c) Bu sorunun cevabını k_2/k_3 oranından görebilirsiniz).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

8. POLİMER KİMYASINA GİRİŞ

8-1. *Genel Bilgiler*

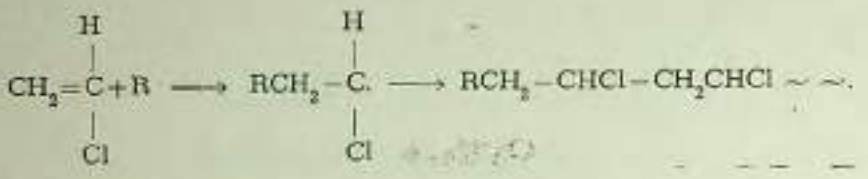
Birçok küçük molekülün birleşerek büyük bir molekül vermesi olayına Polimerizasyon veya Polimerleşme denir. Başlangıçta kullanılan küçük moleküllere *monomer* ve olay sonunda ele geçen büyük moleküllere de *Polimer* veya *Makromolekül* denir. Polimer molekülünde tekrarlanan küçük birimler tek atomlar olabileceği gibi, atom grupları da olabilir. Örneğin Polietilen'de tekrarlanan birim metilen olup ($-CH_2-$) Polimerin yapısı şöyle gösterilebilir:

$$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$$

Bir polimer molekülündeki tekrarlanan birim sayısına *Polimerizasyon derecesi* (DP) denir. Örneğin Vinilklorür'ün molekül ağırlığı 63.5 olduğuna göre, Polimerizasyon derecesi 1000 ise, polivinilklorürün molekül ağırlığı 63500 demektir. Polimer molekülünde monomerler birbirine kovalent bağlarla bağlıdır. Bir maddenin monomer olabilmesi için iki veya daha çok *bağlanma yeri* içermesi gerektir. Bu bağlanma yerleri sayesinde öteki monomer moleküllerine bağlanarak büyük polimer molekülünü veya zincirini verebilir. *Bağlanma yeri* için *fonksiyonlu grup* deyimini de kullanabiliriz. Örneğin hidroksiasitlerin ($HO-R-COOH$) ve vinil bileşiklerinin (Vinilklorür $CH_2 = CHCl$, $CH_2 = CHCN$ akrilonitril) hep ikişer bağlanma yeri vardır. Çünkü OH ve COOH fonksiyonlu grupları bağlanma için kullanılabilir. $CH_2=CHCl$ veya $CH_2=CHCN$ de ise bir radikal veya iyon etkisiyle çifte bağ kırılabilir ve molekülün iki ucunda bağlanma yerleri oluşabilir:

$$CH_2=CHCl \longrightarrow \cdot CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\cdot$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Görüldüğü gibi monomer molekülundeki çifte bağın biri kırılıp iki elektron oluşuyor. Bunlardan biri soldaki karbon atomu üzerinde olup R ile birleşmeyi sağlıyor. Öteki elektron ise sağdaki karbonda olup başka bir monomerle birleşmeyi sağlıyor. Böylece uzun bir polimer zinciri oluşuyor. Bu zincirin sağ ucunda hala bir elektron vardır ve yeni monomer moleküllerini bağlayabilir.

Hidroksiasit ise her iki uçtaki OH ve COOH fonksiyonlu grupları sayesinde başka monomer moleküllerine bağlanma yapabilir ve bir seri basit organik reaksiyon oluşur:

$$R_1COOH + R_2OH \rightleftarrows R_1COOR_2 + H_2O$$

İki fonksiyonlu grup içeren monomerlerin birleşmesiyle lineer (doğrusal) polimer molekülleri elde edilir. Eğer monomerde ikiden fazla fonksiyonlu grup (bağlanma yeri) varsa, o zaman *dallanmış polimerler* elde edilir. Örneğin gliserinde üç tane OH grubu olduğu için, dallanmış veya *çapraz bağlı* polimerler elde edilebilir. Bir polimer zinciri ağaç dalı gibi dallanmış ise buna *dallanmış (branched)* diyoruz. Polimer zincirleri arasında (merdiven gibi) yer yer bağlanmalar varsa, çapraz bağlı (crosslinked) diyoruz. Tek tür monomerden elde edilen polimere *homopolimer* denir. İki ayrı tür monomerden elde edilen polimere *kopolimer* denir. Üç ayrı tür monomerden elde edilen polimere *terpolimer* denir. Bir polimer zincirinin belli yerlerine başka bir monomerin polimeri eklenirse (meyve ağaçlarının aşılanması gibi) buna *Aşı (Graft) Polimeri* denir.

Kopolimerler 4 çeşittir.

(1) *Rasgele (Random) kopolimer*: İki ayrı monomerin molekülleri rasgele dizilmişlerdir.

(2) *Dönüşümlü (Alternating) kopolimer*: İki ayrı monomerin molekülleri (dönüşümlü olarak) sıralanmışlardır.

(3) *Blok kopolimer*: Bir monomerin molekülleri blok halinde birbirine bağlı olup, bu zincire öteki monomerin blok halindeki zinciri bağlanmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(4) *Aşı (Graft) kopolimeri* : Bir polimerin uzun zincirine öteki monomerin zinciri bağlanmıştır. Aşağıdaki Şekil (8-1) ve (8-2) de yukarda sözü edilen polimer türleri şema halinde görülmektedir.

Şekil 8-1.
Homopolimer türleri

Şekil 8-2.
Kopolimer türleri.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Polimerler başlıca iki türlü elde edilir. Bunlardan biri *zincir* veya *katılma* (addition) reaksiyonudur. Diğeri ise *basamaklı veya kademeli (step)* reaksiyonudur. Birinciye İngilizce Chain reaction veya *addition reaction* ötekine de *step reaction* veya *condensation reaction* denir.

Bunlar arasındaki en önemli fark şudur :

(1) *Zincir reaksiyonda* monomer molekülleri hızla ve arka arkaya aktif bağlanma yerlerine eklenirler ta ki polimer zinciri sonlansın. Sonlanma olunca polimer zinciri bir polimer molekül halinde elde edilmiş olur. Artık daha fazla büyüyemez, çünkü sonlanma olayı ile aktifliği sona ermiştir. Polimer zincirin büyümesi sırasında, bir saniyeden daha kısa bir sürede binlerce monomer zincire eklenir. Yani zincir polimerizasyonunun herhangi bir aşamasında ortamda sadece iki tür madde vardır : Monomer molekülleri ve büyük polimer molekülleri.

(2) *Basamaklı polimerizasyonda* iki monomer reaksiyon verirler, aradan su gibi bir molekül ayrılır. Bu iş böylece basamak basamak sürer ve polimerizasyon süresince kararlı ve yavaş bir hızla devam eder. Yani polimerin molekül ağırlığı zamanla artar.

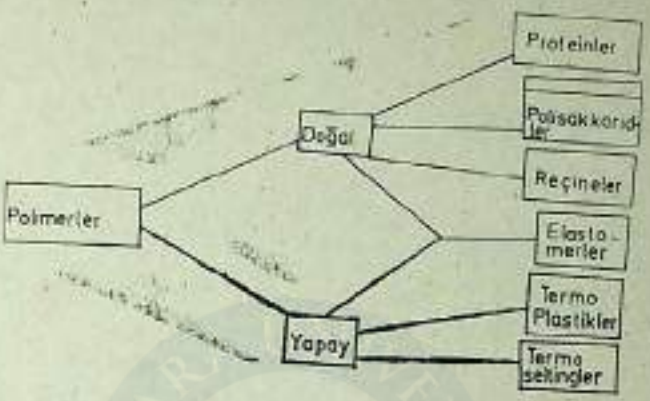
Her iki olayda elde edilen polimer moleküllerinin büyüklüğü çok değişiktir. Ortamda her boyda polimer molekülleri vardır. Zincir polimerizasyonunda başlama ve sonlanma aşamaları gelişi güzel olduğu için, Polimer moleküllerinin büyüklüğü farklı oluyor. Basamaklı Polimerizasyonda ise, her tür zincir ve monomer gelişigüzel kendi aralarında reaksiyon vermektedirler ve bu reaksiyonların hızları molekül ağırlığına bağlı değildir. Bu yüzden ortamda oluşan polimer moleküllerinin boyları (daha doğrusu molekül ağırlıkları) birbirinden farklı oluyor.

8-2 Sınıflandırma : Polimerlerin yapay olarak elde edilenleri ve doğal olanlar hep birlikte göz önüne alınırsa aşağıdaki sınıfandırma yapılabilir (Şekil 8-3) .

Şemadan görüldüğü gibi elastomerler hem doğada vardır hem de yapay olarak üretilebilir. Plastikler, elyaflar ve elastomerler arasında kesin bir sınır yoktur.

Katı plastikler ve elyaflar şekil değiştirmeğe dirençli olup uzama katsayıları azdır. Elastomerler şekil değiştirebilirler, basınç altında uzayıp tekrar kısalabilirler, yani esneklik özelliği gösterirler. Örneğin (1) poliamidler, poliesterler ve polipropilen hem elyaf hemde plastik

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 8-3.

Polimer maddelerin sınıflandırılması.

maddeler sınıfına girerler. (2) Polietilen, politetrafluoro etilen, polistiren, polimetil metakrilat, üre-formaldehid polimeri, melamin-formaldehid polimeri ve fenol formaldehid polimeri yalnız plastikler sınıfına girerler. (3) Poliizopren, poliizolebütilen ve polibütadien yalnız elastomer sınıfına girerler. (4) Polivinilklorür, poliüretanlar ve polisilokzanlar hem elastomer hem de plastik sınıfına girerler.

Cetvel (8-1) de yapay elyaflar sınıfına giren polimerlerin bazıları görülmektedir.

Cetvel (8.1). Elyaf sınıfına giren bazı polimerler
(ϕ = Benzen halkası)

Monomer veya tekrarlanan birim	Polimer	En çok kullanılan Ticari adı	Genel adı ve kullanıldığı yerler
$-NH(CH_2)_5CO]_n-$	Polikaprolaktam	Naylon–6, Perlon	Poliamidler : Fırça, ameliyat malzemesi, ütü istemeyen tekstil maddeleri
$-[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_n-$	Polihekzametilen adipamid	Naylon 66	
$-[OC\phi COO(CH_2)_2O]_n-$	Polietilen tereftalat	Terilen, Dakron	Poliesterler : kumaş, otomobil lastiği, yat sanayii
$-[CH_2CHCN]-_n$	Poliakrilonitril	Orlon	Akrilikler : Kumaş, halı
$-[CH_2CH_2]_n-$	Polietilen	——	Hidrokarbonlar : Döşeme malzemesi, halı
$-[CH_2-CH]_n-$ $\quad\quad\quad

Cetvel (8-2) de yapay termoplastikler sınıfına giren Polimerlerin bazıları görülmektedir.

Cetvel (8-2). Termoplastik sınıfına giren bazı polimerler

Monomer veya tekrarlanan birim	Polimer	Encok kullanılan adı	Kullanıldığı yerler
$-[CH_2CH_2]_n-$	Polietilen	Polietilen	Ev eşyaları, yalıtkan - hortumlar, borular, oyuncaklar, şişeler
$-[CH_2CH(CH_3)]_n-$	Polipropilen		Su boruları, sterilize edilebilen hastane malzemesi
$-[CF_2CF_2]_n-$	Poli tetrafluoro etilen PTFE		Yapışmayan yüzeyler ve levhalar, yalıtkanlar contalar
$-[CH_2CHCl]_n-$	Polivinilklorür		Plaklar, şişeler, yer döşemeleri
$-[CH_2CH(C_6H_5)]_n-$	Polistiren		lensler (mercekler) duvar kaplamaları, çiçek saksıları
$-[CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)]_n-$	Polimetilmetakrilat (PMMA)		Banyo malzemesi, düğmeler, musluklar, taraklar,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Cetvel (8-3) de yapay elastomerler sınıfına giren polimerlerin bazıları görülüyor.

Cetvel (8-3) Elastomer sınıfına giren bazı Polimerler
(ϕ = Benzen halkası)

Monomer veya tekrarlanan birim	Polimer	Kullanıldığı Yerler
$-[CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=C-CH_2]_n-$	Doğal kauçuk cis (Poliizopren)	Genel amaçlar
$-[CH_2-CH=CH-CH_2]_n-$	Polibütadien	Otomobil lastiği
$-[CH_2-CH=CH-CH_2\underset{\displaystyle \phi}{\underset{\vert}{C}}H_2-CH]_n-$	SBR Polimeri (Stiren Bütadien kauçuğu)	Otomobil lastiği ve genel amaçlar
$-[R_1-NHCO.O\,R_2OOCHN]_n-$	Poliüretanlar	Matbaa malzemesi, Eklem ve tıkama malzemesi
—	ABS Ter-Polimeri (Akrilik Butadien Stiren)	Esnek yakıt tankları, Yakıt hortumu, conta

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

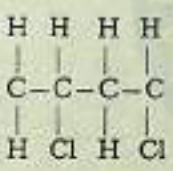
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Zincir polimerizasyonu reaksiyonu veren bir monomer olan vinilklorür'ü (CH_2=CHCl) göz önüne alalım. Bu molekülün sol tarafında CH_2 grubunun karbon atomuna molekülün *kuyruk* tarafı diyelim. Sağdaki karbon ise *baş* tarafı olsun. Bu monomer polimerleşirse iki olanak vardır.

(1) Moleküller baş-baş veya kuyruk-kuyruk şeklinde birleşebilirler:

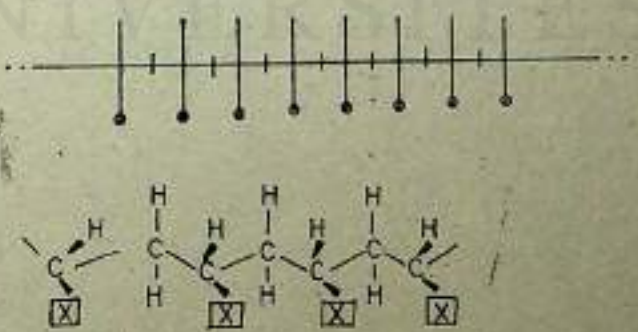


(2) baş-kuyruk şeklinde birleşebilirler:



Yapılan araştırmalar ikinci birleşme şeklinin (Baş-Kuyruk) egemen olduğunu gösteriyor. Bu yüzden polimerler çeşitli stereokimyasal yapılar gösterebilirler.

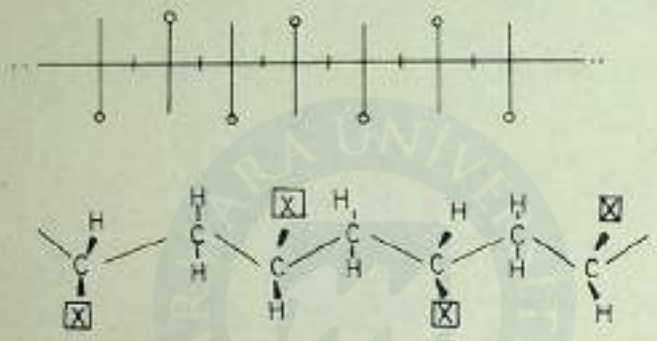
(a) İzotaktik yapı: Polimer belkemiğini oluşturan çizgi boyunca bakıldığında, asimetrik zincir atomları üzerindeki grup (X) aynı tarafta ise bu polimere *izotaktik* denir. (Şekil 8-4).



Şekil 8.4.
İzotaktik konformasyon (Bütün X grupları aynı tarafta)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

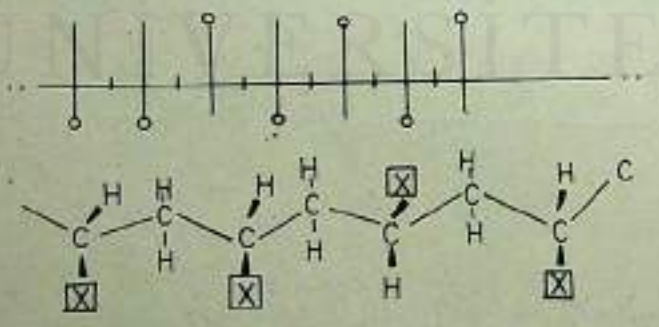
(b) Sindiotaktik yapı : Ana çizgi boyunca bakıldığında X grupları her iki tarafta düzgün bir biçimde bulunuyorsa bu polimere *sindiotaktik* denir (Şekil 8-5).



Şekil 8-5.

Sindiotaktik konformasyon. (X grupları ana çizginin (belkemiğinin) her iki tarafında düzgün sıralanmış).

(c) Ataktik yapı : Zincirdeki tersiyer karbonların stereokimyası (uzayda sıralanışları) rasgele ise bu polimere *ataktik* denir (Şekil 8-6).



Şekil 8-6.

Ataktik konformasyon (X grupları ana zincirinin her iki tarafında fakat rasgele sıralanmışlar).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

8-4. Polimer zincirinin boyutu :

Seyreltik bir çözeltideki polimer zinciri bir yumak gibi düşünülebilir. Bu yumak termik etkilerle sürekli olarak şekil değiştiriyor, böylece bir zincirin kapladığı yer sürekli değişiyor. Ayrıca bu hacim diğer komşu zincirlerin hacminden de farklı oluyor. Zincirlerin boyları farklı olduğu için, hacim farkı ve değişmesi daha iyi anlaşılabilir. O halde Polimer zincirlerinin boyutları için ancak çeşitli konformasyonlara dayanan ortalama değerlerden söz edebiliriz. Polimer zincirinin boyutu için iki türlü ortalama değer kullanılıyor.

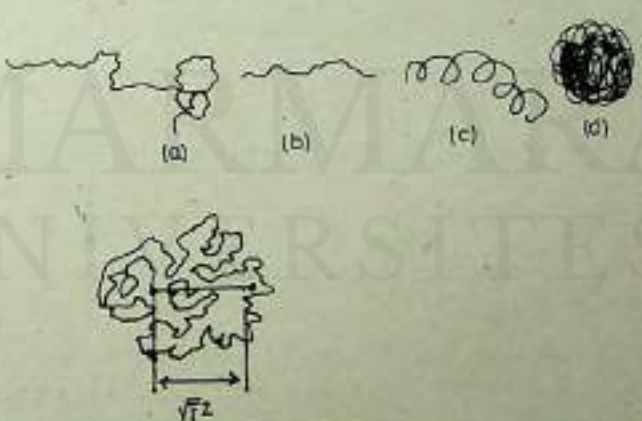
(1) Zincirlerin iki uçlarının arasındaki uzaklıkların kareleri ortalaması kare kökü $\sqrt{\overline{r^2}}$

(2) Girasyon yarı çapları kareleri ortalaması kare kökü $\sqrt{\overline{S^2}}$

Bu ikincisi, bir zincir elementinin, yumağın ağırlık merkezine uzaklığının ortalamasını gösteriyor. Bu ikisi arasında şu bağıntı vardır :

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{6\,\overline{S^2}} \qquad (8\text{-}1)$$

Polimer zincirlerinin çeşitli biçimleri ve yumak içindeki uçların uzaklığı Şekil (8-7) de görülüyor.



Şekil 8-7.

Polimer zincirlerinin biçimleri, dağılımları ve uçtan uca uzaklık.

Uçtan uca uzaklık karesi ortalaması kare kökü $\sqrt{\overline{r^2}}$,

tekrarlanan mer sayısı (n) ve bağ uzunluğu (l) ye şu şekilde bağlıdır :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{n} \cdot l \qquad (8\text{-}2)$$

Bu bağıntı hiçbir sınırlamanın olmadığı hal içindir. Halbuki Polimer zincirinin uyması gereken bazı sınırlamalar vardır. Örneğin Polietilen (PE) yapısı en basit gibi görünen bir polimer olduğu halde, *bağlar arasında belirli bir açıya* ($\theta = 105°$) *uyma zorunluluğu olmalıdır.* Bu açıya uyarak belli şekiller alması gerekir. Bu bağ açısı θ ise, sınırlamasız hale ait (8-2) denklemi şöyle düzeltilebilir :

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{n} \cdot l \cdot \left(\frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \right)^{1/2} \qquad (8\text{-}3)$$

θ değeri yerine konursa parantezli terim $= \sqrt{2}$ olur ve

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{2n} \cdot l \qquad (8\text{-}4)$$

elde ederiz. Mer sayısı $n = 10^3$ ve bağ uzunluğu $l = 1{,}5$ A° ise, sınırlamasız hal için (denklem 8-2) şunu buluruz :

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{n} \cdot l = \sqrt{1000} \times 1{,}5 \tilde{=} 48 \text{ A°}$$

Şimdi bağ açısı sınırlamasına göre düzeltilmiş uzaklık şöyle olur (denklem 8-4) :

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{2 \times 1000} \times 1{,}5 = 67 \text{ A°}$$

Demekki bağ açısı sınırlaması göz önüne alınırsa (ki alınması gerektir) zincir ~ % 40 kadar uzamış oluyor. O halde sınırlamasız (Veya rasgele) zincir uzunluğu kısa oluyor ve adeta polimer zinciri sıkı bir yumak gibi olmalıdır.

Başka bir sınırlama da şudur: *Dönme açısı sınırlaması.* Zincirin karbon atomları bağı etrafındaki dönme açısı $\phi = 109°$ ise, zincirin ortalama boyu daha da uzun çıkar; bu artış da ~ % 40 kadar olup şimdi zincir boyu $\tilde{=}$ 93 A° olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

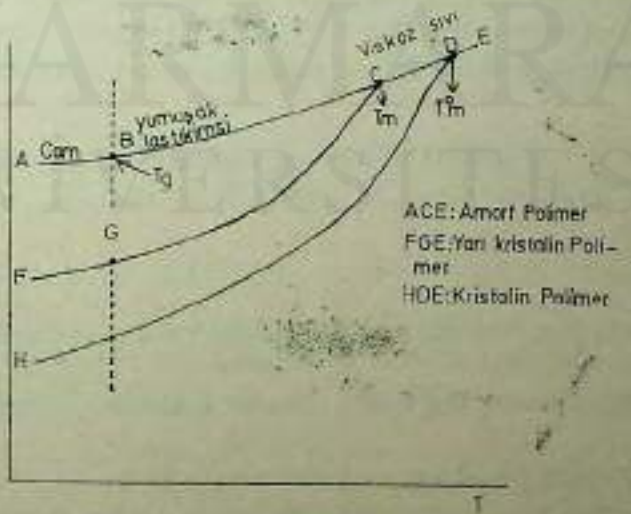
Başka bazı sınırlamalar da göz önüne alınmalıdır. O zaman zincir boyu biraz daha artacaktır. Fakat bütün bu sınırlamalara ve dolayısiyle zincir boyunun uzamasına karşın, yine de polimer zinciri ince uzun bir tel biçiminde değil, yuvarlak bir yumak biçimindedir. (Şekil 8-7 e).

Polietileni düşünelim. $CH_2=CH_2$ monomeri $(CH_2-CH_2)_n$ şeklinde bir polimer veriyor. Polietilen adını alan bu polimerin zinciri hep trans durumunda ve zigzag biçiminde ise bu sınırlamasız hal demektir. Molekül ağırlığı $M = 1{,}6\times10^5$ ise, zincirde 10^4 karbon atomu var demektir. Tetrahederin 109°'lik açılarından dolayı ve bağ uzunlukları 0,154 nm olduğundan, polimer zincirin boyu 1260 nm ve çapı 0,3 nm olur. Bunu bir milyon kez büyütürsek, zincirin boyu 126 cm ve çapı 0,03 cm olur. Yani ince uzun ve düz bir tel gibi olur.

Ama yukarda gördüğümüz açı sınırlamaları ve diğer sınırlamalar göz önüne alınınca 1 milyon kez büyütülen polietilen zincirinin yaklaşık 4 cm çapında bir top (yumak) şeklinde olacağı anlaşılır.

8-5. *Camsılaşma ve Erime Sıcaklıkları (T_g, T_m)*

Düşük sıcaklıkta bütün polimer maddeler sert ve katıdırlar. Sıcaklık yükseldikçe, bu maddeler termik enerji kazanırlar ve zincirler serbestçe hareket etmeğe başlarlar ve sonunda viskoz bir sıvıya dönüşürler. Polimerin yapısına göre, katı halden sıvı hale geçiş değişik olur. Şekil (8-8) de üç tür Polimerin, sıcaklığın artışı ile gösterdiği değişik-



Şekil 8-8.
Bir polimer maddenin özgül hacminin sıcaklıkla değişmesi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

likler görülüyor. Ordinatta özgül hacimdeki değişme miktarı (V), absiste ise sıcaklık vardır.

(1) Şekilde en üstteki ABCDE eğrisi amorf bir polimerin davranışını gösteriyor. Amorf polimerde, katı halde zincir parçaları gelişi güzel sıralanmış ve yönlenmişlerdir. Bu polimerin sıcaklık karşısında hacim değişmesini ABCDE eğrisi gösteriyor.

AB kısmında polimer madde cam yapısındadır. Isındıkça T_g ile gösterilen ve *camsı geçiş sıcaklığı* denen bir halden geçer. B den sonra yumuşar ve lastik yapısına benzer bir yapıya geçer. BCE boyunca daha fazla ısıtılınca, polimer madde lastikimsi olur ve nihayet viskoz bir sıvı halini alır.

(2) FGCE eğrisi yarı kristalin (kristal ve amorf karışımı) polimeri gösteriyor. Yarı kristalin polimer ısıtılınca eğrisi T_g ve T_m noktalarından geçer. Yani camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) gösterir. Burada camsı geçiş noktası G noktasıdır.

(3) HDE eğrisi kristalin polimerin davranışına aittir. Burada polimer tamamen kristal halinde olup, bütün zincirler üç boyutlu düzgün sıralanma gösterirler. Bu tür polimerde camsı geçiş yoktur. Kristalin polimer, ısıtılınca HDE eğrisini izler. T_m^* sıcaklığında erime görülür ve viskoz bir sıvı elde edilir. $T_m < T^*_m$ olur, çünkü yarı kristalin polimerde her boyda zincirler vardır ve her boyda kristaller vardır. Ayrıca kristaller mükemmel değildir. Bu yüzden T_m genellikle bir tek sıcaklık değil bir sıcaklık aralığıdır ve polimerin erime sıcaklığı (T_m) düşük olur.

T_g ve T_m polimerleri tanımak bakımından önemli ve yararlı özelliklerdir. Cetvel (8-4) de bazı önemli polimerlerin T_m ve T_g değerleri verilmiştir.

8-6 Elyaflar, Plastikler ve Elastomerlerin Genel Özellikleri

(a) *Elyaf veren polimerler.* Bunlar arasında poliamidler önemli yer tutar. Doğal proteinler ve yapay naylonlar bu sınıfa girerler. Naylon adı, ticari bir ad olup birkaç tür naylon vardır. Örneğin Naylon-66 da birbirini izleyen iki amid grubu arasındaki karbon sayısının 6 ve 6 olduğunu gösterir (Cetvel 8-1) :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Cetvel 8-4 Bazı polimerlerin camsı geçiş (T_g) ve erime (T_m) sıcaklıkları.

Polimer	Tekrarlanan birim	T_m(°C)	T_g(°C)
Polietilen (dallanmış)	$-[CH_2CH_2]_n-$	115	—
Polietilen (lineer)	$-[CH_2CH_2]_n-$	135	—
Polipropilen (izotaktik)	$-[CH(CH_3)-CH_2]_n-$	165	−10
Polipropilen (ataktik)	$-[CH(CH_3)-CH_2]_n-$	—	−20
Polistiren (ataktik)*	$-[CH(\phi)CH_2]_n-$	—	100
Polistiren (izotaktik)		240	100
Polivinil klorür	$-[CHClCH_2]_n-$	—	81
Polivinil alkol	$-[CH(OH)CH_2]_n-$	258	85
Vinilklorür-Vinil asetat kopolimeri (85/15)		—	45

* ϕ = Benzen halkası

$$-[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]-_x$$ Naylon-66

Naylon – 6,10, iki monomerden yapılır ve amid grupları arasında 6 karbon ve 10 karbon atomu vardır:

$$-[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO]-_x$$ Naylon – 6,10

Naylon – 6 ise bir monomer kullanılarak yapılır, her birim 6 karbon içerir ve tekrarlanan birim şudur:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$-[NH(CH_2)_5CO]_n-$ Naylon–6

Elyaf verenler arasında başka bir sınıf da poliesterlerdir. Bunların en önemlisi Terilen olup az nem tutan, dirençli olan ve ütü istemeyen kumaş yapımında kullanılan bir polimerdir. Sertliğini telafi etmek için terilen belli oranlarda yün ve pamuk ile karıştırılır.

Başka bir sınıf da akriliklerdir. Bunlar genellikle amorf polimerlerdir. Temel monomer akrilonitril $-CH_2CH(CN)-$ olup bu da başka doğal elyafla karıştırılır.

Vinilklorür ve viniliden klorür polimerleri de elyaf sınıfına girerler.

(b) *Plastik veren Polimerler.* Plastik madde şöyle tanımlanır: kuvvet uygulanınca şeklini değiştiren (uzayan), kuvvet ortadan kalkınca bu (uzamış) durumunu koruyan polimer maddeye plastik denir. Yani olay tersinir değildir. Isı veya basınç uygulanmasına karşı plastik maddenin davranışına göre plastikler ikiye ayrılır:

(1) Termosetting'ler (2) Termoplastik'ler.

(1) *Termosetting maddeler.* Belli bir kritik sıcaklığın üstüne kadar ısıtılırsa kalıcı olarak sertleşirler ve tekrar ısıtılınca artık yumuşamazlar. Bu durumda iken yapıları çapraz bağlı (cross-linked) durumdadır. Bu tür plastikler (sonradan) akış halinde kalıplanamaz ve bu yüzden başlangıçta çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında işlenir. Bunların örnekleri şunlardır:

Fenolik reçineler: Fenollerin aldehidlerle reaksiyonu ile elde edilir. Elektrik malzemesi, radyo-televizyon kutuları, ısıya dayanıklı düğmeler, anahtarlar, mutfak malzemesi, spor malzemesi, kapı tokmakları yapımında kullanılırlar.

Amino reçineler: Formaldehid ve üre veya melaminden elde edilir. Saydam oldukları için renklendirilip çeşitli amaçlarla kullanılırlar. Fenolik reçinelerin kullanıldığı alanlarda da kullanılırlar.

Poliester reçineler: boya ve yüzeylerde kullanılır. Kuruma sırasında oksidasyonla sert ve dayanıklı hale gelirler.

Epoksi reçineler: Bunlar glikol ve dihalojenürlerden yapılan polieterlerdir. Yüzey işlerinde, yapıştırıcılarda kulanılırlar. Kimyasal maddelere dayanıklı ve esnektirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(2) *Termoplastik maddeler.* Termoplastik madde T_g nin üstüne kadar ısıtılınca yumuşar. Yumuşak iken şekil verilebilir ve soğuyunca bu şekli korur. Bu ısıtma yumuşama yeniden şekil verme ve soğuma işlemi tekrar tekrar yapılabilir. Bu sınıfa giren bazı polimerler cetvel (8-2) de verilmiştir. Bunlar arasında polipropilen ve polifenilen oksit termik kararlılığı olan ve sterilizasyon isteyen aletlerin yapımında kullanılırlar. Polistiren ve polimetil metakrilat'ın optik özellikleri olduğu için saydam aleterin yapımında kullanılır. Poli-tetra fluoroetilen, yapışmayan mutfak eşyaları için uygun termoplastikler verir. Poli-vinil-klorür, poliamidler ve terilen de çok kullanılan önemli termoplastiklerden sayılır.

(c) *Elastomer veren Polimerler.* İnsanlığın kullandığı ilk elastomer madde lasteks denen ve kauçuk ağacından elde edilen doğal polimerdir. Şimdi bunun yapay karşılığı yani sentetik kauçuk yapılmaktadır. Önemli bazı elastomerler Cetvel (8-3) de verilmiştir. En önemli sentetik (yapay) elastomer madde SBR olarak bilinen Stiren-Butadien polimeridir. NBR olarak bilinen (Nitril kauçuğu) Akrilonitril-Butadien kopolimeridir. Butil kauçuğu veya IIR, izopren ve izobütilen'in bir kopolimeridir.

Elastomerler genellikle uzatılınca kristallenmezler. Bu yüzden kuvvetlendirmek için karbon siyahı ilave edilir.

8-7. *Adlandırma*

Polimer maddeleri adlandırırken genellikle katılma polimerizasyonunda «Poli» ile başlanır. Örneğin Polistiren, poliakrilonitril, Polietilen, Poli (etilen oksit), Poli (vinil klorür) gibi adlar homopolimerleri gösteriyorlar. Dikkat edilirse monomerin adı tek sözcük ise polimerin adı parantezsiz oluyor. Monomerin adı çift sözcük ise o zaman «Poli»den sonra parantez kullanılıyor. Bir tek monomerin basamaklı polimerizasyonu ile elde edilen bir polimer için de aynı parantez yöntemi kullanılır; Örnek: Naylon—12 ω—aminolaurik asit'in kondanse olması ile elde edilir ve adı poli (ω—amino laurik asit)dir.

Basamaklı polimerizasyonla elde edilen Terilen iki yarı monomerin kondansasyonu ile oluşur. Bunlar etilen glikol ve tereftalik asit olup polimerin adı poli (etilentereftalik asit)dir. Aynı şekilde Poliuretan polimeri, etilen glikol ile fenilen diizosiyanat'dan basamaklı reaksiyonla oluşur ve formülü şöyledir :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$—[(CH_2)_2OCONH-\phi-NHCOO]_n—$$

Adı ise poli (etilen fenilen üretan)dır. Burada ana bileşiğe bağlanan gruplar paranteze alınmıştır.

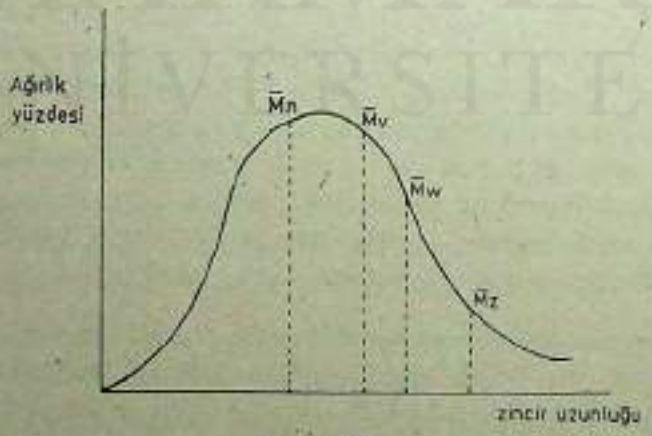
Katılma reaksiyonu ile elde edilen kopolimerlerin adları ise parantez içine Co ekinin ilavesiyle türetiliyor: Poli (akrilonitril – Co – vinilasetat) gibi.

8-8. Ortalama Molekül Ağırlıkları

Polimerizasyon reaksiyonları sonunda elde edilen polimer madde içinde (rasgele olaylar dolayısiyle) her büyüklükte molekül bulunmaktadır. O bakımdan polimer için basit moleküllerde olduğu gibi belli ve kesin bir molekül ağırlığı verilmesi olanaksızdır. Örneğin metan gazında bütün moleküller CH_4 olup hepsi birbirinin aynıdır ve metanın molekül ağırlığı 16 dır. Suyun molekül ağırlığı 18, asetik asidin ki 60 v.b. dir.

Fakat polimer madde içinde 5 monomerden ibaret polimermolekülleri olduğu gibi, 500 lük, 5000 lik, 100 000 lik moleküller de olacaktır. Bunların herbirinden değişik sayıda bulunacağından, Polimer için ancak «ortalama» bir molekül ağırlığı tanımlanabilir.

Bir polimeri tanıtabilmek için iyi bir yöntem onun *molekül ağırlığı dağılımını* belirtmektedir. Şekil (8-9) çeşitli molekül ağırlığı ortalamalarını ve bunların dağılımını gösteriyor.



Şekil 8-9.
Yapay polimerin molekül ağırlığı dağılımı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şekil (8-9) da ordinatta ağırlık kesri görülüyor. Belli bir molekül ağırlığı aralığında (örneğin 1000 ile 1100 arasında) olanların kesri anlamına geliyor. Absiste ise zincir uzunluğu veya kabaca molekül ağırlığı görülüyor. $\bar{M}_n$ sayıca ortaklama Molekül ağırlığı; $\bar{M}_w$ ağırlıkça ortalama Molekül ağırlığı $\bar{M}_z$ z ortalama molekül ağırlığı; $\bar{M}_v$ ise Viskozite ortalama molekül ağırlığı anlamına geliyor.

Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı : $\bar{M}_n$

Kolligatif yöntemler (ozmotik basınç, kriyoskopi, ebülyaskopi v.b.) kullanılarak ölçülen molekül ağırlığı sonunda, moleküllerin sayısı ölçüldüğü için, bulunan değere *sayıca ortalama molekül ağırlığı* ($\bar{M}_n$) denir ve şöyle tanımlanır :

$$\bar{M}_n = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma w_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \qquad (8\text{-}5)$$

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \ldots\ldots}{N_1 + N_2 + \ldots\ldots} \qquad (8\text{-}5)$$

Burada N_i = Molekül ağırlığı M_i olanların sayısı; W_i = Molekül ağırlığı M_i olanların ağırlığı; W = Polimer örneğinin toplam ağırlığıdır ve şu bağıntıları da yazabiliriz (N_A = Avagodro sayısı) :

$$W = \sum_{i=1}^{\infty} W_i = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i \qquad (8\text{-}6)$$

$$W_i = \frac{N_i M_i}{N_A} \qquad (8\text{-}7)$$

(8-5) bağıntısına göre $\sum_{i=1}^{\infty} N_i$ = Polimer örneğinin birim ağırlık

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

başına molsayısını veriyor. $\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i$ ise örnekteki moleküllerin toplam ağırlığını veriyor. İkincinin birinciye oranı ise sayıca ortalama molekül ağırlığını ($\bar{M}_n$) verir. (8-5) bağıntısının sağdaki son terimi ise aynı şeyi ağırlıklar cinsinden gösteriyor.

Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı : $\bar{M}_w$

Işık saçılması yöntemiyle ölçülürse, polimer moleküllerinin boyutları (ağırlıkları) ölçüldüğü için bulunan molekül ağırlığına *ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı* ($\bar{M}_w$) denir ve şöyle tanımlanır :

$$\bar{M}_w = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i} = \frac{\Sigma W_i M_i}{\Sigma W_i} \qquad (8\text{-}8)$$

$$\bar{M}_w = \frac{N_1 M_1^2 + N_2 M_2^2 + \ldots}{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \ldots\ldots} \qquad (8\text{-}8)$$

Z - Ortalama Molekül Ağırlığı : $\bar{M}_z$

Ultrasantrifuj yöntemiyle ölçülürse, bulunan molekül ağırlığına *Z—Ortalama molekül ağırlığı* ($\bar{M}_z$) denir ve şöyle tanımlanır :

$$\bar{M}_z = \frac{\Sigma N_i M_i^3}{\Sigma N_i M_i^2} = \frac{\Sigma W_i M_i^2}{\Sigma W_i M_i} \qquad (8\text{-}9)$$

$$\bar{M}_z = \frac{N_1 M_1^4 + N_2 M_2^3 + \ldots\ldots}{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \ldots\ldots} \qquad (8\text{-}9)$$

Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı : (M_v); Viskozite ölçümlerinden bulunan molekül ağırlığı da $\bar{M}_v$ ile gösterilir. Bunun tanımını da ilerde inceleyeceğiz.

Bir polimer maddede molekül ağırlığı dağılımının genişliği (yaygınlığı) $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oranı ile gösterilir. Bunun bir adı da *Heterojenlik indisidir*. Birçok polimer için bu oranın değeri $\sim$ 2,0 olarak bulunmuş-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tur. Genellikle $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n$ olup, tek tip moleküllerden oluşan (Homojen) bir polimer örneğinde $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$ yani Heterojenlik indisi 1 dir. Görüldüğü gibi polimer molekülleri (zincirleri) hep aynı boyda olsaydı, birkaç türlü veya ortalama molekül ağırlığı tanımlamaya gerek kalmayacaktı. Ama hiçbir polimer örneğinde tam homojenlik olamayacağından, $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ ve $\bar{M}_z$ gibi değişik ortalama molekül ağırlığı kullanmak gerekiyor.

Alıştırma 8-1. Bir polimer örneğinde 1: 5: 3: 1 oranlarında olmak üzere sırasiyle molekül ağırlığı 10^5, 2×10^5, 4×10^5, 10^6 olan zincirler varsa (a) $\bar{M}_n$ (b) $\bar{M}_w$ değerlerini bulunuz?

Çözüm :

(a) $$\bar{M}_n = \frac{(1\times10^5)+(5\times2\times10^5)+(3\times4\times10^5)+(1\times10^6)}{1+5+3+1} = \frac{33\times10^5}{10}$$

$$\bar{M}_n = 3{,}3\times10^5$$

(b) $$\bar{M}_w = \frac{[1\times(10^5)^2]+[5\times(2\times10^5)^2]+[3\times(4\times10^5)^2]+[1\times(10^6)^2]}{(1\times10^5)+(5\times2\times10^5)+(3\times4\times10^5)+(1\times10^6)}$$

$$\bar{M}_w = 5{,}1\times10^5$$

Alıştırma 8-2. Bir polimer örneği 500 tane 1000 molekül ağırlıklı, 1 tane 200 000 molekül ağırlıklı zincir içeriyorsa, (a) sayıca ve (b) ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ne olur?

Çözüm :

(a) $$\bar{M}_n = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i} \qquad \begin{matrix} N_1 = 500 & M_1 = 1000 \\ N_2 = 1 & M_2 = 200000 \end{matrix}$$

$$\bar{M}_n = \frac{(500\times1000)+(1\times200\,000)}{500+1} = 1397$$

(b) $$\bar{M}_w = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{(500\times1000^2)+[1\times(200000)]^2}{(500\times1000)+(1\times200000)}$$

$$\bar{M}_w = 57860$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Polimerleşme Derecesi : $\overline{DP}$

Polimerizasyon derecesi de ortalama bir değer olarak tanımlanır. Sayıca ortalama Polimerizasyon derecesi $\overline{DP}_n = \frac{\bar{M}_n}{M}$ olarak tanımlanabilir. $\overline{DP}_n$ nin başka bir adı da şudur : Zincirdeki ortalama monomer sayısı. Başka iki tanım da şöyledir :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{Kullanılan toplam monomer sayısı}}{\text{Toplam zincir sayısı}} \qquad (8\text{-}10)$$

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{Başlangıçtaki toplam mol sayısı}}{\text{Tepkime sonunda toplam mol sayısı}} \qquad (8\text{-}11)$$

Son bağıntılar şöyle açıklanabilir :

1 tane monomer içeren zincir sayısı N_1

2 » » » » » N_2

3 » » » » » N_3

i » » » » » N_i

ise, bütün monomer birimlerinin toplam sayısı $\Sigma\, i N_i$ olur. Bütün polimer zincirlerinin sayısı $\Sigma\, N_i$ olur. Böylece sayıca ortalama polimerleşme derecesi $\overline{DP}_n$

$$\overline{DP}_n = \frac{\Sigma\, i N_i}{\Sigma\, N_i}$$

olur. Sayıca ortalama Polimerizasyon Derecesi için $\bar{X}_n$ ve $\bar{I}_n$ simgeleri de kullanılıyor. O halde şunu yazabiliriz.

$$\bar{X}_n = \bar{I}_n = \overline{DP}_n = \text{Zincirdeki ortalama monomer sayısı} = \frac{\bar{M}_n}{M}$$

Zincir Uzunluğu : ν

Bir de zincir uzunluğu tanımı kullanılmaktadır ki simgesi ve tanımı şudur :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\text{Zincir Uzunluğu} = \nu = \frac{\text{Kullanılan toplam monomer sayısı}}{\text{Aktif merkez sayısı}}$$

Alıştırma 8-3. Bir polimer örneğinde zincirlerin sayıca % 15 i 25 mer, % 42 si 30 mer ve % 43 ü 200 mer ise $\overline{DP}_n$ ne olur?

Çözüm :

$$\overline{DP}_n = \frac{(15\times 25)+(42\times 30)+(43\times 200)}{100} = 102$$

Alıştırma 8-4. Bir polistiren örneğinde

1 mol, pol. derecesi 1000 olan polimer var
5 mol, pol. derecesi 2000 olan polimer var
1 mol, pol. derecesi 10000 olan polimer var

$\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ ve olur?

Çözüm :

$$\overline{DP}_n = \frac{\Sigma\, i\, N_i}{\Sigma\, N_i} = \frac{(1000\times N_1)+(2000\times N_2)+(10000\times N_3)}{N_1+N_2+N_3}$$

N_i = (i merlerin toplam mol sayısı) (N_A)

$$\overline{DP}_n = \frac{(1000\times 1)+(2000\times 5)+(10000\times 1)}{1+5+1} = 3000$$

$$\bar{M}_n = 3000\times 104 = 312\,000$$

$$\overline{DP}_w = \frac{\Sigma\, i^2 . N_i}{\Sigma\, i\, .\, N_i} = \frac{(1000^2\times 1)+(2000^2\times 5)+(10000^2\times 1)}{(1000\times 1)+(2000\times 5)+(10000\times 1)} = 5760$$

$$\bar{M}_w = 5760\times 104 = 599200$$

Alıştırma 8-5. Molekül ağırlığı 200 000 olan bir polimer örneği, % 1 oranında molekül ağırlığı 500 olan safsızlık içeriyor. $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ ne olur?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : Karışımın 100 gramında 99 gram 200 000 lik polimer ve 1 gram 500 lük polimer var demektir.

$$\bar{M}_n = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i}$$ W_i gram cinsinden gösterilirse

$$W_i = \frac{N_i M_i}{N_A}$$ yazılabilir. (N_A = Avogadro sayısı) (8-5) (8-6) ve (8-7) bağıntısına bakınız.

$$\bar{M}_n = \frac{\Sigma W_i}{\Sigma \frac{W_i}{M_i}} = \frac{99 + 1}{\frac{99}{200000} + \frac{1}{500}} = 40000$$

$$\bar{M}_w = \frac{\Sigma W_i M_i}{\Sigma W_i} = \frac{(99 \times 200\,000) + (1 \times 500)}{99 + 1} = 198\,005$$

Polimer örneğimiz sadece % 1 oranında safsızlık içerdiği halde, $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ değerlerinin ne kadar farklı olduğuna dikkat ediniz.

Alıştırma 8-6. Bir polivinilklorür (PVC) örneğinde yapılan analiz şunu gösteriyor :

10 gram polimer; pol. Derecesi 500
5 gram polimer; pol. Derecesi 1000
1 gram polimer; pol. Derecesi 2000
0,3 gram polimer; pol. Derecesi 5000

(a) $\bar{M}_n$, (b) $\bar{M}_w$, (c) $\bar{M}_z$ ne olur?

Çözüm :

(a) $$\overline{DP}_n = \frac{\Sigma W_i}{\Sigma \frac{W_i}{M_i}} = \frac{10+5+1+0,3}{\frac{10}{500} + \frac{5}{1000} + \frac{1}{2000} + \frac{0,3}{5000}} = 638$$

Vinilklorür $CH_2 = CHCl = 62,5$

$\bar{M}_n = 638 \times 62,5 = 39870$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(b) $$\overline{DP}_w = \frac{\Sigma W_i M_i}{\Sigma W_i} = \frac{(500\times10)+(1000\times5)+(2000\times1)+(5000\times0{,}3)}{10+5+1+0{,}3}$$

$$\overline{DP}_w = 328 \qquad \bar{M}_w = 328\times62{,}5 = 51760$$

(c) $$\overline{DP}_z = \frac{\Sigma N_i M_i^3}{\Sigma N_i M_i^2} = \frac{\Sigma M_i^2 W_i}{\Sigma M_i W_i}; \quad W_i = \frac{N_i M_i}{N_A}$$

(c) $$\overline{DP}_z = \frac{(500^2\times10)+(1000^2\times5)+(2000^2\times1)+(5000^2\times0{,}3)}{(500\times10)+(1000\times5)+(2000\times1)+(5000\times0{,}3)}$$

$$\overline{DP}_z = 1407 \qquad \bar{M}_z = 1407\times62{,}5 = 87960$$

Alıştırma 8-7. Aşağıda bileşimi görülen bir polimer örneği için $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ ve $\bar{M}_z$ değerlerini bulunuz?

Fraksiyonun ağırlığı (g) :	1,00	2,00	3,00	5,00	3,00	2,00	1,00
Molekül ağırlığı ($\times10^{-6}$) :	2,00	1,50	1,20	1,00	0,80	0,50	0,20

$$\bar{M}_n = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma W_i}{\Sigma \frac{W_i}{M_i}}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i} = \frac{\Sigma W_i M_i}{\Sigma W_i}$$

$$\bar{M}_z = \frac{\Sigma N_i M_i^3}{\Sigma N_i M_i^2} = \frac{\Sigma W_i M_i^2}{\Sigma W_i M_i}$$

$\frac{W_i}{M_i}\times10^6$:	0,50	1,33	2,50	5,00	3,75	4,00	5,00
$W_i M_i \times 10^{-6}$:	2,00	3,00	3,60	5,00	2,40	1,00	0,20
$W_i M_i^2 \times 10^{-12}$:	4,00	4,50	4,32	5,00	1,92	0,50	0,04

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$\Sigma W_i = 17{,}00$ gram $\qquad \Sigma \frac{W_i}{M_i} = 22{,}08 \times 10^{-6}$

$\Sigma W_i M_i = 17{,}20 \times 10^6 \qquad \Sigma W_i M_i^2 = 20{,}28 \times 10^{12}$

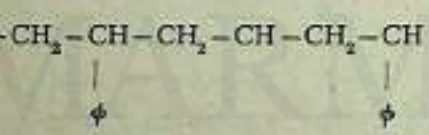
$$\bar{M}_n = \frac{17{,}00}{22{,}08 \times 10^6} = 0{,}77 \times 10^6 \qquad \bar{M}_w = \frac{17{,}20 \times 10^6}{17{,}00} = 1{,}01 \times 10^6$$

$$\bar{M}_z = \frac{20{,}28 \times 10^{12}}{17{,}20 \times 10^6} = 1{,}18 \times 10^6$$

Alıştırma 8-8. Lineer bir polimer zincirinde uçtan uca uzaklığın karesi ortalaması $\overline{r^2} = nl^2$ ile verilmiştir. (8-2 denklemi). Burada n birim sayısı ve l bağ uzunluğudur. Polistiren için nl ve $\sqrt{\overline{r^2}}$ değerlerini bulunuz? Lineer kabul edebileceğiniz polistiren'in molekül ağırlığı $1{,}04 \times 10^5$ ve c-c bağının uzunluğu 0,154 nm dir.

Çözüm : Zincirdeki stiren birimlerinin sayısı $= \frac{1{,}04 \times 10^5}{104} = 10^3$

Polistiren yapısı şudur : (ϕ = benzen halkası)



Her stiren birimi, zincire iki tane c-c bağı katar.

$$\overline{r^2} = nl^2 = 2000 \times (0{,}154)^2 = 47{,}43 \text{ (nm)}^2$$

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{47{,}43} = 6{,}89 \text{ nm}$$

Alıştırma 8-9. Bir karışımda molekül ağırlığı 10^4 ve 2×10^4 olan iki tür polimerden eşit sayıda partikül bulunuyor. Bu polimer karışımının $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ değerlerini hesaplayınız?

Çözüm : Her iki polimerden eşit sayıda molekül varsa

$N_1 = N_2$ demektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\bar{M}_n = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{N_1 + N_2} = \frac{10^4 \times N_1 + 2 \times 10^4 N_2}{N_1 + N_2}$$

$$\bar{M}_n = \frac{3 \times 10^4 N_1}{2N_1} = 15000$$

$$\bar{M}_w = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i} = \frac{N_1 \times (10^4) + N_1 \times (2 \times 10^4)^2}{N_1 \times 10^4 + N_1 \times 2 \times 10^4}$$

$$\bar{M}_w = 16100$$

Problemler

8-1. Molekül ağırlığı 10^4 olan bir polimer örneğinde ağırlıkça % 7 oranında molekül ağırlığı 100 olan polimer (safsızlık olarak) varsa, polimer örneğinin $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ değerlerini bulunuz?

Cevap : $\bar{M}_n = 1261$; $\bar{M}_w = 9307$

8-2. Bir polimer örneği ağırlıkça

% 99 mol.ağ. 500 000

% 1 mol.ağ. 500

olan moleküller içeriyorsa $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ ne olur?

Cevap : $\bar{M}_n = 45450$; $\bar{M}_w = 495005$.

8-3. Bir Polistiren örneği

1 mol polimerizasyon derecesi 1000 olan

5 mol polimerizasyon derecesi 2000 olan

1 mol polimerizasyon derecesi 10000 olan

polimer molekülleri içeriyorsa $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ ne olur?

Cevap : $\bar{M}_n = 312\,000$; $\bar{M}_w = 599200$.

8-4. Polivinilklorürün bir örneğinde aşağıdaki 4 fraksiyon vardır :

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10 g polimerizasyon derecesi	500
5 g polimerizasyon derecesi	1000
1 g polimerizasyon derecesi	2000
0,3 g polimerizasyon derecesi	5000

$\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$, $\bar{M}_z$ ne olur?

Cevap : $\bar{M}_n = 39870$; $\bar{M}_w = 51760$; $\bar{M}_z = 87910$.

8-5. Molekül ağırlığı 200 000 olan Mono-dispers bir polimer örneği (dar dağılım gösteren polimer) % 1 oranında ve 500 molekül ağırlıklı başka bir polimerle karışmış ise $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ ne olur?

Cevay : $\bar{M}_n = 40080$; $\bar{M}_w = 198005$.

[Şuraya dikkat ediniz : $\bar{M}_n$ çok azalmıştır çünkü % 1 safsızlık içindeki molekül sayısı, asıl polimerdekinden ~ 4 kez daha çokturl.

8-6. Bir karışımda molekül ağırlığı 10^4 ve 2×10^4 olan iki tür polimerden eşit ağırlıkta partiküller bulunuyor. Bu polimer karışımının $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ değerlerini hesaplayınız?

Cevap : $\bar{M}_n = 13300$; $\bar{M}_w = 15\,000$

[Yol gösterme : Bu problem Alıştırma (8-9) a benzer. Yalnız burada iki polimerin ağırlıkları eşittir :

$N_1 = 2N_2$ yazabiliriz çünkü 10^4 molekül ağırlıklı polimerin partikül sayısı, 2×10^4 olandan 2 kat fazladır :

$$\bar{M}_n = \frac{2N_2\times10^4 + N_2\times2\times10^4}{3N_2}$$

$$\bar{M}_w = \frac{2N_2\times(10^4)^2 + N_2(2\times10^4)^2}{2N_2\times10^4 + N_2\times2\times10^4}$$]

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9. ZİNCİR (KATILMA) POLİMERİZASYONU

9-1. *Zincir (Katılma veya Radikal) Polimerizasyonun Çeşitli Aşamaları:*

Bir Vinil monomerinin çifte bağı açılıp molekülün iki ucunda eşleşmemiş birer elektron oluşursa, zincir reaksiyon başlayabilir. Genellikle başlatıcı (initiator) denen bir madde (I) sayesinde aktif varlıklar ($R^{\bullet}$) oluşur. Bu aktif varlık (radikal) monomer (M) ile birleşir ve aktifleşmiş bir molekül ($RM^{\bullet}$) meydana getirir:

$$I \rightarrow R^{\bullet} \qquad (9\text{-}1)$$

$$R^{\bullet} + M \rightarrow RM^{\bullet} \qquad (9\text{-}2)$$

Bundan sonra, aktifleşmiş moleküle arka arkaya monomer molekülleri katılır ve zincir büyür. Bu yüzden bu tür reaksiyona zincir veya katılma polimerizasyonu deniyor. Monomer moleküllerinin aktifleşmiş moleküle hızla katılması aşamasına *yürüme (propagation)* aşaması denir. Nihayet aktif zincirlerin aktifliği bitince veya ortamda monomer kalmayınca polimerizasyon durur veya sona erer ki buna *sonlanma* (termination) aşaması denir. Genel olarak katılma polimerizasyonu şematik olarak şöyle gösterilebilir.

$$\left.\begin{array}{l} I \longrightarrow R^{\bullet} \\ R^{\bullet} + M \longrightarrow RM^{\bullet} \end{array}\right] \text{ Başlama (İnitiation)}$$

$$\left.\begin{array}{l} RM^{\bullet} + M \longrightarrow RM_2^{\bullet} \\ RM_2^{\bullet} + M \longrightarrow RM_3^{\bullet} \\ RM_n M^{\bullet} + M \longrightarrow RM_{n+1} M^{\bullet} \end{array}\right] \text{ Yürüme (Propagation)}$$

$$RM_n M^{\bullet} \longrightarrow \text{Polimer} \quad \text{Sonlanma (Termination)}$$

Başlama (İnitiation) aşaması

Bu aşamada önce serbest radikaller oluşur ve monomer ile şu şekilde birleşir:

$$R^{\cdot} + CH_2 = \underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle H}{C}} \xrightarrow{k_i} R-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle H}{C}}{}^{\cdot} \qquad (9\text{-}3)$$

Radikalin oluşması birkaç türlü olabilir. Monomer ısı karşısında radikal haline gelebilir. Bu halde reaksiyonun adı termik polimerizasyon olur. Monomer molekülü U.V. veya γ gibi yüksek enerjili bir ışın gönderilirse radikal oluşabilir. Başlatıcı (katalizör) diye adlandırılan bazı maddelerin ayrışması da radikal verebilir.

Başlatıcı veya katalizör olarak en çok organik peroksitler, hidroperoksitler ve azo bileşikleri kullanılır. Bunlar ısı karşısında kolay ayrışarak radikal (R·) verirler. Benzoil peroksit (Bz_2O_2), azo-bis-izo-butironitril (AZDN), kumil hidroperoksit gibi organik maddeler ençok kullanılan başlatıcılardır.

Örneğin AZDN maddesi şöyle ayrışır ve iki tane radikal verir:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-N=N-\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-CH_3 \rightarrow 2CH_3-\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}{}^{\cdot} + N_2 \qquad (9\text{-}4)$$

$$AZDN \rightarrow 2\,R^{\cdot} + N_2$$

Bunlardan başka hidrojen peroksit ve potasyum persülfat da başlatıcı olarak kullanılır:

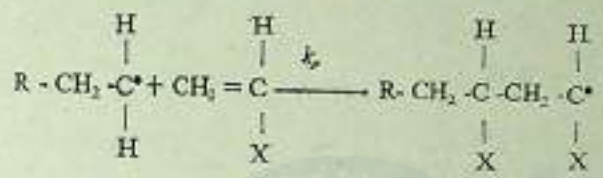
$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot} \qquad (9\text{-}5)$$

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{-\cdot} \qquad (9\text{-}6)$$

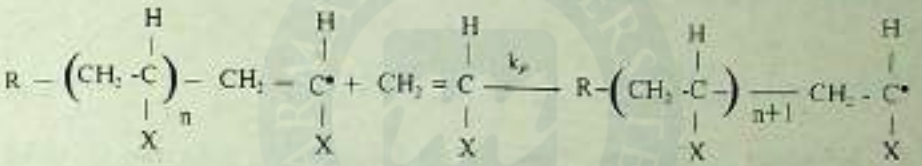
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yürüme (Propagation) aşaması

Bu aşamada monomer birimleri aktif radikallere bağlanırlar:



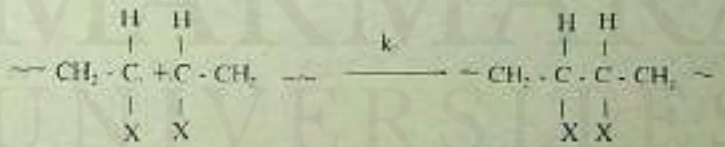
(9-7)

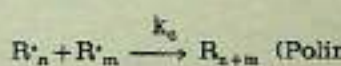


Sonlanma (Termination) aşaması

Büyümekte olan aktif uçlu zincirler birbirlerine rastlayınca aktifliklerini yitirebilirler ve şu iki yolla sonlanmış olurlar:

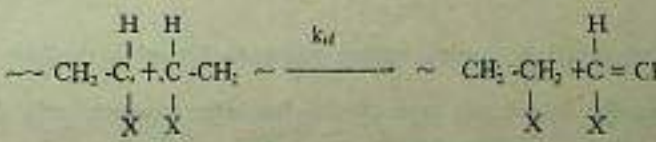
(a) Birleşme (combination)





(9-8a)

(b) Orantısızlaşma veya Bölüşme (Disproportionation)



(9-8b)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$R^{\bullet}_n + R^{\bullet}_m \xrightarrow{k_{td}} R_n + R_m$$

9-2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu genel Kinetiği

Başlama : $I \xrightarrow{k_d} 2\,R^{\bullet}$

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} RM^{\bullet}$$

Başlama hızı şöyle yazılabilir :

$$R_i = \frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = -2\frac{d[I]}{dt} = 2\,f\,k_d[I] \qquad (9\text{-}9)$$

Buradaki f = başlatıcı verimi olup, radikallerin hepsinin mutlaka birer zincir başlatmayacağı gerçeğinden geliyor. Yani radikallerin % 80 i Polimer zinciri başlatıyorsa, f = 0,80 olur. Genellikle f in değeri 0,60 ile 1 arasındadır. (9-9) denklemindeki 2 faktörü, bir molekülden 2 radikal oluştuğu için konmuştur.

Yürüme :

$$RM^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_2^{\bullet}$$

$$RM_2^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_3^{\bullet}$$

$$RM_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM^{\bullet}_{n+1}$$

Yürüme hızı şöyle yazılabilir :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i[R^{\bullet}][M] + k_p[M]\,\Sigma\,[M_n^{\bullet}] = k_p\,[M][M^{\bullet}] \qquad (9\text{-}10)$$

Burada k_i içeren terim k_p içeren terim yanında ihmal edilmiştir.

Bunu yapmağa hakkımız var çünkü başlama aşamasında harcanan monomer sayısı, yürüme aşamasına göre çok azdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sonlanma : (a) Birleşme (combination)

$$RM_n^{\bullet} + RM_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m} \qquad (9\text{-}11)$$

$$\sim CH_2 - \underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} \cdots \underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - CH_2 \sim \xrightarrow{k_{tc}} \sim CH_2\,\underset{\underset{X}{|}}{CH}\;\underset{\underset{X}{|}}{CH}\,CH_2 \sim$$

$$\text{Sonlanma hızı}: \quad R_t = -\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 2\,k_{tc}\,[M^{\bullet}]^2 \qquad (9\text{-}12)$$

(b) Orantısızlaşma (Bölüşme) (Disproportionation)

$$RM_n^{\bullet} + RM_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m \qquad (9\text{-}13)$$

Bu tür sonlanmada zincirlerden biri ötekinden bir H koparır ve iki ayrı polimer oluşur:

$$\sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}\cdot + \cdot\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\sim \xrightarrow{k_{td}} \sim CH_2\text{-}CH = CHX + X\,CH_2\text{-}CH_2\sim$$

$$\text{Sonlanma hızı}: \quad R_t = -\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 2\,k_{td}\,[M^{\bullet}]^2 \qquad (9\text{-}14)$$

Bu iki sonlanma reaksiyonu yerine bir reaksiyon yazabiliriz:

$(k_t = k_{td} + k_c)$

$$RM^{\bullet}_n + RM^{\bullet}_m \xrightarrow{k_t} P \qquad (9\text{-}15)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ve sonlanma hızı : $R_t = -\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2\,k_t\,[M\cdot]^2$ (9-16)

(9-12) ve (9-16) denklemlerinde 2 katsayısı, sonlanmada iki molekülün rol aldığını gösteriyor.

Şimdi zincir reaksiyonlar bölümünde gördüğümüz gibi (Bölüm 5) Kararlı Haller ilkesini göz önüne alabiliriz. Çünkü burada da Radikaller oluşuyor ve harcanıyor. Kararlı halde radikallerin oluşma ve harcanma hızları eşit yazılabilir, $R_i = R_t$

$$2\,fk_d\,[I] = 2\,k_t\,[M\cdot]^2 \qquad (9\text{-}17)$$

Buradan

$$[M\cdot] = \left(f\frac{k_d}{k_t}[I]\right)^{1/2} \qquad (9\text{-}18)$$

$[M\cdot]$ nin bu değeri (9-10) da yerine konursa :

$$\boxed{R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p\,[M]\left(f\frac{k_d}{k_t}[I]\right)^{1/2}} \qquad (9\text{-}19)$$

bulunur.

Bu son bağıntı, katılma polimerizasyonu için geçerli olan genel bağıntıdır. Görülduğü gibi reaksiyonun hızı monomer cinsinden 1 nci basamaktan, başlatıcı cinsinden ise 1/2 nci basamaktandır. [M], f ve [I] kolayca saptanır fakat k_p, k_d ve k_t hız sabitlerinin saptanması o kadar kolay değildir.

Hız Sabitlerinin Saptanması

(9-10) denklemine göre

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p\,[M]\,[M\cdot]$$

R_p = Polimerizasyon hızı olup denel olarak ölçülebilir. [M] ise monomer derişimi olup bunu biliyoruz. Geriye [M·] kalıyor ki bu ortamdaki radikallerin veya aktif zincirlerin derişimidir ve bunu bilmiyoruz. Eğer [M·] bilinirse k_p hesaplanabilir. [M·] değeri ise en uygun koşullarda bile çok küçük olup [M·] = $\sim 10^{-8}$ dir. Bu kadar küçük molariteyi ölçmek olanaksızdır. (9-19) denklemi şöyle yazılabilir:
$R_i = 2\,fk_d\,[I]$ den yararlanırız:

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{2R_p^2}{R_i[M]^2} \qquad (9\text{-}20)$$

R_p, R_i ve [M] ölçülebileceği için k_p^2/k_t hesaplanabilir. Halbuki bize bu oran değil, k_p ve k_t gerekiyor. Bunun için şu yola baş vurulur. Kararlı halde aktif zincirlerin ortalama ömrü τ ise:

$$\tau = \frac{\text{Kararlı haldeki radikal derişimi}}{\text{Kararlı halde radikallerin harcanma hızı}} \qquad (9\text{-}21)$$

$$\tau = \frac{[M^\cdot]_k}{2k_t[M^\cdot]_k^2} = \frac{1}{2k_t[M^\cdot]_k} \qquad (9\text{-}22)$$

yazılabilir. $[M^\cdot]_k$ = kararlı haldeki radikal derişimidir.

Yine (9-10) dan bulunacak [M·] değeri (9-22) de yerine konursa

$$\tau = \frac{k_p[M]}{2k_tR_p} \qquad (9\text{-}23)$$

elde edilir. Öyle ise radikallerin ortalama ömrü (τ) ile polimerizasyon hızı (R_p) ölçülebilirse k_p/k_t oranı hesaplanabilir. (9-20) den hesaplanan k_p^2/k_t ile birleştirilerek k_p ve k_t ayrı ayrı bulunabilir. O halde sorun radikallerin ortalama ömrünü ölçmeğe kalıyor.

τ nun saptanması için kullanılan en başarılı yöntem dönen disk, dönüşümlü aydınlatma ve ışıkla duyarlı kılma (fotosensitised) reaksiyonları kullanmaktır. Kısaca ışık veya döner disk yöntemi diyeceğimiz bu yöntem için aşağıdaki özel polimer kitaplarına baş vurulması öne-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

rilir : (1) Bovey ve Winslow, Macromolecules, an introduction to Polymer Science. (2) Billmeyer, Textbook of Polymer Science. (3) Cowie, Polymers : Chemistry and Physics of Modern Materials. Döner disk veya ışık yöntemiyle bulunan bazı değerler Cetvel (9-1) de verilmiştir.

Cetvel (9-1). Işıkla duyarlaştırılmış Vinilasetat Polimerizasyonunda hız sabitleri

	Kuvvetli ışık	Zayıf ışık
τ (saniye) :	1,50	4,00
k_p ($l\ mol^{-1}\ s^{-1}$) :	$1,01 \times 10^3$	$0,94 \times 10^3$
k_t ($l\ mol^{-1}\ s^{-1}$) :	$3,06 \times 10^7$	$2,83 \times 10^7$

9-3. *Katılma Polimerizasyonunda Normal Polimerleşme Kinetiğinden Sapmalar :*

(9-19) denklemine göre, katılma polimerizasyonu hızı monomerin birinci kuvvetiyle orantılı ve başlatıcının 1/2 nci kuvvetiyle orantılıdır. Genellikle stiren, metilmetakrilat v.b. monomerlerin katılma polimerleşme reaksiyonları (9-19) bağıntısına uygundur. Fakat bu bağıntıya uyulmadığı haller de vardır.

Sonlanma aşaması diffüzyon tarafından kontrol edilir. Metil metakrilat polimerleşmesinde, monomer derişimi % 40 dan az ise (9-19) bağıntısına uygunluk vardır yani reaksiyon, monomer açısından 1 nci basamaktandır. Monomer derişimi % 40 dan fazla ise, 1 nci basamaktan sapmalar görülür. Polimerizasyon hızı birdenbire artar, bununla birlikte molekül ağırlığı da hızla artar, ayrıca molekül ağırlığı dağılımı da yaygınlaşır. Bu olaya *otoakselerasyon* (kendiliğinden hızlanma) denir. Bunun bir adı da *Trommsdorff* veya *Jel* olayıdır. Nedeni şudur : Polimerizasyon ilerledikçe (polimerleşme yüzdesi arttıkça) sonlanma hızı azalıyor. Çünkü polimerin çoğalmasıyla daha viskoz hale gelen ortamda, radikallerin hareketi (diffizyonu) güçleşiyor. Bu yüzden radikal uçları güç buluşuyor ve güç sonlanıyor. k_t azalınca (9-19) denkleminin sağındaki katsayı

$$k_p \left(f \frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

büyüyor ve R_p büyüyor. Vinil polimerizasyonları ekzotermik oldukları için, polimerleşme hızı çok artınca (otoakselerasyon) ortamın sıcaklığı ani olarak çok yükselmekte ve patlama bile olmaktadır.

Bazı hallerde polimer çöküyorsa, otokatalitik olay reaksiyonun en başında görülür; çünkü oluşan polimer çökerse yine sonlanma aşaması güçleşir. Bu halde radikaller çöken heterojen fazda gömülü (hapsedilmiş) olarak kalır, bu da radikallerin ömrünü uzatır yani sonlanma hızı azalır. Akrilonitrilin verdiği polimer, monomerde çözünmeyen (çöken) bir polimer olduğu için, polimerleşme ortamı heterojen olur ve yukarda anlatılan nedenle otoakselerasyon gösterir Şekil (9-1) de (9-19) denklemine uyan metil metakrilat polimerleşmesi ve (9-19) denklemine uymayan akrilonitril polimerleşmesi görülüyor.

9-4. *Katılma Polimerizasyonunda Sıcaklık Etkisi*

Sıcaklığın gerek polimerizasyon hızına gerekse molekül ağırlığına büyük etkisi vardır. Polimerleşme hızı R_p (9-19) denklemine göre k_d, k_p, k_t ye bağlı olduğu için, Arrhenius bağıntısı göz önüne alınarak, sıcaklığa bağlılık aydınlatılabilir:

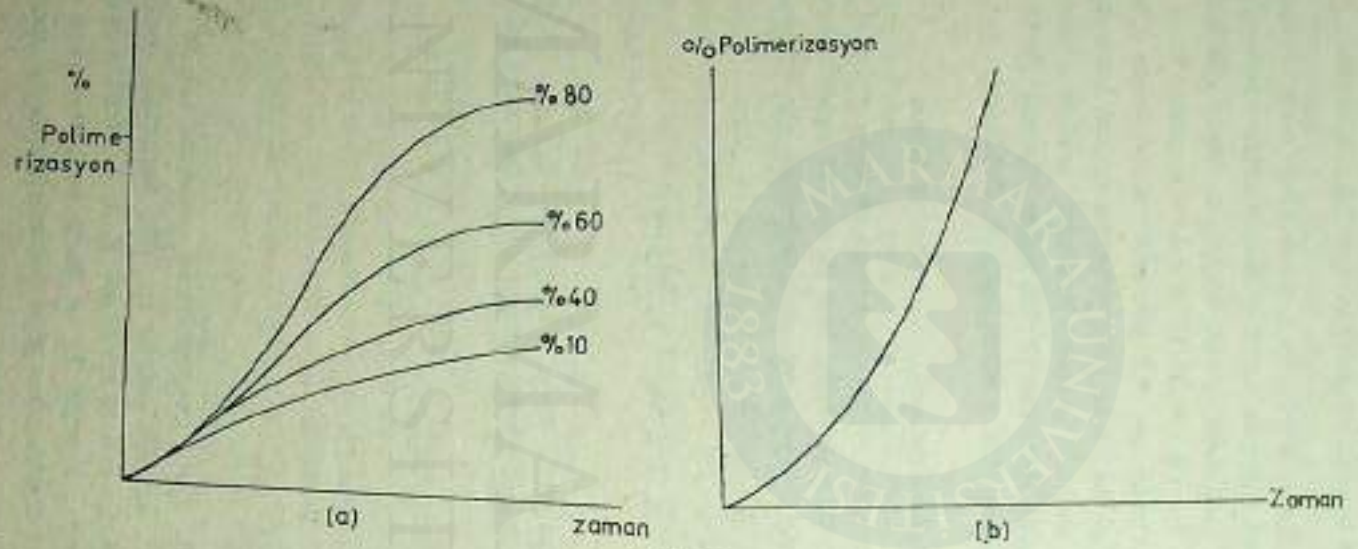
$$k = Z \cdot e^{-E/RT} \quad ; \quad R_p = k_p [M] \left(f \frac{k_d}{k_t} [I]\right)^{1/2}$$

Burada Z = çarpışma sayısı veya frekans faktörü, E = aktifleşme enerjisidir. k hız sabitlerine Arrhenius bağıntısı uygulanırsa şu yazılabilir.

$$k_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{1/2} = Z_p \left(\frac{Z_d}{Z_t}\right)^{1/2} \cdot e^{-(E_p + E_d/2 - E_t/2)} \qquad (9\text{-}24)$$

$$E_a = E_p + \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2} \qquad (9\text{-}25)$$

Bu son bağıntıda E_a toplu polimerleşme reaksiyonunun aktifleşme enerjisini gösteriyor. Termik olarak (ısı ile) başlatılan reaksiyonlarda E_d = 30-40 kcal/mol, E_p = 5-10 kcal/mol, E_t = 2-5 kcal/mol olup, toplu reaksiyonun aktifleşme enerjisi E_a = 20-35 kcal/mol veya 85-150 kJ/mol olur. Arrhenius denklemine göre polimerleşmenin sıcaklığa bağlı teriminin üssü



Şekil 9.1.

(a) % 40 dan daha az ve daha fazla monomer içeren metil metakrilat polimerleşmesi.

(b) Polimeri çöken akrilonitril polimerleşmesi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{E_i}{2} - \frac{E_d}{2} - E_p \qquad (9\text{-}26)$$

haline gelir ve negatif olur; yani *sıcaklık artınca polimerleşme hızı artacaktır*.

Molekül ağırlığına gelince, bu kez zincir uzunluğu*

$$\nu = \frac{k_p\,[M]}{2\,(fk_d\,k_t\,[I])^{1/2}} \qquad (9\text{-}27)$$

olduğu için ilgili bağıntı

$$E_p - \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2} \qquad (9\text{-}28)$$

haline gelir ve negatif olacağından (~ -14 kcal/mol veya ~ -60 kJ/mol) *sıcaklık artınca molekül ağırlığı küçülecektir*.

Demekki genellikle sıcaklık artınca zincir uzunluğu (bir bakıma molekül ağırlığı) hızla azalır. Yalnız fotokimyasal polimerleşmede $E_d = O$ oduğu için, toplu aktifleşme enerjisi pozitif olur ve molekül ağırlığı sıcaklıkla artma gösterebilir. $E_d = o$ olması şundandır: Başlatıcının (katalizörün) ayrışarak radikal vermesi olayı ışık etkisiyle olacağı için, aktivasyon enerjisi gerekmiyor ve $E_d = o$ diyebiliyoruz. E_d = dekompozisyon (ayrışma) aktifleşme enerjisidir.

9-5. *Katılma Polimerizasyonunda Zincir Aktarılması ve Molekül Ağırlığı Kontrolu*:

Polimerler konusunda zincir uzunluğu kavramını iki yönden ele almak gerektir. (1) Moleküler açıdan zincir uzunluğu (2) Kinetik açıdan zincir uzunluğu.

Kinetik zincir uzunluğu (ν) şöyle tanımlanır:

$$\nu = \frac{\text{Harcanan toplam monomer sayısı}}{\text{oluşan toplam zincir radikali sayısı}}$$

---

* Zincir uzunluğu (ν) veya bazı hallerde buna eşit olan molekül ağırlığı, bundan sonraki kesimde incelenecektir. (Denklem 9-32).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\nu = \frac{-\int_o^t \frac{d[M]}{dt}\,dt}{\int_o^t \frac{d[R]^\cdot}{dt}\,dt} \qquad (9\text{-}29)$$

Kararlı haller ilkesi düşünülürse yukardaki oran R_p/R_i ye eşit yazılabilir:

$$(R_i = R_t)$$

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \qquad (9\text{-}30)$$

$$\nu = \frac{k_p\,[M]}{2\,k_t\,[M^\cdot]} \qquad (9\text{-}31)$$

$[M^\cdot]$ için daha önce verilen değer burada yerine konursa

$$\nu = \frac{k_p\,[M]}{2\,(f k_d k_i\,[I])^{1/2}} \qquad (9\text{-}32)$$

bulunur. Bu bağıntıya göre kinetik zincir uzunluğu, başlatıcı derişiminin kare kökü ile ters orantılıdır. Başlatıcı derişimini arttırırsak, molekül ağırlığı küçülür. Molekül ağırlığının kontrolünde bundan yararlanılabilir.

Kinetik zincir uzunluğu moleküler zincir uzunluğuna (veya ortalama polimerleşme derecesine) ($\bar{X}_n$) bağlanabilir:

(1) Sonlanma olayı birleşme ile oluyorsa, iki kinetik zincirden bir tane polimer molekülü oluştuğu için

$$\overline{DP}_n = \bar{X}_n = 2\,\nu \qquad (9\text{-}33)$$

(2) Sonlanma olayı bölüşme ile oluyorsa, bir kinetik zincirden bir tane polimer molekülü oluştuğu için

$$\overline{DP}_n = \bar{X}_n = \nu \qquad (9\text{-}34)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Eğer polimer moleküllerinin X_d kesri bölüşme ile meydana geliyorsa şu yazılabilir

$$\overline{DP_n} = \overline{X_n} = \frac{2\nu}{1 + x_d} \qquad (9.35)$$

sayıca ortalama molekül ağırlığı ise $\bar{M}_n = \overline{X_n} \cdot M_o$ veya $\overline{M_n} = \overline{DP_n} \cdot M_o$ ile verilmiştir. M_o = monomerin molekül ağırlığıdır.

Katılma (zincir) polimerizasyonunun temel özelliklerini şöyle özetleyebiliriz.

(a) Reaksiyon başlar başlamaz yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur; ortalama zincir uzunluğu bundan sonra pek değişmez.

(b) Reaksiyon süresince monomer derişimi sürekli olarak azalır.

(c) Sadece aktif merkezler monomerle reaksiyon vererek, monomer moleküllerini arka arkaya zincire katarlar.

(d) Zaman geçtikçe polimer verimi (% polimerleşme) artar, ama polimerin molekül ağırlığı değişmez.

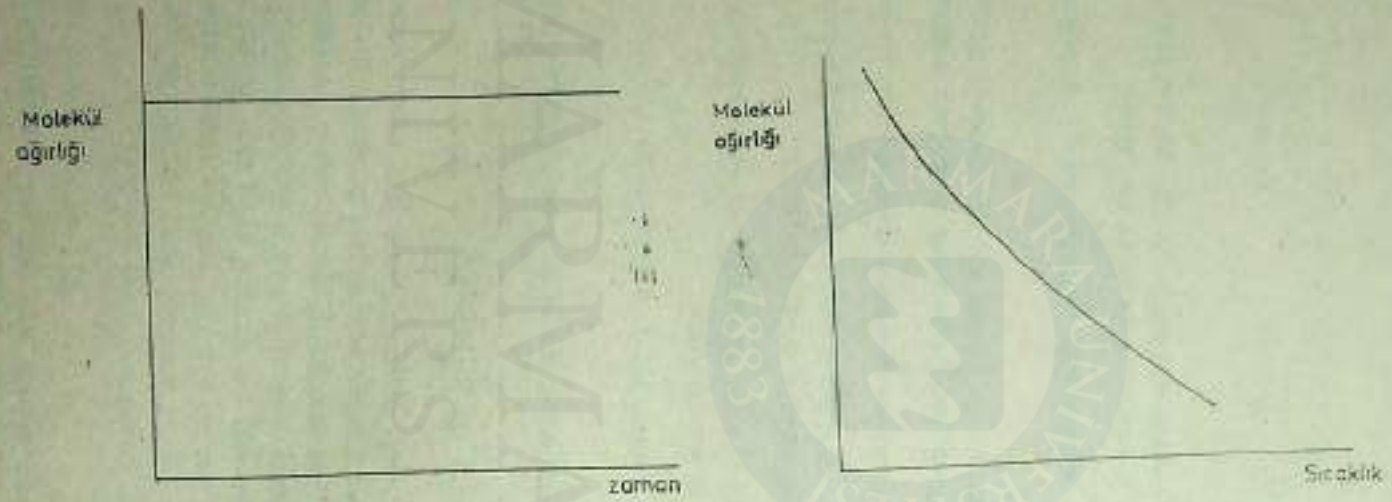
(e) Sıcaklığın artması, polimerleşme hızını arttırır fakat molekül ağırlığını küçültür.

Şekil (9-2) de yukarıdaki özellikler şematik olarak görülebilir.

Zincir aktarılması (Chain Transfer)

Katılma ile oluşan bir polimerin ortalama zincir uzunluğu radyokimyasal yöntemlerle (izleyici tekniği)* ölçülebilir. Bu yolla bulunan polimer molekül ağırlığı genellikle beklenenden çok daha küçük çıkmaktadır. Bunun nedeni araştırılmış ve *zincir aktarılması* olayına bağlanmıştır. Büyümekte olan bir zincirin aktif ucu, ortamdaki bir maddeden bir H veya Cl atomu koparır. Böylece aktif zincirin kendisi kesilir veya sonlanır ve öteki molekül aktif hale geçer. Yani uzun polimer zinciri aktifliğini başka bir moleküle aktarır:

* Radyokimyasal izleyici tekniği için bakınız; Fizikokimya Cilt V; Atom, Molekül ve Çekirdek; ŞENVAR, Bölüm 11.

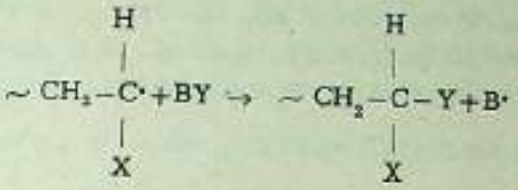


Şekil 9-2.

Katılma reaksiyonu için : Polimer molekül ağırlığının zamanla ve sıcaklıkla değişmesi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Buradaki BY bir monomer, çözücü, başlatıcı, polimer molekülü olabilir. BY için *zincir aktarıcı madde* deyimini kullanacağız.

Zincir aktarılmasının Kinetiği

Başlama : $I \xrightarrow{k_d} 2R^{\bullet}$

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} RM^{\bullet}$$

Başlama Hızı $= R_i = 2fk_d\,[I]$ (9-36)

Yürüme : $RM^{\bullet}_n + M \xrightarrow{k_p} RM^{\bullet}_{n+1}$

Yürüme Hızı : $R_p = k_p\,[M]\,[M^{\bullet}]$ (9-37)

Çözücüye Aktarma : $RM^{\bullet}_n + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n + S^{\bullet}$

Çözücüye Aktarma Hızı : $R_{trs} = k_{trs}\,[M^{\bullet}]\,[S]$ (9-38)

Monomere Aktarma : $RM^{\bullet}_n + M \xrightarrow{k_{trM}} P_n + M^{\bullet}$

Monomere Aktarma hızı $= R_{trM} \longrightarrow k_{trM}\,[M^{\bullet}]\,[M]$ (9-39)

Başlatıcıya Aktarma $RM^{\bullet}_n + I \xrightarrow{k_{trI}} P_n + I^{\bullet}$

Başlatıcıya Aktarma hızı $= R_{trI} = k_{trI}\,[M^{\bullet}]\,[I]$ (9-40)

Birleşme ile Sonlanma $RM^{\bullet}_n + RM^{\bullet}_m \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$

Sonlanma Hızı $= R_t = 2k_t\,[M^{\bullet}]^2$ (9-41)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Radikal derişimi, aktarmadan etkilenmez. Monomere, çözücüye ve diğerlerine aktarma hız sabiti ile k_p nin aynı olduğunu kabul edebiliriz. Böylece Polimerleşme hızı yine (9-19) bağıntısı ile verilir.

Zincir aktarma olayının molekül ağırlığına etkisi ise şöyledir; Kararlı halde $\overline{DP_n}$ veya $\overline{X}_n$ şöyle tanımlanabilir:

$$\overline{DP_n} = \overline{X}_n = \frac{\text{Polimerleşme hızı}}{\text{Ölü polimer veren bütün reaksiyonların hızlarının toplamı}} \qquad (9\text{-}42)$$

$$\overline{DP_n} = \overline{X}_n = \frac{k_p [M] [M^\cdot]}{k_{tc} [M^\cdot]^2 + k_{trs} [M^\cdot] [S] + k_{trM} [M^\cdot] [M] + k_{trI} [M^\cdot] [I]} \qquad (9\text{-}43)$$

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{k_{tc} [M^\cdot]}{k_p [M]} + \frac{k_{trs} [S]}{k_p [M]} + \frac{k_{trM}}{k_p} + \frac{k_{trI} [I]}{k_p [M]} \qquad (9\text{-}44)$$

(9-10) dan $[M^\cdot]$ çekilip (9-44) de yerine konur:

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{k_{tc} R_p}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_{trs} [S]}{k_p [M]} + \frac{k_{trM}}{k_p} + \frac{k_{trI} [I]}{k_p [M]} \qquad (9\text{-}45)$$

$$C_s = \frac{k_{trs}}{k_p} \; ; \; C_m = \frac{k_{trM}}{k_p} \; ; \; C_I = \frac{k_{trI}}{k_p} \qquad (9\text{-}46)$$

dersek şunları yazabiliriz:

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{k_{tc} R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_s \cdot \frac{[S]}{[M]} + C_M + C_I \cdot \frac{[I]}{[M]} \qquad (9\text{-}47)$$

C_s = Çözücüye aktarma sabiti; C_M = Monomere aktarma sabiti

C_I = Başlatıcıya aktarma sabiti.

Çözücü yoksa (yalnız monomer içeren bir ortamda polimerleşme yapılıyorsa) C_s = o demektir. Şimdi (9-47) bağıntısı şu hale gelir:

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{k_{tc} R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \cdot \frac{[I]}{[M]} \qquad (9\text{-}48)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

O halde $1/\overline{DP}_n$ ile R_p grafiğe alınırsa, doğrunun ordinatı kestiği yerden yararlanarak C_M bulunabilir. Kesim noktası

$$C_M + C_I \cdot \frac{[I]}{[M]} \qquad (9\text{-}49)$$

olmakla beraber, başlatıcının derişimini değiştiriyoruz ([M] = sabit). Küçük başlatıcı derişiminde, başlatıcıya aktarma çok azdır, ihmal edilebilir; $C_I = O$. (9-49) daki 2 nci terim sıfır olur ve geriye C_M kalır. Doğrunun eğimi ise şunu verir :

$$\frac{k_{tc}}{k_p^2 [M]^2}$$

Buradan, [M] bilindiği için k_{tc}/k_p^2 bulunur. C_M bilince C_I bulunabilir. Bazan polimerizasyon ortamına özellikle bir çözücü veya başka bir madde ilave edilir. Böyle hallerde koşullar öyle ayarlanır ki $R_p/[M]^2$ oranı sabit olsun ve $R_{tr[}$ ihmal edilebilsin. (Başlatıcı derişimi çok küçük tutulursa veya AZDN gibi çok az aktarma yapan bir başlatıcı kullanılırsa, başlatıcıya aktarma hızı ($R_{tr[}$) ihmal edilebilir) Bu halde (9-47) bağıntısı şu hale gelir.

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{\overline{X}_n} = \left(\frac{1}{\overline{X}_n} \right)_o + C_s \cdot \frac{[S]}{[M]} \qquad (9\text{-}50)$$

$(1/\overline{X}_n)_o$ terimi, zincir aktarıcı maddenin yokluğundaki $(1/\overline{X}_n)$ değerini gösteriyor. Bu son bağıntıya göre $1/\overline{X}_n$ ile [S]/[M] grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi C_s değerini verir.

Genellikle polimerin molekül ağırlığını kontrol edebilmek için zincir aktarıcı maddeler (Chain transfer agents) kullanılır. Bu maddelerden en çok kullanılanlar merkaptanlardır. Çünkü merkaptanların zincir aktarma sabitleri büyük olup, çok az madde kullanılması yeterli olmaktadır. Stiren polimerizasyonunda çözücüye aktarma sabiti (C_s) değerleri, Cetvel (9-2) de görülmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Cetvel (9-2). Stiren Polimerizasyonunda Çözücüye Zincir Aktarma Sabitleri:

Çözücü veya Zincir aktarıcı madde	Zincir aktarma sabiti $C_s \times 10^4$
Benzen	0.02 - 0.16
CCl_4	90 - 133
Heptan	0.42
Toluen	0,15 - 0,31
n-Butil merkaptan	210 000
n-Dodesil merkaptan	148 000

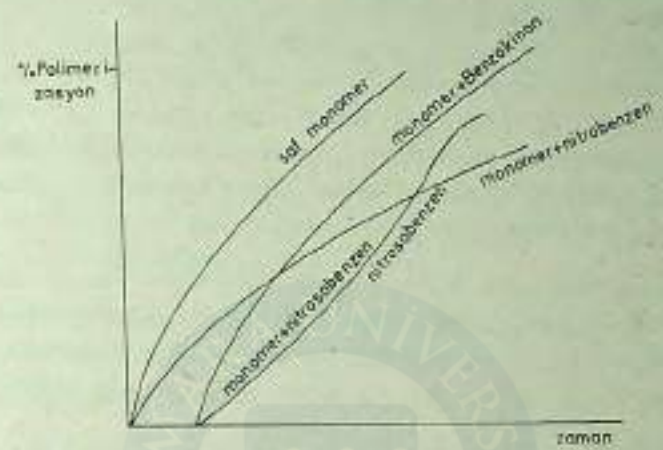
Görüldüğü gibi merkaptanların C_s sabiti çok büyüktür ve bu yüzden polimer molekül ağırlığını istenildiği şekilde ayarlamak için kullanılırlar. Çünkü zincir aktarması olunca Polimer zincir uzunluğu küçülmektedir. Hatta $k_{tr} \gg k_p$ olduğu hallerde, çok küçük polimerler elde edilir. Bu küçük molekül ağırlıklı polimere telomer denir ve zincir uzunlukları ($\bar{X}_n$) 2 ile 5 arasında olabilir. Ayrıca aktarma (transfer) yüzünden, yeni başlayan aktif zincirlerin büyümesi normal yürüme reaksiyonundan daha yavaş olabilir; yani R_p azalabilir.

R_p nin azalması şundandır: Radikaller yığılır ve birleşme ile sonlanmalar çoğalır. Bu halde transfer yapan maddeye *Geciktirici (Retarder)* denir. Örneğin nitrobenzen bir zincir aktarıcı madde olup, stiren polimerizasyonuna geciktirici olarak etki eder.

Bazan polimerleşme ortamına ilave edilen madde, zincir radikallerle çok reaksiyon verir ve onları etkisiz hale getirir; sonuç olarak polimerizasyon tamamen durdurulmuş olur. Bu maddelere *önleyici (İnhibitor)* denir. Geciktirme ve Önleme olayları birbirine benzeyen olaylardır; aradaki fark, birinin etkisinin daha kuvvetli olmasıdır. Şekil (9-3) de Geciktirici (Retarder) ve Önleyici (İnhibitor) maddelerin nasıl etki ettiği görülmektedir.

Görüldüğü gibi en üstteki eğri hiçbir madde katılmadan stiren gibi bir monomerin normal polimerizasyonunu gösteriyor. Benzokinon katılınca reaksiyon bir süre önlenmiş oluyor. Bir süre içinde bütün benzokinon harcanıyor ondan sonra normal polimerizasyon başlıyor. Bu süreye *Önleme süresi (Induction Period)* denir.

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 9-3.

Stiren monomerinin çeşitli maddelerle birlikte polimerizasyonu. Benzokinon: Önleyici etki yapıyor. Nitrobenzen: Geciktirici; Nitrozobenzen hem önleyici hem de geciktirici etki yapıyor.

Nitrobenzen katılmışsa, polimerizasyon yavaş hızla yürür yani reaksiyon geciktirilmiştir. Nitrobenzen bir Geciktirici olarak etki ediyor. Nihayet nitrozobenzen katıldığı halde, önce önleyici etkiyi görüyoruz. Sonra, meydana gelen başka bir madde geciktirici olarak etki ediyor. Yani nitrozobenzen önce Önleyici sonra geciktirici olarak etki ediyor.

Monomer maddeler bir yerden bir yere taşınırken veya uzun zaman saklanırken, yukarda sayılan önleyici maddelerden çok az oranda katılır. Böylece monomerin kendiliğinden polimerleşmesi önlenir. Laboratuvarda bir monomer kullanılmadan önce özel yöntemlerle ve destillasyon yapılarak saflaştırılır. Kinon, hidrokinon ve özellikle «difenil pikril hidrazil» (DPPH) en çok kullanılan önleyicilerdir.

9-6 Katılma Polimerizasyonu türleri

Endüstride polimer elde etmek için başlıca 4 tür yöntem kullanılır. (1) Sadece monomer kullanarak polimerleştirme (Blok Polimerizasyonu); (2) Monomerle birlikte bir çözücü olduğu hal (çözelti polimerizasyonu); (3) Monomerin bir sulu fazda asılı tutulduğu hal (süspansiyon polimerizasyonu); (4) Monomerin bir emülsiyon halinde bulunduğu hal (Emülsiyon Polimerizasyonu);

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(1) Blok Polimerizasyonu. Stiren ve metil metakrilat bu yöntemle polimerleştirilir. Reaksiyon ortamında yalnız monomer ve başlatıcı bulunur; Genellikle termik olarak (ısı ile) başlatılan bu tür polimerleşme ekzotermik bir reaksiyon olduğu için sıcaklık çok yükselebilir. Bu yüzden ısıyı azaltacak tedbirler alınır. Bazı hallerde otoakselerasyon veya Tromsdorff olayı görülebilir. Bu yöntemde polimerizasyon yüzdesi (dönüşüm) düşük tutulur.

(2) Çözelti Polimerizasyonu. Etilen, vinilasetat ve akrilonitril monomerleri bu yolla polimerleştirilir. Ortamda monomer, çözücü ve başlatıcı bulunur. Çözücü olduğu için burada da çözücüye zincir aktarılması sorunu ortaya çıkar. Bu bakımdan çözücünün dikkatle seçilmesi gerekir.

(3) Süspansiyon Polimerizasyonu. Monomer sulu bir fazda küçük damlalar halinde asılı (süspansiyon halinde) tutulur ve sıcaklık artışı önlenir. Isı etkisi ve viskozite artışı etkisi böylece önlenmiş olur.

(4) Emülsiyon Polimerizasyonu. Akrilik polimerler, poli vinilklorür, Poli vinilasetat ve kopolimerler bu yöntemle yapılır. Süspansiyon haline çok benzer sadece burada monomer çok daha küçük damlalar haline getirilmiştir. Ortamda başlıca şu maddeler bulunur: Monomer, emülsiyon yapıcı madde, su ve suda çözünen başlatıcı. Örnek olarak şunu gösterebiliriz; Emülsiyon yolu ile SBR polimeri yapılmasında şunlar kullanılır :

Butadien	:	ağırlıkça 75 kısım
Stiren	:	ağırlıkça 25 kısım
Su	:	ağırlıkça 180 kısım
Sabun	:	ağırlıkça 5 kısım
Dodesil Merkaptan	:	ağırlıkça 0,5 kısım
$K_2S_2O_8$	:	ağırlıkça 0,5 kısım

9-7. *Katılma Polimerizasyonunda Molekül Ağırlığı Dağılımı.*

Polimer kimyasında molekül ağırlığı söz konusu olunca üç kavram akla gelir.

(1) Ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$, $\bar{M}_z$, $\bar{M}_v$);

(2) Ortalama Polimerizasyon derecesi ($\bar{X}_n$, $\bar{X}_w$);

(3) Molekül ağırlığı dağılımı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şimdi bu 3 ncü kavramı inceleyeceğiz. Polimer ortamında her büyüklükte polimer molekülleri olduğuna göre bunların dağılımını bilmek isteriz. *Molekül ağırlığı dağılımı* konusuna girerken şu kabulleri yapıyoruz.

(1) Monomer derişimi polimerizasyon süresince sabit kalıyor. Bunun için reaksiyonu çok az ilerlemişken durdurduğumuzu düşünüyoruz veya reaksiyon süresince harcanan monomerin yerine sürekli olarak monomer ilave ettiğimizi kabul ediyoruz.

(2) Başlama reaksiyonu hızının bütün polimerizasyon süresince sabit kaldığını (yani polimer zincirlerinin hep aynı hızla oluştuğunu) kabul ediyoruz.

(3) Sonlanma reaksiyonunun bölüşme ile veya aktarma ile olduğunu (monomer veya çözücüye aktarma) kabul ediyoruz.

Önce bir olasılık faktörü (p) tanımlıyoruz: p = bir radikalin sonlanma yerine büyüme yapması olasılığıdır. Şimdi şunu soruyoruz: Acaba (x−1) tane yürüme ve sonlanma-aktarma adımında x−mer oluşması olasılığı (P) nedir? Bu olasılık p^{x-1} (1−p) olup, *sayı kesrine* (n_x) eşittir.

$$P = n_x = p^{x-1}\,(1-p) \qquad (9\text{-}51)$$

Sayı kesri n_x = Polimerizasyon derecesi x olan moleküllerin kesridir. $n_x = N_x/N_t$; N_x = Polimerizasyon derecesi x olan moleküllerin sayısı; N_t = ortamdaki moleküllerin toplam sayısı;

$$N_x = N_t \,.\, p^{x-1}\,(1-p) \qquad (9\text{-}52)$$

Buna *en olası dağılımı* denir. Ortalama molekül ağırlıkları $\bar{X}_n$ ve $\bar{X}_w$ ($\overline{DP}_n$. $\overline{DP}_w$) şöyle yazılabilir.

$$\bar{X}_n = \overline{DP}_n = \frac{\Sigma x \,.\, N_x}{\Sigma\, N_x} \qquad (9\text{-}53)$$

$$\bar{X}_w = \overline{DP}_w = \frac{\Sigma\, x \,.\, W_x}{\Sigma\, W_x} = \frac{\Sigma\,(x \,.\, N_x)x}{\Sigma\, x \,.\, N_x} \qquad (9\text{-}54)$$

Burada W_x = polimerizasyon derecesi x olan moleküllerin ağırlığıdır. (9-52) deki N_x değeri son iki bağıntıda yerine konursa

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\bar{X}_n = \overline{DP}_n = \frac{1}{1-p} \tag{9-55}$$

$$\bar{X}_w = \overline{DP}_w = \frac{1+p}{1-p} \tag{9-56}$$

bulunur.

Olasılık faktörü (p) ile yürüme, aktarma ve sonlanma hızları (R_p, R_{tr}, R_t) arasında şu bağıntı vardır:

$$p = \frac{R_p}{R_p + R_{tr} + R_t} \tag{9-57}$$

Bu bağıntıdaki hızlar yerine daha önce verilen değerleri konursa,

$$p = \frac{k_p [M]}{k_p[M] + k_{tr}[S] + 2k_{td}[M^\cdot]} \tag{9-58}$$

olur. $[M^\cdot]$ nin değeri (9-18) den yararlanarak yerine konursa,

$$p = \frac{k_p [M]}{k_p[M] + 2(f k_d k_{td}[I])^{1/2} + k_{tr}[S]} \tag{9-59}$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} = \frac{k_p[M] + 2(f k_d k_{td}[I])^{1/2} + k_{tr}[S]}{k_{tr}[S] + 2(f k_d k_{td}[I])^{1/2}} \tag{9-60}$$

Aktarma yoksa, ortalama zincir uzunluğunun büyük olacağını biliyoruz; o halde aktarma yok iken $k_p[M]$ terimi $2(fk_d k_{td}[I])^{1/2}$ teriminden çok daha büyük olur, ayrıca $k_{tr} = 0$ olur. Yani (9-60) ın sağ tarafındaki kesrin payı $k_p[M]$ den ibaret kalır.

$$\bar{X}_n = \overline{DP}_n = \frac{k_p[M]}{2f(k_d k_{td}[I])^{1/2}} \tag{9-61}$$

Bu son bağıntı, sonlanma bölüşme ile olduğu hal için daha önce verdiğimiz (9-32) ve (9-34) bağıntılarının aynıdır

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Genellikle katılma polimerizasyonunda yürüme aşaması, sonlanmadan ve aktarmadan daha büyük ölçüde olmaktadır. Zaten böyle olmasa yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilemez. Yani $R_p \gg R_t + R_{tr}$ yazılabilirki (9-57) ye göre $\bar{p} = 1$ olur. Ağırlıkça ve sayıca ort. mol. ağırlıkların oranı düşünülürse :

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \left(\frac{1+p}{1-p} \right) \left(\frac{1-p}{1} \right) = 2 \qquad (9\text{-}62)$$

bulunur. Bu oran dağılımın ne kadar yaygın olduğunun ölçüsüdür.

Şimdiye kadar sonlanmanın *bölüşme* (k_{tc}) ile olduğunu düşünerek yukardaki bağıntıları bulduk. Sonlanmanın *birleşme* (k_c) ile olduğu hal için ise şunları yazabiliriz.

$$N_x = (1-p)^2 (x-1)\, p^{x-2} \qquad (9\text{-}63)$$

(9-53) ve (9-54) bağıntılarında bu N_x değeri yerine konursa

$$\bar{X}_n = \overline{DP}_n = \frac{2}{1-p} \qquad (9\text{-}64)$$

$$\bar{X}_w = \overline{DP}_w = \frac{2+p}{1-p} \qquad (9\text{-}65)$$

Dağılımın yaygınlığını gösteren $\bar{X}_w / \bar{X}_n$ oranı ise $p = 1$ için şuna eşit olur :

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{2+p}{2} = 1{,}5 \qquad (9\text{-}66)$$

Görüldüğü gibi, sonlanma birleşme ile oluyorsa, molekül ağırlığı *dağılımının yaygınlığı* daha küçük çıkıyor, yani polimer daha dar bir bölgede dağılmıştır. Bir polimer örneğinde molekül ağırlıkları 10^3 - 10^4 arasında, ikinci bir polimer ise 10^4 - 10^5 arasında ise ikincisinin *dağılım yaygınlığı (breadth of distribution)* daha dardır. Birinci polimer örneği daha *poli-dispers* bir polimerdir denir. 10^3 - 10^4 arasında olan polimere Polidispers, 10^4 - 10^5 arasında olan polimere mono-dispers diyebiliriz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 9-1. C-14 radyoizotopu ile işaretlenmiş bir başlatıcı (katalizör) kullanılarak stiren katılma yöntemiyle polimerleştirilmiştir. Elde edilen Polistirenin ortalama polimerizasyon derecesi $1,52\times10^4$ dir. Başlatıcının sintillasyon sayacında sayılan Gama aktifliği $9,81\times10^7$ sayım dak^{-1} mol^{-1} olup, Polimerin 3,22 gramı aynı sayaçla dakikada 203 sayım veriyor. Bu reaksiyonda sonlanmanın hangi türden olduğunu bulunuz?

Çözüm : $\bar{M}_n = \bar{X}_n \times 104 = 1,52\times10^4\times104 = 1,58\times10^6$

o halde 1 gram polistirende $(1/1,58)\ 10^{-6} = 6,33\times10^{-7}$ mol polimer vardır.

1 gram polimer 203/3,22 sayım/dak lık aktivite gösteriyor.

1 mol başlatıcı $9,81\times10^7$ sayım/dak veriyor. Demekki 1 gram polimer

$$\frac{203}{3,22\times9,81}\times10^{-7} = 6,43\times10^{-7}$$

mol başlatıcı içeriyor. Buna göre 1 gram polimerdeki başlatıcı mol miktarı $(6,43\times10^{-7})$ ile 1 gram polimerdeki polimer mol sayısı $(6,33\times10^{-7})$ olup buna hemen hemen eşittir. Yani her bir katalizör molekülüne karşılık (iki uç gruba karşılık) bir molekül polimer vardır. Bu da *sonlanmanın birleşme ile* olduğunu gösterir.

Alıştırma 9-2. Metil metakrilatın katılma polimerizasyonu [M] = 8,96 mol l^{-1} olmak üzere polimerleştirilmiş ve aşağıdaki ilk hızlar ölçülmüştür.

$[AZDN]\times10^3$ mol l^{-1}	$\left(-d[M]/d_t\right)\times10^4$ mol l^{-1} s^{-1}
3,22	6,33
2,57	6,05
1,84	5,14
0,92	3,53
0,47	2,16
0,09	0,83

(a) Reaksiyonun başlatıcıya göre basamağını bulunuz?

(b) Reaksiyonun monomere göre basamağını tahmin edip toplu hız sabitini bulunuz?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : (a) Polimerizasyon hızı $R_p = k\,[M]^n\,[I]^m$ genel bağıntısıyla verilmiştir. [M] = 8,96 mol l^{-1} olup sabittir; öyle ise $R_p = k'\,[I]^m$ yazabiliriz ($k' = k\,[M]^n$).

Logaritma alınırsa $\log R_p = \log k' + m \log [I]$ olur. Log R_p ile log [I] grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir; bu doğrunun eğimi m dir.

[AZDN] M	$R_p \times 10^4$ mol l^{-1} s^{-1}	log [AZDN]	log R_p
$3,22 \times 10^{-2}$	6,33	−1,492	−3,198
$2,57 \times 10^{-2}$	6,05	−1,590	−3,218
$1,84 \times 10^{-2}$	5,14	−1,745	−3,289
$0,92 \times 10^{-2}$	3,53	−2,036	−3,453
$0,47 \times 10^{-2}$	2,16	−2,330	−3,665
$0,09 \times 10^{-2}$	0,83	−3,027	−4,081

Bu değerlerle çizilen doğrunun eğimi veya m = 0,59 bulunur. Bu değer $\frac{1}{2}$ ye çok yakın olduğu için, reaksiyon katalizöre göre *1/2 nci basamaktandır* diyebiliriz.

(b) Reaksiyonu basit bir radikal polimerizasyonu olarak kabul edersek :

$$R_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}}\,[M]\,\sqrt{\frac{1}{2}\,k_d\,[I]}$$

$$R_p = K\,[M]\,\sqrt{[I]}$$

R_p ile $\sqrt{[I]}$ grafiğe alınırsa ([M] = sabit), bulunacak doğrunun eğimi = $3,58 \times 10^{-3}$ mol$^{1/2}$ $l^{-1/2}$ s^{-1} bulunur. [M] = 8,96 mol l^{-1} olduğundan K = $3,9 \times 10^{-4}$ $mol^{-1/2}$ $l^{1/2}$ s^{-1} bulunur.

Ordinatta $R_p \times 10^4$ değerleri olacak ve bunların birimi (mol l^{-1} s^{-1}) dir. Absiste ise $\sqrt{[I]}$ değerleri olacak ve birim mol$^{1/2}$ $l^{-1/2}$ olur. Buna göre eğimin birimi mol$^{1/2}$ $l^{-1/2}$ s^{-1} olur. Eğim = K [M] olup [M] nin birimi mol l^{-1} olduğundan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$K = \frac{}{dt} = 3{,}9\times10^{-4}\ \text{mol}^{-1/2}\ \text{l}^{1/2}\ \text{s}^{-1}$$

olur.

Alıştırma 9-3. Stiren 80°C de di-t-butilperoksit başlatıcı yardımiyle polimerleştirilmiştir. Peroksit derişimi 0,01 M ve monomerin benzendeki derişimi 1,0 M iken, başlama hızı ve polimerleşme hızı sırasiyle $R_i = 4{,}0\times10^{-11}$ mol l^{-1} s^{-1} ve $R_p = 1{,}5\times10^{-7}$ mol l^{-1} s^{-1} olarak ölçülmüştür.

(a) (fk_d) değerini bulunuz? (b) başlangıçtaki zincir uzunluğunu bulunuz? (c) başlangıçtaki polimerleşme derecesini bulunuz?

Stiren polimerizasyonunda sonlanma birleşme ile olmaktadır (Alıştırma 9-1). Monomer aktarma sabiti $C_M = 8{,}0\times10^{-5}$; çözücüye aktarma sabiti $C_s = 2{,}3\times10^{-6}$ dır.

Çözüm : Başlama hızı $R_i = 2fk_d\,[I]$ (denklem 9-9)

$$fk_d = \frac{R_i}{2\,[I]} = \frac{4{,}0\times10^{-11}}{2\times0{,}01} = 2\times10^{-9}$$

(b) Zincir aktarması yoksa, ortalama kinetik zincir uzunluğu (ν) şöyle verilmiştir :

$$\nu = \frac{\text{Polimerleşen monomer birimi sayısı}}{\text{başlama reaksiyonlarının sayısı}} = \frac{R_p}{R_i}$$

$$\nu = \frac{1{,}5\times10^{-7}}{4{,}0\times10^{-11}} = 3{,}75\times10^{3}$$

(c) Stirenin birleşme ile sonlandığını biliyoruz (denklem 9-33).

O halde başlangıçtaki polimerizasyon derecesi ($\overline{DP_i}$) şöyle bulunur;

$$\overline{DP_i} = 2\,\nu = 2\times3{,}75\times10^{3} = 7{,}5\times10^{3}$$

Eğer zincir aktarması T gibi bir maddeye oluyorsa (9-50) denklemi geçerlidir :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \left(\frac{1}{\overline{DP_n}}\right)_0 + C_T \frac{[T]}{[M]} \; ; \quad \overline{DP_i} = \overline{DP_o} = 7.5 \times 10^3$$

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \left(\frac{1}{\overline{DP_n}}\right)_0 + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_M$$

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{1 \times 10^{-3}}{7,5} + 2,3 \times 10^{-6} \cdot \frac{[S]}{[M]} + 8,0 \times 10^{-5}$$

[M] = 1,0 M olarak verilmiştir. Benzenin ve stirenin yoğunlukları sırasiyle 0,88 ve 0,91 dir. 1 l monomer çözeltisinde 104/0,91 = 114 ml stiren ve 886 ml benzen vardır. 886 ml benzen = 886×0,88 = 780 gramdır. [S] = 780 gram/l = 10,8 mol/l olur.

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{10^{-3}}{7,5} + 2,3 \times 10,8 \times 10^{-6} + 8,0 \times 10^{-5}$$

$$\overline{DP_n} = 4198$$

Alıştırma 9-4. Vinilasetat 25°C de katılma (radikal) polimerizasyonu ile polimerleştirilmiştir. AZDN başlatıcısının derişimi 0,1137 mol/l ; polimerizasyon hızı $1,246 \times 10^{-4}$ mol l^{-1} s^{-1} olarak ölçülmüştür. Başlatıcı (AZDN) üni-moleküler bir reaksiyonla ayrışır ve iki radikal verir :

$$-\frac{d[AZDN]}{dt} = k_i [AZDN]$$

$k_i = 3,65 \times 10^{-6}$ s^{-1} dir.

Vinil asetat polimerizasyonu fotokimyasal olarak yapılınca dönen disk yöntemiyle polimer radikallerinin ortalama ömrü 1,54 saniye olarak ölçülüyor. Buradan $k_p/k_t = 3,44 \times 10^{-4}$ bulunuyor. Monomerin yoğunluğu 0,925 kg l^{-1} ve molekül ağırlığı 86 olduğuna göre k_p ve k_t değerlerini hesaplayınız?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm : Zincir polimerizasyonu şöyle gösterilebilir;

$$I \rightarrow 2R^{\bullet} \qquad k_i \; ; \; (R_i) = \text{Ayrışma hızı}$$

$$R^{\bullet} + M_1 \rightarrow M_1^{\bullet} \qquad k_i \; ; \; (R_i) = \text{Başlama hızı}$$

$$\left.\begin{array}{l} M_1^{\bullet} + M_1 \rightarrow M_2^{\bullet} \\ \vdots \\ M_j^{\bullet} + M_1 \rightarrow M_{j+1}^{\bullet} \end{array}\right\} \qquad k_p \; ; \; (R_p) = \text{Yürüme hızı}$$

$$M_j^{\bullet} + M_k^{\bullet} \rightarrow P_{j+k} \qquad k_t \; ; \; (R_t) = \text{Sonlanma hızı}$$

(9-9) dan (9-16) ya kadar denklemlere bakınız.
Kararlı haller ilkesi :

$$\frac{d\,[R^{\bullet}]}{dt} = 2\,R_i - R_t = 0 \quad ; \quad R_i = 2\,R_t$$

$$\frac{d\Sigma(M_j^{\bullet})}{dt} = R_i - 2\,R_t = 0$$

Buradaki R_i, R_i, R_p ve R_t sırasiyle ayrışma, başlama, yürüme ve sonlanma hızlarını gösteriyorlar. $[M^{\bullet}]$ = Toplam radikal derişimi;

$$R_i = 2\,R_t = 2\,k_t\,(\Sigma\,[M_j^{\bullet}])^2 = 2\,k_t\,[M^{\bullet}]^2$$

$$[M^{\bullet}] = \left(\frac{R_i}{2\,k_t}\right)^{1/2}$$

$$R_p = -\frac{d[M_1]}{dt} = R_i + k_p\,[M_1]\,[M^{\bullet}] = R_i + k_p\left(\frac{R_i}{2\,k_t}\right)^{1/2}[M_1]$$

$$R_p \cong k_p\left(\frac{R_i}{2\,k_t}\right)^{1/2}[M_1] = k_p\left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2}[M_1]$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu son bağıntı polimerizasyon hızını gösteriyor.

$$R_i = k_i [I] = 3{,}65 \times 10^{-6} \times 0{,}1137 = 4{,}15 \times 10^{-9} \text{ mol } l^{-1} s^{-1}$$

$$[M_1] = \frac{925}{86} = 10{,}76 \text{ mol } l^{-1}$$

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{R_p^2}{R_i [M_1]^2} = \frac{(1{,}246)^2 \times 10^{-6}}{4{,}15 \times 10^{-9} \times (10{,}76)^2} = 3{,}22 \times 10^{-2} \text{ mol } l^{-1} s^{-1}$$

$k_p/k_t = 3{,}44 \times 10^{-5}$ olarak verildiğinden k_p ve k_t ayrı ayrı bulunabilir;

$$k_p = \frac{\frac{k_p^2}{k_t}}{\frac{k_p}{k_t}} = \frac{3{,}22 \times 10^{-2}}{3{,}44 \times 10^{-5}} = 935 \text{ l mol}^{-1} s^{-1}$$

$$k_t = 2{,}73 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} s^{-1}$$

k_p ve k_t nin birimlerine dikkat ediniz.

Yürüme ve sonlanma 2 nci basamaktan oldukları için hız sabitlerinin birimi l mol^{-1} s^{-1} dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883
MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10. BASAMAKLI (KADEMELİ) POLİMERİZASYON

10-1

Basamaklı polimerizasyonda iki molekül birleşir ve genellikle su gibi bir molekül çıkar. Bu yüzden bu tür polimerleşmeye eskiden Poli. kondansasyon denmekte idi. Fakat şimdi basamaklı polimerleşme deyimi tercih ediliyor çünkü örneğin Poliüretanlar basamaklı reaksiyonla elde ediliyor ve aradan bir molekül çıkmadan oluşuyorlar. Daha önce de gördüğümüz gibi bu tür polimerleşmede monomerlerin fonksiyonlu gruplarının olması önemlidir. Bir diol ile dibazik asit arasında basamaklı poliesterleşme reaksiyonu iyi bir örnektir:

$$HO-R-OH+HOOC-R_1-COOH \rightarrow HO-R-OCO-R_1-COOH+H_2O$$

Eğer açığa çıkan su ortadan sürekli olarak kaldırılırsa denge kurulamayacağı için, iki fonksiyonlu grup taşıyan dimerler meydana gelecektir. Sonra daha büyük moleküller oluşacaktır.

Bir fonksiyonlu grup taşıyan monomerler: (esterleşmede olduğu gibi)

$$A-A+B-B \rightarrow -[A-AB-B]-$$

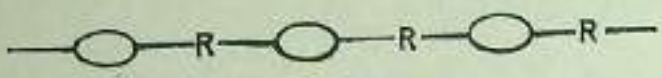
Birden fazla fonksiyonlu grup taşıyan monomerler: (hidroksiasitlerde olduğu gibi)

$$_n(A-B) \rightarrow -(AB)_n-$$

$$_n(HO-R-COOH) \rightarrow H-(ORCO)_n-OH$$

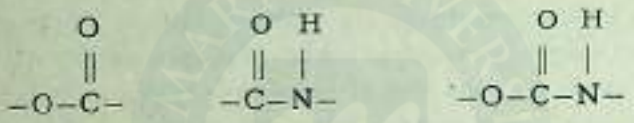
Birçok basamaklı polimerizasyon reaksiyonunda temel yapı şöyle gösterilebilir:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

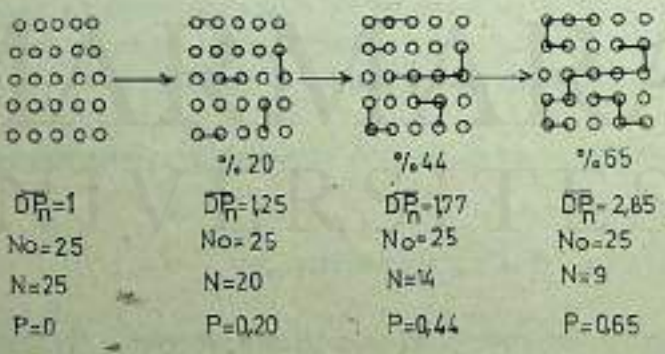


Burada R = —[CH_2]$_n$— veya R = benzen halkasıdır.

R gruplarını birbirine bağlayan elips biçimindeki işaretler ise genellikle şu gruplardan birini gösteriyor :



Basamaklı polimerizasyonu incelerken bütün fonksiyonlu grupların aynı ölçüde etkin oldukları kabul ediliyor. Yani bir monomer molekülünün başka bir monomerle veya bir polimer zinciri ile aynı şekilde reaksiyon verdiği kabu ediliyor. Basamaklı reaksiyonun gidişi şematik olarak şöyle gösterilebilir (Şekil 10-1).



Şekil 10-1.

Basamaklı (kademeli) polimerizasyon şeması.

Şekil (10-1) de 25 monomerden başlanmış ve sağa doğru basamaklı reaksiyonun gelişmesi gösterilmiştir. A-B türünde bir monomerin veya A-A ve B-B türünde iki monomerin başlangıçtaki molekül sa-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yısı N_o, t zaman sonraki molekül sayısı N, tepkime dönüşümü p, ortalama molekül ağırlığı $\overline{DP_n}$ ile gösteriliyor. Bu durumda A veya B türündeki fonksiyonlu gruplardan reaksiyona girenlerin toplam sayısı $(N_o - N)$ olur. Tepkime dönüşümü (veya % polimerizasyon)

$$p = \frac{N_o - N}{N_o} \qquad (10.1)$$

ile verilmiştir. $\overline{DP_n} = N_o/N$ olduğuna göre

$$\overline{DP_n} = \frac{1}{1-p} \qquad (10.2)$$

yazılabilir. Bu, ünlü Carothers denklemidir.

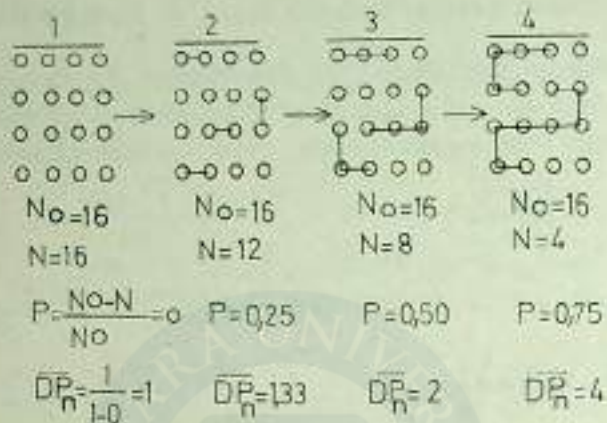
Görüldüğü gibi, % 20 polimerizasyon halinde bile sayıca ortalama zincir uzunluğu $\overline{DP_n} = 1,25$ olup çok küçüktür; % 44 tepkime dönüşümü (% 44 polimerizasyon) halinde $\overline{DP_n} = 1,77$; % 65 tepkime dönüşümü halinde ise $\overline{DP_n} = 2,85$ dir. Yani reaksiyon henüz dimer veya trimer moleküller vermiştir. Demekki ancak % 100 civarında polimerleşme olursa (monomerin tamamına yakın kısmı polimerleşirse) uzun polimer zincirleri elde edilebilecektir.

Carothers denklemine göre p = 0,95 için (monomer % 95 polimerleşse) $\overline{DP_n} = 20$ olacaktır. p = 0,99 için $\overline{DP_n} = 100$ olacaktır p = 0,999 için $\overline{DP_n} = 1000$ olacaktır. Naylon – 66 gibi bir polimerin bükülebilir ve eğirilebilir olabilmesi (kumaş olarak kullanılması) için molekül ağırlığının en az $M_n = 12000$ g mol^{-1} veya zincir uzunluğunun en az $\overline{DP_n} = 53$ olması gerektir. Yani polimerleşmenin % 95 in üstüne çıkarılması gerektir.

Alıştırma 10-1. Basamaklı bir polimerleşme için çeşitli basamaklar (adımlar) aşağıda (Şekil 10.2) de şema halinde gösterilmiştir. Her adım için p ve $\overline{DP_n}$ değerlerini hesaplayınız?

Çözüm :

1 nci adımda hiç polimerleşme yok; p = 0 ve $\overline{DP_n} = 1/1-0 = 1$ bulunur. $\overline{DP_n}$ şöyle tanımlanabilir :



Şekil 10-2.

$$\overline{DP_n} = \frac{\text{Başlangıçtaki toplam molekül sayısı}}{\text{Tepkime sonunda toplam molekül sayısı}}$$

1 nci adımda $\overline{DP_n} = 1$ olduğu görülüyor. 2 nci adımda % 25 polimerleşme var: $p = (16-12)/16 = 0{,}25$; $\overline{DP_n} = 1/1-0{,}25 = 1/0{,}75 = 1{,}33$; Diğer adımlar da aynı şekilde hesaplanır. Örneğin 4 ncü adımda 4 tane molekül vardır. Bunlardan bir tanesi monomer, diğer üçü değişik boyda polimerlerdir. Ama toplam molekül sayısı 4 dir.

10-2. Basamaklı ve Katılma Polimerizasyonların karşılaştırılması.

Aşağıdaki Cetvel (10-1) de basamaklı ile katılma polimerleşme reaksiyonlarının temel özellikleri yan yana görülmektedir.

Cetvel 10-1.

Basamaklı Polimerleşme	*Katılma ile Polimerleşme*
Polimer zincirinin büyümesi monomer veya polimer birimlerinin birleşmesiyle olur.	Büyüme, monomerin hızla aktif merkezlere katılmasiyle olur.
Büyük zincirler oluşmadan önce monomer derişimi hızla azalır.	Reaksiyon süresince monomer derişimi yavaş bir şekilde azalır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Polimerin molekül ağırlığı, reaksiyon süresince, sürekli artar: Ancak yüksek dönüşümlerde polimer ele geçer.	Düşük dönüşümlerde de polimer ele geçer.
Ortalama polimer derecesi genellikle küçüktür.	Ortalama Polimer derecesi çok yüksek olabilir.
Başlangıçta Pol. hızı maksimumdur; Reaksiyon süresince fonksiyonlu gruplar azaldıkça, Pol. hızı azalır.	Başlangıçta Pol. hızı sıfırdır; Aktif merkezler oluştukça hız artar; sonra bir süre sabit kalır; nihayet başlatıcı bitince hız düşer.

10-3 Basamaklı Polimerizasyon Kinetiği.

Bir alkol ile bir karboksilli asidin ester vermesini ele alalım: Reaksiyonun polimerizasyon verdiği hallerde çıkan su sürekli olarak alındığı için denge kurulamaz ve basamaklı reaksiyon sürer. Basamaklı polimerizasyon hızı R_p, karboksil gruplarının harcanma hızına eşittir.

$$R_p = \frac{-d[COOH]}{dt}$$

(a) Katalizlenmeyen Reaksiyon: Esterleşmede bir asit katalizör yoksa, herhangi bir t anındaki reaksiyon hızı karboksil gruplarının harcanmasiyle verildiğine göre

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k\,[COOH]^2\,[OH] \qquad (10\text{-}3)$$

olur. Çünkü karboksilli asit kendini katalize eder ve bu katalizörün derişimi tepkime dönüşümü ile azalır. COOH derişiminin karesi buradan geliyor. Herhangi bir t anında karboksil ve hidroksil derişimleri eşittir:

$$[COOH] = [OH] = C \qquad (10\text{-}4)$$

o halde hız bağıntısı şöyle olur:

$$-\frac{dC}{dt} = k\,C^3 \qquad (10\text{-}5)$$

Üçüncü basamaktan olan bu denklemin integrasyonu

$$kt = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_o^2} \qquad (10\text{-}6)$$

verir.

Burada $t = O$ iken $C = C_o$ alınmıştır. Carothers denklemiyle birleştirilirse

$$\boxed{\frac{1}{(1-p)^2} = 2\,C_o^2\,kt + 1} \qquad (10\text{-}7)$$

bulunur.

(b) Katalizlenmiş Reaksiyon: Katalizlenmeyen reaksiyon yavaş yürür ve yüksek Polimerleşme derecesine ulaşılamaz. Asit katalizör sayesinde reaksiyon hızlanır ve hız denklemi şöyle yazılabilir:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k_1\,[COOH]\,[OH] \qquad (10\text{-}8)$$

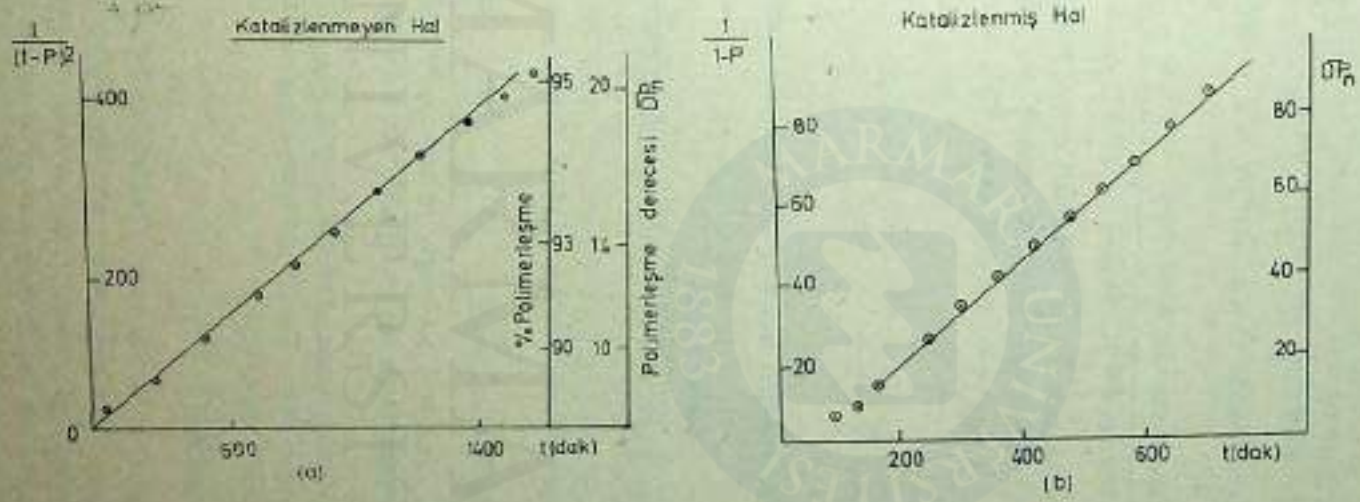
$C = [COOH] = [OH]$ olduğundan

$$-\frac{dC}{dt} = k_1\,C^2 \qquad (10\text{-}9)$$

Bu 2 nci basamak denkleminin integrasyonu ile

$$\boxed{\overline{DP_n} = \frac{1}{1-p} = C_o\,k_1\,t + 1} \qquad (10\text{-}10)$$

bulunur. (10-7) ve (10-10) denklemleri birçok basamaklı polimerleşmeye uymaktadır (Şekil 10-3). Birçok poliesterleşme reaksiyonu, özellikle yüksek tepkime dönüşümlerinde (10-10) denklemine çok iyi uyuyor.



Şekil 10.3.

(a) Katalizlenmeyen basamaklı polimerleşme (adipik asit + etilen glikol) poliesterleşmesi.
(b) Asitle katalizlenmiş basamaklı polimerleşme.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10-4. Basamaklı Polimerleşmede Molekül Ağırlığı ve Dağılımı :

Basamaklı polimerleşmede önemli bir özelliğin, polimerleşme derecesinin zamanla artması olduğunu cetvel (10-1) de gördük. Yani $\overline{X}_n$ veya $\overline{DP}_n$ zamana bağlıdır. O halde t anındaki $\overline{DP}_n$ için şunu yazabiliriz :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{Başlangıçta monomer moleküllerinin sayısı}}{\text{t anındaki molekül sayısı}}$$

Her polimer molekülünde bir asit ve bir hidroksil grubu olduğundan, başlangıçta ve hacim birimindeki molekül sayısı $C_o N_A$ olur. (N_A = Avogadro sayısı). t anındaki molekül sayısı CN_A olur ve şu sonuca varılır

$$\overline{(DP_n)}_t = \frac{C_o N_A}{CN_A} = \frac{C_o}{C} = \frac{1}{1-p} \qquad (10\text{-}11)$$

Cetvel (10-2) de $\overline{DP}_n$ değerlerinin artan p değerleri ile nasıl arttığı görülüyor

(Cetvel (10-2).

Tepkime dönüşümüne bağlı olarak sayıca ortalama polimerleşme derecesinin değişmesi :

P	:	0	0,2	0,5	0,8	0,99	0,999	1,0
$\overline{DP}_n$	:	1	1,25	2	5	100	1000	∞

Katalizlenmiş halde $1/1-p$ nin t ye bağlı olduğunu gördük (10-10 denklemi). Katalizlenmeyen halde ise $1/(1-p)^2$ nin t ye bağlı olduğunu gördük (10-7 denklemi). Buna göre $\overline{DP}_n$ (veya $1/1-p$) zamanın karekökü ile ($t^{1/2}$) orantılı olur. Yani katalizlenmiş polimerleşmede molekül ağırlığı daha hızlı büyüyecektir.

Molekül Ağırlığı Dağılımı :

Katılma polimerizasyonunda olduğu gibi burada da bir olasılık faktörü kullanacağız. Bir fonksiyonlu grubun t anında reaksiyona girme olasılığı, t anındaki tepkime (p) ye eşittir. Bir grubun reaksiyona girmemesi olasılığı ise (1−p) olur. İki fonksiyonlu grup içeren A−B gibi bir monomerden yapılan polimeri düşünelim : Polimerizasyon derecesi (zincir uzunluğu) x olan bir polimer molekülü bulunması olasılığı P

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

nedir? (9-51) denklemine bakınız. Polimer molekülünde $(x-1)$ tane A grubu reaksiyona girmiş olarak bulunacak, bir A grubu da reaksiyona girmemiş olarak bulunacaktır. Bir A grubunun reaksiyona girmiş olması olasılığı p olduğuna göre, $(x-1)$. A grubun reaksiyona girme olasılığı p^{x-1} olur. x inci A grubu reaksiyona girmemiştir ve bu grubun bulunması olasılığı $(1-p)$ olur. O halde P şöyle yazılabilir:

$$P = p^{x-1}\,(1-p) \tag{10-12}$$

Öyle ise polimerizasyon derecesi x olan molekûllerin *sayı kesri* (n_x) de

$$n_x = p^{x-1}\,(1-p) \tag{10-13}$$

olur. x mer olan moleküllerin toplam sayısı N_x ve toplam molekül sayısı N_t ise

$$N_x = N_t\, p^{x-1}\,(1-p) \tag{10-14}$$

Başlangıçtaki monomer moleküllerinin toplam sayısı N_0 ise

$$N_t = N_0\,(1-p) \tag{10-15}$$

ve (10-14) denklemi şu hale gelir:

$$N_x = N_0\,(1-p)^2\,p^{x-1} \tag{10-16}$$

(10-14) denklemi daha önce katılma reaksiyonu için verdiğimiz (9-52) denkleminin aynıdır. (9-52) çıkarılırken sonlanmanın aktarma ile veya bölüşme ile olduğunu kabul etmiştik. Yani dağılım *en olası* (most probable) veya rastgele dağılımıdır ve

$$\overline{DP}_n = \bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad \text{ve} \quad DP_w = \bar{X}_w = \frac{1+p}{1-p} \tag{10-17}$$

bağıntıları geçerlidir*. Polidispers (yaygın dağılım) hal için

---

* (10-17) yerine sayıca ortalama molekül ağırlığı $\bar{M}_n$ gözönüne alınırsa

$$\bar{M}_n = \frac{N_x \Sigma M_0 N_x}{N_t} = \frac{M_0}{1-p}$$

ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı $\bar{M}_w$ göz önüne alınırsa

$$\bar{M}_w = \frac{M_0(1+p)}{1-p}$$

bulunur. $p \to 1$ için

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{M_0(1+p)/1-p}{M_0/1-p} = 2$$

olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \left(\frac{1+p}{1-p}\right)\left(\frac{1-p}{1}\right) \qquad (10.18)$$

$p \to 1$ hali için

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 2 \qquad (10.19)$$

Ağırlık kesri göz önüne alınırsa (9-54 denklemine bakınız)

$W_x = x\,N_x/N_o$ ve

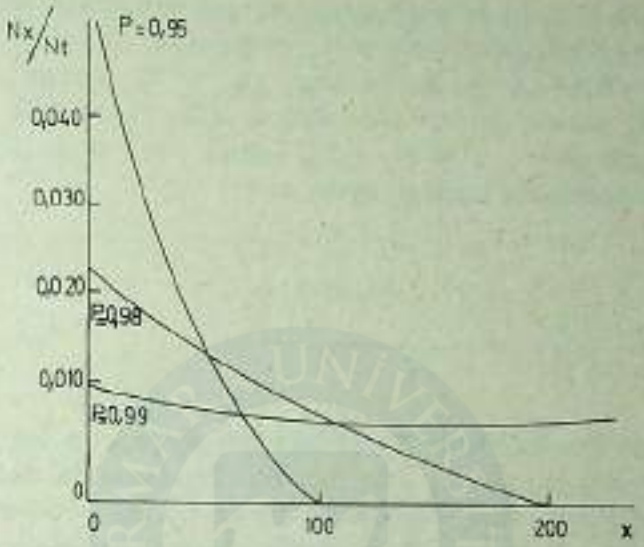
$$\boxed{W_x = x\,(1-p)^2\,p^{x-1}} \qquad (10.20)$$

bulunur. (10-14) ve (10-20) denklemlerinin grafikleri Şekil (10-4) ve (10-5) de görülüyor. Her iki grafikten şu anlaşılıyor: (1) uzun zincirler elde edilmek isteniyorsa tepkime dönüşümü (% polimerleşme) yüksek olmalıdır. (2) Ortamda en çok bulunan şey monomer olup, $p \geqslant 0{,}95$ olunca küçük ağırlıklı polimer moleküllerinin oranı (Yüzdesi) azalıyor. Bu şekillerde N_x/N_t ile x veya W_x ile x grafiğe geçirilmiştir. Her iki grafikte üçer eğri vardır ve bu eğriler üç ayrı p değeri içindir. Molekül sayıları açısından bakarsak (Şekil 10-4), küçük moleküllerin daha bol (yüzdesinin daha fazla) olduğunu görürüz. Ağırlık açısından bakarsak (Şekil 10-5), hafif moleküllerin oranı (yüzdesi) çok küçüktür ve $p \to 1$ olunca küçülür. x merlerin ağırlık kesri (W_x) bir maksimumdan geçiyor; bu maksimum değer ise $\bar{X}_n$ dir.

10-5. Basamaklı Polimerizasyonda Molekül Ağırlığı Kontrolu:

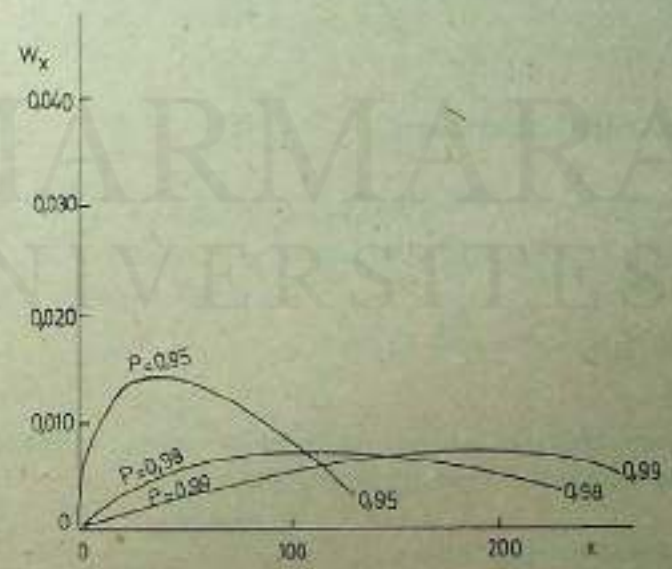
Katılma polimerizasyonunda molekül ağırlığı kontrolunun zincir aktarılması sayesinde yapıldığını gördük (Kesim 9-5). Sayıca ortalama polimerizasyon derecesinin ($\bar{X}_n$) istenilen değerde olması isteniyorsa stökyometrik hesaplara başvurulur. Teorik olarak basamaklı reaksiyonda, uzun süre beklenirse reaksiyonun sonsuza kadar sürmesi beklenir ve sonsuz büyüklükte polimer molekülü oluşması gerekir. Bunu önlemek için, basamaklı polimerizasyona giren iki monomerin derişimleri uygun biçimde seçilir, öyleki bunlar stökyometrik olmasınlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 10-4.

Basamaklı polimerizasyonda, çeşitli p değerleri için mol kesirleri (Molekül ağırlığının sayıca dağılımı).



Şekil 10-5.

Basamaklı polimerizasyonda, çeşitli p değerleri için ağırlık kesirleri (Molekül ağırlığının ağırlıkça dağılımı).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir karışımda iki fonksiyonlu grup içeren A ve B gibi iki monomer bulunsun. A ve B gruplarının sayısı N_A ve N_B olsun. A ve B moleküllerinin sayısı $N_A/2$ ve $N_B/2$ olacaktır. $N_B > N_A$ olarak alınmışsa, $r = N_A/N_B$ olmak üzere, r nin değeri 0 ile 1 arasında olmalıdır. $N_A = N_B$ halinde $r = 1$ ve $N_A \ll N_B$ halinde ise $r = 0$ olacakıtr. Monomer moleküllerinin toplam sayısı

$$\frac{N_A + N_B}{2} \quad \text{veya} \quad \frac{N_A\left(1 + \frac{1}{r}\right)}{2} \qquad (10\text{-}21)$$

olur. Eğer polimerizasyonda A grupları için dönüşüm p ise, reaksiyona giren A gruplarının sayısı $p \cdot N_A$ olur. Bu aynı zamanda reaksiyona giren B gruplarının sayısına eşittir. B gruplarına göre reaksiyon dönüşümü $p(N_A/N_B) = rp$ olur. Buna göre aşağıdaki bağıntılar yazılabilir: Reaksiyona girmeyen A gruplarının toplam sayısı

$$= N_A - pN_A = N_A(1-p)$$

Reaksiyona girmeyen B gruplarının toplam sayısı

$$= N_B - rpN_B = N_B(1-rp)$$

Zincir uçlarının toplam sayısı

$$= N_A(1-p) + N_B(1-rp)$$

$$= N_A(1-p) + N_A/r\,(1-rp)$$

$$= N_A(1-p) + \frac{N_A}{r}(1-rp)$$

Her polimer zincirinin iki ucu olduğundan, polimer moleküllerinin sayısı zincir uçlarının sayısının yarısı olur.

Polimer moleküllerinin sayısı

$$= \frac{1}{2} N_A \left[(1-p) + \left(\frac{1-rp}{r} \right) \right] \qquad (10\text{-}22)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

O halde t anında sayıca ortalama polimerizasyon derecesi toplam monomer moleküllerinin sayısının (10-21 denklemi) toplam polimer moleküllerinin sayısına (10-22 denklemi) bölerek buluruz:

$$\overline{(DP_n)_t} = (\bar{X}_n)_t = \frac{N_A\,(1 + \frac{1}{r})/2}{N_A\,[\,(1-p) + (\frac{1-rp}{r})\,]/2} \qquad (10\text{-}23)$$

$$\overline{(DP_n)_t} = (\bar{X}_n)_t = \frac{1+r}{1+r-2rp} \qquad (10\text{-}24)$$

Eğer iki monomer stökyometrik oranda iseler $r = 1$ olur ve (10-24) bağıntısı şuna indirgenir:

$$\overline{(DP_n)_t} = (\bar{X}_n)_t = \frac{2}{2-2p} = \frac{1}{1-p} \qquad (10\text{-}25)$$

Bu, daha önce bulduğumuz (10-11) bağıntısının aynıdır. Eğer polimerizasyon % 100 olursa (tepkime dönüşümü $p = 1$) (10-24) denklemi şöyle olur:

$$\overline{(DP_n)_t} = (\bar{X}_n)_t = \frac{1+r}{1-r} \qquad (10\text{-}26)$$

Bu son bağıntıyı bir iki örnekle inceleyelim.

Örnek (1) $p = 0{,}999$ için bir monomerden N molekül ve öteki monomerden 1,05 N molekül alınmışsa ($N_B > N_A$), (10-24) kullanılarak:

$$r = \frac{N_A}{N_B} = \frac{1}{1{,}05} = 0{,}952$$

$$\overline{DP_n} = \bar{X}_n = \frac{1+0{,}952}{1+0{,}999\times 0{,}952} = 39$$

olur. Demekki $r = 0{,}952$ ise (monomerlerden birinin miktarı ötekinden biraz daha fazla ise) ortalama polimerizasyon derecesi çok düşüyor. Çünkü $r = 1$ için (monomerler eşit alınmışsa)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+1}{1+1-2\times 0{,}999\times 1} = 100$$

olur.

Örnek (2) B monomeri A dan % 0,1 mol ve % 1 mol fazla ise, veya $r = 1000/1001$ ve $100/101$ ise, $p = 1$ için (% 100 Polimerleşme) (10-26) ya göre $\overline{X}_n = 2001$ ve $\overline{X}_n = 201$ olur. B nin çok küçük bir fazlalığı, $\overline{X}_n$ değerini çok değiştiriyor. O halde reaksiyon ortamındaki stokyometri çok önemlidir. Eğer yüksek molekül ağırlığı isteniyorsa, (10-24) denklemine göre r ve p nin iyi seçilmesi gerektir.

Polimerleşme derecesinin yüksek olabilmesi için $r \cong 1$ olmalı yani iki monomerin mol sayıları mümkün olduğunca eşit alınmalıdır. O halde şunları söyleyebiliriz;

1 — Monomerler saf olmalıdır.

2 — Monomerler eşit derişimde olmalıdır.

3 — Ürünlerin ortamdan verimli bir biçimde uzaklaştırılması gerektir.

Örnek : $\overline{DP}_n = 40$ olması isteniyorsa, r ne olmalıdır?

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1-r} = 40 \qquad 40-40r = 1+r$$

$$r = \frac{N_A}{N_B} = \frac{39}{41}$$

olmalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11. DİĞER POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

11-1. Katyonik Polimerizasyon ($M + I^+ \rightarrow MI^+$), ($M - e \rightarrow {}^{\cdot}M^+$)

Katyonik polimerizasyon için en çok kullanılan katalizörler Lewis asitleri ve Friedel - Crafts katalizörleri olup bunlar arasında $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3, $SnCl_4$, H_2SO_4, $HClO_4$, $TiCl_4$ vardır. Bunların hepsi kuvvetli elektron tutucudurlar. Bunların çoğu reaksiyon verebilmek için bir yardımcı katalizör *(Co-katalizör)* isterler. Co-katalizör genellikle bir Lewis bazı veya proton veren maddedir.

İyonik polimerizasyon düşük sıcaklıkta olur. Örneğin izobütilen'in $AlCl_3$ veya BF_3 ile polimerizasyonu -100 C° de birkaç saniye içinde olur ve çok yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir. Oda sıcaklığında iyonik polimerizasyonun hızı çok küçük olduğu gibi elde edilen polimerin molekül ağırlığı çok küçüktür.

Katyonik polimerizasyonda zinciri yürüten karbonium iyonudur. İzobütilen'in BF_3 ile reaksiyonu ilk adım, katalizör olan BF_3 ile Co-katalizör olan su arasındaki reaksiyondur. Böylece önce katalizör —Co-katalizör kompleksi oluşur:

$$BF_3 + H_2O \rightleftarrows H^+ (BF_3\ OH)^- \qquad (11\text{-}1)$$

Bu kompleks molekül, monomer molekülüne bir proton verir ve karbonium iyonu oluşur:

$$H^+ + (CH_3)_2\ C = CH_2 \rightarrow (CH_3)_3\ C^+$$

Bu karbonium katyonu monomer ile birleşerek, ucunda karbonium iyonu olan bir zincir oluşturur. Olay böylece monomer eklenerek devam eder. Bu reaksiyonlar genellikle dielektrik sabiti düşük olan hidrokarbon çözücüleri içinde oluşturulduğu için, anyon ile büyümekte olan zincir birbirinden ayrılamazlar ve beraber kalarak bir iyon çifti oluştururlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sonlanma aşamasında iyon çifti içeren molekül yapı değiştirerek bir polimer molekülü ile ilk kompleksi verir:

$$CH_3 \,|\, (CH_3)_2 CCH_2 \,|_x\, C\,(CH_3)_2^+ \,(BF_3OH)^- \rightarrow$$

$$\rightarrow H^+ \,(BF_3OH)^- + CH_3 \,|\, (CH_3)_2 CCH_2 \,|_x\, C{-}CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \quad\quad (11\text{-}1)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2$$

İlk kompleks — doymamış grup içeren polimer

Yeniden ele geçen bu *katalizör-Co katalizör kompleksi* yeni zincirleri başlatır. Katalizör için A ve Co-katalizör için de RH simgelerini kullanacağız.

Katyonik Polimerizasyon Kinetiği

$$A + RH \underset{k_{-2}}{\overset{K}{\rightleftarrows}} H^+ \bar{A}R \qquad \text{Kompleks oluşma dengesi}$$

$$H^+ \bar{A}R + M \xrightarrow{k_i} HM^+ \bar{A}R \qquad \text{Başlama (initiation)}$$

$$HM^+_x \bar{A}R + M \xrightarrow{k_p} HM^+_{x+1} \bar{A}R \qquad \text{Yürüme (Propagation)}$$

$$HM^+_x \bar{A}R \xrightarrow{k_t} M_x + H^+ \bar{A}R \qquad \text{Sonlanma (termination)}$$

$$HM^+_x \bar{A}R + M \xrightarrow{k_{tr}} M_x + HM^+ \bar{A}R \qquad \text{aktarma (transfer)}$$

Denge sabiti:

$$K = \frac{[H^+ \bar{A}R]}{[A]\,[RH]}; \quad [H^+ \bar{A}R] = K\,[A]\,[RH]$$

Başlama hızı:

$$R_i = k_i\,[H^+ \bar{A}R]\,[M] = k_i K\,[A]\,[RH]\,[M] \qquad (11\text{-}2)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yürüme hızı :

$[HM^+ \bar{A}R] = [M^\cdot]$ dersek

$$R_p = k_p [M] [M^\cdot] = K \frac{k_i k_p}{k_t} [A] [RH] [M]^2 \qquad (11\text{-}3)$$

Polimerizasyon hızı monomer derişiminin karesiyle orantılıdır.

Sonlanma hızı :

$$R_t = k_t [M^\cdot] \qquad (11\text{-}4)$$

Sonlanma hızı (R_t) ile başlama hızı (R_i), kararlı haller ilkesine göre eşit yazılıp $[M^\cdot]$ değerleri şöyle bulunur

$$[M^\cdot] = \frac{K k_i}{k_t} [A] [RH] [M] \qquad (11\text{-}5)$$

$[M^\cdot]$ nin bu değeri R_p ifadesinde yerine konarak (11.3) bağıntısı bulunmuştur.

Aktarma hızı $R_{tr} = k_{tr} [M^\cdot] [M]$ (11-4)

(a) sonlanma reaksiyonu aktarmadan çok daha fazla oluyorsa

$$\overline{DP_n} = \bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M] [M^\cdot]}{k_t [M^\cdot]} = \frac{k_p}{k_t} [M] \qquad (11\text{-}5)$$

(b) Aktarma çok daha fazla oluyorsa

$$\overline{DP_n} = \bar{X}_n = \frac{R_p}{R_{tr}} = \frac{k_p [M^\cdot] [M]}{k_{tr} [M^\cdot] [M]} = \frac{k_p}{k_{tr}} \qquad (11\text{-}6)$$

olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Katyonik Polimerizasyon ve Aktifleşme Enerjisi

Katalizör-Co katalizör derişimini C ile gösterirsek (11-3) denklemi daha kısa olarak şöyle yazılabilir

$$R_p = \left(\frac{k_p\, k_i}{k_t} \right) C\, [M]^2 \qquad (11\text{-}3)a$$

Sıcaklık düştükçe polimerizasyon hızının arttığını ve sıcaklık arttıkça zincir uzunluğunun azaldığını yukarda belirttik. Bunların nedeni şudur: (11-3)a denklemine göre hız $(k_i k_p/k_t)$ ile orantılıdır. O halde toplu reaksiyonun aktifleşme enerjisi şöyle yazılabilir

$$E = E_i + E_p - E_t \qquad (11\text{-}7)$$

(11-5) denklemine göre de zincir uzunluğu için aktifleşme enerjisi şöyle yazılabilir

$$E = E_p - E_t \qquad (11\text{-}8)$$

Katyonik polimerizasyonda yürüme aşaması bir iyonun nötür bir moleküle yaklaşması ile oluyor, ortam ise, polar olmayan, dilektrik sabiti küçük bir ortam olduğu için yürüme aşamasının aktifleşme enerjisi çok küçüktür. Yani E_p en küçüktür ve genellikle $E_i > E_i + E_p$ dir. Bu yüzde (11-7) deki E değeri -9 kcal mol^{-1} ile $+$ 14 kcal mol^{-1} arasında olur. E negatif olabildiğine göre, sıcaklık azalınca reaksiyon hızı artacaktır. (Bölüm 4, denklem 4-8).

Zincir uzunluğuna gelince : (11-8) bağıntısına göre aktifleşme enerjisi $= E_p - E_t$ olup, E_t daime E_p den büyük olduğu için aktifleşme enerjisi daima negatif olacaktır. Dolayısiyle sıcaklık artınca zincir uzunluğu azalacaktır.

Trioksan'ın polimerleşerek poliformaldehid vermesi olayı katyonik polimerizasyona iyi bir örnektir. Katalizör olarak BF_3 kullanılır. (a) BF_3— eterat $[BF_3\ (C_2H_5)_2]$ çözeltisi benzen içinde hazırlanır ve $CaCl_2$ üzerinde iyice kurutulur. (b) siklohekzan ve trioksan karışımı bir termostaya konur ve + 67 de dengeye getirilir. (a) daki katalizör çözeltisinden çok az bir miktar (b) ye katılır. Reaksiyon hemen başlar ve $\sim$ 5 dakikada polimer oluşur. Bundan sonra sıcaklık $\sim$ 47 ye düşürülürse polimer elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11-2. Anyonik Polimerizasyon: $(M + I^- \rightarrow MI^-)$; $(M + \bar{e} \rightarrow {}^{\bullet}M^-)$

Bu tür polimerizasyonda katalizör olarak alkali metaller, alkali metal amidleri; alkoksiller, alkiller, ariller, hidroksitler ve siyanürler kullanılır.

Başlama aşaması, bir elektronun, elektron ilgisi çok olan bir monomere aktarılması ile olabilir. D veya D^- elektron veren bir molekül ise

$$D + M \rightarrow D^+ + M^-$$

veya

$$D^- + M \rightarrow D + M^-$$

Burada M^- bir karbanyon veya serbest radikalden daha az aktiftir ve buna bir monomerin katılması ile, bir ucunda radikal öbür ucunda anyon olan bir molekül verir :

$$CH_2 = CHX + CH_2 = CHX \rightarrow \underset{\text{anyon}}{\overset{-}{C}H_2\ CHX}\ \underset{\text{radikal}}{CH_2\ CHX}$$

Bu iki uçlu molekül, her iki ucuna monomer bağlayabilir. Radikal uçlar dimerize olarak, iki değerli bir anyon oluşturur ki bu da büyüyebilir. $M + I^- \rightarrow MI^-$ türünde anyonik reaksiyonda, iyonik bir molekül gereklidir, öyleki anyon vinil bileşiğinin çifte bağına bağlanarak bir *karbanyon* verebilsin :

$$CX \rightarrow C^+ + X^-$$

$$X^- + M \rightarrow MX^-$$

C^+ inorganik veya organik olabilir ve çok kullanılan katalizörler arasında KNH_2, n– bütillityum, alkil magnezyum bromürleri (Grignard bileşikleri) sayılabilir. Eğer monomerin kuvvetle elektron çeken bir grubu varsa, hafifçe pozitif bir başlatıcı gerekir. Eğer monomerde fenil grubu varsa veya monomer elektronegatifliği az ise, elektropozitif bir metal başlatıcı (litiumbileşiği) gerekir. $M + \bar{e} \rightarrow {}^{\bullet}M^-$ türünde, elektron vericiden bir elektronun monomere verilmesi ve radikal iyon oluşması söz konusudur. Çok düşük sıcaklıktaki (–75°C) şu reaksiyon iyi bir örnektir :

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Na + CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} \rightarrow Na^+ + \left[CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{}^- \right]$$

Aynonik Polimerizasyon Kinetiği

Stiren'in amonyaktaki potasyum amid ile reaksiyonu buna iyi bir örnektir:

$$KNH_2 \overset{K}{\rightleftarrows} K^+ + NH_2^- \quad \text{denge}$$

$$NH_2^- + M \overset{k_i}{\rightarrow} NH_2\,M^- \quad \text{başlama}$$

$$NH_2\,M_x^- + M \overset{k_p}{\rightarrow} NH_2\,M^-_{x+1} \quad \text{yürüme}$$

$$NH_2\,M_x^- + NH_3 \overset{k_{tr}}{\rightarrow} NH_2\,M_x\,H + NH_2^- \quad \text{aktarma}$$

Burada ilk iki adımı daha açık olarak şöyle gösterebiliriz

$$KNH_2 \overset{K}{\rightleftarrows} K^+ + :NH_2^-$$

$$:NH_2^- + CH_2 = CHC_6H_5 \overset{k_i}{\rightarrow} H_2NCH_2 - \underset{\cdot\cdot}{\bar{C}}HC_6H_5$$

$R_i = k_i\,C\,[M]$ başlama hızıdır. $C = [:NH_2^-]$ dir.

$R_p = k_p\,[M]\,[M^-]$

$R_{tr} = k_{tr}\,[M^-]\,[NH_3]$

Kararlı haller düşünülürse:

$$R_p = \frac{K\,k_p\,k_i}{k_{tr}} \frac{[NH_2^-]}{[NH_3]} [M]^2 \qquad (11\text{-}9)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\overline{DP}_n = \overline{X}_n = \frac{k_p}{k_{tr}} \frac{[M]}{[NH_3]} \qquad (11\text{-}10)$$

bulunur.

11-3. Halka açılması Polimerizasyonu:

Halkalı (cyclic) bileşikler de bazan monomer görevi yapar ve yararlı polimerler verebilirler. Halkalı monomerin polimerleşmesi için, halkanın açılması gerektir. Etilen oksit halkalı yapıda bir monomer olup aşağıdaki gibi halka açılması yapar ve polimerleşir:

$$n\ CH_2-CH_2 \rightarrow -[CH_2-CH_2-O]_n-$$
$$\quad\ \backslash\ /$$
$$\quad\ O$$

7 üyeli halkalı bir amid olan ε–kaprolaktam da halka açılması ile polimerleşir ve Naylon–6 verir:

$$n\ \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ \quad\ \backslash\ /\ \backslash \\ CH_2 \qquad\ C=O \\ \quad\ /\ \backslash\ / \\ \quad\ CH_2-CH_2 \end{array} \rightarrow -[NH(CH_2)_5CO]-_n$$

Bu reaksiyonu su katalizler. Reaksiyon kuvvetli bazlarla da (alkali metal amid veya metal amidi) başlayabilir. HCl gibi kuvvetli asitler de halka açılmasını sağlayabilirler. Halka açılması polimerizasyonunda hem katılma (zincir) hem de basamaklı kinetik özellikleri vardır. Aşağıda halka açılması ile polimerleşen üç örnek daha görülüyor.

Lakton : $\underbrace{O\,(CH_2)_n\,CO}\quad -[O(CH_2)_nCO]-_x$

Laktam : $\underbrace{HN(CH_2)_n\,CO} \rightarrow -[HN(CH_2)_nCO]-_x$

Halkalı eter : $\underbrace{(CH_2)_n\,O} \rightarrow -[(CH_2)_nO]-_x$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11-4 Kopolimerizasyon

İki ayrı monomerin beraberce polimerizasyonu olayına Kopolimerizasyon denir. Bazı monomerler tek başına polimerleşmediği halde, başka bir monomerle kopolimer verebilmektedir. Tek bir monomerden elde edilen bir polimere Homopolimer denir. Homopolimer amorf ise genellikle tek fazlıdır. Kopolimerlerde ise faz durumu, zincirdeki monomer dizilişine bağlıdır. Kopolimerde monomerler rastgele ve dönüşümlü sıralanmışsa, homojen tek fazlı olur. Özellikleri de iki monomerin özelliklerinin arasında olur. Blok kopolimerde olduğu gibi, her monomerin uzun zincirleri varsa veya aşı polimerinde olduğu gibi bir monomerin uzun zinciri öteki polimerin gövdesine bağlı ise, kopolimer çok fazlı heterojen olur.

Kopolimer kinetiği ve yapısı: Kopolimerizasyonda 4 yürüme adımı vardır. Reaksiyona M_1 ve M_2 monomerleri giriyorsa, bu ikisinin kopolimerizasyonu aşağıdaki 4 şekilde olabilir:

(1) $\sim M_1^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1^{\bullet}$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}\,[M_1^{\bullet}]\,[M_1] \qquad (11\text{-}11)$$

(2) $\sim M_1^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_2^{\bullet}$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}\,[M_1^{\bullet}]\,[M_2] \qquad (11\text{-}12)$$

(3) $\sim M_2^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_1^{\bullet}$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21}\,[M_2^{\bullet}]\,[M_1] \qquad (11\text{-}13)$$

(4) $\sim M_2^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2^{\bullet}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}\,[M_2^{\bullet}]\,[M_2] \qquad (11\text{-}14)$$

M_1 monomerinin harcanma hızı, (11-11) ve (11-13) hızlarıyla olmakta olup bunların toplamına eşittir :

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}\,[M_1^{\bullet}]\,[M_1] + k_{21}\,[M_2^{\bullet}]\,[M_1] \qquad (11\text{-}15)$$

M_2 monomerinin harcanma hızı da (11-12) ve (11-14) toplamına eşittir :

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}\,[M_2^{\bullet}]\,[M_2] + k_{12}\,[M_1^{\bullet}]\,[M_2] \qquad (11\text{-}16)$$

son iki denklemin birbiriyle bölünmesi, monomerlerin kopolimere giriş hızlarının oranını verir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{k_{11}\,[M_1^{\bullet}] + k_{21}\,[M_2^{\bullet}]}{k_{22}\,[M_2^{\bullet}] + k_{12}\,[M_1^{\bullet}]}\right) \qquad (11\text{-}17)$$

Her monomer için ayrı ayrı kararlı Haller ilkesi uygulanabilir. Yani örneğin $M_1^{\bullet}$ radikallerinin oluşma ve harcanma hızları eşit olmalıdır :

$$k_{21}\,[M_2^{\bullet}]\,[M_1] = k_{12}\,[M_1^{\bullet}]\,[M_2] \qquad (11\text{-}18)$$

$$[M_2^{\bullet}] = \frac{k_{12}\,[M_2]\,[M_1^{\bullet}]}{k_{21}\,[M_1]} \qquad (11\text{-}19)$$

$[M_2^{\bullet}]$ nin değeri (11-17) de yerine konursa ve pay ile payda $k_{12}\,[M_1^{\bullet}]$ ile bölünürse, kopolimer bileşimi şöyle bulunur :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{k_{11}/k_{12}\,[M_1] + [M_2]}{k_{22}/k_{21}\,[M_2] + [M_1]}\right) \qquad (11\text{-}20)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$k_{11}/k_{12} = r_1$ ve $k_{22}/k_{21} = r_2$ ile gösterilen *reaktiflik oranları* kullanılırsa :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}\right) \qquad (11\text{-}21)$$

buluruz. Bu bağıntıya *Kopolimer denklemi* denir. Bu denklem herhangi bir andaki kopolimer bileşimini verir.

M_1 ve M_2 monomerlerinin, kopolimerdeki mol kesirleri F_1 ve F_2 olsun :

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \qquad (11\text{-}22)$$

yazabiliriz. M_1 ve M_2 monomerlerinin, monomer karışımındaki mol kesirleri de f_1 ve f_2 olsun :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \qquad (11\text{-}23)$$

yazabiliriz.

Son üç bağıntıyı birleştirerek şu son bağıntı elde edilir.

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \qquad (11\text{-}24)$$

(11-24) sayesinde, M_1 in kopolimerdeki mol kesrini hesaplayabiliriz. r_1 ve r_2 reaktiflik oranları birçok monomer çifti için biliniyor. f_1 ve f_2 ise monomer karışımındaki mol kesirleri olup, karışımı biz hazırladığımız için bunları da biliriz. Böylece

F_1 ve ($F_1 = 1 - F_2$ den) F_2 hesaplanabilir.

$r_1 = k_{11}/k_{12}$ olup M_1^* zincirinin M_1 ile birleşme hızının M_2 ile birleşme hızına oranıdır. O halde $r_1 > 1$ ise M_1^* zinciri M_1 ile birleşmeyi tercih ediyor demektir. Stiren (M_1) ve Metil metakrilat (M_2) karışımı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

için $r_1 = 0{,}52$ ve $r_2 = 0{,}46$ olup her monomer öteki monomerle kendi monomerinden iki kat fazla birleşiyor demektir. Monomer katma hızı veya kopolimerizasyonun genel hızı, ayrıca monomerlerin derişimlerine bağlıdır.

İki reaktiflik oranının çarpımı önemli olup bu çarpımın ($r_1 r_2$) değerine göre üç hal düşünülür.

(a) $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$ yani $r_1 = 1/r_2$ ise veya $r_1 r_2 = 1$ ise: bu hale *ideal* veya *rastgele kopolimerizasyon* denir. Bu halde *kopolimer denklemi* (11-21) ve F_1 (11-24) şu hale gelir:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2]} \qquad (11\text{-}25)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \qquad (11\text{-}26)$$

($r_1 r_2 = 1$) hali için, F_1 ile f_1 grafiğe alınırsa Şekil (11-1) deki gibi eğriler elde edilir. ($r_1 . r_2$) çarpımının değişik değerleri için Şekil (11-2) deki eğriler elde edilir. $r_1 = r_2 = 1$ ise: iki monomerin reaksiyon verme yatkınlıkları (reaktiviteleri) eşit demektir. Bu durumda kopolimer bileşimi ile monomer karışımının bileşimi aynıdır.

$r_1 > 1$, $r_2 < 1$ veya tersi söz konusu ise yani reaktiviteler farklı ise: monomerlerden biri daha etkin demektir ve bu etkin monomerin kopolimerdeki oranı ötekinden fazla olacaktır.

(b) $r_1 = r_2 = 0$ ise yani her aktif molekül, öteki tür monomerle birleşmeyi tercih ediyorsa, kopolimer denklemi şu hali alır:

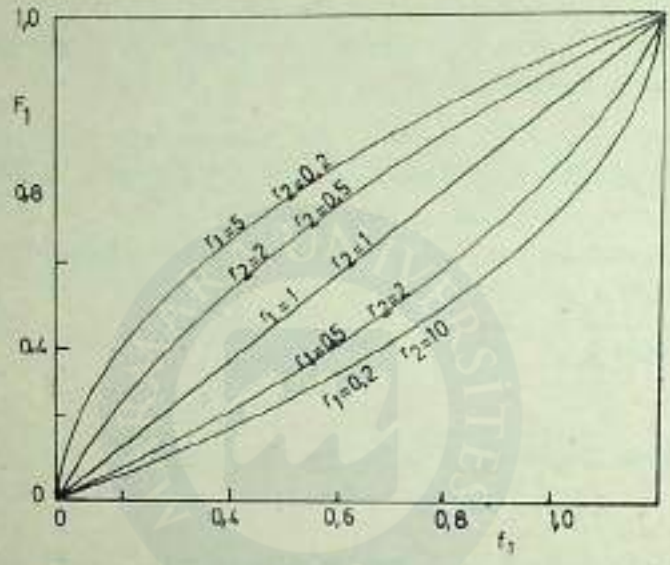
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \qquad (11\text{-}27)$$

ve

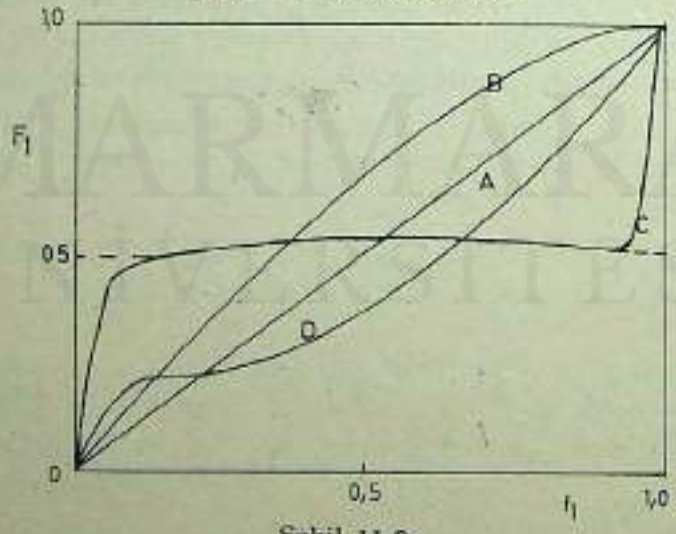
$$F_1 = 0{,}5 \qquad (11\text{-}28)$$

Demekki M_1^* radikal zinciri yalnız M_2 monomeri ile birleşiyor, M_2^* de yalnız M_1 ile birleşiyor. Böylece *dönüşümlü kopolimerleşme* meydana geliyor (Şekil 8-2).

(c) $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise, her radikal zinciri kendi monomeri ile birleşiyor demektir ve bu halde *blok kopolimer* oluşur. Çünkü $M_1^{\bullet}$ radikal zinciri yalnız M_1 ler ile birleşecek, birçok M_1 katılacak; sonra raslantı olarak M_2 leri katmağa başlayacak ve böylece sürecektir.



Şekil 11-1.
$r_1 . r_2 = 1$ hali için eğriler.



Şekil 11-2.

A : Tamamen rasgele kopolimerizasyon hali ($r_1 r_2 = 1$).
B : İdeale yakın hal ($r_1 . r_2 = 1{,}17$).
C : Dönüşümlü kopolimerizasyon hali ($0 < r_1 r_2 < 1$).
D : Rasgele ile dönüşümlü arası hal ($0 < r_1 . r_2 < 1$).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12. MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİNİ

12-1. *Genel bilgiler*

Polimerlerde molekül ağırlığı tayini önemli ve gereklidir. Uygulamada bir polimerin çekme dayanıklığı $\bar{M}_n$ büyüklüğüne bağlıdır. Erimiş haldeki polimerin viskozitesi $\bar{M}_v$ büyüklüğüne bağlıdır. Polimerin (Plastikler, naylonlar) birçok özellikleri molekül ağırlığına ve molekül ağırlığı dağılımına bağlıdır. O bakımdan polimer molekül ağırlığının ve dağılım şeklinin bilinmesi çok önemlidir.

Makromoleküllerin molekül ağırlığının tayini için birkaç yöntem vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir.

1 — Uç grup nalizi.

2 — Kaynama noktası yükselmesi (Ebülyoskopi).

3 — Donma noktası alçalması (Kriyoskopi).

4 — Osmotik basınç.

5 — Işık saçılması.

6 — Viskozite.

7 — Ültrasantrifüj.

8 — Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).

Bu yöntemler arasında en çok kullanılanlar *Osmotik basınç, ışık saçılması* ve *viskozite* yöntemleridir. Ebülyoskopi ve Kriyoskopi kolay yöntemler olmakla beraber, sonuçları çok hatalı olabilmektedir. Çünkü molekül ağırlığı 20 000 olan bir polimerin 0,01 g/cm³ lük çözeltisinin k.n. yükselmesi (ΔT_b) ve d.n. alçalması (ΔT_f) $\sim 10^{-3}$ °C kadardır. Bu kadar az sıcaklık farkını ölçmek güçtür. Halbuki aynı polimer çözeltisinin osmotik basıncı $\pi = 15$ cm olabilmektedir. Bu basınç kolayca ve duyarlıkla ölçülebilir. Yukarda saydığımız 2, 3 ve 4 yöntemleri Kolli-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

gatif özeliklerin ölçülmesi temeline dayanır. Raoult yasasının sonuçları olarak gelişen bu yöntemler hakkında kısaca bilgi verilecektir. Kolligatif özellikler (yani toplanabilir özellikler) için temel düşünce şudur: Eğer çözelti yeterince seyreltik ise çözücünün aktifliği (a_1), çözücünün mol kesrine (x_1) eşit alınabilir :

$$a_1 = x_1 = 1 - x_2 \qquad (12\text{-}1)$$

x_2 = Çözünen maddenin mol kesridir. Mol kesrinden yararlanarak çözünen maddenin (Polimerin) molekül ağırlığı hesaplanabilir. Kaynama Noktası yükselmesi (ΔT_b) ve Donma Noktası alçalması (ΔT_f) göz önüne alınırsa şunlar yazılabilir.

$$\lim_{c \to 0} \Delta T_b = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v M} \qquad (12\text{-}2)$$

$$\lim_{c \to 0} \Delta T_f = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f M} \qquad (12\text{-}3)$$

Burada ρ = çözücü yoğunluğu ; ΔH_v = Buharlaşma entalpisi; ΔH_f = Donma entalpisi ; M = çözünen maddenin molekül ağırlığıdır. O halde ΔT_b veya ΔT_f denel olarak ölçülürse, M bulunabilir.

Osmotik basınç yöntemine gelince : Çözeltideki çözücü aktifliğinin saf çözücüye göre azalması, çözeltinin osmotik basıncı ile karşılanır. Gibbs ve Gibbs - Duhem denklemlerinden yararlanarak şu bağıntılar yazılabilir*.

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S \qquad \frac{\partial G}{\partial P} = V \qquad \frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i \qquad (12\text{-}4)$$

$$G = H - TS = E + pV - TS \qquad (12\text{-}5)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i \, dn_i \qquad (12\text{-}6)$$

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln a_i \qquad (12\text{-}7)$$

* Fizikokimya Cilt II; Kimyasal Termodinamik. ALPAUT, Kesim (10.32) ve (11.15).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir karışımdaki bileşenlerin kimyasal potansiyelleri sabit sıcaklık ve sabit basınçta şu genel bağıntı ile gösterilir:

$$\Sigma\, n_i\, d\mu_i = 0 \qquad (12\text{-}8)$$

(12-7) de μ_i^* saf bileşenin kimyasal potansiyelidir, a_i ise i bileşeninin aktifliğidir. İkili bir karışımda «karışma» serbest entalpisi (ΔG_k) şöyle verilmiştir.

$$\Delta G_k = G(n_1, n_2) - G^*(n_1) - G^*(n_2) = n_1(\mu - \mu_1^*) - n_2(\mu_2 - \mu_2^*) \qquad (12\text{-}9)$$

G^* saf bileşenin serbest entalpisidir.

Genel olarak gerçek çözeltiler, ancak sonsuz seyreltik olduklarında ideal davranırlar. İdeallikten sapmayı göstermek için çözücünün kimyasal potansiyeli, çözünen maddenin mol kesri veya derişiminin kuvvetlerine bağlı bir seri halinde ifade edilir. Derişim C_2 ile gösterilirse:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT\,\bar{V}_1\,C_2\left[\left(\frac{1}{M_2}\right) + A_2\,C_2 + A_3\,C_2^2 + \ldots\right] \qquad (12\text{-}10)$$

Burada $\bar{V}_1$ = çözücünün molar hacmi, M_2 = çözünenin molekül ağırlığıdır. (12-10) denkleminin sağındaki ilk terim, sonsuz seyreltik haldeki limit değerdir. A_2 ve A_3 katsayılarına ikinci ve üçüncü virial katsayılar denir.

Çözünen maddenin molekül ağırlığı çok büyükse (Polimerlerde olduğu gibi) Flory-Huggins teorisine göre aşağıdaki bağıntılar geçerlidir:

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = 1 - \left(\frac{\phi_2}{x}\right) - \left(\frac{1}{2} - x\right)\phi_2^2 + \ldots \qquad (12\text{-}11)$$

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} \cong \bar{V}_1\,C_2\left[\left(\frac{1}{M_2}\right) + A_2\,C_2 + \ldots\right] \qquad (12\text{-}12)$$

$$A_2 = \left(\frac{\rho_1}{M_1\,\rho_2^2}\right)\left(\frac{1}{2} - X\right) \qquad (12\text{-}13)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu son bağıntılarda C_2 = Çözünenin derişimi, M_2 = çözünenin molekül ağırlığı; ϕ_2 = çözünenin hacim kesri; ρ = yoğunluk; x = polimer zincirindeki birim sayısı; X = Flory-Huggins etkileşim sabitidir. Bu parametre derişime bağlıdır.

12-2. Osmotik basınç yöntemi :

Polimer maddelerde çok değişik büyüklükte moleküller olduğu için, ortalama molekül ağırlığı bulunur. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_n$) daha önce (Kesim 8-8) tanımlanmıştı.

Osmotik basınç söz konusu olunca aşağıdaki bilgileri hatırlamak yararlıdır :

$$\frac{RT\, d \ln a_1}{dp} = \bar{V}_1 \qquad (12\text{-}14)$$

$$\mu_1 - \mu_0 = -\pi V_1 \qquad (12\text{-}15)$$

$\bar{V}_1$ = çözücünün kısmî molar hacmi; V_1 = molar hacmidir. (12-15) denklemi (12-10) da yerine konursa osmotik basınç denklemi elde edilir.

$$\frac{\pi}{C_2} = RT \left[\left(\frac{1}{M_2} \right) + A_2 C_2 + A_3 C_2^2 + \ldots \right] \qquad (12\text{-}16)$$

Sonsuz seyreltik çözelti için bağıntı şu hale gelir.

$$\lim_{C_2 \to 0} \frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M} \qquad (12\text{-}17)$$

Burada C_2 = çözünen maddenin (polimerin) derişimidir.
Genel olarak son bağıntıyı

$$\lim \pi_i = RT \frac{C_i}{M_i}; \quad \pi_i = RT \frac{C_i}{M_i} \qquad (12\text{-}18)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

şeklinde yazabiliriz. i tane kısım toplanırsa $\Sigma \pi_i$ yerine π yazabiliriz, çünkü her polimer molekülü kendi etkisini özgürce yapıyor. Yani her polimer molekülü osmotik basınç katkısını yapıyor. Ayrıca $C = \Sigma C_i$ yazabiliriz. Şimdi karışımın bir ortalama molekül ağırlığı söz konusu olup, sayıca mı yoksa ağırlıkça mı olduğunu henüz bilmiyoruz. O halde buna $\bar{M}$ diyelim.

$$\pi = RT \Sigma \left(\frac{C_i}{M_i} \right) = RT \left(\frac{C}{M} \right) \qquad (12\text{-}19)$$

Buradan : $$\bar{M} = \frac{C}{\Sigma \left(\frac{C_i}{M_i} \right)} \qquad (12\text{-}20)$$

yazabiliriz. Birim hacim için C ler yerine w ler yazılabilir.

$$w_i = M_i N_i$$

olduğundan,

$$\bar{M} = \frac{w_i}{\Sigma \frac{w_i}{M_i}} = \frac{\Sigma M_i N_i}{\Sigma N_i}$$

olur ki bu $\bar{M}_n$ demektir. Demekki (12-16), (12-17) veya (12-19) bağıntıları sayıca ortalama molekül ağırlığını ($\bar{M}_n$) verecektir. Bütün kolligatif özellikler (ebülyoskopi, kriyoskopi, osmotik basınç, buhar basıncı azalması) $\bar{M}_n$ değerini verir.

Polimerin derişimini C ile, osmotik basıncı π ile, sayıca ortalama molekül ağırlığını da $\bar{M}_n$ ile gösterirsek osmotik basınç denklemini şöyle yazabiliriz :

$$\lim_{C \to o} \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{\bar{M}_n} \qquad (12\text{-}21)$$

$$\frac{\pi}{RTC} = (A_1 + A_2 C + A_3 C^2 + \ldots) \qquad (12\text{-}22)$$

$$\frac{\pi}{RTC} = \frac{1}{\bar{M}_n} (1 + \gamma C + g\gamma^2 C^2 + \ldots) \qquad (12\text{-}23)$$

Burada $\gamma = A_2/A_1$ ve g = polimer-çözücü etkileşim parametresidir.

İyi çözücü için $g = 0{,}25$, kötü çözücü için $g \cong 0$ olup, $g = 0{,}25$ değeri kabul edilirse

$$\frac{\pi}{RTC} = \frac{1}{\bar{M}_n} \left(1 + \frac{\gamma}{2} C\right)^2 \qquad (12\text{-}24)$$

yazılabilir.

Polimer-çözücü etkileşim sabiti (X) kullanılırsa osmotik basınç denklemi

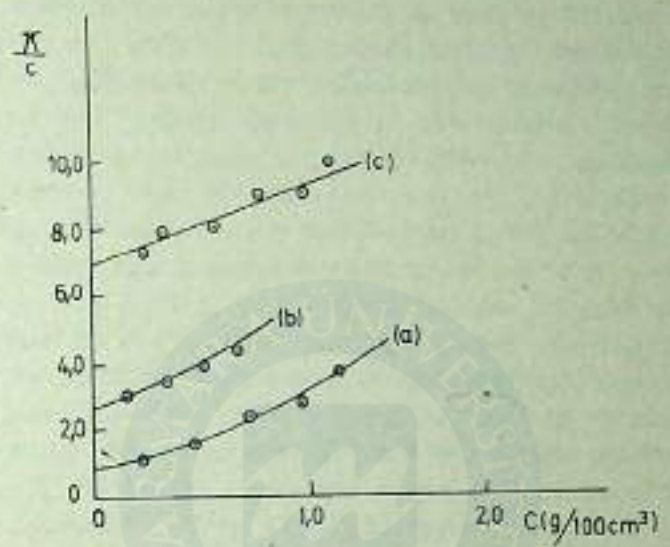
$$\frac{\pi}{RTC} = \frac{1}{M_2} + \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - X_1\right) C + \ldots \qquad (12\text{-}25)$$

bulunur. 1 indisi çözücüyü ve 2 indisi ise polimeri gösteriyor. ρ yoğunluktur. π/RTC ile C grafiğe alınırsa ve doğru $C = 0$ değerine ekstrapole edilirse kesim noktası A_1 veya $1/M_2$ bulunur. Eğimden de 2 nci virial katsayı olan A_2 bulunur. Bu A_2 şöyle verilmiştir:

$$A_2 = \frac{\rho_1 \left(\frac{1}{2} - X\right)}{M_1 \rho_2^2} \qquad (12\text{-}26)$$

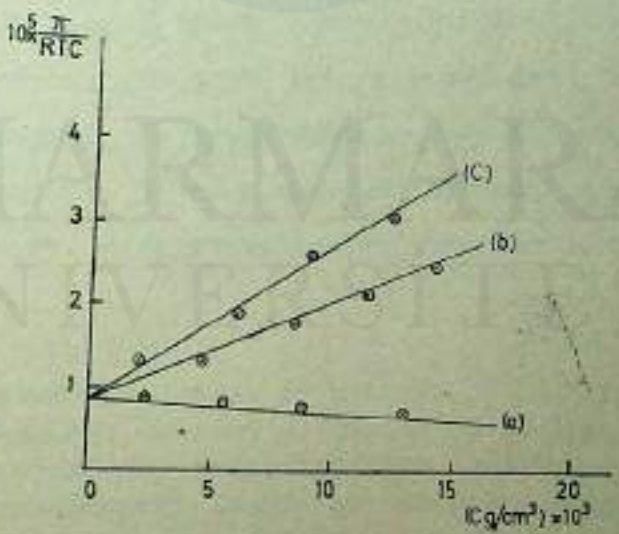
Bu A_2 sayesinde etkileşim sabiti X bulunabilir. Bazan doğru yerine eğri elde edilir ve ektrapolasyon güçleşir. Bu halde $(\pi/RTC)^{1/2}$ ile C değerleri grafiğe alınırsa (denklem 12-24) doğru elde edilir. Şekil (12-1) ve (12-2) de yukardaki bağıntılara ait grafikler görülüyor.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 12-1.

Poliizobütilenin çeşitli fraksiyonları için bulunan $(\pi/C)_o$ değerleri:
(a) $(\pi/C)_o = 1,0$; (b) $(\pi/C)_o = 3,0$; (c) $(\pi/C)_o = 6,8$.



Şekil 12-2.

Nitroselüloz polimeri için $(\pi/RTC) = 1/\bar{M}_n$ eğrileri:
(a) Çözücü : nitrobenzen ;
(b) Çözücü : metil alkol ;
(c) Çözücü : Aseton.

Şekil (12-1) de Poliizobütilenin fraksiyonlarının siklohekzan çözücüsündeki çözeltilerinin ozmotik basınç ölçüleri görülüyor. Polimerin fraksiyonlara ayrılması için yöntemler vardır. Bunlardan biri *fraksiyonlu çöktürme* yöntemi olup kısaca şöyle yapılır: Polimer iyi bir çözücüde çözünerek seyreltik bir polimer çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiye oda sıcaklığında bir çöktürücü madde eklenir. Çözeltinin sıcaklığı biraz yükseltilir. Bir miktar polimer çöker. Bu karışım sabit sıcaklıkta bir süre tutulur ve üstteki sıvı kısım aktarılarak polimerden ayrılır. Çökmüş olan bu polimer örneği (1 No lu fraksiyon), heterojen olan ilk polimere göre daha homojendir. Molekül ağırlığı dağılımı daha dar bir bölgededir. Süzüntüye biraz daha çöktürücü eklenerek aynı yol izlenirse 2 No lu fraksiyon çöker, v.b. Bu şekilde hareket ederek geniş bir molekül ağırlığı dağılımı gösteren (heterojen) polimer madde, daha az heterojen olan birçok fraksiyona ayrılabilir. Örneğin Poliakrilonitril için dimetil formamid (DMF) iyi bir çözücüdür. Heptan ise bir çöktürücüdür (kötü çözücü). Bu kitabın yazarı tarafından hazırlanan bir poliakrilonitril örneği, DMF ve heptan kullanılarak yukardaki yöntemle fraksiyonlara ayrılmıştır.

1 No lu fraksiyonun molekül ağırlığı $\bar{M}_n = 372\,000$;

2 No lu fraksiyonun molekül ağırlığı $\bar{M}_n = 224\,000$;

3 No lu fraksiyonun molekül ağırlığı $\bar{M}_n = 191\,000$;

4 No lu fraksiyonun molekül ağırlığı $\bar{M}_n = 135\,000$;

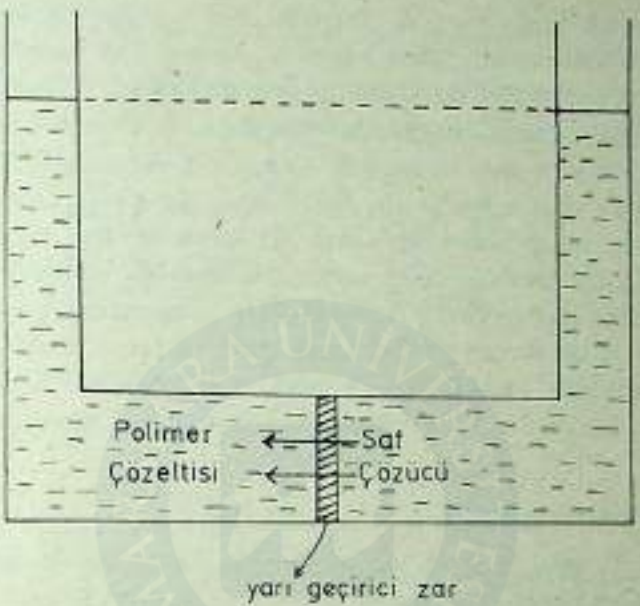
5 No lu fraksiyonun molekül ağırlığı $\bar{M}_n = 68\,000$;

olarak bulunmuştur.

İşte Şekil (12-1) de Poliizobütilen bu yöntemle fraksiyonlanmış olup, a, b, c fraksiyonlarının ozmotik basınçları ölçülmüştür. Bu π basınçları c derişimlerine bölünerek bulunan π/c değerleri c değerlerine karşı grafiğe alınmıştır. (a) eğrisinin ekstrapolasyonu ile, ordinatı kestiği yer olan $(\pi/c)_0 = 1$, o bulunmuştur. Bu limit (π/c) değeri (12-21) denkleminde yerine konarak molekül ağırlığı $(\bar{M}_n)$ hesaplanır.

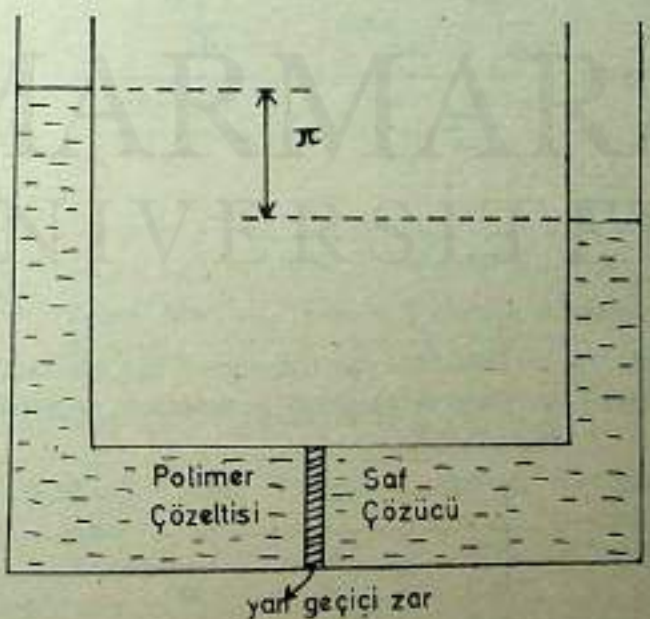
Şekil (12-2) de ise Nitroselüloz polimerinin üç ayrı çözücüdeki çözeltilerinin ozmotik basınç sonuçları görülüyor. Burada π/RTC değerleri c değerlerine karşı grafiğe alınmış olup kesim noktası (12-23)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 12.3.

Osmometre'nin şematik gösterilişi.



Şekil 12.3.

denklemine göre $1/\bar{M}_n$ veya A_1 değerini verir. c^2 içeren terim çoğu kez ihmal edilebilir ve doğrunun eğimi A_2 veya γ değerini verir ki bu da 2 nci virial katsayıdır. Şekil (12-2) den görüyoruz ki (π/RTC) nin $c = o$ için değeri, çözücünün cinsine bağlı değildir. Ozmotik basınç ölçmek için ozmometre aleti kullanılır. Birkaç tür ozmometre vardır fakat hepsinde şu ilkeler kullanılır. Şekil (12-3) de görüldüğü gibi yarı geçirici bir zar ile ayrılmış bir kabın iki kılcal borusu vardır. Zarın bir tarafında saf çözücü, öbür tarafında seyreltik polimer çözeltisi bulunur. Çözücü molekülleri küçük oldukları için, zardan çözeltiye geçerler. Bu geçiş bir dengeye varılıncaya kadar sürer. Çözelti tarafında sıvı düzeyi yükselir ve iki ince borudaki sıvı düzeyleri arasında bir fark oluşur. Bu farka karşı gelen basınç miktarı ozmotik basınca eşittir.

ozmotik basınç bağıntısı $\pi V = \nu RT$ den

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{(\pi/C)_o}$$

elde edildiğini gördük. π (din/cm²) cinsinden ve C (g/ml) cinsinden ölçülmüşse birimleri yerine koyalım:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{(\pi/c)} = \frac{\dfrac{\text{erg}}{\text{mol . derece}} \text{ . derece}}{\dfrac{\text{din}}{\text{cm}^2} \cdot \dfrac{\text{cm}^3}{\text{g}}} = \frac{\dfrac{\text{erg}}{\text{mol}}}{\dfrac{\text{din cm}}{\text{g}}}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\text{erg}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{g}}{\text{din . cm}} = \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

bulunur. (R : erg/mol derece ; T: derece; π/o : din. cm/g).

Alıştırma 12-1. Poliakrilonitril'ın bir fraksiyonu için ozmotik basınçlar 25°C de değişik derişimlerde ölçülmüş ve aşağıdaki değerler bulunmuştur.

$10^3 \times C$(g/g)	π (cm)	π/c	$(\pi/c)_o$	$\bar{M}_n \times 10^5$
4,29	0,60	140		
3,07	0,34	110	88	3,715
2,46	0,26	105		
1,64	0,15	91,5		

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sayıca Ortalama Molekül ağırlığını hesaplayınız?

Çözüm : Burada ölçülen π ozmotik basıncı cm olarak verilmiş olup, iki borudaki sıvı düzeyleri arasındaki yükseklik farkıdır. π/c nin birimi cm dir. 25°C de RT değeri,

$$RT = 8{,}478\times10^{4}\times298 = 2{,}52\times10^{7}\ \text{g. cm}$$

$$R = \frac{76\times13{,}6\times22414}{273} = 8{,}478\times10^{4}\ \text{g cm/derece}$$

(12-21) denklemine göre

$$\left(\frac{\pi}{C}\right)_0 = \frac{RT}{\bar{M}_n}$$

olduğundan, her iki tarafın birimi cm olacaktır; Çünkü π/c nin birimi cm dir. (C nin biriminin g/g olduğunu hatırlayınız). π/c değerleri C lere karşı grafiğe alınırsa (Şekil 12-4) elde edilen eğrinin ordinatı $(\pi/c)_0 = 69$ bulunur.

$$\left(\frac{\pi}{C}\right)_0 = \frac{RT}{\bar{M}_n}$$

$$\bar{M}_n = \frac{2{,}526\times10^{7}}{69} = 3{,}715\times10^{5}$$

Alıştırma 12-2 Polistiren'in toluendeki çözeltisinin 21°c de ozmotik basıncı ölçülmüş ve aşağıdaki değerler bulunmuştur. $R = 8{,}314\times10^{7}$ erg K^{-1} mol^{-1}; g=981 cm/s²; Polistiren yoğunluğu 1,054 g/ml; Toluen yoğunluğu = 0,866 g/ml; Toluen molekül ağırlığı = 92;

C (g/cm^3)	π Ozmotik basınç (g/cm^2)
0	0
$8{,}78\times10^{-4}$	0,0152
$17{,}74\times10^{-4}$	0,0433
$25{,}97\times10^{-4}$	0,0839
$34{,}62\times10^{-4}$	0,1413
$46{,}23\times10^{-4}$	0,2474

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) $\bar{M}_n$ nedir?

b) Bu polimer - çözücü sistemi için Flory-Huggins etkileşim sabitini (X) hesaplayınız?

Çözüm : π/c nin birimi cm dir. π/c ile c grafiğe alınınca yukarıya yükselen bir eğri elde edilir ve ekstapolasyonla $(\pi/c)_0$ bulmak güçleşir.

$\pi/c = A + BC + Cc^2$ bağıntısına göre π/c ve C grafiğe alınır ve sağdaki ilk terim (A) bulunursa yeterlidir. Önce verileri CGS sistemine aşağıdaki gibi çevirelim (erg = dinxcm) :

C (g/cm³)	ozmotik basınç π (g/cm²)	ozmotik basınç $\pi' = (\pi \times 981)$ din/cm²	π'/C (erg/g)
$8,76 \times 10^{-4}$	0,0152	14,91	$17,02 \times 10^3$
$17,74 \times 10^{-4}$	0,0433	42,46	$23,94 \times 10^3$
$25,97 \times 10^{-4}$	0,0839	82,28	$31,68 \times 10^3$
$34,62 \times 10^{-4}$	0,1413	138,6	$40,03 \times 10^3$
$46,23 \times 10^{-4}$	0,2474	242,6	$52,48 \times 10^3$

π'/c ile c grafiği (veya daha iyisi en küçük kareler yöntemi)

$A = 1,013 \times 10^4$ erg/g, $B = 7,260 \times 10^6$ erg cm³/g²

$$\left(\frac{\pi}{C}\right)_0 = A = 1,013 \times 10^4 \text{ erg/g}$$

$$\text{(a)} \quad \bar{M}_n = \frac{RT}{(\pi/c)_0} = \frac{8,314 \times 10^7 \times 294}{1,013 \times 10^4} = 2,41 \times 10^6$$

(b) (12-26) denkleminden

$$X = \frac{1}{2} - \frac{A_2 M_1 \rho_2^2}{\rho_1}$$

buluruz. Buradaki $A_2 = B$ dir $B = 7,260 \times 10^6$ olarak yukarda bulundu:

$$X = 0,500 - \frac{7,260 \times 10^6 \times 92 \times (1,054)^2}{8,314 \times 10^7 \times 294 \times 0,866} = 0,495$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 12-3. Bir polimerin benzendeki çözeltisinin ozmotik basıncı aşağıdaki gibi ölçülmüştür. Benzenin yoğunluğu 0,874 g/cm³ ; R = 82,05 cm³ atm/mol derece; R/g = 84780 g cm/derece mol; g = 980;

derişim C (g/cm³)	ozmotik basınç h (cm çözücü)
$0{,}1925\times10^{-2}$	0,58
$0{,}3850\times10^{-2}$	1,33
$0{,}5965\times10^{-2}$	2,30
$0{,}7825\times10^{-2}$	3,40

$\bar{M}_n$ değerini hesaplayınız?

Çözüm :

c (g/cm³)	ozmotik basınç h (cm)	h/c (cm⁴/g)
$0{,}192\times10^{-2}$	0,58	$3{,}013\times10^{2}$
$0{,}3850\times10^{-2}$	1,33	$3{,}454\times10^{2}$
$0{,}5965\times10^{-2}$	2,30	$3{,}856\times10^{2}$
$0{,}7825\times10^{-2}$	3,40	$4{,}345\times10^{2}$

h/c ile c grafiğe alınıp ekstrapole edilirse c = o için h/c değeri [yani $(h/c)_o$] bulunur.

$$(h/c)_o = 258{,}4 \text{ cm}^4/\text{g}$$

CGS birimlerine çevirelim : $\pi = \rho\, g(h)$; $\pi/c = \rho\, g(h/c)$;

$$(\pi/c)_o = \rho\, g(h/c)_o$$

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{(\pi/c)_o} = \frac{(R/g)T}{\rho(h/c)_o} = \frac{84780\times298}{0{,}874\times258{,}4}$$

$$\bar{M}_n = \frac{84780 \text{ (g cm/mol derece)} \times 298 \text{ (derece)}}{0{,}874 \text{ (g/cm}^3\text{)} \times 258{,}4 \text{ (cm}^4\text{/g)}} = 1{,}118\times10^{5} \text{ g/mol}$$

Dikkat : g, hem gram simgesi hem de yer çekimi ivmesi olarak kullanılmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alıştırma 12-4. Poliizobütilen'in siklohekzandaki çözeltisinin 25°c de ozmotik basıncı ölçülmüş ve aşağıdaki değerler (SI birimleriyle) bulunmuştur. Önce derişik ($C = 20$ kg/m³) çözelti hazırlanıp bunun bir kısmı ozmometreye konarak ozmotik basıncı ($\pi = 1578$ N/m²) ölçülmüştür. Sonra geri kalan çözelti birkaç kez seyreltilerek diğer derişimler elde edilmiş ve hepsinin ozmotik basınçları ölçülmüştür.

C (kg/m³)	20	15	10	5
π (N/m²)	1578	992	528	203

(a) $(\pi/c)_o$ değerini bulunuz? (b) ortalama molekül ağırlığını bulunuz? (c) Bu hangi ortalamadır? SI birim sistemini kullanıyoruz:

Çözüm:

$$\pi V = n RT; \quad \pi = c' RT \qquad (C' = \text{mol/m}^3)$$

$$C' = \frac{C}{M} \qquad (C = \text{kg/m}^3 \text{ cinsinden derişimdir})$$

M = 1 molün kütlesi (kg cinsinden)

$$\pi = \frac{CRT}{M}; \quad \pi = \frac{RT}{M} c + Bc^2 + Dc^2 + \ldots$$

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)_o = \frac{RT}{M}$$

c (kg/m³)	20	15	10	5
π (N/m²)	1578	992	528	203
π/c (Nm/kg)	78,9	66,1	52,8	40,6

(a) π/c ile c değerleri grafiğe alınırsa, doğrunun ekstrapolasyonu $(\pi/c)_o = 28{,}0 \pm 0{,}5$ verir.

(b) $$\bar{M} = \frac{RT}{(\pi/c)_o} = \frac{8{,}314 \text{ (J/mol K)} \times 298 \text{ (K)}}{28{,}0 \text{ (Nm/kg)}}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\bar{M} = 88{,}5 \pm 1{,}6 \left(\frac{J}{mol} \times \frac{kg}{Nm}\right); \quad (J = Nm)$$

$$\bar{M} = (88{,}5 \pm 1{,}6) 10^3 \ g/mol$$

$$\bar{M} = (8{,}85 \pm 0{,}16) \times 10^4$$

(c) Bu ortalama *sayıca* ortalamadır; çünkü ozmotik basınç ve diğer Kolligatif özellikler sayıca ortalamayı verir.

12-2. Işık Saçılması (Light Scattering) Yöntemi:

Işık vakumdan (boşluktan) geçerse hiçbir değişikliğe uğramaz. Ama bir ortamdan geçerse, ortamdaki maddenin türüne göre, ışık saçılmaya uğrar. Tyndall olayı buna iyi bir örnektir. Bir ışığın aynı frekansla dağılmasına «*ışık saçılması*» (lightscattering) denir. Eğer ortamdaki taneciklerin büyüklüğü ışığın dalga boyundan küçükse ve taneciklerin kırılma indisi ortamınkinden farklı değilse, ışığın bu tanecikler tarafından saçılmasına Rayleigh Saçılması denir. Gök renginin mavi olması Rayleigh Saçılmasına bağlıdır.

Bir ortama I_0 şiddetinde ışık geliyor ve tanecik tarafından saçılmaya uğruyor. Işık saçılması için aşağıdaki ana bağıntıdan yararlanılır:

$$i_\theta = \frac{8 \pi^4 \alpha^2 I_0 N (1 + \cos^2 \theta)}{r^2 \lambda^4 V} \qquad (12\text{-}27)$$

Bu bağıntıda terimler şöyle tanımlanır:

i_θ = Işığın geliş yönüne göre θ açısı yaparak, r uzaklığında saçılan ışığın şiddeti;

I_0 = Gelen ışığın şiddeti;

N/V = Birim hacimdeki tanecik sayısı

α = Polarizabilite (kutuplaşabilme)

λ = Gelen ışığın dalga boyu

Polarizabilite, ışığı saçılmaya uğratan taneciğin molekül ağırlığına, ve ortamla taneciğin kırılma indisleri farkına bağlıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\pi = \frac{n_o M}{2\pi N_A} \left(\frac{dn}{dc}\right) \qquad (12\text{-}28)$$

$$c = \frac{NM}{N_A . V} \qquad (12\text{-}29)$$

n = Çözeltinin kırılma indisi;

n_o = Çözücünün kırılma indisi;

c = g/cm^3 cinsinden çözelti derişimi;

N_A = Avogadro sayısıdır.

Bu bağıntıların birleştirilmesi

$$\frac{i_\theta . r^2}{I_o} = R_\theta = K (1+\cos^2\theta) Mc \qquad (12\text{-}30)$$

$$K = \frac{2\pi^2 n_o^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \qquad (12\text{-}31)$$

verir. R_θ = Rayleigh oranı olarak bilinir. (12-30) dan şu elde edilebilir. ($\theta = 90°$ olunca $1 + \cos^2\theta$ terimi ihmal edilebilir).

$$\frac{Kc}{R_{90}} = f\left(\frac{1}{M}\right) \qquad (12\text{-}32)$$

$\theta = 90°$ olduğu için R_θ yerine R_{90} yazılmıştır. Ozmotik basınçta olduğu gibi burada da f (1/M) terimi 1/RT ($d\pi/dc$) şeklinde yazılabilir.

$$\pi/c = \frac{RT}{M} (1 + \gamma c + g \gamma^2 c^2) \qquad (12\text{-}33)$$

$$\frac{Kc}{R_{90}} = \frac{1}{\bar{M}_w} + \left(\frac{2\gamma}{\bar{M}_w}\right) C \qquad (12\text{-}34)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu son denklemde $\bar{M}_w$ vardır. O halde kc/R_{90} ile C değerleri grafiğe alınırsa, elde edilecek doğrunun ordinatı kestiği yerin tersi $(\bar{M}_w)$yi verir. (12-34) denklemi için deneyle tayin edilecek şeyler şunlardır: (a) Çözücünün kırılma indisi; (b) çeşitli derişimler için kırılma indisinin derişimle değişimi; (c) Kullanılan monokromatik (tek dalga boylu) ışığın dalga boyu; (d) Gelen ışığın (O°) şiddeti; (e) saçılan ışığın şiddeti.

(12-27) denkleminde saçılan ışık şiddetinin α^2 ile orantılı olduğu görülüyor. α ise molekül ağırlığına bağlıdır. Yani saçılan ışığın şiddeti molekül ağırlığının karesi ile orantılıdır.

$$\bar{M}_w = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i} = \frac{\Sigma c_i M_i}{c} = \Sigma w_i M_i$$

olduğundan, ışık saçılması yöntemi ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını $(\bar{M}_w)$ verir.

Kırılma indisleri (n_o ve n) çok az farklı oldukları için, kırılma indisinin derişimle değişmesini (dn/dc) denel olarak tayin etmek kolay değildir. Bu amaçla basit bir refraktometre yerine, «diferansiyel refraktometre» denilen özel bir alet kullanmak gerekli dir. (12-27) ile (12-34) arasındaki denklemlerle $\bar{M}_w$ tayini yöntemine *Rayleigh Saçılması yöntemi* denir.

Bir de *Turbidite* yöntemi vardır: Bir süspansiyondan geçen ışığın her yönde saçılan miktarına Turbidite denir ve τ ile gösterilir. Gelen ışığın şidideti I_o, x kalınlığını geçtikten sonraki şiddeti de I ise, Lambert kanunu kullanılarak:

$$I = I_o \cdot e^{-\tau l} \qquad (12\text{-}35)$$

$$\boxed{\frac{I}{I_o} = e^{-\tau l}} \qquad (12\text{-}36)$$

yazılabilir. Bir hacimde N/V derişimindeki çözeltide eşit büyüklükte N tanecik varsa, birim hacim başına saçılan ışık şiddeti için Rayleigh oranı (R_θ) şöyle olur:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$R_\theta = \frac{i_\theta r^2}{I_o} = \frac{8\pi^2 a^2 N}{\lambda^4 V}(1 + \cos^2\theta) \qquad (12\text{-}37)$$

$\theta = 90°$ ise yani R_{90} söz konusu olunca Turbidite

$$\tau = \left(\frac{16\pi}{3}\right) R_{90} \qquad (12\text{-}38)$$

olur. Bu halde (12-34) bağıntısı şu hale gelir:

$$\boxed{\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{\bar{M}_w}(1 + 2Bc)} \qquad (12\text{-}39)$$

çok seyreltik halde (c çok küçük) bağıntı

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = H\left(\frac{C}{\tau}\right)_0 \qquad (12\text{-}39)$$

haline gelir. Yani C/τ ile C değerleri grafiğe alınıp ekstrapole edilirse $(C/\tau)_o$ elde edilir ve buradan $\bar{M}_w$ bulunur.

$$H = \frac{32\pi^3 n_o^2}{3\lambda^4 N_A}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad \text{dir.}$$

(12-39) da $H = 16\pi K/3$ dir.

Alıştırma 12-5. Bir polimer çözeltisi için ışık saçılması yöntemiyle $I/I_o = 0{,}999$ bulunmuştur. Kırılma indisinin derişimle değişmesi $dn/dc = 0{,}105\ cm^3/g$ ve çözücünün kırılma indisi $n_o = 1{,}3589$ dır. 700 nm dalga boylu ışık kullanılmış olup, ışık 1,00 cm kalınlığındaki ve $0{,}02\ g/cm^3$ derişimli polimer çözeltisinden geçirilmiştir. Polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını ($\bar{M}_w$) bulunuz?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm :

$$I/I_o = e^{-\tau l} \qquad (12\text{-}36)$$

denklemi

$$0{,}999 = e^{-\tau l} \quad ; \quad \lambda = 700\ nm = 7\times10^{-5}\ cm$$

$$\tau\, l = 1{,}3\times10^{-3} \qquad \lambda^4 = 2401\times10^{-20}\ cm^4$$

$$\tau\times 1\ cm = 1{,}3\times10^{-3} \qquad \tau = 1{,}3\times10^{-3}\ cm^{-1}$$

$$\tau = 1{,}3\times10^{-3} = \frac{16\,\pi}{3}\,.\,R_\theta = \frac{16\,\pi}{3}\,R_{90}^{\circ} \quad [\text{denklem (12-38)}]$$

(12-30) ve (12-31) den yararlanarak şunu yazabiliriz :

$$\tau = 1{,}3\times10^{-3} = \frac{32\,\pi^3\,n_o^2}{3\,N_A\,\lambda^4}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 .\,C\,.\,M$$

$$\tau\ (cm^{-1}) = 1{,}3\times10^{-3}\ (cm^{-1}) =$$

$$= \frac{32\,\pi^3(1{,}3589)^2}{3(6{,}02\times10^{23})\,mol^{-1}}\,(0{,}105\ cm^3/g)^2\,(0{,}02\ g/cm^3)\left(\frac{M\ g\ mol^{-1}}{\lambda^4\ cm^4}\right)$$

$$\bar{M}_w = 140\,000\ g/mol$$

12-4. Viskozite Yöntemi

Viskozite yöntemi polimer molekül ağırlığı saptanması için en pratik yoldur. Bir çözeltinin viskozitesinin ölçülmesi için, belli hacimde polimer çözeltisinin kılcal bir borudan akış süresi ölçülür. Sonra çözücünün aynı hacminin aynı kılcal borudan akış süresi ölçülür. Çözeltinin akış zamanı t, çözücünün akış zamanı t_o, çözeltinin derişimi C ve yoğunluğu d ise aşağıdaki terimleri tanımlayabiliriz.

η = Çözeltinin dinamik Viskozitesi (veya Viskozitesi)

η/d = Çözeltinin kinematik Viskozitesi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

η_o = Çözücünün dinamik Viskozitesi (veya Viskozitesi)

η_r/η_o = Bölatif (bağıl) viskozite = $\eta_r \simeq t/t_o$

$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}$ = Spesifik viskozite = $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \simeq \frac{t - t_o}{t_o}$

$\eta_{red} = \eta_{sp/c}$ = İndirgenmiş viskozite = viskozite sayısı

$\eta \left(sp/c \right)_{c=o}$ = İntrinsik Viskozite = $[\eta]$ = Limit Viskozite sayısı

O halde ($\eta_{sp/c}$) değerleri c değerlerine karşı grafiğe alınarak doğrunun ekstrapole edilmesiyle İntrinsik Viskozite $[\eta]$ bulunabilir.

$$[\eta] = \lim_{c=o} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = \lim_{c=o} \frac{\log \eta_r}{C} \qquad (12\text{-}40)$$

$\log \eta_r$ terimi seri halinde açılabilir:

$$\log \eta_r = \log (1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \frac{\eta_{sp}^3}{3} \ldots, \quad (\eta_{sp} < 1)$$

$$\log \frac{\eta_r}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} - \frac{\eta_{sp}^2}{2C} + \frac{\eta_{sp}^3}{3C} \ldots \quad (\eta_{sp} < 1)$$

$c \to o$ için $\eta_{sp} \to o$ olup $\eta_{sp} < 1$ koşulu yerine gelmektedir. $c \to o$ halinde serideki son terimler ihmal edilebilir ve yalnız ilk terimi almak yeter. Böylece şu elde edilir:

$$\lim_{c \to o} \left(\log \frac{\eta_r}{C} \right) = \lim_{c \to o} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = [\eta] \qquad (12\text{-}41)$$

Viskozitenin birimi puaz (poise) veya Santipuaz (centipoise) dır. Fakat Polimer çalışmalarında bu birimler kullanılmaz çünkü akma zamanlarının oranı yeterlidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Derişim birimi olarak g/ml veya g/100 ml kullanılır. η_{sp}/C, $[\eta]$ terimlerinin boyutları (derişim)$^{-1}$ dir. Yani ml/g veya dl/g (desilitre/gram) kullanılır. (dl/g = 100 ml/g).

İntrinsik viskozite ile molekül ağırlığını birbirine bağlayan aşağıdaki bağıntıya Mark-Houwink denklemi denir:

$$[\eta] = K M^{\alpha} \qquad (12\text{-}42)$$

K ve α sabitlerdir. α birimsiz olup, K nın birimi (derişim)$^{-1}$ dir. K için genellikle dl/g kullanılır. K nın değeri $\sim 10^{-4}$ dl/g civarındadır. α nın değeri ise 0,6-0,8 arasındadır. Teorik olarak α küresel polimer molekülleri için sıfır ve çubuk şeklindekiler için 2 dir. Polimer yumağı çözeltide nekadar gerilmiş (uzamış) ise α okadar büyük olur. O halde iyi bir çözücüde α nın değeri, kötü çözücüdekinden daha büyük olacaktır.

Viskozite yöntemiyle bulunan molekül ağırlığının anlamına gelince: Bunun için üç kabul yapacağız.

(1) Seyreltik bir polimer çözeltisinde, toplam spesifik viskozite ayrı ayrı moleküllerin katkılarının toplamına eşittir.

(2) Seyreltik çözeltide, her katkı ilgili polimerin intrinsik viskozitesi ile o polimerin derişiminin çarpımı ile verilmiştir.

(3) Mark-Houwink denklemindeki K ve α sabitleri, molekül boyuna bağlı değildir.

Bu kabullerden birincisi şunu yazmamızı sağlar:

$$\eta_{sp} = \Sigma\, (\eta_{sp})_i$$

$(\eta_{sp})_i$ = i nci molekülün Spesifik Viskoziteye katkısıdır. İkinci kabulden dolayı şunu yazabiliriz:

$$(\eta_{sp})_i = C\, [\eta]_i$$

$[\eta]_i$ = i nci molekülün intrinsik viskozitesidir. Üçüncü kabulden dolayı da şunu yazarız:

$$[\eta]_i = K M_i^{\alpha}$$

K ve α sabitleri i ye bağlı değildir. Bütün bu kabuller göz önüne alınırsa

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\gamma_{isp} = \Sigma K c_i M_i^{\alpha} \qquad (12\text{-}43)$$

yazılabilir, $c_i = N_i M_i / N_A . V$ olduğunu biliyoruz. Burada $N_i = V$ hacmindeki i büyüklüğünde olan moleküllerin sayısı; N_A = Avogadro sayısıdır. Ohalde

$$\frac{\gamma_{isp}}{C} = \frac{\Sigma K \dfrac{N_i M_i^{1+\alpha}}{N_A . V}}{\Sigma \dfrac{N_i M_i}{N_A . V}} = K \frac{\Sigma N_i M_i^{1+\alpha}}{\Sigma N_i M_i} \qquad (12\text{-}44)$$

(12-44) denklemi çok seyreltik çözeltiler için geçerli olan yaklaşık bir denklemdir. Sonsuz seyreltik polimer çözeltisi halinde

$$[\eta] = \lim_{c \to o} \left(\frac{\gamma_{isp}}{C} \right) = K \frac{\Sigma N_i M_i^{1+\alpha}}{\Sigma N_i M_i} \qquad (12\text{-}45)$$

yazılabilir ki $[\eta]$ = Bütün polimerin intrinsik viskozitesidir. Demekki Mark-Houwink denklemiyle bulacağımız ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_v$) şöyle verilmiştir:

$$\bar{M}_v = \sqrt[\alpha]{\frac{\Sigma N_i M_i^{1+\alpha}}{\Sigma N_i M_i}} \qquad (12\text{-}46)$$

Buna *viskozite ortalama molekül ağırlığı* denir.

(I) $\alpha = 1$ ise: ($[\eta] = K . M$ şeklindeki Staudinger denklemine uyan hal) $\bar{M}_v = \bar{M}_w$ olur (8-8 denklemine bakınız).

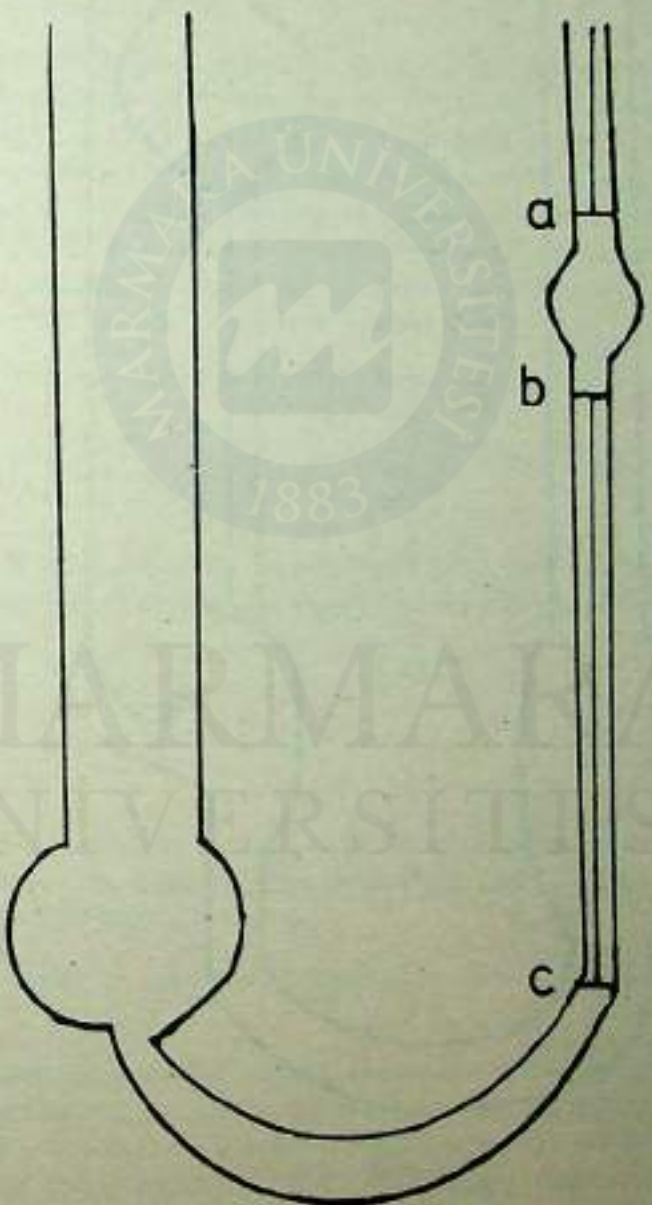
(II) $\alpha = -1$ ise: (Bu hal mümkün değildir) o zaman teorik olarak $\bar{M}_v = \bar{M}_n$ olur (8-5 denklemine bakınız).

(III) $\alpha = 0$ ise: $[\eta]$ molekül büyüklüğüne bağlı değil demektir ve $[\eta]$ dan yararlanarak molekül ağırlığı bulunamaz.

Pratikte birçok polimer için α değeri 0,6 – 0,8 arasında olduğu için, $\bar{M}_v$ değeri $\bar{M}_n$ ile $\bar{M}_w$ arasında olacak ve $\bar{M}_n$ ye daha yakın olacaktır.

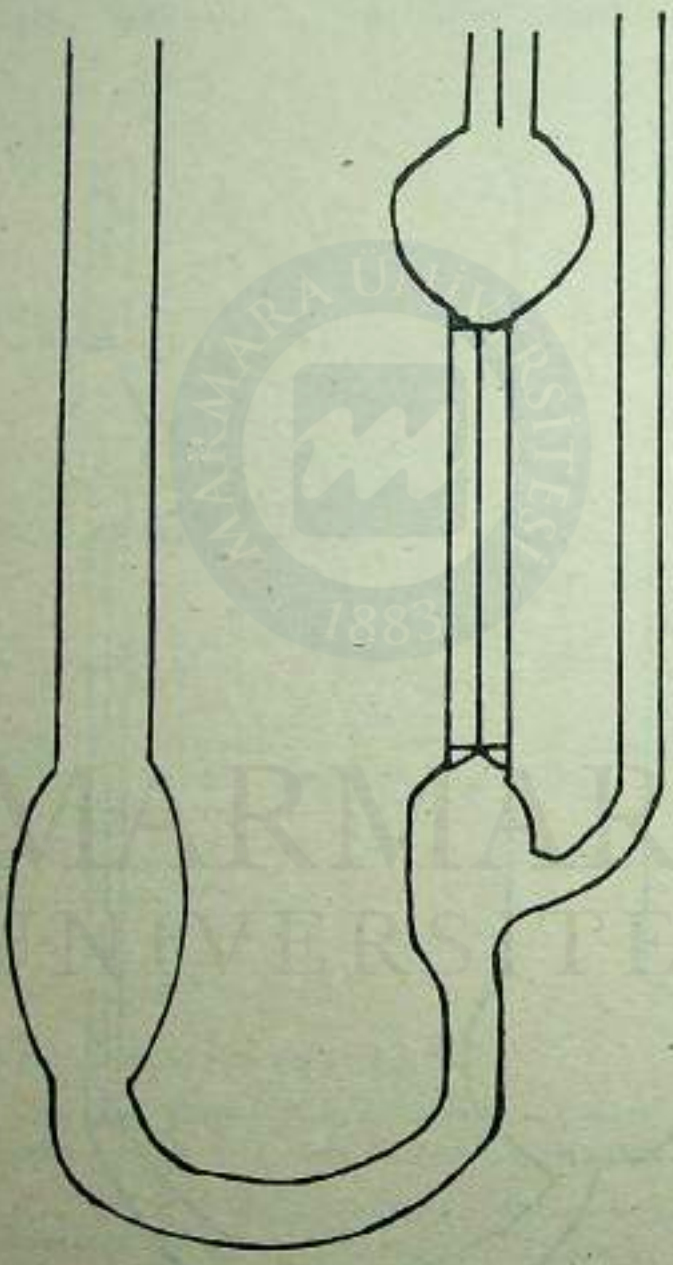
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Viskozite ölçmek için en çok iki tür viskozimetre kullanılır 1 — Ostwald viskozimetresi (Şekil 12-4); 2 — Ubbelohde viskozimetresi (Şekil 12-5).



Şekil 12-4. Ostwald viskozimetresi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 12-5.

Ubbelohde viskozimetresi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ostwald viskozimetresinde belli hacimde polimer çözeltisi soldaki boruya konur. Sağda kılcal boru vardır. a ve b çizgileri arasında, sıvının akma zamanı saniye olarak ölçülür. Sonra aynı hacimde çözücü kullanılarak deney tekrarlanır. Akma zamanları olan t ve t_o dan yararlanarak η_{sp}, η_r, $[\eta]$ saptanır.

Ubbelohde viskozimetresinde de aynı ilkeler geçerli olup, bunun farkı, çözelti hacmine bağlı olmamasıdır. Viskozite ölçülerinde iyi bir duyarlık sağlamak için şu kurallara uymak gerekir. (1) Viskozimetre $\pm$ 0,02°C duyarlıkta bir termosta içine konarak sıcaklığın sabit olması sağlanır. (2) Akma zamanı 100 saniyeden fazla olmalıdır (böylece düzeltmeler yapmağa gerek kalmayabilir). (3) Rölatif viskozitenin 1,1 - 1,5 aralığında tutulmasına çalışılır. Bu aralıkta c = o değerine ekstrapole edilirse en uygun intrinsik viskozite $[\eta]$ bulunur.

Ekstrapolasyon yapılırken *Huggins* bağıntısından yararlanırız:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k' [\eta]^2 C \qquad (12\text{-}47)$$

Burada k' bir sabit olup, molekül ağırlığı değişik olan belli bir polimer serisine aittir. İntrinsik viskozite için başka bir denklem Kraemer bağıntısıdır:

$$\ln \frac{\eta_r}{C} = [\eta] + k'' [\eta]^2 C \qquad (12\text{-}48)$$

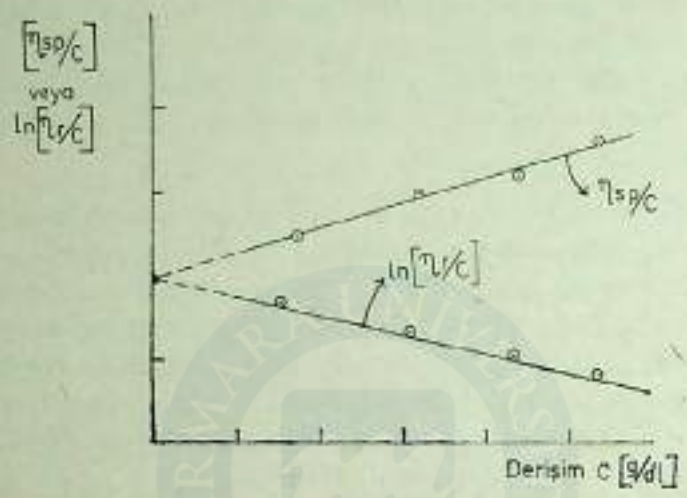
$k' - k'' = 1/2$ dir. Şekil (12-6) da (12-47) ve (12-48) bağıntılarının grafikleri görülüyor. Bu doğrular değişik molekül ağırlıklı aynı polimerin aynı çözücüdeki çözeltileri içindir.

Her iki doğru da İntrinsik viskozite için aynı değeri veriyor. Her iki yöntem kullanılabilir.

Staudinger veya Mark-Houwink denklemlerindeki K ve α sabitlerinin saptanması için, polimerin ortalama molekül ağırlığı ozmotik basınç veya ışık saçılması yöntemiyle bulunur ve $[\eta]$ ile $\bar{M}$ değerleri grafiğe alınır. Daha iyisi log $[\eta]$ ve log $\bar{M}$ değerlerini grafiğe almaktır.

$$[\eta] = K \bar{M}^{\alpha}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 12-6.

$[\eta_{sp/c}]$ ve $\ln[\eta_{r/c}]$ değerlerinin C değerlerine karşı grafiği ve ekstrapolasyonu.

$$\log [\eta] = \log K + a \log [M] \qquad (12\text{-}49)$$

Bulunacak doğrunun ordinatı kesim noktası log K verir. Eğimi ise a verir.

(12-46) denklemi $\bar{M}_v$ ile a arasındaki ilişkiyi gösteriyor. Birçok polimer için $\bar{M}_v$ değeri $\bar{M}_w$ den % 10-20 kadar daha küçüktür. $a = 1$ halinde $\bar{M}_v = \bar{M}_w$ olur. Polimer fraksiyonlara ayrılmışsa $\bar{M}_n = \bar{M}_v = \bar{M}_w$ alınabileceğinden, herhangi bir molekül ağırlığını kullanarak, viskozite ölçüleri yardımiyle (12-42) deki K ve a değerleri bulunabilir.

Alıştırma 12-6. Bir Ostwald viskozimetresinde 20°C de saf su (çözücü) iki çizgi arasında 96 saniyede akıyor. Yoğunluğu 0,823 g/cm³ olan başka bir sıvı (çözelti) 132 saniyede akıyor. Bu çözeltinin viskozitesi nedir? (suyun 20°C de viskozitesi 0,01002 poise ve yoğunluğu $d_{su} = 1,000$ g/cm³).

Çözüm : $\dfrac{\eta_1}{\eta_2} = \dfrac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$

η_1 = suyun viskozitesi
d_1 = suyun yoğunluğu
t_1 = suyun akma zamanı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

η_{i2}, d_2 ve t_2 ise çözeltinin değerleridir.

$$\frac{0{,}01002}{\eta_{i2}} = \frac{1{,}000 \times 96}{0{,}823 \times 132}$$

$$[\eta_{i2}] = 0{,}0113 \text{ poise}$$

veya (din. s/cm²) veya (g cm^{-1} s^{-1})

Bu problemi bir kez de SI birim sistemiyle çözelim:

$\eta_{i_1} = 0{,}01002$ poise ; 1 poise $= 10^{-1}$ kg m^{-1} s^{-1}

$\eta_{i_1} = 0{,}01002 \times 10^{-1}$ kg m^{-1} s^{-1}

Sonuç : $[\eta_{i_2}] = 0{,}00113$ kg m^{-1} s^{-1}

Alıştırma 12-7. Polistiren'in toluendeki çözeltisi 25°C de aşağıdaki viskoziteleri vermiştir :

Polimer Derişimi C (g/100 ml)	Viskozite (santipuaz)
1,000	1,536
0,500	0,970
0,250	0,747
0,125	0,646
0,000	0,556

(a) Polimerin İntrinsic viskozitesini iki yoldan bulunuz?

(b) $K = 3{,}7 \times 10^{-4}$ dl/g ve $a = 0{,}62$ olduğuna göre Mark-Houwink denklemiyle $\bar{M}_v$ değerini bulunuz?

Çözüm : (a)

Derişim (g/100 ml)	viskozite (santipuaz)	η_r	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{C}$	$\ln \eta_r$	$\ln \frac{\eta_r}{C}$
0,000	($\eta_0 =$) 0,556	1,000	0,000	–	0,0000	–
0,125	0,646	1,162	0,162	1,294	0,1503	1,202
0,250	0,747	1,343	0,343	1,374	0,2950	1,180
0,500	0,970	1,745	0,745	1,489	0,5565	1,113
1,000	1,536	2,762	1,762	1,762	1,0163	1,016

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(1) $\eta_{sp/c}$ ile c değerleri grafiğe alınıp ekstrapolasyon yapılırsa

$[\eta] \cong 1{,}232$ dl/g verir.

(2) $\log \eta_r/C$ ile c değerleri grafiğe alınıp ekstrapolasyon yapılırsa:

$[\eta] \cong 1{,}229$ dl/g verir.

(b) $[\eta] = K \bar{M}_v^{\alpha}$

$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M \bar{M}_v$

$$\log \bar{M}_v = \frac{1}{\alpha} (\log [\eta] - \log K) \; ; \; \log [\eta] = 0{,}0906; \log K = 3{,}4318$$

$$[\eta] = 1{,}232 \text{ dl/g} ; \log \bar{M}_v = \frac{1}{0{,}62} [\, 0{,}0906 - (-3{,}4318) \,]$$

$\log \bar{M}_v = 5{,}6812$

$\bar{M}_v = 4{,}80 \times 10^5$

Alıştırma 12-8. Polimetil metakrilat örneklerinin benzendeki çözeltilerinin 25°C de İntrinsik Viskoziteleri ve molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir. Mark-Houwink sabitlerini (K ve α) bulunuz? (Monomerin molekül ağırlığı = 100)

$[\eta]$ (dl/g)	Polimerizasyon Derecesi (D P)
0,265	560
0,334	700
0,487	1030
1,032	2980
1,153	3940
1,850	6400

Çözüm : Mark - Houwink denklemi $[\eta] = K M^{\alpha}$

$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M$

Verilerden yararlanarak aşağıdaki cetveli hazırlarız:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Polimerizasyon Derecesi	Polimerin molekül ağırlığı (M)	log M	$[\eta]$ (dl/g)	log $[\eta]$
560	$5,60\times10^4$	4,748	0,265	−0,577
700	$7,00\times10^4$	4,845	0,334	−0,476
1030	$1,03\times10^5$	5,013	0,487	−0,313
2980	$2,98\times10^5$	5,474	1,032	0,014
3940	$3,94\times10^5$	5,595	1,153	0,062
6400	$6,40\times10^5$	5,806	1,850	0,267

log $[\eta]$ ve log M değerleri grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi a olup $a = 0,75$ bulunur. Doğrunun ordinatı kestiği nokta ise log K yı verir. log K = −4,077 den $K = 8,47\times10^{-5}$ dl/g bulunur.

12-5. Ültrasantrifüj - Sedimantasyon Yöntemi:

Ültrasantrifüj, havası boşaltılmış bir kap içinde bir eksen etrafında yüksek hızla dönme yapan bir alettir. Santrifüj edilecek çözelti küçük bir tüp içinde olup, içindeki sıvı düzeyini görebilmek için pencereleri vardır. Polimerin derişimi bu pencerelerden yararlanarak ve ışık yöntemiyle ölçülür. Bunun için çözeltinin ışık absorpsiyonu veya kırılma indisinden yararlanılır. dn/dr ölçülür; n = kırılma indisi, r = dönme merkezi ile hücrenin arasındaki uzaklıktır. (dn/dc) de ölçülebilir.

İdeal çözelti için ültrasantrifüj denklemi şudur:

$$M = \frac{2\,RT\,\ln\,(C_2/C_1)}{\left(1-\frac{\rho}{\sigma}\right)\omega^2\left(r_2^2-r_1^2\right)} \qquad (12.50)$$

Burada M = Polimerin ortalama molekül ağırlığı; C_1 ve C_2 derişimler olup hücredeki r_1 ve r_2 uzaklıklarına karşılıktırlar; ρ = Çözücü yoğunluğu; σ = Çözünen (polimer) yoğunluğu; ω = dönmenin açısal hızıdır.

Kırılma indisleri kullanılırsa, ($\bar{n}$ = çözelti ile çözücünün kırılma indisleri farkı) bağıntı şu hale gelir:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\bar{M}_z = \frac{RT}{\left(1 - \frac{\rho}{\sigma}\right)\omega^2} \cdot \frac{\left(\frac{1}{r}\frac{d\tilde{n}}{dr}\right)_2 - \left(\frac{1}{r}\frac{d\tilde{n}}{dr}\right)_1}{\tilde{n}_2 - \tilde{n}_1} \qquad (12\text{-}51)$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i} \qquad (12\text{-}52)$$

$\bar{M}_z$ = z — ortalama molekül ağırlığıdır. 1 ve 2 indisleri çözeltinin içinde bulunduğu hücrenin iki halini gösteriyorlar.

Alıştırma 12-9. Monodispers (molekül ağırlığı dar bölgede olan) bir Polisakkarid dakikada 10 000 devirle 25°C de santrifüjlenmiştir. Dönme ekseninden $r_1 = 5$ cm ve $r_2 = 6$ cm uzaklıktaki noktalardaki derişimlerin oranı $C_1/C_2 = 0{,}0587$ dir. Polimerin molekül ağırlığını bulunuz? ($R = 8{,}31 \times 10^7$ erg/derece mol; ρ = çözelti yoğunluğu = 0,905 g/ml; σ = Polimer yoğunluğu = 1,036 g/ml dir).

Çözüm :

$$M = \frac{2RT \ln (C_2/C_1)}{\left(1 - \frac{\rho}{\sigma}\right)\omega^2 (r_2^2 - r_1^2)}$$

$$C_1/C_2 = 0{,}0587;\ C_2/C_1 = \frac{1}{0{,}0587} = 17{,}04$$

$$1 - \frac{\rho}{\sigma} = 1 - \frac{0{,}905}{1{,}036} = 0{,}1265\ ;\ \omega = \frac{10000 \times 2\pi}{60} = 1047 \text{ radian/s}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$M = \frac{2 \times 8{,}31 \times 10^7 \times 298 \times 2{,}303 \log 17{,}04}{0{,}1265 \times (1047)^2 \times (6^2 - 5^2)}$$

$$M = \frac{2 \times 8{,}31 \times 10^7 \times 298 \times 2{,}303 \times 1{,}2314}{0{,}1265 \times (1047)^2 \times 11}$$

$\bar{M}_z = 92100$

Problemler:

12-1. Poliizobütilen iki ayrı çözücüde (benzen ve siklohekzan) çözülerek ozmotik basınçlar ölçülmüş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Polimerin sayıca ort. mol. ağırlığını hesaplayınız? R = 82,06 cm³ atm/mol derece.

	π (atm)		$\frac{\pi}{c}$ (atm cm³/g)	
Derişim (g/cm³)	Benzen	Siklohekzan	Benzen	Siklohekzan
0,020	0,00208	0,0117	0,104	0,585
0,015	0,00152	0,0066	0,101	0,44
0,010	0,00099	0,0030	0,099	0,30
0,005	0,00049	0,0009	0,098	0,18
0,003	—	0,0004	—	0,14

(Cevap : $\bar{M}_n = 250\,000$)

[Yol gösterme: π/C ile C değerleri grafiğe alınır ve iki çözücü için iki eğri elde edilir. Bu iki eğri aynı noktada π/C eksenini keserler; buradan $(\pi/C)_o = 0{,}0097$ atm cm³/g bulunur. $\bar{M}_n = RT/(\pi/C)_o$ bağıntısında R,T ve $(\pi/C)_o$ değerleri yerine konursa $\bar{M}_n$ bulunur].

Dikkat: Kriyoskopi veya ebülyoskopi kullanılsaydı, 0,003 g/cm³ derişimi için ΔT_f ve ΔT_b çok küçük olacaktı; öyleki ölçülmesi hemen hemen olanaksız olacaktı. Ozmotik basınç yönteminin üstünlüğü görülmektedir.

12-2. Bir poliizobütilen örneği benzende çözünmüş ve çeşitli derişimler için ozmotik basınçlar aşağıdaki gibi ölçülmüştür; ozmotik basınç çözeltinin cm cinsinden yüksekliği olarak verilmiştir. Çözeltinin yoğunluğu 0,88 g/cm³ dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Derişim (g/100 cm³)	:	0,5	1,0	1,5	2,0
Ozmotik basınç (cm)	:	0,92	1,92	2,93	4,00

sayıca ortalama molekül ağırlığı bulunuz?

(Cevap : $\bar{M}_n = 158000$)

[Yol gösterme : $\pi = CRT/M$; $M = RT/(\pi/c)_o$;

π/c ve c grafiğe alınır, doğrunun ordinatı kestiği yer

$$(\pi/c)_o = 1,82 \ \frac{cm}{g/100\ cm^3}$$

olarak bulunur. Bu $(\pi/c)_o$ değeri SI birimlerine şöyle çevrilir :

$$(\pi/c)_o = \frac{1,82\times10^{-2}(m)\times(0,88\times10^3 kg/m)\times(9,81\ m/s^2)}{10\ (kg/m^3)} = 15,7\ J/kg$$

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{(\pi/c)_o} = \frac{8,31\ (J/mol\ K)\times298\ (K)}{15,7\ (J/kg)} = 158\ kg/mol$$

$\bar{M}_n = 158000$ bulunur.

12-3. Polistiren (fraksiyonlarının) 30°C de toluendeki çözeltilerinin intrinsik viskozite değerleri aşağıda verilmiştir. Huggins sabitini (k') bulunuz?

$[\eta]$ (dl/g)	$\eta_{sp/c}$ ve c grafiğinin eğimleri (dl²/g²)
3,230	3,880
2,072	1,762
1,849	1,256
0,731	0,251

cevap : $\tilde{k'} = 0,380$

[Yol gösterme : (12-47) denklemine göre $\eta_{sp/c}$ ile c değerleri grafiğe alınacak, veya

$$\frac{d}{dc}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = k'[\eta]^2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

denkleminden yararlanarak d $(\eta_{sp/c})/dc$ değerleri $[\eta]^2$'ye karşı grafiğe alınır. Koordinat başlangıcından geçen bir doğru elde edilir. (Cetvelde sağ sütundaki değerler ordinatta ve sol sütündaki değerler absiste olmak üzere grafik çizilecek).

Doğrunun eğimi $k' \cong 0{,}380$ verir].

12-4. Polistiren'in metil etil ketondaki seyreltik çözeltilerinin 25°C de türbiditeleri ölçülmüş ve şu değerler bulunmuştur.

Polimer derişimi (g/100 ml)	Türbidite (cm^{-1})
0,114	0,0058
0,355	0,0112
0,577	0,0130
0,981	0,0150

çözücünün kırılma indisi $n_o = 1{,}3740$;

çözeltinin kırılma indisinin derişimle değişmesi $\frac{dn}{dc} = 0{,}220$ ml/g;

kullanılan ışığın dalga boyu $\lambda = 5461$ A°;

Polistiren'in ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını ($\bar{M}_w$) bulunuz?

Cevap : $\bar{M}_w = 1{,}32 \times 10^6$

[Yol gösterme : (12-39) denklemine göre : (c/τ) ve c değerlerini grafiğe alınız. c nin birimini (g/ml) ye çevirmeyi unutmayınız. Doğrunun ekstropolasyonu ile $(c/\tau)_o$ değerini bulunuz. $(c/\tau)_o = 0{,}1341$ g/cm³ bulunur.

$$H = \frac{32\,\pi^3\,n_o^2}{3\lambda^4 \cdot N_A}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 = 5{,}641 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{g}$$

$\lambda^4 = (5461)^4 \times 10^{-32}$ cm⁴ ; $n_o^2 = (1{,}3740)^2$; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$;

$(dn/dc)^2 = (0{,}220)^2$; (12-39) bağıntısında H ve $(c/\tau)_o$ değerlerini yerine koyarak $\bar{M}_w$ yi bulunuz].

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12-5. Hemoglobin'in (doğal bir polimer) 7°C de osmotik basıncı değişik derişimler için ölçülmüş ve şu değerler bulunmuştur.

Hemoglobin derişimi (g/l) :	10	20	30	60	90
Osmotik basınç (cm su) :	3,47	7,2	11,17	24,6	40,5

Hemoglobin'in molekül ağırlığını bulunuz?

(R = 84,7 l cm su/mol derece).

Cevap : 71000

(Yol gösterme : $(\pi/c)_o = \frac{RT}{M}$; c : g/l ; π : cm su ;

π/c : cm su l/g cinsinden olup π/c ve c değerleri grafiğe alınır. Ekstrapolasyonla $(\pi/c)_o = 0{,}335$ bulunur.

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{0{,}335} = \frac{84{,}7 \times 280}{0{,}335} = 71000$$

bulunur. R nin değeri şöyle bulunmuştur. R = 0,082 l atm/mol K

R = (0,082 latm/mol K) (76 cm/atm) (13,6 g/cm³) (1 cm³ su/g)

R = 0,082 × 76 × 13,6 = 84,7 l cm su/mol K

= 84,7 l cm su/mol derece).

12.6. %5 protein (doğal polimer) çözeltisinin 20°C deki osmotik basıncı 18,62 mm Hg olarak ölçülmüştür. Protein'in molekül ağırlığını bulunuz?

Cevap : $\bar{M}_n = 49060$

(Yol gösterme : $(\pi/c)_o = \frac{RT}{M}$; $\bar{M}_n = \frac{RTC}{\pi}$

$$\bar{M}_n = \frac{82{,}04 \times 293 \times c}{\pi}$$

π = 18,62 mm Hg = 18,62/760 atm

C = %5 = 0,05 g/cm³

$\bar{M}_n$ bağıntısında değerler yerine konursa

$\bar{M}_n$ = 49060 bulunur).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

1 — University Chemistry : Mahan, B.H.; Addison-Wesley

2 — Principles of Physical Chemistry : Gross, J.M. and Wiseall, B.; Macdonald and Evans Ltd.

3 — Schaum's outline Series Physical Chemistry : Clyde R. Metz; Mc Graw-Hill

4 — Physical Chemistry : Moore, W.J.; Longman

5 — Principles of Physical Chemistry : Maron, S.H. and Prutton, C.F.; Collier - Macmillan Int. Ed.

6 — Physical Chemistry : Atkins, P.W.; Oxford University Press

7 — Physical Chemistry : Barrow, G.M.; McGraw-Hill

8 — Chemical iKnetics : Laidler, K.J.; Tata McGraw-Hill

9 — Kinetics and Mechanism : Frost, A.A. and Pearson, R.G.; John Wiley and Sons, Inc.

10 — Fizikokimya Dersleri : Parts, A.G. ve Aybar, S.; Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi yayınları.

11 — Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry: E.L. McCaffery, McGraw-Hill.

12 — Polmers, Chemistry, Physics of Modern Materials : J.M.G. Cowie; Intertext Books.

13 — Macromolecules, An Introduction to Polymer Science : F.A. Bovey and F.H. Winslow; Academic Press.

14 — Textbook of Polymer Science : F.W. Billmeyer; John Wiley.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ALFABETİK BULMACA

Adlandırma 293
Adsorpsiyon 273
Aktif molekül 12, 195
Aktifleşme Enerjisi 125, 177
Aktifleşmiş Kompleks 135, 161
Aktifleşme entalpisi 166
Aktifleşme entropisi 166, 175, 177
Aktifleşme Serbest Entalpisi 166
Aktifleşme hacmi 179
Aktarma 315, 317
Anyonik Polimerizasyon 353
Anfoter madde 253
Amino reçineler 292
Ara hal 126
Arrhenius Denklemi 127
Ard arda reaksiyonlar 198, 203
Asit - Baz katalizi 252, 254
Ataktik yapı 286
Ayırd edilebilen 83, 90
Ayırd edilemeyen 83, 90

Basamak 3, 59
Basamaklı Polimerizasyon 335, 339
Basınç etkisi 178
Başlama 213, 306
Birleşme ile Sonlanma 316, 327
Birinci basamak reaksiyonu 22
Bimoleküler proses 12
Blok polimerizasyonu 324
Boltzmann dağılım yasası 80
Boltzmann Faktörü 132, 141
Bölüşme ile sonlanma 307, 327
Brönsted - Bjerrum denklemi 133

Çamsılaşma sıcaklığı 289
Combination ile sonlanma 327
Çarpışma teorisi 135, 137, 145
Çarpışma sayısı 139
Çözelti Polimerizasyonu 324

Dağılım (mol ağ) 324, 342
Denge sabiti 126
Derişimleri değiştirme yöntemi 63
Diferansiyel hız denklemi 7
Diferansiyel yöntemi 61
Disproportionation ile sonlanma 307, 327
Dönme Partisyon Fonksiyonu 88

Einstein kanunu 267
Elastomerler 290
Elyaf 282, 290
Emülsiyon polimerizasyonu 324
Entropi ve Düzensizlik 108
Entropi ve olasılık 109
Enzim katalizi 256
Epoksi reçineler 292
Erime sıcaklığı 289
Eyring denklemi 152, 173

Fenolik reçineler 292
Fiziksel adsorpsiyon 238
Flaş Fotoliz 227
Fluoresans 269
Fluoresans yöntemi 228
Flory - Huggins sabiti 364
Fotosentez 265
Fotokimyasal Eşdeğerlik Kanunu 267
Fotokimya 265, 270
Fosforesans 269
Fotosensitizasyon 270
Fotoliz 227
Frekans Faktörü 128
Franksiyonlu çöktürme 368
Freundlich izotermi 240

Geçici Hal 135, 180
Geçici Hal teorisi 150, 156

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Genel Asit-Baz Katalizi 254
Geciktirici 322
Girasyon yarı çapı 287
Grafik yöntemi 60
Grotthus - Draper kanunu 265
Guldberg ve Waage 2
Guggenheim Yöntemi 30

Halka açılması polim. 355
Heterojen Kataliz 238
Hız 1
Hızlı reaksiyonlar 221
Hız sabiti 16, 23, 35
Hız sabiti birimi 16, 24, 37
Hız ayarlayan aşama 9
Hız kontrol eden aşama 9
Homojen reaksiyon 3
Homojen kataliz 3, 251

İç enerji 79, 81
İkinci basamak reaksiyonu 31
İlkel proses 12
İntegre hız denklemi 7
İntegrasyon yöntemi 15
İnitiation 213
İnhibitor 237
İndirgenmiş vizkozite 380
İnduction period 322
İntrinsik Viskozite 380
Işık saçılması yöntemi 375
İstatistik mekanik 79
İstatistik mekanik ve entropi 106
İyon kuvveti etkisi 182
İzotaktik yapı 285

Kademeli Polimerizasyon 335
Kararlı Hal İlkesi 196, 212
Katalizör 3, 237
Kataliz 3, 237, 247
Katılma Polimerizasyonu 305, 323
Karşıt reaksiyonlar 198
Katyonik Polimerizasyon 349
Katalizlenmeyen reaksiyon 339
Katalizlenmiş reaksiyon 340
Katalizör zehiri 237, 250
Kemisorpsiyon 238
Kemilümünesans 274

Kinetik 1
Kinetik (Polimerizasyon) 308, 339
Kesilme 214
Kopolimer 278, 356
Kompleks reaksiyonlar 198
Kompleks 126
Kuantum verimi 267

Langmuir izotermi 242
Lambert . Beer Kanunu 266
Le Chatelier ilkesi 181
Light Scattering yöntemi 375
Limit viskozite sayısı 380
Lindemann teorisi 195

Maxwell - Boltzmann 133
Mekanizma 12
Michaelis - Menten mekanizması 257
Molekülarite 9
Molekül ağırlığı 294
Molekül ağırlığı dağılımı 324, 342
Molekül ağırlığı kontrolü 344
Molekül ağırlığı tayini 361
Mutlak reaksiyon hızları teorisi 135, 150

Naylon 293
Negatif adsorpsiyon 245

Olasılık faktörü 142
Order 8
Önleyici 237, 322
Önleme süresi 322
Ostwald yöntemi 36
Orantısızlaşma 307, 316
Ozmotik basınç yöntemi 364
Özgül asit.baz katalizi 252
Öteleanme Partisyon fonksiyonu 83

Paralel reaksiyonlar 198, 206
Partisyon fonksiyonu 103, 158
Patlama 216, 219
Plastikler 290
Primer Tuz etkisi 182
Polimer Kimyası 277
Poliester reçineler 292

Polimerleşme derecesi 298
Probabilite faktörü 142
Propagation 213

Radikal Polimerizasyonu 305
Rayleign saçılması yöntemi 377
Reaksiyon Hızı Teorileri 135
Reaksiyon basamağı 8, 59
Reaksiyon hız seabiti 6
Reaksiyon mertebesi 8
Reaksiyon mekanizması 12
Reaksiyon türleri 195
Reaksiyon Teorileri 195
Retarder 322
Reaksiyon hızı 1, 3, 165
Rotasyon Partisyon Fonksiyonu 88
Rölaksasyon yöntemi 223
Rölatif viskozite 380

Sıcaklık etkisi 313
Simetri Faktörü 90
Sıfır noktası enerjisi 97
Sıfırıncı basamak reaksiyonu 15
Sindiyotaktik 286
Sınırlamasız zincir uzunluğu 288
Sonsuz zaman 14
Sonlanma 307, 309
Spesifik viskozite 380
Stasyoner hal 212
Süspansiyon polimerizasyonu 324
Sterik faktör 142
Sübstrat 257

Termodinamak 165
Termination 214
Termosetting 292
Termoplastik 292
Titreşim Partisyon Fonksiyonu 93, 101
Titreşim frekansı 152
Translasyon Partisyon Fonksiyonu 83
Tri-moleküler proses 12
Tromsdorff olayı 312
Transfer 315
Türbidite yöntemi 377

Üçüncü basamak reaksiyonu 48
Üni-moleküler proses 12, 195

Vibrasyon Partisyon Fonksiyonu 93, 101
Viskozite yöntemi 379

Yalancı (Pseudo) birinci basamak reaksiyonu 36
Yalancı (Pseudo) ikinci basamak reaksiyonu 37
Yarılanma süresi 14, 16, 24, 38, 49
Yarılanma süresi yöntemi 60
Yürüme 213, 307
Yüzey aktif maddeler 247

Zincir reaksiyonlar 198, 210
Zincir boyutu 287, 298
Zincir polimerizasyonu 305
Zincir aktarma 317

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

AVCIOL MATBAASI [redacted]

[redacted]