



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ozonun azal. etk. olan reak.  
kin. bebo yön. bul.

Yüksek Lisans Tezi

Arzu Hatipoğlu



KİM.  
25.000

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

83

OZONUN AZALMASINDA  
ETKİLİ OLAN REAKSİYONLARIN  
KİNETİĞİNİN  
BEBÖ YÖNTEMİYLE BULUNMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ARZU HATİPOĞLU

İSTANBUL 1991



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON  
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot : R 361  
96  
Alındığı Yer : Fen Bil. Enstitüsü.  
Tarih : 23/3/1992  
Fatura : -  
Fiyatı : 25.000 TL.  
Ayniyat No : 1/1  
Kayıt No : 48238  
UDC :  
Ek :

Y. T. Ü.

KÜTÜPHANE DOK. DAİRE BAŞKANLIĞI



# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR

ÖZET

ABSTRACT

I. GİRİŞ	1
II. KATALİTİK OZON BOZUNMA PROSESİ	5
2.1. OZONUN ÖNEMİ ve OLUŞUMU	5
2.2. OZONUN BOZUNMASI	9
2.3. OZONUN KATALİTİK BOZUNMA ÇEVİRİMLERİ	12
2.3.1. $O_x$ Çevrimi	16
2.3.2. $HO_x$ Çevrimi	17
2.3.3. $NO_x$ Çevrimi	19
2.3.4. $ClO_x$ Çevrimi	20
2.4. HALOKARBONLAR	23
III. BEBO YÖNTEMİ	28
3.1. BEBO YÖNTEMİNİN TEMELİ	28
3.2. BAĞ ENERJİSİ, BAĞ MERTEBESİ İLİŞKİSİ	30
3.3. BEBO YÖNTEMİNİN TEORİSİ	32
3.4. SPEKTROSKOPİK DISSOSİYASYON ENERJİSİ	34
3.5. UÇ ATOMLAR ARASINDAKİ TRİPLET İTME ENERJİSİ	37
3.6. AKTİVASYON POTANSİYEL ENERJİSİ	41
3.7. AKTİVASYON ENERJİSİNİN HESABI	43
3.8. HIZ SABİTİNİN BULUNMASI	46
3.8.1 Aktifleşmiş Kompleksin Bağ Uzunlukları	46
3.8.2. Kuvvet Sabitleri.	47
3.8.2.1. Reaksiyon Yolu Boyunca Olan Kuvvet Sabiti	49
3.8.2.2. Reaksiyon Yoluna Dik Olan Kuvvet Sabiti	50



3.8.2.3. Bükülme Kuvvet Sabiti	54
3.8.2.4. Valens Bağ Koordinatlarında Kuvvet Sabitleri	54
3.8.3. Aktifleşmiş Kompleksin Titreşim Frekansları	55
3.8.4. Kuantum Mekaniksel Tünel Etkisi	58
3.8.5. Düzeltme Faktörü B(T) nin Hesabı	61
<b>IV. BEBO TEORİSİNİN HALOMETAN + .OH REAKSİYONLARINA UYGULANMASI.</b>	<b>64</b>
4.1. HALOMETAN + .OH REAKSİYONLARI	64
4.2. BEBO HESAPLAMALARI İÇİN GEREKLİ PARAMETRELER	66
4.2.1. Dissosiasyon Enerjileri	67
4.2.2. Bağ Uzunlukları	74
4.2.3. Bağ Frekansları	77
4.2.4. Kuvvet Sabitleri	79
4.3. HESAPLAMA YÖNTEMİ	81
4.4. ÖRNEK HESAPLAMA	81
4.4.1. Spektroskopik Dissosiasyon Enerjisinin Bulunması	82
4.4.2. Bağ Enerji İndisleri p ve q'nun Hesaplanması	83
4.4.3. Morse Parametresi ( $\beta$ )'nin Hesabı	85
4.4.4. Bağ Mertebeleri n ve m'in Hesabı	86
4.4.5. Aktivasyon Potansiyel Enerjisi Hesabı	88
4.4.6. Aktifleşmiş Kompleksin Özelliklerinin Hesabı	89
4.4.6.1. Aktifleşmiş Kompleksin Bağ Uzunlukları	89
4.4.6.2. Reaksiyon Yolu Boyunca Olan Kuvvet Sabiti	90
4.4.6.3. Reaksiyon Yoluna Dik Kuvvet Sabiti	91
4.4.6.4. Bükülme Kuvvet Sabiti	91
4.4.6.5. Valens Bağ Koordinatlarında Kuvvet Sabitleri	92
4.4.6.6. Aktifleşmiş Kompleksin Titreşim Frekansları	93
4.4.7. Aktivasyon Enerjisi Hesabı (298°K için)	95
4.4.8. Hız Sabiti	98
4.4.8.1. Tünel Etkisi Düzeltme Faktörü	98



4.4.8.2. $B(T)_3$ 'ün Hesabı	100
4.4.8.3. Hız Sabiti ve Frekans Faktörü	101
<b>V. SONUÇLAR ve TARTIŞMA</b>	<b>102</b>
5.1. AKTİFLEŞMİŞ KOMPLEKSLERİN ÖZELLİKLERİNİN BULUNMASI İÇİN GEREKLİ PARAMETRELER	102
5.1.1. Spektroskopik Dissosiasyon Enerjileri	102
5.1.2. Bağ Enerji İndisleri p ve q	104
5.1.3. Morse Parametresi $\beta$	104
5.1.4. Bağ Mertebeleri n ve m	104
5.2. AKTİFLEŞMİŞ KOMPLEKSLERİN ÖZELLİKLERİ	108
5.2.1. Bağ Uzunlukları	108
5.2.2. Reaksiyon Yolu Boyunca ve Reaksiyon Yoluna Dik olan Kuvvet Sabitleri	108
5.2.3. Bükülme Kuvvet Sabiti	108
5.2.4. Valens Bağ Koordinatlarında Kuvvet Sabitleri	108
5.2.5. Titreşim Frekansları	109
5.3. AKTİVASYON ENERJİSİ	109
5.4. HIZ SABİTLERİ	109
5.4.1. Tünel Etkisi Düzeltme Faktörü	109
5.4.2. Düzeltme Faktörü B(T)	110
5.4.3. Hız Sabiti ve Frekans Faktörü	110
5.5. YARILANMA ÖMRÜ	115
5.6. SONUÇLARIN İRDELENMESİ	116
5.6.1. Reaksiyon Hızlarının Karşılaştırılması	116



5.6.2. Halojen Cinsinin ve Sayısının Etkisi	122
5.6.3. Aktivasyon Enerjilerinin Karşılaştırılması	126
5.6.4. Frekans Faktörleri	126
5.6.5. C-H Bağ Dissosiasyon Enerjileri	130
5.6.6. Yarılanma Ömürleri	130

#### KAYNAKLAR

#### ÖZGEÇMİŞ

#### TEŞAKUR

Bu tezin hazırlanması sırasında, her konuda desteğini gördüğüm ve bilgilerime yararlandığım, İsv. Danışmanım Sayın Prof. Dr. Zeynep Ünlü'ne teşekkürlerimi bir daha bilirim.



## ÖZET

Kalorjenlenmiş hidrokarbonlar, özellikle sahurucu ve aerosollerde propellan olarak kullanılanları nedeniyle son yıllarda giderek artan miktarda doğal çevreye atılmaktadırlar. Bu maddelerin teknolojik açıdan kullanımına uygun yolların araştırılması çok önemli konulardır. Fakat, bu özellikler, kalorjenlenmiş hidrokarbonların, aynı zamanda atmosferde çok uzun süre kalacakları yönünde katkı yapmaktadırlar. Gerçekten de bu bileşiklerin hem troposfer hem de stratosferde birikimlerini gözlemlemek mümkündür.

## TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sırasında, her konuda desteğini gördüğüm ve bilgilerinden yararlandığım, Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.



## ÖZET

Halojenlenmiş hidrokarbonlar, özellikle soğutucu ve aerosollerde propellan olarak kullanılmaları nedeniyle son yıllarda giderek artan miktarlarda doğal çevreye atılmaktadırlar. Bu maddeleri teknolojik açıdan kullanıma uygun yapan inert ve çok uçucu oluşlarıdır. Fakat, bu özellikler, halojenlenmiş hidrokarbonların, aynı zamanda atmosferde çok uzun bir süre kalacakları anlamını da taşımaktadırlar. Gerçekten de bu bileşiklerin hem troposfer hem de stratosferde biriktikleri deneysel olarak saptanmıştır.

Troposferde çok dayanıklı olmaları nedeniyle halokarbonlar dikey olarak stratosfere taşınırlar ve burada da ozon tabakasına bazı katalitik siklik reaksiyonlarla zarar verirler. Bu maddelerin en önemli yok olma reaksiyonları stratosferde meydana gelen fotolitik ayrışmalarıdır. Ancak, atmosferdeki yaşam sürelerini azaltan ve ozona zarar vermelerini önleyen başka bir reaksiyon mekanizması daha bulunmaktadır. Bu, halokarbonların hidroksil radikalleri ile meydana getirdikleri reaksiyonlardır.

Bu çalışmada 10 ayrı halojenlenmiş metanın hidroksil radikalleriyle yapmış oldukları reaksiyonlar teorik olarak incelenmiştir. Aktifleşmiş kompleks için "üç-atom modeli" esas alınarak, aktivasyon enerjilerinin ve 298, 350 ve 400 °K daki hız sabitlerinin hesaplanabilmesi için BEBO teorisi kullanılmıştır. Reaksiyon mekanizması bir hidrojen atomunun koparılması, H<sub>2</sub>O ve metil tipli bir radikalın oluşmasına dayanır.



Hidrojen içeren halometanların meydana getirdikleri reaksiyonların hız sabitlerinin  $0,3097 \times 10^{-13}$  den  $45,68 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^3/\text{molekül s}$  ye kadar değiştiği sonucuna varılmıştır. Reaktivlik karbon-hidrojen bağ enerjilerinin azalmasına bağlı olarak artmaktadır.



## ABSTRACT

Halogenated hydrocarbons have been added to the natural environment in steadily increasing amounts over several decades as a consequence of their growing use, chiefly as aerosol propellants and as refrigerants. The chemical inertness and high volatility which make these materials suitable for technological use also mean that they remain in the atmosphere for a long time. The accumulation of these compounds in the atmosphere has been observed in both the troposphere and the stratosphere.

Halocarbons, because of their stability in the troposphere, are vertically transported into the stratosphere where they destroy stratospheric ozone through catalytic chains. The most important sink for these compounds is the stratospheric photolytic dissociation. However, there is another reaction mechanism, which reduces their atmospheric lifetimes and their effectiveness in destroying ozone, reactions with hydroxyl radicals, for halocarbons.

In this work, the reactions of 1D halogenated methanes with hydroxyl radicals have been investigated theoretically. BEBO Theory has been used to calculate the activation energies and the rate constants at temperatures of 298, 350 and 400 °K on the basis of a three-atom model for the activated complex. The reaction mechanism involves the abstraction of a hydrogen atom and formation of H<sub>2</sub>O and a methyl type radical product. It has been found out that hydrogen containing halomethanes react with rate constants ranging from about  $0,3097 \times 10^{-13}$  to  $45,68 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>/molecule sec. The reactivity increases with decreasing carbon-hydrogen bond energies.



## TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Sayfa N

Tablo 2.1. Bazı halokarbonların türevleri ve kullanım yerleri.	113-114 24
Tablo 3.1. Asal gaz kütlelerinin $\xi_x$ ve $R_x$ değerleri.	32
Tablo 3.2. Jakobiyen faktörleri.	63
Tablo 4.1. Oluşum ısıları.	71-72
Tablo 4.2. Dissosiasyon enerjileri.	73
Tablo 4.3. Ara hesaplamalarda kullanılan bağ uzunlukları.	74
Tablo 4.4. Bağ uzunlukları.	76
Tablo 4.5. Hesaplamalarda kullanılan bağ frekansları.	78
Tablo 4.6. Çeşitli bağların gerilme kuvvet sabitleri.	80
Tablo 4.7. BEBO hesaplamaları için kullanılan giriş parametreleri.	82
Tablo 4.8. Yeni asal gaz kütleleri değerleri.	84
Tablo 5.1. BEBO parametreleri.	103
Tablo 5.2. Metan ve Monohalometan + .OH reaksiyonlarının aktifleşmiş komplekslerinin özellikleri.	105
Tablo 5.3. Trihalometan + .OH reaksiyonlarının aktifleşmiş komplekslerinin özellikleri.	106
Tablo 5.4. Dihalometan + .OH reaksiyonlarının aktifleşmiş komplekslerinin özellikleri.	107
Tablo 5.5. Pre-eksponansiyel faktörler.	111-112



## ŞEKİL LİSTESİ

Tablo 5.6. Arrhenius parametreleri.	113-114
Tablo 5.7. Yarılanma ömürleri.	116
Tablo 5.8. 298°K için hız sabitleri.	117
Tablo 5.9. 350°K için hız sabitleri.	118
Tablo 5.10. 400°K için hız sabitleri.	119
Tablo 5.11. 298°K için frekans faktörleri.	127
Tablo 5.12. 350°K için frekans faktörleri.	128
Tablo 5.13. 400°K için frekans faktörleri.	129
Sekil 3.4. Enerji reaksiyon koordinatı grafikleri	43
Sekil 3.5. Tünel etkisi	59
Sekil 4.1. $[H_2C - H - OH]^+$ kompleksi için $n$ değerinin belirlenmesi	88
Sekil 5.1. Halometan ve Metan + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	121
Sekil 5.2. Monohalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	123
Sekil 5.3. Dihalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	124
Sekil 5.4. Trihalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	125
Sekil 5.5. 298°K için Metan ve Halometan + .OH reaksiyonlarının atmosferdeki yarılanma ömürleri.	131



## SEMBOL LİSTESİ

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Ozon tabakasının stratosferdeki yeri	5
Şekil 2.2. Antarktika üzerinde 1957-1986 yılları arasında ilkbahar ozon ölçümleri	9
Şekil 2.3. Azot çevrimi	11
Şekil 3.1. Harmonik asilatörün enerji diyagramı	35
Şekil 3.2. Morse grafiği	36
Şekil 3.3. Bağ mertebesinin saptanması	42
Şekil 3.4. Enerji reaksiyon koordinatı grafikleri	43
Şekil 3.5. Tünel etkisi	59
Şekil 4.1. $[H_3C - H - OH]^\ddagger$ kompleksi için n değerinin belirlenmesi	88
Şekil 5.1. Halometan ve Metan + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	121
Şekil 5.2. Monohalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	123
Şekil 5.3. Dihalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	124
Şekil 5.4. Trihalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği	125
Şekil 5.5. 298 °K deki Metan ve Halometan + .OH reaksiyonlarının atmosferdeki yarılanma ömürleri.	131



## SEMBOL LİSTESİ

$k$	Spesifik hız sabiti
$A$	Frekans faktörü
$E_a$	Aktivasyon enerjisi
$T$	Sıcaklık
$D$	Mertebesi $n$ olan bağın dissosiasyon enerjisi
$D_s$	Tek bağın dissosiasyon enerjisi
$R$	Mertebesi $n$ olan bağın uzunluğu
$R_s$	Tek bağın bağ uzunluğu
$P, C$	Ampirik sabitler
$R_s$	Tek Bağın bağ uzunluğu
$R$	Mertebesi $n$ olan bağın uzunluğu
$n, m$	Bağ mertebeleri
$p, q$	Bağ enerji indisleri
$\epsilon_x$	Lennard-Jones çukur derinliği
$R_x$	İki atomlu asal gaz kütesine ait çekirdekler arası uzaklık
$V$	Sistemin toplam enerjisi
$V_{TR}$	Triplet itme enerjisi
$D_e$	Spektroskopik dissosiasyon enerjisi
$D_o$	Molekülün bağ dissosiasyon enerjisi
$h$	Planck sabiti
$\nu_o$	Sıfır noktası titreşim frekansı
$s$	Titreşim kuantum sayısı
$E$	Harmonik asilatörün enerjisi
$E_o$	Sıfır noktası enerjisi
$\beta$	Morse parametresi
$\mu$	İndirgenmiş kütle



$v^{\neq}$	Aktivasyon potansiyel enerjisi
$B(T)$	Sıcaklığa bağlı faktörleri ve sıfır noktası enerjisi düzeltmelerini içeren terim faktörü.
$\theta$	Düzeltilme faktörü
$\theta_s^{\neq}, \theta_b^{\neq}$	Aktifleşmiş komplekse ait gerilme ve bükülme titreşimlerinin serbestlik dereceleri düzeltme faktörleri.
$\theta_s^r$	Reaktife ait gerilme titreşimi serbestlik derecesi düzeltme faktörü
$\theta_{T,R}$	Öteleme ve dönme serbestlik dereceleri düzeltme faktörü
$d^{\neq}, d^r$	Aktifleşmiş kompleks ve reaktifin titreşim serbestlik dereceleri.
$F_{11}, F_{22}, F_{12}$	Valens bağ koordinatlarında XY, YZ ve XZ bağı için kuvvet sabitleri.
$F_{\phi}$	Bükülme kuvvet sabiti
$F_{\rho}$	Reaksiyon yolu boyunca kuvvet sabiti
$F_{\sigma}$	Reaksiyon yoluna dik kuvvet sabiti
$F$	Mertebesi n olan bağı kuvvet sabiti
$F_s$	Tek bağa ait kuvvet sabiti
$ F $	Kuvvet sabiti matrisi determinanı
$G$	Wilson'nun G matrisi
$\lambda_s, \lambda_i, \lambda_{\phi}$	Titreşim hareketinin gerilme, imajiner ve bükülme özdeğeri
$\sqrt{s}^{\neq}, \sqrt{i}^{\neq}, \sqrt{b}^{\neq}$	Aktifleşmiş kompleksin titreşim hareketinin gerilme, imajiner ve bükülme frekansları.
$m_x, m_y, m_z$	X, Y, Z atomlarının kütleleri.
$B_{\infty}$	Reaksiyon hızı için tünel etkisi düzeltme faktörü.



$\tau_s^{\neq}, \tau_b^{\neq}$	Aktifleşmiş kompleksin gerilme ve bükülme tünel etkisi düzeltme faktörü
$\tau_s^r$	Reaktifin gerilme tünel etkisi düzeltme faktörü.
$\tau^*$	Tünel etkisi düzeltme faktörü
$B_o$	Reaksiyon yolunun dejenerasyonu
$B_e$	Elektronik partisyon fonksiyonları oranı
$l_e$	Titreşimsel genlik faktörü
$Y$	Jakabiyen faktörü
$F_{\beta}$	Aktifleşmiş kompleksin oluşumu ile meydana gelen yeni bükülme frekansının bükülme kuvvet sabiti
$\tau$	Yarılanma ömrü.





## I. GİRİŞ

Ozon tabakası dünyamızı çevreleyen katmanlardan biri olan stratosferde yer alır. Bu tabakanın, güneşten gelen UV radyasyonunun büyük bir kısmını absorplayarak dünyamızda canlı organizmaların yaşamlarını sürdürmeleri açısından çok büyük bir önemi vardır. Güneşten yayılan elektromanyetik radyasyonun % 3'ü UV radyasyonudur. Ancak, ozon tabakası sayesinde bunun çok küçük bir kısmı yeryüzüne ulaşabilmektedir. Dalga boyu 240-290 nm olan UV-C ışınları hemen hemen tamamen ozon tabakası tarafından tutulmakta, UV-B ışınlarının ise çok az bir kısmı yeryüzüne inebilmektedir. UV-B ışınlarının dalga boyu 290-320 nm dir. Bu dalga boyu aralığı DNA molekülünün absorpsiyon spektrumunu içine girdiğinden, ozon, organizmaların canlı kalabilmeleri ve radyasyonun insanlar üzerindeki karsinojenik etkisini engellemede yaşamsal bir önem taşımaktadır (1).

Çevre kirliliği günümüzün en önemli sorunlarından biridir. Bu sorunlardan yaşamımızı en büyük ölçüde etkileyebilecek olanıda ozon tabakasındaki azalmadır. Günümüzden yaklaşık 15 yıl önce stratosferin dünyamızın etrafındaki ozon tabakasını yok edebilecek düzeyde kirlenmiş olduğu bir ihtimal olarak bilim adamlarınca ortaya atılmıştır. Ancak, 1970 yılında yapılan ölçümlere göre Antarktika üzerindeki ozon tabakasında % 40 oranında ani bir düşüşün görülmesiyle bu sorun bir ihtimal olmaktan çıkmıştır(1). Ozon konsantrasyonunda meydana gelen % 1 lik bir azalmanın yeryüzüne UV-B ışınlarının % 1,4-2,5 oranında daha fazla gelmesine neden olacağı düşünülürse sorunun boyutlarının ne kadar büyük olduğu anlaşılacaktır (2). Ozon tabakasındaki azalmaya paralel olarak yeryüzüne gelecek olan zararlı



ışınlar canlıları etkileyecekleri gibi dünyanın doğal dengesinde bozulmasına neden olacaklardır.

Stratosferdeki ozon tabakasının oluşması ve yok olması Chapman mekanizmasına (3) göre açıklanmaktadır. Bu mekanizmaya göre ozonun oluşumu ve yok olması reaksiyonları birbiriyle dengededir. Daha sonraları  $HO_x$  genel formülüne sahip parçacıkların ozonla reaksiyona girerek bu tabakaya zarar verdikleri tespit edilmiştir (4). Ancak şimdiye kadar incelenmiş olan  $HO_x$  reaksiyonlarının tümü ozonun sadece % 11'nin bozunmasına neden olabilmektedir (5). Bu nedenle sorunun çözümü için başka reaksiyonların olabileceği düşünülmüş ve bunların arayışı içine girilmiştir.

Bulunan yeni reaksiyonlardan, ozon tabakasına büyük etkisi olduğu saptanan en önemli reaksiyon grubu azot oksitlerinin ozonla yapmış oldukları reaksiyonlardır. Atmosferdeki azot oksitleri başlıca iki önemli kaynaktan oluşmaktadır. Bunlardan birincisi doğal kaynaklardır. Toprakta bulunan azot önce bakteriler tarafından  $N_2O$ 'ya, daha sonrada fotoliz yoluyla NO ya dönüşmektedir. İkinci kaynak ise süpersonik uçuşlardır. Bunlar strotosfere yapay olarak  $H_2O$ , CO ve azot oksitlerinin katılmasına neden olmaktadır (6).

Azot oksitlerinin de ozonun bu denli azalmasına neden olamayacağı saptandıktan sonra, ozona daha büyük zararlar veren başka bir çevrimin varlığı tespit edilmiştir. Bu yeni çevrim  $Cl-$  çevrimi veya  $ClO_x-$  çevrimi olarak bilinmektedir (7). Zincirleme devam eden siklik bir reaksiyon olduğundan, ozona çok büyük



ölçüde zarar verebilmektedir. Klorun ana kaynağı atmosferde bulunan HCl molekülleri ile OH radikali arasında olan reaksiyondur. Ancak son yıllarda halokarbonların aktif Cl kaynağı olarak çok daha etkin oldukları belirlenmiştir (8). Halokarbonlar yapay olarak üretilen ve 1930 yılından beri yeryüzünde çok değişik amaçlarla kullanılan maddelerdir. İnert oluşları, her etkiye karşı uzun süre dayanıklı kalmalarına neden olur. Bir kez atmosfere salındıktan sonra kolaylıkla stratosfere kadar yükselirler ve oradanda kutuplara doğru yayılırlar. Bu maddeler ancak UV ışınları ile yok edilebilirler (9). Bu nedende yok edilmelerine kadar stratosferde birikerek ozon tabakasına zarar verirler.

Son yıllarda, yapılan çalışmalara göre, halokarbonların aynı zamanda OH radikalleriyle de reaksiyona girdikleri saptanmıştır. Bu radikaller troposfer tabakasında bulunduğundan reaksiyona giren halokarbonlar stratosfere geçememekte ve ozon tabakasına da zarar vermeleri imkansız olmaktadır. Deneysel çalışmalardan elde edilen bulgulara göre OH radikalleri sadece hidrojen içeren halokarbonlarla reaksiyona girmekte, tamamen halojenlenmiş olanlarla ise hiç bir reaksiyon vermemektedirler (10).

Bugün, ozon tabakasına en çok zararı olan maddeler olarak kabul edilen halokarbonlar üzerinde şimdiye kadar yapılmış olan çalışmalar sadece deneysel olarak gerçekleştirilen çalışmalardır. Ancak atmosferdeki olayların, yeryüzünde en uygun modellerinin tam olarak yapılamaması ve konuyla ilgili olarak çok fazla sayıda reaksiyon ve çevrimin olması, deneysel çalışmaların sonuçlarının güvenilir olmamasına neden olmaktadır.



Bundan dolayı etkilerinin tam olarak açıklanabilmesi için bu maddelerin gerçekleştirdiği reaksiyonların teorik olarak incelenmesi önerilmektedir (11).

Bu çalışmada; yeryüzünde en çok kullanılan halokarbonlardan olan halojenlenmiş metanların OH radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği bimoleküler reaksiyonların BEBO Teorisi ile incelenmiştir. Yarı ampirik bir yöntem olan bağ enerjisi-bağ mertebesi (BEBO) teorisi hidrojen transfer reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinin ve hız sabitlerinin en doğru biçimde hesaplanabilmesini sağlayan başarılı bir yöntemdir. Yapılan hesapların sonuçlarına dayanılarak ozonla en hızlı biçimde reaksiyona giren halokarbon saptanmış, halojen sayısının ve cinsinin etkileri belirlenmiştir.

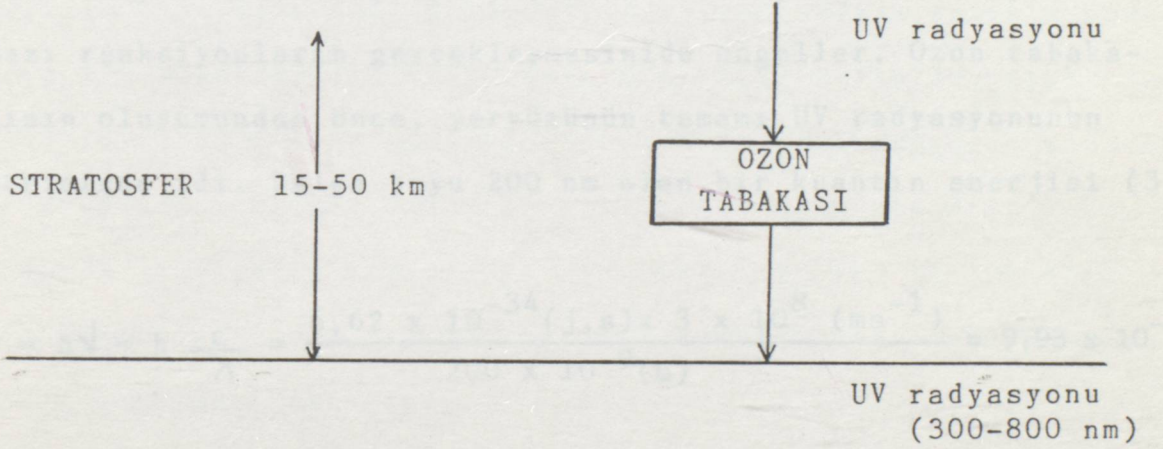


## II. KATALİTİK OZON BOZUNMA PROSESİ

### 2.1. OZONUN ÖNEMİ ve OLUŞUMU

Yer ve yerin gaz tabakaları toplamı, 400 km kalınlığındadır. Bu tabakalar birbirlerini izleyen katmanlar halinde, dünyayı güneş ışınlarından korurlar. Havanın en yoğun olduğu yer en iç tabakadır. Bu tabakalar ise başlıca dört grupta toplanabilir : Troposfer (değişim küresi), stratosfer (üst hava küresi), mezosfer (orta küre) ve ekzosfer (dış hava küresi).

Ozon dünyamızı çevreleyen bu katmanlardan ikincisi olan stratosferde bulunmaktadır. Stratosferin yeryüzünden uzaklığı 15-50 km arasındadır.



Şekil 2.1. Ozon Tabakasının Stratosferdeki Yeri.

Stratosfer tabakası 20-30 kimyasal maddesi, 100-150 kimyasal reaksiyonu, 200-300 °K sıcaklığı ve 1-100 Torr arasında değişebilen basıncı ile ideal bir kimyasal reaksiyon sistemidir. Hem ayrıntılı bir modellemeyi imkansız kılacak derecede kompleks değildir, hem de kimyası bir iki aşamada



kontrol edilebilecek kadar kolay değildir (4). Stratosfer kimyasının temel taşı ozonun fotokimyası oluşturur. Diğer bir deyişle tek sayıda oksijen atomu içeren parçacıkların fotolitik oluşumlarıyla katalitik bozunmaları arasında bir denge bulunmaktadır. Son yıllarda bu konuya ilginin artmış olmasının nedeni ozonun katalitik bozunma prosesindeki artışıdır. Bunun sonucunda dünyayı saran ozon tabakası azalacak ve yeryüzüne çok daha büyük miktarlarda UV radyasyonu gelecektir.

Ozon tabakası yeryüzü açısından çok önemlidir. Bu tabaka UV radyasyonunun yeryüzüne erişmesini engeller. Canlıları bu zararlı ışının etkilerinden korur ve UV radyasyonunu absorpladığı için canlıların yaşadığı ortamın sıcaklığını belirli bir düzeyde tutar. Ayrıca yaşamı olumsuz yönde etkileyecek bazı reaksiyonların gerçekleşmesinde engeller. Ozon tabakasının oluşumundan önce, yeryüzünün tamamı UV radyasyonunun etkisinde idi. Dalga boyu 200 nm olan bir kuantın enerjisi (3);

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,62 \times 10^{-34} (\text{j.s}) \times 3 \times 10^8 (\text{ms}^{-1})}{200 \times 10^{-9} (\text{m})} = 9,93 \times 10^{-19} (\text{j})$$

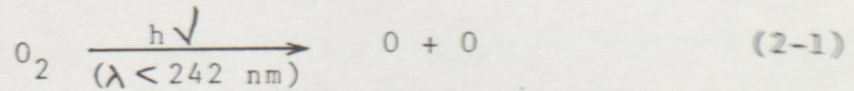
dür. Kimyasal bağların büyük çoğunluğunu kırmak için gereken enerji ise  $6,95 \times 10^{-19}$  (j/bağ) dan daha azdır. Bu iki enerji büyüklüğü birbiriyle kıyaslandığında ozon tabakasının olmadığı durumlarda, pek çok fotokimyasal reaksiyonun kolaylıkla gerçekleşebileceği görülmektedir. Toplam ozon konsantrasyonundaki % 10 luk bir azalma UV radyasyonunun 305 nm de % 20, 290 nm de % 250 ve 287 nm de ise % 500 artmasına neden olacaktır (1).



Ayrıca, bu büyük miktardaki enerjinin kutuplardaki buzları eriterek, yeryüzündeki tüm dengeyi bozarak, sel felaketlerine ve aşırı ısı artışına neden olacağı açıktır. Ozon tabakasının bozunması canlı türleri üzerinde de etkili olacak, insanlarda deri kanserinin artmasına neden olacaktır. Bazı bitki ve hayvan türlerinde de anatomik ve fizyolojik değişiklikler olabilecektir (12).

Bu atmosferik kirlilik probleminin nedeni stratosferdeki çok yavaş dikey taşınımından dolayıdır (16 dan 25 km ye kadar) (13). Bu dikey taşınım, UV radyasyonunun ozon tarafından absorplanmasının, bu radyasyonun ısıya dönüşmesinin ve sonuçta meydana gelen sıcaklık değişiminin stratosfere yayılmasının bir sonucudur. Stratosferdeki maddelerin taşınım ömürleri kıyaslandığında yatay taşınımlar için haftalar, dikey taşınımlar için yıllar mertebesinde olduğu görülmüştür. Bu nedenle stratosfer sadece dikey taşınımın gözönüne alındığı tek boyutlu modellerle tanımlanır. Bu basitleştirme ile de stratosferdeki kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlar daha kolaylıkla açıklanabilmektedir.

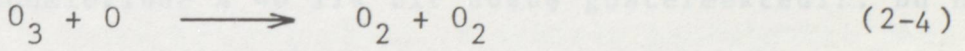
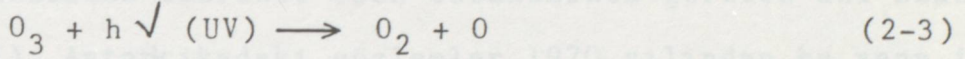
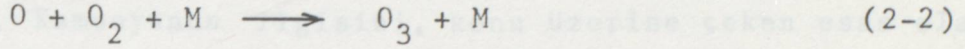
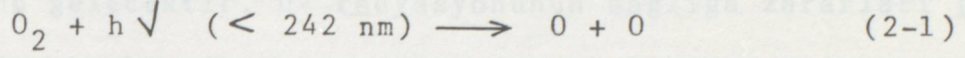
Ozon, Dünyanın gelişimi sırasında ilk olarak atmosferdeki oksijen moleküllerinin ışık absorplaması ile meydana gelmiştir (3).



Ancak bu fotokimyasal reaksiyon bugün artık yeryüzünde gerçekleşmemektedir. Çünkü kısa dalga boylu UV radyasyonun yeryüzüne ulaşmasını engelleyecek, stratosferdeki ozon tabakası



Stratosferik ozon oluşumu ilk olarak Chapman mekanizması (3) ile açıklanmıştır. Chapman mekanizması başlıca dört reaksiyondan oluşmaktadır.



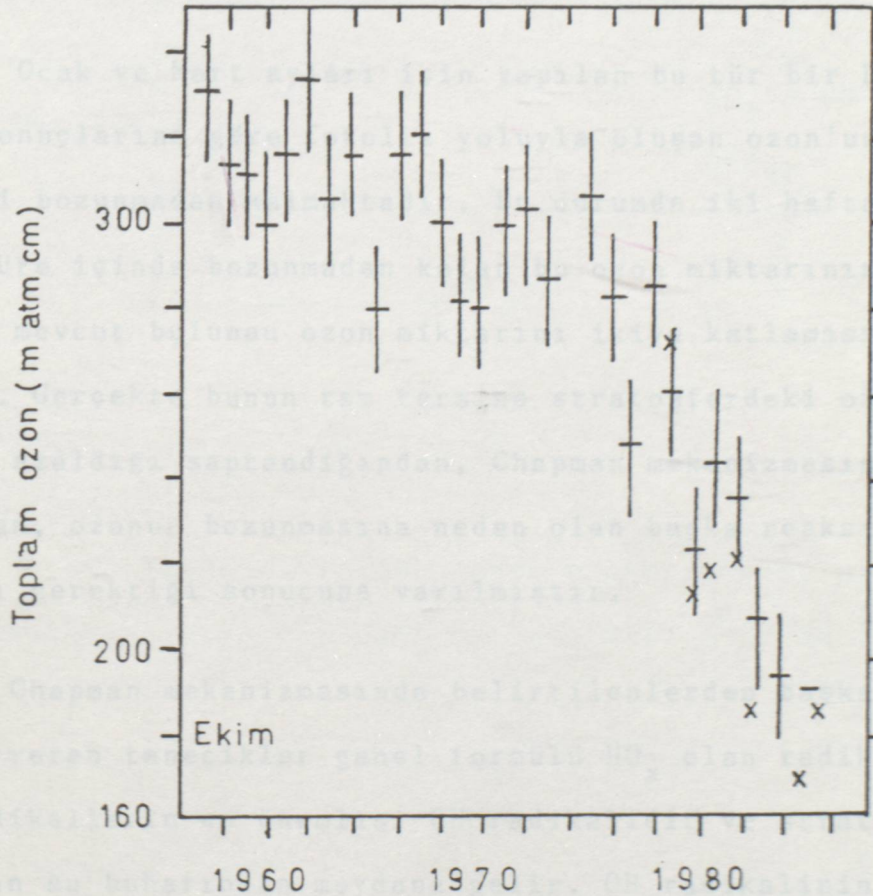
Ozon, (2-1) ve (2-2) reaksiyonları ile, stratosferde, oksijen molekülünün UV radyasyonunu absorplayarak parçalanması ile ortaya çıkan oksijen atomlarının diğer bir oksijen molekülü ile birleşmesinden oluşur. Bu reaksiyonlarda M, çarpışma sırasında yer alan uyarılmış bir molekülü göstermektedir.

(2-2) reaksiyonunda oluşan ozon UV radyasyonunu absorplayarak (2-3) reaksiyonunda olduğu gibi oksijen atomuna ve oksijen molekülüne ayrışır. Reaksiyon sonucu meydana gelen oksijen molekülleri oksijen atomları ile reaksiyona girerek yeniden ozonu oluştururlar. Aynı zamanda UV radyasyonu nedeniyle meydana gelen fazla enerji M molekülü yardımıyla taşınarak atmosferin üst tabakalarının ısınmasına neden olur.



## 2.2. OZONUN BOZUNMASI

Daha önceki bölümdede belirtildiği gibi, ozon tabakasının bozunması sonucu olarak yeryüzüne daha fazla UV radyasyonu gelecektir. UV radyasyonunun sağlığa zararları bilindiğinden bu konuda kamuoyunun duyarlılığı gitgide artmaktadır. Kamuoyunun ilgisini, konu üzerine çeken esas olay ise Antarktika üzerinde ozon tabakasında görülen ani azalmadır (1). Antarktikadaki gözlemler 1970 yılından bu yana ilkbahar ölçümlerinde % 40 lık bir düşüş göstermektedir. Bu hızlı azalma konuyu bilimsel araştırmaların odak noktası haline getirmiştir.



Şekil 2.2. Antarktika üzerinde 1957-1986 yılları arasında ilkbahar ozon ölçümleri.

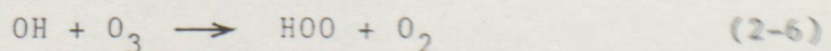
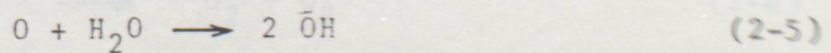


Chapman'a göre, ozon ile oksijenin, fotokimyasal reaksiyonları, dinamik bir dengedir. Ozonun oluşum hızı UV radyasyonuna bağlıdır. Chapman mekanizmasına göre stratosferde ozon oluşumu lehine bir durum vardır. Chapman mekanizmasındaki reaksiyonların hızları incelendiğinde (2-4) reaksiyonunun ozonu yeterince hızlı bir biçimde parçalamadığı anlaşılmaktadır. (2-4) reaksiyonunda, (2-2) reaksiyonu ile meydana gelen ozonun sadece % 18'i kullanılmaktadır (5).

Ozon'un Chapman reaksiyonlarıyla oluşum ve yok olma hızları, bilinen hız sabitleri yardımıyla hesaplanır. Buna ozon'un yeryüzünde yok olma hızlarında katılarak ozon'un oluşum-yokolma denge bilgileri net olarak elde edilir.

Ocak ve Mart ayları için yapılan bu tür bir hesaplamanın (2) sonuçlarına göre fotoliz yoluyla oluşan ozon'un yaklaşık % 70'i bozunmadan kalmaktadır. Bu durumda iki hafta gibi kısa bir süre içinde bozunmadan kalan bu ozon miktarının stratosferde mevcut bulunan ozon miktarını ikiye katlaması gerekmektedir. Gerçekte bunun tam tersine stratosferdeki ozon miktarının azaldığı saptandığından, Chapman mekanizmasında yer almayan, ozonun bozunmasına neden olan başka reaksiyonların olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

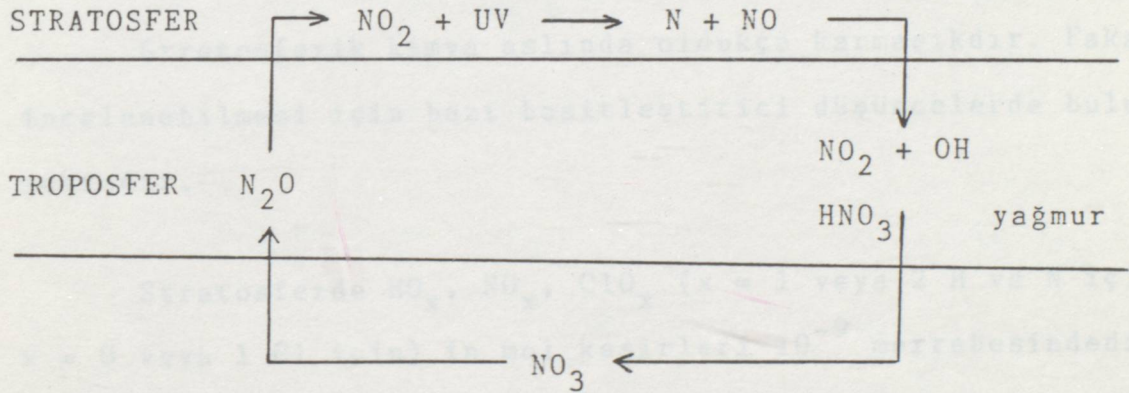
Chapman mekanizmasında belirtilenlerden başka ozon'a zarar veren tanecikler genel formülü  $HO_x$  olan radikallerdir. Bu radikallerin en önemlisi OH radikalidir ve stratosferde bulunan su buharından meydana gelir. OH radikalinin ozon'u bozması aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşir;





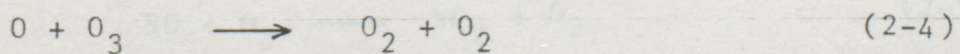
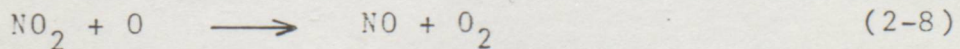
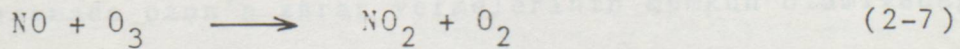
Bozunan ozon'unun % 11'i bu reaksiyonlara göre açıklanabilmektedir. Ancak  $HO_x$  reaksiyonlarının bugün tespit edilen ozon azalmasının tek nedeni olmadığı açıktır.

OH reaksiyonlarından başka azot oksitlerinin de doğal ozon dengesine katkıları olduğu saptanmıştır (6). Toprakta mevcut olan azot, nitrat bakterileri tarafından, diazotmonoksit ( $N_2O$ ) dönüştürülür ve diazotmonoksit troposfere yükselir, inert olduğu içinde bozunmaya uğramadan stratosfere ulaşır. Stratosferde fotoliz yoluyla azotmonoksit ( $NO$ ) dönüşür. Doğal azot çevrimi Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Azot Çevrimi (2).

Stratosferde bu yolla oluşan azotmonoksit, ozonla katalitik dönüşüme girerek, ozon'un bozunmasına neden olur.



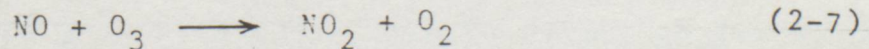


Azotmonoksidin bu katalitik reaksiyonu ozon'un % 50 - 70'inin bozunmasına neden olmaktadır (5). Azot reaksiyonları da ozon konsantrasyonunun azalmasını tam olarak açıklayamamış bu nedenle başka reaksiyonların arayışı içine girilmiştir. Bunun sonucu olarak  $ClO_x$  ve halokarbonlarında ozon'u bozduğu kesinlikle belirlenmiştir. Ozonun bozunmasına neden olan tüm reaksiyonlar gruplar halinde bundan sonraki bölümde açıklanacaktır.

### 2.3. OZONUN KATALİTİK BOZUNMA ÇEVİRİMLERİ

Stratosferik kimya aslında oldukça karmaşıktır. Fakat incelenebilmesi için bazı basitleştirici düşüncelerde bulunmaktadır.

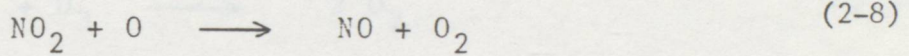
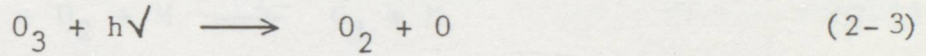
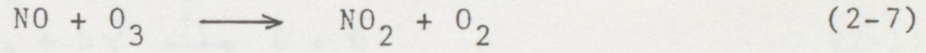
Stratosferde  $HO_x$ ,  $NO_x$ ,  $ClO_x$  ( $x = 1$  veya 2 H ve N için,  $x = 0$  veya 1 Cl için) in mol kesirleri  $10^{-9}$  mertebesindedir. Ozon konsantrasyonu bu değerden yaklaşık 3-4 misli daha büyük olduğu halde, bu maddelerin ozon konsantrasyonu üzerindeki etkileri tartışılmayacak ölçüde büyüktür (14). Bu nedenle ozon'un yok olmasına ilişkin, bu maddelerle olan reaksiyonları, katalitik özelliktedir. Konsantrasyonlar arasında bu derece büyük farklılıklar olduğundan, serbest radikallerin bir aşamada ozon'a zarar vermelerinin mümkün olamayacağı açıktır. Örneğin;





	<u>NO</u>	<u>O<sub>3</sub></u>
Önce	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-6</sup>
Sonra	0	0,999 x 10 <sup>-6</sup>

Eser miktarda bulunan bu maddeler ancak siklik bir reaksiyon oluşturlarsa gerçekten ozona zarar verecek boyutlarda reaksiyonlar meydana getirirler.

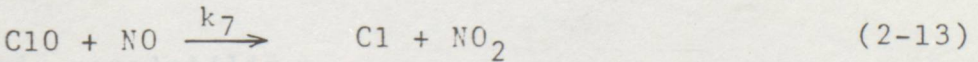
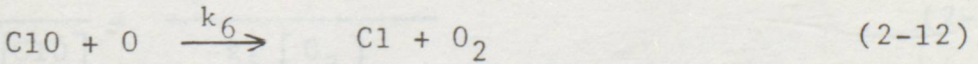
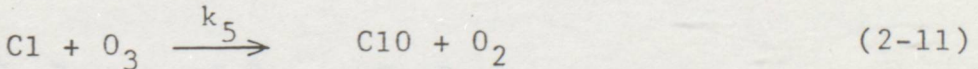
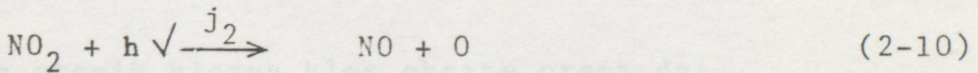
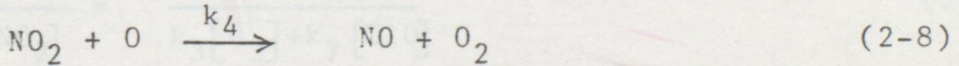
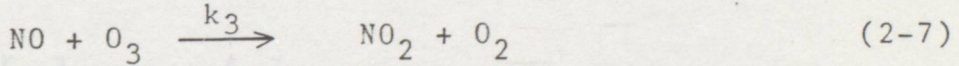
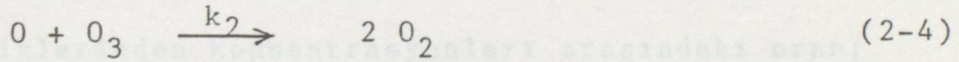
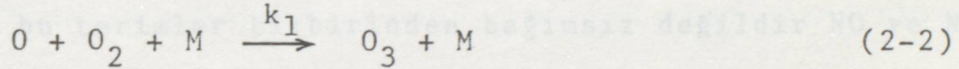


	<u>NO</u>	<u>O<sub>3</sub></u>
Önce	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-6</sup>
Bir çevrim sonra	10 <sup>-9</sup>	0,998 x 10 <sup>-6</sup>
İki çevrim sonra	10 <sup>-9</sup>	0,996 x 10 <sup>-6</sup>
100 çevrim sonra	10 <sup>-9</sup>	0,8 x 10 <sup>-6</sup>

Yukarıda verilen örneklere göre, serbest radikallerin ozon üzerinde önemli bir etkilerinin olabilmesi ancak siklik reaksiyonlarla mümkün olabilmektedir. Bu durumda ozon probleminin esasını siklik uzun zincir reaksiyonları meydana getirmektedir.



Son yıllarda reaksiyonların ve çevrimlerin sayısının çok büyük olduğu anlaşılmış ve bu nedenle problemin sistematik bir açıklaması gerçekleştirilememiştir. Ozon'un bozunması ile ilgili problem basit bir örnekle açıklanabilir. Ozon'un laboratuvarında hava ve eser miktarda azot ve klor oksitleri ile birlikte oluşturulduğunu düşünelim. Cl atomlarının oluşumları ve tekrar birleşmeleri ile ilgili reaksiyonlar bir tarafa bırakılırsa kimyasal mekanizma aşağıda olduğu gibi yazılabilir.



Tek oksijen için diferansiyel hız denklemi;

$$\left( \frac{d [O_x]}{dt} \right)_1 = (2j_1 [O_2] - 2 k_2 [O] [O_3]) - (k_3 [NO][O_3] + k_4 [NO_2][O] - j_2 [NO_2]) - (k_5 [Cl][O_3] + k_6 [ClO][O])$$

şeklindedir. (2-14)



J fotokimyasal reaksiyonlara ait hız sabitini göstermektedir.

Bu diferansiyel hız denkleminde tek oksijenin, oksijene azotlu ve klorlu taneciklere dönüşerek yok olma hızı, L, aşağıda olduğu gibi yazılabilir.

$$L [O_x]_1 = 2 k_2 [O][O_3] \quad (2-15)$$

$$L[NO_x]_1 = 2k_3[NO][O_3] + k_4[NO_2][O] - j_2[NO_2] \quad (2-16)$$

$$L[ClO_x]_1 = k_5[Cl][O_3] + k_6 [ClO][O] \quad (2-17)$$

Fakat bu terimler birbirinden bağımsız değildir NO ve NO<sub>2</sub> birbiriyle fotokimyasal olarak hızlı bir biçimde dengeye eriştiklerinden konsantrasyonları arasındaki oran;

$$\frac{[NO]}{[NO_2]} = \frac{k_4 [O] + j_2}{k_3 [O_3] + k_7 [ClO]} \quad (2-18)$$

dır ve atomik klorun klor oksite oranı da;

$$\frac{[Cl]}{[ClO]} = \frac{k_6 [O] + k_7 [NO]}{k_5 [O_3]} \quad (2-19)$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer bu iki oran  $L[NO_x]_1$  i veren eşitlikten  $k_3[NO][O_3]$  ve  $L[ClO_x]_1$  i veren eşitlikten de  $k_5 [Cl][O_3]$  ü yok etmek için kullanılırsa; Eşitlik (2-16) ve (2-17) aşağıdaki şekli alır.

$$L [NO_x]_1 = 2 k_4 [NO_2][O] - k_7 [NO][ClO] \quad (2-20)$$

$$L [ClO_x]_1 = 2 k_6 [ClO][O] + k_7 [NO][ClO] \quad (2-21)$$



Bu eşitliklerin kullanılmasıyla da tek oksijenin konsantrasyon değişimi aşağıda olduğu gibi ikinci bir şekilde daha yazılabilir.

$$\left( \frac{d [O_x]}{dt} \right)_2 = ( 2 j_1 [O_2] - 2 k_2 [O] [O_3] ) - ( 2 k_4 [NO_2] [O] ) - ( 2 k_6 [ClO] [O] ) \quad (2-22)$$

Bu eşitlik yardımıyla da tek oksijenin, oksijen'e, azotlu ve klor'lu moleküllere dönüşerek yok olma hız denklemleri aşağıdaki şekli alırlar.

$$L [O_x]_2 = 2 k_2 [O] [O_3] \quad (2-23)$$

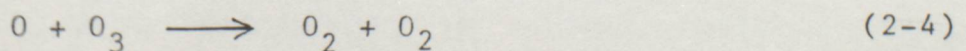
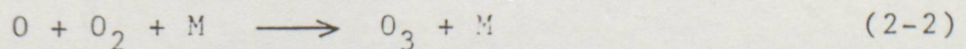
$$L [NO_x]_2 = 2 k_4 [NO_2] [O] \quad (2-24)$$

$$L [ClO_x]_2 = 2 k_6 [ClO] [O] \quad (2-25)$$

Bu eşitliklere göre kesinlikle ozonun yok olmasına ilişkin 3 ayrı çevrimsel reaksiyonun olduğu söylenebilir. Bu çevrimler, daha önce belirtilen  $HO_x$  çevrimi ile birlikte bundan sonraki bölümde açıklanacaktır.

### 2.3.1. $O_x$ Çevrimi

Fotokimyasal aşamalar gözönüne alınmazsa bu grupta sadece iki reaksiyon sayılabilir (15).





Bu iki reaksiyonda deneysel olarak incelenmiştir. Ancak bazı teknik problemlere neden olmaktadır. İlk reaksiyon anlaşılmadık derecede yavaştır. M argon olduğunda bu reaksiyonun hızı 298 °K için  $3,6 \times 10^{-34} \text{ cm}^6/\text{s}$  olarak bulunmuştur (4). İkinci reaksiyon 1972 ve 1973 yılları arasında bazı fotoliz teknikleriyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar arasında % 20 oranında farklılıklar bulunmaktadır. Arrhenius parametresinin yaklaşık  $2,0 \times 10^{-11} (e^{-4,5/RT})$  olduğu saptanmıştır. Oldukça yavaş fakat büyük ölçüde ekzotermik bir reaksiyondur.

### 2.3.2. HO<sub>x</sub> Çevrimi

HO<sub>x</sub> grubunda önemi olan iki radikal bulunmaktadır, OH ve HO<sub>2</sub>. Bu iki radikalde hem troposfer hemde stratosferin fotokimyasında çok büyük rol oynarlar. O<sub>x</sub>'in yok olmasına neden olan bazı katalitik çevrimlerde görülürler ve önemli bazı reaksiyonlara girerler. En önemli reaksiyonları ise, troposferde bazı halokarbon bileşikleri ile reaksiyona girerek bu maddelerin stratosfere taşınmasına engel olmalarıdır. Reaksiyon kinetiği açısından HO<sub>x</sub> reaksiyonları aşağıdaki gibi grublara ayrılabilirler.

- a) Dayanıklı moleküllerle gerçekleştirilen bimoleküler reaksiyonlar.
- b) Atom ve radikallerle yapılan bimoleküler reaksiyonlar.
- c) Trimoleküler reaksiyonlar.



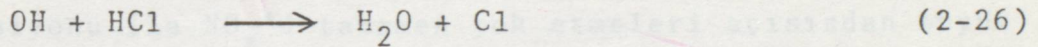
HO<sub>x</sub> reaksiyonları grubunda, H ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaksiyonlarında yer alır ancak OH ve HO<sub>2</sub> radikallerinin reaksiyonları yanında bunların fazla bir önemi yoktur.

OH ile O<sub>3</sub> arasındaki reaksiyon;



şeklinde dir. Reaksiyonun önemi önceleri bilinmemekteydi ancak çok hızlı olduğu sanılıyordu. 1973 yılında reaksiyonun hızı ilk olarak ölçülmüş ve Arrhenius parametreleri cinsinden  $1,8 \times 10^{-12} e^{(-1,85/RT)}$  (4) olarak tespit edilmiştir.

OH radikalleri, HCl ile de aşağıdaki gibi bir reaksiyon verirler.

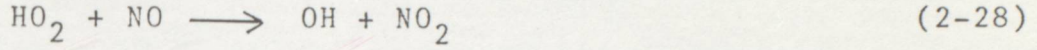
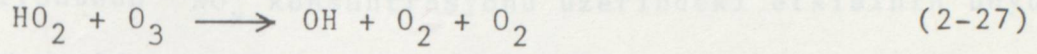


Bu reaksiyon ile dayanıklı durumda olan Cl atomu aktif hale geçerek ozon'un yok olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle stratosfer kimyası açısından bu reaksiyon çok önemlidir.

HO<sub>2</sub> reaksiyonları OH radikali ile aynı şekilde grublanarak incelenebilir. Son yıllarda bu radikal üzerinde yapılan çalışmalara göre oluşum ısısının  $1,2 \pm 2$  kcal/mol (4) olduğu saptanmıştır. Bu radikalın H + O<sub>2</sub> şeklinde parçalanması için gerekli olan enerji  $51,1 \pm 2$  kcal/mol, OH + O olarak parçalanması için ise  $67 \pm 2$  kcal/mol dür. Ayrıca HO<sub>2</sub> - H bağ kuvveti  $84 \pm 2$  kcal/mol dür. Bu değer HO - H bağının disosiyasyon enerjisinden 34 kcal daha düşüktür. Bundan dolayı HO<sub>2</sub> radikali OH radikalinde olduğu gibi hidrokarbonlarla reaksiyona



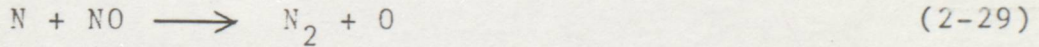
girerek hidrojen atomunu koparamaz. Gerçekleştirebileceği sadece iki reaksiyon bulunmaktadır. Bunlar;



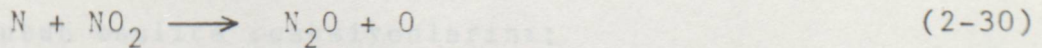
dır.

### 2.3.3. $\text{NO}_x$ Çevrimi

Bu grupta en çok önemi olan iki madde vardır. Bunlar NO ve  $\text{NO}_2$  dir (16). Oldukça dayanıklı moleküller olmalarına rağmen çok hızlı bir biçimde O ve  $\text{O}_3$  ile reaksiyona girerler. Stratosferin yüksek katmanlarında çok küçük konsantrasyonlarda da olsa normal halde N atomları mevcuttur. Bu atomların N + NO redüksiyonu ile  $\text{NO}_x$ 'i tamamen yok etmeleri açısından büyük önemleri vardır.



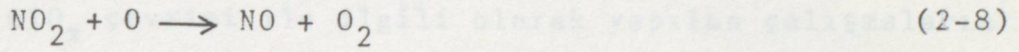
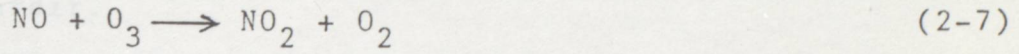
Bunun yanısıra N +  $\text{NO}_2$  reaksiyonunun stratosfer açısından fazla büyük önemi yoktur. Bu reaksiyon sonucunda  $\text{N}_2\text{O} + \text{O}$  meydana gelir.





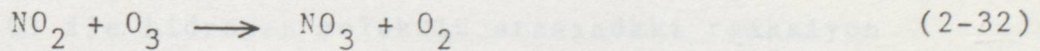
(2-31) reaksiyonu son yıllarda incelenmemiş bir reaksiyondur. Fakat daha önceki bilgilere göre bu reaksiyonun oldukça büyük bir aktivasyon enerjisi vardır. Bu da  $N + NO$  reaksiyonunun  $NO_x$  konsantrasyonu üzerindeki etkisinin büyüklüğünü açıklamaktadır.

$NO_x$  çevriminin esasını oluşturan iki reaksiyon;



dir. (2-7) reaksiyonunda meydana gelen  $NO_2$  nin büyük bir kısmı solar fotoliz yoluyla tekrar  $O_x$  oluşturmaktadır. Bu nedenle  $NO_2 + O$  reaksiyonu  $NO_x$  çevriminin hız belirleyici reaksiyonunu oluşturmaktadır.

$NO_2$  ve ozon arasındaki reaksiyon;



şeklinde gerçekleşir ve bu reaksiyonun hızı oldukça yavaştır.

#### 2.3.4. $ClO_x$ Çevrimi

$ClO_x$  genel formülüne sahip katalizörlerin en önemlileri  $Cl$  ve  $ClO$  dur (7). Her ikiside çok reaktif olan maddelerdir. Bu grubun başlıca reaksiyonlarını;

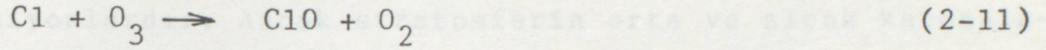
a) radikal + molekül

b) radikal + radikal

c) yeniden birleşme (rekombinasyon), olarak tanımlayabiliriz.



Cl atomlarının meydana getirdiği ilk reaksiyon;



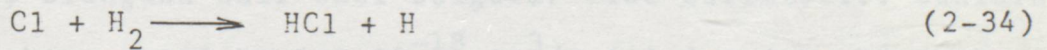
dir. Bu reaksiyonun hız sabiti dört ayrı çalışma ile 298°K için  $1,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$  (4) olarak tespit edilmiştir. Bulunan Arrhenius parametreleri arasında ise oldukça büyük farklılıklar vardır.

$\text{ClO}_x$  çevrimi ile ilgili olarak yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunu, HCl'in en büyük stratosferik kaynağı olarak kabul edilen,



reaksiyonu oluşturmaktadır. Bu reaksiyon için literatürde verilen hız sabitleri genellikle  $1,01 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$  dir.

Cl ile hidrojen molekülü arasındaki reaksiyon



şeklindedir. Bu reaksiyon stratosferde HCl oluşumuna katkıda bulunmaktadır.

Stratosfer açısından önemli olan Cl + radikal reaksiyonu,

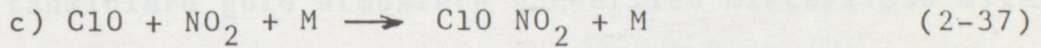
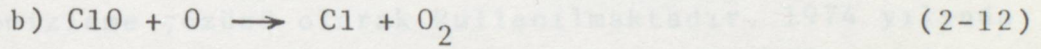
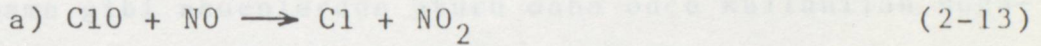


dur.



Rekombinasyon reaksiyonlarından, sadece ikisinin önemi vardır. Bunlar  $Cl + NO + M$  ve  $Cl + NO_2 + M$  arasında olan reaksiyonlardır. Ancak stratosferin orta ve alçak katmanlarında  $Cl$  konsantrasyonunun,  $ClO$  dan daha düşük olması nedeniyle bu iki reaksiyonda stratosfer açısından fazla önemi yoktur.

Bu bölümde  $ClO$  radikalinin birkaç reaksiyonundan daha bahsetmek gereklidir (16). Bunlar;



reaksiyonlarıdır.  $ClO + NO$  reaksiyonu ozonun bozunmasına neden olan  $NO_x$  ve  $ClO_x$  katalizörlerinin birleşme reaksiyonlarıdır.  $ClO$  radikali ile ozon arasındaki reaksiyonun çok yavaş olduğuna dair bazı bulgular elde edilmiştir. Bunlara göre hız sabiti  $k = 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$  (4) den daha küçüktür.

$ClO_x$  çevriminin hız belirleyici reaksiyonu  $ClO + O$  reaksiyonudur. Bu nedenle halokarbon-ozon problemi için önemi çok büyüktür. Reaksiyonun hız sabiti eldeki bilgilere göre  $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ 'dir (4).



## 2.4. HALOKARBONLAR

Yaklaşık on yılı aşkın bir süredir sanayi ürünü kimyasal maddelerin ozon tabakasına zarar verebileceği bilimsel kurumlarca vurgulanmaktadır. Ozon tabakasına en çok zarar veren maddelerin başında ise, atmosferde uzun süre kalma özelliğine sahip olan halokarbonlar gelmektedir (17).

Halokarbonların ilk kullanımları 1930'lu yıllarda başlamıştır. Kolay tutuşmama, çok az zehirli olma, patlayıcı olmama gibi nedenlerden ötürü daha önce kullanılan soğutucu gazların yerine kullanılmaya başlanmışlardır. Aerosollerde kullanımları ise 2.Dünya savaşı dönemine rastlamaktadır.  $\text{CHCl}_3$  temizleme çözücü olarak kullanılmaktadır. 1974 yılında yapılan tahminlere göre atmosfere gönderilen miktarı 330 milyon kg dır. Haloetanlardan 1-2 dibroma etanda çok büyük miktarlarda üretilmektedir. Bunun büyük bir kısmı otomobil yakıtlarında kurşun yanma ürünlerinin uçuculuğunu arttırmak için dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Küçük bir kısmı ise ağaç işçiliğinde kullanılmak üzere  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ile azeotropik bir karışım olarak pazarlanmaktadır. Ayrıca  $\text{CH}_3\text{C ClF}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ve  $\text{CFCl}_3$  ile karıştırılarak aerosollerde propelan olarak kullanılmaktadır.  $\text{CF}_2\text{ClCFC l}_2$  (FREON 113),  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$  (FREON 114) ve bunların karışımlarının soğutucu propelan ve polimerik köpüğü arttırıcı ajan olarak kullanılmaları sırasında atmosfere atıldıkları sanılmaktadır. Etan tipli diğer hidrojen içeren bileşiklerin ise  $\text{CFCl}_3$  (FREON 11), F11;  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (FREON 12), F12, yerine kullanıldıkları bilinmektedir (8). F11 ve F12 nin stratosferik Cl için çok önemli kaynaklar olduğu Molina ve Rowland (7) tarafından bulunmuştur. Bu iki bileşik kolaylıkla



yüksek basınç altında sıvılaştırıldıklarından ve inert olduklarından çok miktarda tüketilirler. Fakat inert oluşları, tamamıyla sentetik işlemler sonucu elde edildikleri gerçeği ile birarada düşünülürse troposferdeki ömürleri bu maddelerin stratosferin alt tabakalarına geçebilmelerine yetecek kadar kısa olmaktadır.

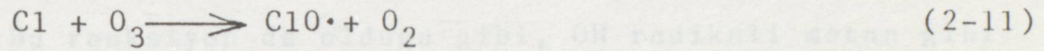
Tablo 2.1. Bazı halokarbonların türevleri ve Kullanım Yerleri.

Ticari Adı	Formülü	Kullanım Yeri
FREON-11	$CCl_3F$	Soğutucu, üfleyici gaz; çözücü
FREON-11S	$CCl_3F(0,3CH_3NO_2)$	itici gaz
FREON-12	$CCl_2F_2$	itici, üfleyici gaz
FREON-13	$CClF_3$	soğutucu gaz
FREON-13B1	$CBrF_3$	soğutucu, itici gaz; çözücü
FREON-14	$CF_4$	soğutucu, itici gaz
FREON-22	$CHClF_2$	soğutucu, itici gaz; çözücü
FREON-23	$CHF_3$	soğutucu gaz
FREON-113	$CCl_2FCClF_2$	soğutucu gaz; çözücü
FREON-114	$CClF_2CClF_2$	soğutucu, itici, üfleyici gaz
FREON-116	$CF_3CF_3$	Dielektrik gaz

Halokarbonların atmosferdeki miktarları, atmosfere salınan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Hemen hemen her etkiye karşı uzun süre dayanıklıdırlar. Suda çok az çözündüklerinden ve hidroliz olmadıklarından dolayı yağmur suyu ile yıkanarak geri dönemezler. Yaşam süreleri 65-120 yıl arasındadır (2). Bu nedenle stratosfere dek yükselip, orada UV radyasyonu ile yok edilmelerine kadar toplanırlar.



Halokarbonlar sadece belirli bir UV radyasyonunun olduğu yüksekliğe eriştiklerinde (20-40 km yükseklik) fotolitik olarak ayrışırlar. Molina ve Rowland (7) stratosferde halokarbonların UV radyasyonu ile dissosiasyona uğradığını ve böylece oluşan klor atomu ve serbest ClO radikalinin stratosferik ozonu tahrip ettiğini bulmuşlardır.



Halokarbonları iki grupta toplamak mümkündür;

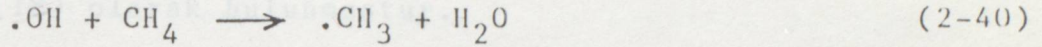
- a) Tamamı halojenlenmiş olanlar
- b) Hidrojen içerenler

Bugüne kadar tamamı halojenlenmiş bileşikler için troposferde mümkün olan bir reaksiyon mekanizması bulunamamıştır (18). Diğer bir deyişle bu maddelerin troposferdeki kimyasal ömürleri, stratosferik foton ayrışması ile hesaplanan atmosferik ömürlerinden çok daha fazladır. Sonuç olarak böyle bir bileşiğin kaderi dikey olarak stratosfere difüzyon ve daha sonrada fotolitik ayrışmadır. Tamamı halojenlenmiş olanlardan farklı olarak hidrojen içerenler OH radikalleri ile reaksiyona girerler ve bu şekilde de troposferdeki kalış sürelerini azaltırlar. Bu halokarbonların ömürleri 1-20 yıl arasında değişebilmektedir ve bu kadarlık kısa süre troposferde büyük miktarlarda toplanmasını engeller ve dolaylı



olarak stratosferdeki ozon tabakası için zararlı olan klor miktarını sınırlar. Bu nedenle stratosferik ozon kimyası açısından, halokarbonların OH radikalleriyle olan reaksiyonları çok önemlidir.

CH<sub>4</sub> ün OH radikali ile yapmış olduğu reaksiyon;



şeklindedir.

Bu reaksiyon da olduğu gibi, OH radikali metan gibi halokarbonların bazılarında hidrojen absorplayarak stratosfer kimyasına katkıda bulunur.

Halokarbonların, OH radikaliyle olan reaksiyonlarından en çok üzerinde çalışılanı metan ile olmaktadır. Bu reaksiyonun 298 °K deki hız sabiti  $k = 8,2 \pm 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$  (4) olarak bulunmuştur. OH radikali diğer halokarbonlardaki aynı şekilde, su oluşturarak, reaksiyona girer. Ancak bugüne kadar yapılan çalışmalar, halojen sayısının artması ile reaksiyonun yavaşladığını göstermektedir.

Tamamı halojenlenmiş olan halokarbonların OH radikali ile reaksiyona girebilmeleri için yeterli enerjileri yoktur. 480 °K sıcaklığa kadar FREON 11 (CFCl<sub>3</sub>) ve FREON 12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ye ait hiç bir reaksiyona rastlanmamıştır. Bu nedenle bu maddelerin troposferdeki ömürleri çok kısadır. Doğrudan stratosfere taşınarak ozona zarar verirler.

Halokarbonların, OH radikali ile olan reaksiyonlarının hız sabitini bulabilmek için, bu konuda değişik deneysel



### III. AERO YÖNTEMİ

çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda 298<sup>0</sup>K de;  
CH<sub>3</sub>Cl (klorometan) için hız sabiti  $k = 4,4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molekül}\cdot\text{s}$   
(19), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (diklorometan) için hız sabiti  $k = 14,5 \times 10^{-14}$   
 $\text{cm}^3/\text{molekül}\cdot\text{s}$  (19) ve  $k = 1,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{molekül}\cdot\text{s}$  (20)  
CHClF<sub>2</sub> (difloroklorometan) için hız sabiti  $k = 4,6 \times 10^{-15}$   
 $\text{cm}^3/\text{molekül}\cdot\text{s}$  (20) ve  $k = 3,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molekül}\cdot\text{s}$  (21) ve  
CH<sub>2</sub>FCl (kloroflorometan) için hız sabiti  $k = 37 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molekül}\cdot\text{s}$  (18) olarak bulunmuştur.

şeklinde olduğu gibi hesaplanır.

Burada  $\nu$  frekans faktörü,  $E_a$  aktivasyon enerjisi,  $k$  hız sabiti,  $k_0$  ise reaksiyonun sabit hız sabitidir. Bu hesaplamaların bu konuda yapılmış oldukları yerlerdeki sonuçları karşılaştırılabilir. Bunlar:

1) Teorik

2) İleri ampirik

3) Burada 100 ampirik faktör  $k_0$  kullanılarak hesaplanmıştır.

Kinetik hesaplamaları aşağıda gösterilmektedir.

Teorik olarak kimyasal reaksiyonun hız sabitleri, reaksiyonun entalpi ve hız sabitlerinin hesaplanmasıyla elde edilebilir. Bu hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamaların sonucunda elde edilen hız sabitleri, reaksiyonun entalpi ve hız sabitlerinin hesaplanmasıyla elde edilen hız sabitleri ile karşılaştırılabilir. Bunlar:



### III. BEBO YÖNTEMİ

#### 3.1. BEBO YÖNTEMİNİN TEMELİ

Teorik olarak, kimyasal reaksiyonların hızlarının hesaplanması günümüzün en zor problemlerinden birini teşkil etmektedir. Yıllar önce Arrhenius tarafından tanımlanan eşitliğe rağmen bu problem henüz tam olarak çözülememiştir. Arrhenius eşitliğinde, sonlu bir sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisinin sabit olduğu kabul edilir ve spesifik hız sabiti aşağıda olduğu gibi hesaplanır.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3-1)$$

Burada; A frekans faktörü,  $E_a$  aktivasyon enerjisi, R ideal gaz sabiti, k ise reaksiyonun spesifik hız sabitidir. Kimyacıların bu konuda yapmış oldukları çalışmalar başlıca 3 grupta toplanabilir. Bunlar,

- 1) Teorik
- 2) Yarı ampirik
- 3) Yüzde 100 ampirik; fakat % 100 ampiriklik kimyasal kinetik kapsamının dışında kalmaktadır (22).

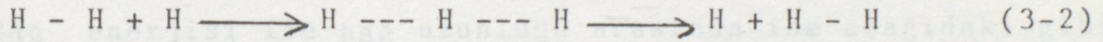
Teorik olarak kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjilerinin ve hız sabitlerinin hesaplanması için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu farklı yöntemler de kendi aralarında reaksiyonların özelliklerine göre farklılık göstermektedirler. Örneğin; bimoleküler ve ünimoleküler reaksiyonların hesaplamaları farklı yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Bimoleküler



reaksiyonlarda da transfer olan atomun özelliğine bağlı olarak değişik yöntemler geliştirilmiştir.

Bimoleküler reaksiyonların aktivasyon enerjilerini ve hız sabitlerini hesaplamak için kullanılan en yeni yöntemlerden biri BEBO metodudur. BEBO metodu; reaktiflerden ürünlere en düşük enerjili yol boyunca reaksiyonun gerçekleştiği varsayımı üzerine kurulmuştur (23).

Bimoleküler reaksiyonların aktivasyon enerjisinin hesaplanması için ilk ciddi uğraşlar, H molekülü -H atomu yer değiştirme reaksiyonu üzerinde yapılmıştır. Reaksiyonu aşağıda olduğu gibi gösterebiliriz.



Bimoleküler reaksiyonların, aktivasyon enerjisini teorik olarak hesaplamak için yapılan çalışmalara 1928 yılında London tarafından başlanmıştır. Daha sonra çalışmalara Eyring ve arkadaşları tarafından devam edilmiştir. Bu çalışmaların en önemli kısmı ise Hirsfelder grubundan Boys ve Shavitt tarafından tamamlanmıştır (22). Johnston ve Parr (22) tarafından daha da ileriye götürülüp BEBO (Bond Energy-Bond Order) metodu bulunmuştur. BEBO metodu kabaca bağ enerjisi ve bağ mertebesinde faydalanarak hesap yapma yöntemidir.



### 3.2. BAĞ ENERJİSİ, BAĞ MERTEBESİ İLİŞKİSİ

Bağ dissosiasyon enerjisi ile bağ mertebesi arasında çizilen grafik bir doğruyu gösterir (22). Böylece bağ enerjisi ile bağ mertebesi arasında doğrusal bir bağıntı elde edilir. Johnston (24) bağ dissosiasyon enerjisi ile bağ mertebesi arasındaki bu doğrusal bağıntıyı aşağıdaki gibi bir eşitlik ile vermiştir.

$$D = D_s n^P \quad (3-3)$$

Burada D mertebesi n olan bağın dissosiasyon enerjisini,  $D_s$  tek bağın dissosiasyon enerjisini, P ampirik bir sabiti, n ise bağ mertebesini göstermektedir.

Bağ enerjisi ile bağ uzunluğu arasında ise aşağıdaki gibi bir bağıntı bulunmaktadır

$$\ln \frac{D}{D_s} = C (R_s - R) \quad (3-4)$$

Bu eşitlikte;  $R_s$  tek bağın bağ uzunluğunu, R mertebesi n olan bağın uzunluğunu, C ise ampirik bir sabiti göstermektedir.

Pauling tarafından ise mertebesi n olan herhangi bir bağ için bağ mertebesi ile uzunluğu arasında aşağıdaki gibi bir bağıntı olduğu öne sürülmüştür

$$R = R_s - 0,26 \ln (n) \quad (3-5)$$



Tablo 3-1. Asıl Gaz Kütlesinin  $\epsilon_x$  ve  $R_x$  Değerleri (5)

Eşitlik (3-3), (3-4) ve (3-5) in bir arada kullanımı ile eşitlik (3-4) deki C sabitinin Pauling sabiti olan 0,26 cinsinden ve eşitlik (3-3) deki P cinsinden gösterilebileceği bulunabilir.

$$C = \frac{P}{0,26} \quad (3-6)$$

Eşitlik (3-3), (3-4) ve (3-6) nın birarada kullanılması ve P ampirik sabiti;

$$p = \frac{0,26 \ln (D_s / D)}{R - R_s} \quad (3-7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada R iki atomlu asal gaz kütlesinin çekirdekler arası denge uzaklığını, D aynı asal gaz kütlesinin Lennard-Jones potansiyel çukuru derinliğini göstermektedir. Böylece herhangi bir atom çifti için P indisini hesaplayabiliriz.  $D_s$  ve  $R_s$  de tek bağına ait olan dissosiasyon enerjisi ve bağ uzunluğudur. Eşitlik (3-7) de gösterilen Johnston formülü, genellikle

$$p = \frac{0,26 \ln (D_s / \epsilon_x)}{R_x - R_s} \quad (3-8)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte  $R_x$  ve  $\epsilon_x$ , bağı meydana getiren atomlarla, periyodik tablonun aynı sırasında yer alan iki atomlu asal gaz kütlesine ait çekirdekler arası uzaklık ve Lennard-Jones çukur derinliğini göstermektedir. Değişik asal gaz kütleleri için  $\epsilon_x$  ve  $R_x$  değerleri Tablo 3-1 de listelenmiştir.



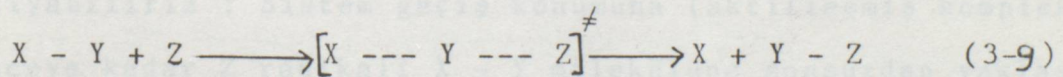
Tablo 3-1. Asal Gaz Kütlelerinin  $\epsilon_x$  ve  $R_x$  değerleri(25).

Bağ	$\epsilon_x$ (cal/mol)	$R_x$ (A°)
He-He	20,4	2,89
Ne-He	38,0	2,99
Ar-He	69,6	3,36
Kr-He	83,2	3,46
Xe-He	94,6	3,75

### 3.3. BEBO YÖNTEMİNİN TEORİSİ

BEBO metodu hidrojen transfer reaksiyonlarında oluşan aktifleşmiş kompleksin özelliklerinden faydalanarak reaksiyonun hız sabitini ve aktivasyon enerjisini hesaplamaya yarayan bir yöntemdir (26).

Bu alanda yapılan çalışmalar sonunda kompleksin en dayanıklı şeklinin doğrusal olduğu tespit edilmiştir (22). Bu nedenle yapılan hesaplamalar basit, doğrusal üç atomlu valens bağ modeline dayanılarak yapılır. Bu modeli aşağıda olduğu gibi gösterebiliriz



Burada  $[X \text{ --- } Y \text{ --- } Z]^{\neq}$  aktifleşmiş kompleksi göstermektedir. Aktifleşmiş kompleks, reaksiyon sırasında meydana geldiği düşünülen ve içinde bir bağın kırılmakta ya da oluşmakta olduğu atomlar topluluğudur.



Burada reaksiyona ilk bakıldığında; mekanizma bir bağın kırılması, daha sonra da bir bağın oluşması gibi görünse de durum kesinlikle farklıdır. Reaksiyonun bütün aşamalarında ikinci bağın oluşumu birinci bağın kırılmasını kompanse etmektedir. Bir bağdaki değişiklikler diğer bağdaki değişiklikler arasında reaksiyon boyunca devam eden oldukça kuvvetli bir ilişki vardır (22). Bunun sonucunda ise sistemin enerjisinin en düşük bağ mertebeli yol boyunca hesaplanması gerektiği sonucunu çıkarabiliriz. Reaktiflerden ürünlere doğru en düşük enerjili yol ise bağ mertebelerinin toplamının 1'e eşit olduğu yoldur (26);

$$n + m = 1 \quad (3-10)$$

Burada, n : XY bağının bağ mertebesini,

m : YZ bağının bağ mertebesini,

göstermektedir.

Reaksiyonda meydana gelen enerji değişimlerini ise şöyle açıklayabiliriz : Sistem geçiş konumuna (aktifleşmiş kompleks) gelinceye kadar Z radikali X - Y molekülüne sonsuzdan yaklaşır. Bu esnada XY molekülü Z radikalinin enerjisini absorbe ettiği için X - Y bağında bir gerilme meydana gelir. XY bağında meydana gelen gerilme ile birlikte Y-Z uzaklığı azalmış olur.



Geçiş konumuna gelindiğinde XY bağının enerjisi yavaş yavaş YZ bağına geçer. Bunun sonucunda, YZ mesafesi azalmaya XY mesafesi ise artmaya devam eder. Sonuçta enerji tamamen YZ bağına yığılır, böylece YZ molekülü ve X radikali oluşur (27).

Tüm bu açıklamalardan sonra sistemin enerjisini, geçiş konumunda mertebesi n olan XY bağının kırılması için gereken enerji ile mertebesi m olan YZ bağının oluşumu sırasında açığa çıkan enerji farkının, uç atomlarda paralel spinli elektronlardan kaynaklanan triplet itme enerjisinin toplamı şeklinde ifade edebiliriz

$$V = D_{e(XY)} - D_{e(XY)} n^p - D_{e(YZ)} (1-n)^q + V_{TR(XZ)}$$

(3-11)

$$V = D_{e(XY)} (1-n^p) - D_{e(YZ)} (1-n)^q + V_{TR(XZ)}$$

Bu eşitlikte; p XY bağının bağ enerjisi indisini, q ise YZ bağının bağ enerjisi indisini göstermektedir.

$D_{e(XY)}$  ve  $D_{e(XZ)}$  spektroskopik dissosiasyon enerjileri,  $V_{TR(XZ)}$  uç atomlarda bulunan paralel spinli elektronlardan kaynaklanan triplet itme enerjisidir.

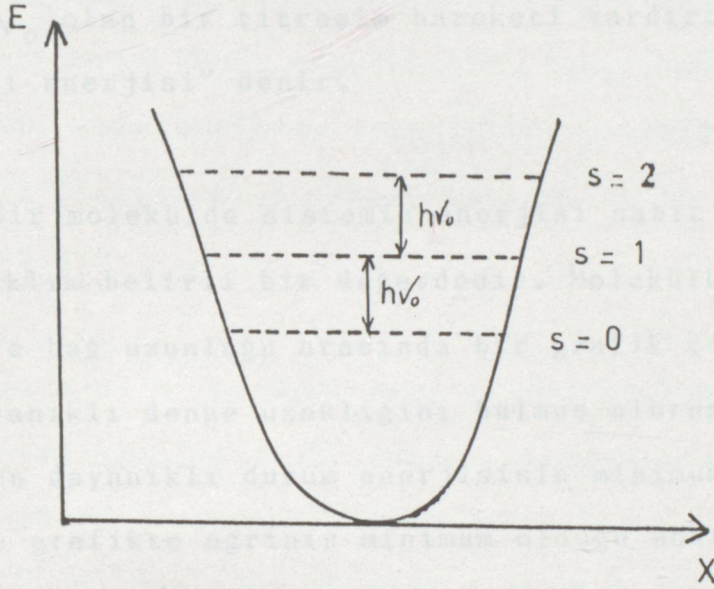
### 3.4. SPEKTROSKOPİK DISSOSİASYON ENERJİSİ

Bir kimyasal bağın dissosiasyon enerjisini, bağın parçalarını birarada tutan kuvvet olarak tanımlayabiliriz. Spektroskopik dissosiasyon enerjisi ise;



$$D_e = D_0 + 1/2 h \sqrt{\omega_0} \quad (3-12)$$

de hiçbir titreşim olmayabilir. Ancak kuantum mekaniksel modelde eşitliğinde verildiği gibidir. Burada  $D_0$  molekülün bağ dissosiasyon enerjisi;  $1/2 h \sqrt{\omega_0}$  ise sıfır noktası enerjisidir.



Şekil 3.1 Harmonik Asilatörün Enerji Diyagramı

Bir harmonik asilatörün kuantum mekaniksel modele göre enerji diyagramı Şekil 3.1.de gösterildiği gibidir. Harmonik asilatörün enerjisi titreşim kuantum sayısı  $s$ 'e bağlıdır.

$$E = (s + 1/2)h \sqrt{\omega_0} \quad (3-13)$$

Yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi harmonik asilatörün enerji seviyeleri eşit farklarla dağılmıştır. İki enerji seviyesi arasındaki fark daima  $h\sqrt{\omega_0}$  kadardır.

Kuantum mekaniksel modele göre, en düşük enerji seviyesi  $s = 0$  içindir;

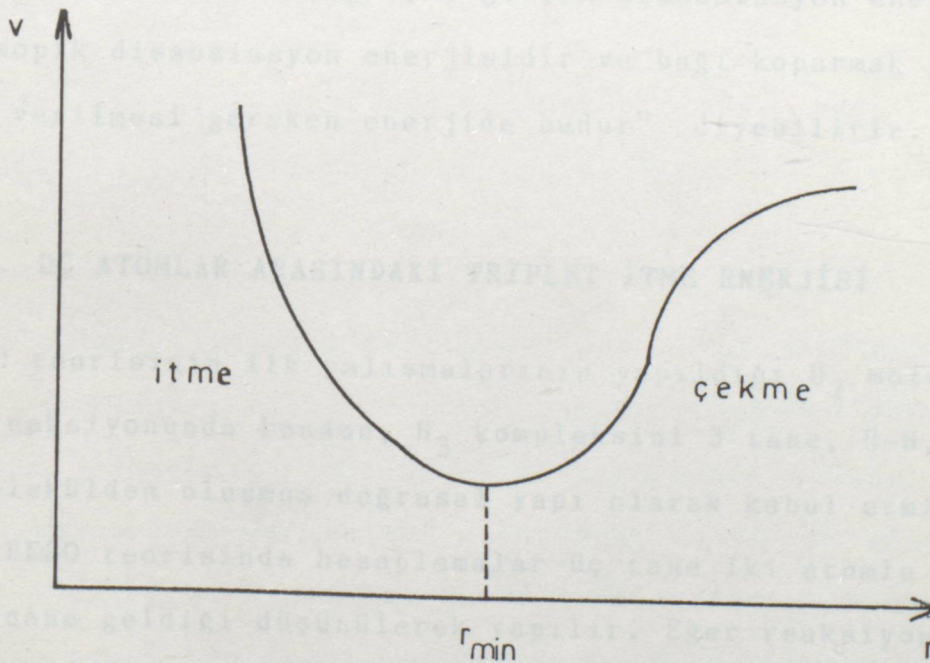
$$E_0 = 1/2 h \sqrt{\omega_0} \quad (3-14)$$

dır.



Klasik teorilere göre ise atomlar arasındaki bir bağda hiçbir titreşim olmayabilir. Ancak kuantum mekaniksel modelde göre bu imkansızdır. Bütün molekül hareketlerinin durduğu kabul edilen mutlak sıfır noktasında bile titreşim hareketi daima vardır. Bu nedenle mutlak sıfır noktasında dahi enerjisi  $1/2 h \sqrt{0}$  olan bir titreşim hareketi vardır. Bu enerjiye "sıfır noktası enerjisi" denir.

Bir molekülde sistemin enerjisi sabit ise atomlar arasındaki uzaklık belirli bir değerdedir. Molekülün potansiyel enerjisi ile bağ uzunluğu arasında bir grafik çizersek molekül için en dayanıklı denge uzaklığını bulmuş oluruz. Çünkü bir molekül için en dayanıklı durum enerjisinin minimum olduğu durumdur. Biz de grafikte eğrinin minimum olduğu noktadaki enerjiyi okuyarak molekül için en dayanıklı bağ uzunluğunu bulabiliriz.



Şekil 3.2 Morse Grafiği



Şekil 3.2. deki eğrilere Morse grafikleri denir. Morse grafikleri, moleküler enerjinin çekirdekler arası uzaklığa göre değişimini verir. İki çekirdek veya atom birbirinden çok uzakta iken enerjileri büyüktür. Toplam enerjilerini azaltmak için birbirlerine yaklaşmaya başlarlar. Bu sırada toplam enerji azalarak bir minimuma ulaşır. Bu minimum nokta iki atom arasındaki denge uzaklığıdır. Eğer atomlar birbirlerine biraz daha yaklaşırlarsa çekirdeklerin etrafındaki elektron bulutları birbirlerini itmeye başlar. Bu da sistemin enerjisini arttırır.

Dolayısıyla molekül, enerji absorpladığı zaman atomlar birbirinden uzaklaşır. Bu enerji belirli bir değere ulaştığı zaman atomlar arasındaki itici kuvvetler çekici kuvvetlerden daha fazla olacağından molekül dissosiye olur.

Bu açıklamalardan sonra spektroskopik dissosiasyon enerjisini açıklarsak; "bir bağ için gerçek dissosiasyon enerjisi spektroskopik dissosiasyon enerjisidir ve bağı koparmak için gerçekte verilmesi gereken enerjide budur" diyebiliriz.

### 3.5. ÜÇ ATOMLAR ARASINDAKİ TRİPLET İTME ENERJİSİ

BEBO teorisinin ilk çalışmalarının yapıldığı  $H_2$  molekülü, H atomu reaksiyonunda London,  $H_3$  kompleksini 3 tane, H-H, iki atomlu molekülden oluşmuş doğrusal yapı olarak kabul etmiştir (22). BEBO teorisinde hesaplamalar üç tane iki atomlu molekülün meydana geldiği düşünülerek yapılır. Eğer reaksiyon XY



molekülünün bir bağlayıcı halinden başlarsa reaksiyon ilerledikçe merkezdeki Y atomu kısmi bir YZ bağı oluşturur ki bu bağ reaksiyon sonunda YZ molekülünün bir bağlayıcı halini meydana getirir. Bu anlatılanlar için ise spin düzenlemelerinin aşağıdaki gibi olması gerekir.



Burada spin düzenlemelerinden de görüldüğü gibi XZ molekülü geçiş konumunda itici bir triplet hale karşı gelmektedir (28). Bir elektronun spin açısal momentumu  $1/2$  olduğundan, triplet haldeki eşleşmemiş iki elektronun spini 1 dir.

$$+ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

veya

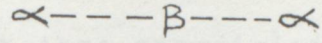
$$- \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$$

Spin 1 olunca spin açısal momentum vektörü, manyetik alanda üç ayrı yön alabilir ve bu yüzden bu duruma triplet adı verilir.

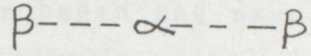
Bu durumu valens bağ teorisine göre şöyle açıklayabiliriz; Uç atomda bulunan elektronun spin fonksiyonunun  $\alpha$  olduğunu ve merkezdeki elektronla kısmi bir bağ meydana getirdiğini kabul edersek, bu durumda merkezdeki elektronun spini  $\beta$  olacaktır. Merkezdeki elektron aynı zamanda molekülün diğer ucunda bulunan atomun elektronu ile kısmi bir bağ yapacağından bunun da spin fonksiyonunun  $\alpha$  olması gerekir. Bu durumda elektronların spin



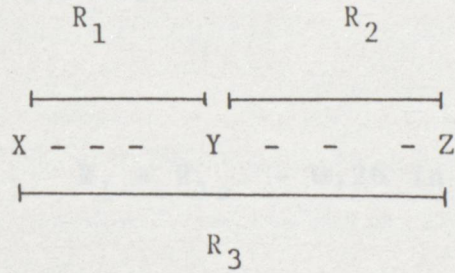
fonksiyonları aşağıda olduğu gibidir.



veya



Her iki durumda elektronların spin fonksiyonları birbirinin aynı olduğu için bunlar birbirlerini triplet etkileşimi ile iteceklerdir. Geçiş konumu kompleksimizi aşağıda olduğu gibi düşünersek;



$R_1$  ve  $R_2$  bağları "bonding",  $R_3$  bağ ise "anti-bonding"dir.

Uç atomlar arasındaki triplet etkileşimi anti-morse fonksiyonu ile gösterilir

$$V_{TR(XZ)} = D_e(XZ) \left[ (1/2)e^{-\beta r_3} \right] \times \left[ 1 + (1/2)e^{-\beta r_3} \right] \quad (3-16)$$

Bu eşitlikte  $\beta$  morse parametresidir (26) ve

$$\beta = 1,2177 \times 10^7 \sqrt{\nu_{XZ}} \left[ \frac{M}{349,76 D_e(XZ)} \right]^{1/2} \quad (3-17)$$

eşitliği ile gösterilir.  $\sqrt{\nu_{XZ}}$ ; bağın  $\text{cm}^{-1}$  cinsinden temel



gerilim frekansı,  $M$  ise indirgenmiş küttedir.

Triplet itme enerjisini bağ mertebeleri cinsinden ifade etmek için; Eşitlik (3-5) de gösterilen ve mertebesi  $n$  olan herhangi bir bağın bağ uzunluğu ile bağ mertebesi arasındaki bağıntıyı veren Pauling Eşitliği kullanılır (22). Bu durumda triplet itme enerjisini gösteren Eşitlik (3-16) deki  $r_3$  terimi;

$$r_3 = R_1 + R_2 - R_{3s} \quad (3-18)$$

yerine Pauling bağıntısının üç atomlu modelimize uygulanması ile;

$$R_1 = R_{1s} - 0,26 \ln n \quad (3-19)$$

$$R_2 = R_{2s} - 0,26 \ln m \quad (3-20)$$

$$r_3 = R_{1s} + R_{2s} - R_{3s} - 0,26 \ln (n.m) \quad (3-21)$$

elde edilir. Bu eşitliği triplet itme enerjisi formülünde yerine koyarak uç atomlar arasındaki itme enerjisini bağ mertebeleri cinsinden aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$V_{TR(XZ)} = D_{e(XZ)} \left[ (1/2) e^{-\beta \Delta R_{s(nm)} 0,26 \beta} \right] \left[ 1 + (1/2) e^{-\beta \Delta R_{s(nm)} 0,26 \beta} \right] \quad (3-22)$$

Burada;

$$\Delta R_s = R_{XY} + R_{YZ} - R_{XZ} \quad (3-23)$$

dır.



### 3.6. AKTİVASYON POTANSİYEL ENERJİSİ

Uç atomlar arasındaki triplet itme enerjisinin bağ mertebeleri cinsinden yazılmış ifadesini Eşitlik (3-11) de sistemin toplam potansiyel enerji eşitliğinde yerine koyarsak;

$$V = D_{e(XY)} - D_{e(XY)} n^p - D_{e(YZ)} m^q + D_{e(XZ)} B \left[ (n-n^2)^{0,26\beta} \left\{ 1 + B (n-n^2)^{0,26\beta} \right\} \right] \quad (3-24)$$

olarak sistemin potansiyel enerjisini elde ederiz.

Bu eşitlik yardımıyla adım adım, n'nin 0 dan 1'e kadar değerlerini vererek, potansiyel enerji değerlerini hesaplayabiliriz. V'nin maksimum değeri ise doğrudan kimyasal reaksiyonun aktivasyon potansiyel enerjisi "V<sup>‡</sup>"ye eşittir. V'nin maksimum değeri ise  $\partial V / \partial n = 0$  olduğu n değerine karşı gelir. Böylece sistemin potansiyel enerjisi olarak yazdığımız eşitlik doğrudan doğruya sistemin aktivasyon potansiyel enerjisine eşit olur. Eşitlik (3-24) de B;

$$B = \left( \frac{1}{2} \right) e^{-\beta \Delta R_s} \quad (3-25)$$

dir. p ve q ise sırasıyla XY ve YZ bağlarının bağ enerji indislerini göstermektedir. Bu değerler, Eşitlik (3-8) yardımı ile hesaplanır.



Eşitlik (3-24) den aktivasyon potansiyel enerjisini hesaplamak için öncelikle bağ mertebeleri n ve m'in hesaplanması gerekir (22). Enerjinin maksimum olduğu noktada potansiyel enerjinin bağ mertebesine göre 1. türevi sıfırdır.

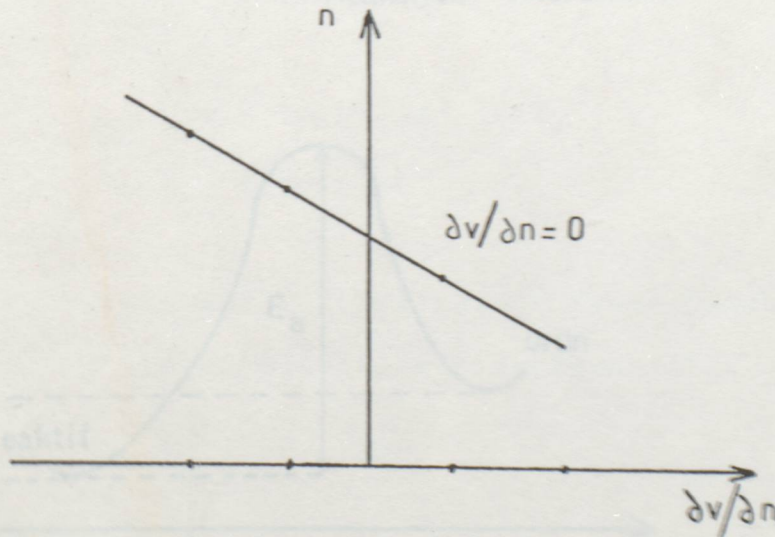
$$\frac{\partial V}{\partial n} = 0$$

Bu şart sağlanarak n'nin değeri bulunabilir.

$$\frac{\partial V}{\partial n} = - D_{e(XY)}^P n^{P-1} + D_{e(YZ)}^q (1-n)^{q-1} \quad (3-26)$$

$$+ D_{e(XZ)}^B (0,26\beta) (n - n^2)^{0,26\beta-1} (1-2n)$$

Eşitlik (3-26)de n yerine çeşitli değerler verilerek elde edilen  $\partial V/\partial n$  değerleri ile n değerleri arasında bir grafik çizilir ve elde edilen doğrunun ( $\partial V/\partial n$ )i sıfır yaptığı nokta bize aradığımız n değerini verir.

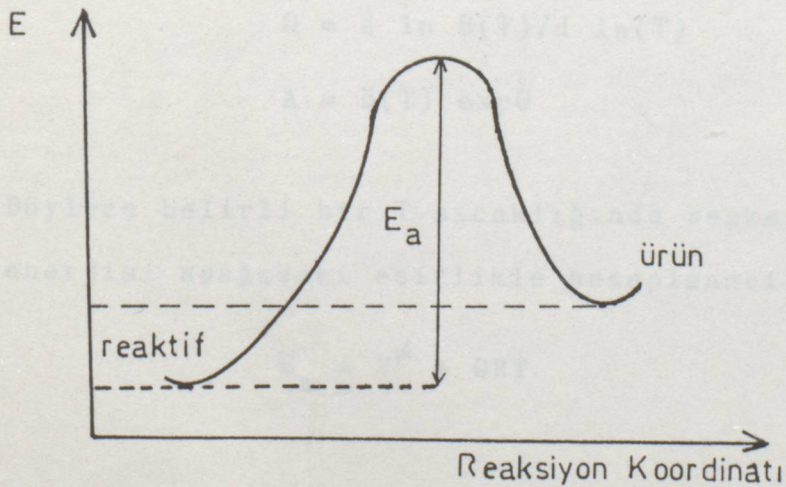
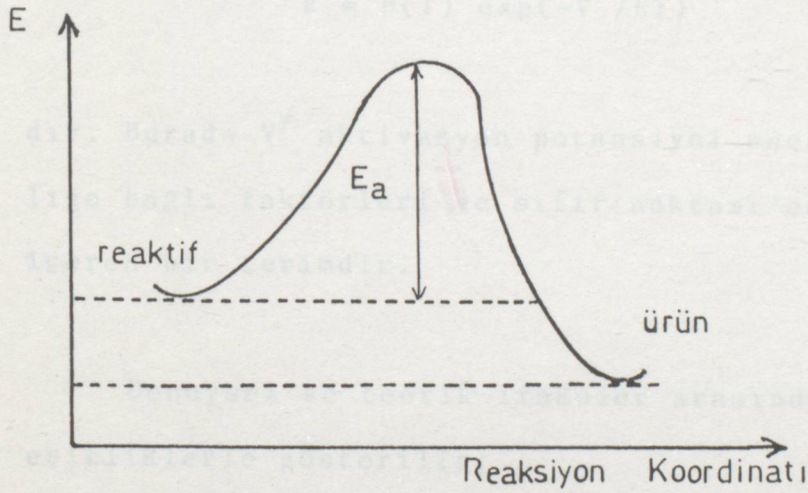




### 3.7. AKTİVASYON ENERJİSİNİN HESABI

Deneyssel olarak bulunan aktivasyon enerjisi ile teorik olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi birbirinden farklıdır. Bu nedenle teorik olarak hesaplama yaparken ayrıntılı modellerin incelenmesi, tüm moleküler yapı ve moleküler spektroskopik kurallarının dikkate alınması gerekir.

Kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmeleri için reaksiyona giren maddelerin belirli bir minimum enerjiye sahip olmaları gerekmektedir. Reaktiflerin sahip olması gereken bu minimum enerji miktarına o reaksiyonun "aktivasyon enerjisi" denir.





Şekil 3.4 deki grafiklerden de görüldüğü gibi aktif moleküller normal moleküllerden aktivasyon enerjisi,  $E_a$ , kadar fazla enerjiye sahiptirler.

Arrhenius kendi deneysel çalışmaları sonucunda

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

eşitliğini bulmuştur (29). A ve  $E_a$  geniş bir sıcaklık aralığında sabittir.

Teorik olarak, hız sabitini veren eşitlik;

$$k = B(T) \exp(-V^\ddagger/RT) \quad (3-27)$$

dır. Burada  $V^\ddagger$  aktivasyon potansiyel enerjisi, B(T) ise sıcaklığa bağlı faktörleri ve sıfır noktası enerjisi düzeltmelerini içeren bir terimdir.

Deneysel ve teorik ifadeler arasındaki ilişki aşağıdaki eşitliklerle gösterilir;

$$\theta = d \ln B(T)/d \ln(T) \quad (3-28)$$

$$A = B(T) \exp\theta \quad (3-29)$$

Böylece belirli bir T sıcaklığında reaksiyonun aktivasyon enerjisi aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$E_a = V^\ddagger + \theta RT \quad (3-30)$$



Bu eşitlikte  $\theta$  "düzeltme faktörü"dür (26) ve

$$\theta = \sum_{d^{\neq}} \theta_V^{\neq} - \sum_{d^r} \theta_V^r - (d^{\neq} - d^r) \theta_{T,R} \quad (3-31)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $d^{\neq}$  ve  $d^r$  aktifleşmiş kompleks ve reaktiflerin titreşim serbestlik derecelerinin sayısıdır. Her gerçek titreşim serbestlik derecesi için,

$$\theta_V = (u/2) \text{Coth}(u/2) - 1.0 \quad (3-32)$$

dır. Bu eşitlikte,

$$u = h\sqrt{\quad}/kT$$

dir.

Doğrusal üç atomlu aktifleşmiş kompleksin bir gerilme ( $\theta_s^{\neq}$ ) ve iki dejenere bükülme ( $2\theta_b^{\neq}$ ) serbestlik derecesi vardır. Reaktiflerin bir serbestlik derecesi için düzeltme faktörü XY bağının temel gerilme frekansından hesaplanabilir.

$$\theta_s^{\neq} = (u_s/2) \text{Coth}(u_s/2) - 1.0 \quad (3-33)$$

$$\theta_b^{\neq} = (u_b/2) \text{Coth}(u_b/2) - 1.0 \quad (3-34)$$

$$\theta_s^r = (u_{XY}/2) \text{Coth}(u_{XY}/2) - 1.0 \quad (3-35)$$



Her öteleme ve dönme serbestlik derecesi için  $\theta_{T,R} = -0,5$  dir. Böylece aktivasyon enerjisi için genel ifade aşağıdaki şekli alır.

$$E_a = v^\ddagger + \left[ \theta_s^\ddagger + 2\theta_b^\ddagger - \theta_s^r + 0,5 (d^\ddagger - d^r) \right] RT \quad (3-36)$$

### 3.8. HIZ SABİTİNİN BULUNMASI

BEBO metoduyla hız sabiti daha önce de gösterildiği gibi

$$k = B(T)e^{-v^\ddagger/RT}$$

eşitliği ile hesaplanır. Ancak bu hesabı yapabilmek için aktifleşmiş kompleksi ayrıntılı olarak incelemek gereklidir. Hesaplamalarda kullanılacak parametreler aşağıda sıralanmıştır.

#### 3.8.1. Aktifleşmiş Kompleksin Bağ Uzunlukları

Geçiş konumunda atomları birarada tutan bağ uzunlukları daha önce de yazılan Eşitlik (3-5) deki Pauling bağıntısı ile hesaplanır. Eşitlik (3-9) de gösterilen reaksiyon modeli için geçiş konumundaki bağ uzunlukları;

$$R_{XY}^\ddagger = R_{XY} - 0,26 \ln(n) \quad (3-37)$$

$$R_{YZ}^\ddagger = R_{YZ} - 0,26 \ln(m) \quad (3-38)$$

$$R_{XZ}^\ddagger = R_{XY}^\ddagger + R_{YZ}^\ddagger \quad (3-39)$$

dır.



### 3.8.2. Kuvvet Sabitleri

Kuvvet sabiti bağ gerilmesi veya bükülmesi gibi titreşim hareketleri sonucunda ortaya çıkan ve kovalent bağın dayanıklılığını gösteren bir ölçüdür.

Kuvvet sabitleri, herhangi bir maksimum veya minimum nokta için potansiyel enerjinin ikinci türevleri olarak tanımlanırlar (30). Buna göre kuvvet sabitlerini aşağıda olduğu gibi gösterebiliriz.

$$F_{11} = \partial^2 V / \partial R_1^2, \quad F_{22} = \partial^2 V / \partial R_2^2, \quad F_{12} = \partial^2 V / \partial R_1 \partial R_2$$

(3-40)

$F_{11}$  XY bağı,  $F_{22}$  YZ bağı ve  $F_{12}$  XZ bağı için kuvvet sabitleridir.

Potansiyel enerji yüzeyinde bulunan bir ekstrem noktadan küçük sapmalar için potansiyel enerji aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$V - V_0 = 1/2 (F_{11} r_1^2 + F_{22} r_2^2 + 2 F_{12} r_1 r_2) \quad (3-41)$$

Bu eşitlikte;  $r_1$  ve  $r_2$ , bağ uzunluklarında dengeden sapmaları göstermektedir ( $r_i = R_i - R_{0i}$ ).

Bu yazılan ikinci dereceden potansiyel enerji fonksiyonu,  $2(V - V_0)$  valens bağ koordinatları cinsinden kuvvet sabitlerinin matrisi olarak ifade edilebilir; (31)



$$F = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} & 0 & 0 \\ F_{12} & F_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{\phi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F_{\phi} \end{vmatrix} \quad (3-42)$$

$F_{\phi}$  bükülme kuvvet sabitidir.

Burada bükülme titreşimlerini ihmal edecek olursak, potansiyel enerji kuvvet sabiti matrisi üç atomlu doğrusal bir sistem için aşağıdaki şekli alır.

$$F = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{12} & F_{22} \end{vmatrix} \quad (3-43)$$

$$F = F_{11} \cdot F_{22} - F_{12}^2 \quad (3-44)$$

Bu elemanlarla elde edilen determinantın işareti ekstrem noktanın özelliklerini gösterir. BEBO metodunda determinantın negatif işareti maksimum noktayı belirler.

Kuvvet sabitleri gerilme ve bükülme titreşimleri için ayrı ayrı hesaplanır. Bükülme titreşim hareketi için bir kuvvet sabiti,  $F_{\phi}$ ; gerilme titreşim hareketi için ise biri reaksiyon yolu boyunca  $F_{\rho}$ , diğeri ise buna dik yön boyunca  $F_{\omega}$  olmak üzere, iki tane kuvvet sabiti bulunmaktadır.



### 3.8.2.1. Reaksiyon Yolu Boyunca Olan Kuvvet Sabiti ( $F_{\rho}$ )

Potansiyel enerjinin, bağ mertebesine göre ikinci türevi reaksiyon yolu boyunca olan kuvvet sabitini verir.

Bu kuvvet sabiti;

$$F_{\rho} = \partial^2 V / \partial n^2 (\partial n / \partial \rho)^2 \quad (3-45)$$

eşitliği ile gösterilir. Yapılan tanıma göre;

$$\frac{\partial^2 V}{\partial n^2} = - \frac{D_{XY} P(P-1)}{n^{2-p}} - \frac{D_{YZ} q(q-1)}{m^{2-q}} - \frac{D_{XZ} 2B\sqrt{}}{(nm)^{1-\sqrt{}}} \left[ 1 + \frac{(1-\sqrt{})(1-2n)^2}{2nm} \right] \quad (3-46)$$

dır. Burada  $\sqrt{}$ ,  $0,26\beta$  ya eşittir.

Reaksiyon yolu boyunca olan uzaklık  $\rho$  değişkeni ile gösterilirse, yoldaki küçük değişiklikler için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$(d\rho)^2 = (dR_1)^2 + (dR_2)^2 \quad (3-47)$$

$dR_1$  ve  $dR_2$  Pauling bağıntısından;

$$R_1 = R_{XY} - 0,26 \ln n \quad (3-48)$$

$$R_2 = R_{YZ} - 0,26 \ln(1-n) \quad (3-49)$$

$$dR_1 = - 0,26 \frac{dn}{n} \quad (3-50)$$

$$dR_2 = 0,26 \frac{dn}{1-n} \quad (3-51)$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikler, (3-47) eşitliğinde yerine konularak;

$$(d\rho)^2 = (0,26)^2 \left[ \frac{1}{n^2} + \frac{1}{m^2} \right] (dn)^2 \quad (3-52)$$

elde edilir. Eşitliğin düzenlenmesi ile,



$$(\partial n / \partial \rho)^2 = 14,8 (n^2 \cdot m^2 / n^2 + m^2) \quad (3-53)$$

olduğu bulunur.

Bulunan  $(\partial n / \partial \rho)^2$  ve  $\partial^2 V / \partial n^2$  ifadeleri eşitlik (3-45) yerine konulursa nümerik olarak  $F_{\rho}$  nun hesaplanabileceği eşitlik elde edilmiş olur.

$$-F_{\rho} = \frac{10,27}{1/n^2 + 1/m^2} \left[ \frac{D_{XY} P(P-1)}{n^{2-p}} + \frac{D_{YZ} q(q-1)}{m^{2-q}} + \frac{D_{XZ} 2B\sqrt{\quad}}{(nm)^{1-\sqrt{\quad}}} \left( 1 + \frac{(1-\sqrt{\quad})(1-2n)^2}{2nm} \right) \right] \quad (3-54)$$

### 3.8.2.2. Reaksiyon Yoluna Dik Olan Kuvvet Sabiti ( $F_{\omega}$ )

Reaksiyon yoluna dik olarak yapılan hareket normal bir moleküldeki gerilme hareketidir. Bu nedenle; bu yön için Badger Kuralı (32) kullanılabilir. Badger kuralı geçiş konumu komplekslerindeki titreşim hareketine ait gerilme kuvvet sabitlerinin hesaplanması için kullanılan bir kuraldır. Kuvvet sabitleri ile bağ mertebeleri arasındaki bağıntıyı gösteren yarı ampirik bir yöntemdir. Bu kurala göre i ve j gibi iki atom arasındaki bağın kuvvet sabiti aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$F = F_s n^{(0,60/b_{ij})} \quad (3-55)$$

Burada  $F_s$ , tek bağa ait olan kuvvet sabitidir.  $b_{ij}$ , i ve j



atomlarının buldukları periyodik tablonun satırlarına göre belirlenir. Genellikle  $b_{ij}$  nin değeri  $0,60 \pm 0,05$  dir. Bu nedenle Eşitlik (3-55);

$$F = F_s \cdot n$$

olarak kullanılabilir.

Reaksiyon yoluna dik olan yön boyunca potansiyel enerji aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$(V-V^*)_{\omega} = \left[ 1/2 (F_{XY} n (dR_1)_{\omega}^2 + F_{YZ} (dR_2)_{\omega}^2 + \delta^2 V_T / \delta R_3 (dR_3)_{\omega}^2 \right] \quad (3-56)$$

Küçük sapmalar için Morse Fonksiyonu ikinci dereceden bir ifade ile gösterilebilir (30).

$$V-V_o = 1/2 F_r^2 \quad (3-57)$$

Bu eşitlik  $\omega$  boyunca olan hareket için yazılırsa aşağıdaki şekli alır;

$$(V-V^*)_{\omega} = 1/2 F_{\omega} (d\omega)^2 \quad (3-58)$$

Bu eşitliklerden hesaplarda kullanılacak nümerik bir eşitlik elde etmek amacıyla, daha önce bulunmuş olan  $dR_1$  ve  $dR_2$  ifadeleri taraf tarafa bölünerek

$$(dR_2/dR_1)_{\omega} = - n/m \quad (3-59)$$

elde edilir.



Bir eğriye çizilen normalin eğim şartına göre  $dR_2/dR_1$  ifadesi  $\sigma$  ya bağlı olarak verilebilir.

$$(dR_2/dR_1)_{\sigma} = - 1/(dR_1/dR_2)_{\sigma} = m/n \quad (3-60)$$

Buradan;

$$dR_2 = (m/n)dR_1 \quad (3-61)$$

dir.

$$dR_3 = dR_1 + dR_2 \quad (3-62)$$

olduğundan

$$dR_3 = dR_1 (1 + m/n) \quad (3-63)$$

ve

$$dR_3 = dR_1/n \quad (3-64)$$

olur.

Böylece  $d\sigma dR_1$  cinsinden;

$$(d\sigma)^2 = (dR_1)^2 + (dR_2)^2 \quad (3-65)$$

$$(d\sigma)^2 = (dR_1)^2 \left[ 1 + (m/n)^2 \right] \quad (3-66)$$

olarak ifade edilebilir.



(3-56) ve (3-58) eşitlikleri birbirine eşitlenir ve eşitliğin her iki tarafı  $(dR_1)^2$  ye bölünürse;

$$F_{\omega} = \frac{F_{XY}n^3 + F_{YZ}m^3 + (\partial^2 V_T / \partial R_3^2)}{n^2 + m^2} \quad (3-67)$$

elde edilir.

$\frac{\partial^2 V_T}{\partial R_3^2}$  nin karşılığını bulabilmek için; Anti bağ enerjisinden yararlanılır.

$$V_T = \frac{D_{XZ}}{2} \exp(-\beta r_3) \quad (3-68)$$

Buradan;

$$\frac{\partial^2 V_T}{\partial R_3^2} = \frac{D_{XZ} \beta^2}{2} \exp(-\beta r_3) \quad (3-69)$$

olduğu elde edilir.  $F = 2 \beta^2 D_e$  olduğu yerine konulursa;

$$\partial^2 V_T / \partial R_3^2 = [F_{XZ} \cdot (nm)^{\nu_B}] / 2 \quad (3-70)$$

olduğu bulunur. Eşitlik (3-70)in kullanılmasıyla;

$$F_{\omega} = \left[ F_{XY} \cdot n^3 + F_{YZ} m^3 + (1/2) F_{XZ} (nm)^{\nu_B} \right] / n^2 + m^2 \quad (3-71)$$

şeklini alır.



### 3.8.2.3. Bükülme Kuvvet Sabiti ( $F_{\phi}$ )

Bükülme titreşim hareketi, molekülde atomlar arasındaki açıların değişmesine neden olur. Bundan dolayı; potansiyel enerji bağda meydana gelen bu hareketle değişir. Ancak doğrusal yapı dayanıklı ise potansiyel enerji bu açılara göre bir minimum oluşturur. Bükülme kuvvet sabiti, bu durumda aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$F_{\phi} = \left[ - R_1 \cdot R_2 / R_3 \right] \left( \frac{\partial V_T}{\partial R_3} \right)_{R_1, R_2} \quad (3-72)$$

Eşitlik (3-68) nin birinci türevi alınır;

$$\left( \frac{\partial V_T}{\partial R_3} \right)_{R_1, R_2} = \left[ - F_{XZ} / 4\beta \right] (nm)^{\sqrt{}} \exp(-\beta \Delta R_s) \quad (3-73)$$

ve  $\left( \frac{\partial V_T}{\partial R_3} \right)$  ün bu karşılığı, Eşitlik (3-72)de yerine konulursa;

$$F_{\phi} = \left[ R_1 R_2 / R_3 \right] \cdot \left[ F_{XZ} / 4\beta \right] (nm)^{\sqrt{}} \exp(-\beta \Delta R_s) \quad (3-74)$$

olarak bükülme kuvvet sabiti elde edilir.

### 3.8.2.4. Valens Bağ Koordinatlarında Kuvvet Sabitleri

Aktifleşmiş kompleksin titreşim frekanslarını hesaplayabilmek için  $F_{\rho}$  ve  $F_{\omega}$  kartezyen koordinatlarından  $F_{11}$ ,  $F_{22}$  ve  $F_{12}$  ile gösterilen valens-bağ koordinatlarına dönüştürülür.  $R_1$  ve  $R_2$  iç koordinatları cinsinden



yazılmış olan Wilson'un F- Matrisinin kuvvet sabitleri  $F_{\omega}$  ve  $F_{\rho}$  cinsinden aşağıdaki eşitliklerle gösterilir ;

$$F_{11} = [F_{\rho} m^2 + F_{\omega} n^2] / n^2 + m^2 \quad (3-75)$$

$$F_{22} = [F_{\rho} n^2 + F_{\omega} m^2] / n^2 + m^2 \quad (3-76)$$

$$F_{12} = [(-F_{\rho} + F_{\omega}) nm] / n^2 + m^2 \quad (3-77)$$

Bu denklemlerin kullanılması ile  $F_{11}$ ,  $F_{22}$  ve  $F_{12}$  hesaplanır.

### 3.8.3. Aktifleşmiş Kompleksin Titreşim Frekansları

Her molekülün, kendine ait hareket ettiği doğal koordinatları vardır. Moleküllerin bu koordinatlarda yapmış oldukları hareketlere "normal hareketler" denir (33).

Kompleks moleküllerinin titreşim hareketleri Wilson, Decius ve Cross tarafından incelenmiştir (34).

Normal hareketlerde çekirdeğin titreşim frekansını gösteren eşitlik;

$$\sqrt{\nu_i} = 1301,9 \lambda_i^{1/2} \quad (3-78)$$

dır.

Burada  $\lambda$  yı bulabilmek için aşağıdaki seküler denklemin açılımından faydalanılır.

$$|FG - \lambda I| = 0 \quad (3-79)$$



Bu eşitlikte; F kuvvet sabiti matrisi determinantını, G, Wilson'un G matrisi determinantını, I'da her fonksiyonu kendi üstüne dönüştüren benzerliği göstermektedir. (3-80)

$$|F \cdot G| = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{12} & F_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{12} & G_{22} \end{vmatrix} \quad (3-80)$$

$$|F \cdot G| = \begin{vmatrix} F_{11}G_{11} + F_{12}G_{12} & F_{11}G_{12} + F_{12}G_{22} \\ F_{12}G_{11} + F_{22}G_{12} & F_{12}G_{12} + F_{22}G_{22} \end{vmatrix} \quad (3-81)$$

FG -  $\lambda I$  aşağıdaki gibi bir matrisle gösterilebilir.

$$|F \cdot G - \lambda I| = \begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} F_{11}G_{11} + F_{12}G_{12} - \lambda & F_{11}G_{12} + F_{12}G_{22} \\ F_{12}G_{11} + F_{22}G_{12} & F_{12}G_{12} + F_{22}G_{22} - \lambda \end{vmatrix} \quad (3-82)$$

X - Y - Z yapısında üç atomlu bir molekül için Wilson'un G matrisinin elemanları;

$$G_{11} = 1/m_X + 1/m_Y \quad (3-83)$$



$$G_{12} = 1/m_Y \cos\theta \quad (3-84)$$

$$G_{22} = 1/m_Y + 1/m_Z \quad (3-85)$$

dır.

$|FG - \lambda I| = 0$  olmasından faydalanarak (3-82) eşitliği çözülecek olursa aşağıdaki gibi bir 2.dereceden denklem elde edilir.

$$\lambda^2 + \lambda \left[ \frac{F_{11}}{m_X} + \frac{F_{22}}{m_Z} + \frac{F_{11} + F_{22} - 2F_{12}}{m_Y} \right] + \left[ \frac{(F_{11} \cdot F_{12} - F_{12}^2)^2 (m_X + m_Y + m_Z)}{m_X m_Y m_Z} \right] = 0 \quad (3-86)$$

Burada  $m_X, m_Y, m_Z$  sırasıyla X, Y, Z atomlarının kütleleridir.

Bu denklemin kökleri FG nin özdeğerleri olan  $\lambda$  değerleridir ve bu kökler;

$$\lambda_s = 1/2(B + (B^2 - 4C)^{1/2}) \quad (3-87)$$

$$\lambda_i = 1/2(B - (B^2 - 4C)^{1/2}) \quad (3-88)$$

dır.

Burada  $\lambda_s$  aktifleşmiş komplekse ait titreşim gerilme özdeğerini,  $\lambda_i$  aktifleşmiş komplekse ait titreşim imajiner



özdeğerini göstermektedir. Bükülme titreşim hareketi için ise aktifleşmiş komplekse ait bükülme özdeğeri  $\lambda_\phi$  aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\lambda_\phi = F_\phi \left[ \frac{1}{(R_{XY}^\neq)^2 m_X} + \frac{1}{(R_{YZ}^\neq)^2 m_Z} + \left( \frac{1}{R_{XY}^\neq} + \frac{1}{R_{YZ}^\neq} \right)^2 \frac{1}{m_Y} \right] \quad (3-89)$$

Tüm bu hesaplamalar yapıldıktan sonra, aktifleşmiş komplekse ait titreşim frekansları,

$$\sqrt{s}^\neq = 1301,9 \cdot \lambda_s^{1/2} \quad (3-90)$$

$$\sqrt{i}^\neq = 1301,9 \cdot \lambda_i^{1/2} \quad (3-91)$$

$$\sqrt{b}^\neq = 1301,9 \cdot \lambda_b^{1/2} \quad (3-92)$$

şeklinde yazılabilir.

Burada  $\sqrt{s}^\neq$ ,  $\sqrt{i}^\neq$ ,  $\sqrt{b}^\neq$  sırasıyla aktifleşmiş komplekse ait gerilme, imajiner ve bükülme titreşim hareketlerinin frekanslarıdır.

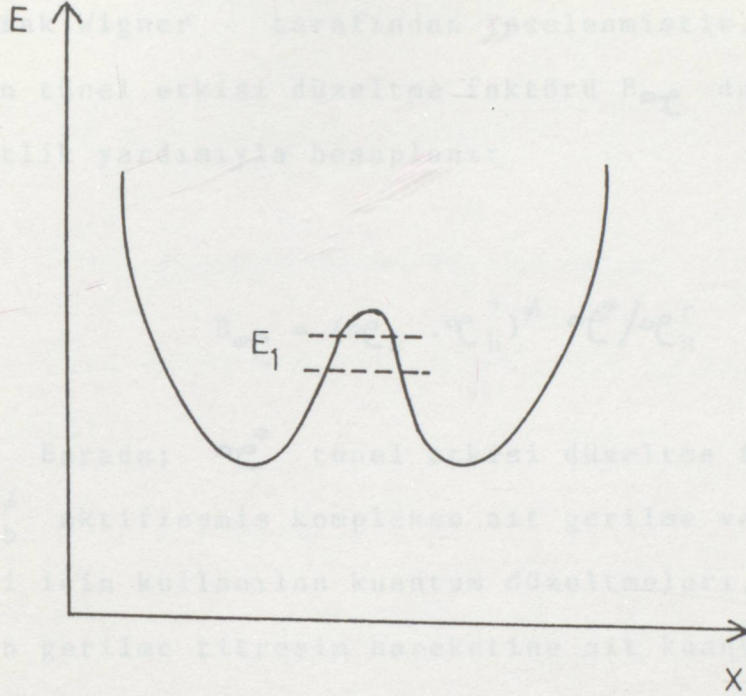
#### 3.8.4. Kuantum Mekaniksel Tünel Etkisi

Klasik olarak bir reaksiyonun gerçekleşmesi, sistemin potansiyel enerji engelinin tepe noktasını aşması ile gerçekleşir.



tarafa hareket edebilirler.

Kuantum mekaniğindeki tünelleme etkisi, klasik fizik tarafından açıklanamaz. Reaksiyon hızı için tünelleme etkisi, reaksiyon faktörü  $E_a$  dir.  $E_a$  değeri, reaksiyon hızı ile doğru orantılıdır.



Şekil.3.5 Tünel Etkisi

Şekil 3.5 de görüldüğü gibi bir taneciğin potansiyel enerji grafiğinde iki ayrı potansiyel çukuru vardır. Bu bölgeler birbirinden bir enerji engeli ile ayrılmışlardır. Taneciğin potansiyel enerjisi, şekilde gösterilen  $E_1$  değerinde ise, engeli aşmaya yetecek kadar enerjisi olmadığından soldaki bölgede kalmak zorundadır. Fakat kuantum mekaniğine göre yasaklanmış bölgede de taneciğin bulunma ihtimali vardır. Bu da taneciğin enerji engelinden bir tünelden geçer gibi geçme ihtimalinin olduğunu gösterir. Bu olaya ise "tünel etkisi" denir.

Şekil 3.5 de görüldüğü gibi  $E_1$  enerjisine sahip olan sistemin enerjisi tepe noktasını aşmaya yetmediğinden sol tarafta kalması beklenirken, sistem tünel etkisi ile sağ



tarafa hareket edebilir (35).

Kuantum mekaniksel tünel etkisi düzeltmeleri detaylı olarak Wigner tarafından incelenmiştir. Reaksiyon hızı için tünel etkisi düzeltme faktörü  $B_{\mathcal{Q}}$  dur.  $B_{\mathcal{Q}}$  aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$B_{\mathcal{Q}} = (\mathcal{Q}_s \cdot \mathcal{Q}_b^2)^{\neq} \mathcal{Q}^*/\mathcal{Q}_s^r \quad (3-93)$$

Burada;  $\mathcal{Q}^*$  tünel etkisi düzeltme faktörü,  $\mathcal{Q}_s^{\neq}$  ve  $\mathcal{Q}_b^{\neq}$  aktifleşmiş komplekse ait gerilme ve bükülme titreşimleri için kullanılan kuantum düzeltmeleri,  $\mathcal{Q}_s^r$  ise reaktif için gerilme titreşim hareketine ait kuantum düzeltme faktörüdür.

Kuantum mekaniksel tünel etkisi düzeltme faktörleri tek boyutlu asimetric olmayan Eckart (36) potansiyelinden hesaplanır.

$$\mathcal{Q}_s^{\neq} = (u_s/2)/\text{Sinh}(u_s/2) \quad (3-94)$$

$$u_s = 1,439 \cdot \sqrt{s^{\neq}/T}$$

$$\mathcal{Q}_b^{\neq} = (u_b/2)/\text{Sinh}(u_b/2) \quad (3-95)$$

$$u_b = 1,439 \cdot \sqrt{b^{\neq}/T}$$



$$\alpha_s^r = (u_s^r/2)/\text{Sinh}(u_s^r/2) \quad (3-96)$$

$$u_s^r = 1,439 \cdot \sqrt{XY}/T$$

$$\alpha_i^* = (u_i)/\text{Sin}(u_i) \text{ (rad)} \quad (3-97)$$

### 3.8.5. Düzeltme Faktörü B(T)nin Hesabı

Daha önce; Eşitlik (3-27) ile gösterilen hız sabiti eşitliği;

$$k = B(T) e^{-V^*/KT}$$

de B(T), düzeltme faktörüdür. Bu faktör, sıfır noktası enerjileri ve sıcaklığa bağlı olan diğer tüm düzeltmeleri içermektedir.

B(T), düzeltme faktörünün hesaplanması Johnston (29)'ın öne sürdüğü bir teoriye dayanılarak yapılır. Bu teoride herşeyden önce reaktif, ürün ve aktifleşmiş komplekslerin dengede oldukları kabul edilir. Ayrıca; aktifleşmiş komplekslerin tamamının ürünleri oluşturduğu düşünülür. Bu varsayımlara göre doğrusal, üç atomlu aktifleşmiş bir kompleks için, tünel etkisi düzeltmesi ile birlikte B(T)<sub>3</sub>;

$$B(T)_3 = (1,459 \times 10^4) T^{3/2} B_o B_e \sqrt{v_i^*} \left( \frac{1}{F_i^*} \right) \left[ \frac{F_{XY}}{F_{XY}^* F_{YZ}^* - (F_{XZ}^*)^2} \right]^{1/2}$$

$$\left[ \frac{R_{XY}^* R_{YZ}^*}{R_{XY}^*} \right]^2 B_o \alpha \quad (3-98)$$

eşitliği ile gösterilir.



Bu eşitlikte  $B_{\omega}$  istatistiksel faktör veya birbirine benzer reaksiyon yollarının sayısıdır. Substratdaki benzer atomlar işaretlenerek veya aynı tipteki aktifleşmiş komplekslerin sayısı bulunarak hesaplanır.  $B_e$ ,  $(f^{\ddagger}/f_{XY}f_Z)_e$  eşitliği ile tanımlanır,  $f_e$  elektronik partiyon fonksiyonudur ve normal sıcaklıklarda hemen hemen temel durumun elektronik hallerinin sayısına eşittir.  $B(T)_3$  ün birimi  $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  dir.

Üç atomlu bir sistem için yukarıda gösterilen  $B(T)$ , N atomlu bir sistem için;

$$B(T)_N = B(T)_3 \cdot l_T \cdot Y \cdot \prod^m (8,674 \times 10^{-5} T/F_{\beta})^{1/2} \quad (3-99)$$

şeklinde yazılır.

Y sistemin geometrik yapısının tanımlandığı Jakobiyen faktörlerinin sabit terimidir. Değişik reaksiyon sistemleri için çeşitli Y faktörleri Tablo (3.2) de gösterilmiştir.

$F_{\beta}$ , m tane yeni bükülme frekansının, bükülme kuvvet sabiti,

$l_{ae}$  ise aktifleşmiş kompleksin oluşumu nedeniyle meydana gelen yeni iç dönme hareketinin titreşimsel genliğidir.  $l_{ae}$  hesaplanması, dönmenin serbest olduğu düşünülerek kolaylaştırılmıştır. X...Y...Z kompleksinin uç grupları arasındaki uzaklığın büyük olduğu düşünülürse doğrusal X...Y...Z bağı etrafındaki iç dönmeler serbest dönme olarak gösterilebilir. Yeni grubun n kere simetrik olduğu düşünülürse  $l_{ae} = 2\pi/n$  dir.



Tablo 3.2. Jakobiye Faktörleri (37).

Sistem	Y
atom + diatomik molekül	1
atom + poliatomik molekül	1
diatomik radikal + diatomik molekül	1/2
poliatomik radikal + diatomik molekül	1/4 $\pi$
diatomik radikal + poliatomik molekül	1/4 $\pi$
poliatomik radikal + poliatomik molekül	1/8 $\pi^2$



#### IV. BEBO TEORİSİNİN HALOMETAN +·OH REAKSİYONLARINA UYGULANMASI

##### 4.1. HALOMETAN +·OH REAKSİYONLARI

Halometanlar, propelan ve soğutucu olarak yeryüzünde kullanılan halokarbonların büyük bir kısmını oluşturur. Bu maddeler, daha da önce belirtildiği gibi inert maddelerdir. Bu nedenle, büyük miktarlarda stratosferde birikerek ozon tabakasına zarar verirler. Halometanlar aktif halojen atomları oluşturur ve bu aktif atomlar da siklik bir reaksiyonla büyük miktarlarda ozonun bozunmasına neden olurlar.

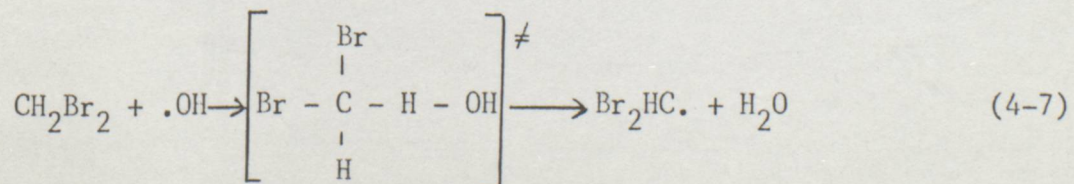
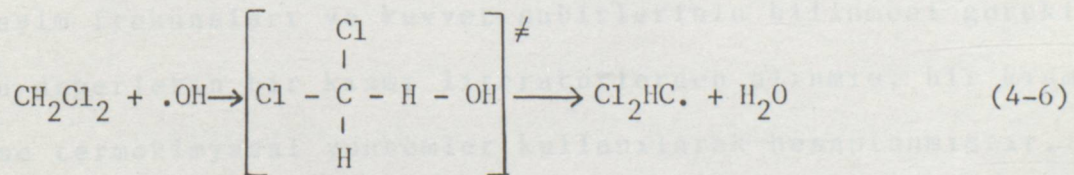
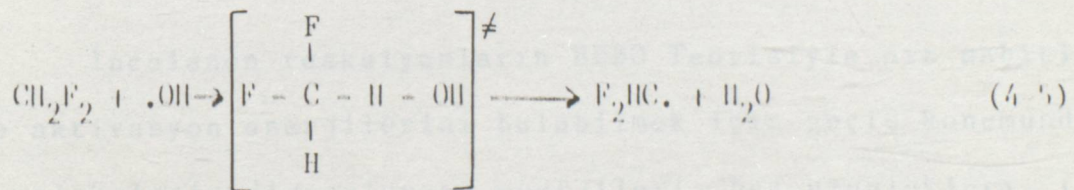
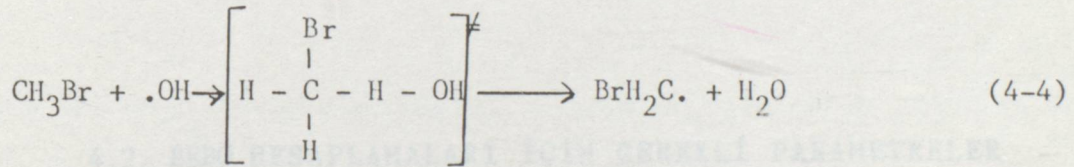
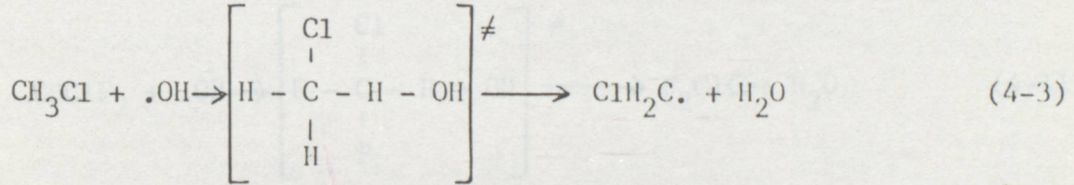
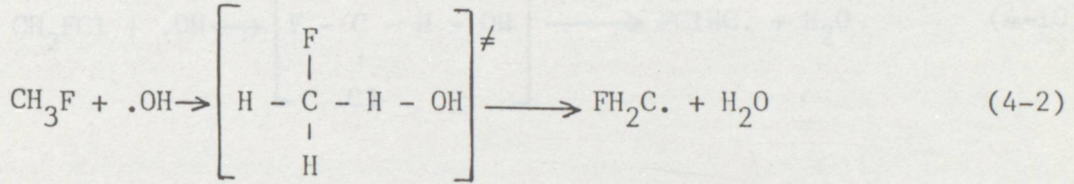
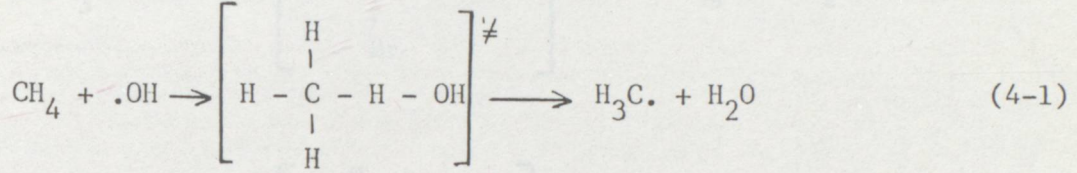
Diğer halokarbonlarda olduğu gibi halometanların yok olmaları için en etkin reaksiyon mekanizması "stratosferik fotodissosiasyon" dur. Fakat, bu maddelerin farklı bir reaksiyonla troposferde yok oldukları da tesbit edilmiştir (9). Halokarbonlar, troposferde bulunan ·OH ile reaksiyona girerek troposferdeki yarı-ömürlerini büyük ölçüde azaltmakta ve stratosfere geçerek ozon tabakasına zarar verememektedirler.

·OH radikali ile reaksiyonları bakımından halokarbonlar başlıca iki gruba ayrılmaktadır; hidrojenli ve hidrojen-siz halokarbonlar (18). Hidrojen içermeyen halokarbonlar OH radikali ile reaksiyona girmemekte, hidrojen içerenler ise bu radikalle bir H-transfer reaksiyonu gerçekleştirmektedirler.

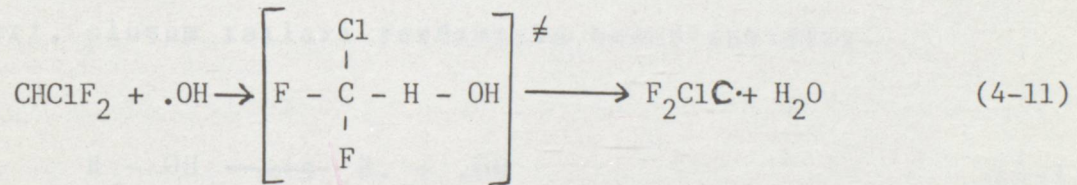
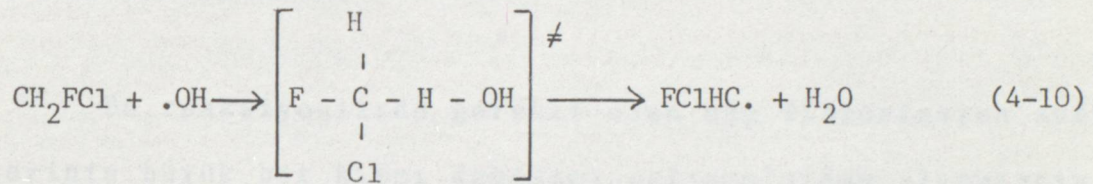
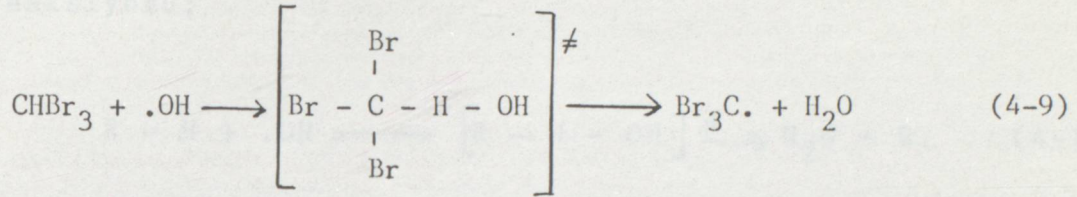
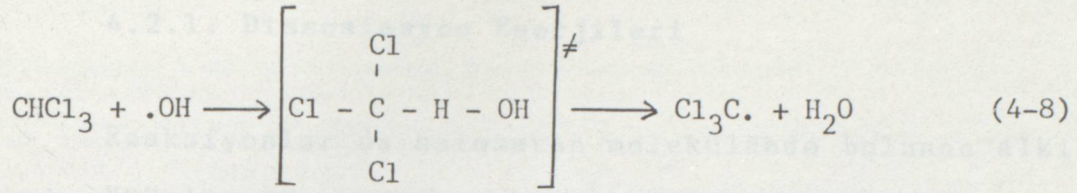
Bu çalışmada 10 ayrı halometan molekülünün OH radikali ile gerçekleştirdiği reaksiyonların kinetiği incelenmiştir. Reaksiyonlar bimoleküler olduklarından kinetik inceleme BEBO Teorisinin kullanımı ile yapılmıştır. İncelemeye, reaksiyon



vermedikleri bilindiğinden tamamen halojenlenmiş olan moleküler alınmamış, ayrıca ozon tabakasına aktif Cl, Br ve F'in zarar verdiği gözönüne alınarak sadece metanın klorlu, florlu ve bromlu türevleri incelenmiştir. Bu çalışmada kinetik incelenmiştir. Bu çalışmada kinetik incelemesi yapılmış olan halometan + .OH reaksiyonları aşağıda sıralanmıştır.







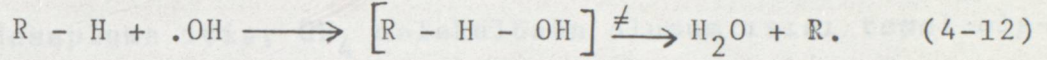
#### 4.2. BEBO HESAPLAMALARI İÇİN GEREKLİ PARAMETRELER

İncelenen reaksiyonların BEBO Teorisiyle hız sabitlerini ve aktivasyon enerjilerini bulabilmek için geçiş konumundaki komplekslerin dissosiasyon enerjileri, bağ uzunlukları, titreşim frekansları ve kuvvet sabitlerinin bilinmesi gerekir. Bu değerlerin bir kısmı literatürlerden alınmış, bir kısmı ise termokimyasal yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır.



#### 4.2.1. Dissosiasyon Enerjileri

Reaksiyonlar da halometan molekülünde bulunan alkil grubu "R" ile gösterilirse; genel olarak halometan + .OH reaksiyonu;



olarak yazılabilir.

Bu reaksiyonlarda gerekli olan bağ dissosiasyon enerjilerinin büyük bir kısmı deneysel çalışmalardan alınmıştır. Ancak R - OH bağları için gerekli olan dissosiasyon enerjileri, oluşum ısıları yardımıyla hesaplanmıştır.



R - OH bağının dissosiasyon enerjisi, bu bağın kopması sırasında meydana gelen entalpi değişimidir ve

$$D(R - OH) = \Delta H_f (R.) + \Delta H_f (.OH) - \Delta H_f (R - OH) \quad (4-14)$$

eşitliği ile gösterilir. Bu eşitlikte,  $\Delta H_f (.R)$  ve  $\Delta H_f (.OH)$  R ve OH radikallerine ait oluşum ısılarını,  $\Delta H_f (R-OH)$  ise R - OH molekülünün oluşum ısını göstermektedir.



Eşitlik (4-14) den dissosiasyon enerjilerinin hesaplanması için, literatürlerde bulunamayan oluşum ısıları bağ katkısı yöntemiyle hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardan  $\text{FH}_2\text{C-OH}$  molekülünün oluşum ısısı aşağıda gösterildiği gibi bulunmuştur.

Hesaplama için,  $\text{CH}_4$  molekülünün oluşum ısısı temel olarak alınmıştır.  $\text{CH}_4$  molekülünün oluşum ısısı  $-17,9$  kcal/mol(38),  $\text{CH}_3\text{OH}$  molekülünün oluşum ısısı  $-48,1$  kcal/mol (38) dür. Bu değerlerden de görüldüğü gibi metan molekülündeki bir H yerine, bir OH grubunun girmesi molekülün oluşum ısısına  $-30,2$  kcal/mol'luk bir katkı sağlamaktadır.

$\text{CH}_3\text{F}$  molekülünün oluşum ısısı  $-55$  kcal/mol (38) dür. Metan molekülündeki bir H atomu yerine bir F atomunun geçmesi ise  $-37,1$  kcal/mol lük bir katkı sağlamaktadır.

$\text{FH}_2\text{COH}$  molekülünün, metan molekülündeki bir H atomu yerine bir F atomunun, diğer H atomu yerine ise bir OH grubunun geçmesi ile oluştuğu düşünülerek, bulunan katkılar metan molekülünün oluşum ısısına eklenmiş ve aşağıda gösterildiği şekilde oluşum ısısı bulunmuştur.

$$\Delta H_f (\text{FH}_2\text{COH}) = -17,9 - 30,2 - 37,1$$

$$\Delta H_f (\text{FH}_2\text{COH}) = -85,2 \text{ kcal/mol}$$



Bazı radikallerin oluşum ısıları ise, termokimyasal hesaplamalar ile bulunmuştur. Aşağıda .CHClF radikalinin oluşum ısısının hesaplanması örnek olarak gösterilmiştir;

$$\Delta H_f (.CH_3) = 34,3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f (.CCl_3) = 18,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f (.CF_3) = -111,1 \text{ kcal/mol}$$

Yukarıdaki değerlerdende görüldüğü gibi metil radikalindeki H atomları yerine Cl ve F atomlarının girmesi oluşum ısısını azaltmaktadır.

.CH<sub>3</sub> radikalindeki H atomları yerine Cl atomunun geçmesi ile oluşum ısısında, -15,8 kcal/mol lük bir azalma olmaktadır. Bu değer üç'te biri -5,26 kcal/mol bir Cl atomunun molekülün oluşum ısısına katkısını göstermektedir. Aynı şekilde bir tek F atomunun molekülün oluşum ısısına katkısı da -48,46 kcal/mol dür.

.CH<sub>3</sub> radikalindeki, H lerden birinin yerine Cl, diğer H atomunun yerine de F atomunun geçtiği düşünülerek oluşum ısısı;

$$\Delta H_f (.CHClF) = 34,3 - 5,26 - 48,46$$

$$\Delta H_f (.CHClF) = - 19,42 \text{ kcal/mol}$$

olarak bulunmuştur.



Bazı radikallerin oluşum ısıları ise bilinen dissosiasyon enerjileri yardımıyla Eşitlik (4-14) den hesaplanmıştır.

Örneğin;

Radikal	$\Delta H_f$ (kcal/mol)	Kaynak
$CH_4$	77,9	(36)
$CH_3OH$		(38)
$CH_3F$	55	(38)
$D(H_2FC-H) = \Delta H_f(H_2FC.) + \Delta H_f(H) - \Delta H_f(H_2FC-H)$		(Bu çalışmada)
$H_2FC.$		(Bu çalışmada)
$100 = \Delta H_f(H_2FC.) + 52,1 + 55$		(39)
$H$	52,1	(38)
$F_2H.C.$		(39)
$F_2FC.$		(Bu çalışmada)
$F_2C.$		(39)

Böylece bulunan oluşum ısıları değerleri Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

$ClH_2C.$	28,1	(Bu çalışmada)
$Cl_2H_2C.$	22,4	(39)
$Cl_2HCOH$	32,6	(Bu çalışmada)
$Cl_2HC.$	24,5	(Bu çalışmada)
$Cl_3CH$	25	(39)
$Cl_3COH$	52,2	(Bu çalışmada)
$Cl_3C.$	18,7	(Bu çalışmada)
$BrH_2C.$	9,3	(39)
$BrH_2COH$	39,7	(Bu çalışmada)
$BrH_2C.$	40,4	(Bu çalışmada)
$Br_2H_2C.$	1	(39)
$Br_2HCOH$	29,2	(Bu çalışmada)
$Br_2HC.$	52,5	(Bu çalışmada)
$Br_3COH$	22,3	(Bu çalışmada)
$Br_3CH$	7,3	(Bu çalışmada)



Tablo 4.1. Oluşum Isıları.

Molekül, Radikal	$\Delta H_f$ (kcal/mol)*	Kaynak
CH <sub>4</sub>	-17,9	(38)
CH <sub>3</sub> OH	-48,1	(38)
CH <sub>3</sub> F	-55	(38)
FH <sub>2</sub> COH	-85,2	(Bu çalışma)
H <sub>2</sub> FC.	- 7,1	(Bu çalışma)
.OH	9,3	(38)
H	52,1	(38)
F <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C.	-107,2	(38)
F <sub>2</sub> HC.	- 58,3	(Bu çalışma)
ClH <sub>3</sub> C	- 20,7	(38)
ClH <sub>2</sub> COH	- 50,9	(Bu çalışma)
ClH <sub>2</sub> C.	28,1	(Bu çalışma)
Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C	- 22,4	(38)
Cl <sub>2</sub> HCOH	- 52,6	(Bu çalışma)
Cl <sub>2</sub> HC.	24,5	(Bu çalışma)
Cl <sub>3</sub> CH	- 25	(38)
Cl <sub>3</sub> COH	- 55,2	(Bu çalışma)
Cl <sub>3</sub> C.	18,7	(Bu çalışma)
BrH <sub>3</sub> C	- 9,5	(38)
BrH <sub>2</sub> COH	- 39,7	(Bu çalışma)
BrH <sub>2</sub> C.	40,4	(Bu çalışma)
Br <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C	1	(39)
Br <sub>2</sub> HCOH	- 29,2	(Bu çalışma)
Br <sub>2</sub> HC.	52,6	(Bu çalışma)
Br <sub>3</sub> COH	- 22,9	(Bu çalışma)
Br <sub>3</sub> CH	- 7,3	(Bu çalışma)



Tablo 4.1.'in devamı.

Molekül, Radikal	$\Delta H_f$ (kcal/mol)*	Kaynak
$Br_3C.$	51,2	(Bu çalışma)
$.CHClF$	- 19,42	(Bu çalışma)
$FC1CH_2$	- 63,2	(40)
$F_2C1CH$	-115,6	(40)
$FC1HC-OH$	- 88	(Bu çalışma)
$F_2C1C.$	- 66,1	(Bu çalışma)
$F_2C1C-OH$	-140,2	(Bu çalışma)
$.CH_3$	34,3	(39)
$.CF_3$	-111,1	(39)
$.CCl_3$	18,5	(39)
$F_2HCOH$	-137,4	(Bu çalışma)

(\*)  $\Delta H_f$  oluşum ısısını göstermektedir.



Tablo 4.1.deki oluşum ısıları yardımıyla, Eşitlik (4-14) kullanılarak hesaplanan dissosiasyon enerjileri Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Dissosiasyon Enerjileri.

Molekül	D <sup>0</sup> (kcal/mol)(*)	Kaynak
H <sub>3</sub> C-H	104	(41)
H <sub>3</sub> C-OH	91	(41)
H-OH	119	(41)
FH <sub>2</sub> C-H	100	(42)
FH <sub>2</sub> C-OH	87,4	(Bu çalışma)
ClH <sub>2</sub> C-H	100,9	(42)
ClH <sub>2</sub> C-OH	88,3	(Bu çalışma)
BrH <sub>2</sub> C-H	102	(42)
BrH <sub>2</sub> C-OH	89,4	(Bu çalışma)
F <sub>2</sub> HC-H	101	(42)
F <sub>2</sub> HC-OH	88,4	(Bu çalışma)
Cl <sub>2</sub> HC-H	99	(42)
Cl <sub>2</sub> HC-OH	86,4	(Bu çalışma)
Br <sub>2</sub> HC-H	103,7	(42)
Br <sub>2</sub> HC-OH	91,1	(Bu çalışma)
Cl <sub>3</sub> C-H	95,8	(42)
Cl <sub>3</sub> C-OH	83,2	(Bu çalışma)
Br <sub>3</sub> C-H	96	(42)
Br <sub>3</sub> C-OH	83,4	(Bu çalışma)
FCIHC-H	95,88	(Bu çalışma)
FCIHC-OH	77,88	(Bu çalışma)
F <sub>2</sub> ClC-H	101,6	(42)
F <sub>2</sub> ClC-OH	83,4	(Bu çalışma)

(\*) D dissosiasyon enerjisini göstermektedir.



#### 4.2.2. Bağ Uzunlukları

Hesaplamalar için gerekli olan bağ uzunluklarının bir kısmı literatürlerden elde edilmiş, bulunamayanlar ise değişik moleküllerdeki uzunluklar birbiri ile karşılaştırılarak hesaplanmıştır.

$\text{ClH}_2\text{C-OH}$ ,  $\text{Cl}_2\text{HC-OH}$  ve  $\text{Cl}_3\text{C-OH}$  moleküllerindeki C-OH bağlarının uzunluklarının hesaplanmasında bağı oluşturan atomların elektronegativitelerinden yararlanılmıştır. Önce OH grubu yerine Cl atomunun olduğu düşünülerek C-Cl bağlarının uzunlukları bulunmuş, daha sonra da OH ve Br'un elektronegativitelerinin aynı olduğu (43) kabul edilerek, bağ uzunlukları düzeltilmiştir. Bu hesaplamada kullanılan ve literatürden elde edilen değerler Tablo 4.3 de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Ara Hesaplamalarda Kullanılan Bağ Uzunlukları(44).

Bağ	$r(\text{Å})^*$
$\text{H}_3\text{C-Cl}$	1,782
$\text{ClH}_2\text{C-Cl}$	1,772
$\text{Cl}_2\text{HC-Cl}$	1,762
$\text{Cl}_3\text{C-Cl}$	1,766

(\*) r bağ uzunluğunu göstermektedir.



Diğer bağ uzunluklarının hesaplanmasında atom katkılarından faydalanılmıştır. FClHC-H bağının C-H bağ uzunluğunun hesaplanmasında, C-H bağına bağlı bulunan atomların katkıları dikkate alınmıştır.

Bebo hesaplamaları için gerekli olan bağ uzunlukları Tablo 4.4'de özetlenmiştir.



Tablo 4.4. Bağ Uzunlukları.

Molekül	R* (Å°)	Kaynak
H <sub>3</sub> C-H	1,094	(45)
H <sub>3</sub> C-OH	1,44	(45)
H-OH	0,958	(45)
FH <sub>2</sub> C-H	1,106	(44)
FH <sub>2</sub> C-OH	1,421	(Bu ęalıřma)
ClH <sub>2</sub> C-H	1,103	(44)
ClH <sub>2</sub> C-OH	1,431	(Bu ęalıřma)
BrH <sub>2</sub> C-H	1,101	(44)
BrH <sub>2</sub> C-OH	1,432	(Bu ęalıřma)
F <sub>2</sub> HC-H	1,092	(44)
F <sub>2</sub> HC-OH	1,403	(Bu ęalıřma)
Cl <sub>2</sub> HC-H	1,068	(44)
Cl <sub>2</sub> HC-OH	1,421	(Bu ęalıřma)
Br <sub>2</sub> HC-H	1,100	(44)
Br <sub>2</sub> HC-OH	1,432	(Bu ęalıřma)
F <sub>3</sub> C-H	1,098	(44)
F <sub>3</sub> C-OH	1,396	(Bu ęalıřma)
Cl <sub>3</sub> C-H	1,073	(44)
Cl <sub>3</sub> C-OH	1,425	(Bu ęalıřma)
Br <sub>3</sub> C-H	1,068	(44)
Br <sub>3</sub> C-OH	1,44	(Bu ęalıřma)
FC1HC-H	1,115	(Bu ęalıřma)
FC1HC-OH	1,412	(Bu ęalıřma)
F <sub>2</sub> C1C-H	1,093	(46)
F <sub>2</sub> C1C-OH	1,394	(Bu ęalıřma)

(\*) R bağ uzunluğunu göstermektedir.







Tablo 4.5. Hesaplamalarda Kullanılan Bağ Frekansları.

Molekül	$\sqrt{*} (\text{cm}^{-1})$	Kaynak
H <sub>3</sub> C-H	2916	(44)
H <sub>3</sub> C-OH	1034	(44)
H-OH	3756	(45)
FH <sub>2</sub> C-H	2964	(44)
FH <sub>2</sub> C-OH	1082	(Bu alışma)
ClH <sub>2</sub> C-H	2966	(44)
ClH <sub>2</sub> C-OH	1084	(Bu alışma)
BrH <sub>2</sub> C-H	2972	(44)
BrH <sub>2</sub> C-OH	1090	(Bu alışma)
F <sub>2</sub> HC-H	2949	(44)
F <sub>2</sub> HC-OH	1067	(Bu alışma)
Cl <sub>2</sub> HC-H	2990	(44)
Cl <sub>2</sub> HC-OH	1108	(Bu alışma)
Br <sub>2</sub> HC-H	3003	(44)
Br <sub>2</sub> HC-OH	1121	(Bu alışma)
Cl <sub>3</sub> C-H	3034	(44)
Cl <sub>3</sub> C-OH	1152	(Bu alışma)
Br <sub>3</sub> C-H	3004	(44)
Br <sub>3</sub> C-OH	1122	(Bu alışma)
FC <sub>1</sub> HC-H	3014	(Bu alışma)
FC <sub>1</sub> HC-OH	1132	(Bu alışma)
F <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C-H	3035	(47)
F <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C-OH	1117	(Bu alışma)

(\*)  $\sqrt{*}$  bağın titreşim frekansını göstermektedir.



#### 4.2.4. Kuvvet Sabitleri

Hesaplamalar için gerekli olan kuvvet sabitleri literatürden elde edilmiştir. Literatürde bulunamayan değerler için ise kuvvet sabitlerinin değişmez olması (33) den faydalanılmıştır. İki atom arasındaki kuvvet sabiti, değişik moleküllerde bağın elektronik yapısı benzer olduğunda, aynı kabul edilir. Valens teorisinin temeline göre; farklı moleküllerdeki C-H bağı aslında aynı elektronik yapıya ve aynı kuvvet sabitine sahiptir, bu kural  $=C=O$ ,  $-C\equiv N$  ve diğer bağlar içinde geçerlidir. Örneğin,  $C\equiv N$  bağının gerilme kuvvet sabiti HCN, ClCN, BrCN, ICN ve  $(CN)_2$  moleküllerinde aynıdır, yaklaşık olarak  $17 \times 10^5$  dyn/cm'ye eşittir;  $\equiv C-H$  bağının gerilme kuvvet sabiti ise, HCN,  $C_2H_2$  ve  $C_4H_2$  moleküllerinde  $5,85 \times 10^5$  dyn/cm dir,  $C=O$  ve  $C=S$  bağlarının gerilme kuvvet sabiti  $SCO$ ,  $CO_2$  ve  $CS_2$  moleküllerinde yaklaşık olarak aynıdır. Bu değerler Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Kuvvet sabitinin, değişmez olması sadece benzer bağlar için geçerlidir, örneğin C-H gerilme kuvvet sabiti  $C_2H_4$  ve  $H_2CO$  moleküllerinde, çift bağ olduğundan  $5,28 \times 10^5$  dyn/cm,  $C_2H_6$  gibi tek bağ içeren moleküllerde ise  $4,79 \times 10^5$  dyn/cm ve serbest radikallerde  $4,09 \times 10^5$  dyn/cm dir. Benzer sonuçlar bükülme kuvvet sabitleri içinde geçerlidir.



Tablo 4.6 . Çeşitli Bağların Gerilme Kuvvet Sabitleri.

Bağ	Molekül	$F^* \times 10^5$ (dyn/cm)
- C $\equiv$ N	HCN	17,9
	ClCN	16,7
	BrCN	16,9
	ICN	16,7
	(CN) <sub>2</sub>	17,6
$\equiv$ C - H	HCN	5,8
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5,92
	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	5,85
C = O	SCO	14,2
	CO <sub>2</sub>	14,2
C = S	SCO	8,0
	CS <sub>2</sub>	8,1
= C - H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,28
	H <sub>2</sub> CO	5,28
- C - H	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,79
C - H (radikal)		4,09

(\*) F gerilme kuvvet sabitini göstermektedir.



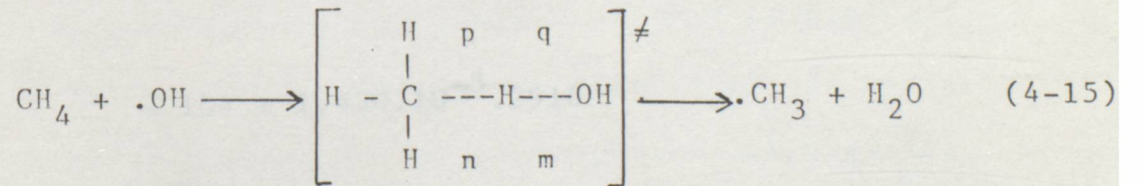
### 4.3. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bölüm 4.2 de özetlenen parametreler kullanılarak halo-  
metan + .OH reaksiyonlarının hız sabitleri ve aktivasyon  
enerjileri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Bölüm  
3 de verilen denklemler kullanılmıştır. Hız sabitleri 298,  
350 ve 400 °K sıcaklıkları için bulunmuştur. Elde edilen  
sonuçlar Bölüm 5 dedir. Hesaplama yöntemi CH<sub>4</sub> + .OH reaksi-  
yonu için tüm aşamaları ile birlikte gösterilmiştir.

### 4.4. ÖRNEK HESAPLAMA

BEBO metoduyla aktivasyon enerjisinin ve hız sabitinin  
tayini için aşağıda tablo 4.7 da gösterilen moleküler özel-  
liklere ihtiyaç vardır.

Örnek Reaksiyon :





Tablo 4.7. BEBO hesaplamaları için kullanılan giriş parametreleri.

	H <sub>3</sub> C-H	H-OH	H <sub>3</sub> C-OH
D <sub>o</sub> (kcal/mol)	104	119	91
√ (cm <sup>-1</sup> )	2916	3756	1034
R (Å <sup>o</sup> )	1,094	0,958	1,44
F (mdyn/Å)	5,04 <sup>(28)</sup>	7,66 <sup>(33)</sup>	5,0 <sup>(28)</sup>

#### 4.4.1. Spektroskopik Dissosiasyon Enerjisinin Bulunması

$$\begin{aligned} D_e(\text{H}_3\text{C-H}) &= D_o(\text{H}_3\text{C-H}) + 1,430 \cdot 10^{-3} \sqrt{(\text{H}_3\text{C-H})} \\ &= 104 + 1,430 \cdot 10^{-3} \cdot 2916 \end{aligned}$$

$$D_e(\text{H}_3\text{C-H}) = 108,169 \text{ kcal/mol}$$



$$D_{e(H-OH)} = D_{o(H-OH)} + 1,430 \cdot 10^{-3} \sqrt{(H-OH)}$$

$$= 119 + 1,430 \cdot 10^{-3} \cdot 3756$$

$$D_{e(H-OH)} = 124,371 \text{ kcal/mol}$$

$$D_{e(H_3C-OH)} = D_{o(H_3C-OH)} + 1,430 \cdot 10^{-3} \sqrt{(H_3C-OH)}$$

$$= 91 + 1,430 \cdot 10^{-3} \cdot 1034$$

$$D_{e(H_3C-OH)} = 92,478 \text{ kcal/mol}$$

#### 4.4.2. Bağ Enerji İndisleri p ve q'nun Hesaplanması

Yukarıda eşitlik (4-15) deki yazılı reaksiyondan da görüldüğü gibi P H<sub>3</sub>C-H, q ise H-OH bağı için enerji indisidir. Bu nedenle asal gaz benzerleri, C-H ve H-O bağları için He-Ne dur. Bu moleküller ve diğer asal gaz benzerleri için değerler aşağıda tablo 4-8 de gösterildiği gibidir. Bu asal gaz kütleleri değerleri daha önce bölüm 3 de, Tablo 3.1 de verilen asal gaz değerlerinden farklıdır. Çünkü Jordan ve Kaufman (25) Tablo 4.8'de verilen yeni asal gaz değerleri ile bulunan sonuçların daha iyi olduğunu



belirtmişlerdir. Bu nedenle hesaplamalar Tablo 4.8 deki yeni asal gaz kütleleri değerlerine göre yapılmıştır.

Tablo 4.8. Yeni Asal Gaz Kütleleri Değerleri

Bağın cinsi	Asal gaz benzeri		
	Küme	$R_x (Å^0)$	$E_x (kcal/mol)$
H-H	He-He	2,97	0,0210
C-H, N-H, O-H, F-H	Ne-He	3,21	0,0284
Cl-H, S-H, Si-H	Ar-He	3,54	0,0481
Br-H	Kr-He	3,75	0,0491
I-H	Xe-He	4,15	0,0501
C-C, C-N, C-O, C-F N-N, N-O, O-O, F-F	Ne-Ne	3,102	0,0835
C-Cl, C-S, C-Si	Ne-Ar	3,43	0,1430
C-Br	Ne-Kr	3,58	0,1480
C-I	Ne-Xe	3,745	0,1490
Cl-Cl, Na-Cl	Ar-Ar	3,760	0,2797
Br-Br	Kr-Kr	4,007	0,4012
I-I	Xe-Xe	4,362	0,5584



$$P = \frac{0,26 \ln (D_{e(\text{H}_3\text{C-H})} / \epsilon_x)}{R_x - R_{(\text{H}_3\text{C-H})}}$$

$$P = \frac{0,26 \ln (108,169/0,0284)}{3,21 - 1,094}$$

$$P = 1,013$$

$$q = \frac{0,26 \ln (D_{e(\text{H-OH})} / \epsilon_x)}{R_x - R_{(\text{H-OH})}}$$

$$q = \frac{0,26 \ln (124,371/0,0284)}{3,21 - 0,958}$$

$$q = 0,968$$

#### 4.4.3. Morse Parametresi ( $\beta$ )'nin Hesabı

$$\beta = 1,2177 \times 10^7 \sqrt{_{(\text{H}_3\text{C-OH})}} \cdot \left[ \frac{M}{349,76 \cdot D_{e(\text{H}_3\text{C-OH})}} \right]^{1/2}$$

$$= 1,2177 \times 10^7 \cdot 1034 \left[ \frac{6,857}{349,76 \cdot 92,478} \right]^{1/2}$$



$$= 1,833 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 1,833 \text{ A}^{-1}$$

#### 4.4.4. Bağ Mertebeleri n ve m'in Hesabı

$$\frac{\partial V}{\partial n} = - D_{e(\text{H}_3\text{C-H})}^P n^{P-1} + D_{e(\text{H-OH})}^q (1-n)^{q-1} \\ + D_{e(\text{H}_3\text{C-OH})}^{B(0,26\beta)} (n-n^2)^{0,26\beta-1} (1-2n)$$

$$B = 0,5 \exp(-\beta \Delta R_s)$$

Bağ mertebeleri n ve m  $\partial V / \partial n = 0$  olduğu noktadaki değerlerdir.

$$R_s = R_{(\text{H}_3\text{C-H})} + R_{(\text{H-OH})} - R_{(\text{H}_3\text{C-OH})}$$

$$= 1,094 + 0,958 - 1,44$$

$$R_s = 0,612$$

$$B = 0,5 \exp(-1,833 \cdot 0,612) \Rightarrow B = 0,163$$

$$\frac{\partial V}{\partial n} = (-108,169)(1,013)n^{0,013} + (124,371)(0,968)(1-n)^{-0,032} \\ + (92,478)(0,163)(0,26 \cdot 1,833)(n-n^2)^{-0,523} (1-2n)$$



$$\frac{\partial V}{\partial n} = -109,575 n^{0,013} + 120,391 (1-n)^{-0,032} + 7,184 (n-n^2)^{-0,523} (1-2n)$$

n = 0,9

$$\frac{\partial V}{\partial n} = -109,575(0,9)^{0,013} + 120,391 (0,1)^{-0,032} + 7,184 (0,09)^{-0,523} (-0,8)$$

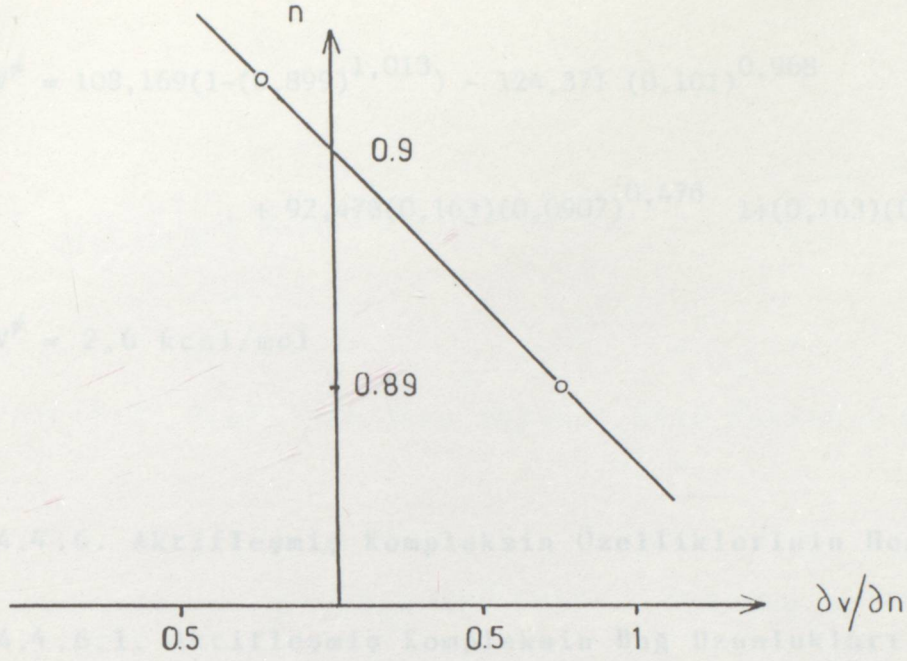
$$\frac{\partial V}{\partial n} = -0,076$$

n = 0,89

$$\frac{\partial V}{\partial n} = -109,575(0,89)^{0,013} + 120,391(0,11)^{-0,032} + 7,184(-0,78)(0,0979)^{-0,523}$$

$$\partial V / \partial n = 0,9$$





Şekil 4.1  $[H_3C-H-OH]^\ddagger$  Kompleksi İçin n Değerinin Belirlenmesi

$$n = 0,899 \quad m = 1-n \quad m = 0,101$$

Grafiktende görüldüğü gibi doğrunun eksenini kestiği noktada  $\partial V / \partial n = 0$  dir. Bu değer bize aradığımız n değerini verir.

#### 4.4.5. Aktivasyon Potansiyel Enerjisi Hesabı

$\frac{\partial V}{\partial n} = 0$  yapan ne değeri maksimum noktada değerdir. Bu değeri aşağıdaki potansiyel enerji eşitliğinde yerine koyarak aktivasyon potansiyel enerjisini bulabiliriz.

$$V^\ddagger = D_{e(H_3C-H)}^{(1-n)^p} - D_{e(H-OH)} m^q + D_{e(H_3C-OH)}^{B(n.m)^{0,26\beta}} \left[ 1+B(nm)^{0,26\beta} \right]$$



$$V^{\ddagger} = 108,169(1-(0,899)^{1,013}) - 124,371 (0,101)^{0,968} \\ + 92,478(0,163)(0,0907)^{0,476} + (0,163)(0,0907)^{0,476}$$

$$V^{\ddagger} = 2,6 \text{ kcal/mol}$$

#### 4.4.6. Aktifleşmiş Kompleksin Özelliklerinin Hesabı

##### 4.4.6.1. Aktifleşmiş Kompleksin Bağ Uzunlukları

$$R^{\ddagger}_{(H_3C-H)} = R_{H_3C-H} - 0,26 \ln (n) \\ = 1,094 - 0,26 \ln (0,899)$$

$$R^{\ddagger}_{(H_3C-H)} = 1,121 \text{ \AA}^{\circ}$$

$$R^{\ddagger}_{(H-OH)} = R_{(H-OH)} - 0,26 \ln (m) \\ = 0,958 - 0,26 \ln (0,101)$$

$$R^{\ddagger}_{(H-OH)} = 1,554 \text{ \AA}^{\circ}$$

$$R^{\ddagger}_{(H_3C-OH)} = R^{\ddagger}_{(H_3C-H)} + R^{\ddagger}_{(H-OH)}$$



4.4.6.1. Reaksiyon Yoluna Dik Kuvvet Sabiti

$$= 1,21 + 1,554$$

$$R_{(H_3C-OH)}^{\neq} = 2,675 \text{ A}^0$$

4.4.6.2. Reaksiyon Yolu Boyunca Olan Kuvvet Sabiti

$$-F_{\neq} = \frac{10,27}{\frac{1}{n^2} + \frac{1}{m^2}} \left[ \frac{D_{e(H_3C-H)}^{P(P-1)}}{n^{2-P}} + \frac{D_{e(H-OH)}^{q(q-1)}}{m^{2-q}} + \frac{D_{e(H_3C-OH)}^{2B\sqrt{1-\sqrt{1-2n}}}}{(nm)^{1-\sqrt{1-2n}}} \left( 1 + \frac{(1-\sqrt{1-2n})^2}{2nm} \right) \right]$$

$$-F_{\neq} = \frac{10,27}{(0,899)^2 + (0,101)^2} \left[ \frac{(108169)(1,013)(0,013)}{(0,899)^{0,987}} + \frac{(124371)(0,968)(-0,032)}{(0,101)^{1,032}} + \frac{(92478)(2)(0,163)(0,476)}{(0,0907)^{0,524}} \left( 1 + \frac{(0,524)(0,636)}{0,1814} \right) \right]$$

$$F_{\neq} = -10732 \text{ dyn/cm}$$

$$F_{\neq} = -0,10732 \text{ mdyn/A}^0$$



4.4.6.3. Reaksiyon Yoluna Dik Kuvvet Sabiti

$$F_{\omega} = \frac{F_{(H_3C-H)} n^3 + F_{H-OH} m^3 + 1/2 F_{(H_3C-OH)} (n \cdot m)^{0,476}}{n^2 + m^2}$$

$$F_{\omega} = \frac{5,04(0,899)^3 + 7,66(0,101)^3 + 2,5(0,0907)^{0,476}(0,163)}{0,818}$$

$$F_{\omega} = 4,645 \text{ mdyn/\AA}$$

4. .6.4. Bükülme Kuvvet Sabiti

$$F_{\phi}^{\neq} = \frac{R_{(H_3C-H)}^{\neq} R_{(H-OH)}^{\neq}}{R_{(H_3C-OH)}^{\neq}} \cdot \frac{F_{(H_3C-OH)}}{4 \cdot \beta} (nm)^{0,476} \exp(-\beta \Delta R_s)$$

$$F_{\phi}^{\neq} = \frac{1,121 \cdot 1,554}{2,675} \cdot \frac{5}{4 \cdot 1,833} (0,0907)^{0,476} \exp(-1,833 \cdot 0,612)$$

$$F_{\phi}^{\neq} = 0,046 \text{ mdyn/\AA}$$



4.4.6.5. Valens Bağ Koordinatlarında Kuvvet Sabitleri

$$F_{\text{H}_3\text{C-H}}^{\neq} = \frac{F_{\rho} \cdot m^2 + F_{\sigma} n^2}{n^2 + m^2}$$

$$F_{(\text{H}_3\text{C-H})}^{\neq} = \frac{(-0,107)(0,101)^2 + (4,645)(0,899)^2}{0,818}$$

$$F_{(\text{H}_3\text{C-H})}^{\neq} = 4,588 \text{ mdyn/A}$$

$$F_{\text{H-OH}}^{\neq} = \frac{F_{\rho} \cdot n^2 + F_{\sigma} m^2}{n^2 + m^2}$$

$$F_{(\text{H-OH})}^{\neq} = \frac{(-0,107)(0,899)^2 + (4,645)(0,101)^2}{0,818}$$

$$F_{(\text{H-OH})}^{\neq} = -0,047 \text{ mdyn/A}$$

$$F_{\text{H}_3\text{C-OH}}^{\neq} = \frac{(-F_{\rho} + F_{\sigma})nm}{n^2 + m^2}$$



$$F_{(H_3C-OH)}^{\neq} = \frac{(0,107 + 4,645)(0,0907)}{0,818}$$

$$F_{(H_3C-OH)}^{\neq} = 0,526 \text{ m dyn/\AA}$$

#### 4.4.6.6. Aktifleşmiş Kompleksin Titreşim Frekansları

$$B = \frac{F_{(H_3C-H)}^{\neq}}{m_c} + \frac{F_{(H-OH)}^{\neq}}{m_o} + \frac{F_{(H_3C-H)}^{\neq} + F_{(H-OH)}^{\neq} - 2F_{(H_3C-OH)}^{\neq}}{m_H}$$

$$B = \frac{4,588}{12} + \frac{-0,047}{16} + \frac{4,588 - 0,047 - 2(0,526)}{1}$$

$$B = 3,868$$

$$C = \frac{\left[ F_{(H_3C-H)}^{\neq} \cdot F_{(H-OH)}^{\neq} - (F_{(H_3C-OH)}^{\neq})^2 \right] \left[ m_c + m_o + m_H \right]}{m_c + m_o + m_H}$$

$$C = \frac{(4,588)(-0,047) - (0,526)^2}{192} \quad 29$$

$$C = -0,074$$



$$\lambda_s = 1/2 (B + (B^2 - 4C)^{1/2})$$

$$\lambda_s = 1/2(3,868 + (3,906))$$

$$\lambda_s = 3,887$$

$$\lambda_i = 1/2(B - (B^2 - 4C)^{1/2})$$

$$\lambda_i = 1/2 (3,868 - 3,906)$$

$$\lambda_i = -0,019i$$

$$\lambda_\phi = F \phi \left[ \frac{1}{(R_{(H_3C-H)})^2 m_c} + \frac{1}{(R_{(H-OH)})^2 m_o} + \left( \frac{1}{R_{H_3C-H}} + \frac{1}{R_{H-OH}} \right)^2 \frac{1}{m_H} \right]$$

$$\lambda_\phi = 0,046 \left[ \frac{1}{(1,121)^2 12} + \frac{1}{(1,554)^2 16} + \left( \frac{1}{1,121} + \frac{1}{1,554} \right)^2 \right]$$

$$\lambda_\phi = 0,1127$$

$$\sqrt{s} = 1301,9 \cdot \lambda_s^{1/2}$$



$$\sqrt{v_s^\ddagger} = 1301,9 (3,887)^{1/2}$$

$$\sqrt{v_s^\ddagger} = 2566 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sqrt{v_i^\ddagger} = 1301,9 \lambda_i^{1/2}$$

$$\sqrt{v_i^\ddagger} = 1301,9 (-0,019i)^{1/2}$$

$$\sqrt{v_i^\ddagger} = 179i \text{ cm}^{-1}$$

$$\sqrt{v_b^\ddagger} = 1301,9 \lambda_b^{1/2}$$

$$\sqrt{v_b^\ddagger} = 1301,9 (0,1127)^{1/2}$$

$$\sqrt{v_b^\ddagger} = 437 \text{ cm}^{-1}$$

#### 4.4.7. Aktivasyon Enerjisi Hesabı (298°K için)

$$E_a = v^\ddagger + RT \left[ \theta_s^\ddagger + 2\theta_b^\ddagger - \theta_s^r + 0,5 (d^\ddagger - d^r) \right]$$

$$\theta_s^\ddagger = \left( \frac{u_s}{2} \right) \text{Coth} \left( \frac{u_s}{2} \right) - 1,0$$

$$u_s = 1,439 \sqrt{v_s^\ddagger} / T$$



$$\theta_s^{\neq} = (6,195) \left( \frac{e^{6,195} + e^{-6,195}}{e^{6,195} - e^{-6,195}} \right) - 1,0$$

$$u_s = 1,439 \cdot \frac{2566}{298}$$

$$\theta_s^{\neq} = (7,0405) \left( \frac{e^{7,0405} + e^{-7,0405}}{e^{7,0405} - e^{-7,0405}} \right) - 1,0$$

$$u_s = 12,39$$

$$\theta_s^{\neq} = (6,195) \left( \frac{490,291 + 2,039 \cdot 10^{-3}}{490,291 - 2,039 \cdot 10^{-3}} \right) - 1,0$$

$$\theta_s^{\neq} = 5,195$$

$$\theta_b^{\neq} = \left( \frac{u_b}{2} \right) \coth \left( \frac{u_b}{2} \right) - 1,0$$

$$u_b = 1,439 \cdot \frac{\sqrt{u_b}}{\gamma}$$

$$\theta_b^{\neq} = (1,055) \left( \frac{e^{1,055} + e^{-1,055}}{e^{1,055} - e^{-1,055}} \right) - 1,0$$

$$u_b = 1,439 \cdot \frac{437}{298}$$

$$u_b = 2,11$$

$$\theta_b^{\neq} = (1,055) \left( \frac{2,872 + 0,348}{2,872 - 0,348} \right) - 1,0$$

$$\theta_b^{\neq} = 0,346$$

$$\theta_s^{\neq} = \left( \frac{u_{(H_2C-H)}}{2} \right) \coth \left( \frac{u_{H_2C-H}}{2} \right) - 1,0$$

$$u_{H_2C-H} = 1,439 \cdot \frac{\sqrt{u_{H_2C-H}}}{\gamma}$$



$$U_{H_3C-H} = 1,439 \cdot \frac{2916}{298}$$

$$\theta_s^r = (7,0405) \left( \frac{e^{7,0405} + e^{-7,0405}}{e^{7,0405} - e^{-7,0405}} \right) - 1,0$$

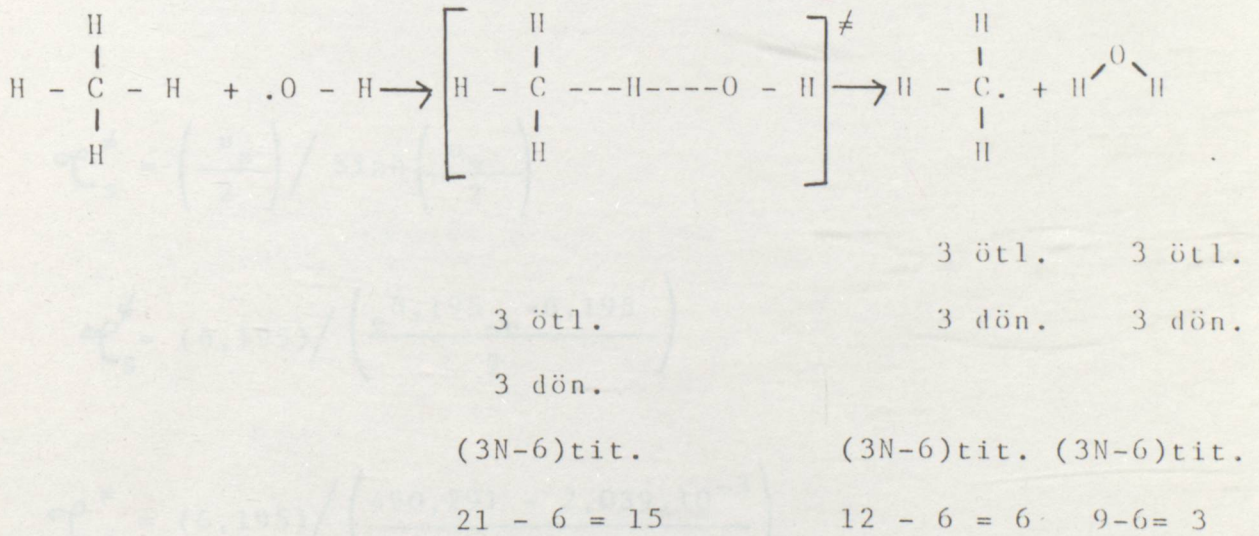
$$U_{H_3C-H} = 14,081$$

$$\theta_s^r = (7,0405) \left( \frac{1141,958 + 8,756 \cdot 10^{-4}}{1141,958 - 8,756 \cdot 10^{-4}} \right) - 1,0$$

$$\theta_s^r = 6,0405$$

6.4.8.1 Tünel Etkisi Düzeltme Faktörü

7 atomlu model için titreşimsel serbestlik dereceleri sayısı;



$$(d^{\neq} - d^r) = 15 - (6+3) = 6$$

olarak bulunur.



$$\theta = \theta_s^\ddagger + 2\theta_b^\ddagger - \theta_s^r + 0,5 (d^\ddagger - d^r)$$
$$= 5,195 + 0,692 - 6,0405 + 0,5 \cdot 6$$

$$\theta = 2,846$$

$$E_a = 2600 + (1,987)(2,846)(298)$$

$$E_a = 4285 \text{ cal/mol}$$

#### 4.4.8. Hız Sabiti

##### 4.4.8.1. Tünel Etkisi Düzeltme Faktörü

$$B = \frac{(\mathcal{C}_s \cdot \mathcal{C}_b^2)^\ddagger \mathcal{C}^*}{\mathcal{C}_s^r}$$

$$\mathcal{C}_s^\ddagger = \left( \frac{u_s}{2} \right) / \text{Sinh} \left( \frac{u_s}{2} \right)$$

$$\mathcal{C}_s^\ddagger = (6,195) / \left( \frac{e^{6,195} - e^{-6,195}}{2} \right)$$

$$\mathcal{C}_s^\ddagger = (6,195) / \left( \frac{490,291 - 2,039 \cdot 10^{-3}}{2} \right)$$

$$\mathcal{C}_s^\ddagger = 0,0253$$



$$\alpha_b^\# = \left(\frac{u_b}{2}\right) / \text{Sinh} \left(\frac{u_b}{2}\right)$$

$$\alpha_b^\# = (1,055) / \left(\frac{e^{1,055} - e^{-1,055}}{2}\right)$$

$$\alpha_b^\# = (1,055) / \left(\frac{2,872 - 0,348}{2}\right)$$

$$\alpha_b^\# = 0,835$$

$$\alpha_s^r = \left(\frac{U_{H_3C-H}}{2}\right) / \text{Sinh} \left(\frac{U_{H_3C-H}}{2}\right)$$

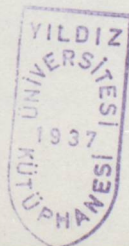
$$\alpha_s^r = (7,0405) / \left(\frac{e^{7,0405} - e^{-7,0405}}{2}\right)$$

$$\alpha_s^r = (7,0405) / \left(\frac{1141,958 - 8,756 \cdot 10^{-4}}{2}\right)$$

$$\alpha_s^r = 0,0123$$

$$\alpha^* = \frac{U_i}{\text{Sin } U_i \text{ (rad)}}$$

$$U_i = \frac{1,439 \sqrt{i}}{T}$$





$$\alpha_e^* = 1,136$$

$$U_i = 1,439 \cdot \frac{179}{298}$$

$$U_i = 0,864$$

$$B_{\alpha_e} = \frac{(0,0253)(0,835)^2(1,136)}{0,0123} \Rightarrow B_{\alpha_e} = 1,629$$

#### 4.4.8.2. B(T)<sub>3</sub>'ün Hesabı

$$B(T)_3 = (1,459 \cdot 10^4)(T)^{3/2} B_{\omega} B_e \sqrt{i} \frac{1}{F_{\phi}} \left[ \frac{F_{XY}}{F_{XY}^{\neq} \cdot F_{YZ}^{\neq} - (F_{XZ}^{\neq})^2} \right]^{1/2}$$

$$\left[ \frac{R_{XY}^{\neq} \cdot R_{YZ}^{\neq}}{R_{XY}} \right]^2 B_{\omega}$$

$B_{\omega}$  reaksiyonun absorplayabileceği H atomları sayısıdır ve bu reaksiyon için  $B_{\omega} = 4$  dir.  $B_e$  ise  $CH_4 + OH$  reaksiyon için 1 dir. Diğer parametreler ise daha önceki bölümlerde hesaplanmıştır.

$$B(T)_3 = (1,459 \cdot 10^4)(298)^{3/2}(4)(1)(179i) \frac{1}{0,046} \left[ \frac{5,04}{(4,588)(-0,047) - (0,526)^2} \right]^{1/2}$$

$$\left[ \frac{1,121 \cdot 1,554}{1,094} \right]^2 \cdot 1,629$$

$$B(T)_3 = 1,543 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$$



V. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Üç atomlu molekül için olan B(T) faktörünü yedi atomlu modelimize uygularsak;

$$B(T)_7 = B(T)_3 \cdot l_{\tau} \cdot Y \cdot \frac{m}{\pi} \left( 8,674 \cdot 10^{-5} \frac{T}{F_{\beta}} \right)^{1/2}$$

şeklını alır. .OH radikalimiz için  $l_{\tau}$  değeri  $2\pi$  olarak alınır. Y değeri ise Tablo 3.2.'den görüldüğü gibi  $1/4\pi$  ye eşittir.  $F_{\beta}$  değeri ise 0,7(49) olarak alınmıştır. Böylece  $B(T)_7$  ;

3.1. AKTİFLEŞMİŞ KOMPLİKSLERİN ÖZELLİKLERİNİN BULUNMASI İÇİN GEREKLİ PARAMETRELER

3.1.1. Spektroskopik Dissosiasyon Enerjileri

$$B(T)_7 = 1,543 \cdot 10^{13} (\pi)(1/4\pi)(8,674 \cdot 10^{-5} \cdot 298/0,7)^{1/2}$$

Spektroskopik Dissosiasyon Enerjileri Eşitlik (3-12)

$$B(T)_7 = 7,413 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol s}$$

4.4.8.3. Hız Sabiti ve Frekans Faktörü

$B(T)_7$  bulunduktan sonra hız sabitini ve frekans faktörü "A" yı bulabiliriz.

$$k = B(T)_7 \exp(-V^{\ddagger}/RT)$$

$$k = 9,184 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/\text{mol s}$$

$$k = 1,525 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molekül s}$$

$$A = B(T)_7 \exp \theta$$

$$A = 7,413 \cdot 10^{11} \exp 2,846$$

$$A = 1,276 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$$

$$A = 2,119 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molekül s}$$







Tablo 5.1. BEBO Parametreleri.

	$D_e$ (kcal/mol)	P	$B(A^{-1})$
$H_3C-H$	108,169	1,013	—*
$H_3C-OH$	92,478	-	1,833
$H-OH$	124,371	-	-
$FH_2C-H$	104,238	1,040	-
$FH_2C-OH$	88,947	-	1,956
$ClH_2C-H$	105,141	1,013	-
$ClH_2C-OH$	89,850	-	1,949
$BrH_2C-H$	106,250	1,014	-
$BrH_2C-OH$	90,950	-	1,948
$F_2HC-H$	105,217	1,008	-
$F_2HC-OH$	89,925	-	1,918
$Cl_2HC-H$	103,275	0,995	-
$Cl_2HC-OH$	87,984	-	2,013
$Br_2HC-H$	107,994	1,015	-
$Br_2HC-OH$	92,703	-	1,985
$Cl_3C-H$	100,138	0,993	-
$Cl_3C-OH$	84,847	-	2,132
$Br_3C-H$	100,295	0,991	-
$Br_3C-OH$	85,004	-	2,074
$FC1HC-H$	100,19	1,013	-
$FC1HC-OH$	79,498	-	2,164
$F_2C1C-H$	105,940	1,010	-
$F_2C1C-OH$	84,997	-	2,065

(\*) Hesaplamalar için gerekli olmayan parametreler tabloda yer almamaktadır.



### 5.1.2. Bağ Enerji İndisleri p ve q

Bağ enerji indisleri p ve q Tablo 4.8'de değerler kullanılarak, Eşitlik (3-8) deki Johnston formülü ile hesaplanmıştır. Ancak halometan + .OH reaksiyonlarında radikal ve transfer olan H atomu değişmediğinden q parametresi tüm reaksiyonlar için aynıdır. Bu değer H-OH molekülü esas alınarak 0,968 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon için bulunan p değerleri ise Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

### 5.1.3. Morse Parametresi $\beta$

Morse parametresi  $\beta$  ve atomlar için Eşitlik (3-17) kullanılarak hesaplanmıştır. Halometan + .OH reaksiyonlarında uç atomlar C ve O olarak kabul edilmiştir.

Bulunan sonuçlar Tablo 5.1'de özetlenmiştir.

### 5.1.4. Bağ Mertebeleri n ve m

Bağ mertebesi n, potansiyel enerjinin bağ mertebesine göre birinci türevinin sıfır olduğu noktadaki değerdir; diğer bir deyişle minimum enerjili yola karşı gelen mertebedir. Eşitlik(3-26)da n yerine değişik değerler verilerek  $V/n$  değerleri elde edilmiştir. n değerleri ile  $\partial V/\partial n$  değerleri arasında şekil 4.1. deki gibi bir grafik çizilerek n değerleri bulunmuştur. Bulunan n değerlerinden Eşitlik (3-10) ile m değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo 5.2 , 5.3 ve 5.4 de gösterilmiştir.



Tablo 5.2. Metan ve Monohalometan + .OH Reaksiyonlarının Aktifleşmiş Komplekslerinin Özellikleri.

	CH <sub>4</sub> + .OH	CH <sub>3</sub> F + .OH	CH <sub>3</sub> Cl + .OH	CH <sub>3</sub> Br + .OH
n	0,899	0,954	0,945	0,936
m	0,101	0,046	0,055	0,064
R <sub>xy</sub> <sup>#</sup> (A <sup>0</sup> )	1,121	1,118	1,117	1,118
R <sub>yz</sub> <sup>#</sup> (A <sup>0</sup> )	1,554	1,758	1,712	1,672
R <sub>xz</sub> <sup>#</sup> (A <sup>0</sup> )	2,675	2,876	2,829	2,790
F <sub>xy</sub> <sup>#</sup> (mdyn/A)	4,583	4,637	4,597	4,552
F <sub>yz</sub> <sup>#</sup> (mdyn/A)	-0,047	-0,042	-0,045	-0,045
F <sub>xz</sub> <sup>#</sup> (mdyn/A)	0,526	0,226	0,271	0,315
F <sub>φ</sub> <sup>#</sup> (mdyn/A)	0,046	0,025	0,028	0,030
√ <sub>s</sub> <sup>#</sup> (cm <sup>-1</sup> )	2564	2772	2730	2688
√ <sub>b</sub> <sup>#</sup> (cm <sup>-1</sup> )	437	309	330	345
√ <sub>i</sub> <sup>#</sup> (cm <sup>-1</sup> )	181 i	117 i	127 i	135 i



Tablo 5.3. Trihalometan + .OH Reaksiyonlarının Aktifleşmiş Komplekslerinin Özellikleri.

	CHCl <sub>3</sub> + .OH	CHBr <sub>3</sub> + .OH	CHClF <sub>2</sub> + .OH
n	0,981	0,975	0,968
m	0,019	0,025	0,032
R <sub>xy</sub> <sup>°</sup> (A <sup>°</sup> )	1,077	1,074	1,101
R <sub>zy</sub> <sup>°</sup> (A <sup>°</sup> )	1,988	1,917	1,852
R <sub>xz</sub> <sup>°</sup> (A <sup>°</sup> )	3,066	2,991	2,954
F <sub>xy</sub> <sup>°</sup> (mdyn/A)	4,744	4,726	4,689
F <sub>yz</sub> <sup>°</sup> (mdyn/A)	-0,023	-0,031	-0,027
F <sub>xz</sub> <sup>°</sup> (mdyn/A)	0,092	0,122	0,156
F <sub>φ</sub> <sup>°</sup> (mdyn/A)	0,012	0,016	0,016
√ <sub>s</sub> <sup>°</sup> (cm <sup>-1</sup> )	2891	2866	2835
√ <sub>b</sub> <sup>°</sup> (cm <sup>-1</sup> )	211	248	248
√ <sub>i</sub> <sup>°</sup> (cm <sup>-1</sup> )	79 i	93 i	90 i



5.2. AKTİFLEŞMİŞ KOMPLEXLERİN ÖZELLİKLERİ  
5.2.1. Bağ Özellikleri

Tablo 5.4. Dihalometan + .OH Reaksiyonlarının Aktifleşmiş Komplekslerinin Özellikleri.

	$\text{CH}_2\text{F}_2 + \cdot\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \cdot\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{Br}_2 + \cdot\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{FCl} + \cdot\text{OH}$
n	0,948	0,963	0,925	0,988
m	0,052	0,037	0,075	0,012
$R_{xy}^\#$ ( $\text{A}^\circ$ )	1,105	1,077	1,120	1,118
$R_{yz}^\#$ ( $\text{A}^\circ$ )	1,726	1,815	1,631	2,107
$R_{xz}^\#$ ( $\text{A}^\circ$ )	2,832	2,892	2,751	3,226
$F_{xy}^\#$ (mdyn/A)	4,613	4,678	4,490	4,766
$F_{yz}^\#$ (mdyn/A)	- 0,046	- 0,039	- 0,040	- 0,014
$F_{xz}^\#$ (mdyn/A)	0,256	0,181	0,369	0,058
$F_\phi^\#$ (mdyn/A)	0,028	0,021	0,030	0,008
$\sqrt{s}^\#$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2744	2813	2634	2921
$\sqrt{b}^\#$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	331	289	348	165
$\sqrt{i}^\#$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	126 i	109 i	140 i	60 i



## 5.2. AKTİFLEŞMİŞ KOMPLEKSLERİN ÖZELLİKLERİ

### 5.2.1. Bağ Uzunlukları

Aktifleşmiş komplekslerin bağ uzunlukları Eşitlik (3-37) (3-38) ve (3-39) daki Pauling bağıntıları ile hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo 5.2, 5.3 ve 5.4. de gösterilmiştir.

### 5.2.2. Reaksiyon Yolu Boyunca ve Reaksiyon Yoluna

#### Dik olan Kuvvet Sabitleri

Reaksiyon yolu boyunca olan kuvvet sabiti Eşitlik (3-54) ve buna dik olan yön boyunca kuvvet sabiti ise Eşitlik (3-71) den hesaplanmıştır. Bulunan değerler daha sonra valens bağ koordinatlarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

### 5.2.3. Bükülme Kuvvet Sabiti

Bükülme kuvvet sabiti daha önce hesaplanmış bilgiler ile Eşitlik (3-74) den bulunmuştur. Hesaplanan değerler Tablo. 5.2, 5.3, ve 5.4 de gösterilmiştir.

### 5.2.4. Valens Bağ Koordinatlarında Kuvvet Sabitleri

Bu değerler, Eşitlik (3-75), (3-76) ve (3-77) kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo 5.2, 5.3. ve 5.4.de gösterilmiştir.



### 5.2.5. Titreşim Frekansları

Aktifleşmiş komplekslerin titreşim frekanslarını hesaplayabilmek için öncelikle Eşitlik (3-79) daki özdeğer  $\lambda$  bilinmesi gerekir. Bunun içinde Eşitlik (3-87) ve (3-88) de yer alan B ve C sabitleri hesaplanmıştır. Daha sonra ise önceden hesaplanmış değerler ve B, C sabitleri kullanılarak Eşitlik (3-87), (3-88) ve (3-89) ile  $\lambda$  değerleri hesaplanmıştır. Bulunan  $\lambda$  değerleri Eşitlik (3-90), (3-91) ve (3-92) de yerlerine konularak, aktifleşmiş komplekslerin titreşim frekansları hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo 5.2, 5.3 ve 5.4 de özetlenmiştir.

### 5.3. AKTİVASYON ENERJİSİ

Halometan + .OH reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri Eşitlik (3-36) ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikde yer alan titreşim serbestlik dereceleri için düzeltme faktörleri  $\theta_s^{\neq}$ ,  $\theta_b^{\neq}$ ,  $\theta_s^r$  ise Eşitlik (3-33), (3-34) ve (3-35) den bulunmuştur. Bu çalışmada hesaplamalar 298, 350 ve 400 °K olmak üzere üç ayrı sıcaklık için yapılmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 5.6.'da gösterilmiştir.

### 5.4. HIZ SABİTLERİ

#### 5.4.1. Tünel Etkisi Düzeltme Faktörü

Reaksiyon hızı için tünel etkisi düzeltme faktörü Eşitlik (3-93) ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte yer alan reaktifin gerilme titreşim hareketine ait kuantum düzeltme faktörü aktifleşmiş kompleksin gerilme ve bükülme titreşimlerinin kuantum düzeltme faktörleri ve tünel etkisi düzeltme faktörü



ise Eşitlik (3-94), (3-95), (3-96) ve (3-97) kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan tünel etkisi kuantum düzeltme faktörleri Tablo 5.5.'de gösterilmiştir.

#### 5.4.2. Düzeltme Faktörü B(T)

Sıfır noktası enerjileri ve tüm sıcaklığa bağlı olan diğer düzeltmeleri içeren B(T) nin hesaplanması Johnston tarafından öne sürülen teoriye göre yapılmıştır. Bunun için ilk önce Eşitlik (3-98) ile üç atomlu model için hesaplama yapılmıştır. Daha sonra ise Eşitlik (3-99) dan Halometan + .OH reaksiyonları için, yedi atomlu, düzeltme faktörü bulunmuştur. Bulunan değerler Tablo 5.5.'de gösterilmiştir.

#### 5.4.3. Hız Sabiti ve Frekans Faktörü

Hız sabiti, k, Eşitlik (3-27) den üç ayrı sıcaklık için hesaplanmıştır. Frekans faktörü, A, ise Eşitlik (3-29) kullanılarak bulunmuştur.  $\log k$ ,  $\log A$  değerleri aktivasyon enerjisi değerleri ile birlikte Tablo 5.6'da listelenmiştir.



Tablo 5.5. Pre-eksponansiyel Faktörler.

T(°K)	$\theta$	$\alpha_s^\neq$	$\alpha_b^\neq$	$\alpha^*$	$\alpha_s^r$	B(T) <sub>7</sub> **
<u>CH<sub>4</sub> + .OH</u>						
298	2,844	0,025	0,835	1,139	0,012	7,494x10 <sup>11</sup>
350	2,789	0,054	0,876	1,098	0,029	9,672x10 <sup>11</sup>
400	2,764	0,091	0,903	1,074	0,055	1,198x10 <sup>12</sup>
<u>CH<sub>3</sub>F + .OH</u>						
298	2,896	0,016	0,912	1,056	0,011	9,182x10 <sup>11</sup>
350	2,868	0,038	0,935	1,040	0,027	1,224x10 <sup>12</sup>
400	2,858	0,068	0,950	1,030	0,051	1,555x10 <sup>12</sup>
<u>CH<sub>3</sub>Cl + .OH</u>						
298	2,840	0,018	0,901	1,066	0,011	8,538x10 <sup>11</sup>
350	2,815	0,040	0,926	1,047	0,027	1,125x10 <sup>12</sup>
400	2,807	0,072	0,943	1,036	0,051	1,417x10 <sup>12</sup>
<u>CH<sub>3</sub>Br + .OH</u>						
258	2,758	0,019	0,892	1,075	0,010	8,472x10 <sup>11</sup>
350	2,742	0,044	0,920	1,053	0,027	1,100x10 <sup>12</sup>
400	2,740	0,076	0,938	1,040	0,050	1,370x10 <sup>12</sup>
<u>CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + .OH</u>						
298	2,916	0,017	0,900	0,065	0,011	5,396x10 <sup>11</sup>
350	2,880	0,039	0,926	1,046	0,028	7,193x10 <sup>11</sup>
400	2,864	0,070	0,943	1,035	0,052	9,137x10 <sup>11</sup>



Tablo 5.5. devamı.

T(°K)	$\theta$	<u>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + OH</u>				B(T) <sub>7</sub> <sup>**</sup>
		$e_s^\neq$	$e_b^\neq$	$e^*$	$e_s^r$	
298	2,888	0,015	0,923	1,048	0,010	7,380x10 <sup>11</sup>
350	2,867	0,035	0,943	1,034	0,026	9,850x10 <sup>11</sup>
400	2,859	0,064	0,956	1,026	0,049	1,253x10 <sup>12</sup>
<u>CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> + .OH</u>						
298	2,561	0,021	0,890	1,081	0,010	6,570x10 <sup>11</sup>
350	2,573	0,048	0,919	1,058	0,025	8,269x10 <sup>11</sup>
400	2,592	0,082	0,937	1,044	0,048	1,007x10 <sup>12</sup>
<u>CHCl<sub>3</sub> + .OH</u>						
298	2,827	0,012	0,957	1,024	0,009	7,330x10 <sup>11</sup>
350	2,832	0,031	0,969	1,017	0,024	9,772x10 <sup>11</sup>
400	2,839	0,057	0,976	1,013	0,046	1,243x10 <sup>12</sup>
<u>CHBr<sub>3</sub> + .OH</u>						
298	2,902	0,013	0,942	1,034	0,010	4,976x10 <sup>11</sup>
350	2,888	0,032	0,957	1,024	0,025	6,686x10 <sup>11</sup>
400	2,884	0,059	0,967	1,018	0,048	8,551x10 <sup>11</sup>
<u>CH<sub>2</sub>FC1 + .OH</u>						
298	2,881	0,012	0,973	1,014	0,010	2,232x10 <sup>12</sup>
350	2,886	0,029	0,980	1,010	0,025	3,011x10 <sup>12</sup>
400	2,891	0,054	0,985	1,007	0,047	3,866x10 <sup>12</sup>
<u>CHF<sub>2</sub>Cl + .OH</u>						
298	2,752	0,014	0,942	1,032	0,009	5,330x10 <sup>12</sup>
350	2,760	0,034	0,957	1,023	0,024	7,007x10 <sup>11</sup>
400	2,772	0,062	0,967	1,017	0,046	8,823x10 <sup>11</sup>

(\*\*) B(T)<sub>7</sub> nin birimi cm<sup>3</sup>/mol s dir.



Tablo 5.6. Arrhenius Parametreleri.

T (°K)	E* <sub>a</sub>	log k	log A
<u>CH<sub>4</sub> + .OH</u>			
298	4,281	- 13,509	- 10,369
350	4,537	- 13,115	- 10,281
400	4,794	- 12,819	- 10,199
<u>CH<sub>3</sub>F + .OH</u>			
298	2,914	- 12,395	- 10,258
350	3,194	- 12,140	- 10,144
400	3,471	- 11,942	- 10,045
<u>CH<sub>3</sub>Cl + .OH</u>			
298	3,063	- 12,560	- 10,314
350	3,339	- 12,290	- 10,204
400	3,612	- 12,082	- 10,107
<u>CH<sub>3</sub>Br + .OH</u>			
298	3,161	- 12,671	- 10,353
350	3,435	- 12,392	- 10,246
400	3,706	- 12,177	- 10,151
<u>CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + .OH</u>			
298	3,136	- 12,780	- 10,480
350	3,412	- 12,502	- 10,370
400	3,685	- 12,288	- 10,273
<u>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + .OH</u>			
298	2,730	- 12,359	- 10,356
350	3,014	- 12,122	- 10,240
400	3,293	- 11,938	- 10,138



Tablo 5.6. devamı.

		<u>CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> + .OH</u>	
298	3,096	- 12,820	- 10,549
350	3,369	- 12,548	- 10,443
400	3,640	- 12,338	- 10,349
		<u>CHCl<sub>3</sub> + .OH</u>	
298	2,179	- 11,984	- 10,386
350	2,475	- 11,804	- 10,258
400	2,762	- 11,660	- 10,150
		<u>CHBr<sub>3</sub> + .OH</u>	
298	2,436	- 12,909	- 10,521
350	2,727	- 12,102	- 10,399
400	3,010	- 11,939	- 10,294
		<u>CH<sub>2</sub>FCl + .OH</u>	
298	1,993	- 11,340	- 9,878
350	2,293	- 11,179	- 9,746
400	2,585	- 11,048	- 9,635
		<u>CHClF<sub>2</sub> + .OH</u>	
298	2,327	- 12,263	- 10,597
350	2,617	- 12,069	- 10,434
400	2,901	- 11,914	- 10,329

(\*) Aktivasyon Enerjisi, E<sub>a</sub>, kcal/mol birimindedir.



### 5.5. YARILANMA ÖMRÜ

Troposferdeki OH radikallerinin ortalama konsantrasyonu  $10^6$  molekül/cm<sup>3</sup> tür (14). İncelenen reaksiyonlar ikinci mertebeden oldukları için yarılanma ömrü;

$$\tau = \frac{1}{k [\text{OH}]} \quad (5-1)$$

eşitliği ile gösterilir. Bu eşitlik ve OH konsantrasyonu için yukarıda verilen değer kullanılarak reaksiyonların herbiri için 298 °K deki hız sabitleri kullanılarak  $\tau$  hesaplanmış ve Tablo 5.7.'de sonuçlar özetlenmiştir.

### 5.6. SONUÇLARIN İYİLENMESİ

Bölüm 5.4 te hesaplanmış olan hız sabitleri ve Bölüm 5.3 te gösterilen aktivasyon enerjileri kullanılarak haloformun + OH reaksiyonları kinetik açıdan birbirleriyle kıyaslanabilir. Yapılan incelemeler, çıkarılan sonuçlar ve yorumları bu bölümde özetlenmiştir.

#### 5.6.1. Reaksiyon Hızlarının Karşılaştırılması

Yeni analizler Deneyleri için verilen değerler kullanılarak hesaplanmış olan hız sabitleri değerleri Tablo 5.8, 5.9 ve 5.10 da gösterilmiştir.  $(\log k - 1/T)$  Arrhenius grafikleri grafikler halinde Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4 te gösterilmiştir.



Tablo 5.7. Yarılanma Ömürleri.

298°K Molekül + .OH	$\tau$ ( $10^6$ s)
CH <sub>4</sub>	32,280
CH <sub>3</sub> F	2,480
CH <sub>3</sub> Cl	3,633
CH <sub>3</sub> Br	4,692
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	6,024
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,285
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	6,600
CHCl <sub>3</sub>	0,960
CHBr <sub>3</sub>	2,035
CH <sub>2</sub> FCl	0,218
CH ClF <sub>2</sub>	1,834

### 5.6. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Bölüm 5.4 te hesaplanmış olan hız sabitleri ve Bölüm 5.3 te gösterilen aktivasyon enerjileri kullanılarak halo- metan + .OH reaksiyonları kinetik açıdan birbiriyle kıyaslan- mıştır. Yapılan incelemeler, çıkarılan sonuçlar ve yorumları bu bölümde özetlenmiştir.

#### 5.6.1. Reaksiyon Hızlarının Karşılaştırılması

Yeni asal-gaz benzerleri için verilen değerler kullanı- larak hesaplanmış olan, hız sabitleri değerleri Tablo 5.8, 5.9 ve 5.10 da özetlenmiş, ( $\log k - 1/T$ ) Arrhenius grafik- leri gruplar halinde Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4 te gösteril- miştir.



Tablo 5.8. 298 °K için Hız Sabitleri.

Molekül + .OH	k(cm <sup>3</sup> /molekül s)
CH <sub>4</sub>	3,097 x 10 <sup>-14</sup>
CH <sub>3</sub> F	4,023 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>3</sub> Cl	2,752 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>3</sub> Br	2,131 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1,660 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4,375 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1,515 x 10 <sup>-13</sup>
CHCl <sub>3</sub>	1,037 x 10 <sup>-12</sup>
CHBr <sub>3</sub>	4,914 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> FCl	4,568 x 10 <sup>-12</sup>
CHClF <sub>2</sub>	5,452 x 10 <sup>-13</sup>



Tablo 5.9. 350 °K için Hız Sabitleri.

Molekül + .OH	k (cm <sup>3</sup> /molekül s)
CH <sub>4</sub>	7,671 x 10 <sup>-14</sup>
CH <sub>3</sub> F	7,246 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>3</sub> Cl	5,126 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>3</sub> Br	4,056 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	3,151 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7,545 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2,834 x 10 <sup>-13</sup>
CHCl <sub>3</sub>	1,569 x 10 <sup>-12</sup>
CHBr <sub>3</sub>	7,907 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> FCl	6,621 x 10 <sup>-12</sup>
CHClF <sub>2</sub>	8,538 x 10 <sup>-13</sup>



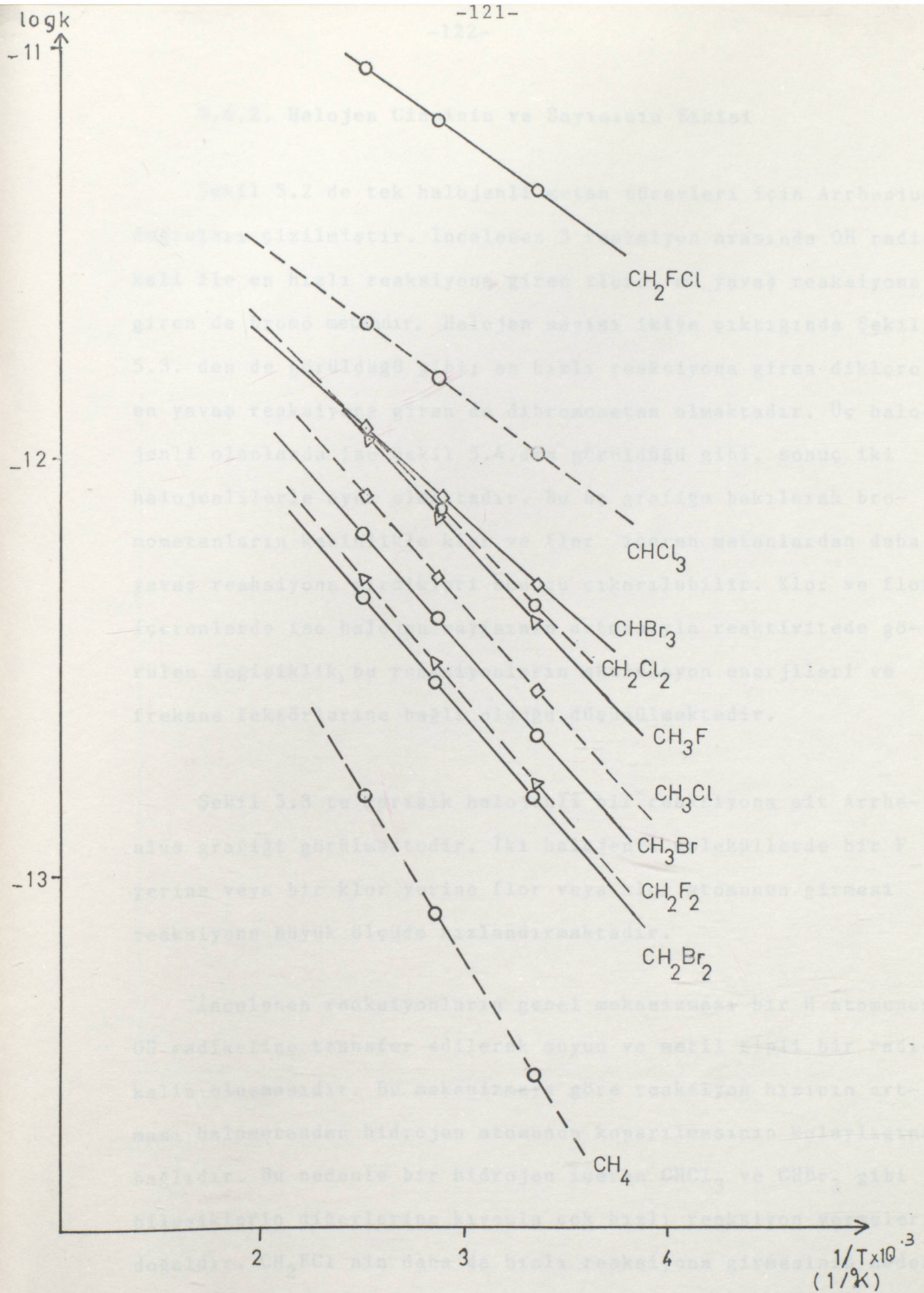
Tablo 5.10. 400 °K için Hız Sabitleri.

Molekül + .OH	k (cm <sup>3</sup> /molekül s)
CH <sub>4</sub>	1,516 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>3</sub> F	1,142 x 10 <sup>-12</sup>
CH <sub>3</sub> Cl	8,279 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>3</sub> Br	6,658 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5,156 x 10 <sup>-13</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,153 x 10 <sup>-12</sup>
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	4,588 x 10 <sup>-13</sup>
CHCl <sub>3</sub>	2,186 x 10 <sup>-12</sup>
CHBr <sub>3</sub>	1,150 x 10 <sup>-12</sup>
CH <sub>2</sub> FCl	8,950 x 10 <sup>-12</sup>
CHClF <sub>2</sub>	1,219 x 10 <sup>-12</sup>



Şekil 5.1 den görüldüğü gibi incelenen reaksiyonların hepsi için beklenildiği gibi eğimi negatif olan doğrular elde edilmiştir. Bu grafiğe göre .OH radikalleriyle en hızlı biçimde reaksiyona giren halometan  $\text{CH}_2\text{FCl}$  olarak gözükmektedir. Bu reaksiyonun  $298^\circ\text{K}$  deki hızı  $k = 4,568 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molekül s}$  dir ve  $\text{CHCl}_3$  ün hızı olan  $k = 1,037 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molekül s}$  nin yaklaşık 4 katıdır.  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ve  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  hızları birbirine oldukça yakın maddelerdir ve bunlar grafikte bir demet oluşturmaktadırlar.  $\text{CH}_4$ 'e ait olan doğru en alıta yer aldığından bu çalışmada gerçekleştirilen BEBO hesaplamalarına göre OH radikali ile en yavaş reaksiyonu veren madde olarak görülmektedir.





Şekil 5.1. Halometan ve Metan + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği.



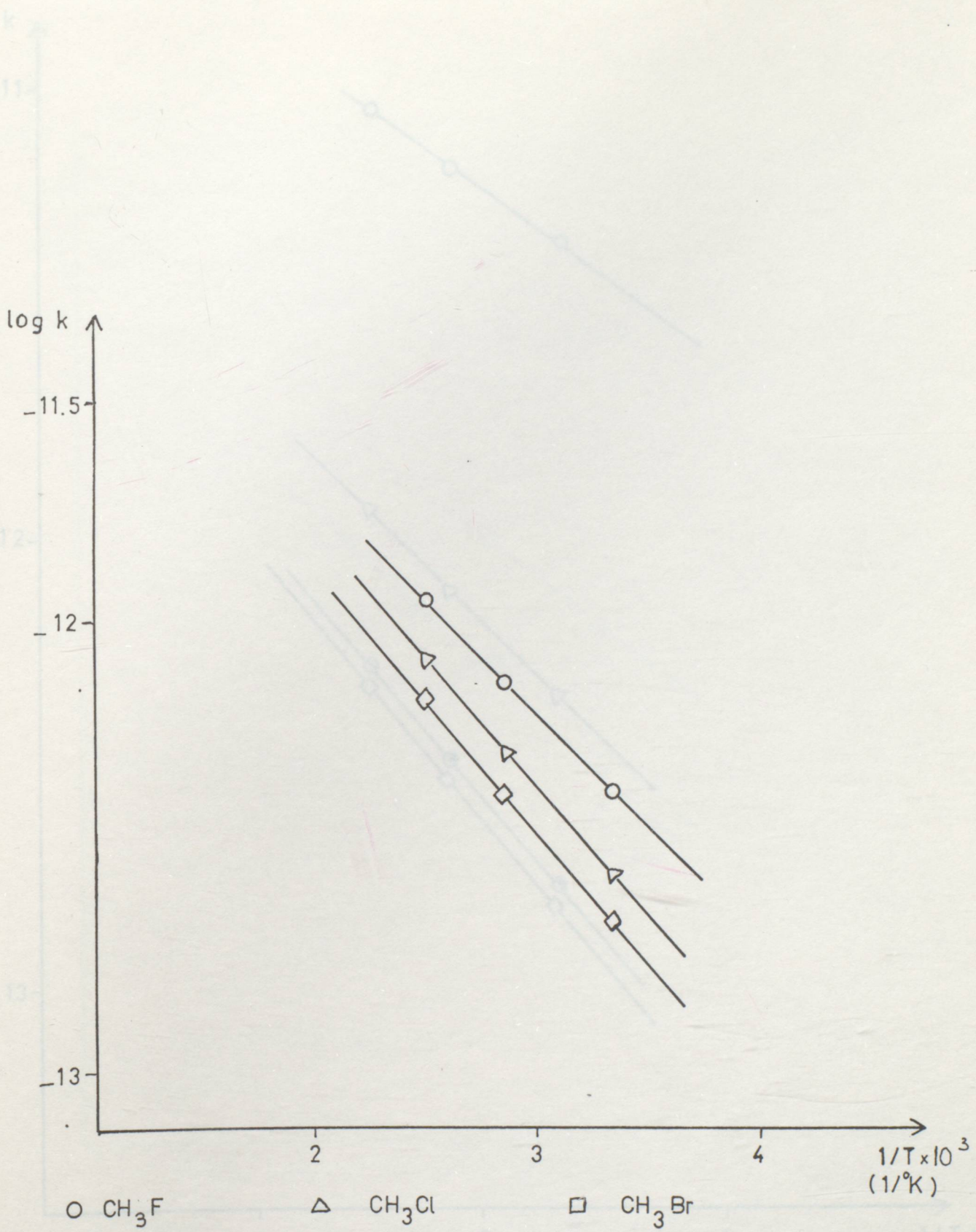
### 5.6.2. Halojen Cinsinin ve Sayısının Etkisi

Şekil 5.2 de tek halojenli metan türevleri için Arrhenius doğruları çizilmiştir. İncelenen 3 reaksiyon arasında OH radikali ile en hızlı reaksiyona giren floro, en yavaş reaksiyona giren de bromo metandır. Halojen sayısı ikiye çıktığında Şekil 5.3. den de görüldüğü gibi; en hızlı reaksiyona giren dikloro en yavaş reaksiyona giren de dibromometan olmaktadır. Üç halojenli olanlarda ise Şekil 5.4.den görüldüğü gibi, sonuç iki halojenlilerle aynı olmaktadır. Bu üç grafiğe bakılarak bromometanların kesinlikle klor ve flor içeren metanlardan daha yavaş reaksiyona girdikleri sonucu çıkarılabilir. Klor ve flor içerenlerde ise halojen sayısının artmasıyla reaktivitede görülen değişiklik, bu reaksiyonların aktivasyon enerjileri ve frekans faktörlerine bağlı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.3 te karışık halojenli bir reaksiyona ait Arrhenius grafiği görülmektedir. İki halojenli moleküllerde bir F yerine veya bir klor yerine flor veya klor atomunun girmesi reaksiyonu büyük ölçüde hızlandırmaktadır.

İncelenen reaksiyonların genel mekanizması bir H atomunun OH radikaline transfer edilerek suyun ve metil tipli bir radikalın oluşmasıdır. Bu mekanizmaya göre reaksiyon hızının artması halometandan hidrojen atomunun koparılmasının kolaylığına bağlıdır. Bu nedenle bir hidrojen içeren  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CHBr}_3$  gibi bileşiklerin diğerlerine kıyasla çok hızlı reaksiyon vermeleri doğaldır.  $\text{CH}_2\text{FCl}$  nin daha da hızlı reaksiyona girmesinin nedeni daha sonra açıklanacağı gibi, Cl atomunun C-H bağının dissosiasyon enerjisini azaltmasıdır.

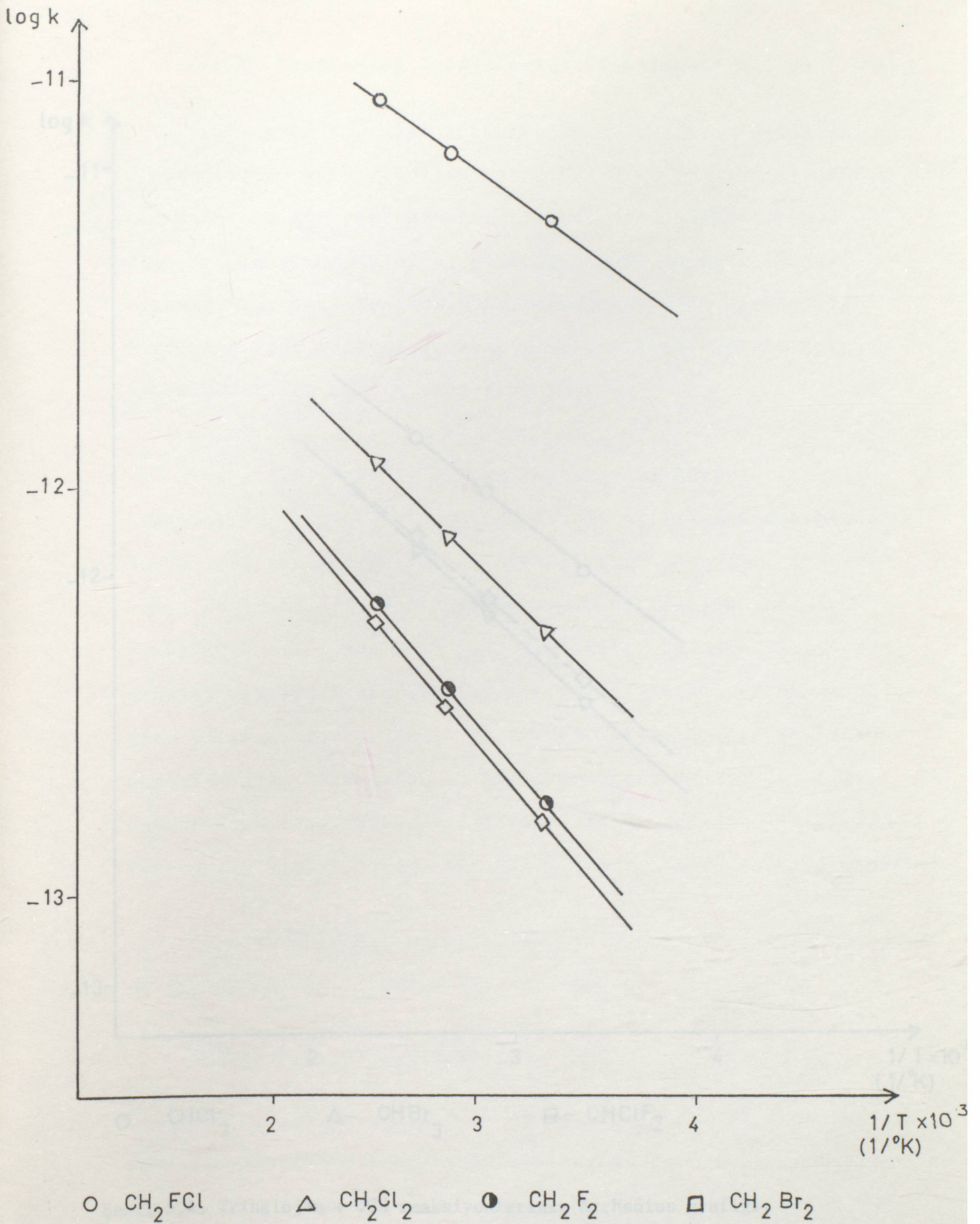




Şekil 5.2. Monohalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği.

Şekil 5.3. Dihalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği.

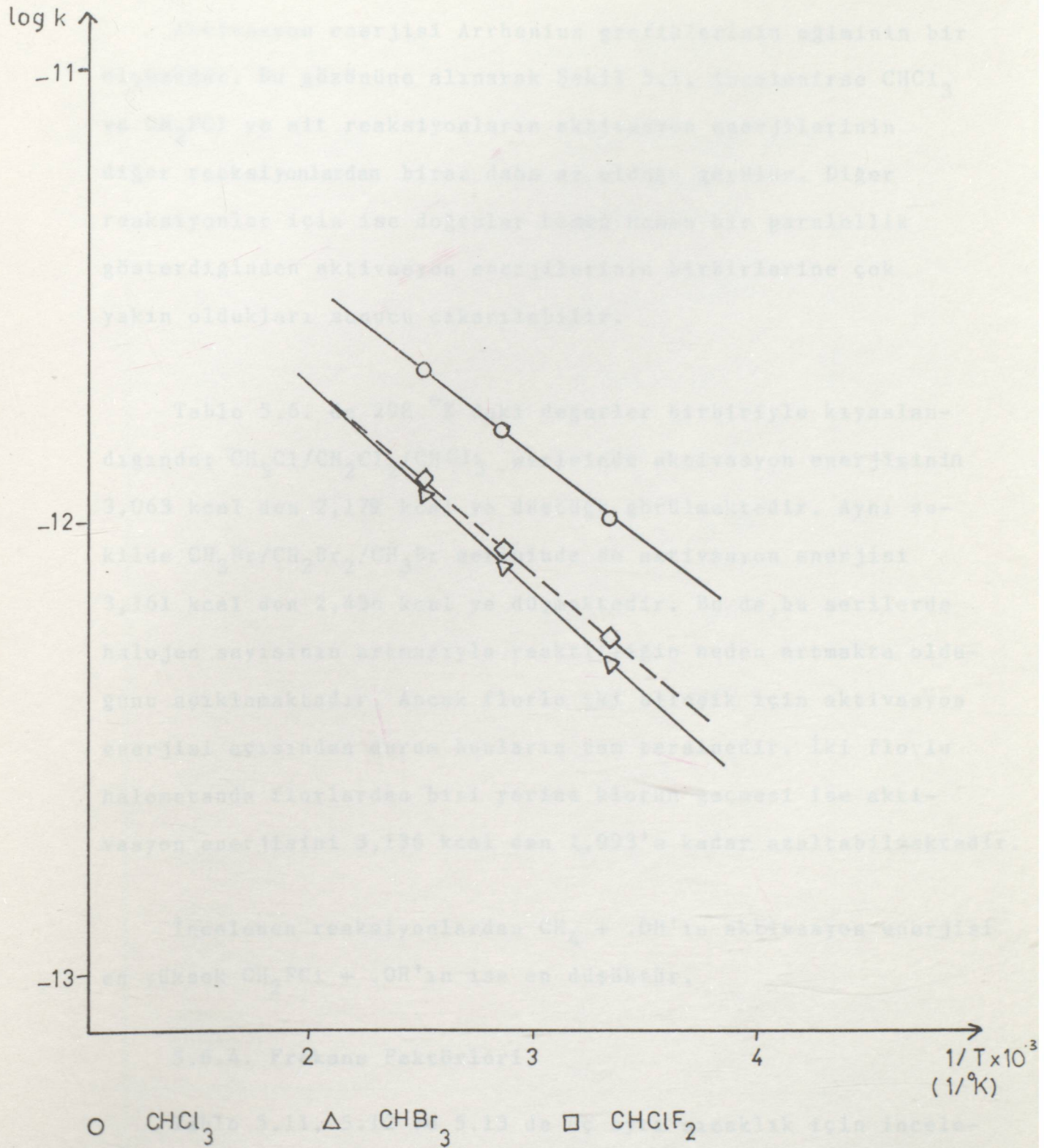




Şekil 5.3. Dihalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği.



Trihalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği



Şekil 5.4. Trihalojen + .OH reaksiyonlarının Arrhenius grafiği.



### 5.6.3. Aktivasyon Enerjilerinin Karşılaştırılması

Aktivasyon enerjisi Arrhenius grafiklerinin eğiminin bir ölçüsüdür. Bu gözönüne alınarak Şekil 5.1. incelenirse  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CH}_2\text{FCl}$  ye ait reaksiyonların aktivasyon enerjilerinin diğer reaksiyonlardan biraz daha az olduğu görülür. Diğer reaksiyonlar için ise doğrular hemen hemen bir paralellik gösterdiğinden aktivasyon enerjilerinin birbirlerine çok yakın oldukları sonucu çıkarılabilir.

Tablo 5.6. da  $298^\circ\text{K}$  deki değerler birbiriyle kıyaslandığında;  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$  serisinde aktivasyon enerjisinin  $3,063$  kcal den  $2,179$  kcal ye düştüğü görülmektedir. Aynı şekilde  $\text{CH}_3\text{Br}/\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{Br}$  serisinde de aktivasyon enerjisi  $3,161$  kcal den  $2,436$  kcal ye düşmektedir. Bu da, bu serilerde halojen sayısının artmasıyla reaktifliğin neden artmakta olduğunu açıklamaktadır. Ancak florlu iki bileşik için aktivasyon enerjisi açısından durum bunların tam tersinedir. İki florlu halometanda florlardan biri yerine klorun geçmesi ise aktivasyon enerjisini  $3,136$  kcal den  $1,993$ 'e kadar azaltabilmektedir.

İncelenen reaksiyonlardan  $\text{CH}_4 + \cdot\text{OH}'$ ın aktivasyon enerjisi en yüksek  $\text{CH}_2\text{FCl} + \cdot\text{OH}'$ ın ise en düşüktür.

### 5.6.4. Frekans Faktörleri

Tablo 5.11, 5.12 ve 5.13 de üç ayrı sıcaklık için incelenen reaksiyonların frekans faktörleri gösterilmiştir. Tablodaki değerler birbirleriyle karşılaştırıldığında  $\text{CH}_3\text{F}/\text{CH}_2\text{F}_2$  serisinde frekans faktörünün azalmakta olduğu  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$  serisinde frekans faktörünün hemen hemen aynı kaldığı



Tablo 5.11. 298 °K için Frekans Faktörleri.

Molekül + .OH	A(cm <sup>3</sup> /molekül sec)
CH <sub>4</sub>	4,279 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> F	5,522 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> Cl	4,854 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> Br	4,439 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	3,313 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4,402 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2,827 x 10 <sup>-11</sup>
CHCl <sub>3</sub>	4,116 x 10 <sup>-11</sup>
CHBr <sub>3</sub>	3,012 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> FCl	1,324 x 10 <sup>-10</sup>
CHClF <sub>2</sub>	2,776 x 10 <sup>-11</sup>



Tablo 5.13. 400 °K için Frekans Faktörleri.

Tablo 5.12. 350 °K için Frekans Faktörleri.

Molekül + .OH	A(cm <sup>3</sup> /molekül sec)
CH <sub>4</sub>	5,225 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> F	7,162 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> Cl	6,242 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> Br	5,671 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	4,259 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5,754 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	3,601 x 10 <sup>-11</sup>
CHCl <sub>3</sub>	5,511 x 10 <sup>-11</sup>
CHBr <sub>3</sub>	3,990 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> FCl	1,792 x 10 <sup>-10</sup>
CHClF <sub>2</sub>	3,677 x 10 <sup>-11</sup>



Tablo 5.13. 400 °K için Frekans Faktörleri.

Molekül + .OH	A(cm <sup>3</sup> /molekül s)
CH <sub>4</sub>	6,322 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> F	9,003 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> Cl	7,800 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> Br	7,056 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5,322 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7,265 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	4,475 x 10 <sup>-11</sup>
CHCl <sub>3</sub>	7,066 x 10 <sup>-11</sup>
CHBr <sub>3</sub>	5,075 x 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> FCl	2,315 x 10 <sup>-10</sup>
CHClF <sub>2</sub>	4,687 x 10 <sup>-11</sup>



fakat yinede orta klor atomu sayısına bağlı olarak çok az da olsa bir düşmenin olduğu görülmektedir.  $\text{CH}_3\text{Br}/\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{CHBr}_3$  serisinde ise düzgün bir değişimin olmadığı sonucuna varılmıştır. Yine  $\text{CH}_2\text{FCl}$  molekülünün meydana getirdiği reaksiyon için hesaplanmış olan frekans faktörü değeri diğerlerinden çok büyük bir değerdedir.

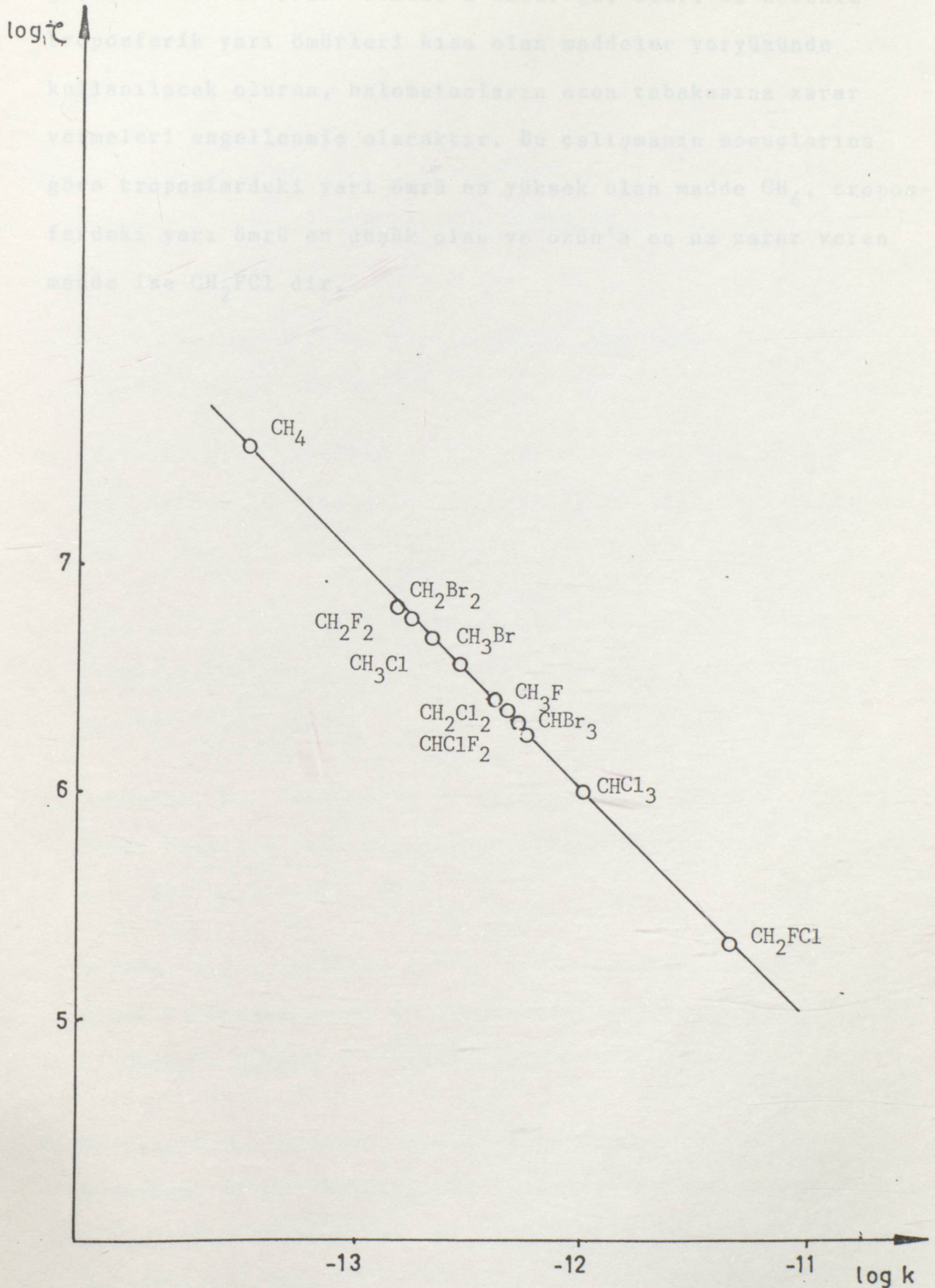
#### 5.6.5. C-H Bağ Dissosiasyon Enerjileri

İncelenen halometan moleküllerinin OH radikaline karşı reaktiflikleri C-H bağ enerjisine bağlıdır. Tablo 4.2.de görüldüğü gibi H atomlarının yerine F atomlarının girmesi C-H bağ dissosiasyon enerjisini değiştirmemektedir.  $\text{CH}_3\text{F}$  de değer azalmakta  $\text{CH}_2\text{F}_2$  de ise artmaktadır. Fakat Cl atomlarının molekülde yer alması ile C-H bağ enerjisi büyük lde azalma göstermektedir ve bu şekilde de halometanların OH radikaline karşı reaktifliğini büyük lde artırmaktadır.  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CH}_2\text{FCl}$  ye ait olan dissosiasyon enerjisi değerleri hemen hemen birbirinin aynıdır. Br atomunun ise dissosiasyon enerjisine etkisi çok daha azdır. Fakat Br ların sayısı 'e yükseldiğinde etki Cl atomu ile hemen hemen eşdeğer gözükmektedir.

#### 5.6.6. Yarılanma mrleri

Tablo 5.7. yarılanma ömürleri listelenmiştir. Yarılanma ömürleri karşılaştırıldığında F atomlarının sayısı arttıkça yarılanma mrleriinde yükselmekte olduğu görülmektedir. Klorlu bileşiklerde ise Cl atomu sayısı artması ile yarılanma ömürleri azalmaktadır. İncelenen bromlu bileşiklerde ise, dibromometanın yarılanma ömrü diğer özelliklerinde de olduğu gibi bir fazlalık göstermektedir.  $\log \tau - \log k$  grafiği şekil 5.5 .de gösterilmiştir.





Şekil 5.5. 298 °K deki Metan ve Halometan + .OH reaksiyonlarının atmosferdeki yarılanma ömürleri.



Halometan yarı ömrü ne kadar kısa olursa stratosfere geçerek ozon'a zarar vermesi o kadar güç olur. Bu nedenle troposferik yarı ömürleri kısa olan maddeler yeryüzünde kullanılacak olursa, halometanların ozon tabakasına zarar vermeleri engellenmiş olacaktır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre troposferdeki yarı ömrü en yüksek olan madde  $\text{CH}_4$ , troposferdeki yarı ömrü en düşük olan ve ozon'a en az zarar veren madde ise  $\text{CH}_2\text{FC1}$  dir.

3. Moore, J., Moore, E., Environmental Chemistry, Academic Press, Inc., NY, 1976.

4. Kaufman, F., "Kinetics of Thermal Gas Reactions with Application to stratospheric Chemistry", Ann. Rev. Phys. Chem., Vol. 30, pp. 411-442, 1979.

5. Liu, S.C., "Nonlinear Response of Stratospheric Ozone Column to Chlorine Injections", J. Geophys. Res., Vol. 88, pp. 3647-3661, 1983.

6. Jenkinson, H., "Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysts from supersonic Transport Exhaust", Science, Vol. 173, pp. 517-522, 1971.

7. Molina, M.J., Rowland, F.S., "Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalyzed destruction of ozone", Nature, Vol. 249, pp. 810-812, 1974.

8. Howard, C.J., Evenson, E.M., "Rate Constants for the Reactions of OH with  $\text{CH}_4$  and Fluorine, Chlorine, and Bromine Substituted Methanes at 296 °K", J. Chem. Phys., Vol. 64, pp. 197-201, 1975.



## KAYNAKLAR

1. Jones, R.R., "Ozon Tükenmesi ve Kanser Riski", The Lancet., Cilt 6, pp.642-645, 1987.
2. İnel, Y., Türker, M., "Stratosferde Ozon Tabakasının Yokolma Sorunu ve Sonuçları", Kimya ve Sanayi., Cilt 31, pp.21-36, 1988.
3. Moore, J., Moore, E., Environmental Chemistry, Academic Press, Inc. NY. 1976.
4. Kaufman, F., "Kinetics of Thermal Gas Reactions with Application to stratospheric Chemistry", Ann. Rev.Phys. Chem., Vol.30, pp.411-442, 1979.
5. Liu, S.C., "Nonlinear Response of Stratospheric Ozone Column to Chlorine Injections", J.Geophys.Res., Vol.88, pp.3647-3661, 1983.
6. Johnston, H., "Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalyts from supersonic Transport Exhaust", Science., Vol.173, pp.517-522, 1971.
7. Molina, M.J., Rowland, F.S., "Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine atomc-atalsyed destruction of Ozone", Nature., Vol.249, pp.810-812, 1974.
8. Howard, C.J., Evenson, K.M., "Rate Constants for the Reactions of OH with CH<sub>4</sub> and Fluorine, Chlorine, and Bromine Substituted Methanes at 296 °K", J.Chem.Phys., Vol.64, pp.197-201, 1976.



9. Atkinson, R., Brever, G.M., Pitts, J.N., Sandoval, H.L.,  
"Tropospheric and Stratospheric Sinks for Halocarbons:  
Photooxidation, O(D) Atom, and OH Radical Reactions",  
J.Geophys.Res., Vol.81, pp.5765-5770, 1976.
10. Prinn, R.G., Galombek, A., "Global Atmospheric Chemistry  
of CFC-123", Nature, Vol.344, pp.47-49, 1990.
11. Tschuikow-Roux, E., Faraji, F., Paddison, S., Niedzielski,  
J., Miyokawa, K., "Kinetics of Photochlorination of Halogen  
(F, Cl, Br) Substituted Methanes", J.Am.Chem.Soc., Vol.92,  
pp.1488-1495, 1988.
12. Scorer, R.S., "The Stability of Stratospheric Ozone and  
Its Importance", Atmos. Environ., Vol.11, pp.277-281, 1977.
13. Wofsy, S.C., McElroy, M.B., "On Vertical Mixing in the  
Upper Stratosphere and Lower Mesosphere", J.Geophys.Res.,  
Vol.78, pp.2619-2624, 1973.
14. Johnston, H.S., Podolske, J., "Interpretations of Stratos-  
pheric Photochemistry", Reviews of Geophysics and Space  
Physics, Vol.16, pp.491-519, 1978.
15. Wofsy, S.C., McElroy, M.B., "HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, and ClO<sub>x</sub> : Their  
Role in Atmospheric Photochemistry", Can.J.Chem., Vol.52,  
pp.1582-1591, 1973.
16. Farman, J.C., Gardiner, B.G., Shanklin, J.D., "Large  
Losses of Total Ozone in Antarctica reveal seasonal  
ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> Interaction", Nature., Vol.315, pp.207-210, 1985.



17. Gidel, L.T., Crutzen, P.J., Fishman, J., "A Two-Dimensional Photochemical Model of the Atmosphere Chlorocarbon Emissions and Their Effect on stratospheric Ozone", J. Geophys. Res., Vol.88, pp.662-6640, 1983.
18. Watson, R.T., Machado, G., Conaway, B., Wagner, S., Davis, D.D., "A Temperature Dependent Kinetics Study of the Reaction of OH with  $\text{CH}_2\text{ClF}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  and  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ", J.Phys.Chem., Vol.81, pp.256-262, 1977.
19. Perry, R.A., Atkinson, R., Pitts, J.N., "Rate Constants for the Reaction of OH Radicals with  $\text{CHFC1}_2$  and  $\text{CH}_3\text{Cl}$  Over the Temperature Range 298-423 °K, and with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 °K", J.Chem.Phys., Vol.64, pp.1618-1620, 1976.
20. Derwent, R.G., Eggleton, A.E., "Halocarbon Lifetimes and Concentration Distributions calculated Using a Two-Dimensional Tropospheric Model", Atmos.Environ., Vol.12, pp.1261-1269, 1978.
21. Chang, J.S., Kaufman, F., "Kinetics of the Reactions of Hydroxyl Radicals with Some Halocarbons:  $\text{CHFC1}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  and  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ", J.Chem.Phys., Vol.66, pp.4989-4994, 1977.
22. Johnston, H.S., Parr, C., "Activation Energies from Bond Energies I. Hydrogen Transfer Reactions", J.Am.Chem.Soc., Vol.85, pp.2544-2551, 1963.
23. Gilliam, R.D., "Activation Energies from Bond Energies. A Modification", J.Am.Chem.Soc., Vol.99, pp.8399-8402, 1977.



24. Johnston, H.S., Goldfinger, P., "Theoretical Interpretation of Reactions Occurring in Photochlorination", J.Chem.Phys., V.37, pp.700-709, 1962.
25. Jordan, R.M., Kaufman, F., "Re-evaluation of the BEBO method", J.Chem.Phys., V.63, pp.1691-1693, 1975.
26. Arthur, N.L., McDonell, J.A., "BEBO Calculations I. Activation Energies and Kinetic Isotope Effects for the Reactions of  $\text{CH}_3$  and  $\text{CF}_3$  Radicals with  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{S}$ ", J.Chem.Phys., Vol.56, pp.3100-3110, 1971.
27. Cumper, C.W.N., Wave Mechanics for Chemists, London, Heinemann Educational Books Ltd., 1966.
28. Previtali, C.M., Neumann, M.G., "BEBO Calculations for Hydrogen Abstraction by  $\text{O}(^3\text{p})$ ", Int.J.Chem.Kint., Vol.9, pp.417-423, 1977.
29. Arthur, N.L., McDonell, J.A., "BEBO Calculations II. Arrhenius Parameters and Kinetic Isotope Effects for the Reactions of  $\text{CH}_3$  and  $\text{CF}_3$  Radicals with  $\text{NH}_3$ ", J.Chem.Phys., Vol.57, pp.3228-3234, 1972.
30. Johnston, H.S., Gas Phase Reaction Rate Theory, New York, Ronald Press, 1966.
31. JR, Weston, R.E., " $\text{H}_3$  Activated Complex and the Rate of Reaction of Hydrogen Atoms with Hydrogen Molecules", J.Chem.Phys., V.31, pp.892-898, 1959.
32. Badger, R.M., "A Relation Between Internuclear Distances and Bond Force Constants", J.Chem.Phys., Vol.2, pp.128-131, 1934.



33. Herzberg, G., Infrared and Raman Spectra, New York, D. Van Nostrand Company Inc., 1945.
34. Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., Molecular Vibrations, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1955.
35. Çınar, Z., Kuantum Kimyası, İstanbul, Aksoy Matbaası, 1988.
36. Eckart, C., "The Penetration of a Potential Barrier by Electrons", Phys.Rev., Vol.35, pp.1303-1309, 1930.
37. Berces, T., Dombi, J., "Evaluation of the Rate Coefficients and Arrhenius Parameters of Hydrogen Atom Transfer Reactions. I. The Method", Int.J.Chem.Kint., Vol.12, pp.123-139, 1980.
38. Benson, S.W., "Bond Energies", J.Chem.Educ., Vol.42, pp.502-518, 1965.
39. Benson, S.W., Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., New York, John Wiley and Sons, Inc., 1976.
40. TRC Tables Selected Values of Properties of Chemical Compounds, V.II., Thermodynamics Research center Texas A and M University Thermodynamics Research Center., 1976.
41. Sanderson, R.T., Chemical Bond and Bond Energy, 2nd Ed., New York, Academic Press, 1976.



42. Mc.Millen, D.F., Golden, D.M., "Hydrocarbon Bond Dissociation Energies", Ann.Rev.Phy.Chem., Vol.33, pp.493-532, 1982.
43. Cotton, F.A., Wilkinson, G., Basic Inorganic Chemistry, pp.51., New York, John Wiley and Sons Inc., 1976.
44. Sverdlov, L.M., Kovner, M.A., Krainov. E.P., Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules. New York, John Wiley and Sons Inc., 1974.
45. Carr, R.W., "Predictions of the Rates of Hydrogen Abstraction by  $\text{CH}_2$  ( $^3\text{B}_1$ ) by the Bond-Energy Bond-Order Method", J.Phys.Chem., Vol.76, pp.1581-1586, 1972.
46. Weissman, H.B., Meister, A.G., Cleveland, F.F., "Substituted Methanes. XXVIII. Infrared Spectral Data and Assignments for  $\text{CHCl}_2\text{F}$  and  $\text{CHClF}_2$  and Potential Energy Constants and Calculated Thermodynamic Properties for  $\text{CHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CDCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CHClF}_2$  and  $\text{CDClF}_2$ ", J.Chem.Phys., Vol.29, pp.72-77, 1958.
47. Glockler, G., Leader, G.R., "The Fundamental Frequencies of Certain Trihalomethanes", J.Chem.Phys., V.8, pp.699-705, 1940.
48. Berces, T., Dombi, J., "Evaluation of the Rate Coefficients and Arrhenius Parameters of Hydrogen Atom Transfer Reactions II. Application of the Method", Int.J.Chem.Kint., V.12, pp.183-214, 1980.
49. Brand, J.C.D., Speakman, J.C., Tyler, J.K., 2nd.Ed, Molecular Structure The Physical Approach, Great Britain, Inwin Brother L.T.D., Woking, 1975.



## ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında İstanbul'da doğdum. İlk ve Orta eğitimimi İstanbul'da tamamladıktan sonra 1985 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenimime başladım. 1989 yılında Kimyager olarak mezun olduktan sonra aynı Fakültenin Fizikokimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans programıma başladım.

