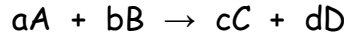


## 5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

### Kinetik: Tepkime Hızları, Dereceleri, Yarı Ömürleri



Tepkime Hızı:

$$\text{Hız} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

DeneySEL olarak  $\Rightarrow \text{Hız} = k \prod_{i=1}^N C_i^{\gamma_i}$

Burada  $k$  = hız sabiti  
 $C_i$  = "i" tepkeninin konsantrasyonu  
 $\gamma_i$  = "i" tepkenine göre tepkime derecesi

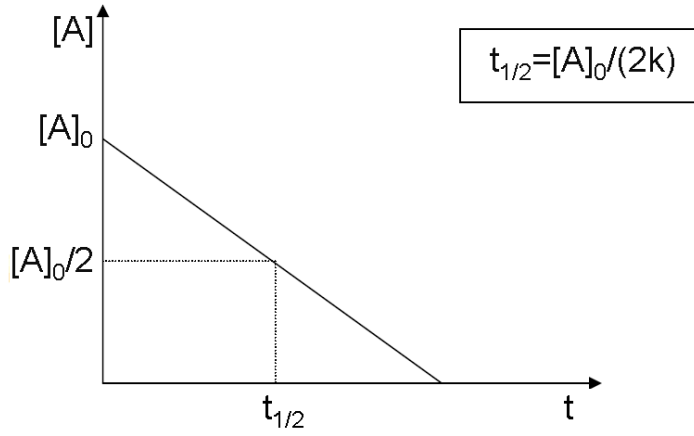
$$\sum_i \gamma_i = \text{Bütün tepkimenin hızı}$$

### I) Sıfırıncı Dereceden Tepkimeler (nadir görülür)

A → ürünler

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad \{k, [\text{mol}/(\text{litre saniye})] \text{ cinsindedir}\}$$

$$\boxed{[A] = -kt + [A]_0}$$



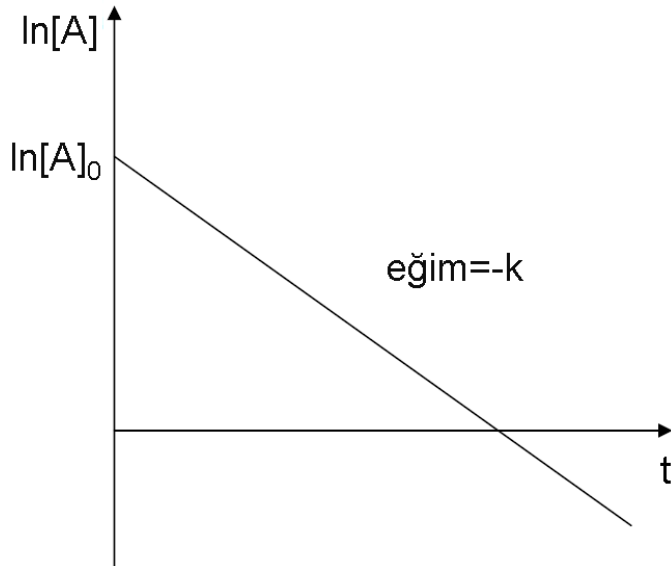
## II) Birinci Dereceden Tepkimeler

$A \rightarrow$  ürünler

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \{k, [1/\text{saniye}] \text{ cinsindedir}\}$$

$$\boxed{-\frac{d[A]}{dt} = k[A]}$$

$$\boxed{\ln[A] = -kt + \ln[A]_0}$$



$$\boxed{t_{1/2} = (\ln 2) / k = 0,693 / k}$$

$$\boxed{k = (0,693) / (t_{1/2})}$$

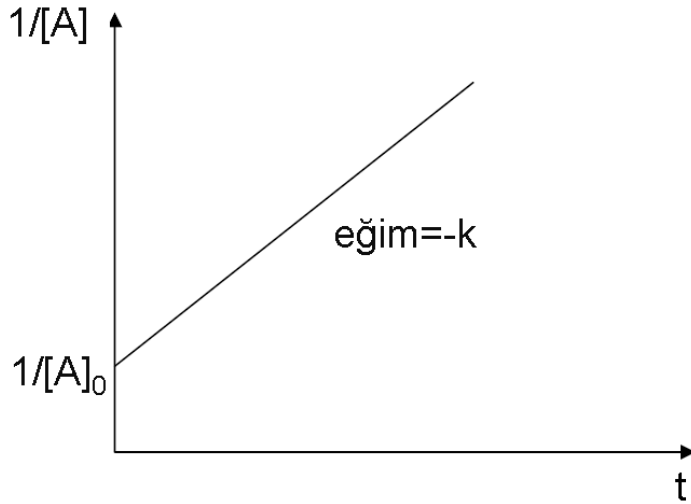
## III) İkinci Dereceden Tepkimeler

a) Bir bileşende ikinci derece

$2A \rightarrow \text{ürünler}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$



$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

b) İki bileşenin her birinde birinci derece

$A + B \rightarrow \text{ürünler}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \quad [A]_0 \neq [B]_0$$

Özel durumlar:

$$i) \quad [A]_0 = [B]_0 \Rightarrow \begin{cases} \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \\ [A] = [B] \end{cases}$$

Bu, bir bileşende ikinci dereceye benzemektedir.

$$ii) \quad [A]_0 \neq [B]_0 \Rightarrow [B] = [B]_0 e^{-kt}$$

Burada  $k' = [A]_0 k$

Bu, yalnızca 1.dereceden bir tepkimedir.

## Tepkime Derecelerinin Belirlenmesi

### I) Bilgi toplama

- Tepkimeyi durdurup, derişimler ölçülür
  - Gaz fazında zamana göre basınç ölçülür
  - Tepkenleri ve ürünleri derişimleri spektroskopik olarak takip edilir
- vb.

### II) Bilgiyi değerlendirme

#### A) Bir tepkenli tepkimeler:

$A \rightarrow$  ürünler

- Grafik veya değerlendirme t ye göre [A]  
t ye göre ln[A]  
t ye göre 1/[A]  
...

ve hangisinin doğru bir çizgi verdiğini bulunur.

- Yarı ömür yöntemi:  $t_{1/2}$  ye göre  $[A]_0$  ölçün.

1.derece  $\rightarrow t_{1/2} \propto [A]_0^0$

2.derece  $\rightarrow t_{1/2} \propto [A]_0^{-1}$

vb.

c) Çoklu yarı ömürleri ( $t_{3/4}$  ve  $t_{1/2}$ ) ( $t_{3/4}$  te  $[A]=[A]_0/4$ )

$$1.\text{derece} \rightarrow t_{3/4} = (2\ln 2)/k \Rightarrow \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 2$$

$$2.\text{derece} \rightarrow t_{3/4} = 3/([A]_0 k) \Rightarrow \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 3$$

## B) Birden daha fazla tepken içeren tepkimeler:

Örneğin,  $A + B + C \rightarrow$  ürünler

a) Başlangıç hızı yöntemi

$$[A]_0 \text{ için } \left. \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right|_{t=0} = R_0 \approx k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma$$

$$[A]'_0 \text{ için } \left. \frac{\Delta[A]'}{\Delta t} \right|_{t=0} = R'_0 \approx k[A]'_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma$$

Deneyssel olarak,  $\frac{R_0}{R'_0} = \left( \frac{[A]_0}{[A]'_0} \right)^\alpha$  yı belirlenir.

$$\text{Eğer } 2[A]'_0 = [A]_0 \text{ ve sonrasında, } \frac{R_0}{R'_0} = 1 \Rightarrow \alpha=1$$

$$\frac{R_0}{R'_0} = \sqrt{2} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{2}$$

$$\frac{R_0}{R'_0} = 2 \Rightarrow \alpha=1$$

$$\frac{R_0}{R'_0} = 4 \Rightarrow \alpha=2$$

vb...

b) Baskılama veya ayırma (amaç, problemi bir tepkenli sisteme benzer hale getirmektir).

$[A]_0 \ll [B]_0, [C]_0$  olacak şekilde alın.

Örneğin, B ve C ile baskılama sistemi.

Sonra,  $[B] \sim [B]_0$  ve  $[C] \sim [C]_0$

Sonuç olarak  $-\frac{d[A]}{dt} \approx k[A]^\alpha$  olsun.

Burada,  $k' = k[B]_0^\beta [C]_0^\gamma$  dir.

Tepkime böylece bir tepkenli yalancı  $\alpha$ -derece olur.