

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

Kompleks Tepkimeler ve Mekanizmaları

Mekanizmalar: Bir tepkimeyi oluşturan bir dizi temel basamak vardır.

Örneğin; $A + B + 2 C \rightarrow D + E$

Muhtemel bir mekanizma: :

$$\begin{array}{l} A + B \rightarrow F \\ F + C \rightarrow G + D \\ G + C \rightarrow E \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Temel} \\ \text{Tek Basamaklı} \\ \text{Tepkimeler} \end{array} \right.$$

F ve G, tepkime ara ürünleridir.

Molekülerite: Bir temel basamakta tepkimeye giren molekül sayısı

Tek basamaklı temel tepkimeler için, Molekülerite = Tepkime derecesi

$A \rightarrow \text{ürünler}$	1. dereceden	$\text{hız}=k [A]$	Tek moleküllü
$2A \rightarrow \text{ürünler}$	2. dereceden	$\text{hız}=k [A]^2$	İki moleküllü
$A + B \rightarrow \text{ürünler}$	2. dereceden	$\text{hız}=k [A] [B]$	İki moleküllü
$A + B + C \rightarrow \text{ürünler}$	1. dereceden	$\text{hız}=k [A] [B] [C]$	Üç moleküllü

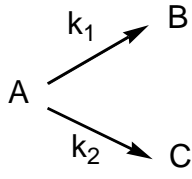
vb.

Molekülerite, moleküllerin çarpışması ve tek basamakta ürünleri meydana gelmesi için ihtiyaç duyulan molekül sayısıdır.

Bazı Basit Mekanizmalar

I) Paralel Tepkimeler

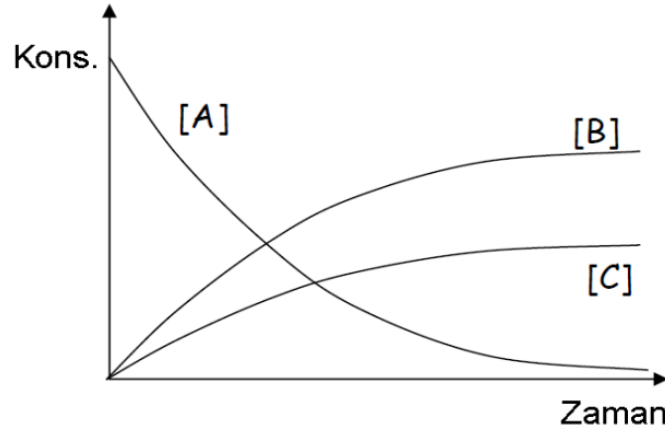
a) Paralel 1. dereceden tepkimeler



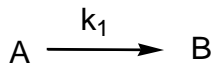
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]$$

$$\begin{aligned}
 [A] &= [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} & [B] &= \frac{k_1[A]_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \\
 [C] &= \frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})
 \end{aligned}$$

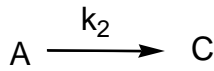
Ayrışma Hızı: $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$



b) Paralel 1. ve 2. dereceden tepkimeler



$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$



$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]^2$$

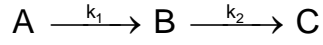
$$[A] = \frac{k_1[A]_0}{e^{k_1 t} (k_1 + k_2[A]_0) - k_2[A]_0}$$

Sınırlayıcı durumlar:

i) $k_2[A]_0 \ll k_1 \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$

$$\text{ii) } k_2[A]_0 \gg k_1 \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t$$

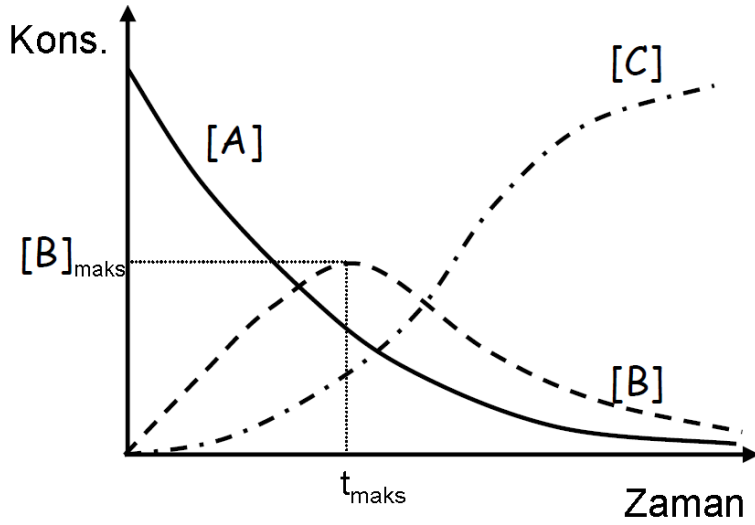
c) Ardışık veya sıralı tepkimeler (1. derece)



$$\begin{array}{l} -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad -\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \end{array}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad [B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad ; \quad k_1 \neq k_2 \quad \text{olduğunda}$$

$$[C] = [A]_0 \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right\}$$



$$t_{\text{maks}}^B = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad ; \quad k_1 \neq k_2 \quad \text{olduğunda} \quad [B]_{\text{maks}} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t_{\text{maks}}^B}$$

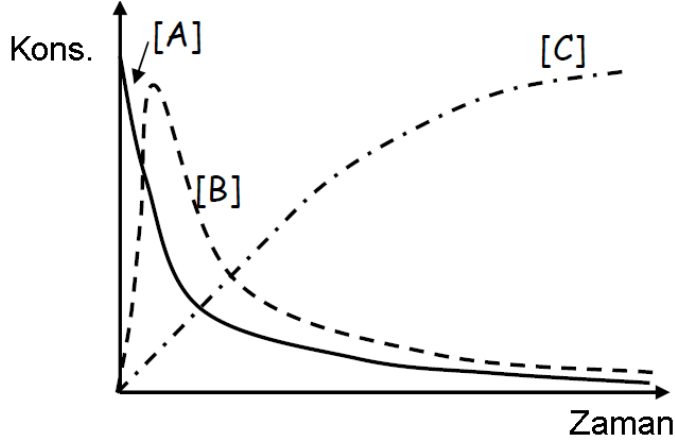
Sınırlayıcı durumlar:

i) $k_1 = k_2$ (ev ödevi)

ii) $k_1 \gg k_2$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad [B] \approx [A]_0 e^{-k_2 t}$$

$$[C] \approx [A]_0 (1 - e^{-k_2 t})$$

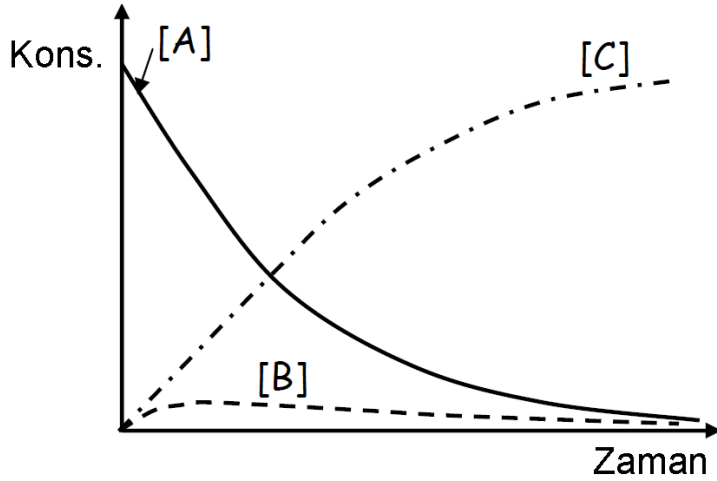


$B \xrightarrow{k_2} C$, hız belirleyen basamaktır.

iii) $k_1 \ll k_2$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad [B] = \frac{k_1}{k_2} [A]$$

$$[C] = [A]_0 - [A]$$



$A \xrightarrow{k_1} B$, hız belirleyen basamaktır.