

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 (devamı)

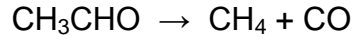
IV) Zincir Tepkimeleri

Mekanizmadaki bir basamaktan ürünün, bir önceki basamak için tepken olduğu durumlar (örneğin, tepkime kendi kendini besler)

a) Durgun veya kararlı zincir tepkimeleri

Tepken ara ürünlerin derişimi, zaman içinde sabittir veya yavaşça azalır.

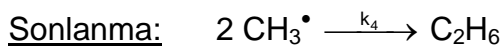
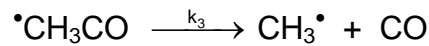
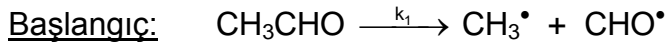
Örnek :

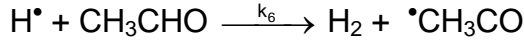


Deneysel gözlemler: Küçük miktardaki C_2H_6 ve H_2 , ürün olarak açığa çıkar ve tepkime hızı $\propto [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$.

(Bunlar, bir zincir tepkimesinin işaretidir)

Bu tepkime için önerilen mekanizma:





Kinetik Eşitlikler:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2[CH_3^\bullet][CH_3CHO]$$

$$\frac{d[CH_3^\bullet]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3^\bullet][CH_3CHO] + k_3[\bullet CH_3CO] - 2k_4[CH_3^\bullet]^2$$

$$\frac{d[CH_3CO^\bullet]}{dt} = -k_2[CH_3^\bullet][CH_3CHO] - k_3[\bullet CH_3CO]$$

Kararlı Hal (K.H.) yaklaşımını kabul edelim

([Ara ürünler = az])

$$\frac{d[CH_3^\bullet]}{dt} = \frac{d[CH_3CO^\bullet]}{dt}$$

← Kararlı Hal Yaklaşımı

$$\Rightarrow [CH_3^\bullet]_{kh} = \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2}$$

Sonuç olarak

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$

Zincir Uzunluğu: Başlangıç basamağı başına olan çoğalma basamağı sayısı

$$= \frac{\text{ürün oluşma hızı}}{\text{başlangıç radikali oluşma hızı}}$$

$$= \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}}{k_1[CH_3CHO]}$$

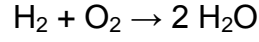
$$= \frac{k_2}{\sqrt{2k_1k_4}} [CH_3CHO]^{1/2} \quad (\text{deneysel olarak}=300)$$

b) Durgun olmayan veya kararsız zincir tepkimeleri:

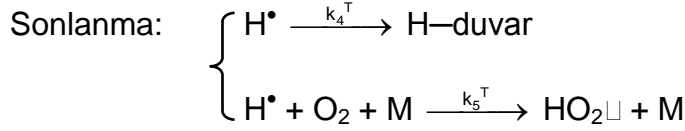
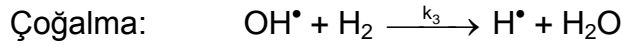
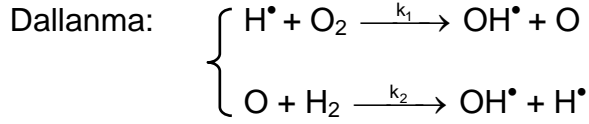
Çoğalma, tepken ara ürünlerinin konsantrasyonunu artıran bir dallanma basamağı içerir.

⇒ **PATLAMA !!**

Örneğin: Su oluşturmak üzere hidrojenin yanması.



Mekanizma:



Kinetik Eşitlikler

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = R_1 - k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}][\text{H}_2] + k_3[\text{OH}][\text{H}_2] - k_4^T[\text{H}] - k_5^T[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}]$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}][\text{H}_2]$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}][\text{H}_2] - k_3[\text{OH}][\text{H}_2]$$

Kararlı Hal Yaklaşımını düşünün ([Ara ürünler] = az, $d[\text{ara ürünler}]/dt \approx 0$)

Eğer kararlı hal uygulaması başarısızsa \Rightarrow **PATLAMA (çünkü doğru değildir)**

[Ara ürünler]_{kh} için çözüm

$$[\text{O}]_{\text{kh}} = \frac{k_1 [\text{H}][\text{O}_2]}{k_2 [\text{H}_2]}$$

$$[\text{O}]_{\text{kh}} = \frac{k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}]_{\text{kh}}[\text{H}_2]}{k_3[\text{H}_2]} = \frac{2k_1[\text{H}][\text{O}_2]}{k_3[\text{H}_2]}$$

$$\left. \frac{d[\text{H}]}{dt} \right|_{\text{kh}} = R_1 + \left\{ 2k_1[\text{O}_2] - (k_4^T[\text{H}]_{\text{kh}} + k_5^T[\text{H}]_{\text{kh}}[\text{O}_2][\text{M}]) \right\} [\text{H}]_{\text{kh}} = 0$$

Sonuç olarak...
$$[H]_{kh} = \frac{R_I}{k_4^T + k_5^T [O_2][M] - 2k_1[O_2]}$$

Sınırlayıcı Koşullar

i) Düşük Basınç $(k_1[O_2], k_5^T [O_2][M]) \ll k_4^T$

Duvar çarpışmaları dallanma üzerinde baskındır \Rightarrow Kararlı Hal uygulaması, doğrudur.

Patlama olmaz

ii) Orta Basınç $2k_1[O_2] \approx k_4^T + k_5^T [O_2][M]$

Dallanma önemlidir, $[H]_{kh}$ büyüktür ! \Rightarrow Kararlı Hal uygulaması, doğru DEĞİLDİR.

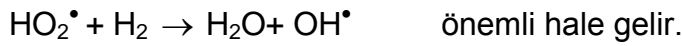
PATLAMA !!

iii) Daha Yüksek Basınç $k_5^T [O_2][M] > 2k_1[O_2]$

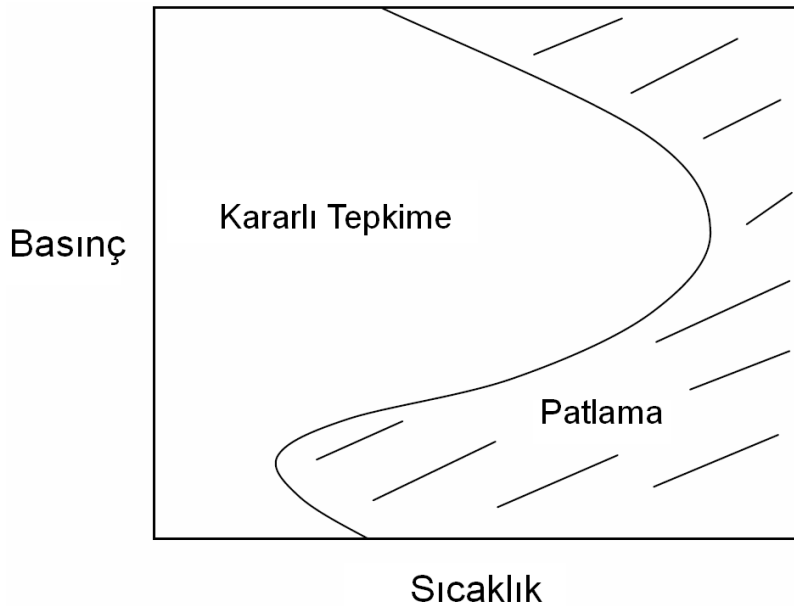
Sonlanma, dallanma üzerinde baskındır \Rightarrow Kararlı Hal doğrudur.

Patlama olmaz

iv) Çok Yüksek Basınç



Bu, OH^* yi besler \Rightarrow **PATLAMA !!**



Hidrojenin Bozunma kararlılığı için P-T faz diyagramı

Örneğin, dallanma zincir tepkimeleri nükleer tepkimelerde de meydana gelir. ^{235}U in fisyon tepkimesinde tepkimeyi başlatan her bir nötron için 3 tane nötron üretilir. Nükleer reaktörlerde kontrol çubukları nötronları absorplayarak zinciri sonlandırır ve tepkimeyi kontrol eder (operatörün umursamaz ve kontrol çubuklarını daldırmayı unutursa, reaktör çekirdeğinde erime meydana gelir).