

5.111 Ders 31

Kinetik

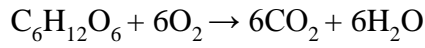
Konular: Kimyasal Tepkimelerin Hızları ve Hız Yasası

Bölüm 13.1-13.5

Bir kimyasal tepkime için, şunlar sorulmalıdır: tepkimenin olup olmayacağı (termodinamik) ve tepkimenin ne kadar hızlı olacağı (kinetik)

Bir kinetik deneyi, kimyasal tepkimede yer alan bir madde derişiminin zamanla değişim hızını ölçer.

Glükozun yükseltgenmesi



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = -2816 \text{ kJ/mol}$$

$$T\Delta S^\circ \text{ veya } \Delta S^\circ (+)$$

$$\Delta G^\circ = -2,885 \text{ kJ/mol}$$

Termodinamik olarak uygun.

Enerji kaynağı olarak yararlı olması için, glükozun yükseltgenme tepkimesi yeteri kadar hızlı olmalıdır.

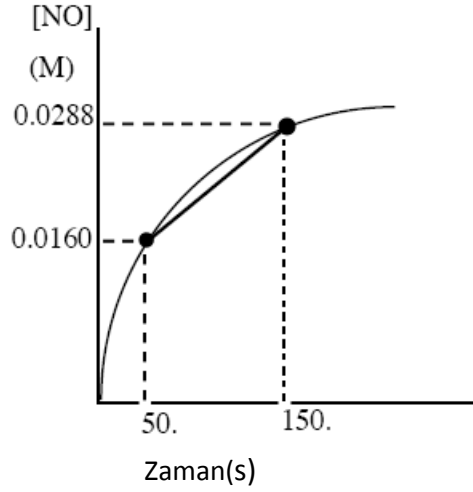
Glükozun yükseltgenmesi yavaştır. Vücut, tepkimeyi hızlandırmak için enzim adı verilen protein katalizörleri kullanır.

Tepkime hızlarına etki eden faktörler

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

### Tepkime hızlarını ölçme

Örneğin şu tepkimeyi düşünün:  $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$



NO derişimindeki değişimi izleyebilirsiniz.

ortalama hız = derişimde değişim/ zamanda değişim

$$\text{ortalama hız} = \Delta[\text{NO}] / \Delta t$$

$$\text{ortalama hız} = \frac{0.0288 - 0.0160 \text{ M}}{150. - 50. \text{ s}} = 1.28 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

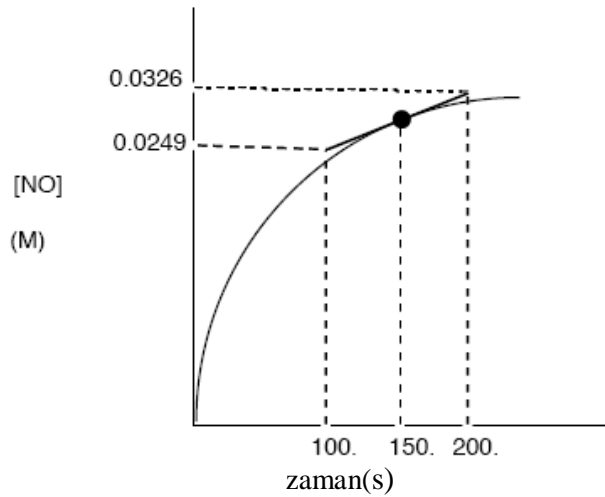
ortalama hız, seçilen zaman aralığına bağlıdır.

$$\text{Anlık hız} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[\text{NO}]_{t+\Delta t} - [\text{NO}]_t}{\Delta t} = \frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

$\Delta t$  0 a yaklaşırken, hız t zamanında eğriye tanjant olan çizginin eğimidir.

$$t=150 \text{ s de anlık hız} = \frac{0.0326 - 0.0249 \text{ M}}{200. - 100. \text{ s}} = 7.7 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1} \text{ dir.}$$

Başlangıç hızı = zamanın sıfır saniyeye eşit olduğundaki anlık hız



### Hız ifadeleri

Tekrar düşünün:  $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

NO veya CO artışını,  $\text{NO}_2$  veya CO azalışını izleyebilirsiniz

$$\text{hız} = \frac{-d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{-d[\text{CO}]}{dt} = \quad =$$

ara ürünlerin ve/veya ara ürün derişimlerinin zamandan bağımsız olduğunu farz edin

Genel olarak  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$

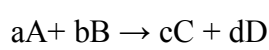
$$\text{hız} = \frac{-1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

Örnek  $2\text{HI} (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$

$$\text{hız} = \quad = \quad =$$

## Hız Yasaları

Hız yasası hız ve derişim arasındaki ilişkidir; k aralarındaki orantı sabitidir, hız sabiti de denir.



$$\text{hız} = k [A]^m [B]^n \dots$$

m ve n, sırasıyla, A ve B nin tepkime derecesidir

k hız sabitidir.

### Hız yasaları hakkında gerçekler

(1) Hız yasası deneysel gözlemlerin bir sonucudur. Tepkimenin stokiyometrisine bakılıp hız yasası öngörülemez (tepkime, bir elementer tepkime olmadıkça – buna sonra tekrar döneceğiz).

(2) Hız yasası reaktiflerle sınırlı değildir. Ürün terimlerini de kullanabilirsiniz, yani,

$$\text{hız} = k[A]^m [B]^n [C]^c$$

(3) Hız yasası =  $k[A]^m [B]^n$ , için **m**, A' nin tepkime derecesidir. **n**, B nin tepkime derecesidir. **m** ve **n** tamsayı, kesirli sayı, negatif veya pozitif olabilir.

m=0	Sıfıncı derece	$\text{hız} = k$	Derişim iki kat/ hız değişmez
m = 1/2	Yarım derece	$k[A]^{1/2}$	Derişim iki kat/1.4xhız
m = 1	Birinci derece	$k[A]$	Derişim iki kat/ hız iki kat
m = 2	İkinci derece	$k[A]^2$	Derişim iki kat/hız dört kat Derişim üç kat/ 9 x hız
m = -1		$k[A]^{-1}$	Derişim iki kat/hız yarım ( $2^{-1}$ )
m = -1/2		$k[A]^{-1/2}$	Derişim iki kat/0.7xhız ( $2^{-1/2}$ )

(4) Toplam tepkime derecesi hız yasasındaki üstlerin toplamıdır. Hız =  $k[A]^2[B]$  için, toplam tepkime derecesi \_\_\_\_\_ dır.

(5) k'nın birimi değişkendir. Hız ve derişim birimlerini kullanarak k'nın birimini bulabilirsiniz.

### İntegre Hız Yasaları

Başlangıç hızlarını ölçmek zor olabilir çünkü kısa bir zaman aralığında derişimdeki küçük değişimi tayin etmek gerekir. Dięer bir yol integrali alınmış hız yasalarını kullanmaktır. Bunlarda derişim doğrudan zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilir.

Birinci Derece  $A \rightarrow B$

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

derişim ve zaman terimlerini ayırın

$$\frac{1}{[A]} \cdot d[A] = -k dt$$

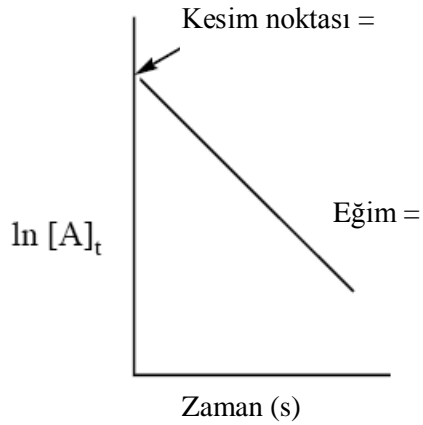
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt \quad \text{or} \quad \boxed{\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0}$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$\boxed{[A]_t = [A]_0 e^{-kt}}$$



$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

$$y = mx + b$$

### Birinci derece için Yarı-Ömür (yarılanma süresi)

Yarı-ömür başlangıç derişiminin yarıya inmesi için geçen zamandır ( $t_{1/2}$ )

Yukarıdakinden

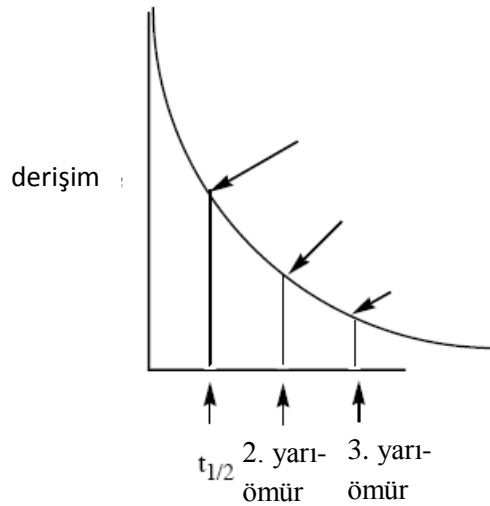
$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \left( \frac{[A]_0}{2} \right) = -kt_{1/2}$$

$$\ln 1/2 = -kt_{1/2}$$

$$-0.6931 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{k}$$



Aynı materyal için 1 ton' dan ½ tona düşmek mi yoksa 1 gram' dan ½ grama düşmek mi, daha fazla zaman alır?