

5.111 Ders 32

Kinetik Konular: Radyoaktif Bozunma, İkinci Dereceden İntegre Hız Yasaları, Kinetik ve Kimyasal Denge, Tepkime Mekanizmalarına Giriş
Bölüm 13 (s 498-501, 507-508) ve Bölüm 17 (s 660-664)

Radyoaktif Bozunma

Bir çekirdeğin bozunması, çevresindeki bozunmuş olan çekirdek sayısından _____

Birinci dereceden hız yasası uygulanabilir:

$$[A] = [A]_0 e^{-k t} \quad \text{ve} \quad t_{1/2} = \frac{0.6931}{k}$$

Ancak, birinci dereceden integre edilmiş hız yasası, derişim yerine N (çekirdek sayısı) cinsinden ifade edilir.

$$N = N_0 e^{-k t}$$

k ≡ bozunma sabiti
t ≡ zaman
N₀ ≡ başlangıçtaki çekirdek sayısı

Kimyasal kinetik – derişimlerin zaman içindeki değişimleri izlenir.

Çekirdek kinetiği –Geiger sayacı (ışma dedektörü) ile bozunma hızındaki değişim izlenir

Bozunma hızına Aktivite (A) adı verilir.

$$\text{Aktivite} = A = \frac{-dN}{dt} = k N$$

çünkü aktivite çekirdek sayısı (N) ile orantılıdır:

$$N = N_0 e^{-k t} \quad \text{yerine} \quad A = A_0 e^{-k t} \quad \text{ifadesi kullanılabilir.} \quad A \equiv \text{Aktivite}$$

$$A_0 \equiv \text{başlangıç aktivitesi}$$

Aktivite için S.I.birimi becquerel (Bq) dir.

1 Bq ≡ saniyedeki 1 radyoaktif bozunma

Eski birim curie (Ci) dir. Ci = saniyede, 3.7×10^{10} bozunma

Işıma türü çizelgesi s. 701

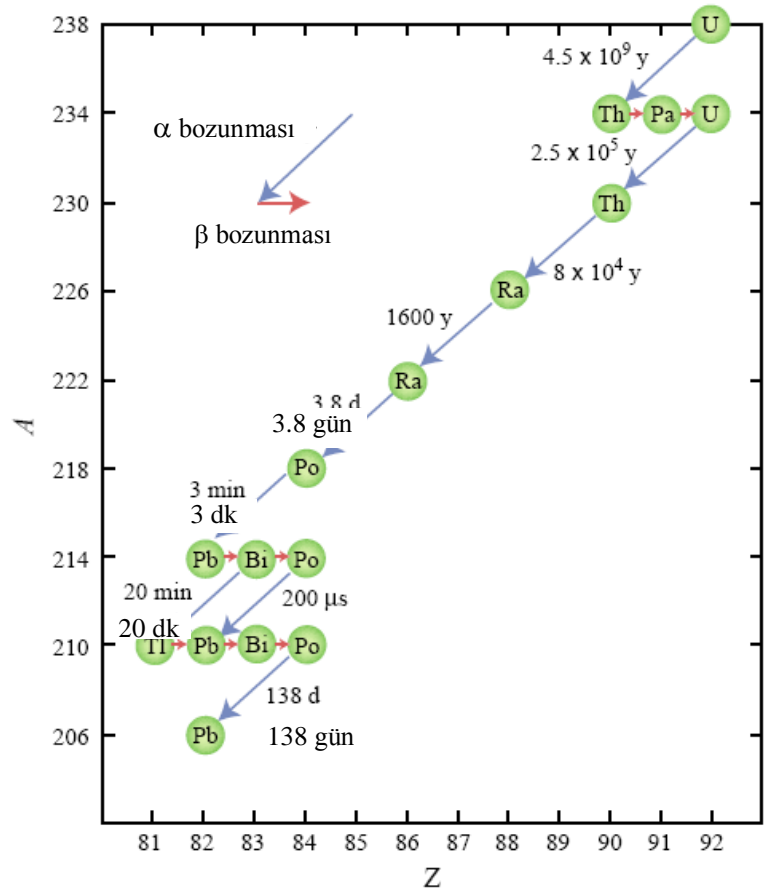
alfa bozunması – helyum-4 çekirdeğinin (2 proton, 2 nötron) kütle değişimi

beta bozunması – kütle değişim yok (parçacık = elektron)

Yarı-ömür (yarılanma süreleri) çizelgesi
s. 713

Uranyum238 bozunma serisi
s. 706 (A = atom kütlesi, Z= atom sayısı)

Yarılanma Sürelerimizin Günleri
Kimyacı Şair: Mala Radhakrishnan



MIT açık ders arşivi materyali

Radyoaktif Bozunma Örneği

$0.50 \text{ g } ^{239}_{84}\text{Pu}$ ($Z:94$, $t_{1/2} = 24,000 \text{ yıl}$ ($7.6 \times 10^{11} \text{ s}$)) çekirdeğinin başlangıç aktivitesini ve 17 yıl ($5.4 \times 10^8 \text{ s}$) sonraki aktivitesini bulunuz.

N_0 değerini bulun.

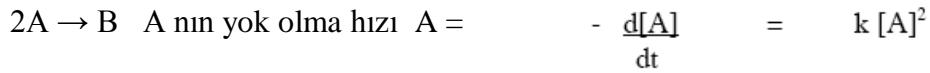
k değerini bulun.

A_0 değerini bulun.

A değerini bulun.

Radyoaktif Bozunmanın Tıptaki Kullanımı. Örnek: Teknesyum-99 tıpta en yaygın olarak kullanılan radyoaktif çekirdektir. Tanısal (diyagnostik) organ görüntüleme ve kemik taramalarında kullanılır, sadece ABD de yılda 7 milyondan fazla kullanılır. Kimya profesörümüz Alan Davison, teknesyum için patent, *cardiolite*TM, alanlardan biridir.

İkinci Derece İntegre Hız Yasaları (Bölüm 13.6)



Değişim ve zaman terimlerini ayıralım.

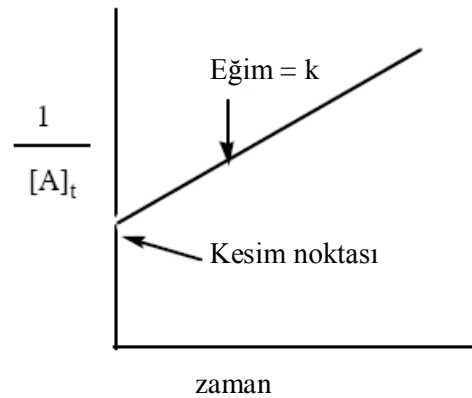
$$\frac{1}{[A]^2} d[A] = -k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$- \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right) = -k t$$

$$\frac{1}{[A]_t} = k t + \frac{1}{[A]_0}$$

$$y = mx + b$$



İkinci derece yarı-ömür

$$\frac{1}{[A]_t} = k t + \frac{1}{[A]_0}$$

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

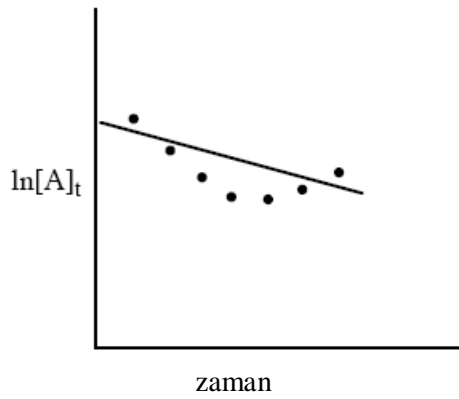
$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k t_{1/2}$$

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

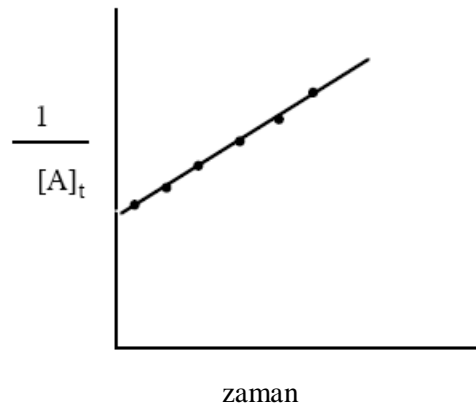
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

İkinci derecede yarı ömür başlangıç derişimine bağlıdır.

Aslında, tepkimenin birinci veya ikinci dereceden olup olmadığı, deneysel olarak tayin edilir.



Birinci derece grafięi



İkinci derece grafięi

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

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

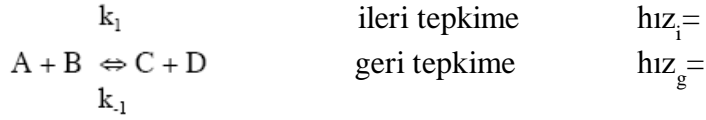
Kinetik ve Kimyasal Denge

Dengede, ileri ve geri tepkime hızları birbirine eşittir.

A + B \rightleftharpoons C + D şeklinde bir kimyasal tepkime için denge sabiti

K=

Hem ileri hem de geri tepkimenin ikinci dereceden olduğu, aşağıdaki hız yasasına sahip bir tepkime farz edin:



Dengede, bu hızlar eşittir: $k_1 [A][B] = k_{-1} [C][D]$

ve
$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Bu nedenle
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Bir tepkimenin denge sabiti, genel tepkimeye katkıda bulunan elementer tepkimelerin ileri ve geri hız sabitlerinin oranına eşittir.

Kinetik terimlerle denge sabitleri:

$K > 1$ $k_1 > k_{-1}$

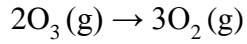
$K < 1$ $k_1 < k_{-1}$

Tepkimeler, genel olarak tek bir adımda oluşmaz, bir seri çok sayıda adım içerir.

Her bir adıma elementer tepkime adı verilir.

Genel tepkimenin derece ve hız yasası, denkleştirilmiş tepkimenin stokiyometrisinden türetilemez.

Elementer tepkimeler için derece ve hız yasası öngörülebilir. Elementer tepkimeler tam yazıldığı gibi meydana gelir.

Örnek: ozonun bozulması

Önerilen mekanizma iki elementer tepkime içerir



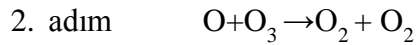
molekularite \equiv ürün oluşturmak için bir araya gelen reaktif moleküllerinin sayısı.

Tek moleküllü – 1 reaktif örn. bozunma, radyoaktif bozunma

İki moleküllü – 2 reaktif örn. İki reaktif ürün oluşturmak için çarpışır

Üç moleküllü – 3 reaktif örn. Üç reaktif ürün oluşturmak için çarpışır (nadir)

Her bir basamak (elementer tepkimeler) tepkimenin genel eşitliğini elde etmek için birbiri ile toplanabilir.



Tepkime mekanizmaları (bir seri elementer tepkime adımları) deneysel olarak test edilmelidir. Tepkime mekanizmalarının doğruluğu kanıtlanamaz. En iyisi, verilerin bir tepkime mekanizması ile uyumlu olmasıdır.