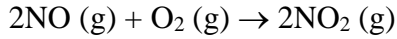


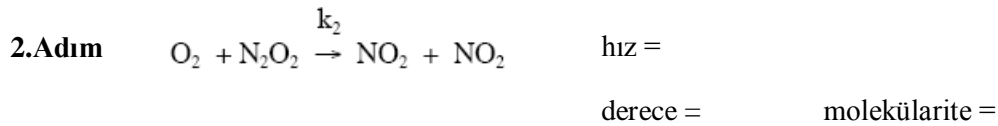
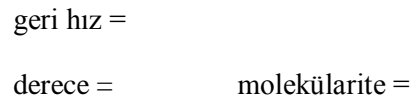
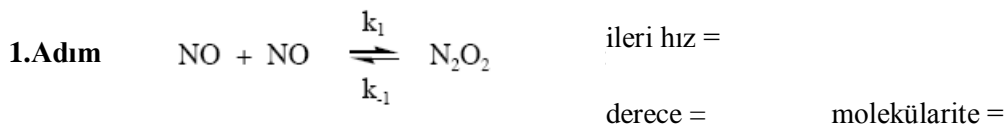
5.111 Ders 33

Kinetik Konular: Tepkime Mekanizmaları Bölüm 13 s 549-552 (3. Baskıda s 502-505)Tepkime Mekanizmalarının İncelenmesi (Bölüm 13.8)

Deneyssel olarak belirlenen  $\text{NO}_2$  'nin oluşum hızı  $k_{\text{gözlenen}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$  dir.

Toplam derece = ? Tek adımlı mekanizma mümkün mü?

Önerilen mekanizma



$\text{NO}_2$  'nin oluşma hızı nedir?  $\text{NO}_2$  2. adımda oluşur ve hız eşitliği şöyledir:

$$\text{NO}_2 \text{ 'nin oluşma hızı} = 2k_2 [\text{O}_2][\text{N}_2\text{O}_2]$$

(2 katsayısının konulması gerekir, çünkü iki molekül  $\text{NO}_2$  oluşmuştur; bu nedenle  $\text{N}_2\text{O}_2$  nin derişimi azalırken  $\text{NO}_2$  nin derişimi iki kat hızlı artar.)

Fakat bu ifade  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  ara ürünü içerir ve bu nedenle kabul edilemez.

$[\text{N}_2\text{O}_2]$ , reaktif, ürün ve hız sabiti cinsinden çözümlenmelidir:

$$\text{N}_2\text{O}_2 \text{ 'nin net oluşum hızı} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] - k_2 [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

Bu noktada, kararlı hal yaklaşımını kullanırız.

**Kararlı-hal yaklaşımı**  $\equiv$  ara ürünün net oluşum hızı sıfıra eşittir veya ara ürünün oluşma hızı ara ürünün tüketilme hızına eşittir.

$$\text{Net hız} = 0 = k_1 [\text{NO}]^2 - k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] - k_2 [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

$[\text{N}_2\text{O}_2]$  için çözülürse:

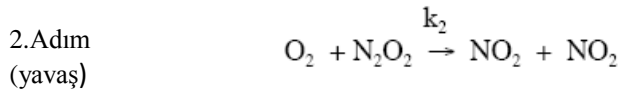
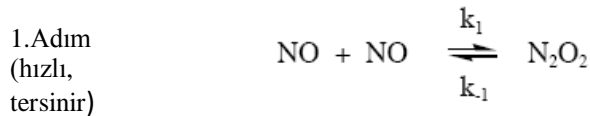
Yeniden düzenlenirse:

" $\text{NO}_2$  ' nin oluşma hızı  $= 2k_2 [\text{O}_2][\text{N}_2\text{O}_2]$ " da yerine konulursa

$$\text{NO}_2 \text{ ' nin oluşma hızı} = \frac{2k_1k_2 [\text{O}_2][\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]}$$

Mekanizma hızlı veya yavaş adım içermezse bu bir cevap olabilir. Yukarıdaki hız yasası deneysel olarak bulunan hız yasası ile uyumlu değildir, bu nedenle mekanizma hızlı ve yavaş adımlara sahip olmalıdır.

Birinci basamağın hızlı ve tersinir, ayrıca ikinci basamağın yavaş olduğu kabul edilirse ne olur?



Bir dizi tepkimede en yavaş elementer adıma hız belirleyen adım (HBB) adı verilir. Hız belirleyen adım, diğer adımlardan çok yavaş olduğundan genel tepkimenin hızını belirler.

Hızlı ve yavaş adımlar hakkında verilen bu önerileri, ara ürün için basitçe ifade edebiliriz.

$$[N_2O_2] = \frac{k_1 [NO]^2}{k_{-1} + k_2 [O_2]}$$

$N_2O_2$ ' nin bozunmasının  $N_2O_2$ ' nin tüketilmesinden daha hızlı olduğu düşünülürse. O zaman

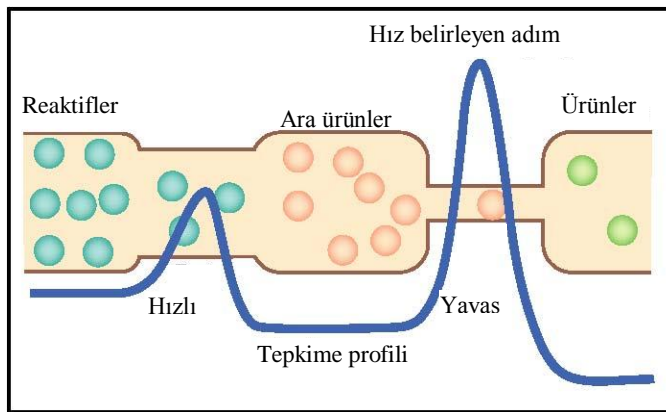
$$k_{-1} [N_2O_2] \gg k_2 [N_2O_2][O_2]$$

$[N_2O_2]$ ' nin bozunma hızı daha hızlıdır tüketilme hızından

ve  $k_{-1} \gg k_2 [O_2]$  o zaman " $k_2 [O_2]$ " terimi ihmal edilir

$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [NO]^2 \quad \text{veya} \quad \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{1. Adım için denge eşitliği}$$

Tersinir ve hızlı bir adımı, yavaş bir adım izlediğinde, ilk adım dengede kalır. Ürünlerin büyük bir kısmı ikinci adım tarafından sifonlanmaz, bu nedenle birinci adımda dengeye ulaşılır.



MIT açık ders materyalleri

Şimdi yerine koyalım  $\frac{k_1}{k_{-1}} [NO]^2$  veya  $K_1 [NO]^2$   $[N_2O_2]$  için

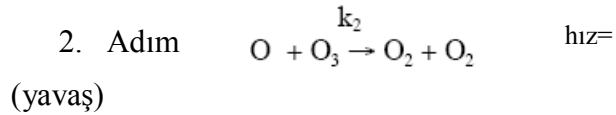
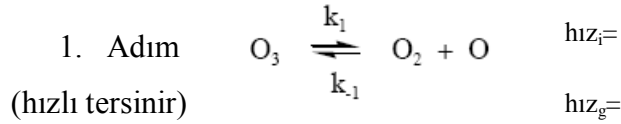
$$\text{hız} = 2k_2 [O_2][N_2O_2] = \frac{2k_1 k_2 [O_2][NO]^2}{k_{-1}} \quad \text{veya} \quad 2K_1 k_2 [O_2][NO]^2$$

$$k_{\text{gözlenen}} = 2K_1 k_2 \quad \text{gözlenen hız sabiti} \equiv k_{\text{gözlenen}}$$

$$\text{hız} = k_{\text{gözlenen}} [O_2][NO]^2 \quad \text{deneysel verilerle uyumludur.}$$

Diğer örnek  $2O_3 \rightarrow 3O_2$

Önerilen mekanizma:



Hız, en yavaş adım ile belirlenir.

$O_2$  oluşum hızı, yavaş adım hızının ( $k_2[O][O_3]$ ) iki katına eşittir, çünkü iki  $O_2$  molekülü oluşur.

Böylece,  $O_2$  nin oluşum hızı =  $2k_2[O][O_3]$  dür, fakat “O” bir ara üründür, “O” derişimi ürünler, reaktifler ve hız sabitleri cinsinden çözümlenmelidir.

Birinci adım hızlı ve tersinir ve ikinci adım yavaş olduğunda, ilk adım dengededir ve şöyle yazabiliriz

$$\frac{[O_2][O]}{[O_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 \quad \text{veya} \quad [O] = \frac{k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2]}$$

Yerine koyulursa:

$$\text{hız} = \frac{2k_2 k_1 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2]}$$

$$\text{hız} = k_{\text{göz}} \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

$O_3$ ' ün derecesi nedir ?

$O_3$ ' ün iki katında / hız ne olur?

$O_2$ 'nin derecesi nedir ?

$O_2$  'nin iki katında /

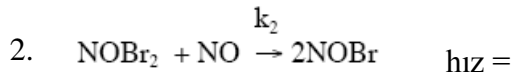
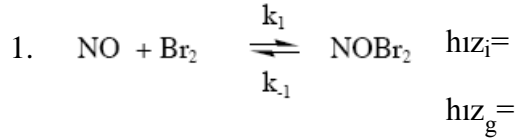
Tepkimenin toplam derecesi nedir?

$O_3$  ve  $O_2$ ' nin iki katında /

Diğer Örnek

Deneysel hız yasasını bilerseniz ( $\text{hız} = k_{\text{gözlünen}} [\text{NO}][\text{Br}_2]$ ) hangi basamağın yavaş olduğunu bulabilirsiniz.

$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$  için önerilen mekanizma



$\text{NOBr}$  oluşum hızı  $= 2k_2 [\text{NOBr}_2][\text{NO}]$

fakat  $[\text{NOBr}_2]$  bir ara üründür

$[\text{NOBr}_2]$ 'deki değişim =

Kararlı hal yaklaşımı:

$$0 = k_1 [\text{NO}][\text{Br}_2] - k_{-1} [\text{NOBr}_2] - k_2 [\text{NOBr}_2][\text{NO}]$$

Yeniden düzenleme:

$$[\text{NOBr}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}][\text{Br}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{NO}]}$$

Yerine koyma:

$$\text{NOBr oluşum hızı} = \frac{2k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{NO}]}$$

Birinci adım yavaş  $k_2 [\text{NO}] \gg k_{-1}$  hız =  
ve ikinci adım hızlı ise hız = toplam derece =

Birinci adım hızlı  $k_{-1} \gg k_2 [\text{NO}]$  hız =  
ve ikinci adım yavaş ise hız = toplam derece =

Deneysel hız yasası, yavaş birinci adım ve hızlı ikinci adım ile uyumludur.