

Bugün yeni materyalleri bitirelim. Pazartesi gününün yeni materyallerini ve kinetik konusunu bitirelim. Bugün, sıcaklık, çarpışma teorisi ve aktifleşmiş kompleks teorisi üzerinde konuşacağız. Kinetik hakkında konuştuğumuz ilk gün, hızı etkileyen faktörleri konuşmuştuk, bunlar ilk derse ait dersnotlarında var, şimdiye kadar anlatıklarımızı kısaca gözden geçirelim ve bundan sonra ne anlatacağımızı bakalım.

54 Bunlar tepkime hızına etki eden faktörlerden bazılarıdır. Tepkime mekanizmalarının tepkime hızına mekanizmanın etki ettiği söylenir. Bu nedenle tepkime mekanizmalarından bahsedeceğiz. Maddelerin derişimi, maddelerin doğası- bu her derse çok iyi uyar. Derişim teriminin varlığına veya derişim teriminin yokluğa göre, birinci dereceden tepkimeler ve ikinci dereceden tepkimelerden bahsedeceğiz. Materyalleri doğası, bunun üzerinde duracağız, ama bugünün bir numaralı konusu sıcaklık, bunu konuşacağız. Pazartesi günün ise tepkime hızını arttıran katalizörleri anlatacağız, böylece liste tamamlanmış olacak. Sıcaklık ne yapar? Söylediğim gibi tepkime hızına etki eder, “sıcaklık bu faktörlerden sadece biridir” dediğinizi duyuyorum, bu doğru ama, tepkime hızına en fazla etki eden faktör budur.

Gaz fazından bahsedecek olursak, sıcaklık arttıkça, tepkime hızının arttığını gösteren pek çok gözlem yapılmıştır, Pek çoğunuz bunu tahmin edebilir veya bunun farkına varabilir. Bugün daha çok bunun kantitatif etkisinden bahsedeceğiz, sıcaklık arttıkça tepkime hızının ne kadar artacağını, bunu tayin etmek için hangi eşitliği kullanmamız gereğinden bahsedeceğiz.

Bu düşünce uzun süreden beri mevcuttur. 1889 da, Arrhenius hız sabitini sıcaklığa karşı grafiğe aldı. Hız sabitinin doğal logaritmasını sıcaklığın tersine göre grafiğe aldığında bir doğru elde edildiğini gördü. Burada onun çizdiği grafik görünmektedir. Burada hız sabitinin doğal logaritması  $1/T$  ye karşı grafiğe geçirilmiştir, birim  $K^{-1}$  dir ve bir doğru elde etmeyi başarmıştır. Bu durum hız sabitinin sıcaklığın tersi ile exponansiyel olarak değiştiği anlamına gelir. Bir doğru elde etmek için doğal log kullanmanız gerekir, doğal log kullanmazsanız düz bir çizgi elde edemezsiniz.

300 Buradaki bazı terimlere bakalım. Burada doğrunun eşitliği görülmektedir. Hız sabiti  $k$  nın doğal logaritması  $= -E_a$  aktivasyon enerjisi (bugün epeyce konuşacağız) bölü  $RT$ .  $R$  gaz sabitidir ve  $T$  Kelvin cinsinden sıcaklıktır  $+ \ln A$ . Buradaki  $A$  nedir?  $A$  faktörüdür veya pre-exponential faktör de denir,  $k$  ile aynı birime sahiptir,  $k$  bildiğimiz gibi hız sabitidir.

334 Şimdi bu eşitliği, bu grafiği,  $A$  faktörünü ve diğer terimi yani aktivasyon enerjisi hakkında düşünelim.  $A$  faktörü ve aktivasyon enerjisi, çalışılan tepkimeye bağlıdır. Kullanılan materyallerin doğasına bağlıdır. Daha önce söylediğim gibi, materyallerin doğası hakkında konuşacağız. Her tepkimenin bir tane aktivasyon enerjisi vardır.

404 Şimdi  $A$  faktöründen bahsedelim. Bu tam olarak nedir? Bu sizce sıcaklığa bağlı mıdır? Ne düşünüyorsunuz? Kaç kişi evet olduğunu düşünüyor. Bu sıcaklığa bağlı mıdır? Kaç kişi hayır olduğunu düşünüyor? Kimileriniz iddiaya girmek istemiyor. Cevap hayırdır. Şimdi  $A$  faktörünü düşünelim.  $A$  faktörü çok çok büyük sıcaklıklardaki hız sabitidir. Bu grafiğe bakarsanız, bu eksen üzerinde  $k$  nın doğal logaritması  $A$  nın doğal logaritmasına eşittir, yani  $k$  eşittir  $A$  dır. Bu eksene bakacak olursanız, burada hız sabitinin  $A$  faktörüne eşit olduğu durumda  $1/T$  nin sıfır olduğunu görürsünüz.  $1/T$  nin sıfıra eşit olduğunda sıcaklık hakkında ne söylenebilir? Burada doğru olan şey nedir? Burada sıcaklık çok büyüktür. Çok büyük bir sıcaklık hayal edin, öyle ki burada  $k$  hız sabiti  $A$  faktörüne eşit olsun.

A faktörü materyalin doğasına da bağlıdır ve bunun değerini tayin edebilirsiniz. Fakat bu kesinlikle sıcaklığa bağlı değildir. Bu sıcaklığın çok büyük olduğu değerdeki hız sabitidir.

534 Aktivasyon enerjisi nedir? Bunun sıcaklığa bağlı olduğunu düşünüyor musunuz? Ne düşündüğünüzü niçin söylemiyorsunuz? 10 saniye daha. OK Bunu kendi başınıza tartışmanızı istiyorum. Cevabınızın doğru olup olmadığını görerek doğruysa memnun olabilirsiniz. Tekrar oyalayalım. OK 10 saniye daha. Ve doğru cevap? Sanırım çoğunuz bunun cevabını hatırlamıştır. Aktivasyon enerjisi sıcaklığa bağlı değildir. Hız sabitinin  $1/T$  ye karşı çizilen grafiğinde aktivasyon enerjisinin ne olduğunu hesaplayabilirsiniz. Bu doğrunun eğimi aktivasyon enerjisini verir. Aktivasyon enerjisi materyalin doğasına bağlıdır, ama sıcaklığa bağlı değildir. Bugün bunun üzerinde biraz daha konuşacağız.

805 Bunu terk etmeden önce tıklayıcı sorusu hakkında bir şey daha söylemek istiyorum. Son defa, tıklayıcı şampiyonasında, ilk defa bir tekrar oldu, bir kişi iki kez kazandı. Eğer isterseniz, uygulamalar için bir fırsatınız olduğunu düşünüyoruz. Diğer uygulamalar da ikinci kez kazanabilir. Pazartesi günü son tıklayıcı yarışması yapacağız ve eğer beraberlik elde edilirse, sonucu belirlemek için ilave bir soru daha soracağız. Hangi uygulama kazanırsa, o uygulamanın üyelerine özel ödül vereceğiz. Bu pazartesi günü yapılacak. Son şampiyona için iyi bir yarışmacı olmak istiyorsanız, Pazartesi günü kataliz konusunu tekrar etmemi isteyebilirsiniz.

902 Konuya geri dönelim. Son kez aktivasyon enerjisinin sıcaklığa bağlı olmadığını söylemiştik. OK, Son sınavda, formüllerin verildiği sayfada ne göreceksiniz biraz bunlardan bahsedelim; birbirine eşit olan farklı ifadeler görebilirsiniz. Burada doğru denklemini görmektesiniz. Bu doğru denklemi  $\ln k = \ln A - E_a/RT$  şeklinde yazılabilir, buna çoğunlukla Arrhenius eşitliği denir. Aynı doğru denklemi, doğal logaritma içermeyen bir eşitlik olarak da verilebilir,  $k = A x e^{-E_a/RT}$  gibi.. Bu iki eşitlik birbirinin aynısıdır, sınavda her ikisi de verilecektir.

1002 Gaz haricindeki maddelerin benzer davranış gösterdiği bilinmektedir. Buna bir örnek verelim. Gaz haricindeki maddelerin benzer davranış sergilediğini gösterelim. Bunun ne olduğunu bana söyleyebilir misiniz? Bu nedir? Kriket. Kriket Arrhenius davranışı sergiler. Sıcaklık arttıkça, kriket daha iyi ses çıkartır. eğer kamp dışındaysanız, yaz aylarıysa, kulakları sağır edici bir ses duyabilirsiniz, ve şehre geri dönerken çok mutlu olabilirsiniz, çünkü orada sadece ambulans ve arabaların çıkardıkları ses vardır. Özellikle geceleri bu inanılmaz sesi duymak istemezsiniz. Kriketin dönerken çıkardığı sesleri sayarak ve bu eşitliği kullanarak sıcaklığın ne olduğunu hesaplayabilirsiniz. Kriketin çıkardığı sesi kronometre ile 14 saniye olarak saydıysanız buna 40 rakamını ilave ederek sıcaklığı fahrenheit cinsinden bulabilirsiniz. Özetle, bu tür davranışları sadece gazlar göstermez.

1107 Bugün aktivasyon enerjisini konuşmaya devam edeceğiz. Bu tam olarak nedir? İki molekülün bir araya geldiğini düşünelim. İki molekül bir araya geldiğinde, bimoleküler (veya ikimoleküllü) bir tepkime başlar, fakat iki molekülün biraraya gelmesi her zaman tepkimenin devam etmesi ve ürün oluşturması anlamına gelmez, bazen de tepkime olmaz, tepkime devam edip ürün oluşturmaz. Eğer bu moleküller kritik bir enerjiye sahipse, tepkime devam edip ürün oluşturur. Bu kritik enerjiye aktivasyon enerjisi denir, moleküller bu enerjiye sahipse ürün oluşturur. Moleküller belli bir enerjiye sahipse bir araya geldiklerinde tepkimeye girerek ürün oluşturur. Bu aktivasyon enerjisidir. Moleküllerin bir araya gelip tepkime vermesi için gereken minimum kritik enerjidir.

1200 Ok, bu kritik enerji miktarının etkisinin ne olacağını düşünelim. Şüphesiz bunun için sıcaklık olmalıdır. Şimdi bunu düşünelim. TAHTA, grafiğin bir tarafında molekül fraksiyonumuz veya molekül oranımız) var, aşağıda kinetik enerji var. Burada sıcaklığın etkisinin ne olduğunu düşünelim. Düşük sıcaklıklarda, tepkime vermesi için gereken kritik enerjiye sahip moleküllerin oranı düşüktür. Yüksek sıcaklıkta ise, eğri böyle olur. Bu yüksek sıcaklık, bu ise düşük sıcaklıktır. Burada ise tepkime vermesi için gerekli olan aktivasyon enerjimiz vardır. Gördüğümüz gibi, sıcaklık düşükse, tepkimeye girecek molekül sayısı düşüktür. Ama sıcaklık yüksekse, daha fazla sayıda molekül tepkime verecek kritik enerjiye sahip olacaktır. Bu nedenle, düşük sıcaklıkta çoğu molekül tepkimeye girmez, yüksek sıcaklıkta ise, pek çok molekül kritik enerjiye sahip olacaktır, ve aktivasyon enerjisini yenerek, tepkime verebilecektir. Bu nedenle sıcaklık büyük rol oynar. Bu nedenle, hız sabitini öngörmemiz için aktivasyon enerjisi fikrini kullanabiliriz. Şimdi bir örneğe bakalım.

1350 Pek çok insanın diyetinde sakkaroz bulunur. Çoğumuzun beslenme düzeninde sakkaroz vardır. Sindirim sisteminin bir parçası olarak sakkaroz hidrolize girerek glükoz ve fruktoz oluşturur. Vücutta bu tepkimenin hızı ne olabilir? Şimdi bunu düşünelim. Normal vücut sıcaklığı 37° C dir. Bu sıcaklıkta deneysel olarak ölçülen hız sabiti  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dir. Vücut sıcaklığı düşerse ne olur? Vücut sıcaklığı 35° C düşerse ne olur? Buna cevap verebilmek için bu tepkimenin aktivasyon enerjisini bilmemiz gerekir. Bunun değeri 108 kJ/mol dür. Şimdi bir soru sormak istiyorum. 35° C de yeni tepkime hızı ne olacaktır? Bunu bulmak için Arrhenius eşitliğini kullanırız. Birinci sıcaklık için hız sabitine  $k_1$ , ikinci sıcaklık için hız sabitine  $k_2$  deriz. Bu iki eşitliği birleştiririz. Doğal logaritmalar birbirini götürür. Bu sıcaklığa bağlı değildir ve burada kalmasına gerek yoktur. Şimdi bunu çözebiliriz. Bu iki eşitliği birbirinden çıkartalım veya eşitlikleri bölelim. Böylece  $\ln(k_2/k_1) = -E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$  denklemini elde edilir. Bu eşitlik size aşına geldi mi? Bu eşitliği daha önceden görmüş müydünüz? Daha önceden görmüş olduğunuz bir eşitliğe benziyor mu? Bu eşitliğe ne dediğini hatırladınız mı? evet, Van't Hoff eşitliği. Buradaki hız sabitleri yerine orada neyi mukayese etmiştik? Denge sabitlerini. Buradaki  $E_a$  terimi yerine orada ne vardı?  $\Delta H$ , doğru. Bunu hatırlamanıza memnun oldum, çünkü ders sonunda bunlara geri döneceğiz. Bu eşitliği kullanacağız ve bu değerleri eşitlikte yerine koyacağız. Aktivasyon enerjisini eşitlikte yerine koyarken birimine dikkat edin, çünkü gaz sabitindeki Joule değerleri birbirini yok edecek, bu nedenle kJ terimini Joule çevirmeyi unutmayın. Diğerleri yerine koyalım ve  $k_2$  yi çözelim,  $k_2$  nin değeri  $7.6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dir. Yani yavaşlamıştır. Vücut sıcaklığının, normal sıcaklıkta kalmasının önemli olma nedenlerinden biri budur. Vücut sıcaklığı düşerse, vücut tepkimeleri, olmaz, enzimlerin fonksiyonlarını gerçekleştirmez, her şey yavaşlar. Vücut sıcaklığının çok yükselmesi de iyi değildir. Bunu gerçekten korumamız gerekir. MIT ye sıcak iklimlerden gelenlere, L.L. Bean catalogunu öneririm. Ceketler, botlar ve bu tür şeyler satar. Bu kış IAP (Independent Activities Period) geldiğinizde, çok iyi hazırlanmış olmalısınız. Vücut sıcaklığının 37 C nin altına düşmesinin iyi bir şey olmadığını ispat etmek zorunda değilsiniz.

1705 Bu eşitliğin bize ne söylediğini biraz daha düşünelim. Bize söylediği diğer şey şudur: eğer büyük bir aktivasyon enerjisi varsa,  $E_a$  değeri çok büyükse, bu durumda hız sabiti sıcaklığa çok bağlıdır. Bu hız sabitinin sıcaklığa çok bağlı olduğu anlamına gelir. Bu değer gerçekten çok büyükse, sıcaklık arttıkça hız sabitindeki değişme büyük olacaktır. Bunu aklınızda tutun. Daha sonra buna geri döneceğiz.

Sıvı azot sıcaklığında enzim tepkimelerinin hızı ne olur? Bu konuda ne düşünüyorsunuz? Burada 37 C den 35 C ye inildiğinde ne olduğunu gördük. Halbuki sıvı azot çok soğuktur.

Bu sıcaklıkta enzim faaliyetini sürdürdüğü sürece büyük bir şey olmaz, daha önceden söylediğim gibi sadece tepkimeler yavaşlar. Burada bir hile var, bunu araştırmalarımnda kullandım. Bu sıcaklıkta enzimler kristallenir. Enzimleri kristallendirerek belli bir konumdaki yapısını görmek isteriz. Bir tepkimeyi başlatırız belli bir evrede, sıva azota sokarak tepkimeyi durdururuz. Sonra yapısını inceleriz ve neye benzediğini görürüz. Bu sıvı azotun kullanıldığı yerlerden biridir. Şimdi başka bir tepkimeye bakalım. Burada enzim yok, fakat başka şeyler var, sıcaklık düştükçe bunlara ne olacağına bakalım. 1833

1853 Dr. Taylor, bira sıvı azot koyuyor. 1902 OK şimdi bir tepkimeye bakacağız ve ne olduğunu kolayca göreceğiz. Gaha önce glow stics kullandınız mı? Bu kemilüninesans yapan plastik bir çubuktur. Bunun nasıl işlediğini bilemeyebilirsiniz. Glow çubuk içinde iki bölme vardır., her birinin içinde farklı kimyasal maddeler vardır, bunların ne olduğu ticari olarak gizlidir. Bu nedenle tahtaya yazamam. Basitçe, burada bir tepkime meydana gelir. Tepkime sonunda ısı açığa çıkar ve bunun sonunda çeşitli renklerde ışımaya meydana gelir. Buradaki tepkime sonunda açığa çıkan ısı görünür bölgede ışımaya yapmaktadır. Sizce buradaki tepkime ekzotermik mi yoksa endotermik midir? Evet ısı veren bir tepkimedir. Biraz önce Professor Drennen enzimatik tepkimelerin yavaşlatılmasından söz etti. Bradaki tepkimeyi yavaşlatırsak ne olacağını düşünebiliriz. Şimdi bunu sıvı azot içine koyacağım. Gözünüzü üzerinden ayırmayın. Farklı renkli çubuklara bunları birkaç kez deneyeceğim. Turuncu renki glow çubuk ta benzer şekilde davranacak. Burada tepkime yavaşladığında ne olacağını göreceksiniz. Tepkimeyi yavaşlattığımızda ne göreceğiz? Sizce tepkime duracak mı? Evet tamamen duracaktır ve hiçbir şey görmeyeceğiz. İlk tepkimede rengin gittikçe solduğunu görüyor musunuz? Şimdi de yeşil ve sarı çubukları deneyelim. İlk tepkime şu anda durmuş gibi gözüküyor, artık hiçbir renk görmüyoruz. Bunu tekrar oda sıcaklığına getirdiğimizde ne olacağını beklersiniz? Evet, sanırım. Gözünüzü bunların üzerinden ayırmayın. Anlatmaya devam edeceğiz. çünkü oda sıcaklığına kadar ısınmasının ne kadar süreceğini bilmiyoruz. Gözünüzü bunların üzerinden ayırmayın. Sıcaklık yeteri kadar arttığında ışımaya yeniden başlayacaktır. Burada sıvı azotumuz var. kendimi bu çiçekleri dondurmaktan alı koyamıyorum. Bu kimetik ile ilgili değil.- bir bağlantı kurmaya çalışmayın. Fakat, bir çiçeği dondurabiliriz. Bunu yapacağız. OK. Sınav öncesi katarsis (duygu boşalımı, arınma). Daha önce bunu sıvı azot ile deneyen var mı? Doktor ofislerinde kullanılır. Herhangi bir şeyi haldirmek istiyorsanız, üzerine azıcık sıvı azot koyarsınız, burayı yakar ve kırılır. Şizin için iyi bir premed eğitimi. Sanırım buradaki çiçek donmuş. Gördüğünüz gibi, donmuş görünüyor. Yapacaklarımız bu kadar.

2226 Radyoda ilginç bir şey duydum, siğil veya buna benzer şeyleri sıvı azot ile yok ediyorlarmış, bunu yapmanın sıvı azottan daha iyi bir yolu var mı diye konuşuyorlardı. Bununla ilgili bir şey duydunuz mu? Sıvı azottan daha iyi bir yöntem var mı? Koli bantı vardı. Bazı bilim adamları koli bantlarını nerelerde kullanacaklarına bakıyorlar. Pek çoğunuz bilim adamı veya mühendis olmayı planlıyor olabilir. Koli bantı (duct tape) gelecekte hayatımızın önemli bir parçası olabilir. Koli bantı, siğillerin yok edilmesinde sıvı azottan daha başarılı olabilir. Onlar koli bantının pek çok şeyde çok iyi uygulaması olduğunu buldular. Sadece bir şeyde başarılı olmadığını gördüler, Bunun ne olduğunu tahmin edecek olan var mı? Boru tamiri (duct tamiri). Evet, bunda başarılı olmadı. Boruların tamirinde, koli bantlarından çok daha iyi yöntemler vardır. Sanırım, bundan sonra adına boru bantı yerine siğil çıkarıcı bant diyecekler.

2342 OK, Sıcaklık düştüğünde her şey yavaşlamaya başlar. Fakat moleküllerin tepkime vermesi isteniyorsa, belli bir enerjiye sahip olması gerekir. Aktivasyon enerjisini yenmek için moleküllerin belli bir enerjiye sahip, kritik bir enerjiye sahip olması gerekir. Tekrar ediyorum,

moleküller bir araya geldiğinde, şuna bir dakika bakın, mesela, moleküller tepkime vermek için bir araya geldiklerinde, tepkime vereceklerse, bunlara eşlik eden bir miktar enerjiye ihtiyaç vardır, çünkü belki bir bağ kırılacak, burada bir şey olacak, sonra yeni bir bağ oluşacak, bu nedenle kritik miktarda enerjiye ihtiyaç vardır, moleküllerin tepkime vermesi için aktivasyon enerji bariyerini yenecek gerekir, Tepkime için daima bir miktar enerjinin olması gerekir bir miktar enerjiye ihtiyaç vardır.

2438 Moleküller bu enerjiye sahipse, bir araya gelirler tepkime verirler ve bileşik oluştururlar. Bu enerjiye sahip değillerse, ilk hallerine geri dönerler, yani, reaktifler değişmeden kalır. Özet olarak, aktivasyon enerjisi bariyerini aşmak için belli bir enerjiye ihtiyaç duyulur.

2459 Bu tam bir film gibidir, iki molekülün bir araya geldiğini görüyorsunuz, tepkime verecek enerjileri varsa, bir parlama olur, sonra moleküller tepkimeye girer. Burada olanda budur. Morada kırmızı ve yeşil renkli moleküller vardır, birbirlerini kontrol ediyorlar. Enerjileri yetiyor mu? , yeterli enerjiye sahipler ve tepkime verirler ve ürün vermeye giderler.

2525 Şimdi aktivasyon enerji bariyerini ve aktifleşmiş kompleksi konuşalım. OK, Bu örnekte,  $NO_2 + CO$  bir araya gelerek  $NO + CO_2$  oluştururlar. Tepkime vermek için bir miktar enerji alacaklardır. Buraya bir şey çizeceğim, buna aktifleşmiş enerji diyagramı adı verilir. Bir ekseninde potansiyel enerji vardır, diğer eksenine tepkime koordinatı adı verilir. Reaktifler belli bir enerjiye sahip olacaklardır. Bizim reaktiflerimiz de belli bir enerjiye sahiptir, ve ürünümüz de belli bir enerjiye sahip olacaktır. Fakat bu durumda, ürünün enerjisi reaktiflerden daha düşüktür, ürünlerin ve reaktiflerin enerjisi arasında bir  $\Delta E$  farkı vardır, fakat yinede ürün doğrudan oluşamaz. Aktivasyon enerji engelini yenecek zorundadır. Tepkime vermeden önce reaktifler bu bariyeri aşmak zorundadır.

Reaktifler bu engeli aşabilirler, bu aktivasyon enerji engelini yenecek enerjiye sahiptirler, bu ileri yöndeki aktivasyon enerjisidir. Sadece bu engeli aşanlar tepkime verebilir. Ayrıca, diğer tarafta, geri yöndeki tepkimenin aktivasyon enerjisi vardır. Ürünlerden reaktiflere doğru gitmek isterseniz bu aktivasyon enerji bariyerini yenecek zorundasınız. Buraya, bu tepe noktasına aktifleşmiş kompleks denir, burada bir tür aktifleşmiş kompleks veya geçiş hali mevcuttur. Moleküller bir araya geldiklerinde, burada bir tür geçiş hali oluştururlar, sonra ürün oluşturmaya başlarlar. .

OK, çoğunuz bu kavrama alışık olabilirsiniz, sanıyorum, bu aktifleşmiş enerji, üzerinde konuştuğumuz, bu aktivasyon enerji engeli fikri ile, sanırım, hepiniz, kişisel olarak, bir şekilde bir ilişkiniz vardır. Benim için, bir şeyi yapmak gerçekten çok zor olmuştu, Ulusal Sağlık Enstitüsü bursu için uzun bir yazıya başlamak zorundaydım. Yaklaşık 25 sayfa uzunluğundaydı. Her bir sayfanın marjini 5 vuruştum, tek boşlukluydu, fontu 11 di. Yani çok sıkışık ve yoğundu. Buna başlamak epey bir vaktimi aldı. Bunun için bir son başvuru tarihi vardı, MIT bu konuda çok titizdir, Ulusal sağlık enstitüsü'ne başvurmadan 5 gün önce son şeklini MIT Araştırma Teşvik Bürosu'na (Office of Sponsored Research) vermek zorundaydınız, sonra bölümün onaylaması gerekiyordu. Takvime baktım, bu günü işaretledim, her gün geriye kaç gün kaldığımı kontrol ediyordum, sonunda, başlamadan önce, derin bir oh çektim, yapılacak çok şey vardı, literatürleri okumalıyım, bunlar konum ile ilgili yeni şeylerdi, gelecekte nasıl bir proje yapacağımı düşünmek zorundaydım, şimdiye kadar yaptıklarımın çok daha ileri bir şey yazmam gerekirdi. **Ne olmasını istiyordum, bunu üzerinde çok düşündüm-bu çok bunaltıcı bir şeydir.**

Sonunda bir şey oldu. Çok büyük bir korku birkaç gün sonra geçti, onu yapmak zorundaydım. Bazen gidip büyük bir kupa kahve alırsınız ve masaya otursunuz. Bilirsiniz, İnsanlar, kendilerini masaya bağlamanın bir yolunu bilebilirler. Burs başvurusu yazıncaya kadar, masanın başından kalkmazlar.

Bunu pek çok şeye bağlayabilirsiniz. Bu başlayacağınız yeni bir şeydir. Başlangıç yapmak için yenmeniz gereken bir bazı engeller vardır. çoğunlukla bir kez başlangıç yaptıktan sonra, bunu çok kötü olmadığını göreceksiniz, bazılarını şunu düşünüyor olabilir, 1.sınav çok önceydi, 1. Sınavdan hatırlamam gereken çok şey var. Bu biraz ürkütücü olabilir. Fakat, final sınavından tekrar tekrar bahsediyorum, bu size AE engelini yenmek için gereken enerjiyi vermeye yardım edecektir, böylece çalışmaya başlayabilirsiniz, Çünkü bir kez çalışmaya başlarsanız, Oh, bunu hatırlıyorum, bu çok kötü değil. diyeceksiniz. İhtiyacınız olan şey AE engelini yenmektir ve yapacağınız şey budur.

Moleküller aynı şeyi yapmak zorundadır. Yüksek sıcaklığa sahip biri bu bariyeri kolayca aşar. Burada bu genel prosesi konuşabiliriz.. Buradaki her bir sayıya bakabiliriz. Bu özel durumda, ileri yöndeki tepkimenin AE si 132 KJ/ moldür, geri yöndeki tepkimenin AE si 358 kJ/mol dür. Bu tepkimenin bir de deltaE değeri vardır, bu gösterdiği çizgi, reaktiflerden ürüne doğru, buradaki değeri - 226 KJ/ mol dür. Bu tepkime endotermik midir yoksa eksotermik midir? Ne düşünüyorsunuz? Isı alan mı yoksa ısıveren mi? eksotermiktir yani ısıveren. Ders notlarını karıştırırsanız, deltaH ve deltaE arasındaki ilişki hakkında biraz bahsetmiştik. Bunlar birbirine çok benzerdir. DeltaH genellikle, deltaE ve PV değişiminin toplamına eşittir. Gazlarda, ikisini arasındaki fark yaklaşık 1% veya 2% dir., katı ve sıvılarda, deltaH ile deltaE arasındaki fark ihmal edilebilir. Bu değerler birbirine çok yakındır.

32 00 deltaE nin gerçekten ne olduğunu düşünebilirsiniz, aktivasyon enerjisi cinsinden deltaE = ileri yöndeki tepkimenin AE – geriyöndeki tepkimenin AE dir. Bu özel durumda, deltaE değeri - 226 KJ/mol dur, ileri yöndeki AE 132 KJ/ mol, ve geri yöndeki AE 358 KJ/mol dür, ve gördüğünüz gibi bunlar birbirine eşittir. Bunlardan iki değeri bilerseniz, üçüncüsünü hesaplayabilirsiniz. Final sınavında bu eşitliği hatırlamak zorundasınız, çünkü bu kavramla ilgili bir şeydir, bu diyagramını ne söylediğini anlayabilmeniz için bunu hatırlamanız gerekir, bu artı bu eşittir şu, bunların hepsi birbiri ile toplanabilir. Burada negatif değere sahipseniz, bu ısıveren tepkime anlamına gelir. Bu deltaE sistemin iç enerji değişimidir, ve bu değeri deneysel olarak tayin edebilirsiniz, mesela kalorimetri deneyi ile belirleyebilirsiniz.

OK, bunu aklınızda bulundurun ve devam edin ve bunu bu derste konuştuğumuz diğer şeylerle nasıl bağlayacağınıza bir bakın. Elementer tepkime için, sanırım hepimiz için, daima yenmemiz gereken bir AE engeli vardır. Daima aşmamız gereken pozitif bir AE engeli mevcuttur. Sıcaklık arttıkça elementer tepkimenin hızı daima artar. Böylece, AE engelini aşmak daima daha kolay olur. Fakat toplam tepkime için, sıcaklık artışı tepkime hızını artırmayabilir. Bunun niçin doğru olduğunu bir düşünelim.

Burada daha önce konuştuğumuz tepkime var, daha önce buna bir mekanizma önermiştik, bu mekanizmada iki adım vardı, ilki hızlı ve tersinir bir adım, ikincisi yavaş bir adımdı. En son öğrendiğimize göre, ürün oluşum hızını yavaş tepkimeye göre, burada ikinci adıma göre yazabilirdik. İkinci adımda 2 molekül NO<sub>2</sub> oluşuyor. Bu nedenle ürün oluşum hız ifadesine 2 katsayısını koyarız, sonra N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> derişimlerini koymamız gerekir. Fakat N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bir araüründür, bu araürünü, reaktif, ürün veya hız sabiti cinsinden çözmemiz gerekir.

Burada ilk tepkime hızlı ve tersinir, ikinci tepkime yavaştır. Burada araürün oluşur, bir süre sonra araürün reaktiflerle aşağı yukarı dengeye gelir, çünkü çok hızlıdır ve ürün oluşturmak için çok az bir kısmı sifonlanır, bu durumda bir denge meydana gelir. Bu araürünü benim için çözemisiniz? , böylece son dersi gözden geçirmiş oluruz. OK, 10 saniye daha. Çok iyi.

Bunu çözebiliriz, birinci tepkimenin denge sabiti, ürünler bölü reaktiflerdir, burada , araürün ilk adımın ürünüdür,  $[N_2O_2] = K_1 \times [NO]^2$  olur. Bu terimi alıp ürün oluşum hız ifadesinde yerine koyarız, bu ifadeye yerine koyduğumuzda  $= 2k_2K_1[NO]^2 [O_2]$  elde ederiz.

OK, bu bizim hızımızdır. Bunun bir kısmını kaçırdıysanız, daha önceki notlarınızda vardı. Şimdi sıcaklığın etkisini düşünelim. Burada  $k_2$  elementer hız sabitidir, sıcaklığa bağlıdır- sıcaklık arttıkça hız artacaktır. Burada eşitliği yeniden görmektesiniz. AE daima pozitifdir, ve daima aşılması gereken bir engel vardır. sıcaklığı yükseltirseniz, elementer hız daima artacaktır. İyi. Denge sabiti hakkında ne düşünüyorsunuz?

Kimyasal dengeye geri dönelim, sıcaklık denge sabitine etki eder ve bu etki tepkimenin ısıveren veya ısı alan oluşuna bağlıdır. Daha önce söylediğiniz gibi, burada Van't Hoff eşitliğini görmektesiniz. Bu eşitliklerin ne kadar benzer olduğuna bakın. Elementer hız sabiti, yerine burada denge sabiti vardır,  $E_a$  yerinde de  $\Delta H$  vardır.

Eğer tepkime ekso termik ise ve ekso termik tepkimede sıcaklığı yükseltirseniz, K denge sabitine ne olur? azalır. Tekrar edelim, endo termik yöne doğru kayacaktır ve K azalacaktır. Şimdi buna bakalım. buradaki k gözlenen terimine bakalım, bu terimin içinde hem elementer hız sabiti hem de denge sabiti vardır. sıcaklığı yükseltirseniz, hız sabiti artar, fakat denge sabiti azalır.

Artmanın veya azalmanın büyüklüğü aktivasyon enerjisinin boyutuna veya  $\Delta H$  büyüklüğüne bağlıdır. Bu özel örnekte, bunu bilmenin bir yolu yoktur, bu nedenle size ben söyleyeceğim, AE si küçüktür veya buna kitabınızdan bakabilirsiniz ve  $\Delta H$  ın değeri büyüktür ve negatiftir, yani ekso termik tepkimedir. E anın değeri çok küçükse, hız sabitinin çok az artacağı anlamına gelir, sıcaklık değişimine karşı duyarlı değildir çünkü E anın değeri küçüktür. Fakat  $\Delta H$  büyük bir sayı ise, denge sabiti sıcaklık ile çok fazla azalacaktır, çünkü burada değeri büyüktür. Bu özel örnekte, sıcaklık arttıkça gözlenen hız azalmaktadır, çünkü  $\Delta H$ , bu çok özel örnekte, çok daha büyük şey olabilir. Eğer size değerler verilirse veya bunun gibi bazı bilgiler verilirse, hız sabiti hakkında bunun doğru olduğunu anlayabilirsiniz.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hız sabitinin sıcaklık derişimine karşı çok duyarlı olduğu anlamına gelir. Büyük  $\Delta H$ , denge sabitinin sıcaklık değişimine karşı çok duyarlı olduğu anlamına gelir. Daha önce konuştuğumuz gibi,  $E_a$  daima pozitifdir, elementer hız daima sıcaklık ile artar, halbuki  $\Delta H$  pozitif veya negatif olabilir, bu nedenle, denge sabiti sıcaklık ile artabilir veya azalabilir. Burada,  $\Delta H$  ın büyüklüğü değişimin büyüklüğünü gösterir, k değiştiğinde, bu küçük veya büyük bir artış olabilir, halbuki  $\Delta H$  nın işareti değişimin yönünü gösterir.

Bir şeyi daha, gözden geçirmek istiyorum. Denge halindeki bir sisteme, dış etki uygulandığında, sistem bu dış etkiyi en aza indirmeye çalışır. Böylece LeChatelier prensibine geri dönmüş olduk.

Bir tane daha tıkkayıcı sorusu soralım. Sonra dersi bırakacağım. Tekrar edelim. Sıcaklık artarsa ne olur? LeChatelier prensibini düşünün. 10 saniye daha. Çok iyi. Bu notları pazartesi günü bitireceğiz. LeChatelier ilkesini yeni bir tarzda düşüneceğiz. Aktivasyon enerjisi türünden düşüneceğiz, bu oldukça eğlenceli olacak, Çünkü burada bir beraberlik sözkonusu. Bu durumda dersin sonunda ne yapacağımızı daha önceden söylemiştik. OK hepinize iyi hafta sonları.