5.60 Thermodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Kompleks Tepkimeler ve Mekanizmaları (devamı)

III) Paralel Tersinir Tepkimeler

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad K_d = \frac{[B]_{denge}}{[A]_{denge}}$$

Tepkime eğer 1.dereceden ise

$$R_{ileri} = R_i = k_1[A]$$
$$R_{geri} = R_g = k_{-1}[B]$$

Dengede, $R_i=R_g$ $\Rightarrow$ $k_1[A]_{denge} = k_{-1}[B]_{denge}$

$$\boxed{K_d = \frac{k_1}{k_{-1}}}$$

a) 1. dereceden tersinir tepkimeler

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

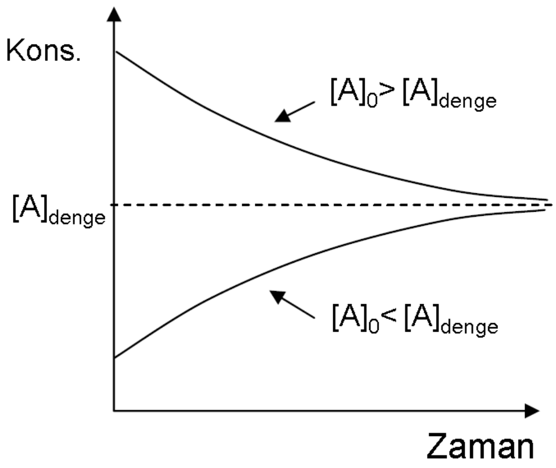
$$[B] = [B]_0 + ([A]_0 - [A])$$

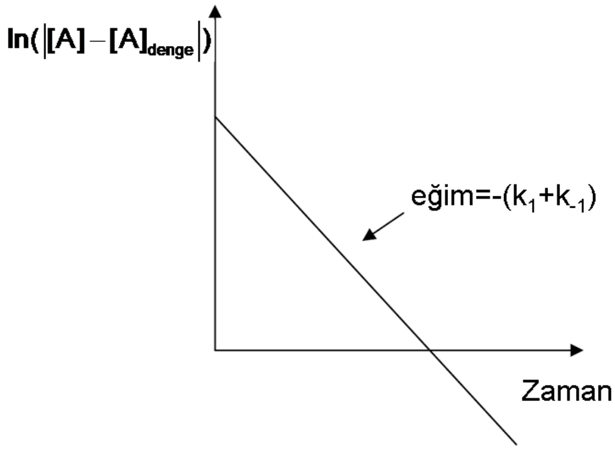
Sonuçta $-\dfrac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}([B]_0 + [A]_0 - [A])$ olur.

Dengede, $\dfrac{d[A]}{dt} = 0$ $\Rightarrow$ $\boxed{[A]_{denge} = \dfrac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}([B]_0 + [A]_0)}$

$$-\frac{d([A]-[A]_{denge})}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})([A] - [A]_{denge})$$

$$\boxed{\Rightarrow \quad [A]-[A]_{denge}=([A]-[A]_{denge})e^{-(k_1+k_{-1})t}}$$





$K_d = \dfrac{k_1}{k_{-1}}$ ve $k_1 + k_{-1} \equiv k_{göz}$ ölçülebilir ($k_{göz}$, gözlenen hız sabiti)

ve buradan k_1 ve k_{-1} çekilebilir.

b) <u>Daha yüksek dereceden tepkimeler</u>

Örneğin, $A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C$ 2.dereceden ileri, 1.dereceden geri

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] - k_{-1}[C] \quad , \quad K=\frac{[C]_{denge}}{[A]_{denge}[B]_{denge}} \quad , \quad K=\frac{k_2}{k_{-1}}$$

Bu kadar hesap….sonuç sıfır!!

Başlangıçtan itibaren, sadeleştirmeye başlamalıyız !

Bu durumda baskılamayı kullanalım : $[B]_0 >> [A]_0, [C]_0$

Sonrasında, $k_1 \equiv k_2[B]_0 \approx k_2[B]$

$$\boxed{-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[C]}$$

Bu ifade şimdi A için yalancı 1.derecendendir.

$\Rightarrow$ kısım (a) ile aynı gibi görülüyor .

Ölçü: $K=\dfrac{k_2}{k_{-1}}$, $k_{göz} \equiv k_1 + k_{-1} = k_2[B]_0 + k_{-1}$

$[B]_0$ ‘ı değiştirmek suretiyle birkaç deney yaparsak k_2 ve k_{-1} çekebiliriz.

IV) Takip Eden Tersinir Tepkimeler (1.dereceden)

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_2} C$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \qquad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[C]$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Bu çözülebilir .Fakat bu, kesinlikle III.b den daha da büyük karmaşaya sebep oldu !!!

burada, baskılama bir yaklaşım olarak, bizim işimize yaramayacak.

Daha karmaşık mekanizmaların çözümü için yeni yaklaşımlar bulmamız gerekmektedir.

IV) Kararlı Hal ve Denge Yaklaşımları

a) Kararlı Hal Yaklaşımı

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_2} C$$

[B] nin küçük ve **yavaş değişen** olduğunu varsayın.

Örneğin, $\dfrac{d[B]}{dt} \approx 0$ ve $(k_2 + k_{-1}) >> k_1$

[B], kararlı hal derişimi olan $[B]_{kh}$ ye ulaşır ve tepkimeye girmeden kalır.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]_{kh} - k_{-1}[B]_{kh} \approx 0$$

Kararlı Hal Yaklaşımı

Çözüldüğünde…. $$[B]_{kh} = \frac{k_1[A]}{k_{-1}+k_2}$$

Sonuç olarak, $$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]_{kh}$$

$$\boxed{-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1k_2[A]}{k_{-1}+k_2}}$$

$$\boxed{\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]_{kh} = \frac{k_1k_2[A]}{k_{-1}+k_2} = -\frac{d[A]}{dt}}$$

$k' = \frac{k_1k_2}{k_{-1}+k_2}$ olduğunda, $A \xrightarrow{k'} C$ (1.derece) ye benzemektedir.

Kararlı Hal Yaklaşımının kullanımı için gerekli şartlar

i) B, kararlı hal değerine ulaştıktan <u>sonra</u> veriler toplanmalıdır.

ii) $(k_2 + k_{-1}) >> k_1$ olup $[B]_{kh}$, küçüktür

---

b) <u>Denge Yaklaşımı</u>

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_2} C$$

$k_2 << k_{-1}$ ve k_1 olduğunu farzedelim.

Bu durumda, $B \xrightarrow{k_2} C$ hız belirleyen basamaktır.

Daha sonra… C yavaşça oluşurken, A ve B hızlı biçimde dengeye gelir.

$$k_{denge} = \frac{k_1}{k_{-1}} \approx \frac{[B]}{[A]} \qquad [B] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A] = K_{denge}[A]$$

Denge yaklaşımı

Sonuç olarak… $\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2k_{denge}[A] = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[A]$ olur,

veya kısaca $\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[A]$

$k' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ olduğunda, $A \xrightarrow{k'} C$ (1.derece) ye benzemektedir.

Çok sayıda öndengenin bulunduğu bir mekanizma için genelde,

Örneğin,

$$\begin{array}{ll} A \leftrightarrow I_1 & K_1 \\ A \leftrightarrow I_2 & K_2 \\ A \leftrightarrow I_3 & K_3 \\ A \leftrightarrow I_4 & K_4 \\ \vert & \vert \\ I_4 \leftrightarrow B & \text{(Hız belirleyen)} \end{array}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_n [I]_n = k_n \left[\prod_{i=1}^{n} K_i \right] [A]$$

Örnekler:

A) Görünür Üç Moleküllü Tepkimeler (Tepkimeye eşlik edenler)

$$I + I + M \xrightarrow{k} I_2 + M$$

M, az bulunan gaz molekülü veya tepkime kabının çeperidir.

Mekanizma:

$$I + I \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I_2^*$$

$$I_2^* + M \xrightarrow{k_2} I_2 + M^*$$

$$M^* \longrightarrow M$$

Burada, $(k_2 + k_{-1}) >> k_1$ olduğunda sonuç kararlı hal yaklaşımıdır!

dolayısıyla , $$\frac{d[I_2^*]}{dt} = k_1[I]^2 - k_{-1}[I_2^*]_{kh} - k_2[I_2^*]_{kh}[M] \approx 0$$

Kararlı Hal yaklaşımı

Denklem çözüldüğünde… $[I_2^*]_{kh} = \frac{k_1[I]^2}{k_{-1} + k_2[M]}$ olur ve $$\frac{d[I_2]}{dt} = k_2[I_2^*]_{kh}[M] = k_2[M]\frac{k_1[I]^2}{k_{-1}+k_2[M]}$$

Sınırlayıcı koşullar

i) $k_2[M] >> k_{-1}$ ise $$\frac{d[I_2]}{dt} = k_1[I]^2$$

(yüksek basınç) ikinci derece

ii) $k_2[M] << k_{-1}$ ise $$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[M][I]^2$$

(düşük basınç) üçüncü derece

B) Gaz bozunması (Lindemann Mekanizması)

$A_{(g)} \rightarrow$ ürünler

Mekanizma:

$$A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + M$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{Ürünler (B + ...)}$$

M, az bulunan bir gaz molükülüdür ve/veya A,

$\xrightarrow{k_1}$ hızlı, $\xleftarrow[k_{-1}]{}$ çok hızlı, $\xrightarrow{k_2}$ yavaş

Sonuç olarak, $(k_2 + k_{-1}) >> k_1$, yine Kararlı Hal yaklaşımı.

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*]_{kh}[M] - k_2[A^*]_{kh} \approx o$$

Kararlı Hal yaklaşımı

$$[A^*]_{kh} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*]_{kh}[M] - k_2[A^*]_{kh} \approx o$$

$$[A^*]_{kh} = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

Sınırlayıcı Koşullar

i) Yüksek basınç (1 bar) $k_{-1}[M] >> k_2$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A] = k_\infty [A] \quad \text{(1.derece)}$$

ii) Düşük basınç ($\sim 10^{-4}$ bar) $k_{-1}[M] << k_2$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][M] \quad \text{(M ≡ A ise A 2.dereceden olur)}$$