

Kimyasal Kinetik

Çevreye bakıldığında bazı kimyasal reaksiyonların çok hızlı, bazılarının da oldukça yavaş yürüdüğünü görürüz. Birçok kimyasal reaksiyon o kadar hızlı meydana gelir ki reaksiyon patlama şeklinde cereyan eder. Böyle reaksiyonları bu şartlar altında kontrol etmek imkansızdır. Örneğin, hidrojenin oksijen ile yanması, kuvvetli bir asit ile kuvvetli bir bazın nötralleşme reaksiyonu vs. bu tür hızlı reaksiyonlara örnektir. Buna karşılık, azot ile oksijenin reaksiyonu, demirin paslanması, jeolojik olaylar vs. oldukça yavaş yürüyen reaksiyonlardır. **Kimyasal kinetik, reaksiyonların hızlarını, bu hızları etkileyen faktörleri, reaksiyonların zamana bağlılığını, reaksiyonun mekanizmasını ve reaksiyon sırasında reaksiyon hızını değiştirme imkanlarını araştıran bir bilim dalıdır.**

Yavaş yürüyen bir reaksiyonun hızının nasıl arttırılacağı kimyasal kinetiğin konusu olduğu gibi, çok hızlı yürüyen reaksiyonların hızının azaltılması da kimyasal kinetiğin konusudur.

Bazı reaksiyonlar tek basamak üzerinden yürürken bazıları ise iki veya daha fazla basamak üzerinden yürür. Bir tek basamakta gerçekleşen reaksiyonlara **basit tepkime**, çok basamakta cereyan eden reaksiyonlara ise **karmaşık** yada **kompleks tepkime** denir.

Tek yönlü reaksiyonlara **tersinmez tepkime**, iki yönlü reaksiyonlara ise **tersinir tepkime** denir. Tersinir tepkimeler, bir denge konumuna ulaşana kadar yürürken, tersinmez tepkimeler tümüyle tamamlanır.

Toplam tepkimenin hızını en yavaş olan basamak kontrol eder. Bu basamağa **hız belirleyen basamak** denir. Tepkimenin basamakları ve hızı belirleyen basamak deneyler sonucunda belirlenir ve tepkimenin yürüdüğü yol tepkimenin mekanizması ile belirtilir.

Tek bir faz içerisinde yürüyen tepkimelere **homojen tepkime**, iki yada daha fazla faz içerisinde yürüyen tepkimelere **heterojen tepkimeler** denir. Bir tepkimenin hızını arttırmak için uygulanan işleme **kataliz**, kullanılan maddelere ise **katalizör** denir.

Bir tepkimenin hızını azaltmak için uygulanan işleme **inhibisyon**, kullanılan maddelere ise **inhibitör** denir.

Katalizör (veya inhibitör) tepkime karışımı ile aynı fazda ise uygulanan işlem **homojen kataliz**, farklı fazda ise **heterojen kataliz** adı verilir.

Bir katalizör tepkimenin basamaklarının içerisinde yer almasına rağmen, toplam tepkimede yer almaz ve tepkime sonunda kimyasal bir değişikliğe uğramadan yeniden ortaya çıkar.

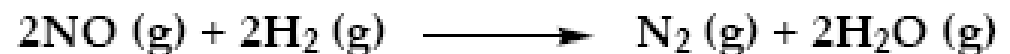
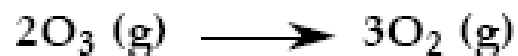
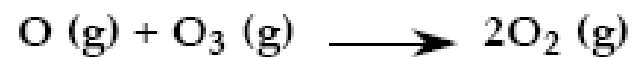
Görüldüğü gibi, kimyasal kinetik bir kimyasal reaksiyonun başlamasından denge konumuna gelinceye kadar geçen süre içerisindeki tüm etkileşimleri inceler. **Kimyasal tepkime dengeye ulaştıktan sonra artık kinetik süreç biter.**

Oluşan bu denge daha önce görüldüğü gibi dinamiktir ve reaksiyon her iki yöne de aynı hızla ilerler. Kimyasal denge olayları ise **termodinamik** bilimi tarafından incelenir.

Bir kimyasal olayda, kimyasal bağlar koparak yeni bağlar oluşur. O halde reaksiyonun olma süresi veya hızına etki eden en önemli faktörlerden biri, **bu bağların kırılması ve yeni bağların oluşması** olayıdır.

Reaksiyon izlenirken, yalnız başlangıçta ilave edilen maddelerin kaybolması ve son ürünlerin oluşumu gözlenmekle birlikte, reaksiyon birkaç basamakta cereyan edebilir. Bu basamaklar genelde çok hızlı olduğundan gözlemek mümkün değildir, ayrıca bir sonraki basamakta da tüketildiklerinden ortamda serbest olarak da bulunmazlar.

Bu basamaklara **ara basamaklar** denir, bütün değişmelerin toplamından oluşan net eşitliğe **toplu reaksiyon**, Oluşan reaksiyonların tümüne ise **reaksiyon mekanizması** denir.



Bir reaksiyonun hızı, birim zamanda bir tepken veya bir ürünün derişimindeki değişim olarak tanımlanır. Reaksiyon hız birimi çoğu zaman mol/L zaman olarak verilir ve zaman birimi reaksiyon hızına bağlı olarak saniye, dakika, saat, gün vs. gibi bir birim olabilir.

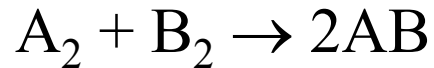
Reaksiyonların çoğunun hızı, başlangıç anından dengeye ulaşılıncaya kadar geçen süre boyunca sabit olmayıp sürekli olarak düzgün bir şekilde değişir. Bunun nedeni, başlangıçta tepkenler arasında büyük olan etkin çarpışma sayısının, reaksiyon ilerledikçe ürün oluşumu nedeniyle tepken derişimindeki azalma sonucu gittikçe azalmasıdır.

Buna karşılık tersinir tepkimelerde başlangıçta geriye doğru olan reaksiyonun hızı sıfırken, reaksiyon ilerledikçe artar. **İleri ve geri reaksiyon hızları eşit olduğunda reaksiyon dengeye ulaşmış olur.**

Bir reaksiyonda derişimdeki değişmeye göre reaksiyon hızının nasıl yazılacağına bakalım. **Bir reaksiyonun hızı, tepkenlerden birinin veya ürünlerden birinin derişimine bağlı olarak yazılabilir.**

Bir reaksiyonun hızı,

$$\text{Reaksiyon hızı (r)} = \frac{\text{Derişimdeki değişim}}{\text{Değişim sırasında geçen süre}} \Rightarrow r = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\text{mol} / L}{s}$$



$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \right) = -\frac{dC_A}{dt} = r$$

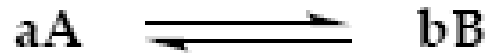
Reaksiyonuna bakalım. Reaksiyon ilerledikçe $[A_2]$ ve $[B_2]$ türlerinin derişimleri zamanla azalırken, oluşan ürünün derişimi $[AB]$ ise zamanla artmaktadır. Bu nedenle tepkenlere göre (kaybolan) yazılan reaksiyon hızının işareti, ürünlere göre (oluşan) yazılan hızın işaretinden farklıdır. Reaksiyonun başlangıç hızına **ilk hız** adı verilir ve bu **ilk hız reaksiyonun en büyük hızıdır**.

$$\text{AB türünün oluşum hızı } r = \frac{\Delta[AB]}{\Delta t}$$

$$A_2 \text{ türünün tükenme hızı } r = -\frac{\Delta[A_2]}{\Delta t}$$

$$B_2 \text{ türünün tükenme hızı } r = -\frac{\Delta[B_2]}{\Delta t}$$

$$\Delta = \text{Durum}_2 - \text{Durum}_1$$



Yukarıdaki reaksiyon için türlerin derişimine bağı hız ifadesini türetiniz.

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



Yukarıdaki reaksiyon için türlerin derişimine bağı hız ifadesini türetiniz.

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$



Yukarıdaki reaksiyon için türlerin derişimine bağı hız ifadesini türetiniz.

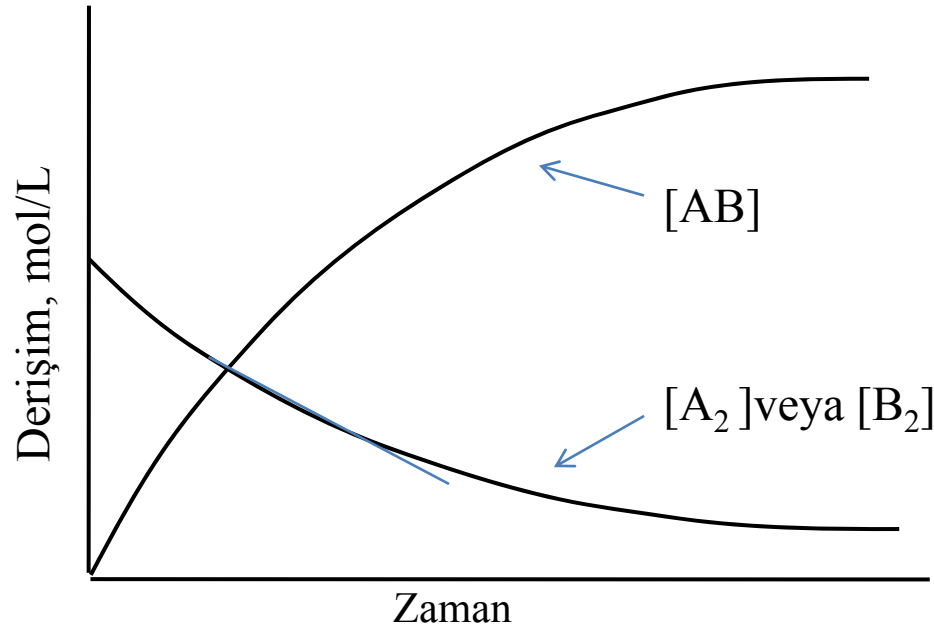
$$r = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

Reaksiyon hızının reaksiyondaki tüm tepken ve ürünlere nasıl bağlı olduğu toplu olarak gösterilirken stokiyometrik katsayılar kullanılır.

Örneğin yukarıdaki reaksiyonda,

1 mol A_2 veya B_2 tüketildiğinde 2 mol AB oluşur, yani oluşan AB derişiminin ancak yarısı kadar A_2 ve B_2 tepkimeye girer. Bu nedenle hız ifadesi yazılırken,

$$\text{Reaksiyon hızı } r = -\frac{\Delta[A_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[AB]}{\Delta t}$$



Tepkime hızı tepkime ilerledikçe azalır ve sonunda derişimlerin sabit kaldığı dengeye ulaşır. A_2 ve B_2 tükenme hızı aynı, fakat AB oluşum hızının yarısıdır.

Şekle bakıldığında AB türünün başlangıç derişimi sıfırdır ve zaman geçtikçe derişimi artar, fakat A₂ ve B₂ türlerinin derişimi ise zaman geçtikçe azalır. Eğriden de görüldüğü gibi, A₂ ve B₂ türlerinin azalma oranının iki katı kadar AB türünde bir artma gözlenir.

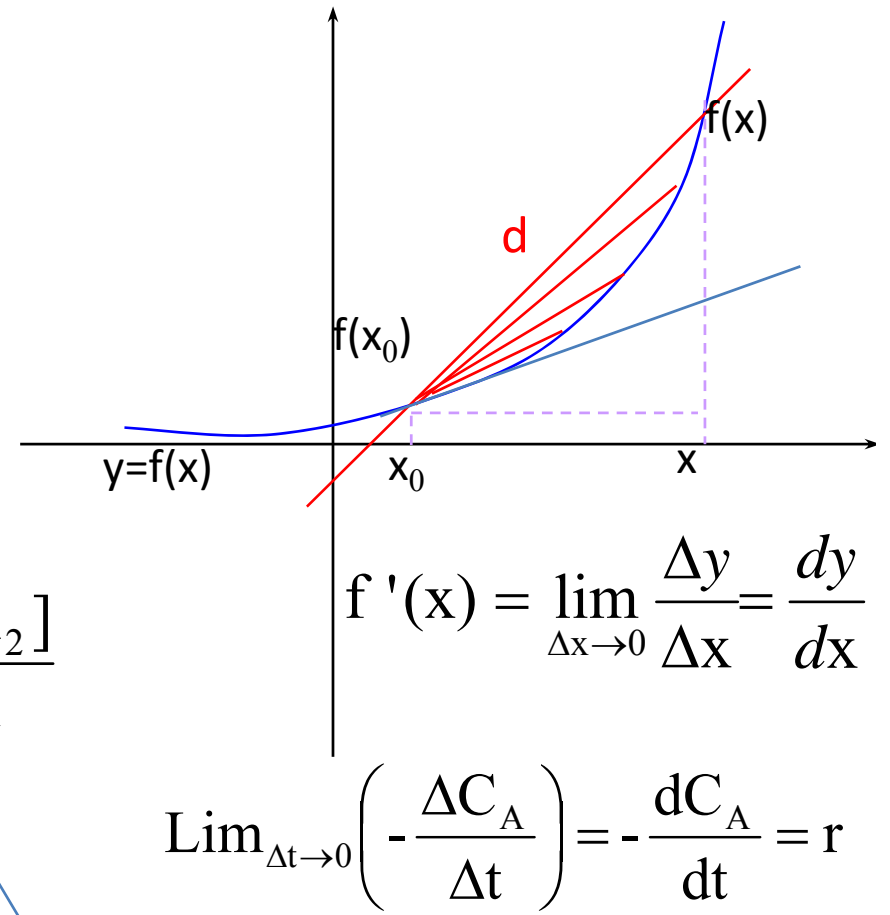
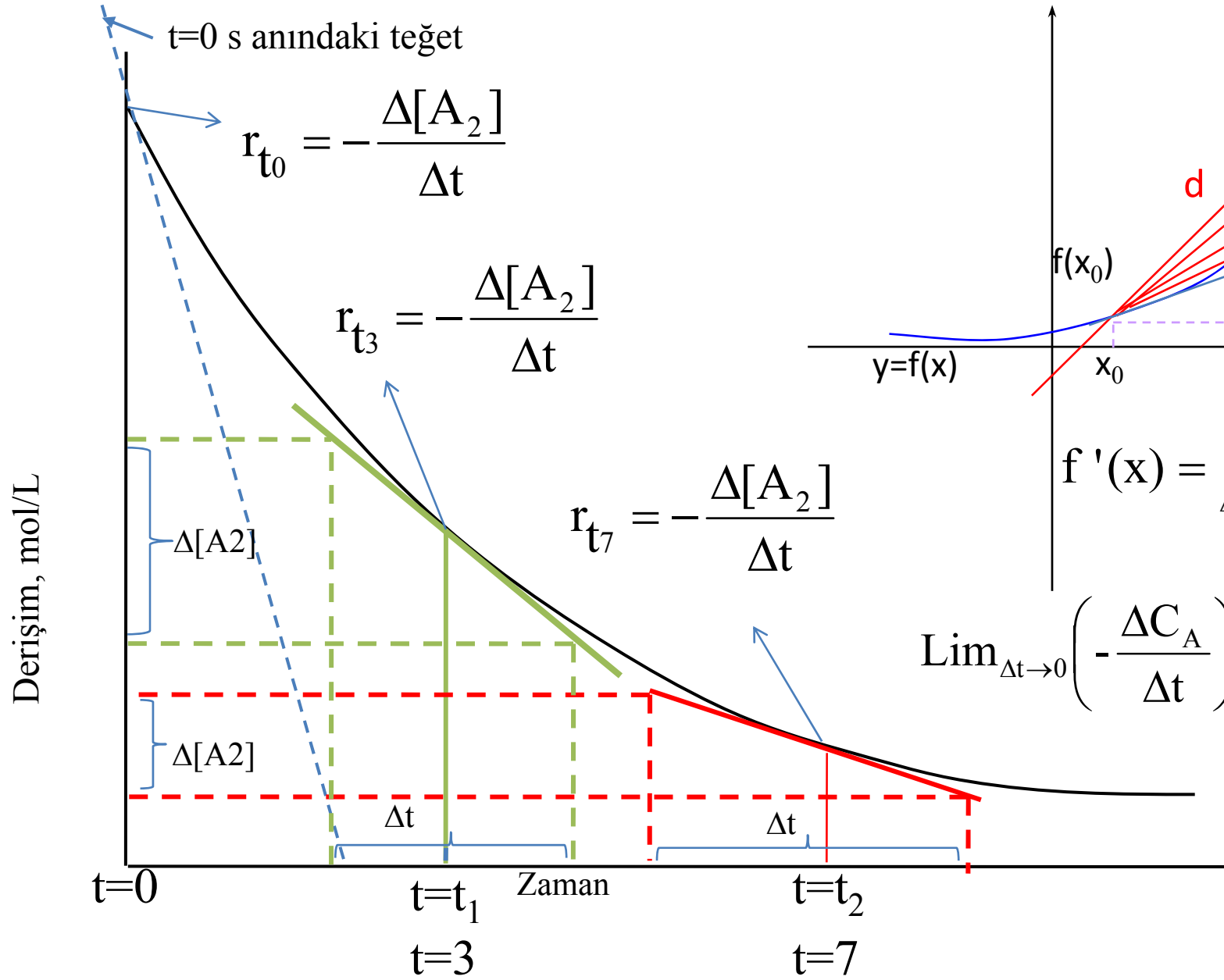
Tepkime ilerledikçe derişimlerin değışimi daha yavaş değışir. Çünkü reaksiyon hızı, reaksiyona giren maddelerin derişimlerine bağlıdır. Zamanla derişim azaldıkça reaksiyon hızı da azalır.

Belirli bir zaman değeriindeki reaksiyon hızı, bu zamana karşılık gelen noktadan eğriye teğet çizilerek ve bu teğetin eğimi hesaplanarak grafiksel olarak bulunabilir.

Örneğin, A₂ türünün kaybolma hızı bulunacaksa, istenilen bir zaman değeriinden A₂ grafiğine dik çıkılır, bu noktadan eğriye çizilen teğetin eğimi, $m = \Delta y / \Delta x$ eşitliğinden hesaplanır. Bu değeri, A₂ türünün reaksiyon hızı olan,

$$r = - \frac{\Delta[A_2]}{\Delta t}$$

değerini verecektir.



Örnek: 55°C sıcaklıkta azot pentaoksitin bozunma tepkimesi deneysel olarak incelenmiş ve zamana karşı her bir türün derişimi ölçülmüştür.



Zaman (s)	Derişim (Molarite)		
	N_2O_5	NO_2	O_2
0	0.0200	0	0
100	0.0169	0.0063	0.0016
200	0.0142	0.0115	0.0029
300	0.0120	0.0160	0.0040
400	0.0101	0.0197	0.0049
500	0.0086	0.0229	0.0057
600	0.0072	0.0256	0.0064
700	0.0061	0.0278	0.0070

100-200 s, 300-400 s ve 500-600 s aralıklarında (Δt) her bir türün reaksiyon hızlarını hesaplayınız.

Oksijenin oluşma hızı, $r_{O_2} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{(C_{O_2})_2 - (C_{O_2})_1}{t_2 - t_1}$

100-200 s için,

Tablodan, $r_{O_2} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{(0.0029 - 0.0016) \text{ mol/L}}{(200 - 100) \text{ s}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}$

300-400 s için,

Tablodan, $r_{O_2} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{(0.0049 - 0.0040) \text{ mol/L}}{(400 - 300) \text{ s}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol/Ls}$

500-600 s için,

Tablodan, $r_{O_2} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{(0.0064 - 0.0057) \text{ mol/L}}{(600 - 500) \text{ s}} = 7.0 \times 10^{-6} \text{ mol/Ls}$

Azot dioksitin oluşma hızı, $r_{\text{NO}_2} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{(\text{C}_{\text{NO}_2})_2 - (\text{C}_{\text{NO}_2})_1}{t_2 - t_1}$

100-200 s için,

Tablodan, $r_{\text{NO}_2} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{(0.0115 - 0.0063) \text{ mol/L}}{(200 - 100) \text{ s}} = 5.2 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}$

300-400 s için,

Tablodan, $r_{\text{NO}_2} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{(0.0197 - 0.0160) \text{ mol/L}}{(400 - 300) \text{ s}} = 3.7 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}$

500-600 s için,

Tablodan, $r_{\text{NO}_2} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{(0.0256 - 0.0229) \text{ mol/L}}{(600 - 500) \text{ s}} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}$

N_2O_5 bozunma hızı, $r_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = \frac{(\text{C}_{\text{N}_2\text{O}_5})_2 - (\text{C}_{\text{N}_2\text{O}_5})_1}{t_2 - t_1}$

100-200 s için,

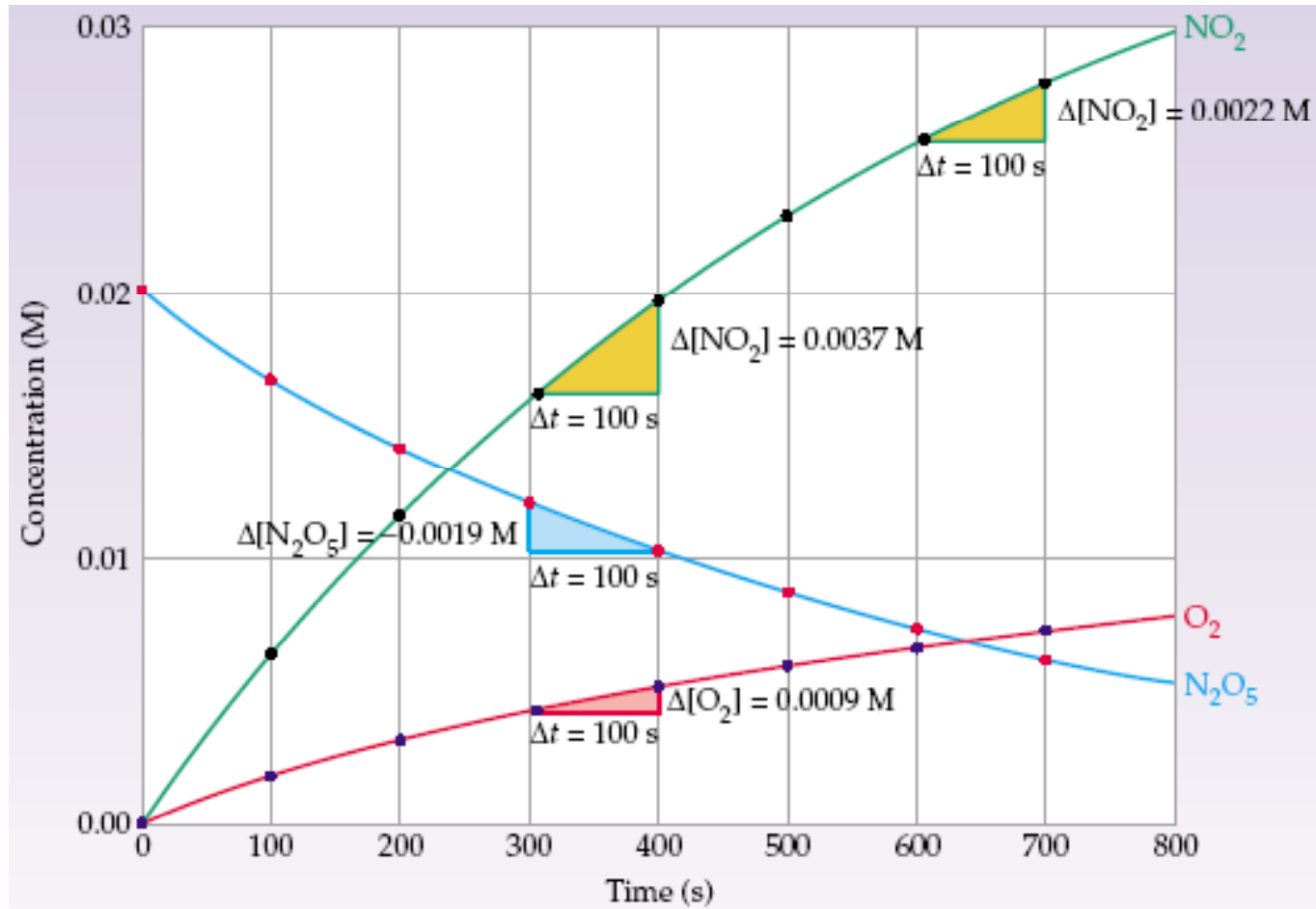
Tablodan, $r_{\text{N}_2\text{O}_5} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -\frac{(0.0142 - 0.0169) \text{ mol/L}}{(200 - 100) \text{ s}} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}$

300-400 s için,

Tablodan, $r_{\text{N}_2\text{O}_5} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -\frac{(0.0101 - 0.0120) \text{ mol/L}}{(400 - 300) \text{ s}} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}$

500-600 s için,

Tablodan, $r_{\text{N}_2\text{O}_5} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -\frac{(0.0072 - 0.0086) \text{ mol/L}}{(600 - 500) \text{ s}} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}$



$$r = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

Hesaplamalara bakılarak yukarıdaki ilişkinin doğruluğu kanıtlanabilir. Grafikten bulunan değerlere bakınız.

Örnek: $A \rightarrow$ ürünler şeklinde verilen bir reaksiyonda A türünün başlangıç derişimi 0.1108 M dır. 44 s sonra ise derişimin 0.1076 M olduğu gözlenmiştir. a) Bu reaksiyonun başlangıç hızını mol/L s b) mol/L dk türünden hesaplayınız? c) eğer 160 s sonra derişim 0.1055 M değerine düşmüş ise reaksiyon hızı başlangıç hızına göre % kaç azalmıştır.

$$\text{Reaksiyon Hızı} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{(0,1076 - 0,1108)}{44} = 7,273 \cdot 10^{-5} \text{ mol / lt.sn}$$

$$\text{Reaksiyon Hızı} = 7,273 \cdot 10^{-5} \text{ mol / lt.sn} \cdot \frac{60 \text{ sn}}{1 \text{ dk}} = 4,364 \cdot 10^{-3} \text{ mol / lt.dk}$$

$$r_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{(0.1055 - 0.1076)}{(160 - 44) \text{ s}} = 1.81 \times 10^{-5} \text{ mol/L s}$$

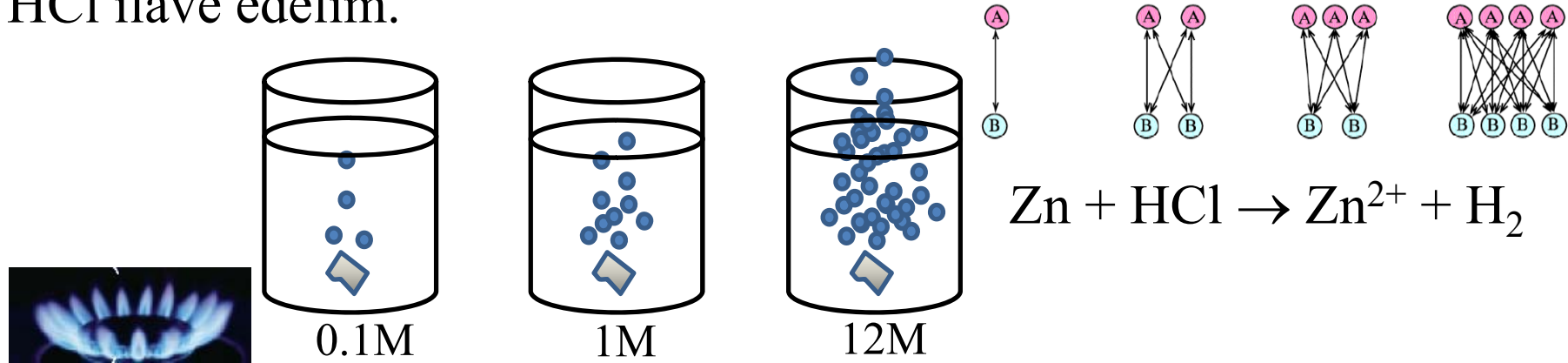
$$\% \text{ azalma} = \frac{(7.273 \times 10^{-5} - 1.81 \times 10^{-5})}{7.273 \times 10^{-5}} \times 100 = \% 75 \text{ azalmıştır}$$

Bir kimyasal reaksiyonun hızına etki eden temel faktörlerin,

- 1- Reaksiyona giren maddelerin doğası,
 - 2- Reaksiyona giren maddelerin fiziksel durumu ve derişimi,
 - 3- Reaksiyonun gerçekleştirildiğı sıcaklık,
 - 4- Reaksiyonun enerji eşiğini düşüren katalizörün cinsi ve derişimi,
- olduğı deneylerle kanıtlanmıştır.

Reaksiyon hızı reaksiyona katılan maddelerin bağlarının sağlamlıklarına ve karakterlerine bağlıdır. Bunun dışında uygun maddelerin uygun formda aynı ortamda bulunmaları gerekir. Örneğin, MnO_4^- ile Fe^{3+} asidik ortamdaki reaksiyonu çok hızlı olur ve sınırlayıcı faktör sadece karıştırma hızıdır, menekşe renk hemen kaybolur. Öte yandan, MnO_4^- ile $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ reaksiyonu yavaştır, menekşe renk bir müddet ortamda kalır. İndirgenen madde ve diğer şartlar her iki reaksiyonda da aynı olmasına rağmen yükseltgenenin cinsi ve doğası, dolayısıyla reaksiyon hızları farklıdır. Derişimin ve sıcaklığın etkisi aşağıda verilen şekil üzerinde daha kolay gösterilebilir.

Üç ayrı behere eşit miktarda katı Zn parçacıkları ve 0.1, 1 ve 12 M HCl ilave edelim.



Çözeltiler alttan ısıtıldığında H_2 gazının çıkışının hızlandığı görülür. Aynı derişimde HCl içeren bir çözeltiye, aynı miktarda fakat toz halde katı çinko eklendiğinde, gaz çıkışının yine hızlandığı görülür.

Homojen reaksiyonların hızı tepkimeye giren maddelerin derişimlerine bağlıdır. Derişim, ortama madde ilavesiyle veya çözücü ilavesiyle değiştirilebilir. **Derişimin değiştirilmesinin reaksiyonun hızına nasıl etki ettiği ancak deneyle belirlenir.** Bir kimyasal reaksiyonun toplu denklemine bakılarak derişimin hızı nasıl etkilediği söylenemez. **Bunun için reaksiyon hızını derişime bağlayan bir ifadenin deneysel olarak türetilmiş olması gerekmektedir**

Bu ifade, örneğin, aşağıda verilen bir genel reaksiyon için türetilebilir.



Bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren maddelerin derişiminin bir fonksiyonudur. Bu nedenle,

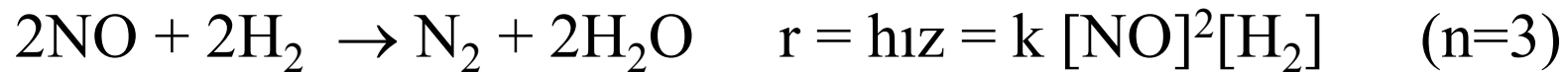
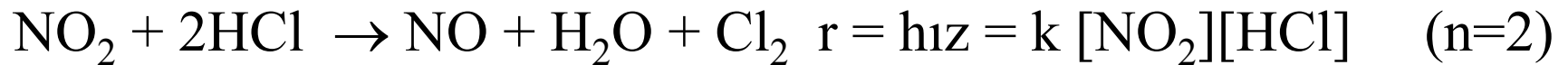
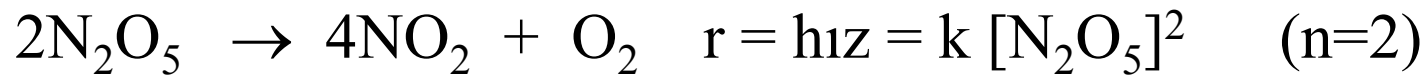
$$r = -\frac{d[A]}{dt} = f([A][B]....)$$

şeklinde yazılabilir. Negatif işaret derişimin zamanla azaldığını gösterir. Yapılan deneyler bu fonksiyonun,

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k([A]^a[B]^b....)$$

şeklinde olduğunu ortaya koymuştur. Bu eşitlikte kullanılan orantı sabiti, k , **reaksiyon hız sabiti** olarak adlandırılır. Derişimlerin kuvvetlerinin toplamı bir **reaksiyonun derecesini** belirler. Bu eşitlikteki, a , b , vs. olan üsler ancak deneyler sonucu belirlenirler. Bunlar reaksiyondaki katsayılar değildir. Ayrıca bunlar, tam sayı (1, 2, 3...) olacağı gibi kesirli ($1/2$, $3/2$...) sayılar da olabilirler.

Reaksiyonun derecesi $n = a+b+\dots$ olacaktır. **Örneğin**, aşağıda verilen ve sadece deneylerle belirlenmiş olan reaksiyonların hız ifadeleri, bu ifadelerin reaksiyon denklemindeki katsayılarla **aynı olabileceği gibi, tamamen farklı olabileceğini** de göstermektedir.



Reaksiyon hız denkleminin, yani, reaksiyona giren maddelerin derişimleriyle hızın nasıl değıştiğinin belirlenmesi pek çok güçlükleri olan bir problemdir. **Genelde uygulanan usul, tüm diğer şartları sabit tutup reaksiyona giren maddelerden birinin derişimini düzgün bir şekilde değıştirerek reaksiyonun hızını ölçmektir.**

Bir maddenin oluşum veya bir maddenin yok oluş hızı ölçülerek işlem yapılabilir, fakat bir çok güçlük çıkar. Örneğin, numunenin alınması ve analiz edilmesi arasında geçen sürede reaksiyon devam eder.

Örnek: $2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ şeklindeki gaz faz reaksiyonu homojen bir reaksiyondur. Reaksiyon süresince 4 birim olan hacim, 3 birime düştüğü için kaptaki toplam basınç sürekli olarak azalır. Basınctaki bu azalma izlenerek ve daha sonra elde edilen basınç değerleri derişime çevrilerek reaksiyonun hızı belirlenebilir. 800°C sıcaklıkta yapılan böyle bir deney için tipik veriler aşağıda verilmiştir.

Deney No	Başlangıç molar derişimi $\times 10^3$		Başlangıç Hızı Torr/L
	NO	H ₂	
1	6.00	1.00	20
2	6.00	2.00	40
3	6.00	3.00	60
4	1.00	6.00	3
5	2.00	6.00	12
6	3.00	6.00	27

Görüldüğü gibi, ilk üç deneyde [NO] derişimi sabit tutulup, [H₂] derişimi değiştirilmiş, son üç deneyde ise [H₂] derişimi sabit tutulup, [NO] derişimi değiştirilmiştir.

Hız ifadesi (**hız bağıntısı**) yazılırsa,

$$r = \text{hız} = k [\text{NO}]^a [\text{H}_2]^b$$

olacaktır. Burada yapılması gereken ise, denklemdaki a ve b değerlerinin belirlenmesidir. İlk üç deney için hızlar yazılıp oranlanırsa,

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{40}{20} = \frac{k \cancel{[6.00]}^a [2.00]^b}{k \cancel{[6.00]}^a [1.00]^b} \Rightarrow 2 = 2^b \Rightarrow b = 1$$

$$\frac{r_3}{r_1} = \frac{60}{20} = \frac{k \cancel{[6.00]}^a [3.00]^b}{k \cancel{[6.00]}^a [1.00]^b} \Rightarrow 3 = 3^b \Rightarrow b = 1$$

Son üç deney için hızlar yazılıp oranlanırsa,

$$r = \text{hız} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

$$\frac{r_5}{r_4} = \frac{12}{3} = \frac{k \cancel{[2.00]}^a \cancel{[6.00]}^b}{k [1.00]^a \cancel{[6.00]}^b} \Rightarrow 4 = 2^a \Rightarrow a = 2$$

$$\frac{r_6}{r_4} = \frac{27}{3} = \frac{k \cancel{[3.00]}^a \cancel{[6.00]}^b}{k \cancel{[1.00]}^a \cancel{[6.00]}^b} \Rightarrow 9 = 3^a \Rightarrow a = 2$$

Bu soruyu siz çözünüz

Örnek: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ şeklindeki gaz faz reaksiyonu havada asit yağmurlarının ana bileşenini oluşturan reaksiyondur. Reaksiyon süresince 3 birim olan hacim, 2 birime düşer. Bileşenlerden birinin derişimi veya basınçtaki azalma izlenerek reaksiyonun hızı belirlenebilir. Böyle bir deney için tipik veriler aşağıda verilmiştir.

Deney No	Başlangıç molar derişimi		Başlangıç Hızı M/s
	NO	O ₂	
1	0.015	0.015	0.048
2	0.030	0.015	0.192
3	0.015	0.030	0.096
4	0.030	0.030	0.384

Görüldüğü gibi, birinci ve üçüncü deneyde [NO] derişimi 0.015 de sabit tutulup, [O₂] derişimi iki katına çıkarılmış, ikinci ve dördüncü deneyde ise [NO] derişimi 0.030 da sabit tutulup [O₂] derişimi yine iki katına çıkarılmıştır. Reaksiyonun hız ifadesini yazınız.

Kimyacının bilmesi gereken en önemli noktalardan biri, hız ifadesinin deneylerle tayin edildiğidir.

En çok karıştırılan durum ise, eşitlenmiş toplu reaksiyon denklemindeki katsayıların hız ifadesindeki üslere eşit olduğunun zannedilmesidir. Bu ancak, kimyasal reaksiyon basit (elementer) tepkime ise geçerlidir. Basit tepkimelerde hız ifadesindeki sabitler, reaksiyon denklemindeki katsayılara eşittir.

Ayrıca, tepkimenin hızı sabit değildir. Hız tepkenlerin derişimine bağlı olduğundan, tepkenlerin ortamdaki derişimi zamanla azaldıkça, reaksiyonun hızı da azalır. Bu nedenle derişimlerin en yüksek olduğu başlangıç hızı, en büyük hızdır.

Reaksiyon mekanizması eğer ara basamaklar içeriyorsa, bu basamaklardan en yavaş olanı, reaksiyonun hızını belirleyen basamaktır. Bu basamak, en yavaş basamak veya hız belirleyen basamak olarak adlandırılır. Reaksiyonun hız denkleminde ise bu basamaktaki bileşenler yer alırlar.

Örnek: Aşağıda verilen basit reaksiyonun hız ifadesini türetiniz.

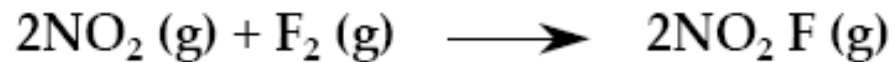


Basit (elementer) reaksiyon olduğu belirtildiğine göre, reaksiyondaki stokiometrik kat sayılar hız ifadesindeki sabitlere eşittir. Buna göre,

$$r = k [\text{CH}_4] [\text{Cl}_2]$$

olacaktır.

Örnek: Aşağıda verilen reaksiyon ve hız ifadesini yorumlayınız.



$$r = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$$

Reaksiyon NO_2 türüne göre birinci, F_2 türüne göre de birinci, fakat toplam ikinci merteye bir reaksiyondur. Reaksiyon basit bir tepkime değildir, çünkü stokiometrik katsayılar ile hız ifadesindeki sabitler farklıdır. Bu nedenle, aslında reaksiyon birden fazla adımda yürüyen, ara basamaklar içeren bir reaksiyondur. Aksi takdirde basit reaksiyon olması gerekirdi.

Reaksiyonların mertebesine göre hız denklemleri matematiksel olarak işlenerek, reaksiyonun derişime bağıllığı ve yarılanma süresi gibi reaksiyonu kontrol etmede kullanılacak eşitlikler elde edilebilir. Bunlardan sıfırcı, birinci ve ikinci derece reaksiyonlar için hız denklemleri işlenecek ve yarılanma süreleri bulunacaktır.

Sıfırcı mertebeden reaksiyonlar: bu tür bir reaksiyon tepken derişiminden bağımsızdır. Yani reaksiyon hızı, $r = k$ olacaktır. Bu eşitlik açılırsa,

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{Denklem düzenlenirse} \quad -d[A] = akdt$$

integrali alınır, $-\int_{A_0}^A d[A] = ak \int_0^t dt$ buradan $[A] \Big|_{A_0}^A = -ak t$

$$y = bx + a$$

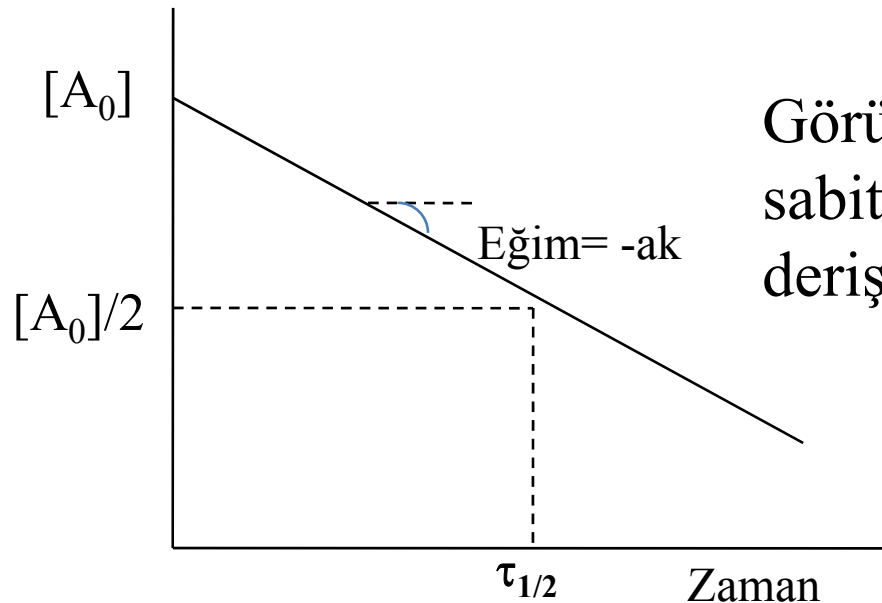
Düzenlenirse, $[A] - [A_0] = -ak t \Rightarrow [A] = -ak t + [A_0]$

Sıfırıncı mertebeden bir reaksiyonun yarılanma süresi ($\tau_{1/2}$): bu süre, başlangıçta ortama ilave edilen tepkenin yarısının harcanması için geçen süredir.

Yani, $[A] = [A_0]/2$ olduğu ana kadar geçen süredir.

$$[A] = -ak t + [A_0] \Rightarrow \frac{[A_0]}{2} = -ak \tau_{1/2} + [A_0]$$

$$[A_0] - \frac{[A_0]}{2} = ak \tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{[A_0]}{2ak}$$



Görüldüğü gibi yarılanma süresi sabit değildir ve başlangıç derişimiyle doğru orantılıdır.

Birinci mertebeden reaksiyonlar: bu tür bir reaksiyonun hızı genelde sadece bir tepkenin derişimine bağıdır. Bu durumda reaksiyonun hızı, $r = k[A]$ olacaktır. Bu eşitlik açılırsa,

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{Denklem düzenlenirse} \quad -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{[A]} = k dt$$

integrali alınır, $-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = ak \int_0^t dt$ buradan $\ln[A] \Big|_{A_0}^A = -ak t$

Düzenlenirse, $\ln[A] - \ln[A_0] = -ak t \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -ak t$

$$y = bx + a$$

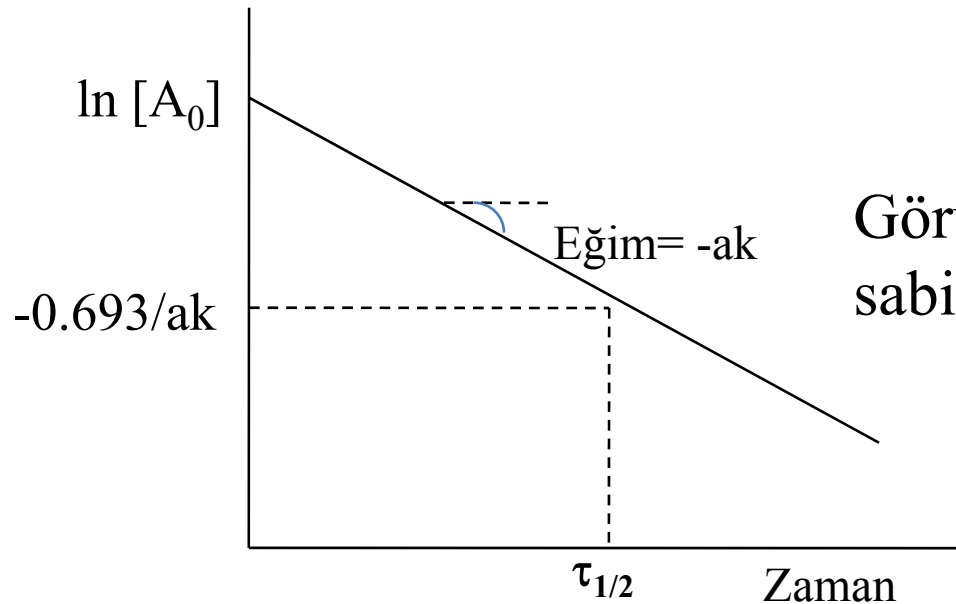
$$\ln[A] = -ak t + \ln[A_0] \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -ak t$$

Birinci mertebeden bir reaksiyonun yarılanma süresi ($\tau_{1/2}$): Yine bu süre, başlangıçta ortama ilave edilen tepkenin yarısının harcanması için geçen süredir.

Yani, $[A] = [A_0]/2$ olduğu ana kadar geçen süredir.

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -ak t \Rightarrow \ln \frac{[A_0]/2}{[A_0]} = -ak t$$

$$\ln \frac{1}{2} = -ak \tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{0.693}{ak}$$



Görüldüğü gibi yarılanma süresi sabittir derişimle değişmez.

İkinci mertebeden reaksiyonlar: bu tür bir reaksiyonun hızı genelde sadece bir tepkenin derişiminin ikinci kuvvetine bağıdır. Bu durumda reaksiyonun hızı, $r = k[A]^2$ olacaktır. Bu eşitlik açılırsa,

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{Denklem düzenlenirse} \quad -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

integrali alınır, $-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^2} = ak \int_0^t dt$ buradan $\frac{1}{[A]} \Big|_{A_0}^A = ak t$

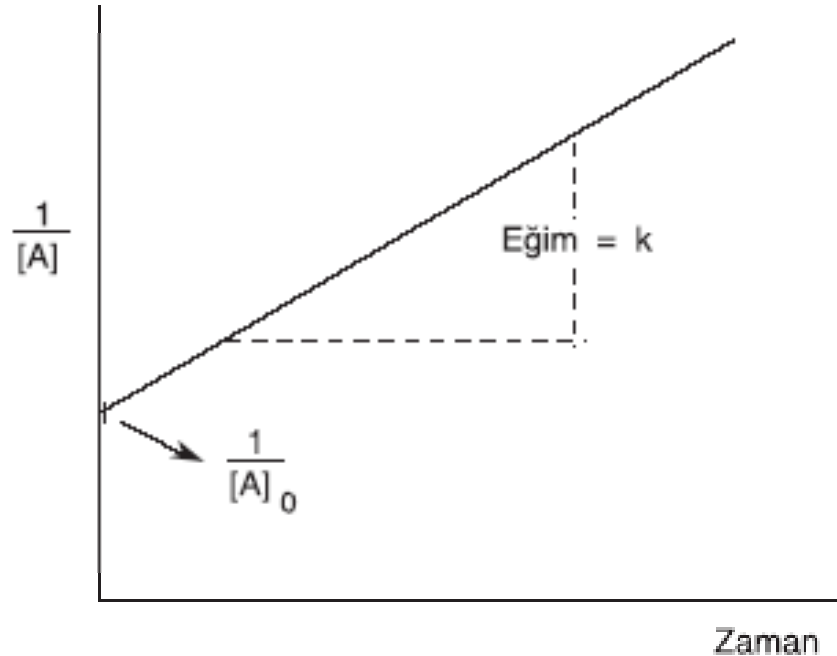
Düzenlenirse, $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = ak t$

$$y = bx + a$$
$$\frac{1}{[A]} = ak t + \frac{1}{[A_0]}$$

İkinci mertebeden bir reaksiyonun yarılanma süresi ($\tau_{1/2}$): Yine bu süre, başlangıçta ortama ilave edilen tepkenin yarısının harcanması için geçen süredir.

Yani, $[A] = [A_0]/2$ olduğu ana kadar geçen süredir.

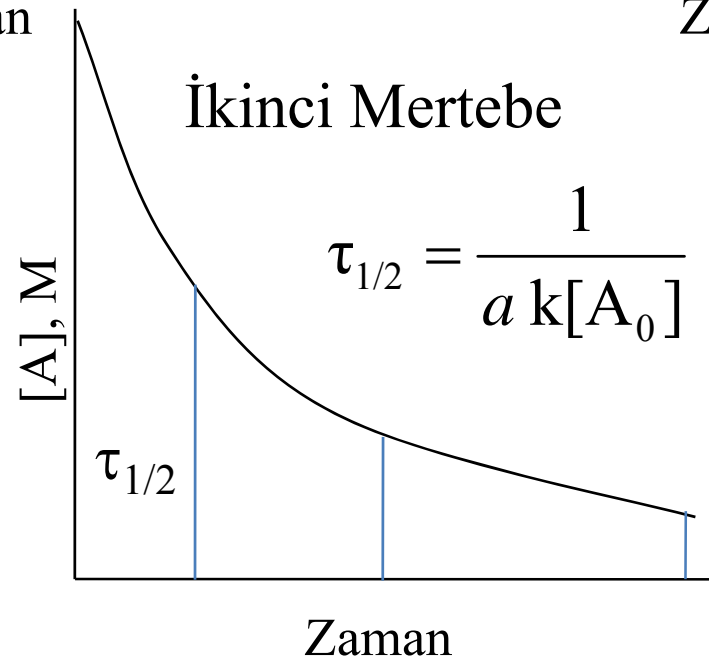
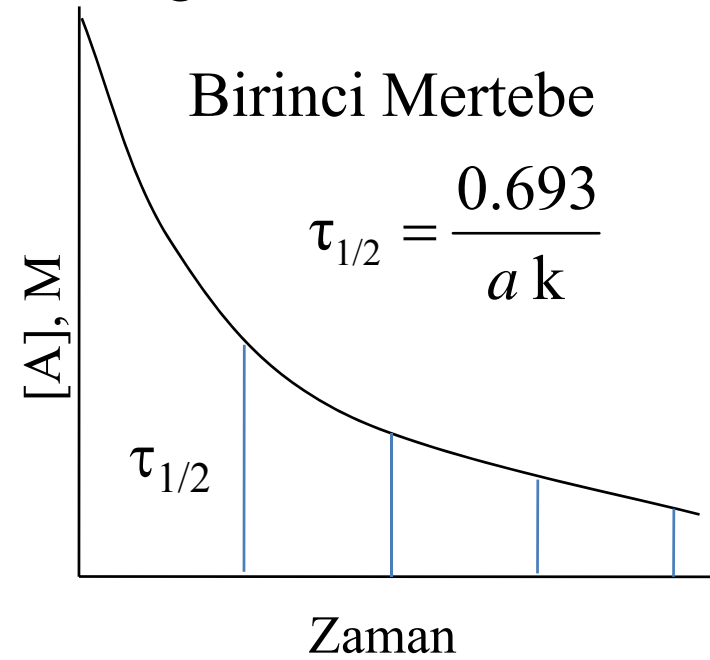
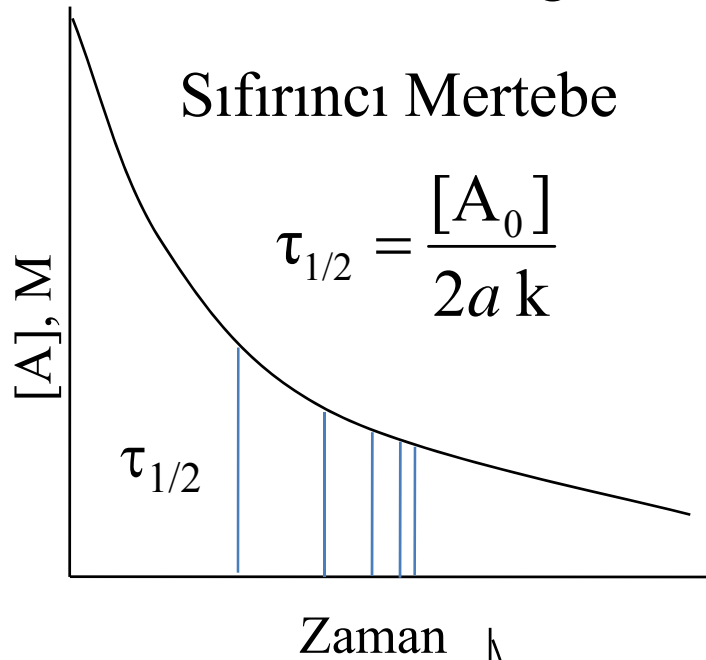
$$\frac{1}{[A]} = ak t + \frac{1}{[A_0]} \Rightarrow \frac{2}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = ak \tau_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[A_0]} = ak \tau_{1/2}$$



$$\tau_{1/2} = \frac{1}{a k [A_0]}$$

Görüldüğü gibi yarılanma süresi sabit değildir ve başlangıç derişimiyle ters orantılıdır.

Yarılma sürelerinin değişimine bakıldığında,



Reaksiyon hız sabitinin birimi reaksiyonun mertebesiyle değişir. Bir reaksiyonun hız sabitinin birimi, o reaksiyonun kaçınıcı mertebeden olduğuna dair bize bilgi verir.

k	Sıfırıncı mertebe	M/s or $M s^{-1}$
$k[A]$	Birinci mertebe	$1/s$ or s^{-1}
$k[A][B]$	İkinci mertebe	$1/(M \cdot s)$ or $M^{-1} s^{-1}$
$k[A][B]^2$	Üçüncü mertebe	$1/(M^2 \cdot s)$ or $M^{-2} s^{-1}$

$$k = \text{zaman}^{-1}(\text{mol/L})^{(1-n)}$$

Örnek: birinci mertebeden bir reaksiyonda, reaksiyon başladıktan 460 saniye sonra tepkenin %10 kadarının kapta kaldığı görülmüştür. Bu reaksiyonun deney sıcaklığındaki hız sabiti, k , değerini ve yarılanma ömrünü, $\tau_{1/2}$ bulunuz.

$$\ln[A] = -ak t + \ln[A_0] \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -ak t$$

$$\ln \frac{[10]}{[100]} = -k 460 s \Rightarrow \ln 0.1 = -k 460 s$$

$$k = 0.0050 s^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0.693}{ak} = \frac{0.693}{0.005 s^{-1}} = 138.6 s$$

Örnek: İkinci mertebeden bir reaksiyonun hız sabiti, $k=0.186 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyonda tepken derişiminin 0.0671 M dan 0.0125 M değerine düşmesi için başlangıçtan itibaren ne kadar süre geçmelidir? Reaksiyonun yarı ömrü nedir? İkinci yarı ömür nedir?

$$\frac{1}{[A]} = a k t + \frac{1}{[A_0]}$$

$$\frac{1}{0.0125 \text{ M}} = 0.186 \text{ L/mol s} \times t + \frac{1}{0.0671 \text{ M}}$$

$$t = 350 \text{ s}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{a k [A_0]} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{0.186 \text{ L/mol s} \times 0.0671 \text{ mol/L}} = 80.12 \text{ s}$$

$$(\tau_{1/2})_2 = \frac{1}{a k [A_0]/2} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{0.186 \text{ L/mol s} \times 0.0671/2 \text{ mol/L}} = 160.24 \text{ s}$$

Örnek: Birinci mertebe özelliği gösteren $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ tepkimesine ait veriler aşağıda verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti, k, değerini bulunuz.

	Molar derişim	
Zaman, s	N_2O_5	$-\ln \text{N}_2\text{O}_5$
0	0.0176	4.04
600	0.0124	4.39
1200	0.0093	4.68
1800	0.0071	4.95
2400	0.0053	5.24
3000	0.0039	5.55
3600	0.0029	5.84
4200	0.0022	6.12
4800	0.0017	6.38
5400	0.0012	6.73
6000	0.0009	7.01
7200	0.0005	7.60

$$y = bx + a$$

$$\ln[A] = -ak t + \ln[A_0]$$

$$-\ln[A] = k t + \ln[A_0]$$

Hesap makinemizin Reg→Lin programına girerek (t, $-\ln \text{N}_2\text{O}_5$) değerleri makineye yüklenir. Daha sonra, eğim (k) ve kayma ($\ln[A_0]$) değerleri bulunur.

$$r = 0.9998$$

$$b = 4.89 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad k = ?$$

$$a = 4.07 \text{ mol/L}$$

Excel'de çözelim

Burada tek girdili basit tepkimeler için eşitlikler türetilmiştir. Tepkimeler, tek girdili olduğu gibi, çok girdili de olabilir veya kesirli sayılarla ifade edilen hız eşitliklerine de sahip olabilirler.

Örneğin, birinci mertebe bir tepkimenin hız eşitliği, $r = k[A]$ olabileceği gibi $r = k[A]^{0.5}[B]^{0.5}$ veya $r = k[A]^{0.25}[B]^{0.75}$ vs. olabilir.

Veya örneğin, ikinci mertebe bir tepkimenin hız eşitliği, $r = k[A]^2$ olabileceği gibi $r = k[A][B]$ veya $r = k[A]^{0.5}[B]^{1.5}$ vs. olabilir.

Böyle durumlarda hesaplamaları kolaylaştırmak için, a) tepkenlerin başlangıç derişimleri birbirine eşit alınabilir, b) tepkime kaydırılabilir, c) bir bileşenin derişimi diğerinin cinsinden ifade edilebilir ki, en karmaşık olan bu seçenektir.

Tepkimeyi kaydırmak ne demektir? Örneğin, ikinci mertebeden bir tepkimeyi düşünelim. Hız eşitliği, $r = k[A][B]$ olacaktır. Ortama B bileşeni gereğinden o kadar çok fazla konur ki, bu bileşenin derişimi ortamda sabit hale gelir. $r = k'[A]$ kaydırılmış birinci mertebe olur.

Sıcaklığın tepkime hızına etki eden en önemli faktörlerden biri olduğunu ve deneysel gözlemlerle bunun kanıtlandığını daha önce söylemiştik.

Şimdiye kadar gösterilen hız ifadelerinde sıcaklıkla ilgili bir terim yoktur. Hız bağıntıları sadece derişime bağılı olarak ifade edilmiştir. Sıcaklık derişimi hacim genişlemesi nedeniyle çok az da olsa etkiler, fakat bu etki aksine negatif yöndedir.

Bu kısımda, sıcaklığın reaksiyon hızlarına etkisinin matematiksel anlamda nasıl ifade edileceği gösterilecektir.

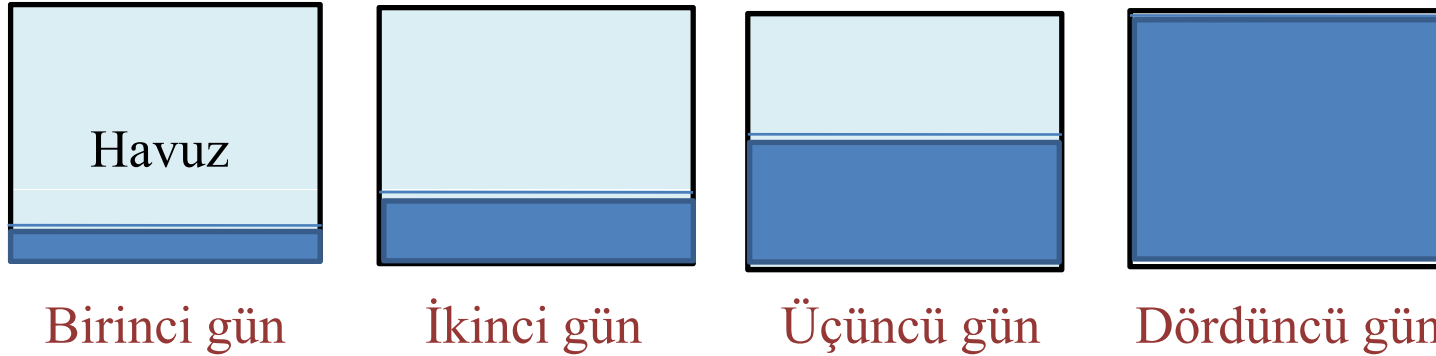
Sıcaklık, bir reaksiyonun hız sabiti olan, birim zamandaki çarpışmaları, çarpışma yönlerini, çarpışan türlerin simetri özellikleri vs. gibi reaksiyon hızını etkileyen tüm faktörleri kapsayan, k, değerini değiştirir. Hız sabiti k ile, mutlak sıcaklık T arasında, Arrhenius eşitliği ile ifade edilen bir ilişki vardır.

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad \text{veya} \quad k = A e^{-E/RT}$$

Bu eşitlikte, k : reaksiyon hız sabiti, k_0 veya A : çarpışma katsayısı veya Arrhenius sabiti, e : 2.718 olan doğal logaritma tabanı, E : tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi, R : ideal gaz sabiti 8.314 j/molK, T : mutlak sıcaklıktır.

Görüldüğü gibi k ile T arasındaki ilişki doğrusal değil üsteldir. Yani sıcaklıktaki küçük bir değişme, k değerinde büyük değişmelere neden olur.

Üstel bir olay



Bu eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması (\ln) alınarak bir doğru denklemi haline getirilebilir.

$$y = bx + a \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

Eğer eşitlikte (e) varsa \log değil \ln alınır.

Örnek: Hidrojen iyodürün oluşum reaksiyonun hız sabitinin çeşitli sıcaklıklarda ölçülen değerleri aşağıda verilmiştir. a) aktivasyon enerjisini kJ/mol olarak bulunuz, b) 283 ve 508°C sıcaklıklardaki hız sabiti değerlerini hesaplayınız.

t (°C)	T (K)	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	$1/T$ (1/K)	$\ln k$
283	556	3.52×10^{-7}	0.001 80	-14.860
356	629	3.02×10^{-5}	0.001 59	-10.408
393	666	2.19×10^{-4}	0.001 50	-8.426
427	700	1.16×10^{-3}	0.001 43	-6.759
508	781	3.95×10^{-2}	0.001 28	-3.231

Değerler regresyon için makineye girilirse,

x

y

$$y = a - bx$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

$$\text{Eğim} = -E/R \Rightarrow -2.2398 \times 10^4 = -E/8.314$$

$$E = 1.86 \times 10^5 \text{ J/mol} \approx 190 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{kayma} = \ln k_0 \Rightarrow \text{anti } \ln(25.30) = k_0$$

$$k_0 = 9.72 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 8.89 \times 10^{10} e^{-1.86 \times 10^5 / RT}$$

Örneğin, tipik birinci derece reaksiyonlar için k_0 değeri $1.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ve E değeri 83.7 kJ/mol kadardır. Bu değerlere göre, oda sıcaklığında ($\approx 300\text{K}$) $k = 2.6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulunurken, 310K sıcaklıkta $k = 7.6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulunur.

Görüldüğü gibi sıcaklıktaki sadece 10° artış, reaksiyonun hızını üç kat artırmıştır. Aktivasyon enerjisi (E) ne kadar büyükse, reaksiyon hızının sıcaklıkla değişimi o derece büyük olur. Örneğin, aktivasyon enerjisi $E=60 \text{ kJ/mol}$ olduğunda 10° sıcaklık artışında hız 2 kat artarken, $E=250 \text{ kJ/mol}$ olduğunda 10° sıcaklık artışında hız 25 kat artar. Sıcaklığın etkisi, düşük sıcaklıklarda yapılan sıcaklık artışlarında, yüksek sıcaklıklardaki artışa göre çok daha etkilidir.

Eğer reaksiyonun aktivasyon enerjisi biliniyorsa, bir sıcaklıktaki reaksiyon hız sabiti bilindiğinde, diğer bir sıcaklıktaki hız sabiti aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir.

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Bir tepkimenin tek veya çok basamaklı olabileceği daha önceden söylenmişti.

Bir tepkimeye ilişkin mekanizma, deneylerle belirlenen hız eşitliğine ve tepkime ara ürünlerine bakılarak oluşturulur. Bu nedenle **mekanizma sadece bir önermedir**. Kesin değildir.

Örneğin, nitrozil florür oluşumu için deneylerle bulunan hız eşitliği ve muhtemel tepkime mekanizması aşağıdaki gibidir.

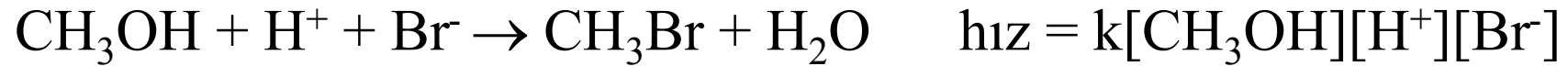


Önerilen mekanizma ve hız eşitlikleri ise,



Bu iki basamağın toplamı net tepkimeyi verir. Birinci basamak ise en yavaş basamaktır ve tepkimenin hızı bu basamağın hızına eşittir (yani, $k = k_1$).

Birinci basamağın hız tayin basamağı olmadığı çok basamaklı mekanizmalar da vardır. Örneğin,



Tepkime basit bir tepkime gibi görünmektedir, fakat deneysel verilere dayanarak tepkimenin üç moleküllü çarpışma içermeyen bir seri basamaktan oluştuğuna inanılmaktadır.



Tepkimenin en yavaş basamağının üçüncü basamak olduğu düşünüldüğünden, tepkimenin hızı bu basamağın hızına eşittir.

$$\text{hız} = \text{hız}_3 = k_3 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+][\text{Br}^-]$$

Ancak bu basamak gerçekte olamayan bir ara ürün içerdiğinden ve bu ürün net eşitlikte bulunmadığından bu terimin yok edilmesi gerekir.

Bu olayı çözmek için sürekli hal yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşım şudur: bir ara ürünün tepkimede üretimi sürekli ve üretilen ara ürün, anında diğer basamaklarda tüketilir. Bu yaklaşım sayesinde ancak ara ürünleri reaksiyondaki diğer tepken ve ürünler cinsinden yazmak mümkün olur.

Ara ürün CH_3OH_2^+ 1. basamakta üretilmekte, $\text{hız}_1 = k_1 [\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}^+]$

Ve 2. ve 3. basamakta tüketilmektedir. CH_3OH_2^+ ürünün tüketilme hızı,

$$\text{Tüketim hızı} = k_2 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] + k_3 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+][\text{Br}^-]$$

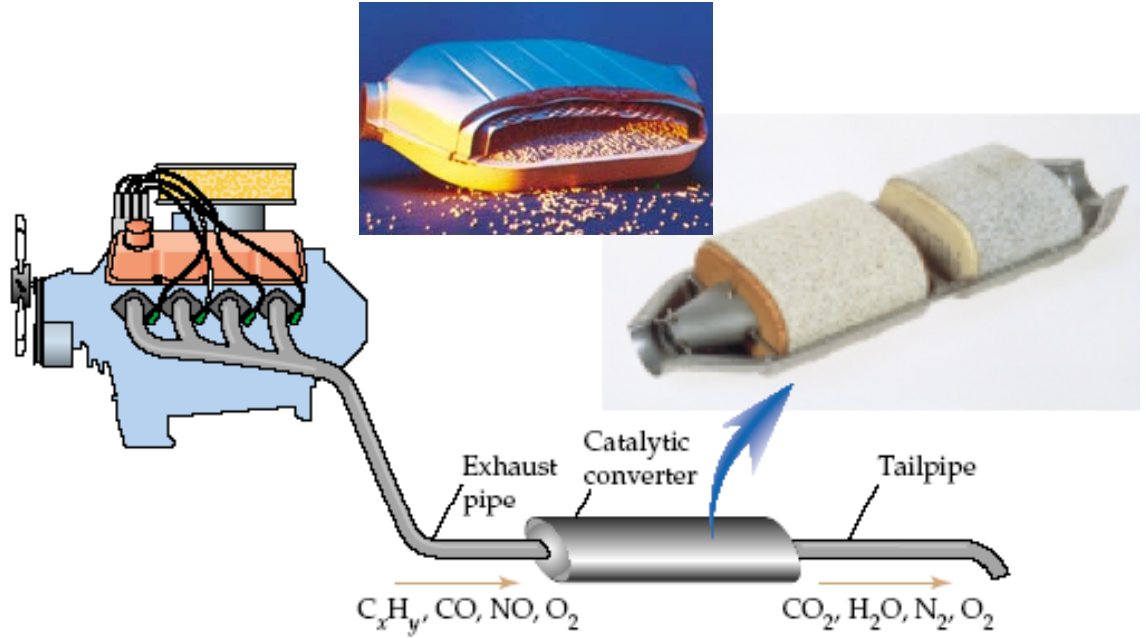
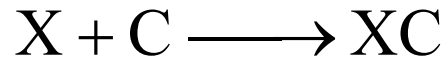
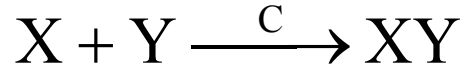
3. Basamak en yavaş basamak olduğundan k_3 değeri küçük olacaktır, dolayısıyla tüketim denkleminde bu terim ihmal edilebilir. Tüketim ve üretim hızı eşitlenirse,

$$k_1 [\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}^+] = k_2 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}^+]}{k_2}$$

$$\text{hız} = k_3 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+][\text{Br}^-] \Rightarrow \text{hız} = k_3 \left(\frac{k_1 [\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}^+]}{k_2} \right) [\text{Br}^-] \quad k = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

Katalizör de reaksiyonda harcanmadığı halde reaksiyonun hızını değiştiren önemli etkenlerden birisidir.

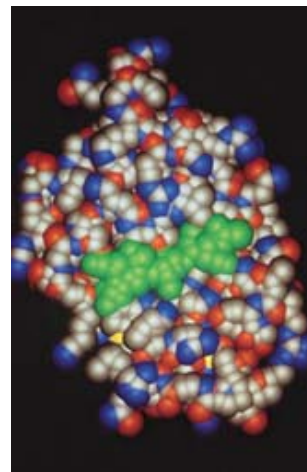
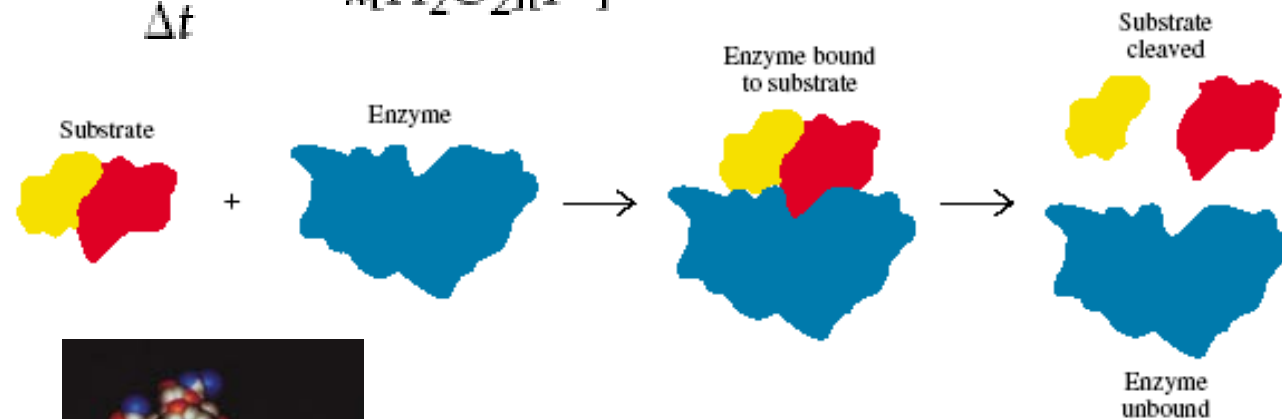
Eğer deneysel gözlemler katalizörün reaksiyonu hızlandığını gösteriyorsa, katalizör derişimi hız ifadesinde yer alır. Bir katalizör net tepkimenin stokiyometrisine etki etmediği için kimyasal eşitliklerde genellikle tepkime yönünü gösteren okun üzerine yazılır.



Enzimler de biyolojik katalizörlerdir. Örneği, pepsin mide suyunda, pityalin tükürükte bulunur. Biyolojik reaksiyonları hızlandırılırlar.



$$-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$



Lisozim enzimi



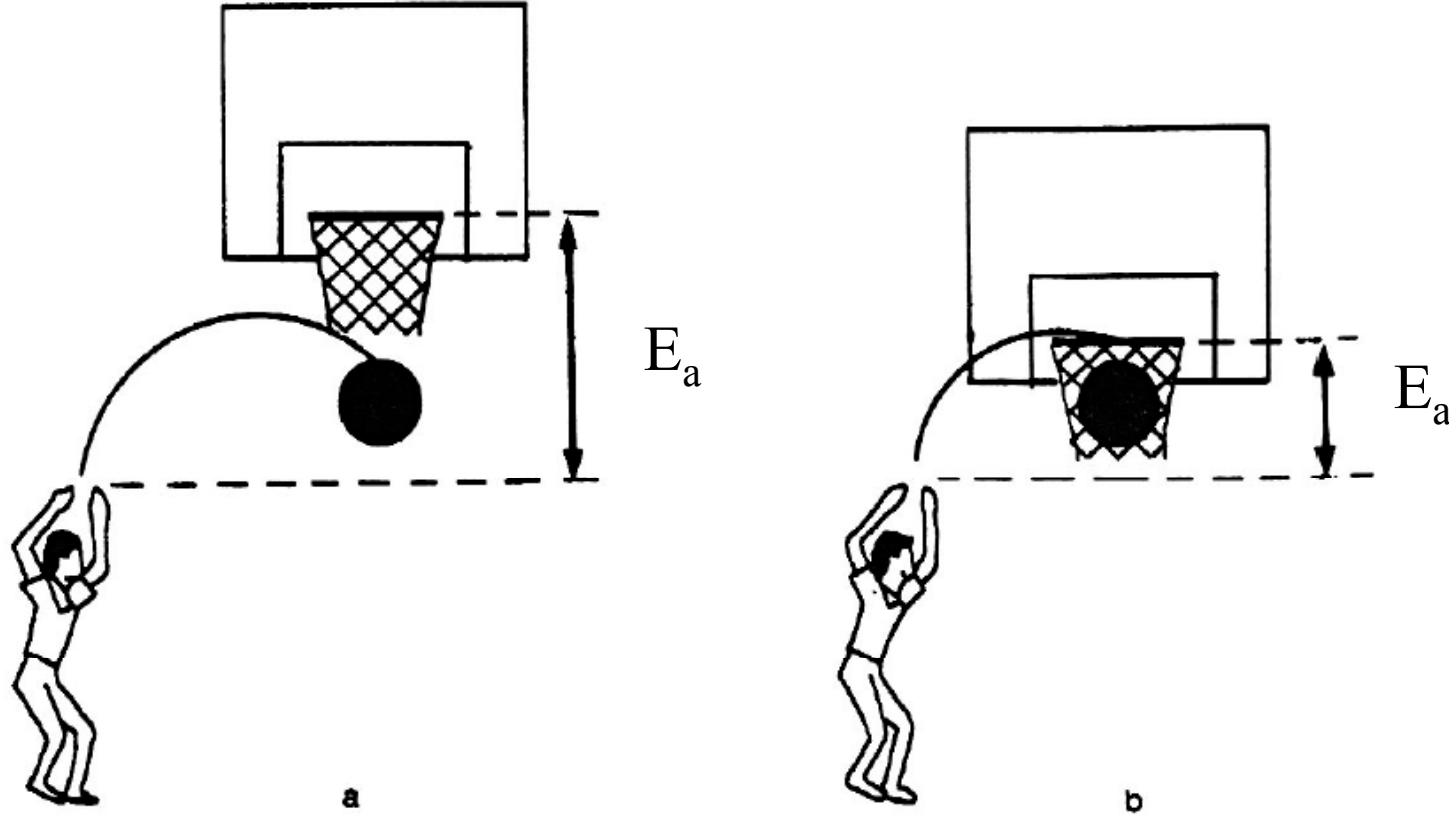
Bir katalizör bir reaksiyon hızını neden ve nasıl değiştirir? Bunu anlamak için normal reaksiyonun nasıl meydana geldiğini anlamak gerekir.

Kimyasal reaksiyonların derecelerinin yanısıra, moleküleritesinden de söz edilir. Bir kimyasal tepkimeye giren ve diğerleriyle çarpışma olasılığı bulunan moleküllerin sayısına **molekülerite** denir.

Buna göre, çarpışma olmadan yürüyen tepkimelerin moleküleritesi 1, iki aynı veya ayrı molekülün çarpışmasıyla oluşan tepkimelerin moleküleritesi 2, üç aynı veya ayrı molekülün çarpışmasıyla oluşan tepkimelerin moleküleritesi 3 vs. olacaktır. Tepkimelerin çoğunda molekülerite tepkimenin derecesine eşittir.

Kimyasal kinetikte gözlenen olayların çoğu, çarpışma teorisiyle açıklanmaktadır. Bu teori bir kimyasal reaksiyonun olabilmesi için taneciklerin birbirleriyle çarpışması gerektiğini kabul eder. Çarpışma esnasında atomlar ve elektronlar yeniden düzenlenir. Bağlarda başka türlerin oluşumuna yol açan kaymalar olur.

Aşılması gereken bir engelin büyüklüğü ile bir amacın gerçekleşme olasılığı arasında ters orantılı bir ilişki mevcuttur.



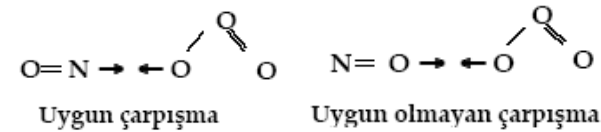
- (a) Pota kendi boyuna göre fazlaca yüksekte olduğundan çocuğun sayı yapma olasılığı düşüktür.
- (b) Pota yüksekliği azaltıldığında çocuğun atışlarının çok daha büyük bir kısmı sayı olur.

Bu teoriye göre herhangi bir reaksiyonun ya da reaksiyon basamağının hızı,

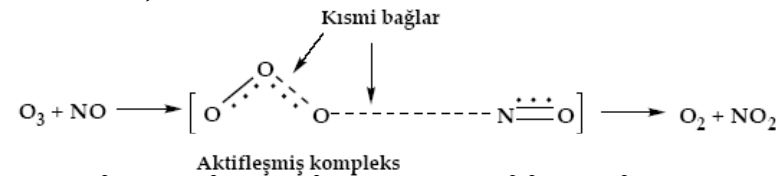
1- taneciklerin saniyede yaptıkları çarpışma sayısıyla,

2- çarpışmaların tepkimeyle sonuçlanan etkin kesriyle

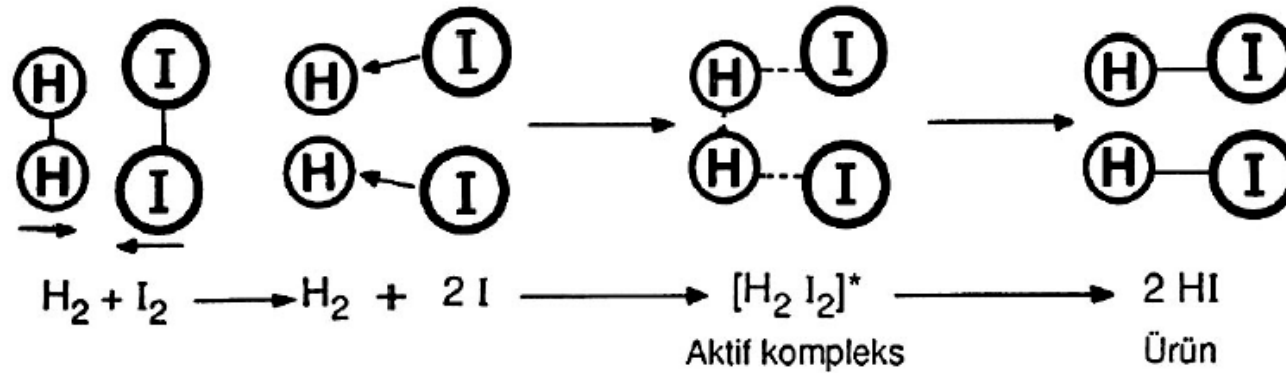
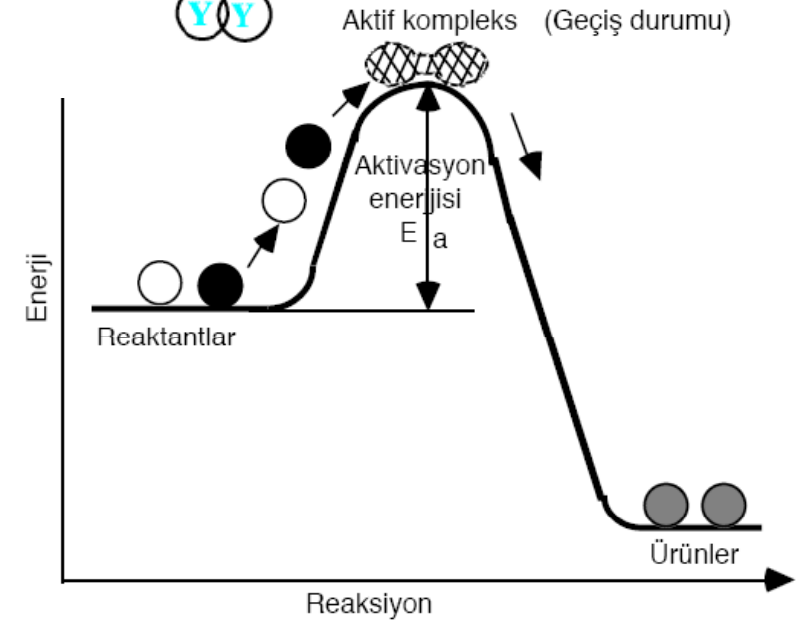
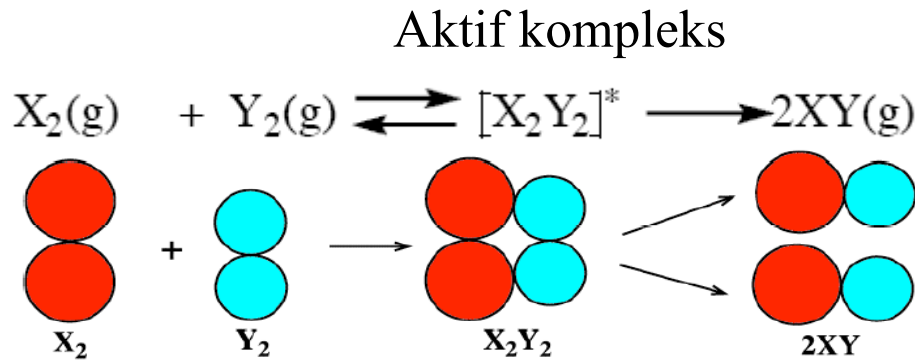
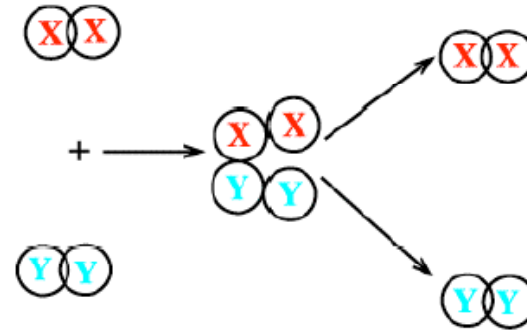
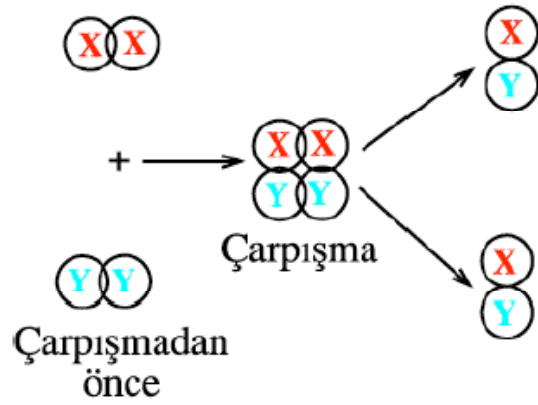
doğru orantılıdır.



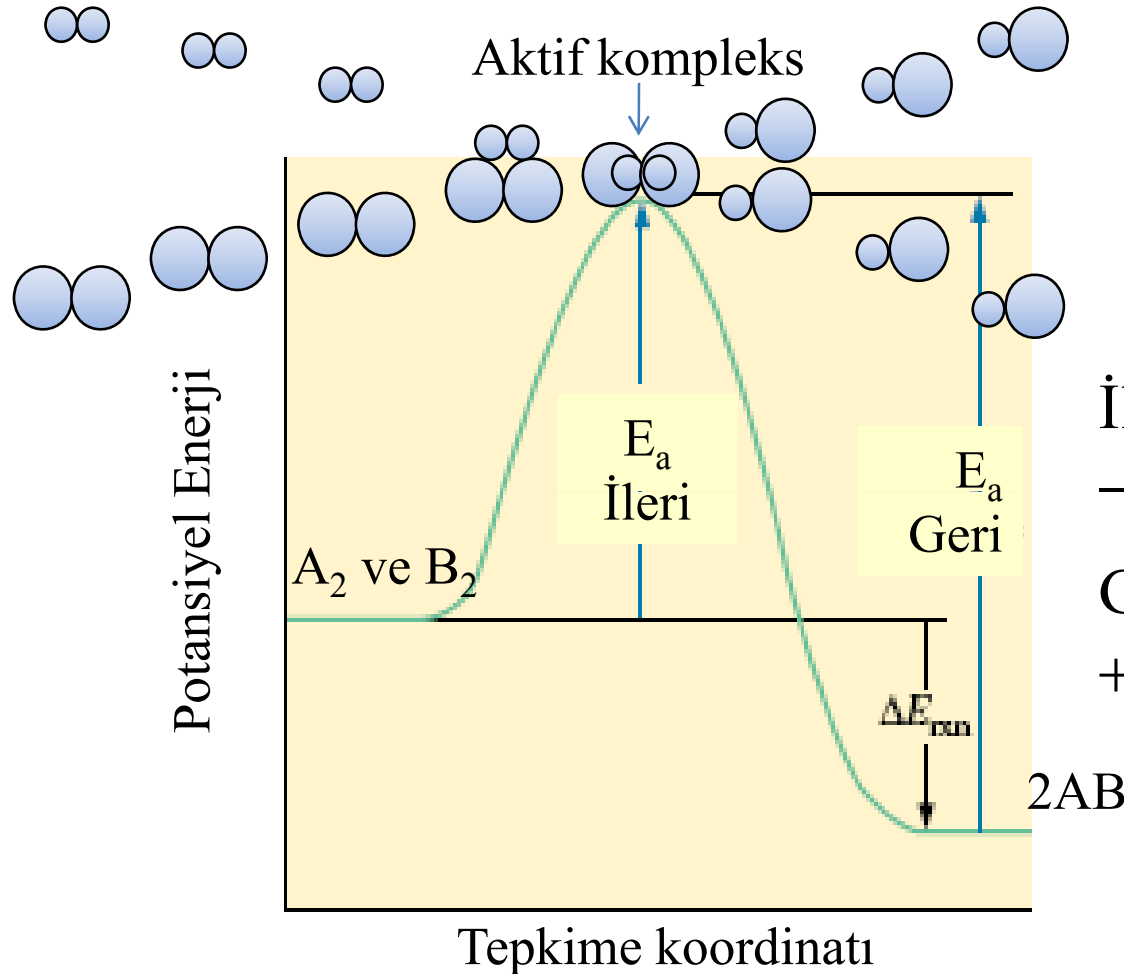
Normal bir reaksiyonda çarpışmaların sayısının (frekansının) çok yüksek olduğu zaten bilinmektedir (örn. gaz haldeki 1 mol A ve 1 mol B için yaklaşık 10^{10} s^{-1}). O halde tek etken ve tek çözüm çarpışma sayısı değildir.



Çarpışan moleküllerin kinetik enerjileri, atom veya moleküllerin elektron bulutlarının birbirinin içerisine girmesine ve oluşacak itme kuvvetlerini yenerek, daha tanecikler birbirinden ayrılmadan yeni türü oluşturacak derecede büyük olmalıdır. Kimyasal reaksiyonu oluşturmak için aşılması gereken enerji eşiğine, veya gerek duyulan bu fazla enerjiye **aktivasyon enerjisi** denir.



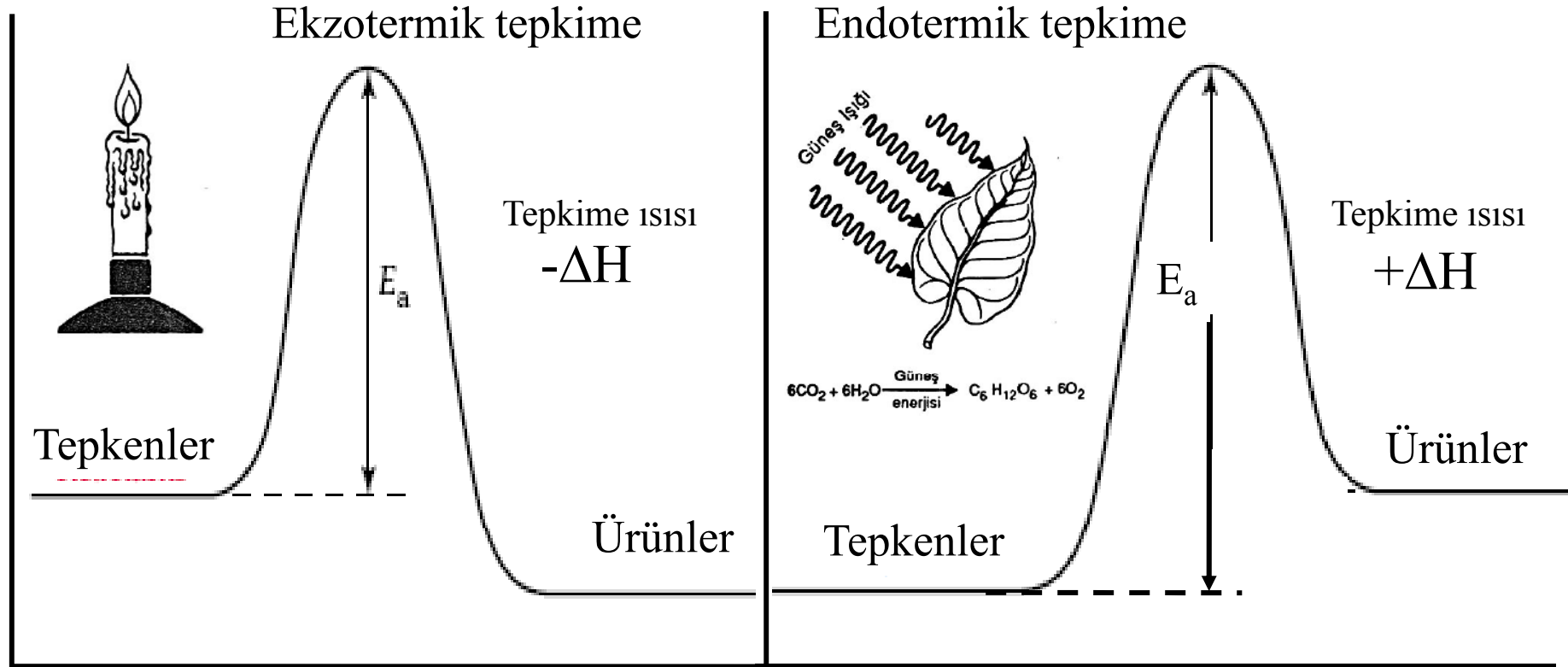
Kapalı bir kap içerisine A_2 ve B_2 gazları koyulduğu ve iki gaz arasında $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ tepkimesi olduğunu düşünelim. Birbirlerinden uzakta olduğu sürece aralarında kimyasal bir değişim olmaz. Reaksiyonun olabilmesi için bu moleküllerin çarpışması gerekir.



İleri tepkime için
 $-\Delta H = E_{aG} - E_{aİ}$

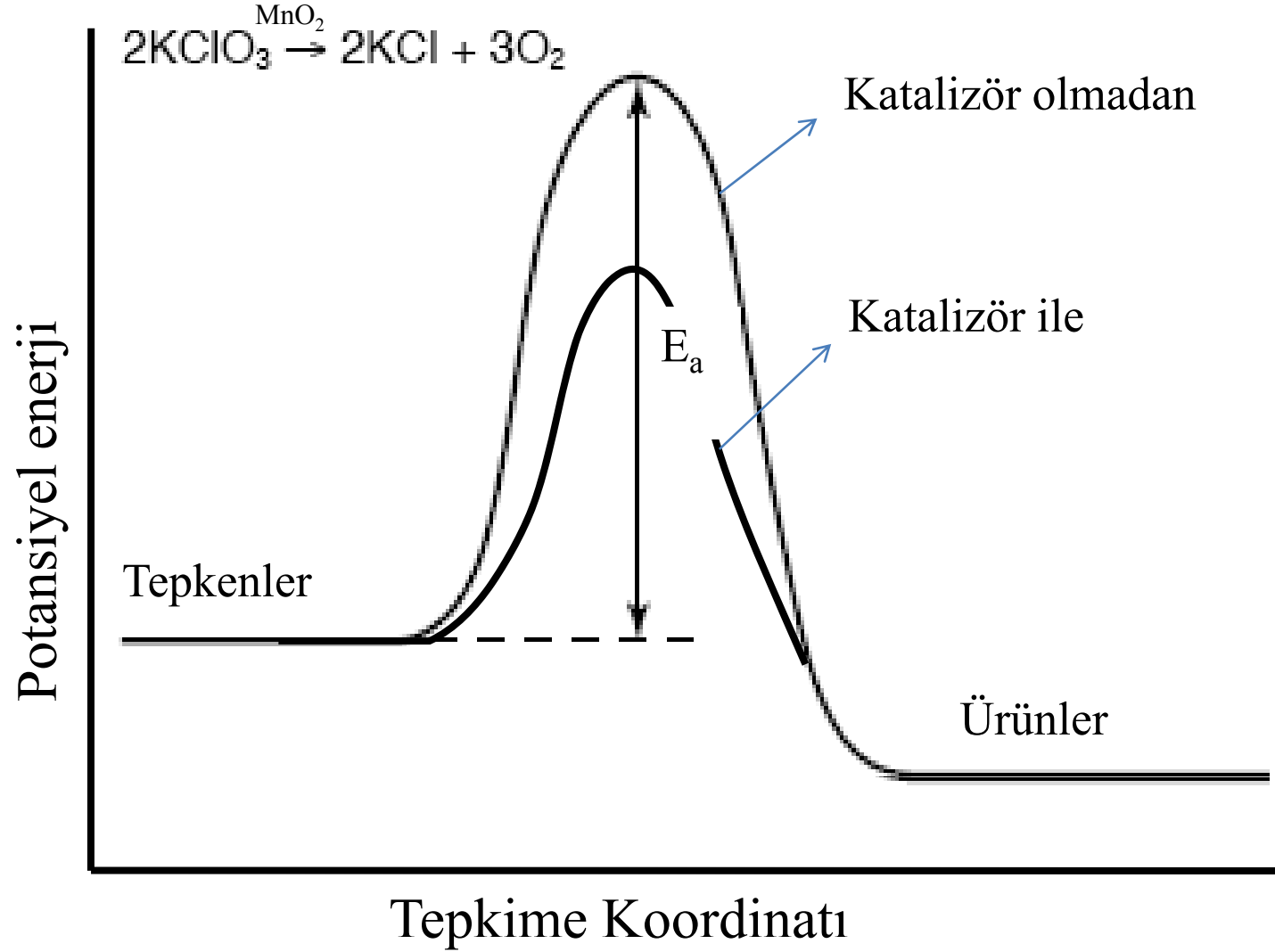
Geri tepkime için
 $+\Delta H = E_{aİ} - E_{aG}$

Tepkimenin enerji değerinin katalizör açısından bir anlamı yoktur.

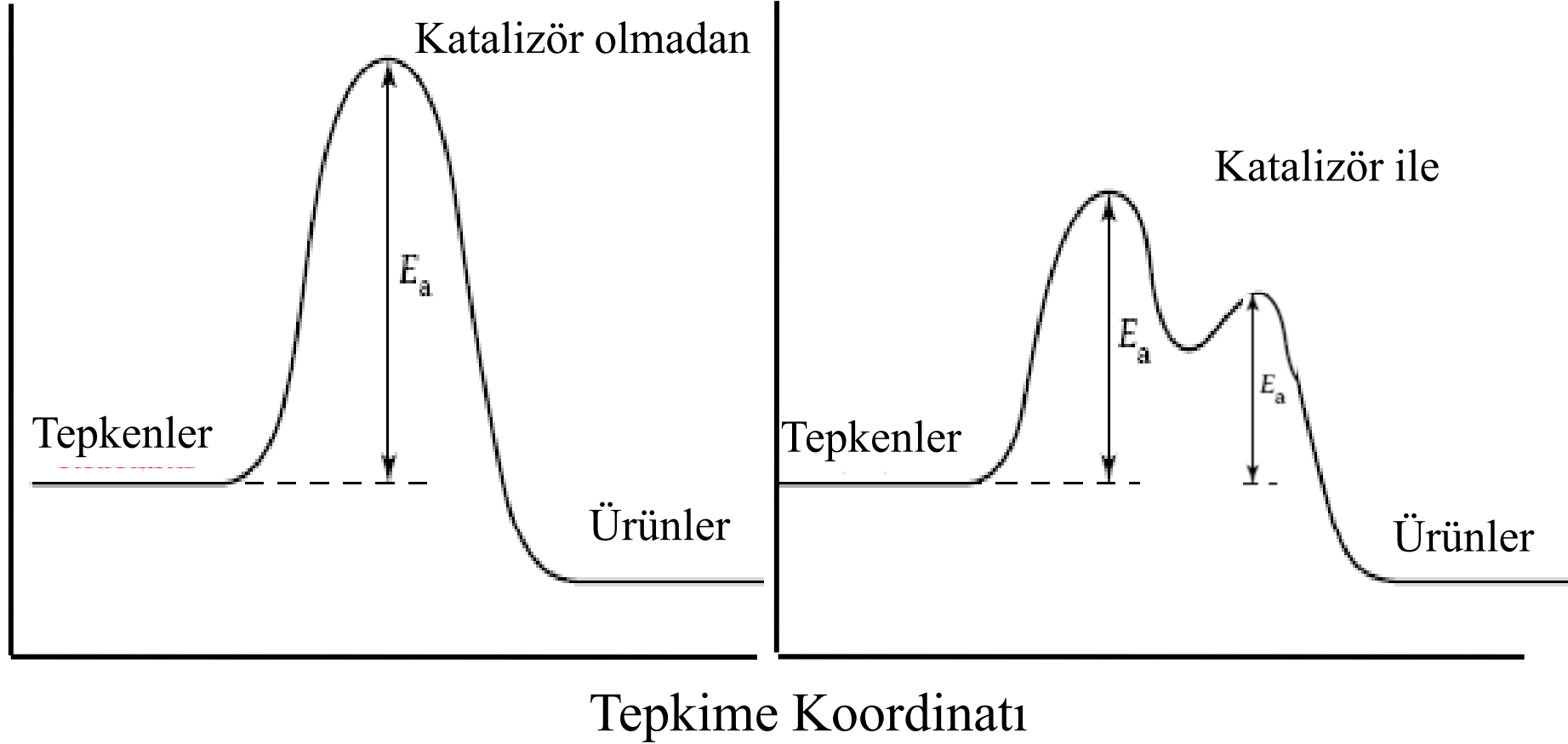


Her iki tepkime türü için de katalizör aynı görevi yapar.

Tek basamaklı tepkimede katalizörün etkisi

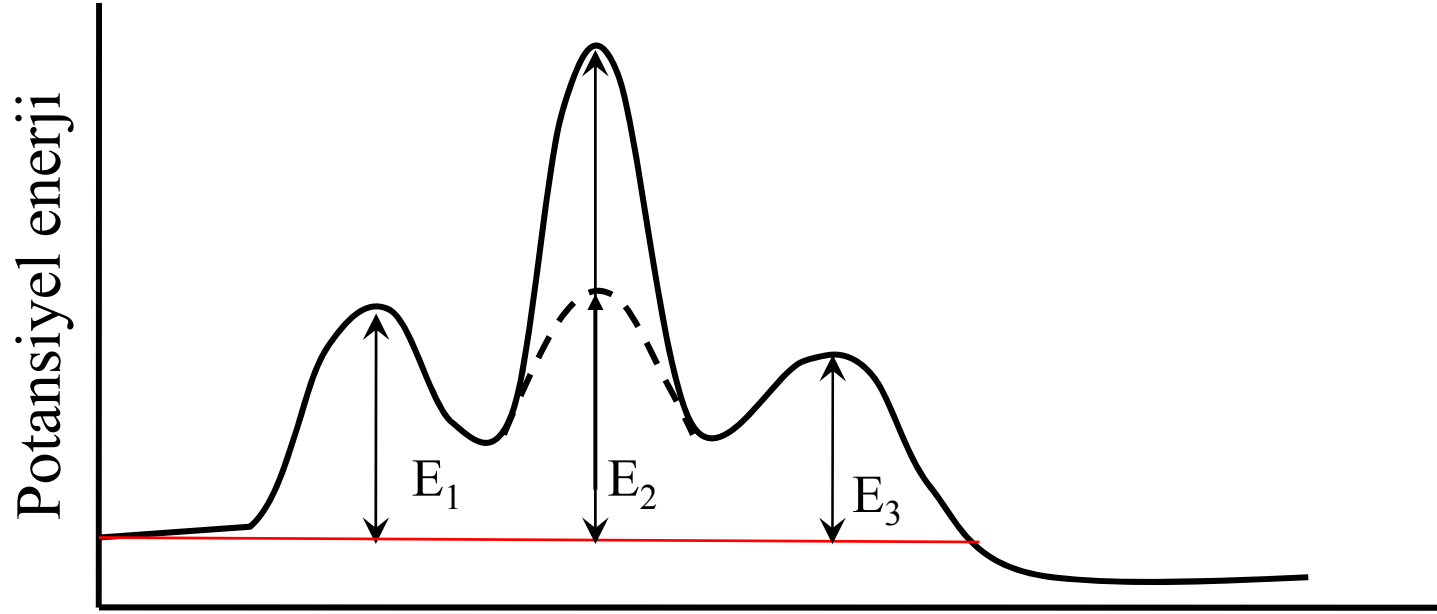


İki ara basamaklı tepkimede katalizörün etkisi



Hızı en yavaş basamak belirler. Aktivasyon enerjisi en büyük olan basamak ise en yavaş basamaktır. Katalizör bu basamağa etki eder.

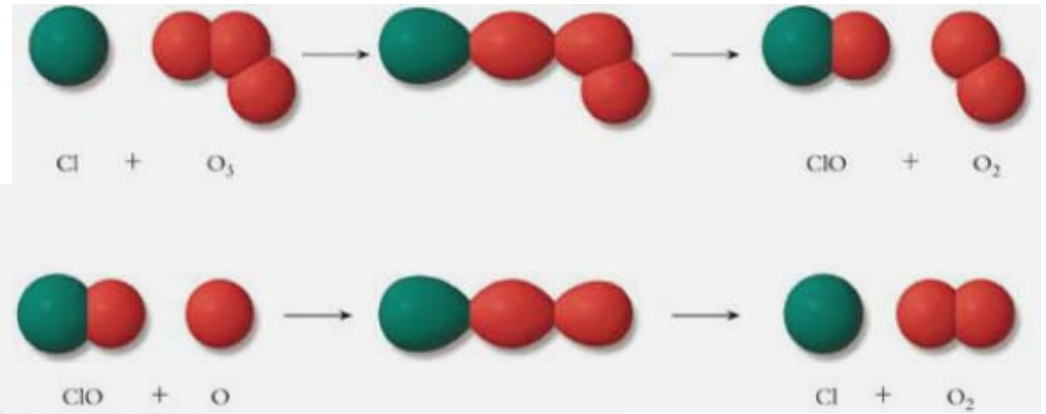
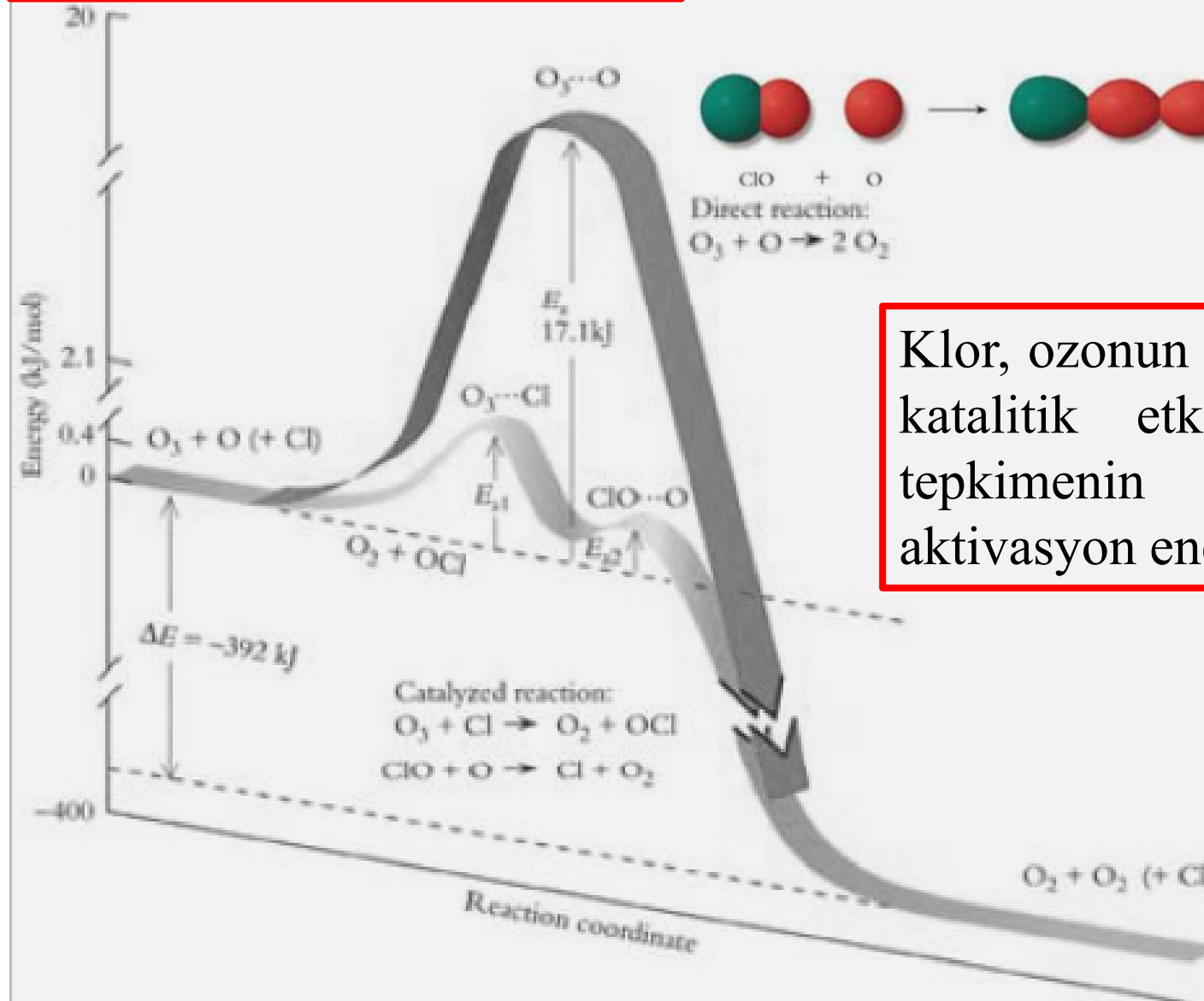
Üç ara basamaklı tepkimede katalizörün etkisi



Yine katalizör aktivasyon enerjisi en büyük olan basamağı etkilemektedir. Bu basamağa etki etmeyen bir katalizör reaksiyonu hızlandıramaz.

Katalizör, görüldüğü gibi daima aktivasyon enerjisini düşürdüğü için, tepkime koordinatı boyunca çarpışan moleküller arasında yeni molekül oluşma olasılığını artırır.

Atmosferdeki ozonun CFH ile parçalanması tepkimesi



Klor, ozonun parçalanmasına katalitik etkiye bulunarak tepkimenin büyük olan aktivasyon enerjisini düşürür.

Bir reaksiyonun mertebesi (derecesi) ancak deneysel verilere dayanılarak belirlenebilir. En çok kullanılan mertebe belirleme yöntemleri şunlardır: 1- Başlangıç derişimlerinin değıştirilmesi yöntemi, 2- grafik yöntemi, 3- yarılanma süresi yöntemi, 4- diferansiyel alma yöntemidir.

Bu yöntemler hakkında kısaca bilgi verelim.

1- Başlangıç derişimlerin değıştirilmesi yönteminde, reaksiyonda her şey sabit tutularak düzenli bir şekilde tepkenlerden birinin başlangıç derişimi değıştirilerek ve %1 den fazla değışmeden reaksiyon hızı ölçülür. Sonra aynı işlem diğer tepken için için yapılır. Bu derişimlere göre bulunan hızlar oranlanarak a, b, c vs sabitler bulunur.

2- Grafik yönteminde, kinetik eşitlikler daha önce gösterildiğı gibi doğrusal hale getirilir. Derece için bir varsayım yapılarak, bu varsayıma uygun olan doğru eşitliğini kullanarak bir grafik çizilir. Grafik doğru ise yapılan varsayım doğrudur.

3- yarılanma süresi yönteminde, yarılanma süresine bakılarak merteye tayin edilir. Yarılanma süresi başlangıç derişimine bağıl değılse tepkime 1. mertebedir. Bunun dışında yarılanma süresi başlangıç derişiminin n-1 nci kuvvetiyle orantılıdır. $\tau_{1/2} \propto C_{A0}^{(n-1)}$.

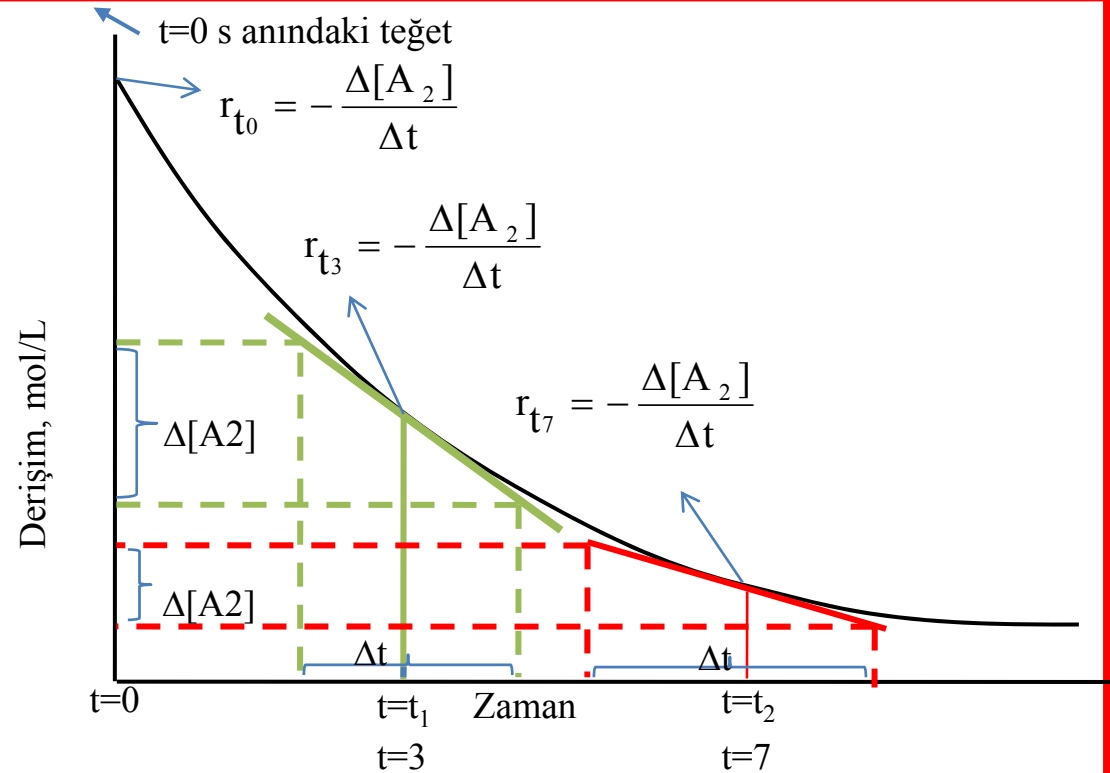
Yarılanma süresi iki farklı yarılanma süresi için yazılıp oranlanırsa,

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{C_{A_0 1}}{C_{A_0 2}} \right)^{n-1} \quad \text{logaritma alınırsa,} \quad n = 1 + \frac{\ln \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right)}{\ln \left(\frac{C_{A_0 1}}{C_{A_0 2}} \right)}$$

4- Diferansiyel alma yönteminde, sıfırncı mertebe dışında diğertepkimelerin zaman derişim grafiklerinin eğrisel olmasından yararlanılır. $-dC_A/dt$ değeri t noktasındaki teğetin eğimidir. Bütün t noktaları için $(-\Delta C_A/\Delta t)_1$, $(-\Delta C_A/\Delta t)_2$, $(-\Delta C_A/\Delta t)_3$, değertleri bulunup \ln alınır ve $\ln C_A$ değertlerine karşı grafiğt geçirilir. Genel eşitlik,

$$-dC_A/dt = k C_A^n \quad \text{eğert } \ln \text{ alınırsa,}$$

$$\ln(-dC_A/dt) = \ln k + n \ln C_A$$



$\ln C_A$, $\ln(-dC_A/dt)$ grafiğinin eğimi tepkimenin mertebesi olan n değerini verir. Kayması ise $\ln k$ olacaktır. $\ln k$ alınarak hız sabiti hesaplanır.

Örnek: $2 \text{ N}_2\text{O}_{5(g)} \rightarrow 4 \text{ NO}_{2(g)} + \text{ O}_{2(g)}$ tepkimesi için NO_2 nin oluşum hızı $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dir. (a) N_2O_5 için yok olma (harcanma) hızını hesaplayınız. (b) O_2 in oluşum hızını hesaplayınız. (a) $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (b) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Temel Kimya Uygulama Dersi 8

Örnek: $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ tepkimesinin hız eşitliği, $\text{hız} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$ şeklindedir. Deney sıcaklığında reaksiyonun hız sabiti $k = 0.00840 \text{ s}^{-1}$ olduğuna göre, a) 5 L hacimli bir kap içerisine 2.50 mol N_2O_5 katıldıktan 1 dk sonra kapta kalan N_2O_5 mol sayısı ne kadar olur, b) kaptaki N_2O_5 miktarının %90 kadarının harcanması için geçmesi gereken süre kaç saniyedir?

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = -ak t + \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0 \Rightarrow \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -ak t \quad [\text{N}_2\text{O}_5]_0 = \frac{2.5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0.50 \text{ M}$$

$$a=2 \quad k=0.00840 \text{ s}^{-1} \quad t=1 \text{ dk} = 60 \text{ s} \quad [\text{N}_2\text{O}_5]=? \quad \begin{array}{cc} 1\text{L sinde} & 0.182 \text{ mol} \\ & \swarrow \searrow \end{array}$$

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = -2 \times 0.0084 \text{ s}^{-1} \times 60 \text{ s} + \ln(0.50)$$

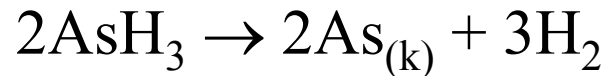
$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = -1.701 \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_5] = 0.182 \text{ M}$$

$$\begin{array}{cc} 5 \text{ L sinde} & ? \\ \hline 5 \times 0.182 / 1 = & 0.91 \text{ mol} \end{array}$$

Kabın içerisinde 1 dk sonra 0.91 mol kalır.

$$\ln \frac{10}{100} = \ln 0.1 = -2 \times 0.0084 \text{ s}^{-1} \times t \Rightarrow t = 137 \text{ s} \quad \text{bulunur.}$$

Örnek: Arsin gazının başlangıç derişimine bağılı olmayan parçalanma yarı ömrü 7.226 saattir. 10 mol arsin gazından yola çıkıldığında 5 saat sonra ele geçen hidrojen gazının NŞA hacmini hesaplayınız.



$$a=2 \quad \tau_{1/2}=7.226 \text{ st} \quad [\text{AsH}_3]_0=10 \text{ mol} \quad \text{H}_2=? \text{ Mol}$$

Yarılma süresi başlangıç derişiminden bağımsız demek, tepkime 1. mertebe demektir.

$$\tau_{1/2} = \frac{0.693}{a k} \Rightarrow 7.226 \text{ st} = \frac{0.693}{2 k} \Rightarrow k = 0.0480 \text{ st}^{-1}$$

$$\ln[\text{AsH}_3] = -ak t + \ln[\text{AsH}_3]_0 \Rightarrow \ln \frac{[\text{AsH}_3]}{[\text{AsH}_3]_0} = -ak t$$

$$\ln \frac{[\text{AsH}_3]}{10} = -2 \times 0.048 \text{ st}^{-1} \times 5 \text{ st}$$

$$\ln[\text{AsH}_3] = 1.823 \Rightarrow [\text{AsH}_3] = 6.19 \text{ mol}$$

$$\text{Harcan AsH}_3 = 10 - 6.19 = 3.81 \text{ mol}$$

$$5.715 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = \mathbf{128 \text{ L H}_2}$$



$$\frac{3.81 \text{ mol AsH}_3}{3.81 \times 3/2} = 5.715 \text{ mol H}_2$$

Örnek: Etil asetat esterinin sodyum hidroksit ile sabunlaşması ikinci derece bir tepkimedir. Ester ve bazın başlangıç derişimi eşit ve 2 mol/L olarak alınmıştır. 0.5 saat sonra geri kalan ester derişimi 1.408 mol/L olduğuna göre, tepkime hız sabiti ve yarılanma süresini bulunuz.

Aslında ikinci derece olan hız = $k[A][B]$ şeklindedir, fakat çözümü kolaylaştırmak için $[A]=[B]= 2 \text{ mol/L}$ alınmıştır. Bu nedenle, hız = $k[A]^2$ şeklinde yazılabilir. İntegrali alınmış eşitlik yazılırsa,

$$\frac{1}{[A]} = a k t + \frac{1}{[A_0]} \quad \frac{1}{1.408 \text{ M}} = k \times 0.5 \text{ st} + \frac{1}{2.0 \text{ M}} \Rightarrow k = 0.42 \text{ L/mol st}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{a k [A_0]}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{1 \times 0.42 \text{ L/mol st} \times 2.0 \text{ mol/L}} = 1.19 \text{ st} \quad \text{bulunur.}$$

Örnek: $A \rightarrow B + C$ şeklinde cereyan eden bir reaksiyonda A maddesinin derişimindeki değışim zamana karşı ölçölmüş ve aşağıdaki tabloda verilmiştir. a) zamana karsı $[A]$, b) zamana karşı $\ln[A]$ ve c) zaman karşı $1/[A]$ değeriğini grafiğe geçirerek tepkimenin mertebesini ve hız eşitliğini bulunuz. Bu tepkimenin deney sıcaklığındaki k hız sabitini hesaplayınız.

Zaman dk	$[A]$	$\ln [A]$	$1/[A]$
0.00	2.000	0.693	0.5000
2.00	1.107	0.102	0.9033
4.00	0.612	-0.491	1.63
6.00	0.338	-1.085	2.95
8.00	0.187	-1.677	5.35
10.00	0.103	-2.273	9.71

Sıfırncı derece için,

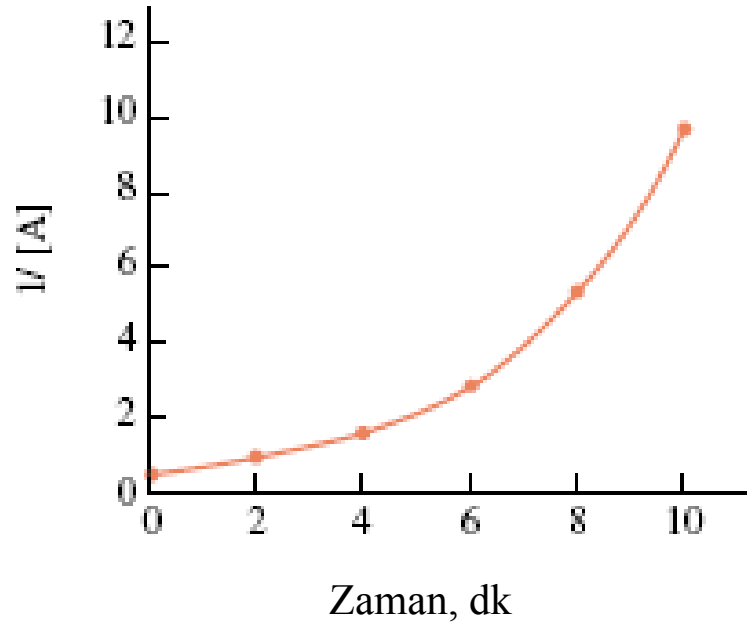
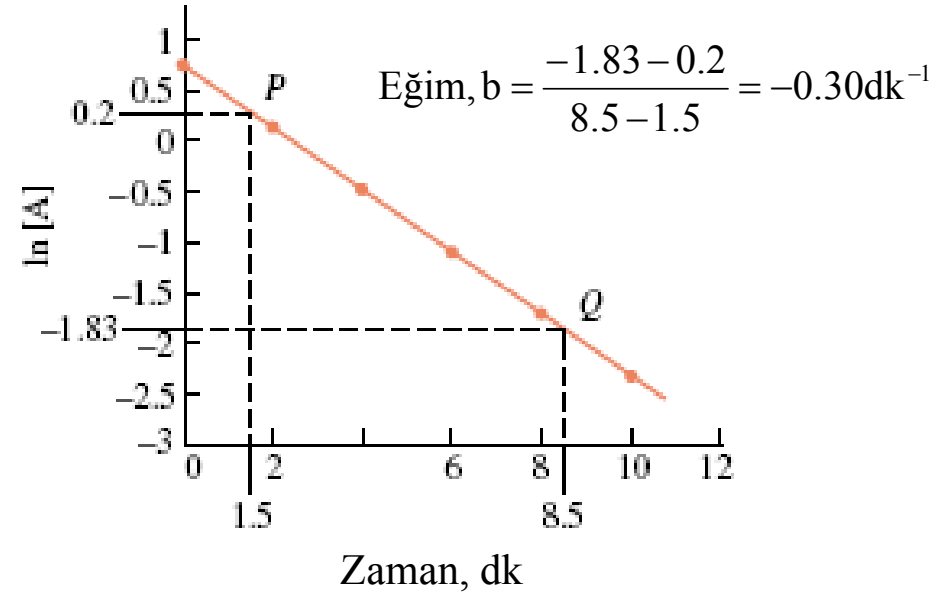
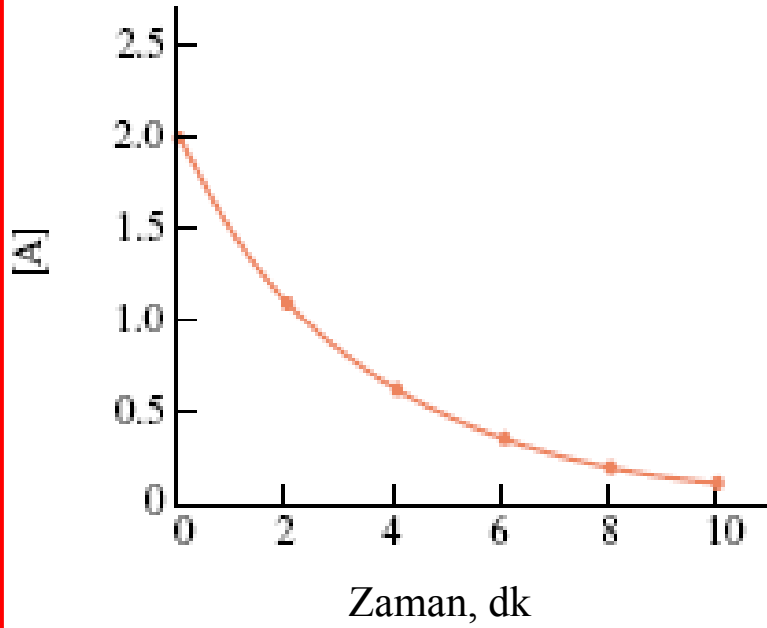
$$[A] - [A_0] = -ak t \Rightarrow [A] = -ak t + [A_0]$$

Birinci derece için,

$$\ln[A] = -ak t + \ln[A_0] \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -ak t$$

İkinci derece için,

$$\frac{1}{[A]} = ak t + \frac{1}{[A_0]}$$



Görüldüğü gibi tepkime birinci mertebededir. Birinci mertebe integrali alınmış eşitlikten bulunan doğru denkleminin eğimi $b = -ak$ dır. Grafikten eğim bulunursa, $-0.30 = -1.k \Rightarrow k = 0.30 \text{ dk}^{-1}$ bulunur.

Tepkimenin hız eşitliği ise,
 $\text{Hız} = 0.3 \text{ dk}^{-1} [A]$ olarak yazılır.

Örnek: Dimetil eter ısıtıldığında $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ tepkimesine göre parçalanır. Mol sayısı arttığından tepkime ilerledikçe toplam basınç yükselir. Bir deneyde toplam basıncın zamanla değişimi aşağıda verilmiştir. Tepkimenin derecesi, hız sabiti ve yarılanma süresini bulunuz.

t, saat	0	0.5	0.7	1.0
P mm Hg	450	796	894	1010

Öncelikle her adımda geride kalan eterin kısmi basıncı bulunmalıdır, çünkü tepkimenin hızı bu basıncın zamanla değişimine bağlıdır.

Başlangıçta kap içerisinde sadece eter bulunduğu halde 0.5 saat sonra sistemde eterin yanısıra CH_4 , CO ve H_2 bulunacaktır. Toplam basınç Dalton yasasına göre, her bir gazın kısmi basınçlarının toplamına eşittir. 1 mol eter bozunduğunda, 1 mol CH_4 , 1 mol CO ve 1 mol H_2 oluşur. Mol sayıları eşitse aynı koşullarda basınçları da eşittir.

$$X = P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2} \text{ denilebilir.}$$

$$P_{\text{top}} = P_{\text{eter}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2}$$

$$P_{\text{top}} = P_{\text{eter}} + 3X \text{ olur.}$$

Her bir adımda, $P_{\text{eter}} = P_0 - X$ ve Her bir adımda, $P_{\text{top}} = (P_0 - X) + 3X$ olacaktır. Verilere bakıldığında eterin başlangıç basıncının 450 mm Hg olduğu görülür. 0.5 saat sonra ise toplam basınç 796 mm Hg olarak verilmiştir.

$$1- 0 \text{ saat sonra } 450 = (450 - X) + 3X \Rightarrow X = 0 \text{ mm Hg} \text{ ayrışma yok}$$

$$P_{\text{eter}} = 450 - 0 = 450 \text{ mm Hg}$$

$$2- 0.5 \text{ saat sonra } 796 = (450 - X) + 3X \Rightarrow X = 173 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{eter}} = 450 - 173 = 277 \text{ mm Hg}$$

$$3- 0.7 \text{ saat sonra } 894 = (450 - X) + 3X \Rightarrow X = 222 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{eter}} = 450 - 222 = 228 \text{ mm Hg}$$

$$4- 1.0 \text{ saat sonra } 1010 = (450 - X) + 3X \Rightarrow X = 280 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{eter}} = 450 - 280 = 170 \text{ mm Hg}$$

Tablo yeniden düzenlenirse,

t, saat	0	0.5	0.7	1.0
P _{eter}	450	277	228	170

Tepkimenin mertebesini bulmak için daha önce verilen yöntemlerden biri kullanılır. Örneğin, grafiksel yöntemi kullanalım. Öncelikle merteye hakkında bir varsayım yapılır ve doğruya indirgenmiş merteye denklemlerinde veriler yerine konur. Eğer grafik doğruysa, varsayım da doğrudur.

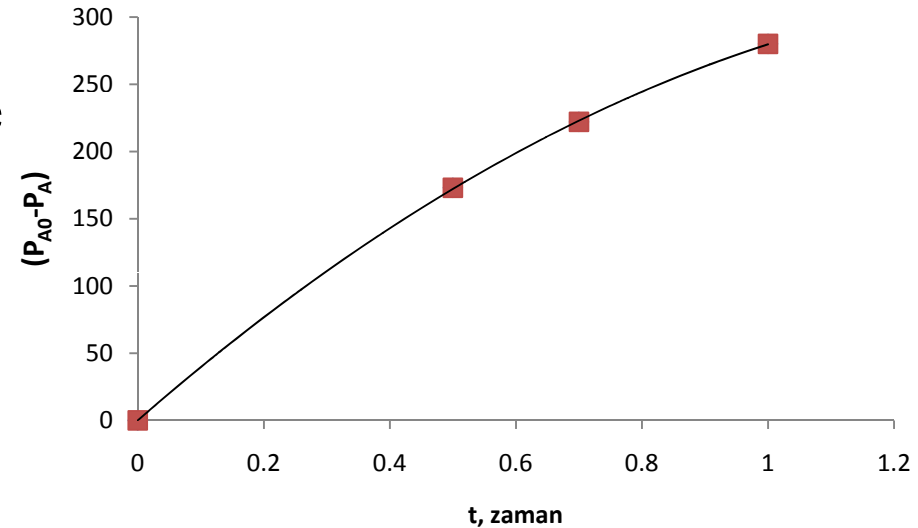
$$\text{Tepkime sıfırncı merteye olsun, } [A] - [A_0] = -ak t \Rightarrow [A] = -ak t + [A_0]$$

$$PV = nRT \Rightarrow P = (n/V)RT \Rightarrow C = P/RT$$

$$\frac{P_A}{RT} = -ak t + \frac{P_{A_0}}{RT} \Rightarrow P_{A_0} - P_A = (k RT)_{\text{sbt}} t \quad \text{Regresyon yapılabilir.}$$

Yani eğer, t değerlerine karşı ($P_{A0}-P_A$) değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde ediliyorsa, tepkime sıfıncı mertebedir.

Görüldüğü gibi doğru değildir
O halde tepkime sıfıncı mertebe değildir.



Tepkime birinci mertebe olsun,

$$PV=nRT \Rightarrow P=(n/V)RT \Rightarrow C= P/RT$$

$$\ln[A] = -ak t + \ln[A_0] \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -ak t$$

$$\ln \frac{P_A}{P_{A_0}} = -ak t \Rightarrow \ln \frac{P_{A_0}}{P_A} = ak t$$

Regresyon yapılabilir.

t, saat	$P_{A0}-P_A$
0	0
0.5	173
0.7	222
1	280

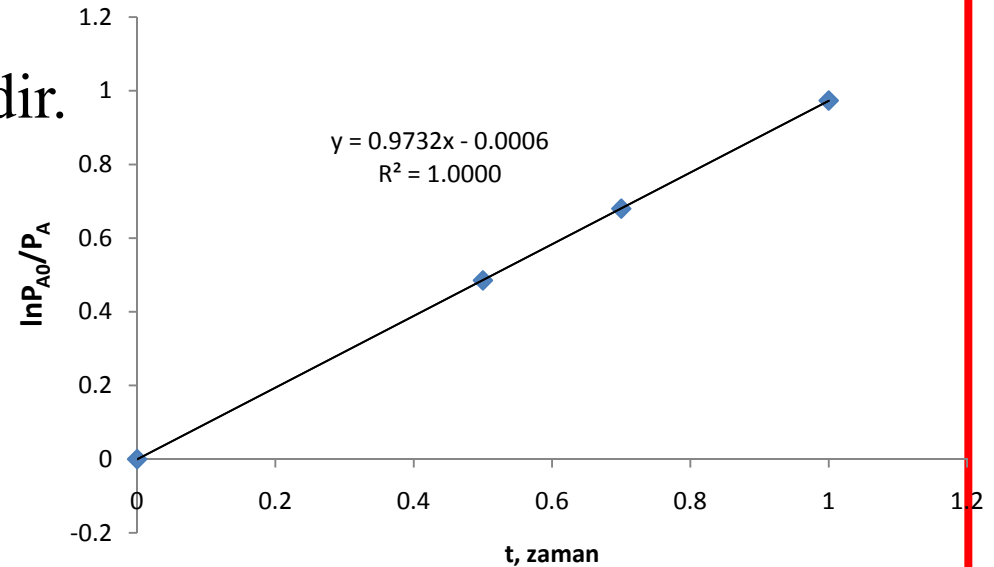
Yani eğer, t değerlerine karşı $(\ln P_{A0}/P_A)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde ediliyorsa, tepkime birinci mertebedir.

Görüldüğü gibi grafik doğrudur.
O halde tepkime birinci mertebedir.

Grafiğin eğimi = $k = 0.973 \text{ st}^{-1}$

$$\tau_{1/2} = \frac{0.693}{a k}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0.693}{1 \times 0.973 \text{ st}^{-1}} \Rightarrow \tau_{1/2} = 0.712 \text{ st}$$



t, saat	$\ln P_{A0}/P_A$
0	0
0.5	0.485
0.7	0.680
1	0.973

Tepkime birinci mertebedir. Tepkimenin hız sabiti $k = 0.973 \text{ st}^{-1}$ ve yarılanma süresi ise $\tau_{1/2} = 0.712 \text{ st}$.

Bu tepkimenin mertebesi buçuklu da olabilirdi...

Örnek: Sabit sıcaklıkta gaz haldeki bir maddenin termik ayrışması sırasında başlangıç basınçları 360 mm Hg ve 290 mm Hg olarak alındığında yarılanma süreleri sırayla 255 s ve 212 s olarak bulunmuştur. Tepkimenin derecesi nedir?

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{C_{A_0 1}}{C_{A_0 2}} \right)^{n-1} \quad \text{logaritma alınırsa. } n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)}{\ln\left(\frac{C_{A_0 1}}{C_{A_0 2}}\right)}$$

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)}{\ln\left(\frac{C_{A_0 1}}{C_{A_0 2}}\right)} \quad n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{255}{212}\right)}{\ln\left(\frac{360}{290}\right)} \quad n = 1.89 \approx 2$$

Örnek: Brom ve fumarik asitten eşit mol sayılarında alınarak karıştırılmıştır. Fumarik asit derişiminin 8.37 mol/L ve 3.66 mol/L olduğu noktalarda derişim zaman eğrisine teğet çizilmiş ve teğetlerin eğimleri sırasıyla 0.0106 ve 0.0022 olarak bulunmuştur. Tepkimenin derecesini hesaplayınız.

$-dC_A/dt = k C_A^n$ olduğu söylenmişti. İki durum için yazılıp oranlanırsa,

$$\frac{(-dCA/dt)_1}{(-dCA/dt)_2} = \frac{k CA_1^n}{k CA_2^n} \quad \frac{(-dCA/dt)_1}{(-dCA/dt)_2} = \left(\frac{CA_1}{CA_2} \right)^n$$

$$\ln \left(\frac{(-dCA/dt)_1}{(-dCA/dt)_2} \right) = n \ln \left(\frac{CA_1}{CA_2} \right) \quad n = \frac{\ln(-dCA/dt)_1 - \ln(-dCA/dt)_2}{\ln CA_1 - \ln CA_2}$$

$$n = \frac{\ln 0.0106 - \ln 0.0022}{\ln 8.37 - \ln 3.66} = 1.90 \approx 2$$

Örnek: $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ şeklinde verilen birinci derece bir reaksiyonun hız sabiti 0°C sıcaklıkta $9.16 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ dir. Aktivasyon enerjisi 88.0 kJ/mol olduğuna göre, tepkimenin 2.0°C sıcaklıktaki hız sabitini bulunuz.

$$E_a = 88,000 \text{ J/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$k_1 = 9.16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \rightarrow T_1 = 0.0^\circ\text{C} + 273 = 273 \text{ K}$$

$$k_2 = ? \rightarrow T_2 = 2.0^\circ\text{C} + 273 = 275 \text{ K}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{9.16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \right) = \frac{88,000 \text{ J/mol}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{273 \text{ K}} - \frac{1}{275 \text{ K}} \right) = 0.282$$

$$\frac{k_2}{9.16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} = 1.32$$

$$k_2 = 1.32(9.16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}) = 1.21 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

İstenirse

$$\ln k = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

Çarpışma sayısı (A) da bulunabilir.

Örnek: Birinci dereceden bir reaksiyonun hız sabitinin sıcaklığa bağlılığı,

$$\log k = -\frac{18250.4}{T} + 33.9$$

Eşitliği ile verilmiştir. 227°C sıcaklıkta tepkenlerin yarısının reaksiyona girmesi için geçmesi gereken süre nedir?

Birinci derece tepkimeler için yarılanma süresi, $\tau_{1/2} = \frac{0.693}{a k}$ şeklindedir. Eşitlik düzenlenirse,

$$\log \frac{0.693}{\tau_{1/2}} = -\frac{18250.4}{T} + 33.9 \qquad \log \frac{0.693}{\tau_{1/2}} = -\frac{18250.4}{(227 + 273)} + 33.9$$

$$\log \tau_{1/2} = 2.44 \qquad \tau_{1/2} = \text{anti log } 2.44$$

$$\tau_{1/2} = 275 \text{ dk}$$