|  |
| --- |
| **KİM 313 dersi “”Fizikokimya, Prof. Dr. Yüksel Sarıkaya, Gazi Kitabevi, 2008” kitabından bire bir anlatılmaktadır.****Uygulama dersleri ise “Fizikokimya Problem Çözümleri; Yüksel Sarıkaya, Gazi Kitabevi, 2005” kitabındaki sorulardan hazırlanmaktadır.** **Sınav soruları kitabın içindeki çözümlü sorular ve her konu sonunda bulunan sorular ile çözümleri yapılmış sorulardan esas alınarak hazırlanmaktadır.** |

**İntegrallenmiş Hız yasaları**

Herhangi bir tepkime için bulunan ve bir basit diferensiyel denklem olan hız yasasının integrali alınarak o tepkime için **integrallenmiş hız yasası** bulunur. Sınır koşulları göz önüne alınarak molarite ve zaman değişkenlerine göre integral alma sırasında karşılaşılan zorluklar tümüyle matematikseldir.

**Yarılanma süresi**

Tepkimeye giren maddelerden birinin molaritesinin yarıya düşmesi için geçen zamana **yarılanma süresi** denir ve t1/2 ile gösterilir.

Bazı tepkimeler için hız yasaları ve yarılanma süreleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Tepkime derecesi** | **Hız yasası** | **İntegrallenmiş hız yasası** | **Yarılanma süresi** |
| 0 | dx/dt=k | k=x/t | t1/2 = a/2k |
| 1 | dx/dt=k(a-x) | k=(1/t) ln$\frac{a}{a-x}$ | t1/2 = ln2/k |
| 2 | dx/dt=k(a-x)2 | k=(1/t) ln$\frac{x}{\begin{array}{c}a\left(a-x\right)\\\end{array}}$ | t1/2 = 1/(ka) |
| 3 | dx/dt=k(a-x)3 | k=(1/2t)[$\frac{1}{\left(a-x\right)2 }- \frac{1}{a2}$] | t1/2 = 3/(2ka2) |

Üç molekülün aynı anda yan yana gelerek çarpışma olasılığı çok düşük olduğundan derecesi 3 olan kimyasal tepkimelerin sayısı çok azdır. Yalnızca azot monoksitin klor, brom, oksijen, hidrojen ve döteryumla verdiği beş tepkime derecesinin kesin olarak 3 olduğu bilinmektedir. Bu tepkimelerden bazılarını

2NO + O2 ---- 2NO2

2NO+ Br2 ---- 2NOBr

2NO + Cl2 ---- 2NOCl

şeklinde sıralayabiliriz.

**Tepkime hızı kuramları**

**Tepkime hızının sıcaklığa bağlılığı: Arrhenius yasası**

Homojen tepkimelerin sıcaklığı 10o C yükseltildiğinde hız sabitinin yaklaşık olarak 2-4 kat arttığı denel olarak gösterilmiş ve bu artışa **sıcaklık katsayısı** adı verilmiştir.

Bunun yanında heterojen tepkimelerin hız sabiti sıcaklıkla daha az değişirken biyokimyasal tepkimelerin hız sabiti çok fazla değişmektedir.

Denel sonuçlardan yola çıkan Arrhenius tepkime hız sabitinin mutlak sıcaklıkla üstel olarak değiştiğini belirleyerek 1897 yılında

k = A.exp(-B/T) bağıntısını vermiştir.

Bir tepkimenin başlayabilmesi için tepkimeye giren bileşenlerin sahip olması gereken en düşük enerjiye **aktivasyon enerjisi (etkinleşme enerjisi)** denir. Aktivasyon enerjisi tepkimeye giren bileşenlerin iç enerjilerini yükselterek onları daha aktif hale getirmektedir.

Aktivasyon enerjisi verilmedikçe termodinamik olarak olası olan bir tepkime yürümez.

Aktivasyon enerjisi ancak bir katalizör kullanılarak düşürülebilir.

**Çarpışma kuramı**

Yalnızca aktivasyon enerjisi ve daha yüksek enerjiye sahip olan moleküller arasındaki çarpışmaların tepkime ile sonuçlandığı varsayılarak **çarpışma kuramı** ileri sürülmüştür.

Çoğu tepkimeler için çarpışma kuramından hesaplanan A sabiti ile denel yoldan bulunan A sabiti birbirinden çok farklı olmaktadır. Bu farklılık çarpışma kuramının yetersizliğini göstermektedir.

2HI ---- H2 + I2

Tepkimesi için iki yoldan bulunan A sabitleri çok iyi uyuştuğu halde, çözeltideki iyonlar arasında ya da moleküller arasında yürüyen tepkimeler için hiç uyuşmamaktadır.

Kinetik gaz kuramına göre çarpışan moleküllerin sert, yüksüz ve küresel varsayılması çarpışma kuramının geçerlilik sınırlarını iyice daraltmaktadır. Diğer taraftan aktivasyon enerjisine sahip olan moleküller arasındaki her çarpışmanın tepkime vermemesini göstermek üzere tepkime ile sonuçlanmayan uygun olmayan çarpışmayı aşağıdaki şekilde görebiliriz. Yalnızca belli geometrideki uygun çarpışmaların tepkime ile sonuçlanması bu kuramı daha da yetersiz hale getirmektedir. Hidrojen iyodür molekülleri arasında tepkime ile sonuçlanan uygun çarpışmayı





Buna göre tepkime hız sabiti

k= P Z e-Ea/RT

olarak yazılabilir..

Burada P: olasılık faktörü (sterik faktör) , Z: çarpışma sayısı Ea: aktivasyon enerjisi, T: sıcaklık, R: ideal gaz sabitidir.

**Mutlak tepkime hızı kuramı**

Eyring ve Polanyi adlı bilim adamları potansiyel enerji yüzeyleri kavramını ileri sürmüşler ve tepkimenin aktiflenmiş kompleks adı verilen kararsız bir ürün üzerinden yürüdüğünü belirtmişlerdir.

Mutlak tepkime hızı kuramı aşağıdaki varsayımlara dayanır:

 -Tepkimeye giren maddeler ile aktiflenmiş kompleks adı verilen ara ürün arasında kimyasal denge kurulur.

 -Aktiflenmiş kompleksin ileri doğru parçalanması ile ürünlerin oluşumu tepkimeye giren maddeler ile aktiflenmiş kompleks arasında kurulan dengeyi önemli ölçüde etkilemez.

 -Aktiflenmiş kompleks normal bir molekülün tüm özelliklerini taşımakla birlikte bağımsız titreşim hareketlerinden biri ötelenme hareketine dönmüştür.

 -Potansiyel enerjisi çok yüksek olan aktiflenmiş kompleks E=hѵ=kBT enerjisi ile titreşmektedir. Burada h:Planck sabitini, ѵ:titreşim frekansını, kB=R/L:Boltzmann sabitini, T: mutlak sıcaklığı göstermektedir.

 -Aktiflenmiş kompleksin ileriye yani ürünler yönüne doğru parçalanma hızı tepkime hızına eşit alınmıştır.

**Çözelti içindeki tepkimeler**

Çözelti içinde yürüyen tepkimelerin hızları aktivasyon entropisi ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak değişmektedir. Aktivasyon entropisi ve aktivasyon enerjisi çözücü ve tepkimeye girmek üzere çözünen maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişir.