

KİM-118 TEMEL KİMYA

Prof. Dr. Zeliha HAYVALI

Ankara Üniversitesi

Kimya Bölümü

Bu slaytlarda anlatılanlar sadece özet olup ayrıntılı bilgiler ve örnek çözümleri derste verilecektir.

BÖLÜM 11

KİMYASAL KİNETİK

- Kimyasal kinetik: kimyasal reaksiyonların zamanla ilerleyişini ve ilerleme hızının nasıl değiştirileceğini araştıran bilim dalıdır.
- Bir reaksiyonun, başlamasından denge konumuna ulaşmaya kadar geçen süre içindeki tüm etkileşimleri kimyasal kinetik içinde incelenir.

Reaksiyon Hızını Etkileyen Faktörler

1. Sıcaklık
2. Reaksiyona girenlerin konsantrasyonları
3. Katalizörler
4. Reaksiyona giren madde katı olduğunda; katı maddenin yüzey alanı hızı etkiler
5. Reaksiyona giren veya reaksiyonda oluşan madde gaz olduğunda, basınç hızı etkiler.

- reaksiyon hızı A_2 ve B_2 'nin derişimleri çarpımı ile orantılıdır.
- Hız sabiti adı verilen orantı katsayısı k olmak üzere "r" ile simgeleyeceğimiz reaksiyon hızı için;
 - $r = k [A_2] [B_2]$
- Hız sabiti k'nın sayısal değeri, sıcaklığa ve reaksiyonun uygun çarpışma sayısına bağlıdır.

- Genel olarak, bir basamaklı reaksiyonlar veya çok basamaklı reaksiyonların bir basamağı için



$$r = k[A]^a [B]^b \dots$$

- Reaksiyon mertebesi derişim üslerinin toplamı ile bulunur.

$$n = a + b + \dots$$

11.5 HIZ DENKLEMLERİ VE SICAKLIK

- Reaksiyon hız sabiti k 'nin sıcaklıkla değişimi ilk kez Svante Arrhenius tarafından 1889 yılında

$$k = Z_u e^{-\frac{E_e}{RT}}$$

- olarak ileri sürülmüştür. Arrhenius denklemi adı verilen bu eşitlikte;
- Z_u reaksiyon için belirgin olan bir sabit,
- e doğal logaritma tabanı (2,718...)
- E_e reaksiyonun etkinleşme (aktifleşme) enerjisi (j/mol)
- R gaz sabiti (8,314 jmol⁻¹K⁻¹)
- T mutlak sıcaklıktır.
- $e^{-E_e/RT}$ çarpanına *Boltzmann faktörü* adı verilir.

Arrhenius denklemi

$$k = Z_u e^{-\frac{E_e}{RT}}$$

$$\ln k = \ln Z_u - \frac{E_e}{RT}$$

$$\log k = \log Z_u - \frac{E_e}{2,303RT}$$

İki ayrı T_1 ve T_2 sıcaklıkları için ölçülen aynı reaksiyonun hız sabitleri k_1 ve k_2 ise, denklemi iki kez yazılıp taraf tarafa çıkarılarak:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$$

11.6 SIFIRINCI DERECE REAKSİYONLARININ KİNETİĞİ

- Sıfırıncı dereceden reaksiyonlarda, reaksiyon hızı reaksiyona giren maddenin derişiminden bağımsızdır.
- $r = -d[A]/dt = k[A]^n$ $n=0$ olduğundan mertebe sıfırdır.
- Yani $r = k$ olur.

Sıfırıncı Mertebeden Reaksiyonlar

$$Hız = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0 = k$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \rightarrow -d[A] = kdt \rightarrow -\int_{[A]_0}^A d[A] = k \int_0^t dt$$

$$\rightarrow [A] - [A]_0 = -kt \rightarrow [A] = [A]_0 - kt$$

$[A]_0$ A'nın başlangıç konsantrasyonu, $t=0$

$[A]$, t anındaki konsantrasyon

$[A] = \text{mol dm}^{-3}$

$t = \text{saat}$

$k = \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ (Sıfırıncı mertebeden reaksiyon için hız sabitinin birimi)

Sıfırncı mertebe, yarılanma süresi

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Hız ifadesinde $[A]$ yerine, $[A]_0/2$ alınırsa, $t_{1/2}$ olmalıdır.

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \rightarrow -\frac{[A]_0}{2} = -kt_{1/2} \rightarrow \frac{[A]_0}{2} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Birinci Mertebeden Reaksiyonlar

Birinci dereceden tepkimeler genellikle **A** → **Ürünler** olarak gösterilebilir.

$$\text{Hız} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \rightarrow - \frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow - \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \rightarrow$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \rightarrow \log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2,303} \rightarrow \log [A] = \log [A]_0 - \frac{kt}{2,303}$$

[A], t anındaki konsantrasyon,

[A]₀ A'nın başlangıç konsantrasyonu

[A]= mol dm⁻³

t= saat

k= zaman⁻¹ (Birinci mertebeden reaksiyon için hız sabitinin birimi)

Birinci mertebe, yarılanma süresi

$$\log \frac{[\cancel{A}]_0}{[\cancel{A}]_0 / 2} = \frac{kt_{1/2}}{2,303}$$

$$\log 2 = \frac{kt_{1/2}}{2,303}$$

$$t_{1/2} = \frac{2,303 \log 2}{k}$$

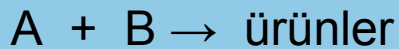
$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

veya

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{[\cancel{A}]_0}{[\cancel{A}]_0 / 2}}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

11.8 İKİNCİ DERECEDEN REAKSİYONLARININ KİNETİĞİ

İkinci dereceden reaksiyonlar iki aynı veya farklı molekülün etkin çarpışması sonucu olur.



$$\text{Eğer } [A] = [B] \text{ ise } \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

$$\text{Eğer } [A] \neq [B] \text{ ise } \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k [A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

k : $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ikinci mertebeden reaksiyon için hız sabitinin birimi)

$$-\int_{A^o}^A \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t \quad \text{veya}$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

İkinci derece yarılanma süresi

- $[A] = [A]_0 / 2$ ve $t = t_{1/2}$ alınarak

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

\Rightarrow

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$