|  |
| --- |
| **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.** |

**Tepkime Mekanizması**

Tepkimeye giren maddelerin oluşturduğu aktiflenmiş kompleksin ürünler yönüne parçalanmasıyla bir basamaklı tepkimeler yürür. Kimyasal tepkimelerin çoğu iki ya da daha fazla basamak üzerinden yürüyen kompleks tepkimelerdir.

**Hız belirleyen basamak yaklaşımı**

Bir zincir nasıl en zayıf halkası kadar sağlamsa, bir karmaşık tepkime de en yavaş basamağı kadar hızlıdır. Denel yoldan belirlenen hız yasasından sezgi ile olası mekanizmalar için bir veya daha fazlasının tersinir olduğu varsayılarak basamak tepkimeleri yazılır. Yalnızca bir tane olamsı gereken yavaş basamak ile bir ya da daha fazla sayıda olan hızlı basamaklar belirtilir. Yavaş basamak için yazılan hız yasasının tersinir basamak için yazılan denge sabiti ile birleştirilmesinden akarmaşık tepkimenin hız yasasına geçilir. Yavaş bir basamağın hızından yola çıkılmasına karşın, tersinir basamağın hız sabitleri ya da denge sabiti de hız denkleminde yer aldığından dolayı bu yönteme **hız sınırlayan basamak yaklaşımı** ya da **denge yaklaşımı** yeya **hız kontrol eden basamak yaklaşımı** denmektedir.

**Yatışkın hal yaklaşımı**

Karmaşık tepkimeler sırasında toplam tepkimede yer almayan ara ürünleri varlığı denel yoldan belirlenmiştir. Bu ürünler saf olarak elde edilen kimyasal maddeler olabildiği gibi iyonlar ya da radikaller olabilmektedir. Çok aktif olan bu ara ürünlerin sistemdeki diğer bileşenler veya birbirleriyle tepkimeye girerek çok kısa sürede harcandığı varsayılmaktadır. Bu varsayıma uyularak genel olarak Y ile göstereceğimiz ara ürünler için d[Y]/dt=0 şeklindeki oluşum hızının sıfıora eşitlenmesi **yatışkın hal yaklaşımı** olarak alınmıştır. Yatışkın hal yaklaşımından yazılan eşitlikler karmaşık tepkime sistemindeki taneciklerden bazılarının derişimlerini birbirine bağlamaktadır. Bu bağıntı tepkimeye giren bileşenlerden birinin dönüşüm hızı ya da tepkimeden çıkan bileşenlerden birinin oluşum hızıyla birleştirilerek kompleks tepkimenin hız yasası bulunur.

**Lindemann mekanizması**

İki molekül ve üç molekül ile başlayan tepkimeler çarpışma ve aktiflenmiş kompleks kuramları ile açıklanabilmektedir. Bir molekül ile başlayan tepkimeler koşullara bağlı olarak birinci veya ikinci dereceden cereyan edebilir.

Genel olarak A----Y(+Z) şeklinde gösterebileceğimiz bir moleküllü tepkimeler için Lindemann tarafından aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.

A + M ==== A\* + M

A\*----- Y(+Z)

Burada A\* izomerleşme veya parçalanma için uygun titreşim enerjisine sahip A moleküllerini, M sistemde A molekülleri ile çarpışma olasılığı olan başka bir molekülü, Y ve Z ise ürünleri göstermektedir.

Ürün ya da ürünlerden birinin ikinci basamak tepkimesine göre yazılan oluşum hızı ile ara ürün için yazılan yatışkın hal yaklaşımından elde edilen bağıntının birleştirilmesiyle sırasıyla aşağıdaki eşitlikler yazılır.

r=d[Y]/dt=k2[A\*]

r=k2[A\*]=k1k2[A[M]/(k-1[M]+k2)

Sınır koşulları uygulayarak düşük derişim veya düşük basınçlar için veya yüksek derişim veya yüksek basınçlar için

R=k1[A][M]

veya

 r=(k1k2/k-1)[A]

bulunur.

Yani tepkime düşük basınçlarda ikinci dereceden cereyan ederken yüksek basınçlarda birinci dereceden cereyan eder.