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

**KarmaşıkTepkimelerin Kinetiği**

Daha önce incelenen ve relakzasyon yöntemi ile tepkime hızının bulunmasında kullanılan A ===Z, A+B===Z, 2A+B===2Z, A===Y, A+B===Y+Z ve 2A===Y+Z denge konumlarına ulaşana dek her iki yöne de yürüyebilen tersinir dönüşlümler **karşıt tepkime** denir.

İleri ve geri tepkime hız sabitleri sırayla k1 ve k-1 alınarak yazılan tepkime hızının denge konumunda sıfır olacağı düşünülerek karşıt tepkime için integrallenmiş hız yasası bulunur.

Aynı maddeden farklı iki ürünün oluştuğu A—Y ve A—Z gibi ve farklı üç ürünün oluştuğu A—X, A—Y, A—Z gibi dönüşümlere **paralel tepkime** denir.

B ve C nin A ile tepkimeye girebilmek için yan yana yürüyen A+B—Y, A+C—Z tipi dönüşümlere **paralel yarışmalı tepkime** denir.

Art arda yürüyen A—X—Y ve A—X—Y—Z gibi dönüşümlere **ardışık tepkime** denir.

Radikallerle başlayan dallanmamış ya da dallanmış zincir tepkimeleri, ışık kuantumu ile katalizlenen fotokimyasal tepkimeler, enzimlerle katalizlenen biyokimyasal tepkimeler, patlama tepkimeleri ve polimer tepkimeleri çok basamaklı, yani karmaşık tepkimelerdir.

Karmaşık tepkimeler

 -paralel birinci derece tepkimeleri

 -ardışık birinci derece tepkimeleri

gibi farklı türlerde cereyan edebilir.

**Serbest radikal tepkimeleri**

Radikal adı verilen aktif bir birimin oluşumuyla başlayarak yürüyen ve bu aktif birimin ortadan kalmasıyla sonlanan zincir tepkimeleri genellikle gaz fazında yürüyen karmaşık tekimelerdir.

Zincir tepkimelerinin aşağıda gösterilen basamaklar üzerinden yürüdüğü kabul edilmektedir.

 -**başlama**

 **-zincir gelişim**

 **-sonlanma**

Olası basamak tepkimeleri yazıldıktan sonra radikaller için **yatışkın hal kuralı** uygulanarak zincir tepkimesi için hız yasası bulunur.

Zincir tepkimesine örnek olarak anlaşılması kolay olan H2 + Br2 ---2HBr tepkimesi verilir.

Br2 ---- 2Br Başlama basamağı (hız sabiti k1)

Br + H2 ---- HBr + H Zincir gelişimi (hız sabiti k2)

H + Br2 ---- HBr + Br Zincir gelişimi (hız sabiti k3)

H + HBr ----H2 + Br Zincir gelişimi (hız sabiti k4)

2Br ---- Br2 Sonlanma basamağı (hız sabiti k-1)

HBr nin oluşumu için yazılan hız yasası ile H ve Br radikalleri için yatışkın hal yaklaşımına göre yazılan eşitlikler birleştirilerek zincir tepkimesinin hız yasasını veren ifade bulunur.

r=1/2$ \frac{d[HBr]}{dt}$ = $\frac{k2)\frac{k1}{k}-1)1/2[H2 ][ Br2]1/2}{1+\left(\frac{k4}{k3}\right)\left[HBr \right]/[Br2 ]}$

Bu hız yasası denel yoldan bulunan

r=1/2$ \frac{d[HBr]}{dt}$ = k[H2][Br2 ]1/2/(1+k[HBr ]/[ Br2])

şeklindeki hız yasası ile uyuştuğundan dolayı öngörülen mekanizmaların doğru olduğuna karar verilir.

**Dallanmış zincir tepkimeleri: Patlamalar**

Gelişim basamaklarının birinde bir radikalden yeni bir radikalin oluşumu ile dallanmamış zincir tepkimeleri, bir radikalden iki ya da daha çok radikalin oluşumuyla ise dallanmış zincir tepkimeleri yürümektedir.

 Radikal sayısı arttıkça hızı ani olarak çok yükselen ekzotermik tepkimeler sıcaklık ve basınca bağlı olarak **patlama** ile sonuçlanmaktadır.