

KİMYASAL KİNETİK

1. Kimyasal Kinetik
2. Molekül Çarpışmaları ve Aktivasyon Enerjisi
3. Tepkime Hızı
4. Tepkime Mertebesi
5. Yarılanma Ömrü
6. Tepkime Hız Denklemleri
7. Tepkime Hızına Etki Eden Faktörler
8. Sorular ve Çözümleri

Aşağıda verilen özet bilginin ayrıntısını, ders kitabı olarak önerilen, Erdik ve Sarıkaya'nın " Temel Üniversitesi Kimyası Kitabı'ndan okuyunuz.

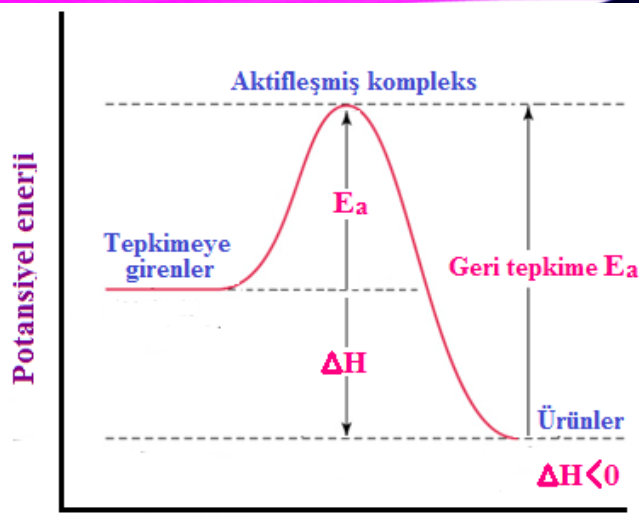
KİMYASAL KİNETİK

Kimyasal kinetik, bir kimyasal tepkimenin zamanla ilerleyişini, ilerleme hızını, ilerleme hızını değiştirme olanaklarını ve mekanizmasını araştıran bir bilim dalıdır. Bir tepkimenin ilerleyişine ilişkin zamana bağlı olarak değişen nicelikleri belirlemeye çalışmaktadır. Bir tepkimenin başladığı andan denge konumuna ulaşıncaya kadar geçen süre içerisindeki tüm etkileşimler, kimyasal kinetiğin konusunu oluşturmaktadır.

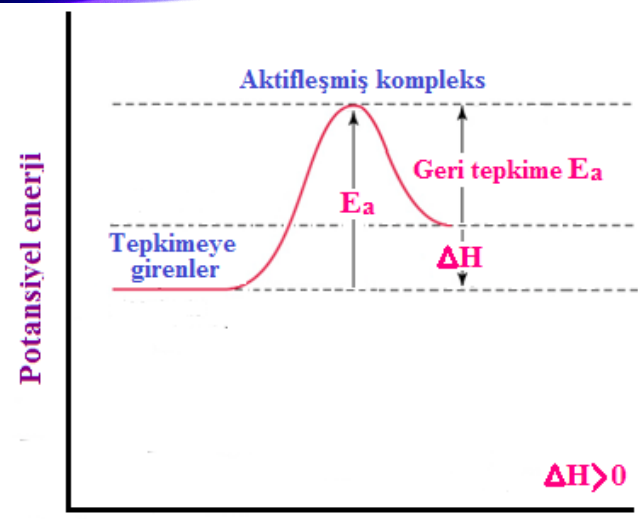
MOLEKÜL ÇARPIŞMALARI VE AKTİVASYON ENERJİSİ

Moleküller arasında bir tepkimenin yürüyebilmesi için moleküllerin birbirleri ile çarpışması gerekmektedir. Ancak, her çarpışma bir tepkime ile sonuçlanmamaktadır. Bir çarpışmanın ürün verebilecek düzeyde etkili bir çarpışma olabilmesi için aşağıdaki özellikleri sağlaması gerekmektedir.

- 1) Moleküller uygun geometride çarpışmalıdır.
- 2) Moleküller, birbirlerine doğru yaklaşırken sahip oldukları elektronlar arasındaki itme kuvvetini yenecek, çarpışmayı sağlayacak ve çarpışma sonrasında molekül içindeki atomların yer değiştirmesini sağlayacak enerjiye sahip olmalıdır.
- 3) Moleküllerin çarpışması sonucunda kararlı moleküller oluşmalıdır.



Tepkimenin ilerleyişi



Tepkimenin ilerleyişi

Tepkimeye giren maddelerin etkin çarpışması ile **aktifleşmiş (etkinleşmiş) kompleks** adı verilen oldukça yüksek potansiyel enerjiye sahip olan kararsız bir ara ürün oluşmaktadır. Tepkimeye giren moleküllerin birbirine yaklaşması ile öncelikle potansiyel enerjileri yükselmektedir. Bir maksimumda aktifleşmiş kompleks oluşmakta ve kısa bir süre sonra aktifleşmiş kompleksin parçalanması ile tepkime ürünleri elde edilmektedir. Aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi ile tepkimeye giren moleküllerin enerjisi arasındaki farka **aktivasyon (etkinleşme) enerjisi (Ea)** denir ve tepkimenin gerçekleşebilmesi için tepkimeye giren maddelerin sahip olması gereken en düşük enerjidir. Belli bir potansiyel enerjiye sahip moleküllerin tepkime verebilmesi için yani aktifleşmiş kompleks oluşturabilmesi için tepkimenin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlı olmaksızın belli bir aktivasyon enerjisine ulaşmaya kadar enerji alması gerekmektedir. Ürünlerin toplam enerjileri (entalpileri) ile tepkimeye giren maddelerin toplam enerjileri (entalpileri) arasındaki fark, **tepkime entalpi (ΔH)** dir.

TEPKİME HIZI

Tepkime hızı, birim zamanda tepkimeye giren bir maddenin veya tepkime sonrası oluşan bir ürünün konsantrasyonundaki değişimdir.

$aA + bB + \dots \rightarrow gG + hH + \dots$ tepkimesi için

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

tepkime hız sabiti

tepkimeye giren maddelerin
konsantrasyonu (mol.L^{-1})

TEPKİME MERTEBESİ

Tepkime mertebesi (derecesi), tepkime hız denkleminde tepkimeye giren maddenin konsantrasyonu üzerindeki üs, o madde üzerinden tepkime mertebesini, bu üslerin toplamı ise toplam tepkime mertebesini vermektedir.

Tepkime hız ifadesi

$$r=k[A]^0 = k$$

$$r=k[A]$$

$$r=k[A]^2$$

$$r=k[A][B]$$

$$r=k[A]^3$$

$$r=k[A]^2[B]$$

$$r=k[A][B][C]$$

Tepkime mertebesi

sıfırncı mertebe

birinci mertebe

ikinci mertebe

ikinci mertebe

üçüncü mertebe

üçüncü mertebe

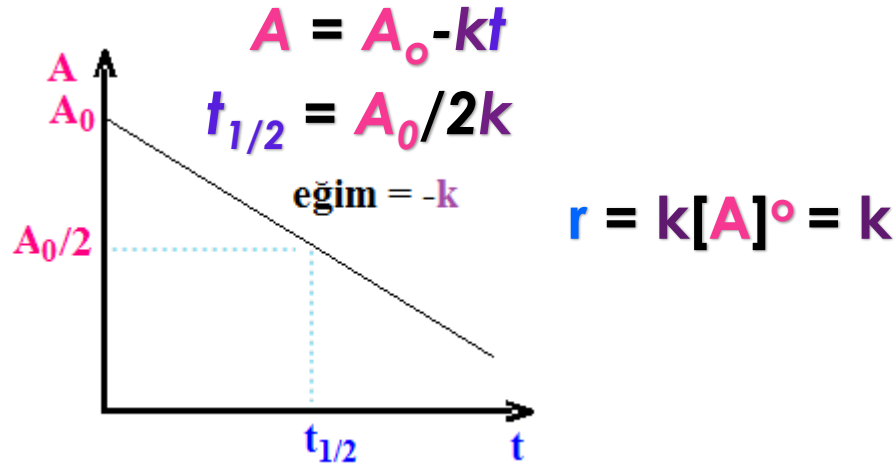
üçüncü mertebe

YARILANMA ÖMRÜ

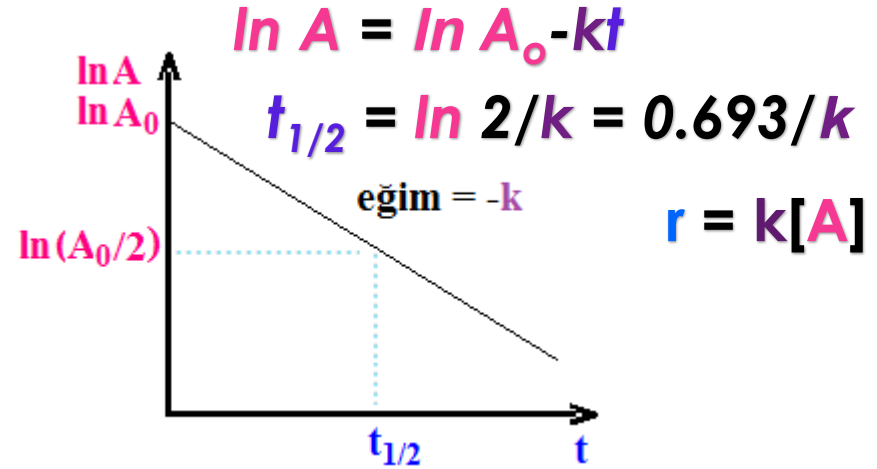
Yarılanma ömrü ($t_{1/2}$), bir kimyasal tepkimede, tepkime hızını ölçmek için seçilen maddenin başlangıç konsantrasyonunun yarıya düşmesi için geçen süredir.

TEPKİME HIZ DENKLEMLERİ

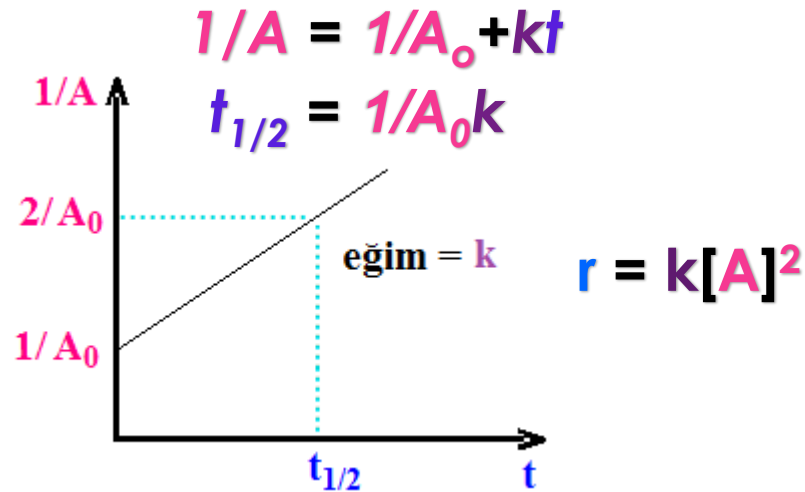
Sıfırıncı Mertebeden Tepkime Hız Denklemi



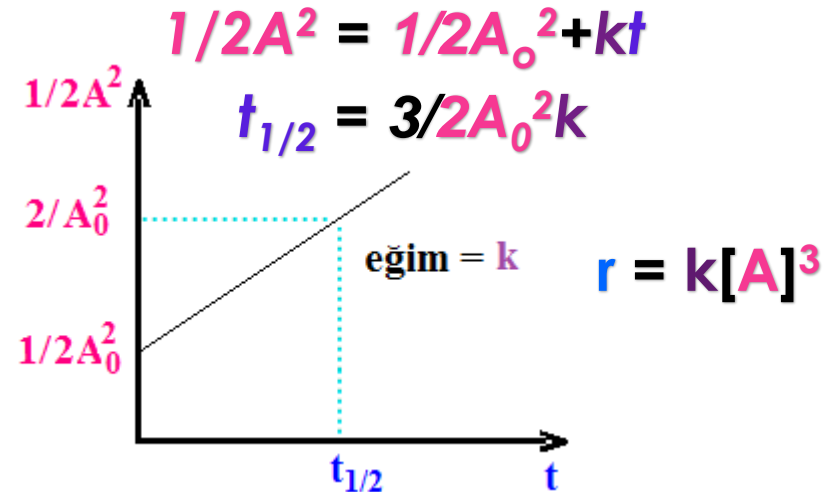
Birinci Mertebeden Tepkime Hız Denklemi



İkinci Mertebeden Tepkime Hız Denklemi

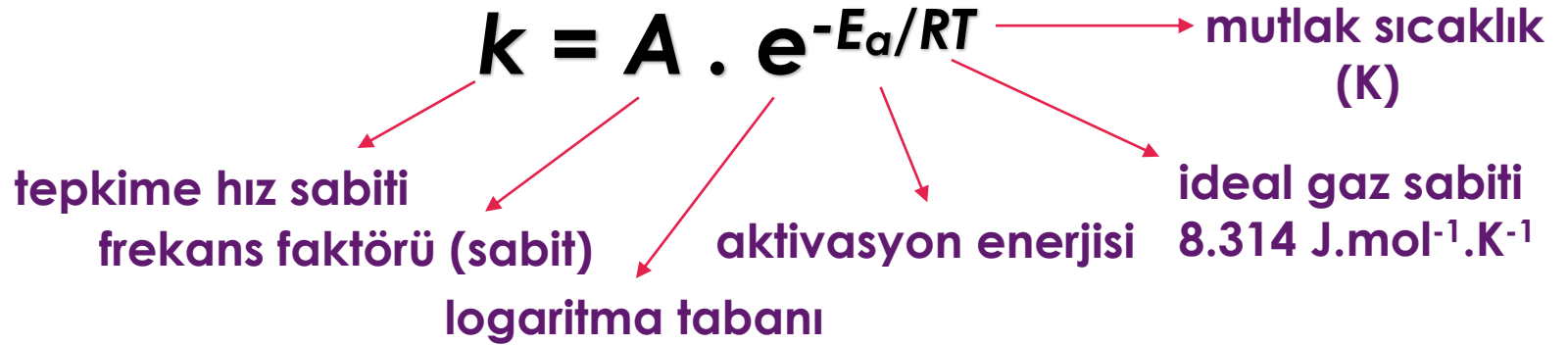


Üçüncü Mertebeden Tepkime Hız Denklemi



TEPKİME HIZINA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Sıcaklık: İster ekzotermik (ısı veren) isterse endotermik (ısı alan) tepkime olsun; tepkime hızı, sıcaklığın yükseltilmesi ile artmaktadır. Bir tepkimenin daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, moleküllerin hızlanmasına ve dolayısı ile birim zamanda moleküllerin daha fazla çarpışmasına neden olacaktır. Tepkime hızı ile sıcaklık arasındaki ilişki, elektrokimya ve fizikokimya alanlarında çalışmalar yapan Svante A. Arrhenius (1859-1927) tarafından bulunmuştur. Bu nedenle bu ilişkiyi veren denklem, Arrhenius denklemi olarak bilinmektedir.



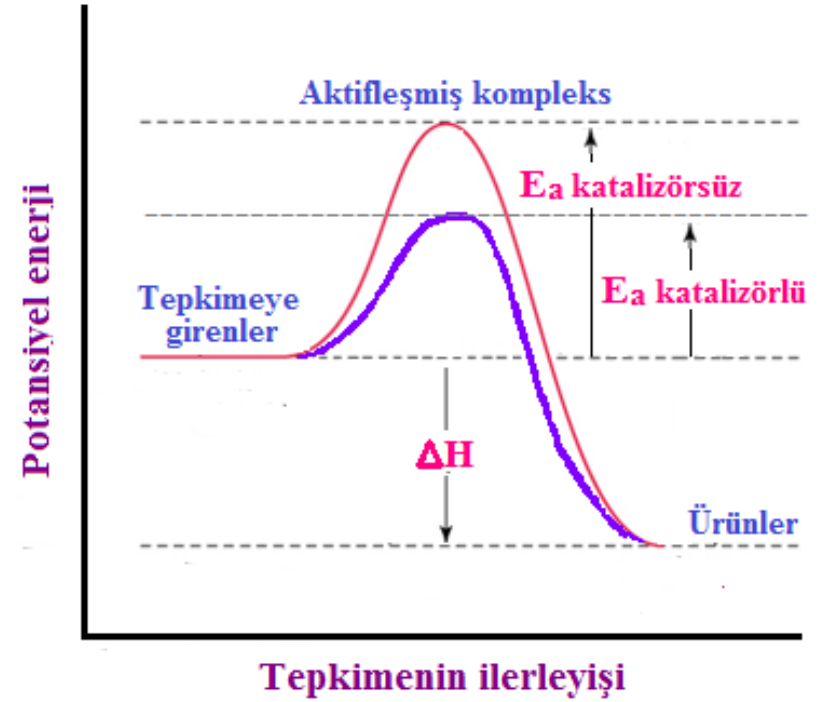
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Arrhenius denklemi

Temas Yüzeyi: Tepkimeye giren madde katı ise, temas yüzeyi arttıkça tepkime hızı artmaktadır. Katı maddenin ufaltılması veya öğütülmesi temas yüzeyini arttırmaktadır.

Basınç: Tepkimeye giren madde gaz ise, basıncın artırılması çarpışma sayısını arttıracığından tepkime hızını arttırmaktadır.

Konsantrasyon: Konsantrasyonun artması, mertebeye bağlı olarak tepkime hızını arttırmaktadır. Sıfırıncı mertebeden tepkimelerde konsantrasyonun azaltılmasının veya artırılmasının tepkime hızına herhangi bir etkisi yoktur. Konsantrasyondaki artış, tepkime hızında birinci, ikinci ve üçüncü mertebeden tepkimeler için konsantrasyonun sırası ile birinci, ikinci ve üçüncü kuvveti ile orantılı olarak artışa neden olmaktadır.



Katalizör: Katalizör, bir kimyasal tepkimenin hızını arttıran ve tepkime sonrasında değişmeden kalan maddelerdir. Katalizör, aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimenin hızlanmasını sağlamaktadır. Homojen ve heterojen olmak üzere iki tiptir. Homojen katalizörler, tepkimeye giren ve tepkime sonrasında oluşan maddeler ile aynı fazdadır. Heterojen katalizörler ise farklı fazda olup genellikle katıdır. Bu nedenle tepkime heterojen katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir.

SORULAR VE ÇÖZÜMLERİ

	[A] mol.L ⁻¹	[B] mol.L ⁻¹	r mol.L ⁻¹ .dk ⁻¹
1. Deney	0.30	0.15	0.7 x 10 ⁻²
2. Deney	0.60	0.30	2.8 x 10 ⁻²
3. Deney	0.30	0.30	1.4 x 10 ⁻²

Soru 1. A ve B arasında C oluşturmak üzere yürüyen bir tepkime için yapılan üç ayrı deneyde tablodaki değerler ölçülmüştür.

a) Tepkimenin hız denklemini yazınız.

b) Tepkimenin hız sabitini bulunuz.

Çözüm:

a) 1. ve 3. deneylerde A' nın konsantrasyonu sabitken B' nin konsantrasyonu 2 katına çıktığında, tepkime hızı da 2 katına çıkmaktadır. Bu nedenle tepkime B' ye birinci mertebeden bağlıdır. Benzer şekilde 2. ve 3. deneylerde B' nin konsantrasyonu sabitken A' nın konsantrasyonu yarıya indiğinde tepkime hızı da yarıya inmektedir. Bu nedenle tepkime hızı A' ya birinci mertebeden bağlıdır. Toplam merteye ise 1+1=2' dir.

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

$$r_3 = k [0.30 \text{ mol.L}^{-1}]^a [0.30 \text{ mol.L}^{-1}]^b = 1.4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$$
$$r_1 = k [0.30 \text{ mol.L}^{-1}]^a [0.15 \text{ mol.L}^{-1}]^b = 0.7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$$
$$\frac{r_3}{r_1} = 2^b = 2 \Rightarrow b=1$$

$$r_2 = k [0.60 \text{ mol.L}^{-1}]^a [0.30 \text{ mol.L}^{-1}]^b = 2.8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$$
$$r_3 = k [0.30 \text{ mol.L}^{-1}]^a [0.35 \text{ mol.L}^{-1}]^b = 1.4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$$
$$\frac{r_2}{r_3} = 2^a = 2 \Rightarrow a=1$$

$$r_1 = k[A][B] \Rightarrow 0.7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{dk}^{-1} = k [0.30 \text{ mol.L}^{-1}][0.15 \text{ mol.L}^{-1}]$$

$$k = 0.16 \text{ L.dk}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$



Tepkimesi için 430 K ve 450 K' deki tepkime hız sabitleri sırası ile $1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ve $9.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ olduğuna göre bu tepkimenin aktivasyon enerjisini hesaplayınız ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Çözüm:

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

$$\ln \frac{9.5 \times 10^{-2} \text{ sn}^{-1}}{1.7 \times 10^{-2} \text{ sn}^{-1}} = \frac{E_a}{8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{450 \text{ K}} - \frac{1}{430 \text{ K}} \right)$$

$$E_a = 138406 \text{ J.mol}^{-1}$$

Soru 3: Tepkimeye giren bir maddenin derişimi iki katına çıkartıldığında tepkime

a) Birinci, b) İkinci ve c) Üçüncü dereceden olduğunda tepkime hızı kaç kat artmaktadır?

Çözüm:

$$\begin{aligned} \text{a) } r_1 &= k[A] \\ r_2 &= k[2A] \end{aligned} \quad \frac{r_2}{r_1} = \frac{k[2A]}{k[A]} = 2$$

$$\begin{aligned} \text{b) } r_1 &= k[A]^2 \\ r_2 &= k[2A]^2 \end{aligned} \quad \frac{r_2}{r_1} = \frac{k[4A^2]}{k[A^2]} = 4$$

$$\begin{aligned} \text{c) } r_1 &= k[A]^3 \\ r_2 &= k[2A]^3 \end{aligned} \quad \frac{r_2}{r_1} = \frac{k[8A^3]}{k[A^3]} = 8$$

Soru 4. Birinci mertebeden yürüyen $A \longrightarrow B$ tepkimesi için $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki hız sabiti $2.8 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ dir. A' nın konsantrasyonunun 0.88 M dan 0.14 M a düşmesi için kaç saatin geçmesi gerekmektedir?

Çözüm:

$$A_0 = 0.88\text{ M}$$

$$A = 0.14\text{ M}$$

$$\ln A = \ln A_0 - kt$$

$$\ln 0.14 = \ln 0.88 - 2.8 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1} t$$

$$t = 66\text{ saat}$$

Soru 5. ikinci mertebeden tepkimeye göre etil asetatın sodyum hidroksit ile sabunlaşması sırasında etil asetat ve sodyum hidroksitin konsantrasyonu eşit ve 2 M olarak alınmaktadır. Tepkimenin başlangıcından 0.5 saat sonra etil asetatın konsantrasyonu 1.408 M olarak bulunduğu göre; tepkimenin

a) hız sabitini ve b) yarılanma süresini hesaplayınız.

Çözüm: a) $1/A = 1/A_0 + kt$

$$A_0 = 2 \text{ M}$$

$$1/1.408 = 1/2 + k \cdot 0.5$$

$$A = 1.408 \text{ M}$$

$$k = 0.42 \text{ L.mol}^{-1}.\text{saat}^{-1}$$

$$t = 0.5 \text{ saat}$$

$$b) t_{1/2} = 1/A_0k$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2 \text{ mol.L}^{-1} \times 0.42 \text{ L.mol}^{-1}.\text{saat}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = 1.19 \text{ saat}$$