



ÜNİTE I

KİMYASAL REAKSİYONLARIN HIZLARI

- 1.1. KİMYASAL REAKSİYONLAR
- 1.2. REAKSİYON HIZI VE ÖLÇÜLMESİ
- 1.3. ÇARPIŞMA TEORİSİ
- 1.4. AKTİFLENME ENERJİSİ
- 1.5. REAKSİYON ISISI
- 1.6. POTANSİYEL ENERJİ DİYAGRAMLARI
- 1.7. REAKSİYON MEKANİZMASI VE HIZIN DENKLEMİ, DERECELERİ
- 1.8. REAKSİYON HIZINA ETKİ EDEN FAKTÖRLER
 - a. Madde Cinsinin Etkisi
 - b. Konsantrasyonun Etkisi
 - c. Sıcaklığın Etkisi
 - d. Temas Yüzeyinin Etkisi
 - e. Katalizörün Etkisi



BU ÜNİTENİN AMAÇLARI



Bu üniteyi çalıştığınızda;

- Kimyasal ve fiziksel olayların belirli bir tepkime hızı ile meydana geldiğini kavrayacak;
- Çevrenizde meydana gelen olayların hızlarına ait örnekler verebilecek,
- Tepkime hızlarına ait birimleri söyleyebilecek,
- Tepkime hızına etki eden faktörleri tanımlayıp, her bir faktörün hıza nasıl etki ettiğini açıklayabilecek,
- Tepkime hızları ile ilgili problemleri çözebileceksiniz.



BU ÜNİTEYİ NASIL ÇALIŞMALIYIZ ?



- Çevrenizdeki fiziksel ve kimyasal olaylara örnekler veriniz.
- Bir televizyon fabrikasında, parçalar çeşitli bölümlerde monte edilerek televizyon üretimi yapılır. Kimyasal tepkimelerde de böyle adımlar var mıdır? Araştırınız.
- Kimyasal tepkimeler nasıl meydana gelirler?
- Odunları tutuşturmak için büyük odunlar yerine niçin küçük odun parçaları seçeriz?
- Bölüm içindeki örnekleri dikkatle inceleyiniz.
- Bu bölümü öğrenmeden, diğer bölüme geçmeyiniz.

ÜNİTE I

1.1. KİMYASAL REAKSİYONLAR

Bir mum görünür bir tepkime vermeden sonsuza kadar hava ile yanyana durabilir, fakat kibrit ile yakıldığında tepkime verir. Kapalı bir odada hava ile havagazı karışımı tepkime vermeden birarada durabilirler, fakat yanan bir kibrit ile odaya girildiğinde şiddetli bir patlamayla tepkime verirler. Bir demir parçası havada çok yavaş paslanır. Bu tepkimelerin hepsi oksijenle verilen tepkimelerdir. Fakat hızları birbirinden oldukça farklıdır.



Kimyasal tepkimenin gerçekleştiği; ısı alışverişi, renk değişimi, iletkenlik, gaz çıkışı, çökeltme, basınç ve hacim değişimi gibi olayların bir veya birkaçının olmasından anlaşılır.

1.2. REAKSİYON HIZI VE ÖLÇÜLMESİ

$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$ gibi bir kimyasal tepkime de tepkime süresince $N_2(g)$ ve $H_2(g)$ miktarları (girenlerin) azalırken $NH_3(g)$ (ürün) miktarı artar. Bu artma ve azalma ne kadar hızlı oluyorsa tepkime de o kadar hızlıdır.



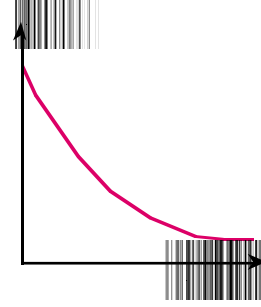
Tepkime hızı; belirli zaman aralığında tepkimeye giren maddelerin derişimindeki azalma veya oluşan ürünlerin derişimindeki artma ile saptanır.

Tepkime hızını; birim zamanda ve birim hacimde değişime uğrayan maddenin mol sayısı olarak da ifade edebiliriz. Birim hacimdeki mol sayısındaki değişme, molar derişim değişikliği olduğuna göre

$$\text{Hız} = \frac{\text{Maddenin molar derişimindeki değişme}}{\text{Zaman aralığı}}$$

Molar derişim (molarite) M ile gösterilirse, molar derişimdeki değişme ΔM şeklinde gösterilir.

$$\text{Hız} = \frac{\Delta M}{\Delta t}$$



Grafik : 1. 1: Bir tepkimeye ait hız-zaman grafiği



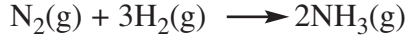
Eşitlikte kullanılan zaman tepkimenin niteliğine göre yıl, ay, saat, dakika, saniye seçilebilir.

Örneğin patlama ile gerçekleşen bir tepkimede “mikrosaniye”, kömürün yanmasında “dakika”, demirin paslanmasında “gün” uygun zaman birimleridir.



Bir tepkimede girenlerin derişimi azalırken, ürünlerin derişimi artacağına göre, tepkime hızının hem girenler hem de ürünler üzerinden ifade edilmesi mümkündür.

Bu durumu örneğimizde inceleyelim.



Bu tepkimede, tepkimeye giren N_2 ve H_2 derişimleri ele alınarak tepkime hızı belirlenebilir.

$$\text{Hız}_{\text{N}_2} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} \quad \text{Hız}_{\text{H}_2} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

⇒ Köşeli parantez molar derişimi ifade eder.

Tepkime hızı NH_3 derişimindeki değişme ile de ifade edilebilir.

$$\text{Hız}_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

⇒ Tepkime denkleminde göre 1 mol N_2 ve 3 mol H_2 harcanırken 2 mol NH_3 oluşmaktadır.

⇒ Buna göre hızlar arasında şöyle bir eşitlik geliştirilebilir. 1 mol N_2 tükenirken, 3 mol H_2 tükendiğinde göre N_2 'nin harcanma hızı H_2 'in harcanma hızının 1/3 üne eşit olmalıdır.

$$\text{Hız}_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} \text{Hız}_{\text{H}_2}$$

⇒ Yine aynı düşünceyle 1 mol N_2 harcanırken 2 mol NH_3 oluşmaktadır. N_2 'un harcanma hızı, NH_3 'in oluşma hızının yarısına eşit olmalıdır.

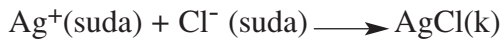
$$\text{Hız}_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} \text{Hız}_{\text{NH}_3}$$

⇒ Buna göre her üç hız arasında

$$\text{Hız}_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} \text{Hız}_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \text{Hız}_{\text{NH}_3} \text{ ilişkisi vardır.}$$

Kimyasal tepkimeler, tepkimeye giren maddelerin ürüne dönüşme sürecidir. Bu yüzden kimyasal tepkimede oluşan herhangi bir değişmeden yararlanarak tepkime hızı ölçülebilir. Örneğin; tepkimede ısı alışverişi varsa sıcaklık değişimi hızından, basınç değişimi varsa basınç değişimi hızından tepkime hızı ölçülebilir.

Tepkime



Tepkime hızının ölçülmesinde yararlanılan özellikler

Basınç değişimi

Gaz çıkışı

İletkenlik

ÖRNEK1.1: $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ tepkimesine göre O_2 'nin derişimi 100 saniyede 0,4 mol/L den, 0,2 mol /L ye düştüğüne göre CO_2 gazının ortalama oluşma hızı kaç mol/Ls dir.

ÇÖZÜM: $\Delta M = 0,4 - 0,2 = 0,2 M$

$$\text{Hız}_{\text{O}_2} = \frac{\Delta M}{\Delta t} \Rightarrow \text{Hız}_{\text{O}_2} = \frac{0,2}{100} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/Ls}$$

$$\text{Hız}_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \text{Hız}_{\text{CO}_2}$$

$$2 \times 10^{-3} = \frac{1}{2} \text{Hız}_{\text{CO}_2} \Rightarrow \text{Hız}_{\text{CO}_2} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/Ls}$$

1.3. ÇARPIŞMA TEORİSİ

Kimyasal bir tepkimeye giren tanecikler (atom, molekül, iyon) birbirlerinden uzak oldukları sürece tepkime vermezler. Bu taneciklerin tepkime verebilmeleri için mutlaka birbirleriyle çarpışmaları gerekir.

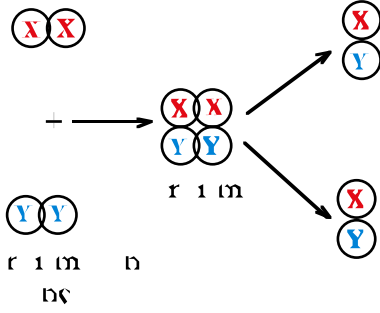
Örnek olarak X_2 ve Y_2 taneciklerinden XY maddesinin oluşması tepkimesini ele alalım. X_2 ve Y_2 taneciklerinin tepkime öncesinde belli bir enerjileri vardır. X_2 taneciğinin Y_2 taneciği ile tepkime verebilmeleri için çarpışmaları gerekir.

Çarpışma sırasında X_2 ve Y_2 taneciklerinin atomları arasında bağlar zayıflar. Yeni kimyasal bağın oluşumu için ortam hazırlanır.

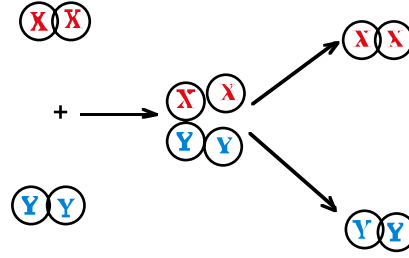


Bir tepkimenin oluşabilmesi için taneciklerin belli büyüklükte kinetik enerjiye sahip olmaları ve uygun bir geometride çarpışmaları gerekir (Şekil 1.1).

X_2 ve Y_2 molekülleri yeterli enerjiye sahip olarak ve uygun geometride çarpışmazlarsa böyle bir çarpışma (etkin olmayan çarpışma) tepkime ile sonuçlanmaz (Şekil: 1.2).



Şekil : 1.1 X_2 ve Y_2 moleküllerinin uygun geometride etkin çarpışma yaparak tepkime ile sonuçlanması
($X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$)



Şekil : 1.2 X_2 ve Y_2 molekülleri arasında tepkime ile sonuçlanmayan çarpışma

1.4. AKTİFLENME ENERJİSİ

Kimyasal bir tepkimenin gerçekleşmesi için çarpışma teorisine göre belli kinetik enerjiye sahip taneciklerin uygun geometride çarpışmaları gerekir. Taneciklerin çarpışarak ürüne döneşebilmeleri için gerekli olan minimum kinetik enerjiye aktiflenme enerjisi denir.



Aktifleşme enerjisi ne kadar küçükse bu enerjiye ulaşabilecek tanecik sayısı o kadar fazladır. Dolayısıyla etkin çarpışma sayısı da o kadar fazla olur.



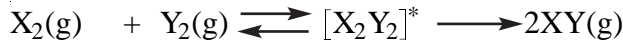
Aktiflenme enerjisi küçük olan tepkimeler hızlı, aktiflenme enerjisi büyük olan tepkimeler yavaş olur.

X_2 ve Y_2 tanecikleri arasında kimyasal bir tepkime gerçekleşirken önce tanecikler birbirinden uzakta olduklarından kinetik enerjileri oldukça büyük, potansiyel enerjileri ise küçüktür. X_2 ve Y_2 molekülleri birbirine hızla yaklaşırken her molekül elektron bulutu ile kaplı olduğuna göre aralarındaki uzaklık azaldıkça moleküller birbirini itecek ve potansiyel enerjileri yükselecektir.

Çarpışma anında moleküllerin sahip oldukları kinetik enerjileri azalacak buna karşılık potansiyel enerjileri artacaktır. Bu durumda yüksek enerjili ve kararsız X_2Y_2 ara ürünü oluşur.



Yüksek enerjili ve kararsız ara ürüne aktiflenmiş kompleks denir. Oluşan ara ürün 2 mol XY ürününe dönüşür. Böylece tepkime gerçekleşmiş olur.



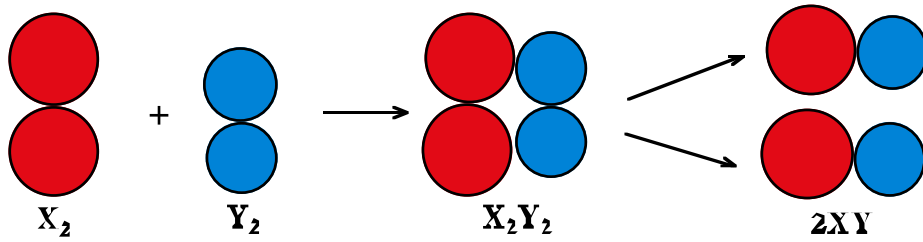
Girenler

Aktiflenmiş
kompleks
(yüksek enerjili
ara ürün)

Ürünler



X_2 ve Y_2 molekülleri yetersiz bir enerji ile uygun doğrultuda çarpışırsa yine X_2Y_2 aktiflenmiş kompleksi oluşur. Ancak bu kompleks hemen parçalanarak yeniden girenlere (X_2 ve Y_2) dönüşür, tepkime gerçekleşmez.



Şekil : 1.3. X_2 ve Y_2 molekülleri arasındaki etkin çarpışma

1.5. REAKSİYON ISISI

Bir tepkimede ileri tepkimenin aktifleşme enerjisi (E_{ai}) ile geri aktifleşme enerjisi (E_{ag}) farkı tepkime ısısını verir.

$$\Delta H = E_{ai} - E_{ag}$$

⇒ Bir tepkimede $E_{ai} > E_{ag}$ ise tepkime endotermiktir.

⇒ Bir tepkimede $E_{ai} < E_{ag}$ ise tepkime ekzotermiktir.

1.6. POTANSİYEL ENERJİ DİYAGRAMLARI

Örnek aldığımız X_2 ve Y_2 moleküllerinden XY molekülleri oluşması tepkimesinde potansiyel enerji değişmelerini grafik üzerinde inceleyelim. (Grafik 1.2)



Grafik 1.2: Ekzotermik bir tepkimenin PE enerji grafiği

⇒ Grafikte tepkimenin yürüyüşünü gösteren yatay eksene tepkimenin yürüyüş yönü (tepkime koordinatı) denir.

⇒ Düşey eksende sistemin potansiyel enerjisi gösterilir.

⇒ Potansiyel enerji grafiğinde girenler (X_2 ve Y_2) grafiğin solunda, ürünler (XY) ise grafiğin sağında gösterilir.

⇒ Grafikte ürünlerin entalpileri toplamı, girenlerin entalpileri toplamından daha küçüktür. Bu yüzden ileri yöndeki tepkime ekzotermiktir (Isı veren).



Tepkimeye girenler ile aktiflenmiş kompleksin potansiyel enerjisi arasındaki farka ileri tepkimenin aktifleşme enerjisi (E_{ai}) denir



Ürünlerle tepkimeye girenler arasındaki potansiyel enerji farkına tepkime ısı denir (ΔH°)

Geri yöndeki tepkime Grafik 1.3'te görüldüğü gibi endotermiktir (Isı alan). Tepkimeye girenlerin entalpileri toplamı ürünlerin entalpileri toplamından küçüktür.

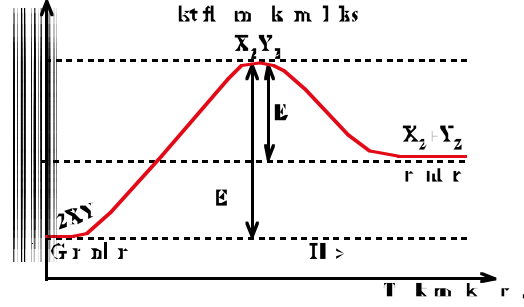


Ürünlerle aktifleşmiş kompleks arasındaki enerji farkına geri tepkimenin aktifleşme enerjisi (E_{ag}) denir .

İleri yöndeki tepkimenin aktifleşme enerjisinin geri yöndeki tepkimenin aktifleşme enerjisinden küçük olduğu Grafik 1.2'de görülüyor.



İleri yöndeki tepkimenin aktifleşme enerjisinin küçük olması ileri tepkimenin, geri tepkimeden hızlı olacağını gösterir.



Grafik 1.3: Endotermik bir tepkimenin potansiyel enerji değişim grafiği

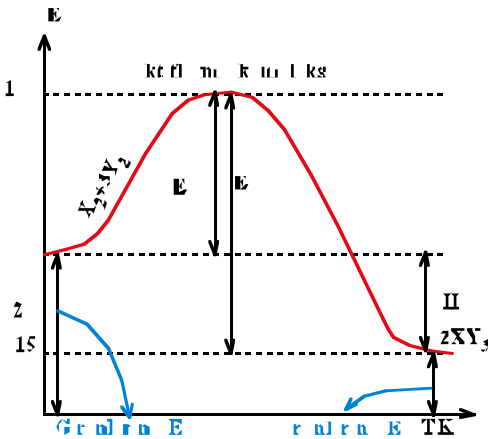
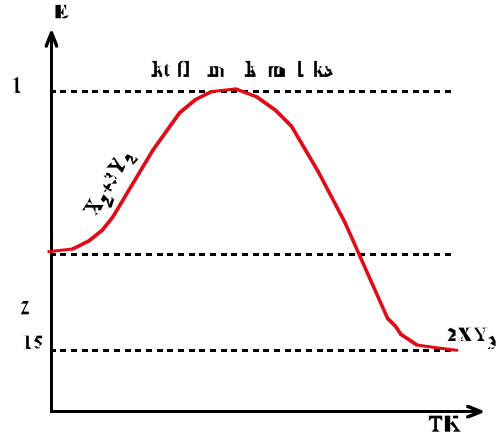
ÖRNEK 1.2 : $X_2(g) + 3Y(g) \rightarrow 2XY_3(g)$ tepkimesine ait PE-TK grafiği yandaki gibidir.

Buna göre aşağıdaki soruları cevaplayınız.

- Girenlerin potansiyel enerjisi kaçtır?
- Ürünlerin potansiyel enerjisi kaçtır?
- Aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi kaçtır?
- İleri tepkimenin aktifleşme enerjisi kaçtır?
- Geri tepkimenin aktifleşme enerjisi kaçtır?
- Tepkime ısısı nedir?

ÇÖZÜM:

- Girenlerin potansiyel enerjisi
= 40 - 0 = 40kJ
- Ürünlerin potansiyel enerjisi
= 15-0 = 15 kJ
- Aktifleşmiş kompleksin
PE = 100-0 = 100 kJ
- İleri tepkimenin aktifleşme enerjisi
= 100-40 = 60 kJ
- Geri tepkimenin enerjisi
= 100 - 15 = 85kJ
- Tepkime ısısı $\Delta H = PE_{\text{ürünler}} + PE_{\text{girenler}}$
 $\Delta H = 15-40 = -25$ kJ

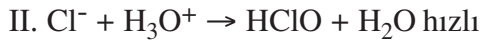
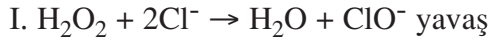


1.7. REAKSİYON MEKANİZMASI VE HIZ DENKLEMİ, DERECELERİ

Çarpışma teorisine göre bir tepkimenin oluşması için taneciklerin çarpışması gerekir.

$4\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$ tepkimesinin meydana gelmesi için 4 tane HBr molekülü ve 1 tane O_2 molekülü belli bir minimum kinetik enerjide (aktifleşme enerjisi) ve uygun geometride aynı anda çarpışmalıdır. Beş tane taneciğin aynı anda çarpışma olasılığı sıfırdır. Bu durumda bu tepkimenin normal şartlarda gerçekleşmemesi ya da hızının ölçülemeyecek kadar küçük olması gerekir. Ancak bu tepkimenin hızı ölçülebilir bir seviyededir. Bu sebeple tepkimenin bir değıilde bir kaç adımda oluştuğunu düşünmek gerekir.

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ tepkimesinin deneylerle belirlenen hızının H_2O_2 ve Cl^- derişimlerinin artırıldığında arttığı, H_3O^+ derişiminin artırılmasıyla artmadığı saptanmıştır. Oysaki tepkimeye girenler tarafında H_2O_2 , Cl^- , H_3O^+ vardır. Tepkimeye girenlerin, tepkime hızına aynı oranda etki etmemesi veya hiç etki etmemesi tepkimenin verileden farklı yürüdüğünü gösterir. Gerçekte de beş tane taneciğin aynı anda çarpışması olasılığı yoktur. Tepkimenin aşağıdaki gibi basit adımlarla yürüdüğü deneylerle belirlenmiştir.



Genel olarak üç veya daha çok taneciğin çarpışmasını gerektiren tepkimeler tek adımda gerçekleşmez. Üç veya daha çok taneciğin yer aldığı tepkimeler ikili çarpışmaların olduğu bir dizi ara basamaktan geçerek gerçekleşir. Bu ara basamakların tümüne tepkime mekanizması denir.



Mekanizmadaki her adımın hızı diğerlerinden farklıdır. Fakat basit adımlardan birinin hızı diğerlerinden daha yavaştır. Toplam tepkimenin hızını yavaş tepkime belirler. Çünkü diğer adımlar ne kadar hızlı olursa olsun yavaş adımın gerçekleşmesini beklemek zorundadır.



Bir lokantanın mutfağında çalışan üç kişiden birincisi masalardan tabakları toplayıp bulaşıkları yıkamakta, ikincisi durulamakta, üçüncüsü de kuralamaktadır. Bu zincirleme çalışmada hangisi hızı belirleyen adımdır? Yıkama işi için ikinci bir kişi görevlendirilirse çalışma hızının nasıl değişeceğini açıklayınız.

Hız denklemi ve tepkime derecesi

Hız denklemini tek basamakta gerçekleşen

$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ tepkimesi ile açıklayabiliriz.

Tepkimenin gerçekleşmesi için $H_2(g)$ ve $Cl_2(g)$ taneciklerinin çarpışması gerekir. Çarpışma olasılığı H_2 ve Cl_2 moleküllerinin sayısına bağlıdır. Örneğin H_2 moleküllerinin derişimini sabit tutup, Cl_2 'nin derişimini artırırsak çarpışma olasılığı artacağından tepkimenin hızıda artar. Aynı şekilde Cl_2 'nin derişimini sabit tutup H_2 'nin derişimini artırırsa tepkime hızı, yine artar. Yani hız; H_2 ve Cl_2 'nin derişimleri ile doğru orantılıdır.

$$\text{Hız} \propto [H_2] [Cl_2]$$

\Rightarrow k orantı kat sayısını göstermek üzere tepkime hızı

$$TH = k [H_2] [Cl_2] \text{ eşitliği ile yazılır.}$$

Bu eşitliğe hız denklemi, k'ya hız sabiti denir.



Tepkime hız sabiti olan k'nın değerini sıcaklık değişimi ve kullanılan katalizör değiştirir.

$aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g)$ şeklinde genel bir tepkimenin tek basamakta olması koşulu ile hız denklemi

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



Tepkimeye girenlerin kat sayıları hız denkleminde derişimlere üs olarak yazılır.



Tek basamakta olduğu bilinen $NO(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$ tepkimesinin hız denklemini yazınız.



Gaz fazında gerçekleşen tepkimelerde gazların kısmî basınçları, derişimleri ile doğru orantılı olduğundan derişimler yerine kısmî basınçlar da alınabilir.

Örneğin:

a $A(g) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g)$ tepkimesinin kısmî basınçlar türünden hız denklemi;

$r_H = k' P_A^a P_B^b$ şeklindedir.



k' kısmî basınçlar türünden hız sabitidir, k ve k' değerleri birbirinden farklıdır. Hız denklemi yazılırken yalnızca tepkimeye giren gazlar ve suda çözülmüş maddelerin derişimleri alınır. Saf katıların ve sıvıların derişimleri sabit olduğundan hız denklemine alınmazlar.

Mekanizmalı tepkimelerde hız denklemi en yavaş adıma göre yazılır.

ÖRNEK 1.3: $A(g) + 3B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ tepkimesi için hız denklemi

$r_H = [A] [B]$ olarak verilmiştir.

Buna göre;

- Bu tepkimenin mekanizması var mıdır?
- Eğer mekanizması varsa, en yavaş yani hızı belirleyen basamağı yazınız.

ÇÖZÜM:

a) Mekanizması vardır. Tek adımlı olsaydı, hız denklemi

$r_H = k [A] [B]^3$ olurdu. Verilen hız denklemi buna uymadığı için bu tepkime mekanizmalıdır.

b) Hız denklemi mekanizmanın yavaş adımına göre yazıldığından, yavaş adım

$A(g) + B(g) \rightarrow \text{ürünler}$ şeklinde olur.



Hız denklemlerinde yer alan madde derişimlerinin üstlerinin toplamına tepkime derecesi denir.

ÖRNEK 1.4 :

$2X+3Y \rightarrow Z$ tepkimesi için belli sıcaklıkta yapılan deneylerden aşağıdaki sonuçlar alınmıştır:

Deney	[x] mol /L	[Y] mol/L	Hız (mol/Ls)
1	0,20	0,20	0,04
2	0,20	0,40	0,08
3	0,40	0,20	0,16

Bu deney sonuçlarına göre;

- Tepkimenin hız denklemi nedir?
- Tepkimenin hız sabiti kaçtır?
- Tepkime kaçınıcı derecedendir?
- Tepkimenin mekanizması varsa yavaş adımı yazınız.

ÇÖZÜM:

a) 2. deneyde [X]'in derişimi sabit tutulup, [Y]'nin derişimi iki katı çıkarıldığında hız iki katına çıkmıştır. Bu nedenle hız, [Y] ile doğru orantılıdır.

3. deneyde [Y]'nin derişimi sabit tutulup, [X]'in derişimi iki katına çıkarıldığında hız dört katına çıkmıştır. O hâlde hız, [X]'in karesiyle doğru orantılıdır. Buna göre hız denklemi sıcaklık sabit olduğundan;

$$\text{Hız} = k [X]^2 [Y] \text{ olarak bulunur.}$$

b) Sıcaklık sabit olduğundan deneylerden herhangi birisindeki değerler alınarak hız denkleminde yerine konulursa k değeri bulunur.

Örneğin I. deneyin değerlerini yerine koyarsak

$$\text{Hız} = k [X]^2 [Y] \Rightarrow 0,04 = k [0,20]^2 [0,20]$$

$$\Rightarrow 4 \times 10^{-2} = k [2 \times 10^{-1}]^2 [2 \times 10^{-1}]$$

$$k = \frac{4 \times 10^{-2}}{(4 \times 10^{-1})^2 (2 \times 10^{-1})} \Rightarrow k = \frac{1}{2 \times 10^{-1}}$$

$$k = 0,5 \times 10^{-1}$$

$$k = 0,05$$

c) Hız denklemine göre tepkimenin derecesi $2+1 = 3$ 'tür.

d) Hız denklemi yavaş adıma göre yazıldığından, hız denklemindeki derişimlerin üstleri girenlere kat sayı olarak yazılır.

Yavaş adımın tepkime denklemi $2X + Y \rightarrow \text{ürün}$ şeklinde yazılır.

ÖRNEK 1.5:

$A(g)+3B(g) \rightarrow C(g) +2D(g)$ tepkimesinin mekanizması ait denklemler aşağıda verilmiştir.



- A'nın derişimi dört kat artırıldığında hız kaç kat artar?
- B'nin derişimi iki kat artırıldığında hız kaç kat artar?
- Mekanizmadaki ara ürün hangisidir?

ÇÖZÜM:

a) Hız denklemi mekanizmadaki yavaş adıma göre yazılır

Hız = k [A] [B]², hız [A]'nın derişimi ile orantılıdır. Bu nedenle [A]'nın derişimi dört kat artırıldığında hız da dört kat artar

b) Hız, [B]'nin karesi ile doğru orantılıdır. [B]'nin derişimi iki kat artırılırsa hız dört katına çıkar.

c) Yavaş basamakta oluşan, hızlı basamakta kullanılan ve toplu tepkimede görünmeyen E ara üründür.

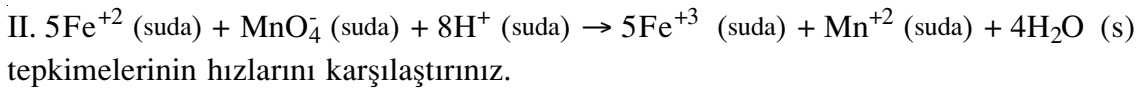
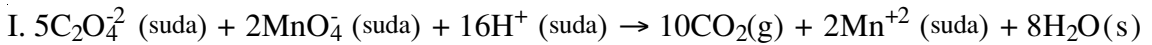
1.8. REAKSİYON HIZINA ETKİ EDEN FAKTÖRLER**a) Madde cinsinin etkisi**

Tepkime denkleminde bakarak tepkimenin hızlı veya yavaş olduğunu tahmin etmek zordur. Deney yapılarak bir tepkimenin hızlı veya yavaş olduğu, hızın sayısal değeri tespit edilebilir.



Çok sayıda bağın koptuğu ve yeni bağların oluştuğu tepkimeler, genellikle yavaş yürür.

Bir kimyasal tepkimede girenlerin tanecik sayısı ne kadar fazla ise tepkime o kadar yavaş olur.

ÖRNEK 1.6:

ÇÖZÜM:

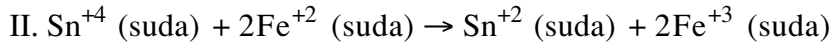
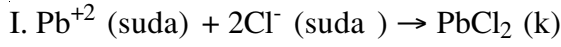
I. Tepkimede 23 tanecik çarpışır ve $C_2O_4^{2-}$ ile MnO_4^- tanecikleri arasındaki bağlar kopar. CO_2 ve H_2O moleküllerinde yeni bağlar oluşur.

II. Tepkimede ise yalnızca MnO_4^- taneciğindeki bağlar kopar. Yalnız H_2O molekülünde yeni bağlar oluşur.

Bu durumda I. tepkimede daha çok sayıda bağ koptuğuna göre II. tepkimeden daha yavaştır.



Zıt yüklü iyonlar arasında gerçekleşen tepkimeler aynı yüklü iyonlar arasında gerçekleşen tepkimelerden daha hızlıdır.

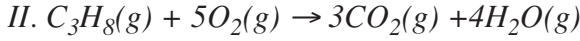
ÖRNEK 1.7:

tepkimelerinin hızlarını karşılaştınız.

ÇÖZÜM:

I. Tepkimede iyonlar zıt yüklü olduğu için

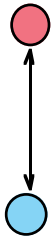
I. Tepkime çok hızlı, II. tepkime daha yavaştır.

**b) Konsantrasyonun etkisi**

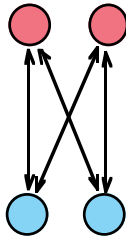
Tepkime hızına konsantrasyonun etkisi, çarpışma teorisi ile açıklanır. Bir kimyasal tepkimede giren maddelerden herhangi birinin derişimi artırıldığında etkin çarpışma sayısı ve buna bağlı olarak tepkime hızı artar.



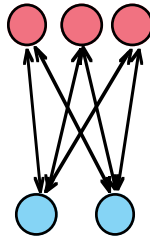
Tepkime hızı, tepkimeye giren maddelerin derişimleri ile orantılıdır.



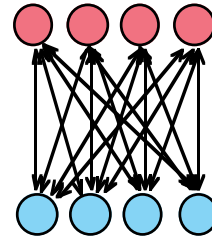
1 çarpışma olasılığı



4 çarpışma olasılığı



6 çarpışma olasılığı



16 çarpışma olasılığı

Şekil 1.4: Derişimin artırılması ile A ve B tanecikleri arasındaki çarpışma olasılığının gösterilmesi

Şekil 1.4'te görüldüğü gibi A ve B taneciklerinin sayısı arttığında çarpışma olasılığı buna bağlı olarak da tepkime hızı artar.



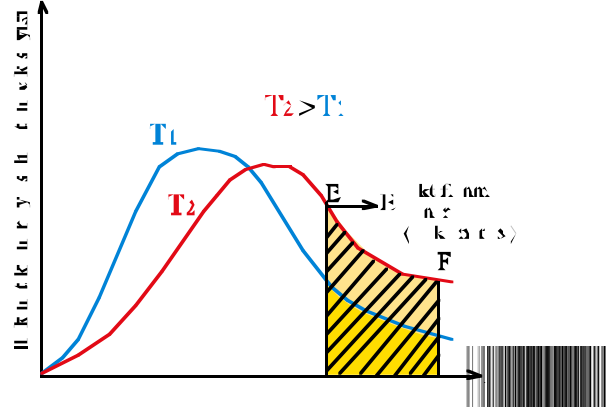
Başlangıçta girenlerin derişimi en büyük olduğundan hızdaki değişimde en büyük olur. Tepkime devam ettikçe girenlerin derişimi azalacağından, hız da azalır.

Girenlerin ve ürünlerin gaz olduğu tepkimelerde (homojen tepkime) giren ve ürünlerin derişimleri yerine gazların kısmî basınçları da kullanılabilir.

c) Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın artırılması ile taneciklerin kinetik enerjileri artar. Taneciklerin kinetik enerjilerinin artması, daha sık ve etkin çarpışma yapmalarına sebep olur. Buna bağlı olarak da tepkime hızı artar.

Grafik 1.4'te T_2 sıcaklığında aktiflenme (eşik) enerjisini geçen tanecik sayısı daha fazla olduğuna göre çarpışma sayısı, dolayısı ile tepkime hızı da artacaktır.



Grafik 1.4: Birbirinden farklı T_1 ve T_2 sıcaklıkları için taneciklerin kinetik enerji dağılımı ($T_2 > T_1$)



Yiyecekler sıcakta neden daha çabuk bozulurlar?

d) Temas yüzeyinin etkisi

Heterojen tepkimelerde, tepkimeye giren maddelerin temas yüzeyi artırılırsa, moleküllerin çarpışma sayısı buna bağlı olarak da tepkime hızı artar.

Örneğin odun parçası hava ile oldukça yavaş yanarken, talaş haline getirilirse yanma çok hızlanır.

e) Katalizörün etkisi



Kendisi tepkimeye girmediği hâlde tepkime hızını artıran maddelere katalizör denir. Katalizörler tepkimeden değişmeden çıkarlar.



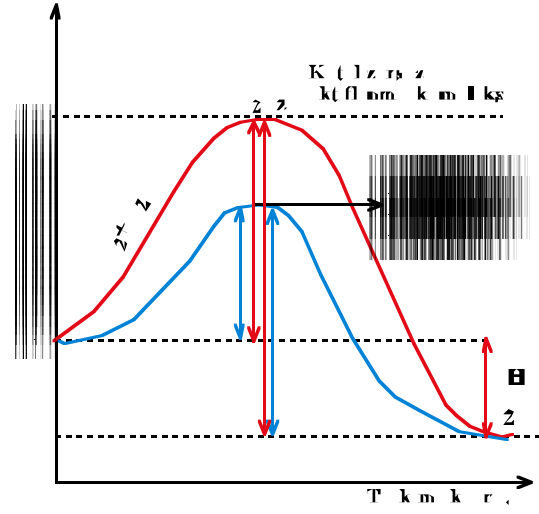
Katalizör aktiflenme enerjisini düşürerek aktiflenme enerjisini aşabilen tanecik sayısını dolayısı ile tepkime hızını artırır.

▶▶ Katalizörün tepkime ısısına (ΔH) etkisi yoktur.

▶▶ Katalizör, mekanizmalı tepkimelerde, en yavaş adımın aktiflenme enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandırır.

☀ Tepkime hızını azaltan katalizörlerde vardır. Bunlara negatif katalizör veya inhibitör denir.

☀ İnsan vücudundaki katalizörlere enzim denir. Örneğin; mide öz suyundaki pepsin büyük moleküllü maddeleri parçalayarak sindirilmesini hızlandırır.



Grafik 1.5: Katalizörün aktifleşme enerjisine etkisi

ÖĞRENDİKLERİMİZİ PEKİŞTİRELİM

1. $X_2(g) + 2Y_2(g) \rightarrow 2XY_2(g)$ tepkimesine göre 2 L lik bir kaptaki dakikada 0,04 mol X_2 harcanıyor. Buna göre aynı sürede XY_2 'nin oluşma hızı kaç M/dk'dır?

2. $X(g) + Y(g) \rightarrow Z(g)$

tepkimesi için aşağıdaki deneyler yapılıyor.

Deney	[X]	[B]	Hız
1	0,1	0,1	0,1
2	0,2	0,1	0,4
3	0,2	0,2	0,4

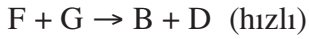
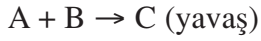
Tepkimenin hız denklemi nedir?

3. $2X(g) + Y(g) \rightarrow 2Z(g) + T(g)$ tepkimesi iki adımlı bir mekanizmaya sahiptir.

Mekanizmadaki yavaş adım;

$X + Y \rightarrow Z$ olduğuna göre tepkimenin hız denklemi nedir?

4. Gaz fazında gerçekleşen bir tepkimenin mekanizması aşağıda verilmiştir.



Bu tepkimenin mekanizmasında

a) Ara ürün ve katalizör hangileridir?

b) Tepkimenin hız denklemi nedir?

5. $X_2O + XO \rightarrow XO_2 + XO_2$ tepkimesinin aktiflenme enerjisi 210 kJ dir. $X_2O(g)$,

XO ve $XO_2(g)$ nin oluşma ısıları sırasıyla 82, 90, 34 kJ / mol dür.

a) Bu tepkimeye ait PE-TK grafiğini çiziniz.

b) Katalizör kullanıldığında PE-TK grafiği nasıl olur? Çiziniz.

6. $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2C(g) + D(g)$ tepkimesine ait deneyde elde edilen mekanizma aşağıda verilmiştir.



a) B'nin derişimi iki kat artırıldığında hız kaç kat artar?

b) Sabit sıcaklıkta tepkime kabının hacmi yarıya indirilirse hız kaç katına çıkar?

7. $X + 3Y \rightarrow 3Z$ tepkimesi için elde edilen deney sonuçları aşağıdaki gibidir.

Deney Nu.	[X]	[Y]	Hız
1	0,1	0,3	2×10^{-3}
2	a	0,6	$1,6 \times 10^{-2}$
3	0,2	0,3	4×10^{-3}

Deney sonuçlarından çıkarılan hız denklemi

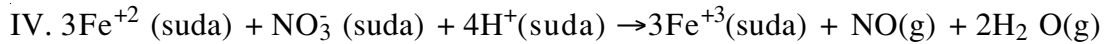
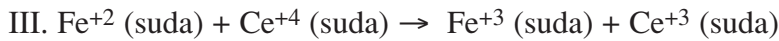
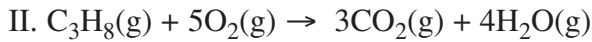
$Hız = k [X] [Y]^2$ olduğuna göre a kaçtır?

8. $3X_2 + 2Y_2 \rightarrow 2X_3Y_2$ tepkimesi için hız ifadesi

$Hız = k [X_2]^{1/2} [Y_2]$ olduğuna göre bu tepkimenin mekanizmasının en yavaş adımını yazınız.

9. $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$ tepkimesi tek basamakta gerçekleşmektedir. 1 L'lik kaba 0,4'er mol NO ve Cl_2 gazları konularak başlatılan tepkimenin başlangıç hızı nedir? ($k = 4 \text{ L}^2 / \text{mol}^2 \text{ s}$)

10. Aşağıda aynı şartlarda gerçekleşen tepkimeleri en hızlıdan en yavaşa göre sıralayınız.





ÖZET

- Belirli zaman aralığında tepkimeye giren maddelerin derişimindeki azalma veya oluşun ürünlerin derişimindeki artmaya tepkime hızı denir.
- Kimyasal bir tepkimenin oluşması için tepkimeye katılan taneciklerin (atom, moleköl, iyon) çarpışması gerekir.
- Çarpışmaların tepkimeyle sonuçlanabilmesi için çarpışan taneciklerin belirli bir kinetik enerjiye sahip olmaları ve uygun geometride çarpışmaları gerekir.
- Tepkimeye girenler ile aktiflenmiş kompleksin potansiyel enerjisi arasındaki farka ileri tepkimenin aktiflenme enerjisi denir.
- Ürünlerle, tepkimeye girenler arasındaki potansiyel enerji farkı tepkime ısıdır.
- Genel olarak üç veya daha fazla taneciğin çarpışmasını gerektiren tepkimeler tek adımda gerçekleşmez. Üç veya daha çok taneciğin yer aldığı tepkimeler ikili çarpışmaların olduğu bir dizi ara basamaktan geçerek gerçekleşir. Bu ara basamakların tümüne tepkime mekanizması denir.
- Mekanizmalı bir tepkimenin hızını yavaş adım belirler. Çünkü diğer adımlar ne kadar hızlı olursa olsun yavaş adımın gerçekleşmesini beklemek zorundadır.
- $aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g)$ şeklinde genel bir tepkimenin tek basamakta olması koşulu ile hız denklemi $Hız = k [A]^a [B]^b$ dir.
- Hız sabiti (k), sıcaklığa, katalizöre ve tepkimenin cinsine bağlıdır.
- Gaz fazındaki tepkimelerde derişim yerine gazların kısmî basınçları alınabilir.
- Hız denklemi yazılırken yalnızca tepkimeye giren gazlar ve suda çözülmüş madde-lerin derişimleri alınır. Saf katılar ve sıvıların derişimleri sabit olduğundan hız denklemine alınmaz.
- Maddenin cinsi, konsantrasyon, sıcaklık, temas yüzeyi ve katalizör faktörleri tepkime hızını etkiler.



DEĞERLENDİRME SORULARI

1. $2\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ tepkimesi için $\Delta H = -6,2$ kcal ve ileri tepkimenin aktifleşme enerjisi 44 kcal olduğuna göre geri tepkimenin aktifleşme enerjisi nedir?
A) 37,8 B) 44,2 C) 50,2 D) 56,8
2. $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}(\text{g})$ tek basamakta yürüyen tepkimenin hız denklemi nedir?
A) Hız = k [A] [B] B) Hız = k [A]² [B] C) Hız = k [A] [B]²
D) Hız = k [A]
3. Aşağıdakilerden hangisinde basınç düşmesi ve zaman ölçülerek tepkime hızı saptanabilir?
A) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
B) $\text{CaCO}_3(\text{k}) \rightarrow \text{CaO}(\text{k}) + \text{CO}_2(\text{g})$
C) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$
D) $\text{Ag}^+(\text{suda}) + \text{Cl}^-(\text{suda}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{k})$
4. $3\text{X} + 2\text{Y} \rightarrow 3\text{Z}$ tepkimesi için Hız = k[X] [Y]

[x]	[y]	Hız
0,020	0,010	4×10^{-6}

olduğuna göre bu tepkimenin hız sabiti (k) kaçtır?

- A) 0,1 B) 0,01 C) 0,2 D) 0,02
5. Aşağıdakilerden hangisinin azalması hız sabiti k'nın değerini azaltır?
A) Hacim B) Sıcaklık C) Basınç D) Derişim
 6. $2\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{Z} + \text{V}$ tepkimesinin mekanizması
 $\text{X} + \text{X} \rightarrow \text{X}_2$ (yavaş)
 $\text{X}_2 + \text{Y} \rightarrow \text{Z} + \text{V}$ (hızlı) olarak verilmiştir.
Buna göre aşağıdakilerden hangisi bu tepkimenin hızını değiştirir?
A) Kaba X_2 ilâve etmek B) Kaba X ilâve etmek
C) Kaba Y ilâve etmek D) Kaba eşit mol sayıda X_2 ve Y ilâve etmek

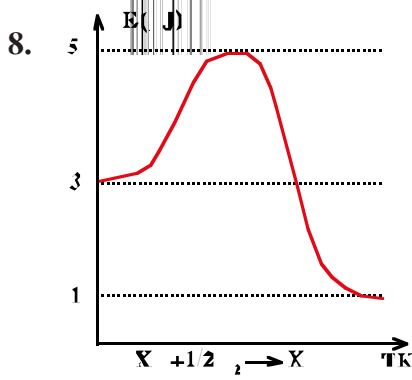
7. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ tepkimesinin tek basamakta gerçekleştiği düşünülen tepkimenin kısmî basınçlar türünden hız denklemi aşağıdakilerden hangisidir?

A) $Hız = k P_{N_2} P_{H_2}$

B) $Hız = k P_{N_2} P_{H_2}^{1/3}$

C) $Hız = k P_{N_2} P_{H_2}^3$

D) $Hız = k P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/3}$



Yandaki potansiyel enerji diyagramı verilen tepkimenin tepkime ısısı (ΔH) aşağıdakilerden hangisidir.

A) +10

B) - 20

C) +30

D) + 20

9. Bir kimyasal tepkimenin hızı;

I. Birim zamanda girenlerin yaptığı etkin çarpışma sayısı ile doğru orantılıdır.

II. Eşik enerjisi ile ters orantılıdır.

III. Sıcaklıkla doğru orantılıdır.

yargılarından hangileri doğrudur.

A) I- III

B) I- II

C) II ve III

D) I, II ve III

10. I. $H^+ (suda) + OH^- (suda) \rightarrow H_2O (s)$

II. $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl (g)$

III. $C_3 H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2 (g) + 4H_2O (g)$

Yukarıdaki tepkimelerin oda koşullarında ortalama hızları arasında nasıl bir ilişki vardır?

A) I > II > III

B) II > III > I

C) III > II > I

D) III > I > II

