

5. ÜNİTE ÖZETİ

KİMYASAL TEPKİMELERDE HIZ

1. BÖLÜM

TEPKİME HIZLARI

5.1.1. KİMYASAL TEPKİMELER VE ÇARPIŞMA TEORİSİ

Kimyasal türlerin çarpışmasını ve tepkime hızını açıklayan teori çarpışma teorisidir. Çarpışma teorisine göre bir kimyasal tepkimenin hızı tepkimeye giren kimyasal türlerin çarpışma sayısı ile orantılıdır. Tepkimeye giren kimyasal türler ne kadar çok çarpışıyorsa tepkime o kadar hızlı gerçekleşir.

Kimyasal tepkimeye neden olan çarpışmalara **etkili** veya **etkin çarpışma** denir. Kimyasal tepkimenin hızı etkin çarpışma sayısı ile doğru orantılıdır. Tepkimenin gerçekleşebilmesi için çarpışan taneciklerin sahip olmaları gereken minimum toplam kinetik enerjiye **eşik enerjisi (aktifleşme enerjisi)** denir (E_a ile gösterilir).

Bir tepkimede yeterli kinetik enerjiye sahip türler çarpıştıklarında yüksek enerjili kararsız atom grupları (ara ürün) oluşur. Bu atom gruplarına **aktifleşmiş kompleks** denir.

Bir çarpışmanın tepkimeyle sonuçlanabilmesi için

- Tepkimeye girenlerin uygun geometrik biçimde ve aynı düzlem-de çarpışmaları,
- Tepkimeye girenlerin yeterli kinetik enerjiye sahip olması,
- Aktifleşmiş kompleks ürünün oluşması gerekir.

Tepkimeye girenlerin ürünlere dönüşmesine **ileri tepkime**, ürünlerin girenlere dönüşmesine **geri tepkime** denir.

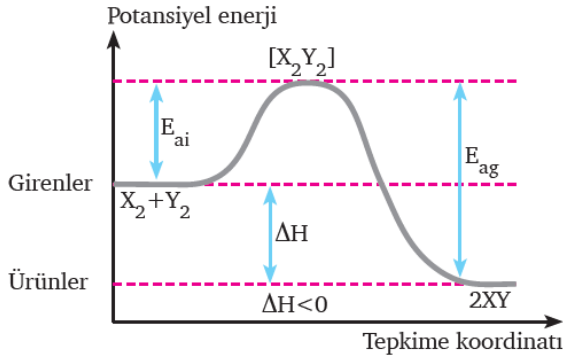
Her iki tepkime de aktifleşmiş kompleks üzerinden yürür.

Tepkimeye girenlerin aktifleşmiş kompleks oluşturmaları için sahip olmaları gereken en düşük enerjiye **ileri tepkimenin aktifleşme enerjisi (E_{ai})**, ürünlerin aktifleşmiş kompleks oluşturmalarını sağlayacak en düşük enerjiye ise **geri tepkimenin aktifleşme enerjisi (E_{ag})** denir.

Reaksiyondaki net enerji değişimi (ΔE veya ΔH) aktivasyon enerjileri farkı ile hesaplanır.

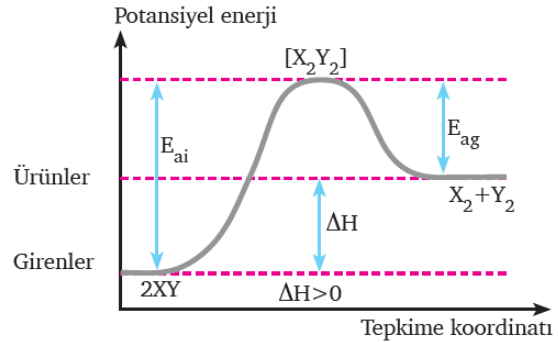
$$\Delta E = \Delta H = E_{ai} - E_{ag}$$

$X_2(g) + Y_2(g) \longrightarrow 2XY(g) + \text{ısı}$ tepkimesinin potansiyel enerji tepkime koordinatı tepkimenin tersi olan tepkimenin grafikleri aşağıda verilmiştir.



Grafik 5.1.1: Ekzotermik tepkimenin potansiyel enerji-tepkime koordinatı

$$E_{ai} - E_{ag} = \Delta H < 0$$



Grafik 5.1.2: Endotermik tepkimenin potansiyel enerji-tepkime koordinatı

$$E_{ai} - E_{ag} = \Delta H > 0$$

5.1.2. KİMYASAL TEPKİMELERİN HIZLARI

Günlük yaşamda hızları birbirinden farklı birçok kimyasal olay gerçekleşir. Bazı kimyasal tepkimeler o kadar hızlı gerçekleşir ki bu tepkimeler daha dikkat çekicidir. Havai fişek gösterileri hızlı gerçekleşen tepkimelerdir. Bazı tepkimeler ise o kadar yavaş gerçekleşir ki kimyasal bir olay olduğunun farkına varmak güçtür. Yavaş gerçekleşen tepkimelere jeolojik olaylar, kömürün oluşumu örnek verilebilir.

Tepkime Hızlarının Ölçülmesi

Bir tepkimenin hızını izleyebilmek için giren maddelerle ürünlerin birbirinden farklı olan renk, çökelek oluşumu, elektrik iletkenliği, basınç, hacim, sıcaklık gibi bazı özelliklerinden yararlanılır.

MADDE MİKTARI TEPKİME HIZI

Bir kimyasal tepkimede birim zamanda harcanan veya oluşan madde miktarının değişimine **tepkime hızı** denir. Tepkime hızı "T.H.", "r", "V" ile gösterilebileceği gibi "Hız" şeklinde de ifade edilebilir.

$$\text{Hız} = \frac{\text{Giren veya ürünün madde miktarındaki değişme}}{\text{Zaman aralığı}}$$

Madde miktarı = [mol, hacim, molar derişim, kütle...]

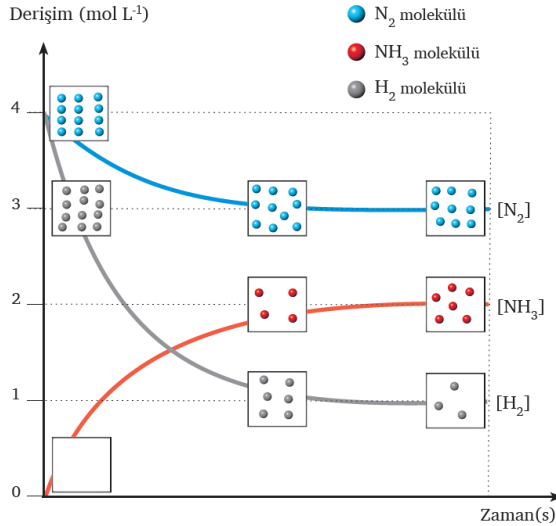
Zaman aralığı = [sn, dk, saat, gün, yıl...]

ORTALAMA TEPKİME HIZI

Çarpışma teorisine göre etkin çarpışma sayısı arttıkça tepkime hızı artar. Tepkimeye girenlerin madde miktarı tepkime başladığında en yüksek seviyededir. Tepkime ilerledikçe girenler ürünlere dönüştüğü için ortamdaki tepkimeye giren madde miktarı azalır. Dolayısıyla etkin çarpışma sayısı da azalır. Bu nedenle kimyasal tepkimelerde tepkime ilerledikçe tepkime hızı azalır.

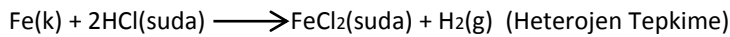
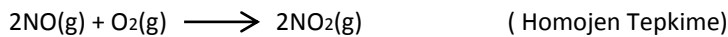
Kimyasal tepkimelerde hız tepkime boyunca genellikle değişir, sabit kalmaz. Tepkimenin belirli bir andaki hızına **anlık hız** denir. Belirli bir kimyasal tepkimede birim zamanda harcanan ya da oluşan madde miktarındaki değişikliğe ise **ortalama tepkime hızı** denir.

Grafik 5.1.3'te $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ tepkimesindeki N_2 , H_2 ve NH_3 derişimlerinin zamanla değişimi görülmektedir.



HOMOJEN VE HETEROJEN FAZ TEPKİMELERİ

Homojen faz tepkimelerinde tepkimede yer alan türlerin hepsi aynı fazdadır. Homojen faz tepkimelerine örnek olarak aşağıdaki tepkimeler verilebilir.



2. BÖLÜM

TEPKİME HIZINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

5.2.1. TEK VE ÇOK BASAMAKLI TEPKİMELER VE HIZ

Kimyasal tepkimeler tek basamakta gerçekleşebileceği gibi art arda gerçekleşen birkaç basamakta da meydana gelebilir. Bir tepkimede tepkime hızının derişime bağılılığını gösteren matematiksel ifadeye **hız denklemleri** ya da **hız bağıntısı** denir.



Tek basamakta gerçekleşen tepkimenin hız denkleminde, tepkimeye girenlerin molar derişimlerinin tepkime denklemindeki katsayıları üs olarak alınır. Hız denklemini hızı etki eden her maddenin derişiminin birbiri ile çarpılmasıyla elde edilir.

Hız = $k[A]^a[B]^b$ şeklinde yazılır.

Hız denklemindeki derişim terimlerinin üsleri yani a ve b'nin toplamına **tepkimenin mertebesi (derecesi)** denir. **k** hız sabitidir ve her tepkime için belli bir sıcaklıkta daima sabittir.

Tepkime hız denkleminde saf sıvı ve saf katılar yer almaz. Çünkü saf sıvı ve saf katıların miktarlarının değıştirilmesi derişimlerini değıştirmeyiz. Tepkime hız denkleminde sadece gazlar ve sulu çözeltiler yer alır.

$2KClO_3(k) \longrightarrow 2KCl(k) + 3O_2(g)$ Hız = k sıfırıncı dereceden bir tepkimedir.

$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$ Hız = $k[N_2][H_2]^3$ 4. dereceden bir tepkimedir.

$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ Hız = $k[H_2][Cl_2]$ 2. Dereceden bir tepkimedir.

Bazı tepkimeler birden fazla basamakta gerçekleşebilir. Tepkimenin meydana geldiğı basamaklar zincirine **tepkime mekanizması** denir. Mekanizmalı tepkimelerde hız denklemini en yavaş adıma göre yazılır.

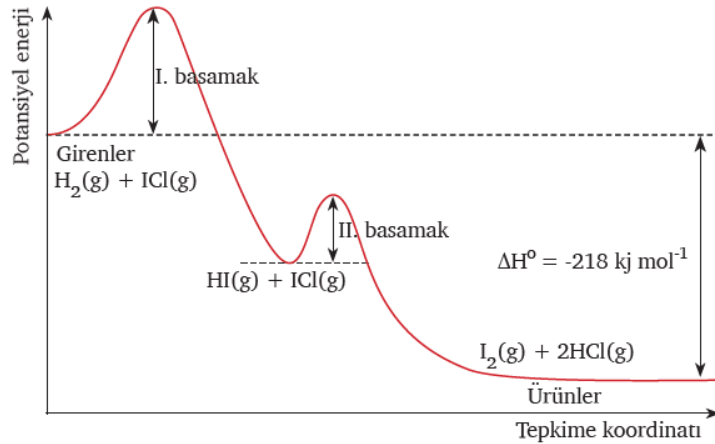
$H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2HCl(g)$

Tepkimesinde olduğu gibi genellikle tepkimeye giren tanecik sayısı ikiden fazla olduğunda mekanizmalı tepkime oluşur. Üç tanecığın aynı anda çarpışması genellikle tek adımda meydana gelmez. Hidrojenin iyot monoklorürle tepkimesi tek basamakta gerçekleşseydi hız denklemini **Hız = $k[H_2][ICl]^2$** şeklinde olurdu. Fakat deneysel olarak elde edilen hız denklemini **Hız = $k[H_2][ICl]$** şeklindedir. Hız denkleminin bu şekilde olması tepkimenin mekanizmalı olduğunu gösterir.

I. basamak: **$H_2(g) + ICl(g) \longrightarrow HI(g) + HCl(g)$ (yavaş)**

II. basamak: **$HI(g) + ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + HCl(g)$ (hızlı)**

Net tepkime: **$H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2HCl(g)$**



Grafik 5.2.1: $H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2HCl(g)$ net tepkimenin potansiyel enerji-tepkime koordinatı

Grafik 5.2.1'den de anlaşılacağı gibi I. basamağın ileri aktifleşme enerjisi II. basamaktan büyük olduğu için I. basamak yavaş basamaktır. Çünkü aktifleşme enerjisi ne kadar büyükse tepkime hızı o kadar yavaştır.

Tepkimede ara basamakta oluşarak sonraki basamakların herhangi birinde harcanan maddeye **ara ürün** denir.

Birinci basamakta hidrojenin iyot monoklorürle tepkimesinde HI ara üründür ve net tepkimede yer almaz.

Bu tepkimenin yavaş basamağına göre yazılan hız denklemini **Hız = $k[H_2][ICl]$** şeklinde olur ve tepkime 2. dereceden (2. mertebeden) bir tepkimedir.

5.2.2. TEPKİME HIZINA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Tepkime hızına etki eden faktörler şunlardır:

1. Madde cinsi
2. Derişim
3. Sıcaklık
4. Katalizör
5. Temas yüzeyi

1. MADDE CİNSİ

Tepkimeye giren maddenin cinsi tepkime hızına etki eden en önem-li faktörlerden biridir.

Çok fazla sayıda bağın oluşup koptuğu tepkimeler yavaş gerçekleşir. İyonlu tepkimeler hızlı zıt iyonlu tepkimeler ise en hızlı gerçekleşen tepkimelerdir.

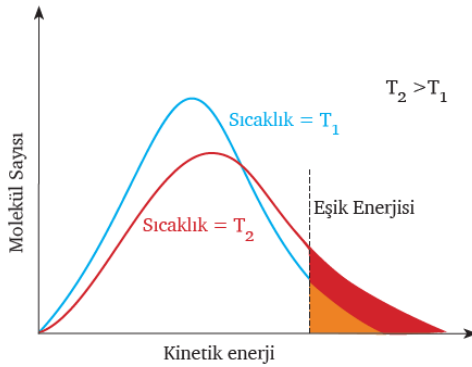
Sulu çözeltilerde gerçekleşen tepkimeler genellikle katı ve gaz fazında gerçekleşen tepkimelerden daha hızlı gerçekleşirler.

2. DERİŞİM

Tepkime hızı etkin çarpışma sayısına bağlıdır. Tepkimeye giren maddelerin derişimi artıkça etkin çarpışma sayısını artar ve tepkime hızı artar.

3. SICAKLIK

Sıcaklık arttıkça kimyasal türlerin kinetik enerjisi dolayısıyla etkin çarpışma sayısı artar. Eşik enerjisini aşan tanecik sayısı artar ve tepkimenin hızı artar.



Grafikten anlaşılacağı gibi sıcaklığı artırmak aktifleşmiş kompleks oluşturabilecek tanecik sayısını da artırır. Eşik enerjisi değişmezken eşik enerjisini aşan tanecik sayısı artar. Böylece tepkime hızı artar.

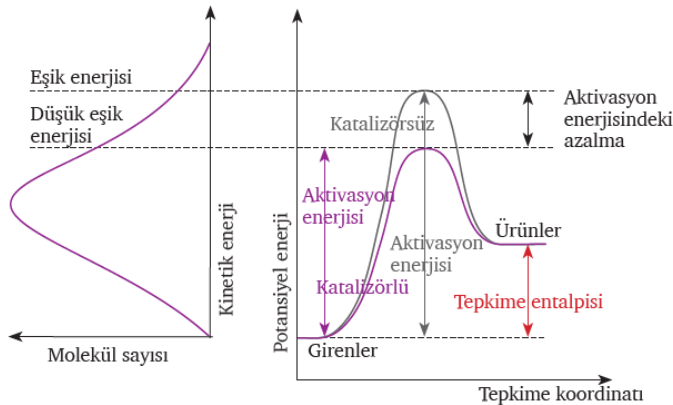
Sıcaklık artışının tepkime üzerinde iki etkisi vardır:

1. Sıcaklık arttıkça taneciklerin kinetik enerjisi ve ortalama kinetik enerji artar.
 2. Aktifleşmiş kompleks oluşturabilecek taneciklerin sayısı artar.
- Sıcaklık artışı eşik enerjisinin değerini ve tepkimenin izlediği yolu, tepkime mekanizmasını değiştirmez.

4. KATALİZÖR

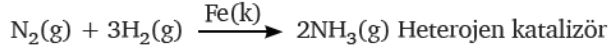
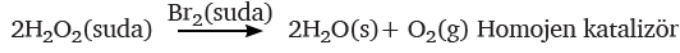
Bir tepkimede girenlerden ürünlere alternatif bir yol oluşturarak tepkime mekanizmasını değiştiren maddelere katalizör, tepkimeyi hızlandıran maddelere ise **pozitif katalizör** denir. Katalizörler tepkime sonunda değişikliğe uğramadan tepkimeden ayrılır. Pozitif katalizör tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürür. Böylece farklı bir mekanizma üzerinden yürümesini sağlar. Katalizör, tepkime hızını artırırken tepkime sonunda oluşan ürünlerin bileşimini ve verimini değiştirmez.

Tepkimeyi yavaşlatan maddelere **inhibitör** veya **negatif katalizör** denir.



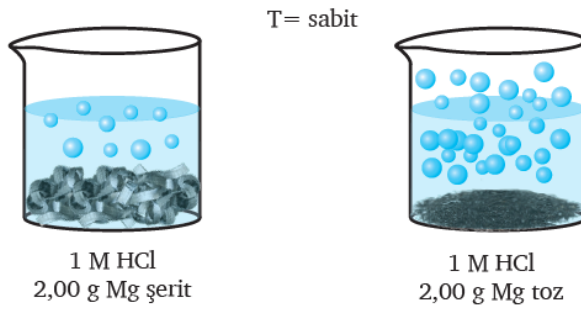
Grafikten anlaşılacağı gibi katalizör aktivasyon enerjisinin değerini düşürdüğünde ileri ve geri aktivasyon enerjisinin değeri aynı miktarda azalır. Bu durumda tepkime entalpisi değişmez. Katalizör tepkime sonunda değişikliğe uğramadan tepkimeden ayrıldığı için net tepkime denkleminde yer almaz.

Tepkimeye giren katalizör, tepkimeye girenlerle aynı fazda ise homojen katalizör, farklı fazda ise heterojen katalizör olarak sınıflandırılır.



5. TEMAS YÜZEYİ

Tepkimeye giren taneciklerin temas yüzeyi arttıkça tanecikler arasındaki çarpışma sayısı artacağı için tepkime hızı da artar. Temas yüzeyi k sabitini değiştirir.



Görsel 5.2.7: Temas yüzeyinin tepkime hızına etkisi

Maddenin cinsi, derişim, sıcaklık, katalizör, temas yüzeyi gibi tepkime hızına doğrudan etki eden faktörler dışında gaz hâlindeki maddelerin basınç ve hacmini değiştirmek derişimi değiştireceği için tepkime hızını da değiştirir. Örneğin gaz hâlindeki bir tepkimede basınç artırıldığında hacim küçülür, birim zamandaki çarpışma sayısı arttığı için tepkime hızı da artar.

