

5.ÜNİTE: KİMYASAL TEPKİMELEERDE HIZ

1.BÖLÜM : TEPKİME HIZLARI

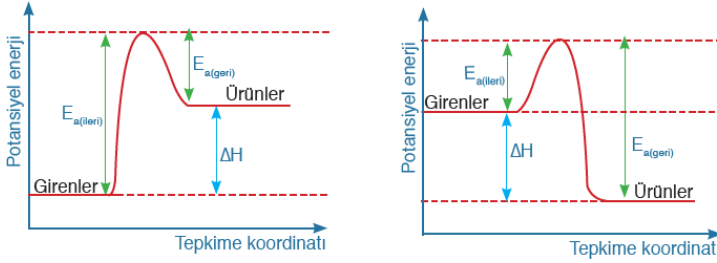
Maddelerin birbiri ile tepkime verebilmeleri için bir araya gelerek etkileşmeleri gerekir. Kimyasal tepkimeler gerçekleşirken atomlar ya da moleküller arası bağlar kırılarak yeni bağlar oluşur. Tepkimeye giren maddelerdeki atomların yeni moleküller oluşturacak şekilde düzenlenebilmesi için taneciklerin birbirleriyle çarpışması gerekir Kimyasal bir tepkimenin çarpışmalar sonucu gerçekleştiğini ileri süren teoriye **çarpışma teorisi** denir.

Çarpışma teorisine göre tepkimeye giren maddelerin ürün oluşturabilmesi veya bir tepkimenin reaksiyonla sonuçlanabilmesi için

- Tepkimeye giren taneciklerin birbirleri ile uygun geometrik doğrultuda ve yönde çarpışmaları gerekir.
- Tepkimeye giren taneciklerin yeterli kinetik enerjiye sahip olması gerekir.

Yukarıda belirtilen özellikleri gerçekleştiren çarpışmalara **etkin çarpışma** denir. Bu özelliklerin birini taşımayan çarpışmalar reaksiyonla sonuçlanmaz. Reaksiyonla sonuçlanmayan çarpışmalara **etkin olmayan çarpışma** denir.

Kimyasal bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için reaksiyona giren taneciklerin sahip olması gereken en düşük kinetik enerjiye **eşik enerjisi** veya **aktivasyon enerjisi (aktifleşme enerjisi)** denir. Aktivasyon enerjisi E_a ile gösterilir. Bir tepkimede ileri yöndeki aktivasyon enerjisine ileri aktivasyon enerjisi (E_{ai}), geri yöndeki aktivasyon enerjisine geri aktivasyon enerjisi (E_{ag}) denir.



Endotermik ve ekzotermik tepkimelere ait potansiyel enerji-tepkime koordinatı grafikleri.

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

- Tepkimelerin aktifleşme enerjileri, her zaman pozitif bir değerdir.
- Endotermik tepkimelerde $E_{ai} > E_{ag}$ ve $\Delta H > 0$ 'dır.
- Ekzotermik tepkimelerde $E_{ai} < E_{ag}$ ve $\Delta H < 0$ 'dır.
- Tepkimelerin aktifleşme enerjisi büyüdükçe hızı yavaşlar.

Bir kimyasal tepkimede giren ve ürünler aynı fiziksel hâlde ise bu tepkimelere **homojen tepkimeler** denir. Bir kimyasal tepkimede giren ve ürünleri oluşturan maddelerden birinin fiziksel hâli farklı ise bu tür tepkimelere **heterojen tepkimeler** denir.

$$\text{Tepkime hızı} = \frac{\text{Madde miktarındaki değişim}}{\text{Zaman aralığı}}$$

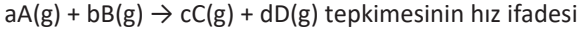
Madde miktarı yerine kütle, mol sayısı ve derişim, zaman aralığı olarak ise genellikle saniye kullanılır Bir tepkimedeki giren ya da ürünlerin madde miktarlarının belli zaman aralığındaki değişimine **ortalama hız** denir. Bir kimyasal tepkimede, tepkimeye giren maddelerin zamanla derişimleri azalırken ürünlerin derişimi artar.

2.BÖLÜM : TEPKİME HIZINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Tek Basamaklı Tepkimelerde Derişime Bağlı Hız İfadesi

Az sayıda taneciğin tepkimeye girdiği ve tek basamakta oluşan basit tepkimelere **tek basamaklı tepkimeler** denir. Tepkime hızı tepkimeye giren maddelerin derişimine bağlıdır. Tepkimedeki maddelerin başlangıç derişimlerinden ölçülen hıza tepkimenin **başlangıç hızı** denir. Kimyasal tepkimelerin hızı ile tepkimeye giren maddelerin derişimleri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntıya **hız denklemi** ya da **tepkimenin hız ifadesi** denir.

Örneğin tek basamakta gerçekleşen



$$r = k[A]^a [B]^b \text{ şeklindedir.}$$

Tepkimede denklemdaki maddelerin katsayıları toplamına **tepkime derecesi (mertebesi)** denir. Yukarıda verilen genel bir tepkimenin tepkime derecesi a ve b katsayıları toplanarak bulunur.

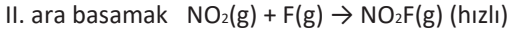
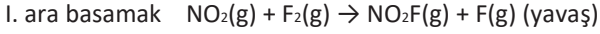
Hız sabitinin (k) birimi her tepkime için tepkime hız ifadesinden bulunur. Tepkime dereceleri eşit olan tepkimelerde hız sabitinin birimi aynıdır.

Çok Basamaklı Tepkimelerde Hız

Çarpışma teorisine göre ikiden fazla taneciğin aynı anda uygun geometride çarpışma olasılığı oldukça düşüktür. Bir tepkime denklemi ikiden çok taneciğin çarpışmasını gerektiriyor ise bu tepkimeler basit ikili ya da en fazla üçlü ara basamaklardan oluşur. Bu ara basamaklardan oluşan tepkimelere **çok basamaklı** veya **mekanizmalı tepkimeler** denir.

Çok basamaklı (mekanizmalı) tepkimelerde

- Hız denklemi kimyasal denklemin katsayısına uymaz.
- Tepkime mekanizmaları, denklem üzerinde bazı yorumlar yapılsa da sadece deneysel olarak belirlenir.
- Mekanizmanın en yavaş basamağı tepkime hızını belirler. Bu basamak hızlanmadıkça tepkime hızı artmaz.
- Tepkimenin hız denklemi mekanizmanın en yavaş basamağındaki tepkimeye girenlerin derişimlerine göre yazılır.



Net tepkime denklemi: $2NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2NO_2F(g)$ şeklindedir.

Tepkime hız ifadesi

$r = k[NO_2][F_2]$ şeklindedir. Bu hız ifadesi net tepkimede girenlerin katsayılarına uymadığı için tepkime mekanizmalıdır.

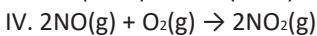
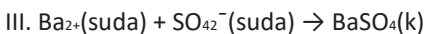
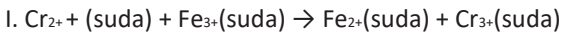
Net tepkime denkleminde reaktiflerin katsayıları toplamına tepkimenin **moleküleritesi** denir. Tepkimeye bir molekül giriyorsa **unimoleküler** tepkime veya **monomoleküler** tepkime, iki molekül giriyorsa **dimoleküler** veya **bimoleküler** tepkime, üç molekül giriyorsa **trimoleküler** tepkime denir.

Madde Cinsinin Tepkime Hızına Etkisi

Tepkime hızına tepkimeye giren maddelerin türü etki eder. Tepkimeye giren maddeler atom, molekül, iyon ve radikal hâlinde olabilir. Kimyasal tepkimeler oluşurken bağlar koparak yeni bağlar oluşur. Bir tepkimede kopan ve oluşan bağ sayısı arttıkça tepkime yavaşlar.

Oda sıcaklığında iyonlar arasındaki tepkimeler genellikle hızlı gerçekleşir. Zıt yüklü ve iyon yükü büyük olan tepkimeler çok hızlı gerçekleşir. Nötralleşme ve çökeltme tepkimeleri hızlı gerçekleşen tepkimelerdir. Tanecikleri arasında kovalent bağ olan tepkimelerin gerçekleşmesi genellikle yavaştır.

Örneğin



Tepkimelerinin hızları karşılaştırıldığında $III > II > I > IV$ şeklindedir.

Derişimin Tepkime Hızına Etkisi

Derişimin tepkime hızına etkisi çarpışma teorisi ile açıklanır. Tepkimeye giren maddelerin derişimi arttırılınca birim hacimdeki molekül sayısı artar. Böylece tepkimeye giren taneciklerin çarpışma sayısı artarak aktifleşmiş kompleks oluşturan tanecik sayısı artar.

Aktifleşme enerjisi değişmezken aktifleşme enerjisini aşabilen tanecik sayısı arttığı için tepkime hızı artar.

Tepkime hızı $r = k \cdot [\text{tepkimeye giren}]^n$ olduğundan $k = r / [\text{tepkimeye giren}]^n$ eşitliğinde derişim artınca hız da aynı oranda arttığından hız sabiti (k) değışmez.

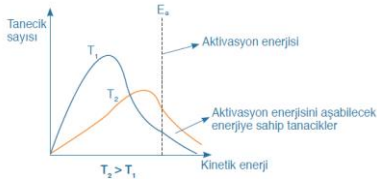
Sıcaklığın Tepkime Hızına Etkisi

Sıcaklık artışı taneciklerin kinetik enerjisini artırır. Kinetik enerjileri artan tanecikler birbirleriyle daha hızlı çarpışır. Böylece birim hacimdeki etkin çarpışma sayısı arttığından tepkime hızı artar. Sıcaklığın artması ile aktifleşmiş kompleks sayısı artar fakat aktivasyon enerjisi değışmez. Birim zamanda aktivasyon enerjisini aşan ve ürünü oluşturan tanecik sayısı artar.

Sıcaklık artışı hem endotermik hem de ekzotermik olan tüm tepkimelerin hızını artırır. Sıcaklık artışı aktifleşme enerjisi büyük tepkimelerin hızını aktifleşme enerjisi küçük tepkimelere göre daha çok artırır.

Sabit hacimde gerçekleşen tepkimelerde sıcaklık artışı toplam tanecik sayısını değıştirmedığından derişimi etkilemez.

Sıcaklık, tepkimelerin hız sabitinin artmasına neden olur. Örneğin tepkime hız ifadesi $r = k[M]^n$ olduğunda sıcaklık artışı, molar derişimini etkilemezken hız sabitini arttırarak tepkime hızını artırır.

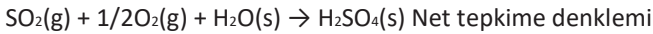
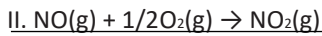
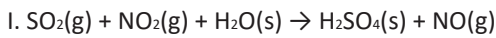
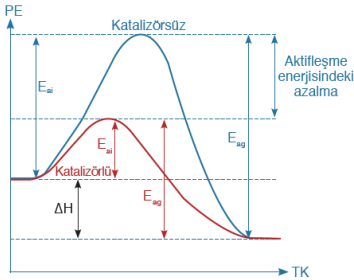


Bir tepkimede, giren taneciklerin T1 ve T2 sıcaklıklarında kinetik enerji dağılımları

Katalizörün Tepkime Hızına Etkisi

Tepkime hızını arttıran ve tepkime sonunda değışmeden çıkan maddelere **katalizör** denir. Katalizörlerin tepkimede yaptığı etkiye **kataliz** denir. Katalizörler mekanizmalı tepkimelerde, net tepkime denkleminde gösterilmez. Ancak katalizörün belirtilmesi gereken tepkimelerde katalizör, tepkime denklemindeki ok işaretinin üzerinde gösterilir. Bazı tepkimelerde katalizörler hızı azaltır. Bu tür katalizörlere **negatif katalizörler (inhibitör)** denir.

Katalizörler, ileri ve geri tepkimenin aktivasyon enerjisini eşit miktarda düşürerek ileri ve geri tepkime hızını artırır (Grafik)



Bu tepkimede NO(g) ara ürün, NO2(g) katalizördür. Katalizör bir ara basamakta tepkimeye girer, diğer basamakta değışmeden yeniden oluşur. Ara ürün ise bir basamakta oluşurken diğer bir ara basamakta tekrar harcanır.

Katalizörlerin özellikleri

- Tepkimeyi başlatmak için kullanılmaz. Ancak başlamış bir tepkimeyi hızlandırır.
- Aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandırır.
- Her tepkimenin kendine özgü bir katalizörü vardır.
- Hız sabiti (k) değeri artırır.
- Aktifleşmiş kompleksin türünü değıştirerek enerjisini düşürür.
- Tepkimenin yolunu ve mekanizmasını değıştirir.
- Etkin çarpışma sayısının artmasına neden olur.
- Giren ve ürünlerin enerjilerini etkilemez.
- Tepkime entalpisini (ΔH) değıştirmez.
- Oluşan ürünün tür ve miktarını değıştirmez.
- Tepkimenin yönünü değıştirmez.

Temas Yüzeyinin Tepkime Hızına Etkisi

Heterojen tepkimelerde tepkime hızı katıların temas yüzeyine bağlıdır. Örneğin Zn katısının HCl çözeltisi ile tepkimesi $\text{Zn}(\text{k}) + 2\text{HCl}(\text{suda}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{suda}) + \text{H}_2(\text{g})$ şeklindedir.

Tepkimede Zn katısının toz hâline getirilmesi oluşan ürün miktarını değiştirmez. Fakat birim zamanda oluşan ürün miktarı arttığı için tepkime hızı artar. Bu tepkimede tepkime hız ifadesi $r=k.[HCl]^2$ şeklindedir. Tepkimede HCl derişimi sabit tutularak Zn katısının temas yüzeyi arttırıldığında tepkime hız sabiti artarak tepkimenin hızlı geręekleşmesini sağlar.

