

KİMYASAL KİNETİK

Kimyasal kinetik fizikokimyanın reaksiyon hızları ile ilgili olan koludur. Her reaksiyonun değişik koşullarda belirli bir hızı vardır. Bu reaksiyon hızı deneysel yolla veya teorik olarak hesaplanabilir. Bu şekilde reaktiflerin ürünlere hangi hızda ve hangi şartlardadönüştüğü tespit edilir.

Kinetik konularda temel olarak bilinmesi gereken belirli kavramlar vardır.

Kimyasal kinetik fizikokimyanın reaksiyon hızları ile ilgili olan koludur. Her reaksiyonun değişik koşullarda belirli bir hızı vardır. Bu reaksiyon hızı deneysel yolla veya teorik olarak hesaplanabilir. Bu şekilde reaktiflerin ürünlere hangi hızda ve hangi şartlardadönüştüğü tespit edilir.

Kinetik konularda temel olarak bilinmesi gereken belirli kavramlar vardır.

REAKSİYON HIZI: Birim hacimde reaksiyonun ilerleme derecesinin zamana göre değişimidir.

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt}$$

v=reaksiyon hızı (r veya r.h. olarak da gösterilebilir)

V:reaksiyon sisteminin toplam hacmi

ξ (ksi) ilerleme dercesi

t : zaman (SI birim sisteminde s)

ν_i :stokiyometrik katsayı



Şeklindeki reaksiyon için hız ifadesi;

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{-2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[X]}{dt}$$

(reaktif durumunda olan maddelerin konsantrasyonu zamana göre azaldığı için (-) işaret kullanılır. Ürünlerin konsantrasyonu arttığı için işareti (+) dır.)

- Herhangi bir reaksiyonda yeralan maddelerin herhangi bir t zamanında mol sayıları hesaplanmak istenirse;
- $n_i = n_{i0} + \gamma_i \xi$

n_{i0} i maddesinin başlangıçtaki mol sayısı

n_i herhangi bir t zamanındaki i maddesinin mol sayısı

γ_i i maddesinin reaksiyon denklemindeki stokiometrik katsayısı

Eşitliğin iki tarafının diferansiyelini alırsak;

$$dn_i = \gamma_i d\xi \rightarrow d\xi = \frac{dn_i}{\gamma_i}$$

u ifadeyi hız eşitliğinde yerine koyarsak

$$r = v = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{\gamma_i dt} = \frac{1}{\gamma_i} \frac{dc_i}{dt}$$

Buradan da; reaksiyon hızını birim zamandaki konsantrasyon değişimi olarak da ifade edebileceğimiz görülür. Kinetik ile ilgili işlemlerde konsantrasyonlar [] simgesi ile gösterilir.

$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ reaksiyonu 0.250 L lik bir reaksiyon kabında gerçekleşir. Br_2 'un miktarındaki değişim - 0.001 mol dür.

a) $d\xi/dt$ dönüşüm hızı nedir? b) Reaksiyon hızı r denir? c) $d[H_2]/dt$, $d[Br_2]/dt$ ve $d[HBr]/dt$ nin değeri nedir?

Çözüm

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,01 \text{ s}} = 0,1 \text{ mol s}^{-1}$$
$$r = v = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{d\xi}{dt}\right) = \frac{0,1 \text{ mol s}^{-1}}{0,25 \text{ L}} = 0,40 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$\frac{d[H_2]}{dt} = -0,40 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$\frac{d[Br_2]}{dt} = -0,40 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$\frac{d[HBr]}{dt} = 0,80 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Örnek 1



Reaksiyon denklemi için hız eşitliğini yazınız

$$v = \frac{1}{-2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt}$$

Örnek 2



Reaksiyon denklemi için hız eşitliğini yazınız

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[A]}{dt} = -2 \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

Reaksiyon mertebesi

Genel olarak herhangi bir reaksiyon için hız ifadesi;

$$r = k[A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma} [D]^{\delta}$$

Şeklinde yazılır. Eşitlikte yer alan konsnatrasyon üsleri kinetic açıdan önemlidir. Bu değerlerin stokiometrik katsayılarla karıştırılmaması gerekir. Basit reaksiyonlarda üsler stokiometrik katsayılara eşit alınabilir. Gerçekte üsler, stokiometrik katsayılardan çok farklıdır. Bu konsantrasyon üslerine “mertebe(derece)” adı verilir.

- α Reaksiyonun A' ya göre mertebesi
- β Reaksiyonun B' ye göre mertebesi
- γ Reaksiyonun C' ye göre mertebesi
- δ Reaksiyonun D' ye göre mertebesi
- Bütün üslerin toplamı ise reaksiyonun toplam mertebesini verir.
- $\alpha + \beta + \gamma + \delta = \text{toplam mertebe}$
- Mertebelerine göre reaksiyonlar bir takım sınıflara ayrılırlar. Mertebesi bilinen bir reaksiyonun hız ifadesi kolaylıkla yazılabilir. Reaksiyonların mertebelerini çeşitli yöntemlerle tayin edilebilir.

Reaksiyon Mertebesinin Bulunması

$$-\frac{dc}{dt} = kC^n \quad n:\text{reaksiyon mertebesi}$$

Üstel olan bu ifadenin logaritması alınarak doğrusal hale getirilir.

$$\ln\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \ln k + n \ln C \quad (1)$$

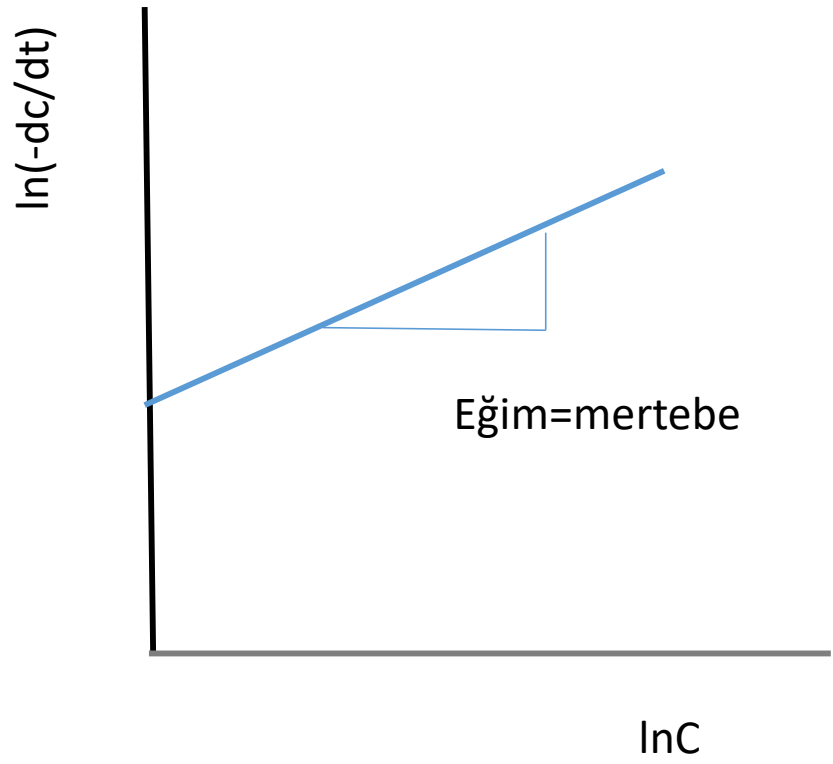
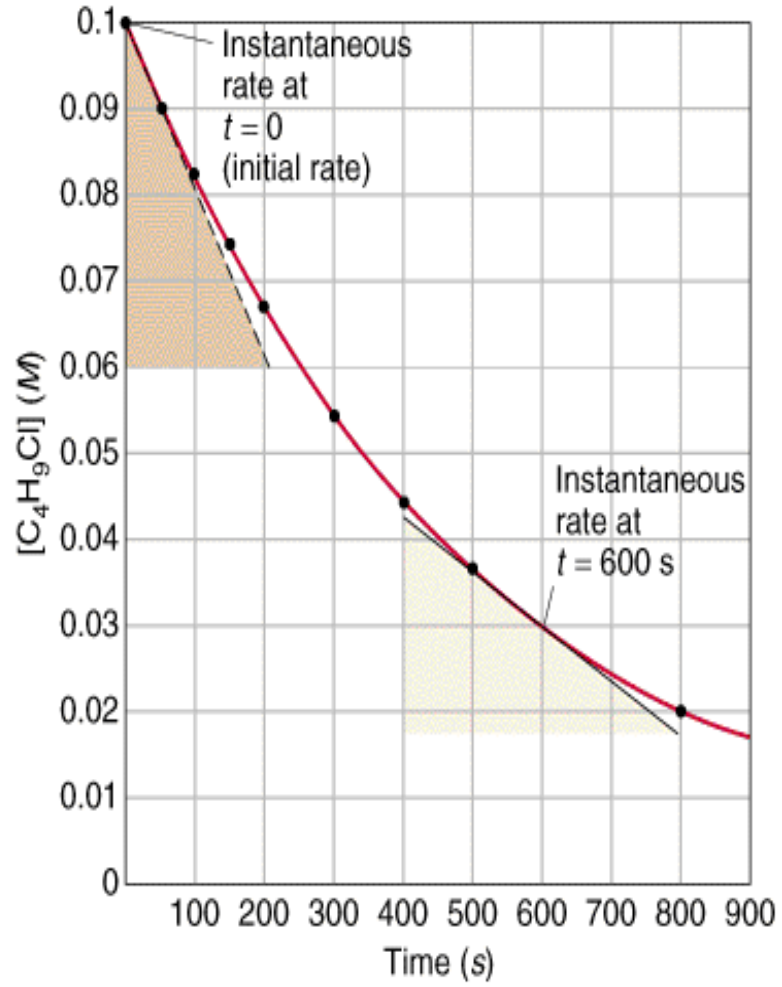
Önce deney yapılarak belirli zaman aralıklarındaki konsantrasyon değerleri bulunur.

Bulunan bu konsantrasyon değerleri zamana karşı grafiğe geçirilir.

Bu grafikten belirli zamanlar için $\frac{dc}{dt}$ değerleri hesaplanır.

Birinci eğriden elde edilen değerlerin logaritmaları $\ln C$ değerlerine karşı grafiğe geçirilir.

(1) eşitliği pozitif eğimli bir doğruyu gösterdiğine göre çizilen doğrunun eğiminden reaksiyon mertebesi „n“ bulunur



MERTEBELERİNE GÖRE REAKSİYONLAR

Sıfırıncı Mertebeden Reaksiyonlar

En basit reaksiyonlar sıfırıncı mertebededir. Üslerin toplamı sıfıra eşittir. Bu reaksiyonlarda maddelerin konsantrasyonları reaksiyon hızını etkilemez. Bu tip reaksiyonlarda



$$\text{hız} = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 \text{ (diferansiyel hız eşitliği)}$$

Bu ifade benzer terimler aynı tarafta toplanarak integrali alınır

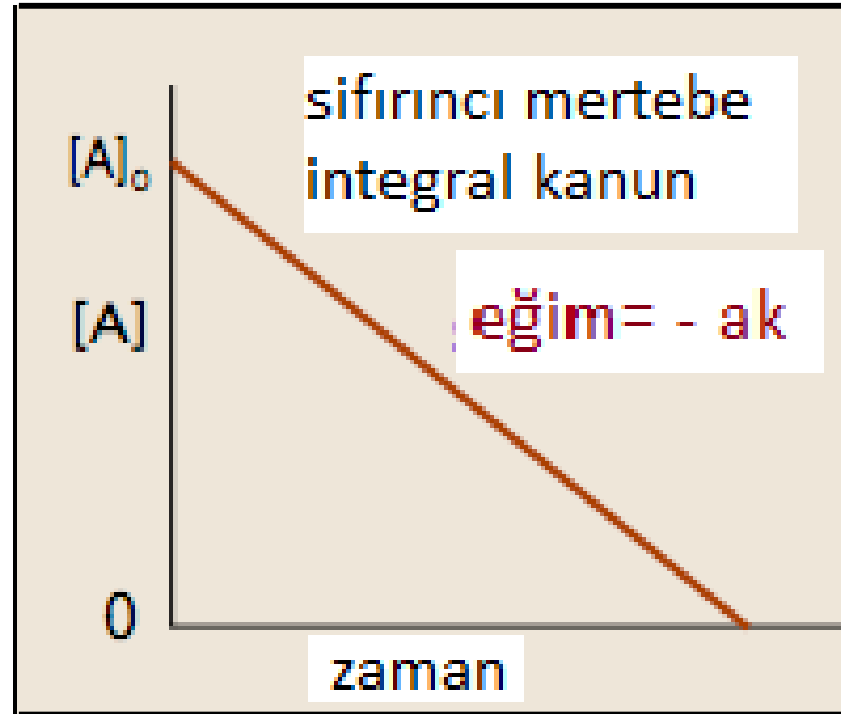
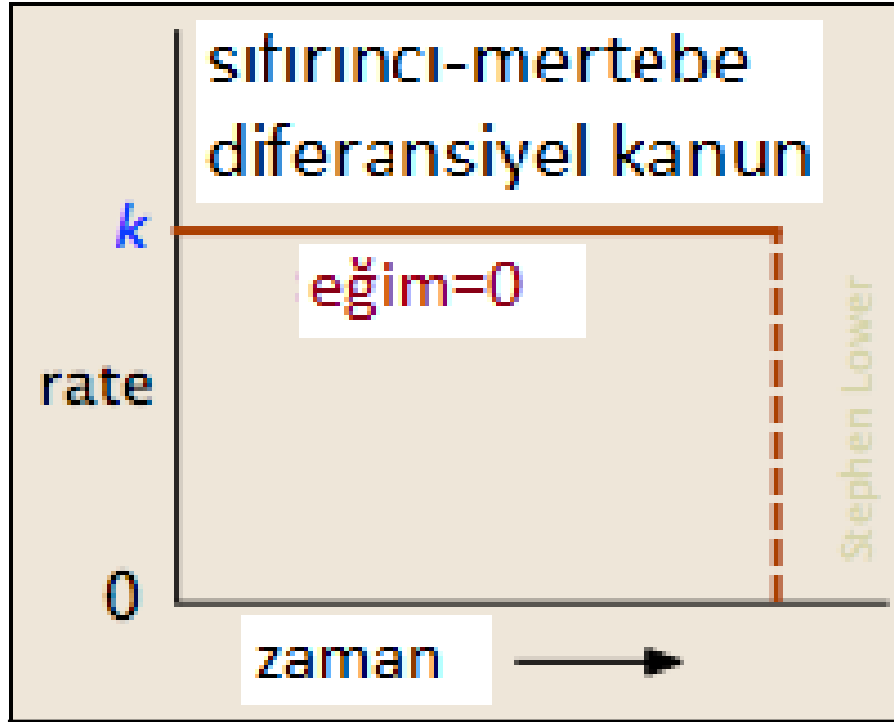
$$-\frac{d[A]}{[A]^0} = k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = - \int_0^t k dt \quad \text{Sınır değerleri yerine konulursa}$$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \text{integral hız eşitliği}$$

Bu tip reaksiyonlar çok nadir olarak görülürler.

$Y=mx+b$ şeklinde olan denklemde eğim= $m=-k$ ve ordinatı kestiği nokta $b=[A]_0$ dır



Sıfırıncı mertebe reaksiyonlarda yarı-ömür

Yarı-ömür bir maddenin başlangıç konsantrasyonunun yarıya inmesi için gerekli olan süredir. « τ » veya « $t_{1/2}$ » sembolü ile gösterilir.

İntegral hız eşitliği kullanılarak

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_o \quad [A] = [A]_o - kt$$

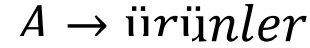
$$\frac{1}{2} [A]_o = [A]_o - k\tau$$

$$\tau = \frac{[A]_o}{2k}$$

sıfırıncı mertebeden reaksiyonlarda yarı-ömür hem başlangıç konsantrasyonuna hem de hız sabitine bağlıdır.

Birinci mertebe reaksiyonlar

Genellikle bozunma şeklinde gerçekleşen reaksiyonlardır.



Diferansiyel hız eşitliği yazılırsa, $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

Bu ifade integral hız eşitliği şekline dönüştürülürse; $\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$

$[A]_1$ den $[A]_2$ ye ve t_1 den t_2 ye kadar belirli integral alınır;

$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_{t_o}^t k dt$$

$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_{t_o}^t k dt$$

Başlangıç konsantrasyonu $[A]_o$ ve $t_1=0$ ise ifade

$$\ln[A] - \ln[A]_o = -kt$$

şekline gelir.

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_o$$

Bu eşitlikte $y=mx+n$ doğru denkleminin karşılığı gelir. T değerleri $\ln[A]$ değerlerine karşı grafiğe geçirilirse negatif eğimli bir doğru elde edilir. $mx=-kt$ ve $b=\ln[A]_o$ dır.

Eğer birinci-mertebe reaksiyon $a A \rightarrow \text{ürünler}$ şeklinde verilmiş ise;

$$\text{hız} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \text{ olarak yazılabilir.}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = ak[A] = k_A[A] \quad ak = k_A$$

$\ln[A] = -k_1 t + \ln[A]_0$ ifadesi, üstel olarak da yazılabilir.

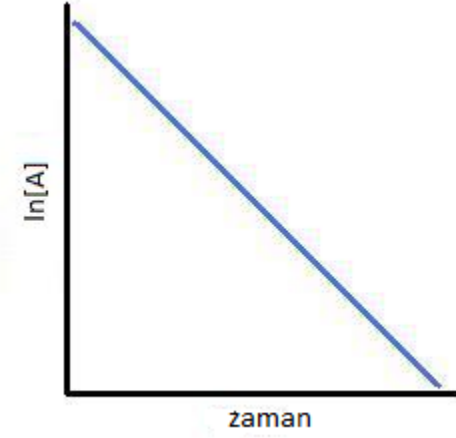
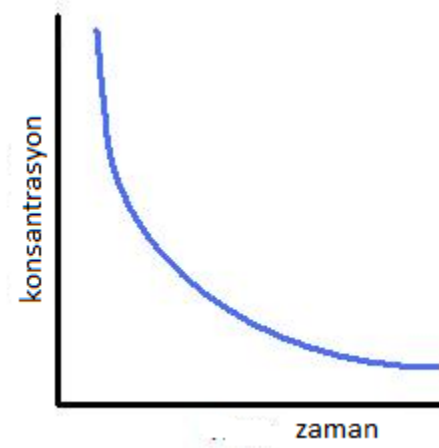
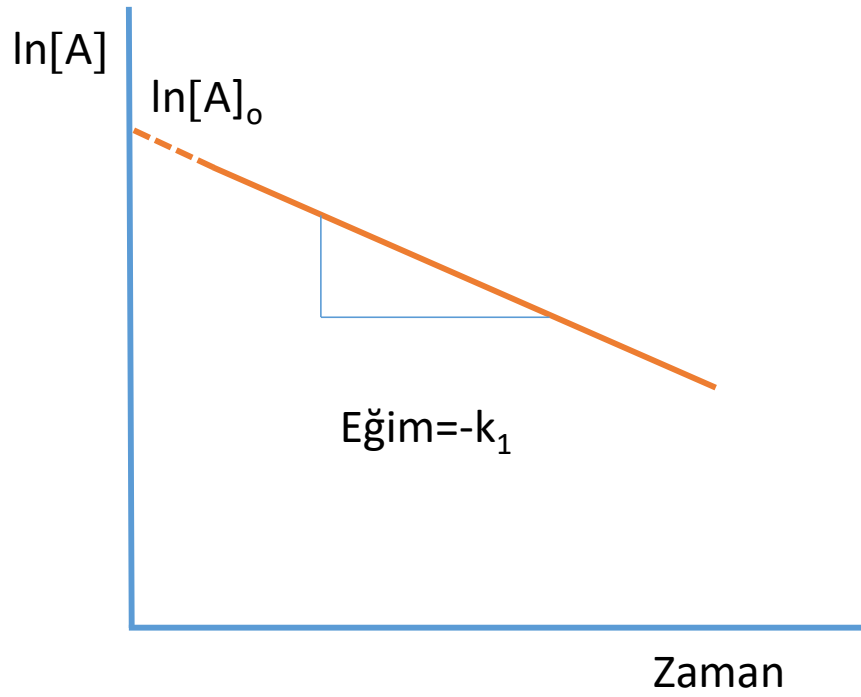
$$e^{\ln[A]} = e^{\ln[A]_0 - kt}$$

Bu ifadenin basitleştirilmiş ekli

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

şeklindedir. $[A]_0 = a$ ise $[A] = a - x$ (x reaksiyona giren A'nın miktarıdır).

$$\ln(a-x) = -k_1 t + \ln(a) \text{ ise } \ln(a-x) - \ln(a) = -k_1 t \quad \text{veya} \quad \boxed{\ln \frac{a}{(a-x)} = k_1 t}$$



Birinci Mertebe Reaksiyonlarda yarı-ömür (τ)

Yarı-ömür başlangıç konsantrasyonunun yarıya inmesi için geçen süre olduğuna göre. Birinci mertebe için bulunmuş olan integral hız eşitliğinde $[A]=[A]_0/2$ yazılarak yarı-ömür ifadesi elde edilir.

$$[A] = \frac{1}{2} [A]_0$$

$$\frac{[A]_{1/2}}{[A]_0} = \frac{1}{2} = e^{-k t_{1/2}}$$

$$\ln 0.5 = -kt$$

$$\tau = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.693}{k}$$

Birinci mertebeden bir reaksiyon için hız sabiti 10 dakika olarak bulunmuş ise bu reaksiyonun hız sabitini «s» cinsinden bulunuz.

$$k = \frac{0,693}{\tau} = \frac{0,693}{600 \text{ s}} = 1,155 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Birinci mertebeden reaksiyonlarda hız konsantrasyona bağlı değildir.

Yarı-ömür ile ilgili örnek

A maddesinin 3 gramı reaksiyona sokuluyor ve 36 dakika sonunda A'nın reaksiyon kabında kalan miktarı 0.375 g olarak bulunuyor. Birinci mertebeden olan bu reaksiyonun yarı-ömrü nedir?

$$\frac{[A]_t}{[A]_o} = e^{-kt}$$

$$k = -\frac{\ln \frac{[A]_t}{[A]_o}}{t} = -\frac{\ln \frac{0.375 \text{ g}}{3 \text{ g}}}{36 \text{ min}} = 0.0578 : \text{dak}^{-1}$$

$$\tau = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.693}{0.0578 \text{ min}^{-1}} \approx 12 : \text{dak}$$

İkinci Mertebe Reaksiyonlar

A + B → ürünler

Hız = $k[A][B]$ diferansiyel hız eşitliği

$[A] = [B]$ reaksiyona giren iki maddenin başlangıç konsntrasyonları eşit alınırsa

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \quad \text{Başlagıç konsantrasyonu } [A] = [A]_0 \text{ ise başlagıç anında } t=0 \text{ dır.}$$

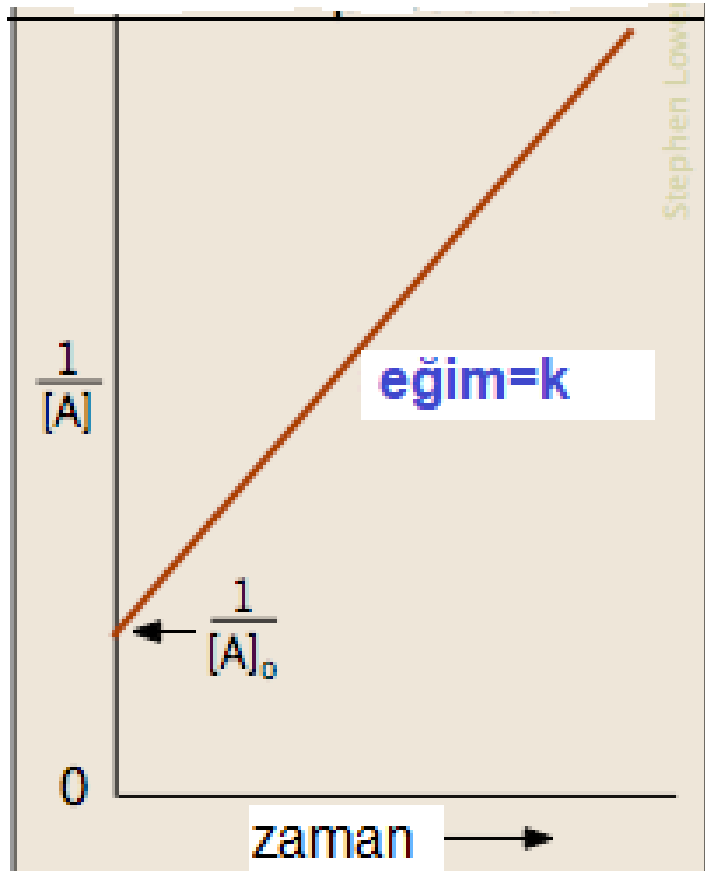
Bu ifadenin integrali alınırsa;

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$y = mx + n$ doğru denkleminde göre eğim = $m = k$
 $y = 1/[A]_0$ dır.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$[A]_0=a, [A]=a-x$ ise



$$\frac{1}{(a-x)} = \frac{1}{a} + kt \quad ; \quad \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = kt$$

$$\frac{a}{(a-x)a} - \frac{(a-x)}{(a-x)a} = kt$$

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt$$

İkinci mertebe reaksiyonlarda Yarı-ömür

$$[A]=[A]_0/2$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k \tau$$

$$\tau = \frac{1}{k[A]_0}$$

İkinci mertebeden reaksiyonlarda yarı ömür hem konsantrasyona hem de hız sabitine bağlıdır.

A+B → Ürünler

$$[A]_0 \neq [B]_0$$

Herhangi bir t zamanında reaksiyona giren miktar=x ise

$$[A]_0 = a \quad [B]_0 = b \quad [A] = a - x \quad [B] = b - x$$

$$-\frac{dx}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad \text{ifade yeniden düzenlenirse} \quad \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \int_0^t dt$$

$$\int_0^x \frac{1}{(a-x)(b-x)} dx = \frac{1}{b-a} \left(\ln \frac{1}{a-x} - \ln \frac{1}{b-x} \right)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right)$$

A+B → Ürünler

$[A]_0 \neq [B]_0$

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt$$

$$\ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = k([B]_0 - [A]_0)t$$

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]}$$

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

