

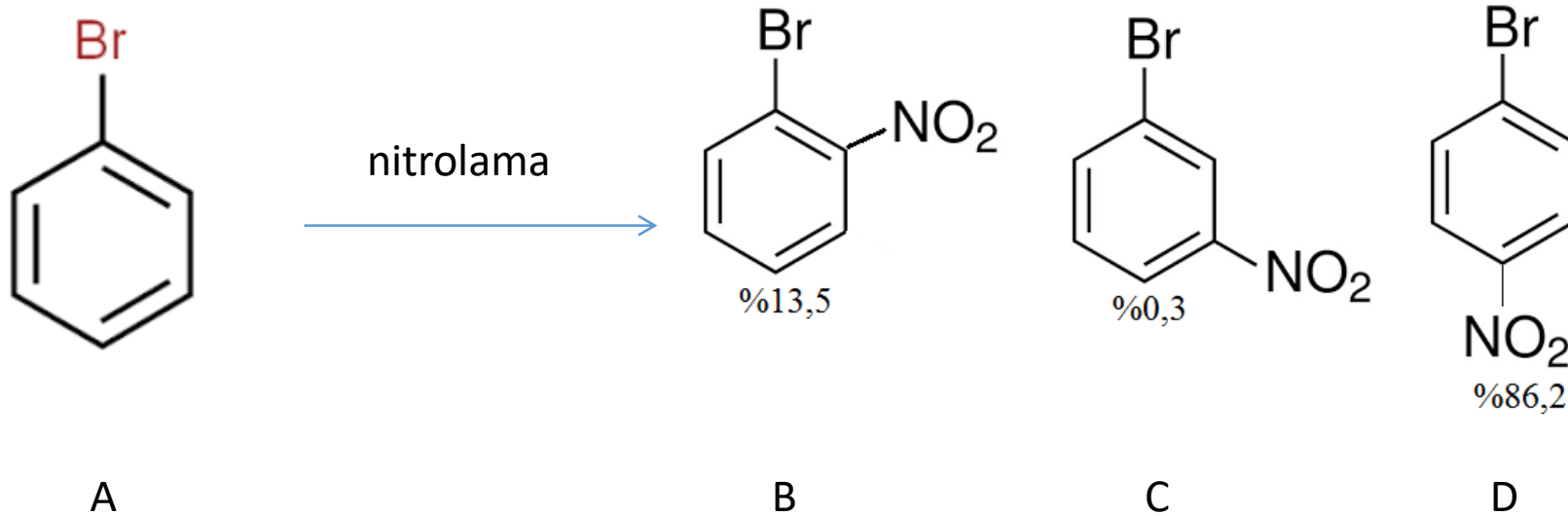
Kimyasal Kinetik

17.4.2020

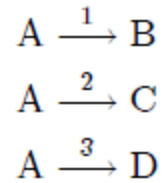
DERS NOTLARI

Paralel Birinci Mertebe Reaksiyonlar

- Bu reaksiyonlar reversibl olanlar gibi birden fazla aşamada meydana gelirler. Genel olarak paralel reaksiyonlarda aynı reaktiften birden fazla ürün elde edilir. Bu ürünlerin birbirlerine göre miktarları arasında farklılıklar vardır. Bunun nedeni reaksiyonda gerçekleşen aşamaların hız sabitlerinin farklı oluşudur. Uygun şartlar sağlandığı takdirde kinetik hesaplamalar sonucu reaksiyonlardan sadece bir tanesi hızlandırılabilir. O reaksiyon sonucu oluşan madde ana ürün olarak elde edilir.
- Bromobenzenin nitrolama reaksiyonu sonucu üç farklı ürün elde edilir.



Paralel Birinci Mertebe Reaksiyonlar



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] = k_2[A] = k_3[A]$$

Oluşan tüm ürünler A maddesinden meydana geliyorlar

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3) [A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}$$

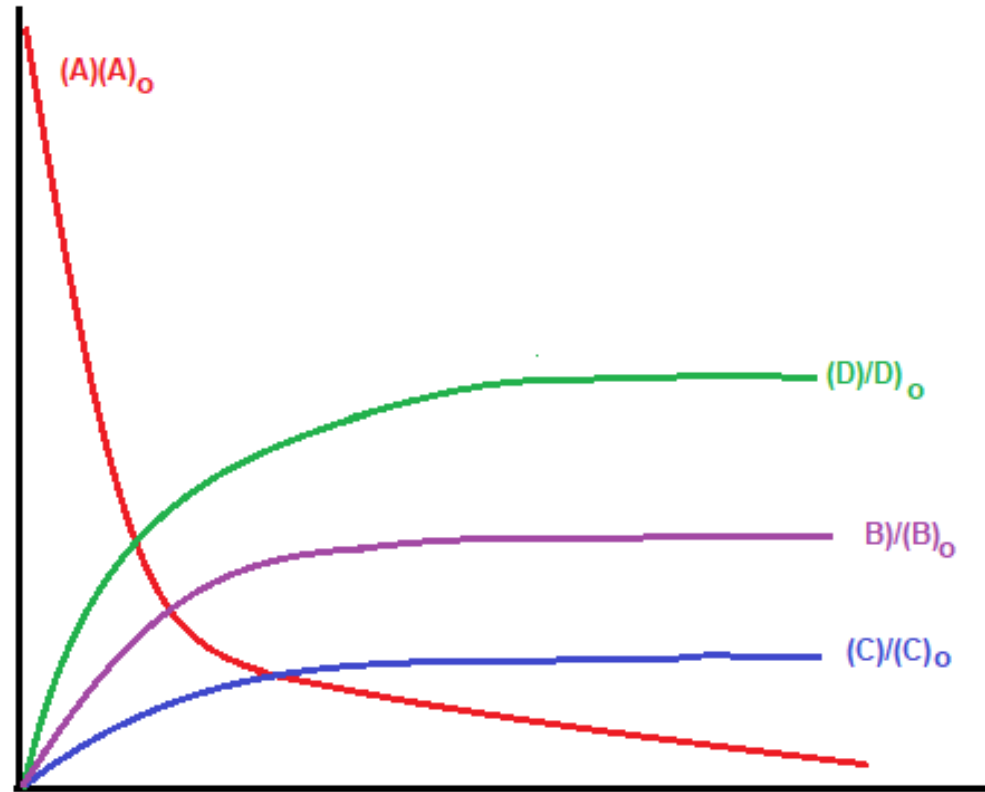
B, için $d[B]/dt = k_1 [A]_0 e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}$ Bu ifadeyi dt ile çarpıp, t=0 dan ($[B]_0 = 0$) istenilen t zamanına kadar integral alınırsa;

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k_1 + k_2 + k_3)} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t})$$

Ifadesi elde edilir. Aynı işlemler [C] ve [D] içinde yapılırsa;

$$[C] = \frac{k_2 [A]_0}{(k_1 + k_2 + k_3)} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t})$$

$$[D] = \frac{k_3 [A]_0}{(k_1 + k_2 + k_3)} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t})$$



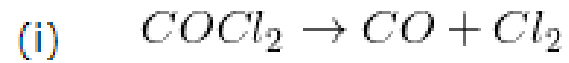
Üçüncü merteye reaksiyonlar

- i) Üç türünde konsantrasyonu birbirine eşit ise; $A + A + A \rightarrow \text{Ürünler}$
- ii) İki türün kons. Eşit biri farklı ise; $A + A + B \rightarrow \text{Ürünler}$ $-\frac{dx}{dt} = k[A]^2[B]$
- iii) Üç türünde kons. Farklı ise; $A + B + C \rightarrow \text{Ürünler}$ $-\frac{dx}{dt} = k[A][B][C]$

$$\text{Hız} = k [\text{reaktan}]^3 \quad k = \frac{x(2a - x)}{2ta^2(a - x)^2} \quad (\text{kons. aynı ise}) \quad k \text{ nın birimi} = \text{L}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ zaman}^{-1} \quad t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}$$

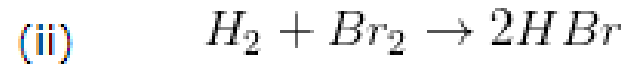


Mertebe



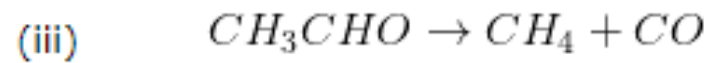
$$hız = k[COCl]^{3/2}$$

$$\text{mertebe} = 3/2 = 1.5$$



$$hız = k[H_2]^1[Br_2]^{1/2}$$

$$\text{mertebe} = 1.5$$



$$hız = k[CH_3CHO]^{3/2}$$

$$\text{mertebe} = 3/2 = 1.5$$

HIZ SABİTİNİN SICAKLIĞA BAĞLILIĞI

Arrhenius Eşitliği

- 1889 yılında Svante Arrhenius deneysel çalışma sonuçlarına göre reaksiyon hız sabitinin sıcaklık ile ilişkisini gösteren bir eşitlik önerdi.

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_A}{R}$$

Bu eşitlikte E_a , aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır. Eşitlikten E_a çekilirse;

$$E_A = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)}$$

-Eşitlik reaksiyon hız sabitlerinin deneysel sıcaklık verileri ile tanımlamak için basit ve kullanışlıdır

-Eşitliğe göre, deneysel hatalar olmasına rağmen, $1/T$ değerleri $\ln k$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru verir.(Bunun her zaman doğru olmadığını bilmemiz gerekiyor).

Arrhenius Eşitliği

- Arrhenius denkleminin temeli Van't Hoff eşitliğine dayanır.

$$\begin{aligned}\Delta_R H &= RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = RT^2 \frac{d \ln \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}}{dT} \\ &= RT^2 \frac{d \ln \vec{k}}{dT} - RT^2 \frac{d \ln \overleftarrow{k}}{dT} \\ &= \vec{E}_A - \overleftarrow{E}_A\end{aligned}$$

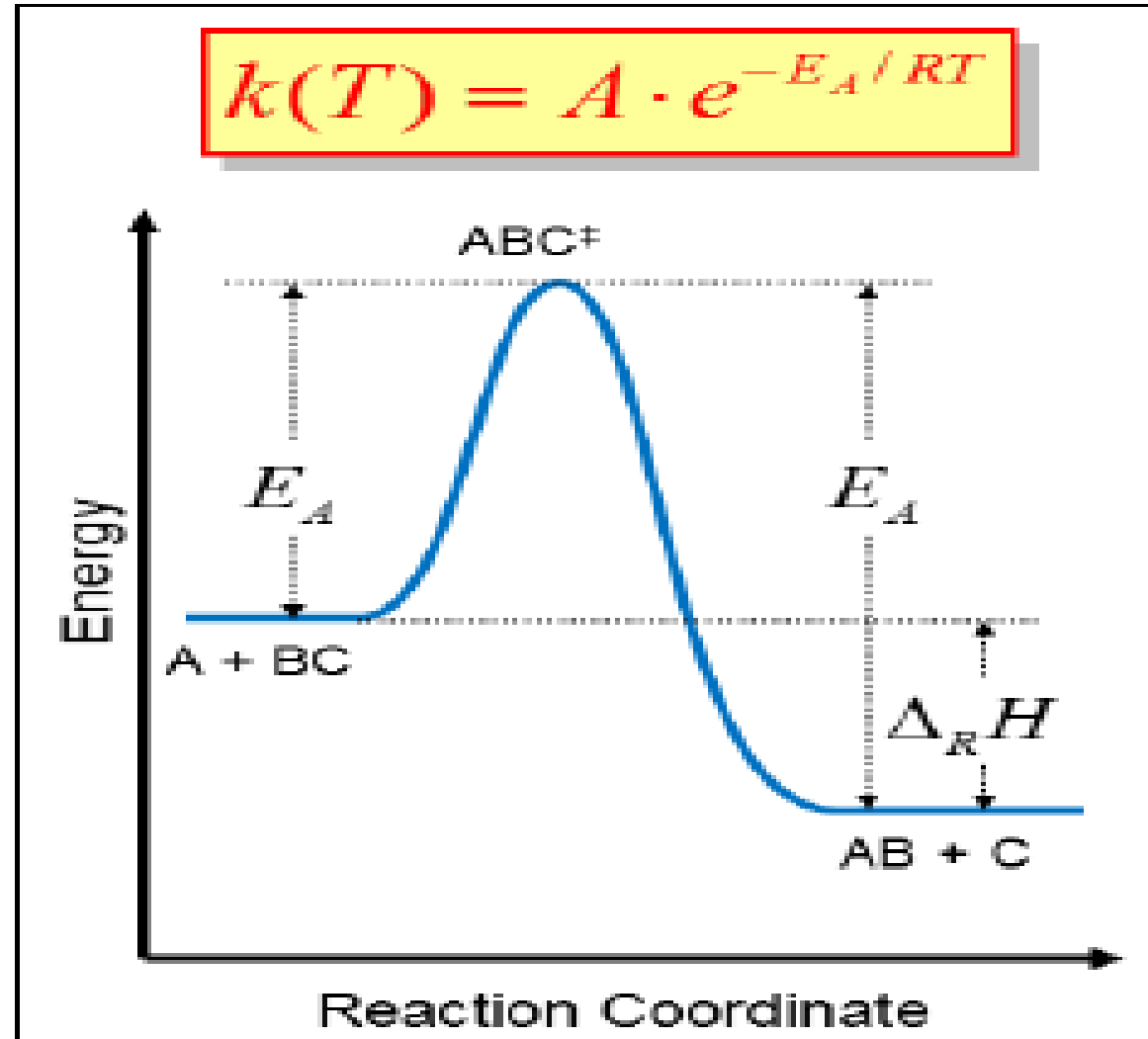
Bu eşitliği düzenlersek;

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

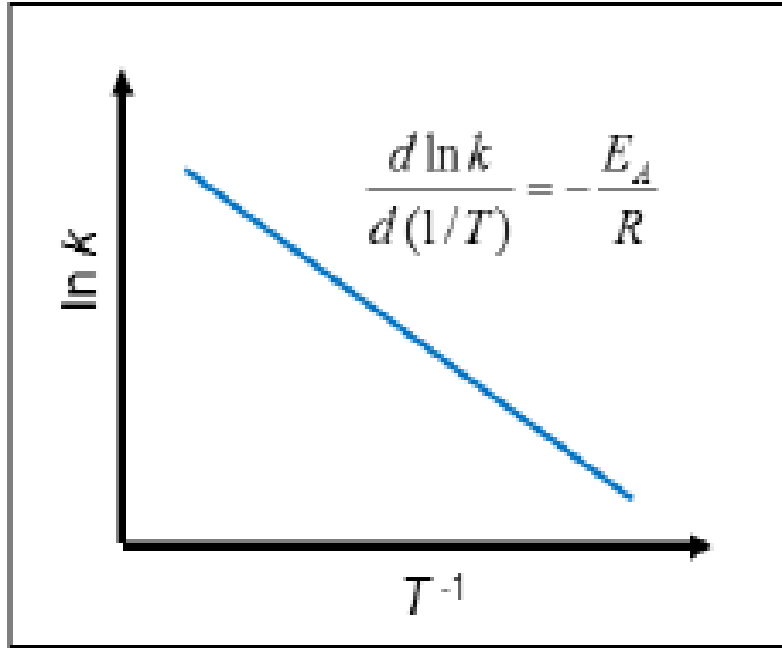
Veya

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_A}{R}$$

Aktivasyon enerjisi



Arrhenius grafiđi



Grafikten görüldüğü gibi $1/T$ değerleri $\ln k$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde negatif eğimli doğrunun eğimi $-E_a/R$ ye eşit olur.

$$d \ln k = \frac{E_A}{RT^2} dT$$

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \text{sabit}$$

$$k = A e^{-E_A / RT}$$

Frekans faktörü
(arpıřma faktörü)
(ön-üstel faktör)

Aktivasyon enerjisi

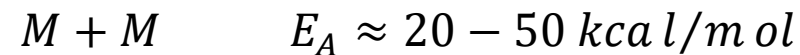
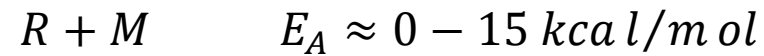
Hız sabitinin sıcaklığa bağılılığı

- Hız sabitleri sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklığın artmasıyla hız sabitleri artar. Çözeltide gerçekleşen birçok tepkime için, sıcaklıktaki her 10° lik artışı için hız sabitinin iki veya üç katına çıktığı bilinir.
- Arrhenius eşitliğindeki «A» nın birimi hız sabiti, k ile aynı birimdir. «E_A» birimi ise RT'nin birimi ile aynıdır. Genellikle kJ/mol veya kcal/mol dür.
- Düşük aktivasyon enerjisi hızlı bir tepkime, yüksek aktivasyon enerjisi ise yavaş bir tepkimeyi ifade eder.
- Birçok basit kimyasal tepkime için gözlenen aktivasyon enerjisi 0-80 kcal/mol (330 kJ/mol) aralığındadır.
- Aktivasyon enerjisi bimoleküler tepkimelerde, ünimoleküler tepkimelere göre daha düşük olma eğilimindedir.
- $CO_2(g) \rightarrow CO(g) + O(g)$ tepkimesi için $E_A=100$ kcal/mol
- Ünimoleküler tepkimeler için $A \rightarrow 10^{12}-10^{15} s^{-1}$
- Bimoleküler tepkimeler için $A \rightarrow 10^8-10^{12} L mol^{-1} s^{-1}$

Arrhenius eşitliği

- İki radikalin kararlı çok atomlu bir molekül oluşturmak üzere tekrar birleşmesinde bağların kırılmasına ihtiyaç duyulmaz ve bu şekilde gerçekleşen bazı gaz fazı tepkimelerinin aktivasyon enerjisi «sıfır»dır.
- $2CH_3(g) \rightarrow C_2H_6$ Sıfır aktivasyon enerjisi olduğunda haz sabiti sıcaklıkta bağımsız olur
- $CH_3 + Cl \rightarrow CH_3Cl$

R bir radikal ve M bir molekül ise ekzotermik bimoleküler gaz fazı tepkimelerinde;



Farklı sıcaklıklarda $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ gaz fazı tepkimesi için hız sabitleri aşağıda verilmiştir. Grafik yöntem ile E_A ve A yı bulunuz.

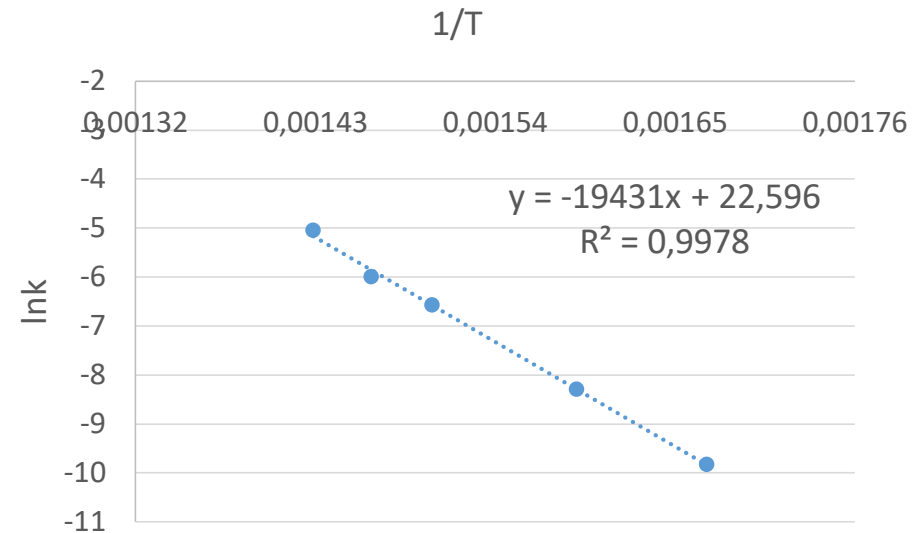
k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	T (K)
0,000054	599
0,00025	629
0,0014	666
0,0025	683
0,0064	700

- $k = A e^{-E_A/RT}$

üstel eşitlik lineer hale getirmek için eşitliğin her iki tarafının logaritması alınır.

- $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$

k (M ⁻¹ s ⁻¹)	T(K)	lnk	1/T
0,000054	599	-9,82653	0,001669
0,00025	629	-8,29405	0,00159
0,0014	666	-6,57128	0,001502
0,0025	683	-5,99146	0,001464
0,0064	700	-5,05146	0,001429



$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$$\text{Eğim} = -E_A/R = -19431$$

$$E_A = 19431 \cdot 8,314 = 161549 \text{ J/mol} = 161,5 \text{ k/mol}$$

$$\ln A = 22,596$$

$$A = e^{22,596}$$

$$A = 6,5 \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

T deki 10°C lik bir artışla, oda sıcaklığındaki hız sabiti iki katına çıkan bir tepkime için E_A 'yı hesaplayınız.