

# *Kimyasal Kinetik*

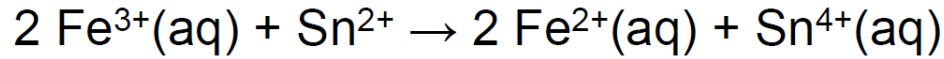
*Kimyasal Kinetik:* Kimyasal tepkime hızlarının ölçüldüğü, bu hızların nasıl öngörülebileceği ve tepkime hızı verilerinin olası tepkime mekanizmalarının aydınlatılmasında nasıl kullanıldığı ile ilgili bilim dalıdır.

*Tepkime hızı:* Bir tepken ya da ürünün derişiminin zamana göre nasıl değiştiğini gösterir.



$H_2O_2$ 'in platin katolizör ile  $H_2O$  ve  $O_2$  oluşturmak üzere bozunması

# *Kimyasal Tepkimelerin Hızı*



$$\text{oluşma hızı} \rightarrow \frac{\Delta[\text{Sn}^{4+}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \leftarrow \text{tükenme hızı}$$

Ürünler (artar) Girenler (azalır)

**Fe<sup>2+</sup> oluşma hızı:**

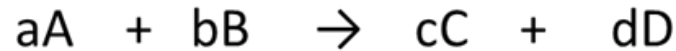
$$t = 38.5 \text{ s} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0.0010 \text{ M}$$

$$\Delta t = 38.5 \text{ s} \quad \Delta[\text{Fe}^{2+}] = (0.0010 - 0) \text{ M}$$

$$\frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0.0010 \text{ M}}{38.5 \text{ s}} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

# *Kimyasal Tepkimelerin Hızı*

Genel bir kimyasal tepkime için:



$$\text{Tepkime hızı} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

# Kimyasal Tepkimenin İzlenmesi

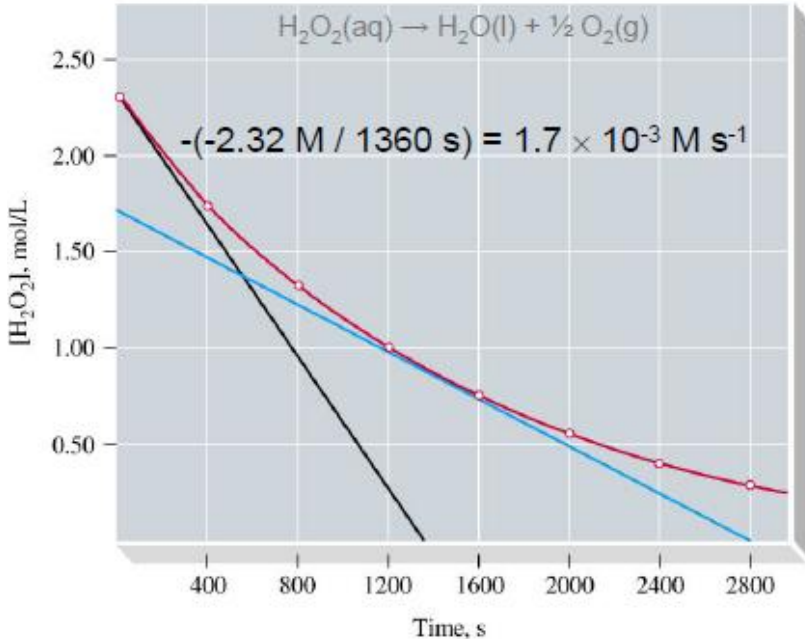
Her bir zaman aralığı için reaksiyonun ortalama hızı, derişim farkının geçen süreye oranıdır.

$$\text{Ortalama Hız: } \frac{-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \quad \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$$

Ortalama hız, tepkime ilerledikçe düşer. Bunun nedeni tepken molekülleri arasında daha az sayıda çarpışma meydana gelmesidir.

**Siyah renkli teğet:** Başlangıç hızını,

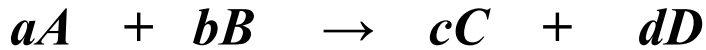
**Mavi renkli teğet:** t anındaki *anlık hızı* verir.



Süre, s	$\text{H}_2\text{O}_2$ Derişimi, M	Ortalama Hız, $\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$
0	2,32	
400	1,72	$15,0 \times 10^{-4}$
800	1,30	$10,5 \times 10^{-4}$
1200	0,98	$8,0 \times 10^{-4}$
1600	0,73	$6,3 \times 10^{-4}$
2000	0,54	$4,8 \times 10^{-4}$
2400	0,39	$3,8 \times 10^{-4}$
2800	0,28	$2,8 \times 10^{-4}$

# *Derişimin Tepkime Hızına Etkisi*

**Hız denklemi:** Her tepkime, tepken derişimlerinin bir fonksiyonu olarak kendine özgü bir hız denklemine sahiptir.



$$\text{Tepkime hızı} = k[A]^m[B]^n$$

\*Tepkime hızının belirtilmesinde **derece** terimi kullanılır:

m=1 ise; tepkime A'ya göre 1. derecedendir,

n=2 ise; tepkime B'ya göre 2. derecedendir.

Toplam tepkime derecesi = m + n

\*\* k = Hız sabiti

- tepkimenin niteliğine,
- katalizör kullanılıp kullanılmadığına,
- sıcaklığa bağlıdır.
- k değeri ne kadar büyükse, tepkime o kadar hızlıdır.

# *Tepkime Derecesinin Başlangıç Hızı Yöntemi ile Belirlenmesi*

TABLE 14.3 Kinetic Data for the Reaction:  
 $2 \text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Experiment	$[\text{HgCl}_2]$ , M	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , M	Initial Rate, $\text{M min}^{-1}$
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	$R_1 = 1.8 \times 10^{-5}$
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.30$	$R_2 = 7.1 \times 10^{-5}$
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.30$	$R_3 = 3.5 \times 10^{-5}$

Deney 2 ve 3 karşılaştırılırsa:

$$R_2 = k \times [\text{HgCl}_2]_2^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = k \times (2[\text{HgCl}_2]_3)^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n$$

$$R_3 = k \times [\text{HgCl}_2]_3^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{k \times (2[\text{HgCl}_2]_3)^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}{k \times [\text{HgCl}_2]_3^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{k \times 2^m \times [\text{HgCl}_2]_3^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}{k \times [\text{HgCl}_2]_3^m \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n} = \frac{2^m R_3}{R_3} = 2.0 \quad \longrightarrow \quad m = 1.0$$

**TABLE 14.3 Kinetic Data for the Reaction:**  
 $2 \text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Experiment	$[\text{HgCl}_2], \text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \text{M}$	Initial Rate, $\text{M min}^{-1}$
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	$R_1 = 1.8 \times 10^{-5}$
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.30$	$R_2 = 7.1 \times 10^{-5}$
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.30$	$R_3 = 3.5 \times 10^{-5}$

Deney 1 ve 2 karşılaştırılırsa:

$$R_2 = k \times [\text{HgCl}_2]_2^1 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = k \times (0.105) \times (0.30)^n$$

$$R_1 = k \times [\text{HgCl}_2]_1^1 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^n = k \times (0.105) \times (0.15)^n$$

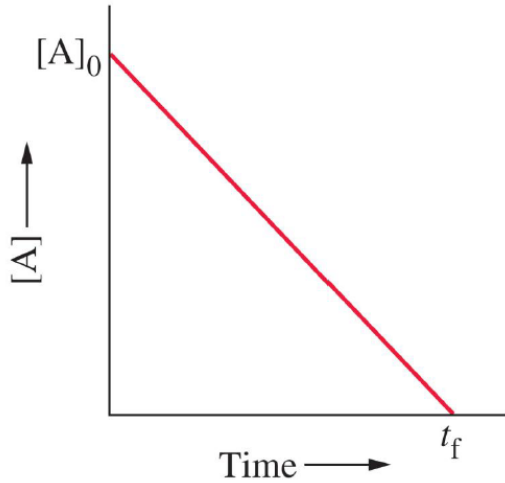
$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{k \times (0.105) \times (0.30)^n}{k \times (0.105) \times (0.15)^n}$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{(0.30)^n}{(0.15)^n} = 2^n = \frac{7.1 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5}} = 3.94 \quad \Rightarrow \quad n = 2.0$$

$$R_2 = k \times [\text{HgCl}_2]^1 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$$

**1. Dereceden + 2. Dereceden = 3. Dereceden**

# Sıfırıncı Dereceden Tepkimeler ( $m+n+\dots = 0$ )



A → ürünler

$$R_{\text{rxn}} = k [A]^0$$

$$R_{\text{rxn}} = k = \frac{(0 - [A]_0)}{(t_f - 0)} = \frac{[A]_0}{t_f}$$

$$[k] = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$$

**Tepkime hızı = k**  
**(tepkime süresince sabittir)**

**İntegrali alınmış hız denklemi:**

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = \int_0^t k dt$$

$$[A]_0 - [A]_t = k t$$

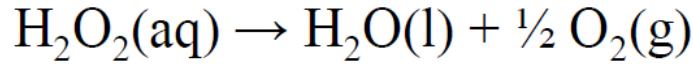
$$[A]_t = -k t + [A]_0$$

$$y = mx + b$$

$$\frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = k \xrightarrow{\text{Move to the infinitesimal}} \frac{-d[A]}{dt} = k$$



# *Birinci Dereceden Tepkimeler ( $m+n+\dots = 1$ )*



$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2] \quad [k] = \text{s}^{-1}$$

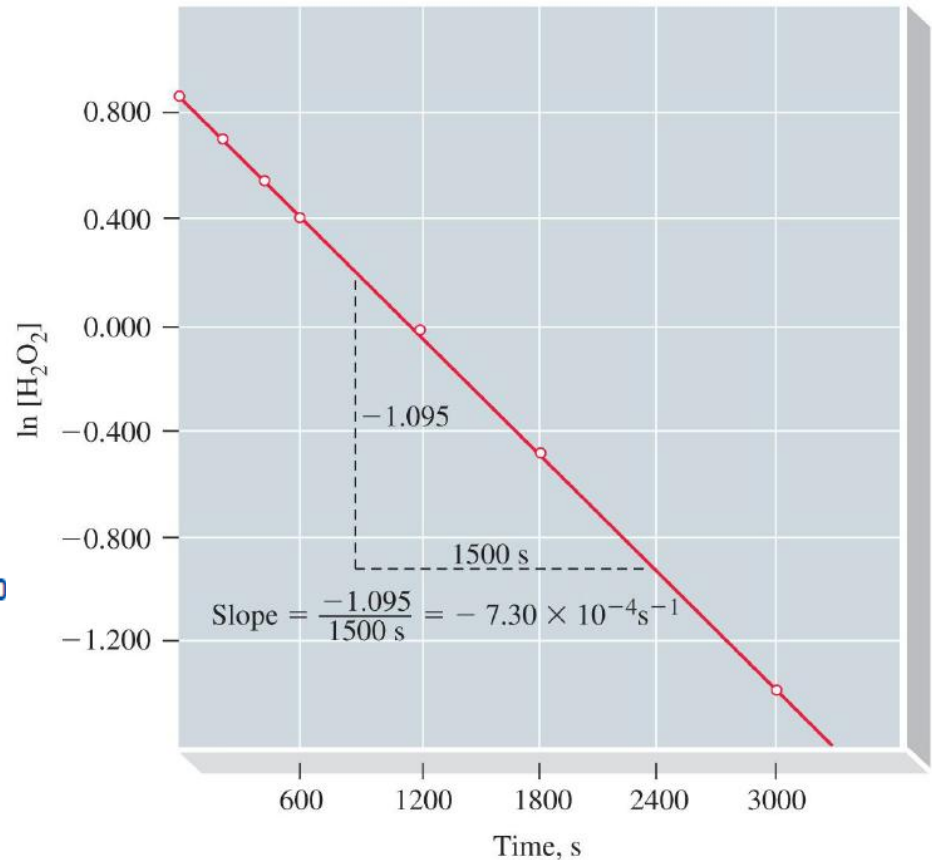
*İntegrali alınmış hız denklemi:*

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = -\int_0^t k dt$$

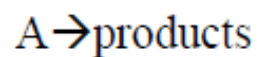
$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -k t$$

$$\ln[\text{A}]_t = -k t + \ln[\text{A}]_0$$

$$y = mx + c$$

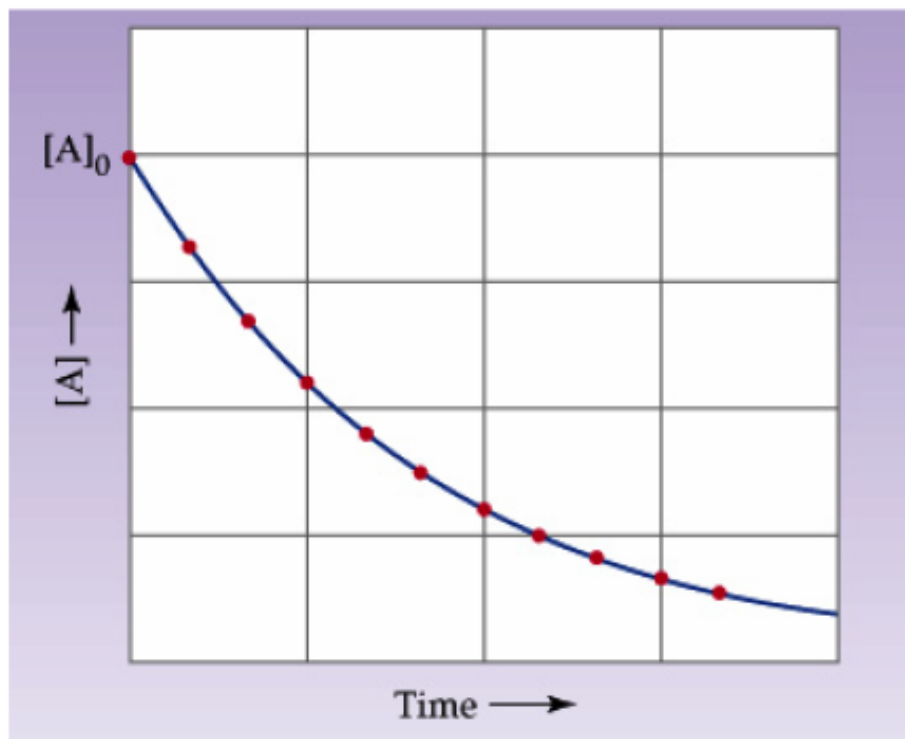


**Recognizing a first order process:**



Whenever the conc. of a reactant falls off exponentially, the kinetics follow first order.

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



## *İkinci Dereceden Tepkimeler ( $m+n+\dots = 2$ )*

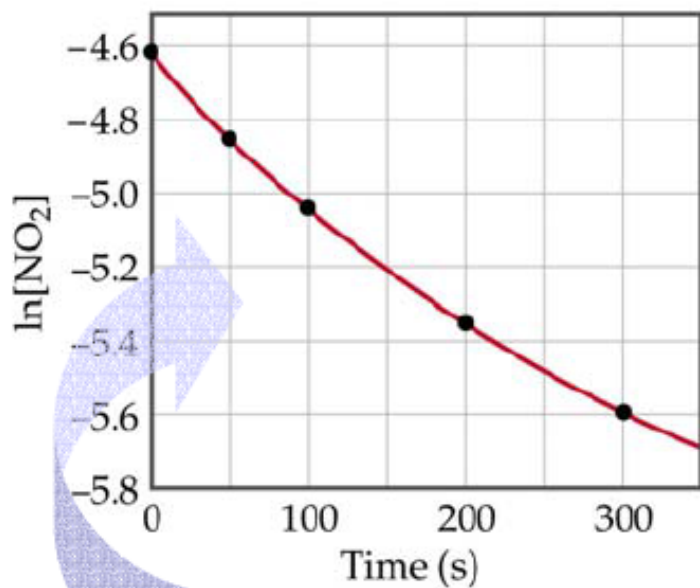
*A* → ürünler

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

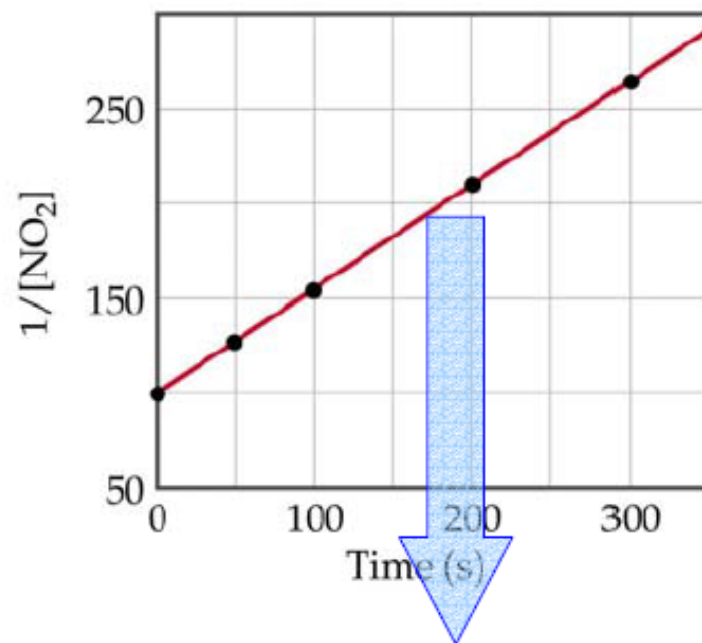
$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt$$

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

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



*Non-linearity indicates that the reaction is not first order.*



Slope = k (rate constant)

# Yarılanma Ömrü

**Yarılanma Ömrü:** Tepkenlerin derişiminin yarıya inmesi için geçen süre olarak tanımlanır.

**1.Dereceden ise;**

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

$$\ln \frac{1/2[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$-\ln 2 = -kt_{1/2}$$

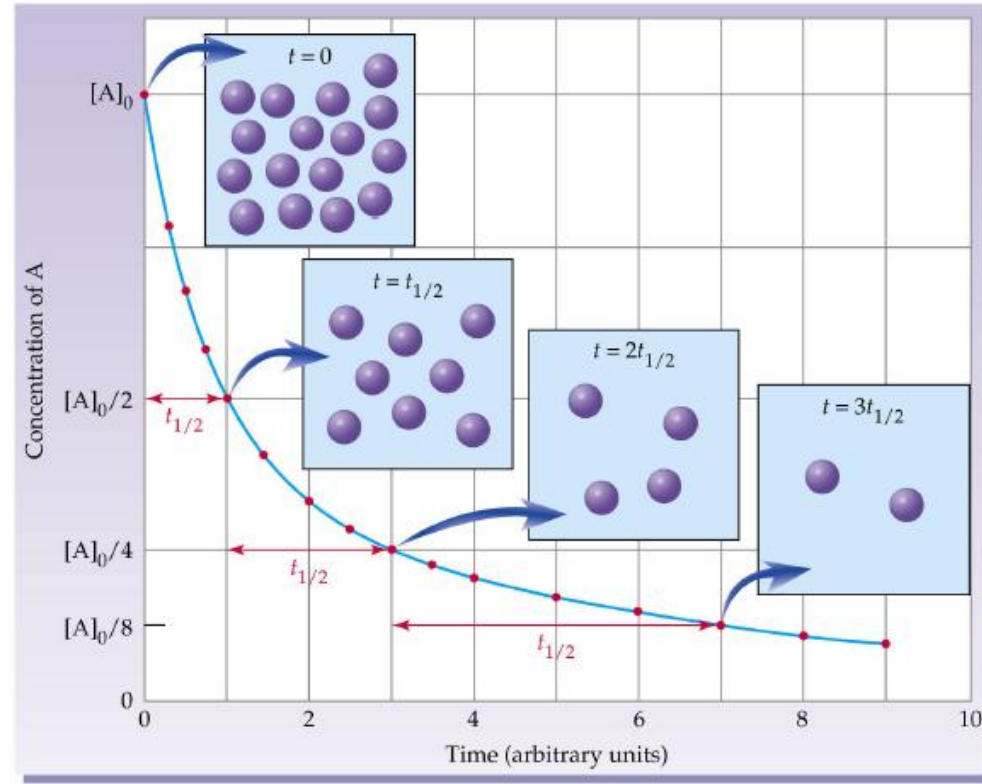
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

**2.Dereceden ise;**

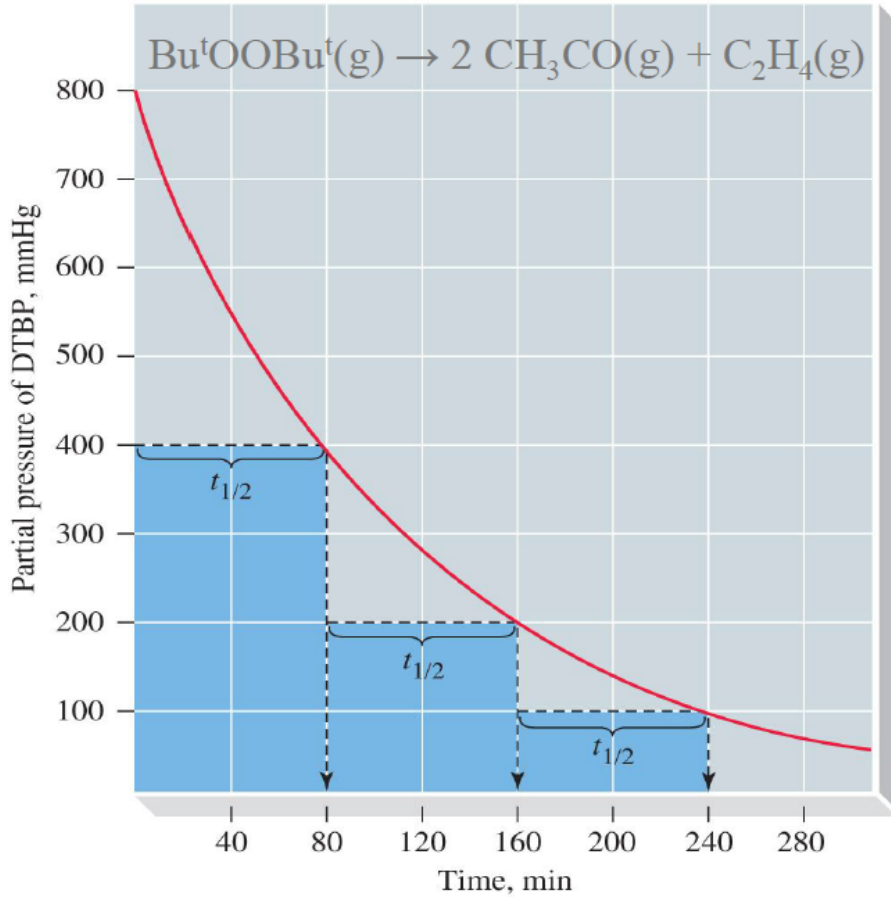
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

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

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

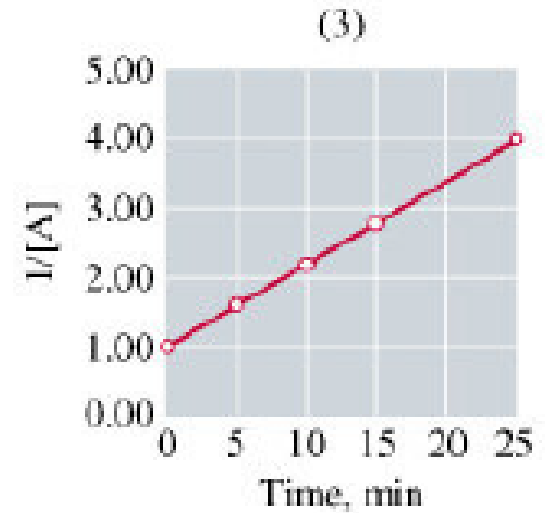
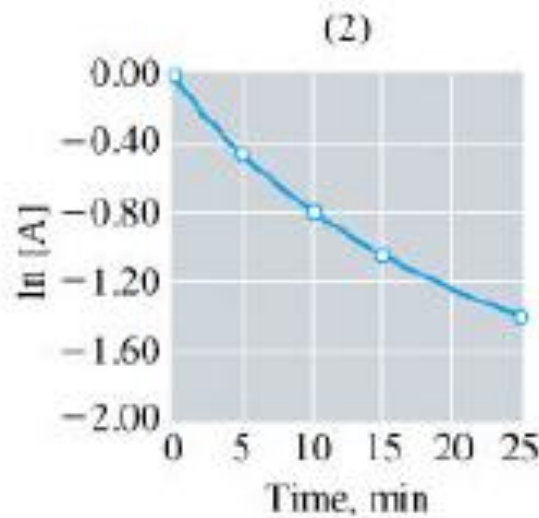
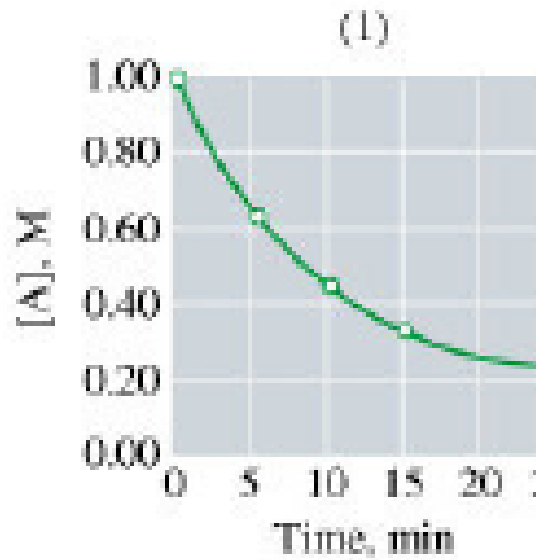


# Gaz Tepkimeleri



\*Gaz tepkimelerinde hızlar çoğu zaman gaz basınçlarıyla ölçülür:

$$\ln \frac{(P)_t}{(P)_0} = -kt$$



Tepkime 2. derecedendir.

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

$$k = (4-1)/25 \text{ dak} = 0.12 \text{ M}^{-1}\text{dak}^{-1}$$

# Sıcaklığın Tepkime Hızına Etkisi

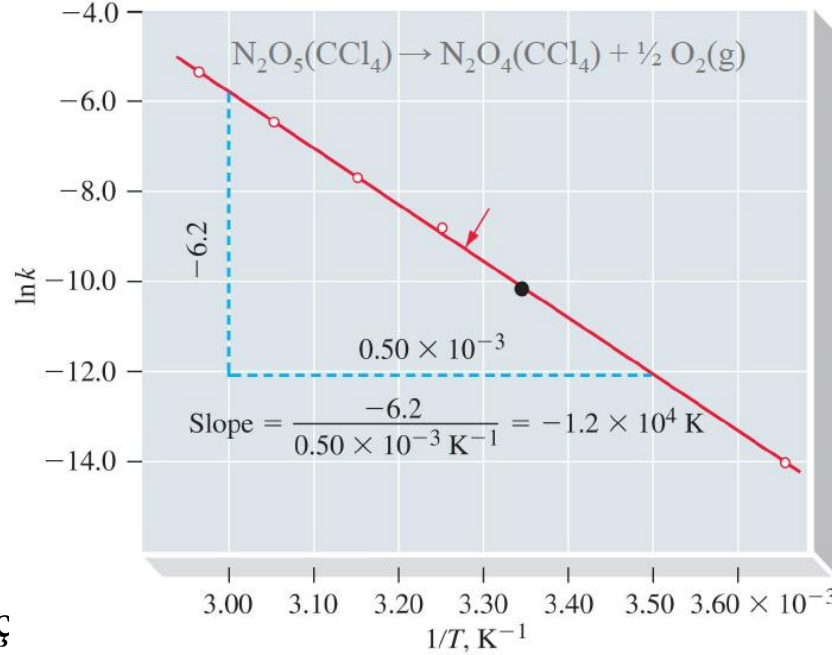
*Svante Arrhenius:*

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

**A:** Frekans faktörü

Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için doğru geometride meydana gelebilecek çarpışmaları ifade eder.



$$\frac{-E_a}{R} = -1.2 \times 10^4 K$$

$$-E_a = 1.0 \times 10^2 kJ mol^{-1}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T_2} + \ln A - \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T_1} - \ln A \quad \rightarrow \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$