



HACETTEPE

ÜNİVERSİTESİ



PROJE TABANLI DENEY UYGULAMALARI

KONU : KİMYASAL TEPKİMELERDE ENERJİ VE HIZ

MERMERİN(CaCO_3)'in SEYRELTİK HCl İLE REAKSİYONU

DERS : ORTA ÖĞRETİM KİMYA DENEYLERİ

DERS SORUMLUSU : PROF.DR.İNCİ MORGİL

PINAR ECE

20140165



ANKARA , 2007

KİMYASAL TEPKİMELEERDE ENERJİ VE HIZ

DENEYİN ADI: MERMER PARÇASININ VE TOZ MERMERİN SEYRELTİK HİDROKLORİK ASİT İLE REAKSİYONU

PROJE HEDEF SORUSU: Kimyasal olaylarda gerçekleşen enerji değişimleri ve kimyasal bir tepkimenin hızı nitel ve nicel olarak nasıl değişir?

HEDEF VE DAVRANIŞLAR

HEDEF 1 :Tepkime ısını kavrayabilme

DAVRANIŞLAR : 1-Tüm kimyasal değişimlerde bir enerji değişimi olduğunu açıklar.

2-Enerji alışverişine göre tepkimeleri endotermik ve ekzotermik olarak sınıflandırır.

3-Kimyasal olaylarda maddelerde bulunan bağların kopmasını ve yeni bağların oluşumunu enerji değişimi ile açıklar.

4-Tepkime ısını açıklar.

HEDEF 2 :Entalpi kavramını ve entalpi değişimini kavrayabilme

DAVRANIŞLAR : 1-Maddelerin entalpisini açıklar.

2-Tepkime entalpisini tepkime ısınsa bağlı olarak açıklar ve tepkime denklemlerinde gösterir.

3-Ekzotermik ve endotermik tepkimelerde tepkime entalpisini şematik olarak gösterir.

4-Tepkime entalpisini basınç ve sıcaklık değişimi ile açıklar.

5-Ekzotermik ve endotermik tepkimelerde tepkime entalpisinin işaretini belirler.

6-Maddelerin hal değişiminin tepkime entalpsi değerine etkisini ve tepkime denkleminin ters çevrilmesinin veya herhangi bir katsayı ile çarpımının ya da bölümünün tepkime entalpisine etkisini açıklar.

HEDEF 3: Bileşiklerin oluşma ısılarını kavrayabilme

DAVRANIŞLAR: 1-Bir bileşiğin standart oluşma entalpisini açıklar.

- 2-Standart şartlarda elementlerin oluşma entalpilerini açıklar.
- 3-Oluşma ısılarının maddelerin fiziksel hallerine bağlı olduğunu açıklar.

HEDEF 4: Tepkime ısılarının toplanabilirliğini kavrayabilme

- DAVRANIŞLAR : 1-Tepkimenin ısı değerinin tepkimenin izlediği yola bağlı olup olmadığını açıklar.
- 2-Tepkimelerde enerjinin korunduğunu açıklar.
 - 3-Tepkime ısılarını toplanabilirliğinden yararlanarak bilinmeyen tepkimenin entalpisinin bulunmasını açıklar.

HEDEF 5 :Tepkime hızını kavrayabilme

- DAVRANIŞLAR : 1-Farklı hızlarda yürüyen tepkimelere örnek verir.
- 2-Oluşan veya harcanan madde miktarındaki değişimleri birim zamana bağlı olarak açıklar.
 - 3-Tepkime hızına giren maddeler ve ürünlere göre yazarak aralarındaki ilişkiyi belirler.
 - 4- Tepkime hızının ölçülmesine yardımcı olan özellikleri açıklar.
 - 5- Tepkimelerin meydana gelişini Çarpışma Kuramı'na göre açıklar.

HEDEF 6: Aktifleşme enerjisini kavrayabilme

- DAVRANIŞLAR : 1.Aktifleşme enerjisini açıklar.
- 2.Aktifleşmiş kompleksi potansiyel enerji, kararlılık ve yapı bakımından açıklar.
 - 3.Reaktif moleküller birbirine yaklaşırken kinetik ve potansiyel enerjideki değişimleri açıklar.
 - 4.Tepkimelerin potansiyel enerji diyagramları üzerinde aktifleşmiş kompleksi ve aktifleşme enerjisini, tepkime ısını gösterir.
 - 5.Potansiyel enerji diyagramlarında tepkime ısısına bakarak bir tepkimenin ekzotermik yada endotermik oluşunu belirler.

HEDEF 7: Reaksiyon hızına etki eden faktörleri yorumlayabilme

- DAVRANIŞLAR : 1.Tepkime hızını olaya giren maddelerin özelliklerine bağlı olarak açıklar.
- 2.Madde derişimindeki değişimin tepkime hızına etkisini açıklar.
 - 3.Sıcaklık değişimlerinin tepkime hızına etkisini açıklar.
 - 4.Temas yüzeyindeki artmanın tepkime hızına etkisini belirtir.
 - 5.Katalizör kullanmanın tepkime hızına etkisini açıklar.
 - 6.Doğal katalizörlerin biyokimyasal olaylarda hız etkisine canlı yapısından örnekler verir.
 - 7.Tepkime hızının kontrol altına alınmasının günlük hayattaki önemini belirtir.

TEORİK BİLGİ:

TEPKİME,TEPKİME ÇEŞİTLERİ VE TEPKİME ISISI :

Bir reaksiyonun hızını ve mekanizmasını inceleyen bilim dalına **Kinetik** denir. Termodinamik reaksiyona giren maddelerle ürünlerin enerji ilişkilerini incelerken, kinetik reaksiyonun hangi hızla dengeye gittiğini ve reaksiyona giren maddelerin hangi yolu izleyerek ürünleri verdiğini inceler.

Bazı tepkimeler bir basamak üzerinden yürürken bazıları ise iki veya daha fazla basamak üzerinden yürür. Bir basamaklı tepkimelere basit tepkime çok basamaklı tepkimelere ise karmaşık yada **kompleks** tepkime denir.

Tek yönlü tepkimelere **tersinmez tepkime**, iki yönlü tepkimelere **tersinir tepkime** denir.

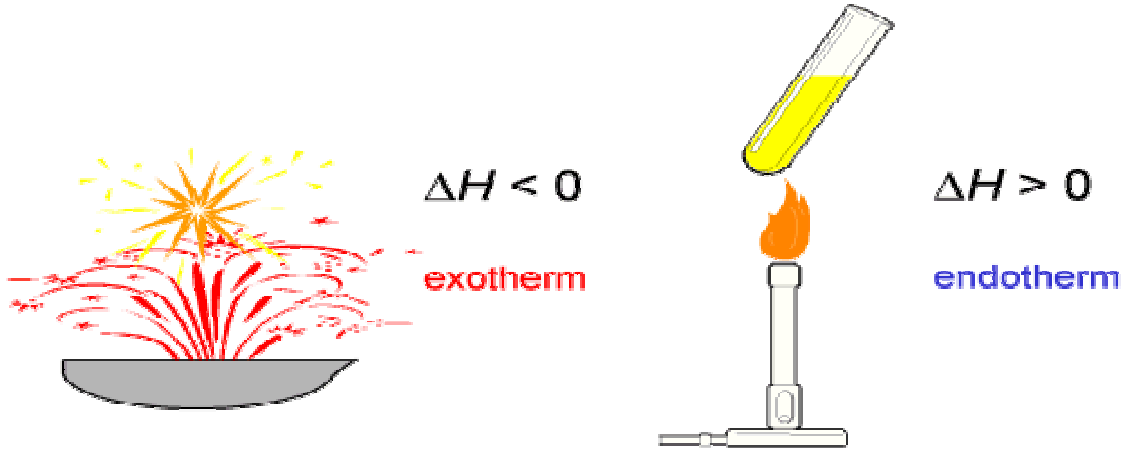
Tersinir tepkimeler, bir denge konumuna ulaşana kadar yürürken, tersinmez tepkimeler tümüyle tamamlanır.

Toplam tepkimenin hızını en yavaş basamak olan hız belirleyen basamak kontrol eder. Basamak tepkimeleri ve hız belirleyen basamak deneyler sonucunda belirlenir ve tepkimenin yürüdüğü yol tepkime mekanizması ile belirlenir.

Tek bir faz içerisinde yürüyen kimyasal tepkimelere **homojen tepkime**, iki yada daha fazla faz içeren karışımlarda yürüyen kimyasal tepkimelere **heterojen tepkimeler** denir. Bir tepkimenin hızını arttırmak için uygulanan işleme kataliz, kullanılan maddelere **katalizör** denir. Katalizör tepkime karışımı ile aynı fazda ise uygulanan işlem homojen kataliz, ayrı fazda ise heterojen katalizdir. Katalizör basamak tepkimenin içerisinde yer alabilir, fakat toplam tepkimede yer almadığından tepkime sonunda kimyasal bir değişikliğe uğramadan yeniden ortaya çıkar.

ENDOTERMİK VE EKZOTERMİK REAKSİYONLAR:

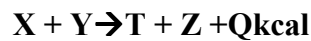
Kimyasal olaylar dışarıdan ısı alarak ya da aldığından daha fazla çevreye ısı vererek gerçekleşir. Isı alarak gerçekleşen reaksiyonlara **endotermik**, dışarı ısı veren reaksiyonlara da **ekzotermik reaksiyonlar** denir.



Endotermik :



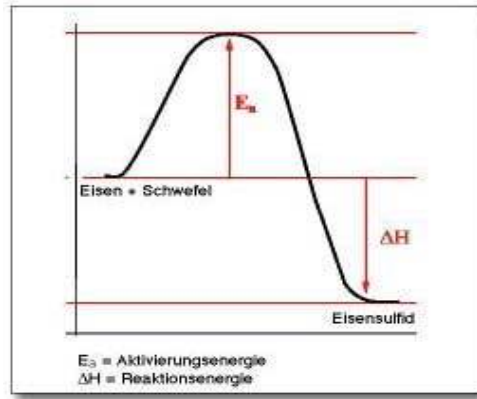
Ekzotermik;



Gerilmiş bir yayda potansiyel enerjinin depolanması gibi ,her bileşiğin moleküllerinde depolanmış bir potansiyel enerji mevcuttur.Bu enerji o bileşik için **ısı kapsamı=oluşum ısı=ic potansiyel enerji** terimiyle ifade edilir ve ΔH_f ile belirtilir.

Bileşiklerin oluşma ısıları:Elementlerin oda sıcaklığında buldukları faz için ısı kapsamları 0 kabul edilmiştir.Mesela katı karbonun oluşum ısı kapsamı 0'dır.Fakat gaz fazında karbonun oluşum ısı : 171.7kcal/mol dür.Çünkü 1 mol C(k) nın gaz fazına geçmesi için 171.1kcal enerji vermemizle mümkündür.Bileşiklerin de oluşum ısıları sıfırdan farklıdır.

Ekzotermik reaksiyonlarda $H_1 > H_2$ olduğundan $H_2 - H_1$ yani ΔH negatiftir :



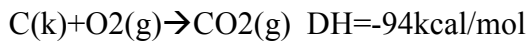
Das Energiediagramm für die exotherme Eisen-Schwefel-Reaktion

Egzotermik tepkimeler örnek verecek olursak, bir sıvının donması,radyoaktif olaylar,bağların oluşması,soygazlar haricinde ametallerin elektron alması,küçük moleküllerden büyük molekül oluşması

Endotermik reaksiyonlar da $H_2 > H_1$ olduğundan $H_2 - H_1$ değer yani ΔH pozitiftir .

Endotermik tepkimeler örnek verecek olursak,katıların sıvılarda çözünmesi,bağların kırılması,iyonlaşma enerjisi,kararlı bileşiklerin elementlerine ayrılması.

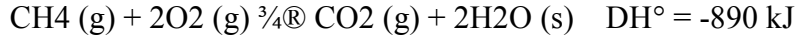
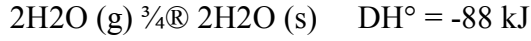
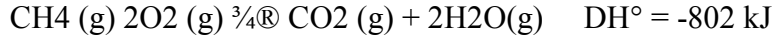
Örnek olarak;



Denklemine baktığımızda CO_2 oluşum ısısının -94kcal/mol olduğunu görürüz ve bunu $\Delta H_f(CO_2) = -94 \text{ kcal/mol}$ olarak gösterebiliriz.

REAKSİYON ISILARININ TOPLANABİLİRLİĞİ(HESS YASASI) :

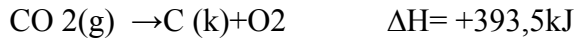
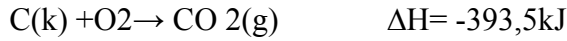
Entalpi, tanım olarak enerjinin iki biçiminin, ısı ile mekanik işin toplamıdır. Maddeler toplanabiliyorsa, onların enerjileri de toplanabilir. Bu denel sonuç, entalpi değişimlerine de uygulanabilir. 1 mol CH_4 (g), 2 mol O_2 (g), ile yanıp 1 mol CO_2 (g), ve 2 mol H_2O (g), verince 802 kJ ısı açığa çıkar. Bu tepkimedeki entalpi değişimini suyun sıvı hali için bulmak üzere aşağıdaki işlemi yapmalıyız :



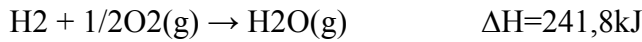
Bir tepkime, bir tepkime dizisi sonucunda elde edilebiliyorsa onun entalpi değişimi, dizilerin entalpi değişimlerinin toplamına eşittir. Bu sonuç, 1840'da Alman kimyacı **G. Hess** tarafından bulundu. **Hess Yasası** diye anılan bu yasaya göre, bir tepkime ister tek bir adımda, ister çok değişik adımlar izleyerek sonuçlansın, onun ΔH değeri hep aynıdır. Termodinamik, sistemin izlediği yolu değil, sonuç ve başlangıç hallerini inceler. Buna göre Hess yasası, şu temele dayanır. Bir tepkimenin entalpi değişimi, o tepkimenin izlediği yola bağlı değildir; sadece son ve ilk hallere bağlıdır. Örneğin C (k) ve O₂ (g), den CO₂ (g),oluşumu iki yoldan gerçekleşebilir. Birinci yol, elementlerden doğrudan CO₂ (g), oluşumu; ikinci yol elementlerinden, önce CO (g), ve sonra CO₂(g), oluşumudur.

Tepkime denklemleriyle tepkime ısıları arasındaki ilişki şu şekildedir :

1. Bir tepkime denklemi ters çevrildiğinde, o tepkimenin entalpisinin işareti de değişir.



2. Bir tepkime denklemi herhangi bir sayı ile çarpılıyor veya bölünüyorsa, tepkime entalpisi de aynı sayıyla çarpılır veya bölünür:



REAKSİYON HIZI :

Reaksiyona giren maddelerden birinin derişiminin birim zamandaki azalmasına **reaksiyon hızı** denir. Reaksiyona başlamasından t zaman sonra reaksiyona giren A maddesinin derişimi [A] ise, reaksiyon hızı;

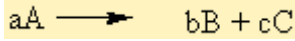
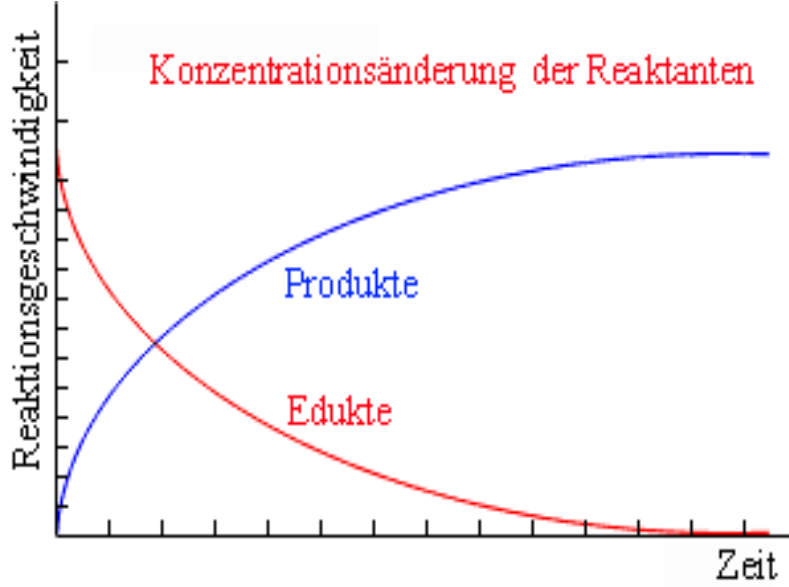
$$\text{Reaksiyon hızı} = - d[\text{A}] / dt$$

Reaksiyona giren maddenin derişimi azaldığı için (-) işareti koyulur.

Eğer reaksiyon hızı ürüne göre yazılacak olursa, t zaman sonra oluşacak ürünün derişimi X ise;

$$\text{Reaksiyon hızı} = + d[\text{X}] / dt$$

Örnek



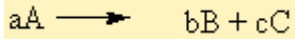
$$RH = -1/a \, d[A]/dt = 1/b \, d[B]/dt = 1/c \, d[C]/dt$$

Oluşan her b mol B veya c mol C için a mol A harcanmaktadır.

Bir reaksiyonun hız denklemi deneysel olarak bulunmalıdır.

Reaksiyon Hız Sabiti

Reaksiyona giren maddenin derişiminin değişme hızına hız sabiti denir **k** harfi ile gösterilir.

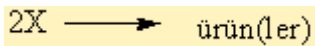


$$RH = k [A] \quad (\text{Deneysel olarak bulunur})$$

Reaksiyon Basamağı (mertebesi) ve Moleküleritesi

Basamak

Reaksiyon hızı maddelerin derişimi ile orantılı olmalıdır. Ayrıca maddelerin derişimlerinin kuvvetleri ile de orantılı olmalıdır. Bu kuvvet, reaksiyona giren molekül sayısına eşittir.

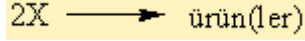


$RH \propto [X]^2$ Reaksiyona A maddesinden 2 molekül katıldığı için hız derişimin karesi ile orantılıdır.

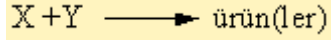
Reaksiyon hızı, derişimin kaçınıcı kuvveti ile orantılı ise reaksiyonun basamağı o kuvvet kadardır.



Hız derişimin birinci kuvveti ile orantılı olduğu için bu reaksiyonun basamağı bir olur.



Hız derişimin ikinci kuvveti ile orantılı olduğu için bu reaksiyonun basamağı iki olur.



Hız X' in ve Y'nin birinci kuvvetleri ile orantılı olduğu için reaksiyonun basamağı $1+1=2$ dir (kuvvetler toplamı).

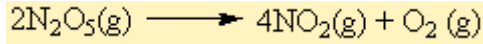
Bir reaksiyonun basamağı, stokiyometrik denkleme bakılarak söylenemez. Basamak deneysel olarak bulunur. Deney sonunda reaksiyonun hızının derişimin kaçınıcı kuvveti ile orantılı olduğu saptanır ve bu kuvvet o reaksiyonun basamağıdır denir.

Molekularite

Bir kimyasal reaksiyon, bazı basamaklardan geçerek oluşuyorsa reaksiyonun hızı bu basamaklardan en yavaş olanın hızına eşit olacaktır. Bu en yavaş basamağa hız belirleyen basamak denir.

Bir reaksiyonun moleküleritesi, hız belirleyen basamakta rol alan moleküllerin yada iyonların sayısıdır.

Örnek



Deneyler bu reaksiyonun hızı için;

$\text{RH} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ eşitliğini vermektedir.

2 mol N_2O_5 reaksiyona girdiği için reaksiyon basamağı ikidir.

Moleküleritesine göre;

Eğer bu tepkime reaksiyonun hız belirleyen basamağı ise moleküleritesi iki (bi-moleküler) oluyor.



Deneyler bu reaksiyonun hızı için;

$\text{RH} = k[\text{KClO}]^2$ eşitliğini vermektedir.

Moleküleritesine göre;

Eğer bu tepkime reaksiyonun hız belirleyen basamağı ise moleküleritesi üç (tri-moleküler) oluyor.

- ❖ Uni-moleküler bir reaksiyon I. basamaktan, bi-moleküler bir reaksiyon II. basamaktan, tri-moleküler bir reaksiyon ise III. basamaktan olmakla birlikte bu cümlelerin tersi doğru değildir.

Konsantrasyonun Zamanla Bağıntısı ve Yarılanma Süresi

Kimyasal reaksiyonlarda zamana bağlı olarak giren maddenin derişiminde bir azalma olur. t anında reaksiyona giren maddenin derişimindeki azalma veya t anındaki reaksiyona giren maddenin derişimi bilinmek istenir. Bir reaksiyon sona erdiğinde (sonsuz zaman) son derişimler kinetik açısından önemlidir.

Tepkimeye giren maddelerden birinin derişiminin veya miktarının yarıya inmesi için geçen zamana yarılanma süresi denir ve $t_{1/2}$ ile gösterilir.

0. Dereceden Reaksiyonlar :

$$RH = k[A]^0$$

$$[A]^0 = 1$$

$$RH = k$$

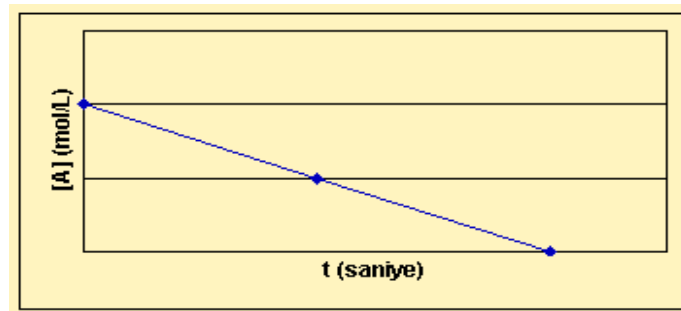
0. dereceden reaksiyonlarda, reaksiyon hızı derişim ile orantılı değildir ve t anındaki konsantrasyon;

$$-d[A] / dt = k$$

$$[A]_0 - [A] = kt$$

$$[A] = -kt + [A]_0$$

Bu tepkime $y = mx+b$ 'ye benzetilecek olunursa A' nın t ye karşı çizilen grafiğinde eğim $-k$ ' ya ve grafiğin y eksenini kestiği nokta $[A]_0$ 'a eşit olur.



t yaralandığı anda başlangıç derişimi ($[A]_0$) de yarıya düşecektir.

Yani $[A] = 1/2[A]_0$ olacak.

$$t_{1/2} = [A]_0 / 2k \text{ (yarılanma süresi)}$$

- Bir reaksiyonun hız sabitinin birimi , o reaksiyonun kaçınıcı dereceden olduğuna dair bize bilgi verir.

$$-d[A] / dt = k$$

$$(\text{mol/L}) / \text{zaman} = k$$

$$k = \text{molL}^{-1}\text{zaman}^{-1}$$

I. Dereceden Reaksiyonlar :

$$RH = k[A]^1$$

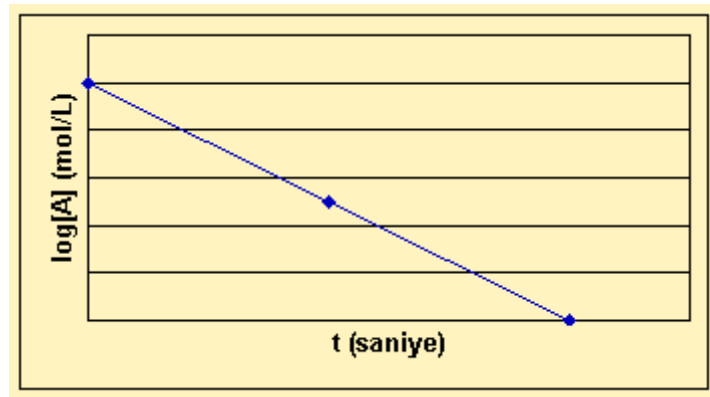
$$RH = - d[A] / dt = k[A]$$

$$RH = - d[A] / [A] = kdt \quad \text{bu eşitliğin integrali alınır}$$

$$\log ([A]_0 / [A]) = kt / 2.303$$

$$\log [A] = (-kt / 2.303) + \log [A]_0$$

Bu tepkime $y = mx+b$ 'ye benzetilecek olunursa $\log [A]$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinde eğim $-k / 2.303$ 'e eşit olur.



t yarılacağı anda başlangıç derişimi ($[A]_0$) de yarıya düşecektir.

Yani $[A] = 1/2[A]_0$ olacak.

$$\log ([A]_0 / [A]) = kt / 2.303$$

$$\log ([A]_0 / 1/2[A]_0) = kt_{1/2} / 2.303$$

$$t_{1/2} = 0,693 / k$$

- Bir reaksiyonun hız sabitinin birimi , o reaksiyonun kaçınıcı dereceden olduğuna dair bize bilgi verir.

$$- d[A] / dt = k[A]$$

$$(\text{mol/L}) / \text{zaman} = k (\text{mol/L})$$

$$k = \text{zaman}^{-1}$$

II. Dereceden Reaksiyonlar :

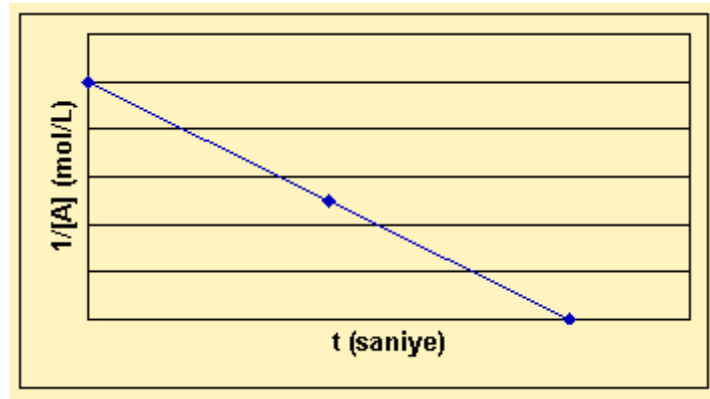
$$RH = k[A]^2$$

$$RH = - d[A] / [A]^2 = kdt$$

$$1/ [A] - 1/ [A]_0 = kt$$

$$1/ [A] = kt + 1/ [A]_0$$

Bu tepkime $y = mx+b$ 'ye benzetilecek olunursa $1 / [A]$ ' nın t ' ye karşı çizilen grafiğinde eğim k ' ya eşit olur.



t yarılandığı anda başlangıç derişimi ($[A]_0$) de yarıya düşecektir.

Yani $[A] = 1/2[A]_0$ olacak.

$$t_{1/2} = 1 / k[A]_0 \text{ (yarılanma süresi)}$$

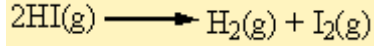
- Bir reaksiyonun hız sabitinin birimi , o reaksiyonun kaçınıcı dereceden olduğuna dair bize bilgi verir.

$$- d[A] / dt = k[A]^2$$

$$(\text{mol/L}) / \text{zaman} = k (\text{mol}^2/\text{L}^2)$$

$$k = \text{Lmol}^{-1}\text{zaman}^{-1}$$

ÖRNEK : HI'nın 420°C 'da ikinci dereceden olan bozunma reaksiyonu hız sabiti $5.1 \times 10^{-4} \text{ Lmol}^{-1}\text{sn}^{-1}$ dir. Başlangıç konsantrasyonu $0,5 \text{ mol/L}$ olan HI'nın 10 dakika sonundaki derişimi nedir?



İkinci dereceden reaksiyon için konsantrasyonun zaman ile bağlantılı formülünü hatırlayacak olursak

$$1/[A] = kt + 1/[A]_0 \text{ dir.}$$

$$1/[A] = 5.1 \times 10^{-4} \text{ (Lmol}^{-1}\text{sn}^{-1}) \times (10 \times 60) \text{ sn} + 1/0,5 \text{ mol/L}$$

$$1/[A] = 0.306 \text{ Lmol}^{-1} + 2 \text{ L/mol}$$

$$1/[A] = 2.306 \text{ L/mol}$$

$$[A] = 0.434 \text{ L/mol}$$

AKTİFLEŞME ENERJİSİ: Bir kimyasal tepkimenin başlayabilmesi için gereken minimum enerjiye denir. Bir kimyasal tepkimede iki tane eşik enerjisi vardır.

İleri Aktifleşme Enerjisi (EA_{ileri}) : Aktifleşmiş kompleks ile girenler arasındaki potansiyel enerji farkıdır.

Geri Aktifleşme Enerjisi (EA_{geri}) : Aktifleşmiş kompleks ile ürünler arasındaki potansiyel enerji farkıdır.

► Bir kimyasal tepkimenin ileri aktifleşme enerjisinin değeri ne kadar büyük ise tepkimenin oluşması o kadar zordur. Hızı o kadar düşüktür.

► Bir kimyasal tepkimenin ileri aktifleşme enerjisi tersi olan tepkimenin geri aktifleşme enerjisine eşittir.

► EA_{ileri} > EA_{geri} ise (endotermik)

EA_{ileri} < EA_{geri} ise (ekzotermik)

AKTİFLEŞMİŞ KOMPLEKS

Bir kimyasal tepkimede tepkimeye giren taneciklerin potansiyel enerjilerinin maksimum olduğu andır. Bu olay grafikte grafiğin tepe noktası olarak belirlenmiştir. sorularda (A.K.) olarak belirtilir.

Tepkimeye giren taneciklerin ürüne dönüşebilmesi için potansiyel enerjilerinin mutlaka bu aktifleşmiş kompleksin değerine ulaşması gerekir.

Bu aktifleşmiş komplekse ulaşan her tanecik ürüne dönüşmez.

Bu aktifleşmiş komplekse ulaşan taneciklerin ürüne dönüşebilmesi için uygun geometrik pozisyonlarda çarpışmaları gerekir.

ÇARPIŞMA TEORİSİ

Tepkimeleri tepkimeye giren moleküller arasındaki çarpışmalar cinsinden tanımlar. Çarpışma teorisine göre, atomların moleküllerin veya iyonların reaksiyona girmeden önce mutlaka birbiriyle çarpışması gerekir. Çarpışma esnasında molekülde bulunan atomlar veya atomlarda bulunan elektronlar yeniden düzenlenir. Kimyasal bağların yeniden değişmesi gerekir. Bunların sonucu ürün yâda ürünler oluşur.

Tanecikler arasında gerçekleşen tüm çarpışmalar ürünle sonuçlanmaz. Kinetik moleküller teorisine göre yapılan hesaplamalar 25 C ve 1 atm de gaz evresinde 1mL hacimde

saniyede yaklaşık 10 üssü 30 ikili çarpışma olduğunu göstermektedir. Sıvılarda ise saniyede daha çok çarpışma olmaktadır. Eğer her ikili çarpışma ürünle sonuçlansaydı tepkimeler çok kısa bir zamanda tamamlanırdı. Ancak pratikte tepkime hızları çok farklıdır. O halde gaz molekülleri arasındaki çarpışmaların çok küçük bir kesri ürünle sonuçlanır.

Gaz fazı reaksiyonlarında moleküller kusurlu bilyardo topları gibi davranırlar. Düşük hızla çarpıştıklarında birbirlerinden ayrılırlar, ancak vurma yüksek enerjili ise kırılıp parçalara ayrılabilirler. Benzer şekilde yavaş hareket eden(düşük enerjili) iki molekülün çarpışması sonucu bağlar kopmaz ve çarpışmadan sonra reaksiyon vermeden uzaklaşır. Hızlı hareket eden (yüksek enerjili) çarpışması sonucu ise bağların kopması olasıdır. Bu durumda bağlar kırılıp yeni bağlar oluşur. O halde çarpışmaların ürünle sonuçlanması için çarpışan taneciklerin başlangıçtaki kinetik enerjilerinin yeterli olması gerekir.

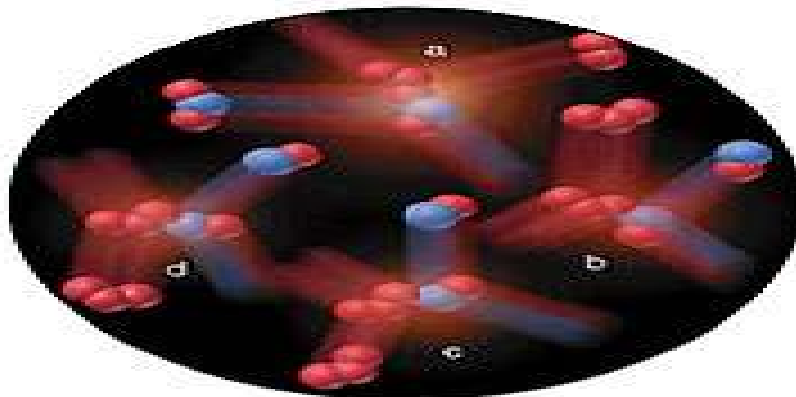
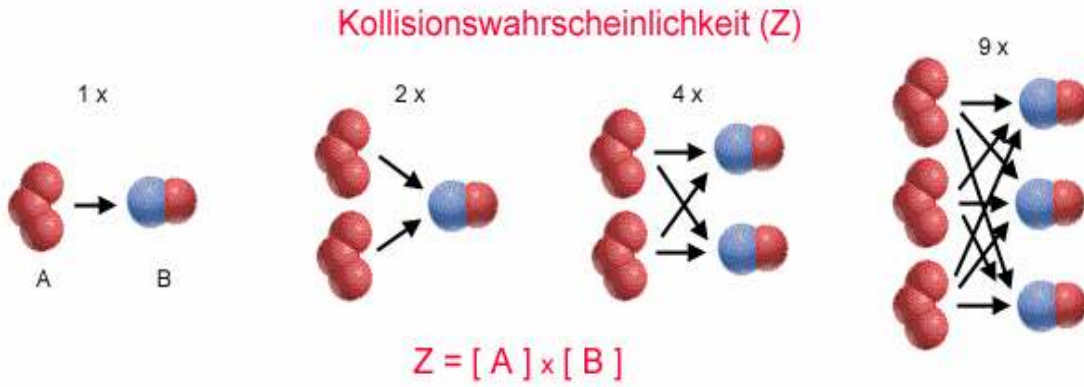
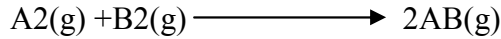
Bir kimyasal tepkimenin olabilmesi için çarpışan moleküllerin sahip olmaları gereken minimum toplam enerjisine tepkimenin eşik (etkinleşme) enerjisi denir. Eşik enerjisi yerine aktivasyon enerjisi, aktifleşme enerjisi, aktifleşme enerjisi terimleri de kullanılır.

Çarpışma teorisine göre, reaksiyonu başlatmak ve bağları kırmak için yeterli enerjiye (aktifleşme enerjisi) sahip moleküller çarpıştığı zaman reaksiyon gerçekleşir.

Sıcaklıktaki artış etkin çarpışma sayısını artırarak tepkime hızını artırır. Etkin çarpışma; tepkime verebilecek nitelikteki çarpışmalardır(uygun doğrultu ve yönde yeterli kinetik enerjili taneciklerin çarpışması)

Aşağıdaki hayali tepkimede A-A ve B-B bağlarının kopup A-B bağının oluştuğunu düşünelim. Bu tepkimenin olabilmesi için, aktifleşme enerjisine eşit ya da yüksek kinetik enerjili taneciklerin uygun doğrultu ve yönde çarpışmaları gerekir.

AB ürünün oluşması için uygun olmayan bir çarpışma:



Bu tepkimede O₃ ve NO gazlarının etkileşmeleri ,yani O₃ ve NO bağlarının koparak yeni bağların oluşması için çarpışmaları gerekir.Belli bir sıcaklıkta bulunan O₃ ve NO molekülleri rasgele yönlerde hareketler etmekte ve hızları yani kinetik enerjileri sürekli değişmektedir.Bu moleküller in hareketleriyle beraber çarpışma sayısı derişime ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.Ancak bu gaz moleküllerinin arasındaki her çarpışmanın ürün oluşturma şansı aynı değildir ve tepkim everen etkin çarpışmalar denen çarpışmaların sayısı genellikle toplam çarpışmaların çok küçük bir kesri kadardır.

Bir çarpışmanın etkin bir çarpışma olabilmesi için ;

1.Reaktantlar birbirine doğru yaklaşırken sahip oldukları elektronlar nedeniyle oluşan itme kuvvetini yenecek ve çarpışmayı sağlayacak kinetik enerjiye sahip olmalıdırlar.

2.Gerçekleşen çarpışmalar uygun geometride olmalıdır.

Yeterli kinetik enerjiye sahip olmayan moleküllerin gerçekleştirdiği yavaş çarpışmalarda moleküller değişmeksizin geri dönerler.Bunun nedeni moleküller birbirine yaklaştıklarında elektron bulutlarının birbirini itmesidir.Bu itme kuvvetlerini yenemeyip çarpışamazlar ve bu durumda ürün oluşumu gerçekleşmez. Hızlı hareket eden moleküller de ise çarpışma bu itme tarafından önlenemez ve tepkime oluşur.

3.Etkin bir çarpışmanın gerçekleşmesi için çarpışan moleküllerin toplam enerjisi minimum bir değere eşit veya büyük olmalıdır.(Aktivasyon Enerjisi).Bu halde moleküllerin kinetik enerjisi azalır,potansiyel enerjisi artar.Ancak eşik enerjisine sahip moleküller çarpıştığında birbiri içine girerler ve atomlar yeni bir düzenlemeye girebilecek biçimde karmaşık hale gelir.

Geçiş Hali Teorisi

Çarpışma teorisinin devamı olarak Amerikalı kinetikçi Henry Eyring ve diğer araştırmacılar molekül çarpışmalarının ayrıntılarına inmişlerdir. Burada özellikleri hem ürün hem de reaktiflere benzeyen aktifleşmiş kompleks ya da geçiş hali denilen kararsız bir ara ürünün oluştuğu düşünülmektedir. Aktifleşmiş komplekste, başlangıçtaki bağlar uzamış ve zayıflamış bir halde bulunurken, yeni bağlar sadece kısmen oluşmuş durumdadır. Aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi en yüksektir. Bu nedenle kararsızdır.

Geçiş hali teorisinde eşik enerjisi, çarpışan moleküllerin yüksek enerjili etkinleşmiş kompleks oluşturabilmeleri için sahip olmaları gereken toplam kinetik enerji şeklinde tanımlanır.

Eşik enerjisi tepkimeye giren maddelerle ürünler arasında bir potansiyel enerji engelidir. Tepkimeye giren moleküllerin enerjisi, ürün moleküllerinin enerjisinden büyük olsa bile, sistem daha düşük enerjili hale geçmeden önce mutlaka bir potansiyel enerji tepesine tırmanmak zorundadır. Bu bir tepeye doğru yuvarlanan topun durumuna benzer. Yuvarlanan top yeterli hıza sahip değilse tepeye doğru bir miktar yol alır ve sonra geriye doğru yuvarlanır. Ancak top hızla tepeye doğru yuvarlanırsa tepeyi aşarak diğer taraftan aşağıya iner.

Benzer şekilde düşük kinetik enerjili iki molekül birbirlerine yaklaştığında, aktifleşmiş kompleks oluşturamaz. Moleküllerin elektron bulutları arasında itme, bunların aktifleşmiş kompleks oluşturmaya yetecek kadar birbirlerine yaklaşmasını önler. Bu durumda moleküller, enerji engelini bir kısmını aşabilecek kadar bir enerjiye sahiptirler.Bu nedenle enerji engelini aşamayan bu moleküller birbirlerini iterek tekrar eski haline döner.

Çarpışma, çok hızlı moleküller arasında olduğundan moleküllerin elektron bulutları birbirlerinin içine girer ve karmaşık bir yapı olan kısa ömürlü yüksek potansiyel enerjili aktifleşmiş kompleks oluşur.

Aktifleşmiş kompleks durumunda elektron bulutları ve çekirdekleri arası itme kuvvetleri çekme kuvvetinden fazladır.

Bu nedenle kararlı değildir. Kararlı hale geçmek için iki yol vardır.

1. Başlangıçtaki maddelere dönüşmek

2. Ürün oluşturmaktır.

Ürün oluşumu durumunda, A-B bağları kısılarak kuvvetlenir, aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi azalır, ürün moleküllerinin kinetik enerjisi artar.

Özetle, bir kimyasal gerçekleşebilmesi için taneciklerin;

a) Çarpışmaları

b) Uygun bir yönelim göstermeleri

c) Aktivasyon enerjisi duvarını aşabilmeleri için yeterli kinetik enerjiye sahip olmaları gerekir.

AKTİVASYON ENERJİSİ(EA) :

İster endotermik, ister ekzotermik olsun tüm tepkimeleri başlatmak için mutlaka enerjiye ihtiyaç vardır. Bu enerji aktivasyon enerjisidir. Çarpışma teorisi ve geçiş hali teorisinde tanımlanan aktivasyon enerjisi, reaksiyona giren maddeleri aktifleşmiş kompleks haline getirmek için gerekli olan enerjiye denir.

Aktivasyon enerjisi tepkimeye giren maddelerin iç enerjisini yükselterek onları daha aktif hale getirmektedir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe termodinamik olarak olası bir tepkime yürümez. Bu enerji, bağlarının zayıflatılması ya da koparılması, itme kuvvetlerini yenip moleküllerin birbirlerine yaklaştırılması gibi işlemler için harcanır. Aktifleşme enerjisi tepkime vermek üzere çarpışan taneciklerin kinetik enerjilerinden sağlanır

Aktivasyon Enerjisinin Özellikleri

1. Değeri her zaman pozitifdir.

2. Değeri ancak katalizörle düşer.

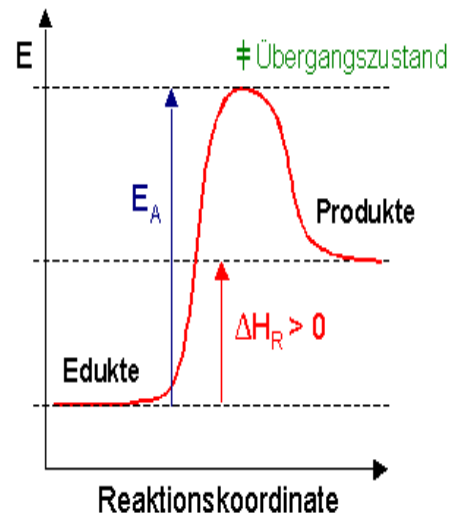
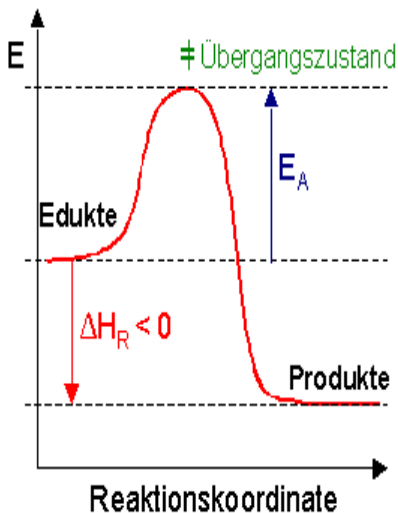
3. Reaktiflerin cinsine bağlı olarak değişir.

4. Reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonunu artırmakla da sağlanır.

5. Sıcaklıkla değişmez.

6. Değeri yüksek olan tepkimeler, bu enerjiye sahip taneciklerin sayısı az olduğundan, yavaş gerçekleşir.

Aktivasyon enerjisi ne kadar büyük ise reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığı da o denli önemlidir. Küçük aktivasyon reaksiyonlarının hızları, artan sıcaklıkla hafif ölçüde artar. Büyük aktivasyon enerjili reaksiyonların hızları ise sıcaklığa çok fazla bağlılık gösterir.



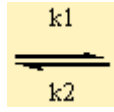
REAKSİYON HIZINA ETKİ EDEN FAKTÖRLER :

1.Sıcaklığın Reaksiyon Hızına Etkisi (Aktivasyon Enerjisi)

Arrhenius'a göre bir tepkimenin başlayabilmesi için reaksiyona giren bileşenlerin sahip olması gereken minimum enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Yani aktivasyon enerjisi olmayan bileşiklerin tepkimeye girmeleri beklenemez.

Bir reaksiyonun sıcaklığının 10°C artmasıyla reaksiyonun hızının 2-3 kat arttığı deneysel olarak bulunmuştur. Burada reaksiyon hızının artması moleküllerin aktivasyon enerjisinin artmasıyla orantılıdır.

Bir reaksiyonun sağa ve sola olan reaksiyon hızları birbirine eşit olmalıdır.



Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi şu şekilde açıklanabilir:

Hız sabiti (k) ile sıcaklık arasındaki bağıntı Arrhenius denklemi ile açıklanır.

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a / RT$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / RT$$

$$\ln (k_1 / k_2) = E_a / R \times [(1/T_2) - (1/T_1)]$$

$\ln k$ 'ya karşı çizilen $1 / T$ grafiğinin eğimi $- E_a / R$ ifadesini verir.

E_a = Aktifleşme Enerjisi (J/mol)

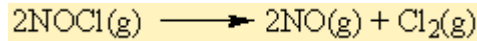
R = ideal gaz sabiti 8.31 J/(Kmol)

T = sıcaklık (kelvin K)

k= Reaksiyon hız sabiti

Örnek

300 K hız sabiti $k = 2.6 \times 10^{-8}$ L/(mol.s) ve 400 K de $k = 4,9 \times 10^{-4}$ L/(mol.s) olan



tepkimesinin aktivasyon enerjisi nedir?

$$\log (k_2 / k_1) = [E_a / (2.303 RT)] \times [(T_2 - T_1) / (T_1 \times T_2)]$$

$$E_a = (2.303R) \times [(T_1 \times T_2) / (T_2 - T_1)] \times \log (k_2 / k_1)$$

$$E_a = 2.303 \times 8.31 (\text{ J/Kmol}) [(300\text{K} \times 400\text{K}) / (400\text{K} - 300\text{K})] \log 4,9 \times 10^{-4} \text{ L/(mol.s)} / 2.6 \times 10^{-8} \text{ L/(mol.s)}$$

$$E_a = 98.000 \text{ J/ mol}$$

Bir kimyasal tepkimede sıcaklık artırılırsa tepkimeye giren tüm taneciklerin kinetik enerjileri ve hızları artar. Bu durumda aktifleşmiş komplekse ulaşan tanecik sayısı artar. Bunun sonucu olarak aktifleşmiş kompleksteki etkin çarpışma sayısı artar. böylece de tepkime hızı artmış olur. Kısaca her hangi bir tepkimede sıcaklık artarsa tepkime hızı artar.

2. Tepkenlerin nitelikleri :

Bir deney tüpüne parçalar halindeki çinkolardan birkaç tane, başka bir deney tüpüne de toz halindeki çinkolardan yaklaşık aynı ağırlıkta koyalım. Her iki tüpe de aynı derişimdeki asitten ekleyelim. Toz halinde çinko bulunan tüpteki tepkimenin ötekinden daha hızlı olduğunu görürüz. Kimyasal tepkime, tepkenlerdeki kimyasal bağların koparılması ve yeni bağların oluşması demektir. Bağ koparılması ve bağ oluşumu tepkenlerin birbiriyle temasına bağlıdır. Temas yüzeyi ne kadar fazla ise kimyasal olayın olma şansı o kadar yüksek demektir. Dolayısıyla toz halinde çinko bulunan tüpte tepkimenin hızlı olması doğaldır.

Bazı kimyasal tepkimeler saniyeden daha kısa sürede tamamlandığı halde bazıları yıllar alabilir. Mesela permanganatın demir (II) çözeltisi ile olan tepkimesi saniye mertebesinde. Permanganat çözeltisi eklenmesiyle birlikte rengi kaybolur. Öte yandan demirin nemli ortamdaki hava oksijeni ile olan tepkimesi (Paslanma) aylarca hatta yıllarca sürebilir.

3. Katalizörün Tepkime Hızına Etkisi:

Önce katalizörü tanımlayalım:

Katalizör: başlamış olan bir kimyasal tepkimeye eklendiğinde tepkimenin hızını değiştirip tepkime sonunda kendisi hiç değişikliğe uğramış gibi açığa çıkan maddelere katalizör denir. Tepkimenin hızını artıran katalizörlere “aktivatör” ya da “pozitif katalizör” denir.

Aktivatörler tepkimenin aktifleşme enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandırır.

İnhibitörler tepkimenin aktifleşme enerjisini artırarak tepkimenin yavaşlamasına sebep olur.

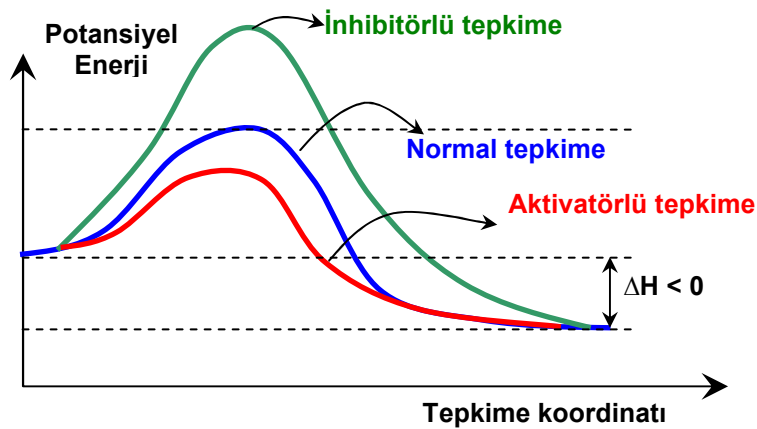
Katalizörler kirlenebilir. Bu durumda ya değiştirilmeleri ya da temizlenmeleri gerekir.

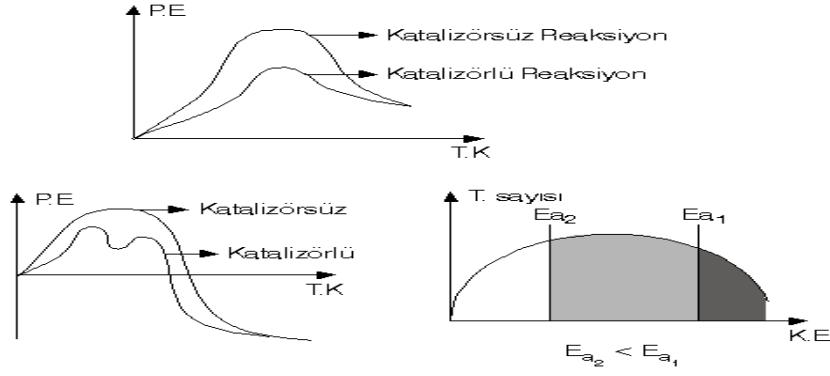
Aktivatörlere aynı zamanda katalizör de denir.

Caddelerdeki alt ve üst geçitler birer inhibitördür. Köprüler, tüneller ise birer aktivatördür.

Katalizörlerin Özellikleri

1. Tepkimeyi başlatmazlar.
2. Tepkimenin yönünü değiştirmezler.
3. Tepkimenin entalpisine (ΔH) etki etmezler.
4. Tepkime sonunda değişikliğe uğramamış gibi açığa çıkarlar.
5. Tepkimedeki madde miktarlarına etki etmezler.
6. Tepkimenin ileri ve geri aktifleşme enerjilerini aynı oranda değiştirirler.
7. Tepkimenin hızını değiştirirler.
8. Mekanizmalı tepkimelerde en yavaş adımda etkilidir





Katalizörler bir tepkimeyi başlatamazlar, başlamış tepkimeyi durduramazlar. Tepkimenin yönünü değiştiremezler, ürün miktarına etki etmezler, tepkimenin ΔH 'ını değiştiremezler. Ancak; tepkimenin aktifleşme enerjisini değiştirirler, k sabitini değiştirirler ve tepkimenin mekanizmasını değiştirebilirler.

Not: Canlı organizmalarda katalizör görevi yapan enzimler vardır, bu arada reaksiyonu yavaşlatan inhibitörler vardır.

4. Tepkenlerin Nicelikleri

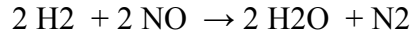
Bir kimyasal tepkimenin hızını belirleyen en önemli faktörlerden biri de tepkenlerin derişimidir. Derişim, birim hacimdeki madde miktarı olduğundan, derişimin artması aynı hacimdeki molekül miktarının artması demektir. Bu artış saniyedeki çarpışma sayısının artmasına neden olur ki bu da tepkime hızının artması demektir. Mesela



Gibi bir tepkime A veya B tepkenlerinden birinin veya her ikisinin derişimini artması, bu iki molekülün birbiriyle çarpışarak C ürününün oluşma ihtimalini artırır. Dolayısıyla

$$\text{Tepkime hızı} = k[A][B]$$

Bağıntısını yazmak mümkündür. Burada k, tepkimeye özgü hız sabitini, [A] A tepkeninin molar derişimini, [B] ise B tepkeninin molar derişimini vermektedir. Ancak A veya B tepkenlerinden birindeki artış hızı her zaman aynı şekilde etkileyebilir. Mesela



Tepkimesini düşünelim. Bu tepkimenin hızı deneysel olarak incelendiğinde şu görülür. NO molekülünün derişimi sabit tutulur fakat H₂ molekülünün derişimi 2 kat artırılırsa hız 2 kat, 3 kat artırılırsa hız 3 kat artmaktadır. Bir başka deyişle tepkime hızı H₂ derişimi ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Öte yandan bu kez H₂ molekülünün derişimini sabit tutar fakat NO derişimi 2 kat artırılırsa tepkime hızı 4 kat, 3 kat artırılırsa tepkime hızı 9 kat artmaktadır. Bir başka deyişle tepkime hızı NO molekülünün derişiminin karesiyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Buna göre

$$\text{Tepkime Hızı} = k [H_2] [NO]^2$$

Bağıntısını yazmak mümkündür. Genel olarak herhangi bir tepkime için hız bağıntısı

$$\text{Tepkime hızı} = k[A]^a [B]^b [C]^c \dots$$

şeklinde yazılabilir.

Burada [A], [B] ve [C], A, B ve C tepkenlerinin molar derişimlerini a, b, c ise her bir tepken için uygun kuvvetleri belirtir. Ancak bu kuvvetlerin tepkime denklemindeki katsayılarla bir ilişkisi yoktur. Nitekim yukarıda verdiğimiz H₂ ve NO arasındaki tepkime her iki tepkenin katsayısı 2 iken hız ifadesinde yalnız NO'nun kuvveti 2 olarak görülmektedir.

DENEY:MERMER (CaCO₃) ile SEYRELTİK HCl REAKSİYONU :

DENEYİN AMACI: Tepkime hızına etki eden faktörlerden tepkenlerin niteliklerinin incelenmesi

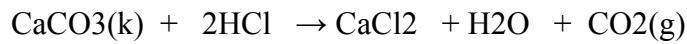
Bir kimyasal tepkimede başlangıç maddelerinin atomları ya da iyonları, kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı olan ürünler oluşturmak üzere yeniden düzenlenir. Örneğin, kurşun nitrat ve potasyum iyodür çözeltileri tepkimeye girdiğinde katı bir çökelti elde edilir. Yine, kahverengi azot dioksit gazı yüksek sıcaklıkta, renksiz oksijen ve azot monoksit gazı karışımı oluşturmak üzere ayrışır. Karışım soğudukça azot dioksit yeniden oluşur. Tepkenler ve ürünler bu şekilde denge durumundadır. Denge durumu, sıcaklığa ve tepkenlerde ürünlerin derişimine bağlıdır. Tepkimelerin hızı da, sıcaklık ve derişim dahil olmak üzere birçok etkene bağlıdır. Örneğin, mermer ile HCl arasındaki tepkime, mermer toz haline getirilmişse, diğer bir deyişle yüzey alanı artmışsa daha hızlı ilerler. Bir kimyasal tepkime sırasında madde yaratılmaz ya da yok edilmez, yalnızca bir biçimden başka bir biçime dönüşür, bu nedenle ürünlerin toplam kütlesi her zaman tepkenlerin toplam kütlesine eşittir.

GEREKLİ ARAÇ VE KİMYASAL MALZEMELER: Katı Mermer parçaları, Toz haline getirilmiş mermer parçaları, seyreltik HCl çözeltisi, 2 adet büyük boy beher

DENEYİN YAPILIŞI: Beherlerin bir tanesine mermer parçalarını, diğer behere de toz hale getirilmiş mermeri koyalım. Her ikisine de seyreltik HCl çözeltisinden yavaş yavaş damla damla ekleyelim.(DİKKAT: Oluşan CO₂ gazı gözlenene kadar derişik HCl eklenir.)

YORUM: Mermer iyon bileşiği olan kalsiyum karbonatın (CaCO₃) değişik biçimlerinden biridir. Mermer parçalarını oluşturan iyonların çok azı parçaların yüzeyindedir, çoğu içindedir. Seyreltik HCl ile mermer tepkimeye CO₂ gazı oluşur. Toz halindeki mermer tepkimeye girdiğinde ise, yüzey alanı büyük ölçüde arttığından dolayı daha fazla sayıda iyon asitle temas eder ve tepkime daha hızlı ilerler. Bunun içindir ki iri taneli mermer parçalarının seyreltik HCl ile reaksiyonu sonucu CO₂ gazı kabarcıkları yavaş yavaş oluşur. Toz haldeki mermerde ise CO₂ gazı çıkışı çok daha hızlı olur ve karışım köpürerek beherden taşar. Bu sebeple toz haldeki mermerin üstüne HCl damla damla ilave edilmelidir.

Reaksiyon denklemi;



SONUÇ: Mermer parçalarının olduğu beherde oluşan CO₂ gazı çıkışı daha yavaştır, çünkü mermer parçalarını oluşturan iyonların çok azı parçaların yüzeyindedir, çoğu içindedir. Toz hale getirilmiş mermerde ise yüzey alanı büyük ölçüde arttığı için tepkime çok hızlı gerçekleşir.

KAYNAKLAR :

kimya.us

kimyaevi.org

Anorganik kimya ve Uyg.(MEB. Dr. Mustafa Demir)

Mortimer

Pettrucci 2 – genel kimya

Tübitak- popüler bilim kitapları

<http://tr.wikipedia.org>