

# ÜNİTE 7

## Kimyasal Reaksiyonlarda Hız

### Amaçlar

Bu üniteyi çalıştıktan sonra,

- Bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşme hızının enerji kavramı ile ilişkisini tanıyacak,
- Aktivasyon enerjisi ve aktif kompleks kavramlarının kimyasal reaksiyonlardaki yerini öğrenecek,
- Ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar ile reaksiyon ısısının ilişkisini kavrayacak ve bunları potansiyel enerji diyagramları ile ifade edebilecek,
- Bir kimyasal reaksiyonun hızının hangi etkenlere bağlı olabileceğini öğrenecek,
- Reaksiyon hızlarına ilişkin eşitliklerin nasıl türetildiğini kavrayacak,
- Reaksiyon hızlarını artırmak amacıyla kullanılacak yöntemleri tanıyacak ve katalizörlerin kimyasal reaksiyonlardaki işlevini öğreneceksiniz.

### İçindekiler

- Giriş
- Aktivasyon Enerjisi ve Aktif Kompleks
- Ekzotermik ve Endotermik Reaksiyonlar
- Reaksiyon Hızını Etkileyen Faktörler
- Özet
- Değerlendirme Soruları

### Öneriler

- Bu üniteyi daha kolay kavrayabilmeniz için **Ünite 4** deki kimyasal bağlanma bölümünü yeniden gözden geçiriniz.
- Grafik çizme ve yorumlamaya ilişkin alıştırmalar yapınız.
- Verilen örnekler üzerinde dikkatle durunuz.

## 1. GİRİŞ

Çevresinde olup bitenleri yeterince dikkatle gözleyen bir kişi, bazı kimyasal reaksiyonların son derece kısa bir sürede olup bitmesine karşın, bazılarının oldukça uzun bir sürede sonuçlandığını farkeder. Bir otomobil motorunun silindirlerindeki yakıt-oksijen karışımının patlayıcı reaksiyonu, barutun patlayarak yanması veya kirecin su ile söndürülme reaksiyonu çok hızlı gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardandır. Benzer şekilde vücudumuzdaki kasların kasılmasını veya sinir sistemi uyarılarının iletilmesini sağlayan reaksiyonlar da çok hızlıdır. Öte yandan bazı reaksiyonlar da çok yavaş yürür. Örneğin hava ile temas halindeki bir demir parçasının paslanması epeyce yavaş yürüyen bir reaksiyondur.

İnsanlar ötedenberi kimyasal değişmelerin hızlarını artırmanın ya da azaltmanın yollarını araştırmışlardır. Bazen bir kimyasal dönüştürme sürecinin daha verimli, pratik ve daha ekonomik olabilmesi için reaksiyon hızının artırılması istenir. Bazen de aksine, arzulanmayan bir kimyasal dönüşümün olabildiğince yavaşlatılması amaçlanır. Örneğin besinlerin bozulma hızları, soğutucularda tutularak veya bazı koruyucu maddeler katılarak yavaşlatılmaya çalışılır.

Bu ünite de kimyasal reaksiyonların hızı ve bunu etkileyen faktörler ele alınacaktır.

## 2. AKTİVASYON ENERJİSİ VE AKTİF KOMPLEKS



*Acaba reaktant taneciklerinin hareketliliği ile kimyasal reaksiyonun hızının bir ilişkisi var mıdır?*

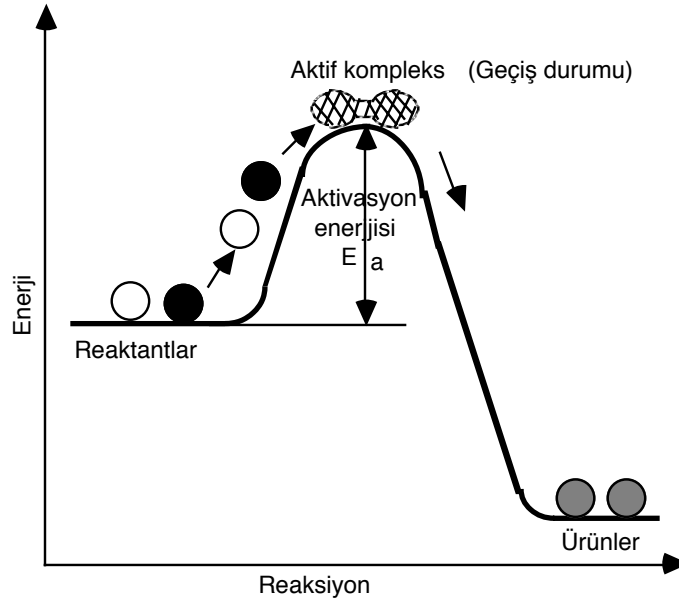
Kimyasal dönüşüme uğrayacak reaktantlar kısaca " **tanecik**" olarak adlandırdığımız **atomlar, iyonlar** veya **moleküllerden** oluşurlar. **Ünite 6'**daki kinetik teoriden anımsayabileceğiniz gibi maddeleri oluşturan tanecikler sürekli hareket halindedirler. Bu hareketlilik maddenin katı, sıvı ya da gaz halinde oluşuna bağlı olduğu gibi, sıcaklığa da bağlıdır. İki (veya daha fazla) madde belirli bir ortamda karıştırıldığında bunları oluşturan tanecikler birbiriyle çarpışacaktır. İşte bu **çarpışmaların bir kısmı mevcut bağların kırılarak yeni bağlar oluşmasını ve böylece değişik maddelerin meydana gelmesini** sağlayacaklardır.

Ünite 4' den kimyasal bağlanmada atomların değerlik elektronlarının rol oynadığını ve bunların alınıp verilmesi ya da paylaşılmasıyla reaksiyonların oluştuğunu bilmektesiniz. Buna

göre **iki atom** arasında **bir reaksiyonun gerçekleşmesi bunlara ait değerlik orbitallerinin etkileşmesi** koşuluna bağlıdır. Bu nedenle de bir reaksiyon oluşabilmesi için bu **iki atomun değerlik orbitallerinin etkileşmesine elverecek kadar birbirlerine yaklaşmaları** gerekir. Böylesi bir yaklaşma da ancak, iki ayrı atoma ait iki çekirdeği çevreleyen elektronların ara-sındaki **itme kuvvetlerini yenecek düzeyde enerjiye** sahip bir **çarpışma** ile mümkündür. Böyle bir çarpışma için gerekli enerji miktarına da "**aktivasyon enerjisi ( $E_a$ )**" denir.

Bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaksiyona katılan taneciklerin **aktivasyon enerjisine eşit (veya daha yüksek)** enerjiye sahip olarak çarpışmaları temel koşuldur.

Eğer reaksiyona sokulan taneciklerin çoğunluğu bu enerjiye sahipse, reaksiyon kolaylıkla ve hızlıca gerçekleşir. Şekil 7.1 de görüldüğü gibi, aktivasyon enerjisi, reaktantların, ürünlere dönüştürülebilmesinden önce **aşılması** gereken bir **enerji tepesi** (enerji eşiği veya engeli) gibi düşünülebilir.

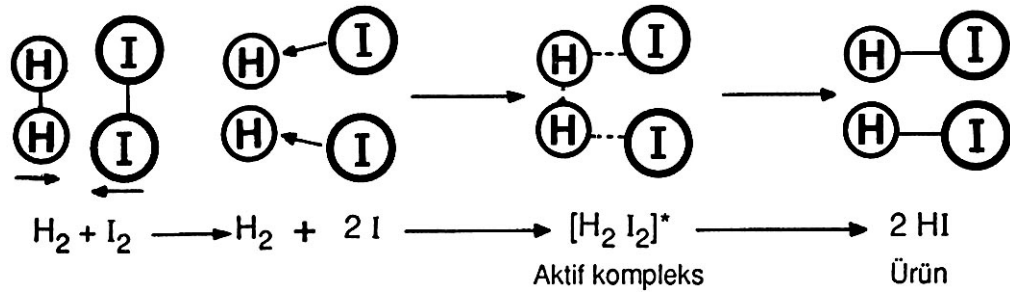


Şekil 7.1 Bir kimyasal reaksiyonda aşılması gereken enerji engeli.

Bu enerji engelini aşmaya yetecek enerjisi bulunan taneciklerin çarpışması halinde, atomlar "**aktif kompleks**" adı verilen reaktif (kararsız), kısa ömürlü bir grup oluştururlar. "**Geçiş durumu**" da denilen bu reaktif grup, reaktantlar ile ürünler arasında bir yapıya sahip olup, Şekil 7.1'deki enerji engelinin **tepesinde** bulunur. Ardından bu **aktif kompleks**,

ürünlere dönüşecektir. Şimdi de kimyacıların üzerinde çokça durmuş olduğu klasik bir reaksiyonda bu iki kavramın yerini görelim. Bir reaksiyon kabında karışması sağlanan **hidrojen** ve **iyot** oda sıcaklığında ölçülemeyecek kadar **yavaş** reaksiyona girerler (Şekil 7.2). Reaksiyon hızının bu denli düşük olması,  $H_2$  ile  $I_2$  molekülleri arasında gerçekleşen çarpışmaların **pek azının**  $I_2$  molekülündeki **I - I bağı**nı kırmaya **yetecek enerjide** olmasındandır. Bu reaksiyona ilişkin **aktivasyon enerjisinin** değeri çok **yüksektir**.

Eğer reaksiyon kabı **ısıtılarak ortamın sıcaklığı yükseltirse** çarpışmakta olan **moleküllerin çok daha büyük bir kısmı bu bağları kırmaya yetecek enerjiye** ulaşır. Böylece serbest kalan daha çok sayıda iyot atomu, hidrojen molekülleri ile reaksiyona girerek hidrojen iyodürü oluşturabilir.



Şekil 7.2  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$  reaksiyonunda aktif kompleks aracılığı ile ürünün oluşumu (\* işareti aktif kompleksin kararsızlığını simgeler).

**Aktif komplekste** atomlar arasında, ürünleri meydana getirecek **yeni bağlar** oluşmaya başlamış iken, **eski bağlar zayıflamış** durumdadır.

Şekil 7.2 de özetlenen reaksiyon yürüyüşünden de anlaşılacağı gibi, **aktif kompleks** ne reaktantlarla ne de ürünlerle özdeş olmayıp, bunlar arasındaki bir **geçiş halini** oluşturan epeyce **kararsız** bir atomlar grubudur. Daha sonra bu kararsız geçiş durumu **iki HI** molekülü ne dönüşmektedir.

### 3. EKZOTERMİK VE ENDOTERMİK REAKSİYONLAR



*Kimyasal dönüşümlerin, enerji değişimi ile bir ilişkisi var mıdır?*

Günümüzde evsel amaçlarla da kullanılmakta olan doğal gazın, havadaki oksijenle verdiği yanma reaksiyonunda oluşan ürünlerin yanısıra, yaşamımız için en önemli enerji türlerinden ısıyı da oluşturduğunu biliyorsunuz. Bazı reaksiyonları yürütebilmemiz için ise, bizim belirli bir miktar enerjiyi reaksiyon sistemine vermemiz gerekir. En basitinden, bir yemeğin pişmesi sürecinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar da ısı enerjisi gerektirmektedir. **O halde her kimyasal reaksiyonun bir enerji değişimi ile sonuçlanmasını beklemek doğaldır.**

Bu enerji değişimi, reaksiyon boyunca atomlar arasında kırılacak ve yeni oluşacak bağlara ait bağ enerjilerinin bilançosunun belirlediği bir miktarda gerçekleşir. *Çok öz bir ifadeyle açıklanacak olursa, reaksiyon bitiminde çevreye ısı veren reaksiyonlara "ekzotermik reaksiyonlar", çevreden ısı alan reaksiyonlara ise "endotermik reaksiyonlar" denir.*

### 3.1. Ekzotermik Reaksiyonlar



*Şamdandaki bir mumun oda sıcaklığında kendiliğinden tutuşup yanmaya başladığını görseydiniz, ne yapardınız?*

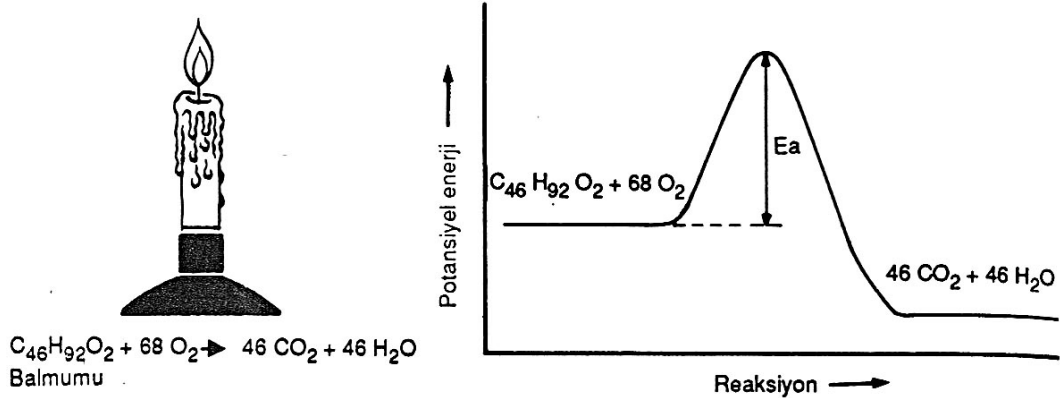
Herhalde çok şaşırırsınız, belki de korkardınız. Çünkü böyle bir olay olağandışıdır. Ne var ki bir kez tutuşturulan bir mumun söndürülünceye veya tükeninceye değin yanmasını sürdürdüğüne herkes tanık olmaktadır.

Oda sıcaklığında **mumun kendiliğinden yanmaması**, mum ile oksijen arasında gerçekleşecek kimyasal reaksiyona ilişkin **aktivasyon enerjisinin yüksekçe** bir değerde olduğunu gösterir. Bu nedenle oda sıcaklığında bu enerji engelini aşarak reaksiyona girmeye yetecek kadar enerjisi olan molekül sayısı da son derece azdır. Oysa yanan bir kibritin sağlayacağı sıcaklıkta çok sayıda molekül enerji engelini aşar ve mumun yanması gerçekleşir. **Mum ile oksijen** arasında başlayan bu reaksiyon **ekzotermiktir**.

**Ekzotermik reaksiyonlar** kimyasal dönüşüm sonucunda **çevreye enerji salan reaksiyonlardır** ve bu reaksiyonlarda **ürünlerin potansiyel enerjisi reaktantlarından daha düşük** bir düzeye iner.

**Ekzotermik reaksiyonlarda reaktant molekülleri bir kez reaksiyona girmeye başlayınca açığa çıkan ısı** enerjisi, kalan moleküllerin de **aktivasyon enerjisi** engelini aşabil-

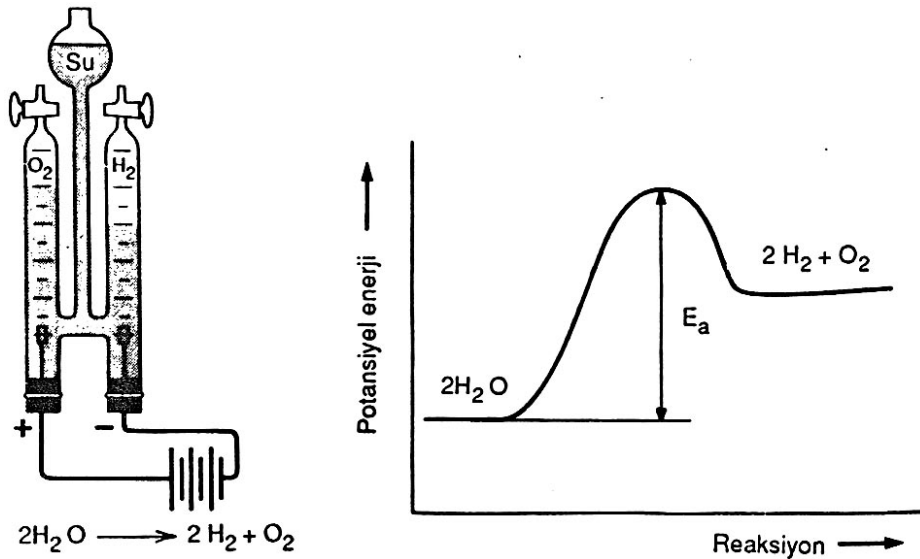
mesini sağlar. Böylece reaksiyon enerji açısından kendi kendini besler ve mum yanmasını sürdürür. Reaksiyonun ilerleyişi boyunca potansiyel enerji değişimi Şekil 7.3 deki gibi enerji diyagramları ile gösterilir.



Şekil 7.3 Mumun yanması ve bu ekzotermik reaksiyona ilişkin potansiyel enerji diyagramı.

### 3.2. Endotermik Reaksiyonlar

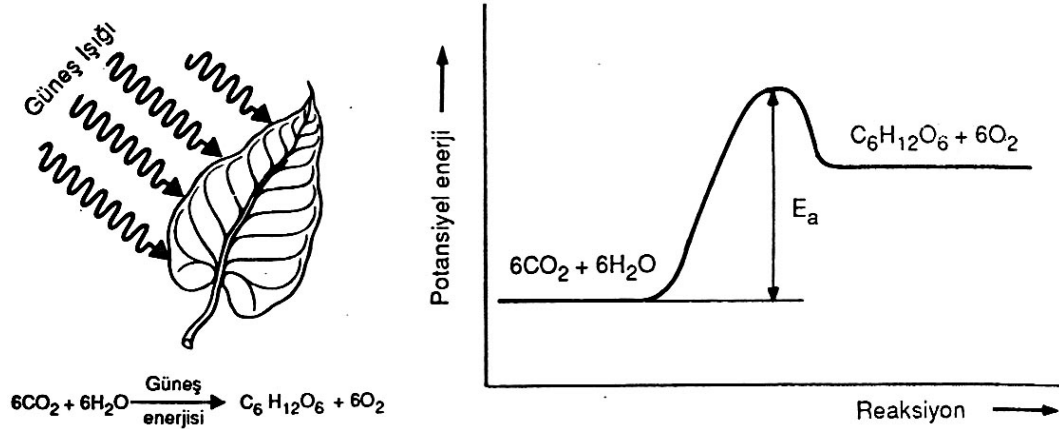
Bir bileşik içerdiği atomların arasındaki bağların kırılmasına yetecek kadar **enerji verildiğinde** elementlerine ayrıştırılabilir. Örneğin **su**, belirli bir miktarda **elektrik enerjisi** harcanarak kendisini oluşturan elementler olan **hidrojen** ve **oksijene** ayrıştırılabilir (Şekil 7.4). Birçok kimyasal bileşik de uygun sıcaklıklarda ısıtılarak ayrıştırılır. Öte yandan yeşil bitkilerin de güneşten bize ulaşan ışığın (foton) enerjisini kullanarak fotosentez adı verilen bir birleştirme (sentez) reaksiyonu ile, havadaki karbon dioksidi glükosa (şekere) dönüştürdüğü bilinmektedir (Şekil 7.5).



Şekil 7.4 Suyun elektrik enerjisiyle ayrışma reaksiyonu ve potansiyel enerji diyagramı.

Yürütülebilmesi için belirli bir enerjinin verilmesini gerektiren reaksiyonlara "endotermik reaksiyonlar" denir ve bu reaksiyonlarda ürünlerin potansiyel enerjisi reaktantlarından daha yüksektir.

**Endotermik reaksiyonlarda** da, reaksiyonun başlatılabilmesi için en azından **aktivasyon enerjisi engelini aşmaya yetecek kadar bir enerjinin verilmesi ön koşuldur.** Ancak ekzotermik reaksiyonlardan farklı olarak, reaksiyonun ilerleyişini sürdürmek için de **çevreden sürekli enerji** sağlanması gerekir. Böylece **endotermik bir reaksiyon boyunca sistem dışarıdan enerji** alır. Örneğin Şekil 7.4 deki **suyun ayrışma reaksiyonu gözönüne alınırsa, elektrik kesildiği anda reaksiyon durur.** Şekil 7.5 deki **bitki karanlık bir ortama alındığında da fotosentez sona erer.** Zira her iki olay da enerji gerektirmektedir.



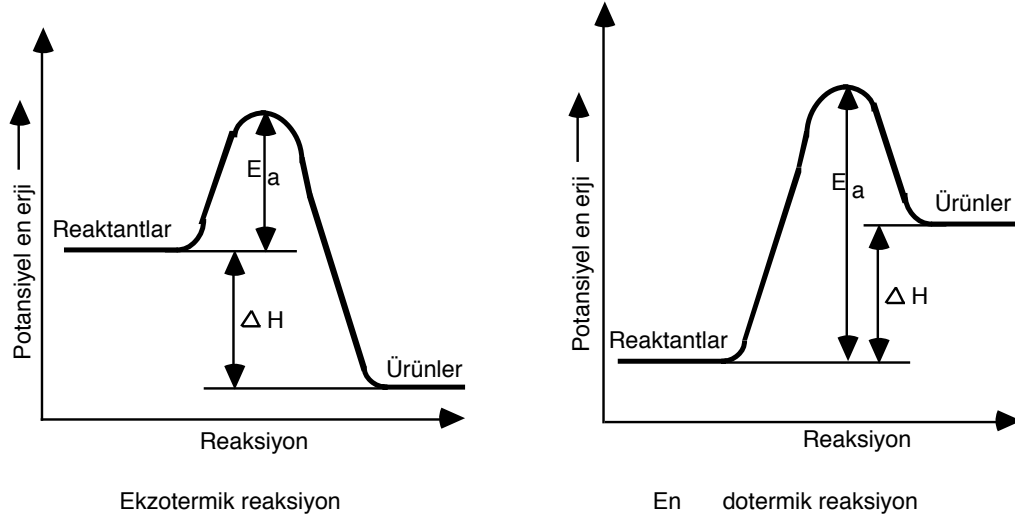
Şekil 7.5 Güneşin sağladığı enerjiyi kullanarak yürüten bir endotermik reaksiyon olan fotosentez ve bu olayı gösteren potansiyel enerji diyagramı.

### 3.3. Reaksiyon Isısı

Şimdi de Şekil 7.6 da verilen potansiyel enerji diyagramlarını ele alalım. Gerek ekzotermik reaksiyonlarda, gerekse de **endotermik reaksiyonlarda reaksiyona giren maddelerin enerjisi, ürünlerinkinden farklı** olmaktadır. Bu fark ya reaksiyonda **açığa çıkan** ya da reaksiyon boyunca **dışarıdan alınan enerji miktarına** karşılık gelir.

Bir reaksiyon sonucunda **açığa çıkan veya** reaksiyonun oluşumu boyunca **dışarıdan alınan enerjiye reaksiyon ısısı ( $\Delta H$ )** denir.

Reaksiyon sisteminin **ısı içeriğindeki (entalpisindeki)** bu **değişiklik**, **reaktant için ve genellikle de mol başına kilokalori (kcal/mol)** cinsinden ifade edilir.

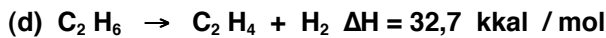


**Şekil 7.6 Ekzotermik ve endotermik reaksiyonlarda potansiyel enerji diyagramları, aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) ve reaksiyon ısıları ( $\Delta H$ ).**

Şekil 7.6 daki diyagramlardan anlaşılacağı gibi, reaksiyon ısısı  $\Delta H$  değeri, **ürünlerin potansiyel enerjisiyle reaktantların potansiyel enerjisi farkına** eşittir. O halde **ekzotermik** bir reaksiyon için  $\Delta H$  **eksi**, **endotermik** bir reaksiyon için ise **artı** değer alır. Sonuç olarak şunu da söyleyebiliriz :

Her reaksiyonun kendine özgü bir **aktivasyon enerjisi ( $E_a$ )** ve **reaksiyon ısısı ( $\Delta H$ )** vardır.

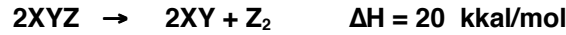
**ÖRNEK 7.1 :** Aşağıdaki reaksiyonların enerji açısından hangi türden olduğunu belirtiniz.



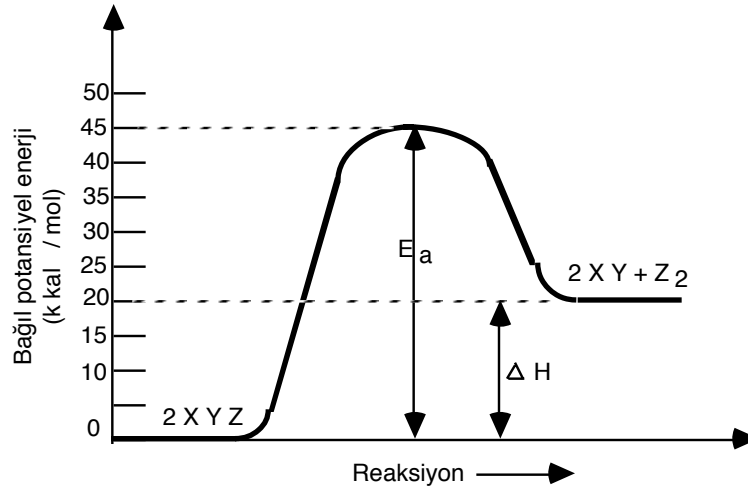


**ÇÖZÜM 7.1 :** (a) Reaksiyon denkleminde ürünler tarafında **22,1 kkal** ifadesi bulunması, bu ısının açığa çıktığını gösterir. O halde reaksiyon **ekzotermiktir**. (b) Reaksiyon denkleminde **HgO** reaktantı yanında **43,3 kkal**'lik ısı enerjisinin de tüketildiği görülüyor. Öyleyse reaksiyon endotermiktir. (c)  **$\Delta H$ 'ın eksi** işaretli olması, reaksiyonun **ekzotermik** olduğunu gösterir. (d) **Artı** işaretli  **$\Delta H$** 'dan dolayı, bu reaksiyon **endotermiktir**.

**ÖRNEK 7.2 :** Aktivasyon enerjisi 45 kkal/mol olan aşağıdaki reaksiyon için potansiyel enerji diyagramını çiziniz.



**ÇÖZÜM 7.2 :** Potansiyel enerji diyagramını çizebilmek için önce reaksiyonun ekzotermik mi, yoksa endotermik mi olduğunu belirlemeliyiz. Reaksiyon denklemine göre, bu reaksiyon +20 kkal ısı gerektirir ve endotermiktir. O halde ürünler, reaktant maddeye göre 20 kkal daha yüksek enerjidedir. Bu durumda reaktantın bağıl potansiyel enerjisini keyfi olarak sıfır **kabul ederek**, diyagramı kolayca çizebiliriz. Öyleyse ürünler, reaksiyona giren maddeye kıyasla 20 kkal lik bir potansiyel enerjiye sahiptir. Aktivasyon enerjisi 45 kkal olduğundan, eğrinin tepesi (aktif kompleks) 45 kkal değerine karşılık gelir.



**$A_2 + B_2 \rightarrow 2 AB$  reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 35 kkal/mol olup, reaksiyon ısı,  $\Delta H$ , - 5 kkal/mol değerindedir. Bu reaksiyonun potansiyel enerji diyagramını çiziniz.**

## 4. REAKSİYON HIZINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER



*Bir kimyasal reaksiyonu hızlandırmak veya yavaşlatmak elimizde midir? Neleri değiştirecek bir kimyasal dönüşümün hızı da değişir?*

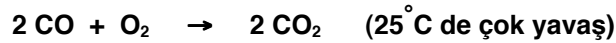
Bu bölümde kimyasal reaksiyonların hızları üzerinde hangi faktörlerin etkili olabileceğine değinilecektir.

### 4.1. Reaktantların Yapısı

Kimyasal reaksiyonların hızları reaktantların doğası ile doğrudan ilişkilidir. Çünkü kimyasal değişme boyunca gerçekleşecek bağ kırılma ve oluşmalarının hızı, bu bağların ve bunların oluşturduğu moleküllerin yapısına göre değişir. Örneğin herhangi bir nedenle hava içine yayılan **renksiz azot monoksit** gazı çok hızlı bir şekilde **oksijenle** birleşerek **kahverengi azot dioksit** gazını oluşturur.



Bu reaksiyon  $25^\circ \text{C}$  sıcaklıkta çok hızlı gerçekleşir. Oysa otomobillerin egzozlarından çıkan karbon monoksit de havaya yayılır. Ancak oksijenle birleşerek karbon dioksit oluşturması, yine aynı sıcaklıkta, epeyce yavaştır ve bu yoğun trafiği olan kalabalık kentlerde önemli bir çevre sorununa da neden olur.

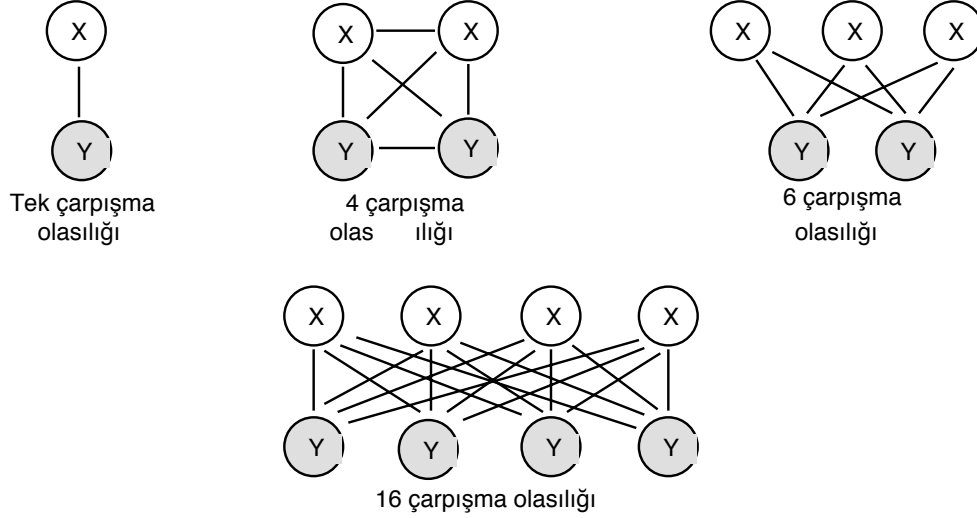


Bu iki reaksiyon denkleminde dikkat edilirse, reaktantların ve ürünlerin formülleri birbirine çok benzer. Her iki reaksiyon da aynı sıcaklıkta ve aynı ortamda gerçekleşmesine karşın, hızlarındaki bu büyük farklılık **NO** ve **CO** moleküllerinin yapısından veya azot ile oksijen ve karbon ile oksijen atomları arasındaki bağların farklılığından kaynaklanır.

### 4.2. Reaktantların Değişimi

**Değişim birim hacimdeki madde (ya da tanecik) miktarı olarak tanımlanabilir** (Ünite 9'da ayrıca ele alınacaktır). Reaktantların yapılarından başka, değişimleri de o kimyasal reaksiyonun hızını önemli ölçüde etkiler. Bu ünitenin ikinci bölümünden anımsayacağınız gi-

bi, reaksiyona girebilmeleri için taneciklerin çarpışmaları gerekir. O halde reaksiyon ortamında daha çok sayıda reaktant taneciği bulunması, daha fazla sayıda çarpışmanın gerçekleşmesine neden olur (Şekil 7.7).



**Şekil 7.7** X ve Y reaktant tanecikleri arasındaki olası çarpışma sayısı ile, ortamdaki tanecik sayısının doğru orantılı ilişkisi.

**Reaktantların derişimlerdeki artma çarpışma sayısını ve dolayısıyla reaksiyon hızını artırır.**

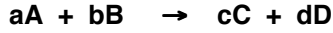
Bir kibritin tutuşturulduğunda belirli bir hızda ve turuncu bir alevle yandığını bilirsiniz. Bu kibriti odadaki havanın oksijeni ile yakmak yerine, içerisine oksijen gazı gönderilen bir kap içerisinde yakmayı denerseniz, çok daha hızlı şekilde ve daha parlak bir renkle yandığını görürsünüz. Zira bu durumda reaktantlardan biri olan oksijenin derişimi çok daha fazladır.

#### 4.2.1. Hız Eşitlikleri

Kimyasal reaksiyonların hızları ve derişimler arasındaki ilişki "**hız eşitliği**" veya "**hız yasası**" denilen eşitliklerle ifade edilir.

Hız eşitliklerini irdilemeden önce "**basit** ve **karmaşık reaksiyonlar**" kavramları üzerinde duralım. **Eğer bir kimyasal dönüşüm tek basamakta, yani tek bir reaksiyonla, ger-**

**çekleşmekte ise "basit reaksiyon" adını alır.** Basit reaksiyonlarda, reaksiyonun stokiyo-  
metresinden yararlanarak hız eşitliğini doğrudan bulabiliriz. Aşağıdaki genel reaksiyon  
denklemleri ile, basit bir reaksiyonu göz önüne alalım.



Bu basit reaksiyonun hızı A ve B reaktantlarının derişimleri çarpımı ile doğru orantılıdır  
(**kütle etkisi yasası**).

$$\text{Hız} \propto [A]^a [B]^b$$

Bu doğru orantılı ilişkiye göre reaksiyonun hız eşitliği,

$$\text{Hız} = k [A]^a [B]^b \quad (7.1)$$

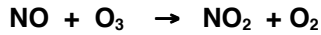
şeklinde yazılır. Hız eşitliğindeki terimlerden **k** orantı sabiti, "**hız sabiti**" adını alır.

**Hız sabiti k'nın değeri, sıcaklık sabit tutulmak koşulu ile, ancak reaktant-  
ların ve ürünlerin yapısına bağlı olup reaksiyon boyunca aynı kalır. Ancak  
sıcaklığın değışmesi halinde k'nın değeri de değışir.**

**Hız sabiti k'nın yüksek** bir değerde olması reaksiyonun **hızlı**, **düşük** bir değerde ol-  
ması ise **yavaş** gerçekleşmesi anlamına gelir. **Sıcaklıktaki yükselme k'nın** değerini ve  
dolayısıyla reaksiyon **hızını artırır** (bu olgu bir bölüm sonra ayrıca ele alınacaktır).

Eşitlik (7.1) de görülen **[A]** ve **[B]** ifadeleri ise **A ve B reaktantlarının mol/litre cinsinden  
derişimlerini belirtir**. Aynı eşitlikten reaksiyon hızının, hız sabiti ile reaktant derişimlerinin  
stokiyometrik katsayıları üs olarak alınmak üzere çarpımlarına eşit olduğu anlaşılır.

Örneğin **azot monoksit** gazının **ozon** gazıyla reaksiyona girerek **azot dioksit** ve **oksi-  
jen** gazlarını oluşturması, tek basamakta gerçekleşen **basit** bir reaksiyondur.

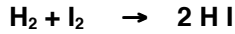


Bu basit reaksiyon için hız eşitliği

$$\text{Hız} = k [NO]^1 [O_3]^1 = k [NO] [O_3] \quad (7.2)$$

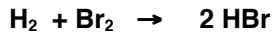
şeklinde yazılır.

Öte yandan her ne kadar tek bir basamakta oluşmadığı biliniyorsa da, hidrojen iyodürün oluşma reaksiyonuna ilişkin deneysel çalışmalar, bu reaksiyon için de Eşitlik (7.2) ye benzer bir hız eşitliğinin geçerliliğini göstermektedir.



$$\text{Hız} = k [\text{H}_2] [\text{I}_2] \quad (7.3)$$

**Bazı kimyasal dönüşümler birden fazla basamakta gerçekleşirler ve bunlara ilişkin reaksiyon denklemleri tüm bu basamakların net sonucunu simgeler.** Bu durumdaki reaksiyonlara "**karmaşık reaksiyonlar**" denir. Karmaşık reaksiyonların hız ifadeleri kitabımızın kapsamı dışındadır. Ancak özellikle belirtilmesi gereken bir nokta, bu tür reaksiyonlarda basit reaksiyonların hız eşitliklerini bulmak için kullandığımız yolun geçersiz olduğudur. Örneğin HBr oluşumunu gösteren aşağıdaki reaksiyon denklemi,



görüldüğü gibi HI oluşumunun reaksiyon denklemine çok benzemesine karşın, hız eşitliği oldukça farklı, karmaşık bir reaksiyondur. Bu reaksiyon için deneysel olarak bulunan hız eşitliği de

$$\text{Hız} = \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]}{1 + \frac{k' [\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

şeklinde olup, (7.3) eşitliğine göre oldukça farklıdır. **O halde bir kimyasal reaksiyonun hız eşitliğini reaksiyon stokiometrisine bakarak değil, deneysel olarak saptamak kuşkusuz en güvenli yoldur.**

### 4.3. Katı Reaktantın Yüzey Alanı

Reaksiyonların bir kısmı, azot monoksidin veya karbon monoksidin yanmasındaki gibi, reaktantların tümünün aynı halde (gaz, sıvı veya katı) bulunduğu kimyasal değişmelerdir. Böyle reaksiyonlara "**homojen reaksiyonlar**" denir. Bazı reaksiyonlarda ise, katı kömürün oksijen gazı ile yanma reaksiyonundaki gibi, maddenin farklı hallerindeki reaktantlar yer alır. Bu tür reaksiyonlara da "**heterojen reaksiyonlar**" denir.

Heterojen reaksiyonlardaki kimyasal değişmeler iki farklı faz (hal) arasındaki "**arayüzeyde**" gerçekleşir. O halde **heterojen reaksiyonlarda katı haldeki bir reaktantın yüzey**

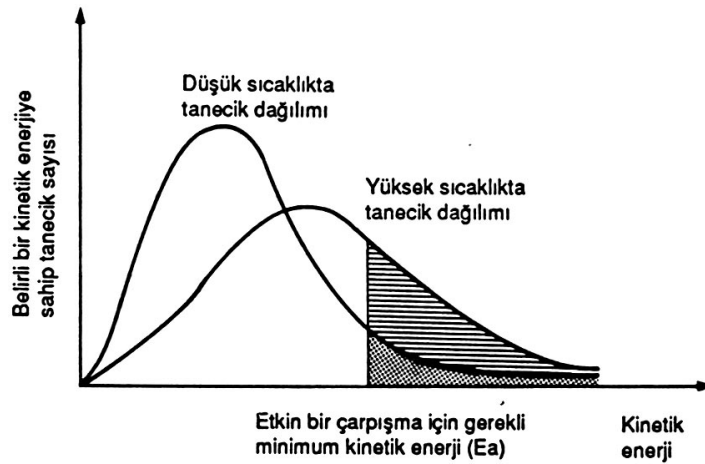
**alanı ne ölçüde büyük olursa, reaksiyon da o ölçüde hızlı gerçekleşir.** Talaş haline getirilmiş bir odunun kütük halindeki oduna kıyasla çok daha hızlı yandığını hepimiz bilirsiniz. Yüzey alanının büyütülmesi ile reaktant tanecikleri arasındaki çarpışma sayısı artırılmış olmakta, bu da reaksiyonun hızlanmasını sağlamaktadır. Hatta bazen yüzey alanının büyütülmesi patlama düzeyinde reaksiyon hızlarına bile yol açabilmektedir. Örneğin üretimde kuru ve çok iyi öğütülmüş un kullanılan tesisler de patlama olasılığı göz önünde bulundurulmak zorundadır.

#### 4.4. Sıcaklık

Reaktantların **sıcaklığını yükseltmek**, taneciklerin **kinetik enerjilerini** ve dolayısıyla **hızlarını artırır**. Bu ise hem reaksiyona neden olabilecek (etkin) **çarpışma sayısını artırır**, hem de çarpışan taneciklere **aktivasyon enerjisi** engelini aşmaya yetecek kadar **enerji kazandırır**.

Şekil 7.8 de görülebileceği gibi, yüksek sıcaklıktaki tanecik dağılımında aktivasyon enerjisine eşit veya daha fazla kinetik enerjiye sahip olduğu için etkin çarpışma yapabilen tanecik sayısı (çizgili alan), düşük sıcaklıktakine (sık taranmış alan) göre çok daha fazladır.

O halde **sıcaklığın yükseltilmesi reaksiyon hızını artırır**. Genelde sıcaklıktaki **10 °C** lik bir yükselme, bir **reaksiyonun hız sabitini** ve dolayısıyla **hızını iki (bazen üç) katına çıkarır**.

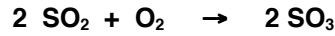


**Şekil 7.8** Sıcaklık artışının reaksiyona katılan taneciklerin ortalama kinetik enerjilerini yükselterek ürün oluşumuna yol açacak etkinlikte (aktivasyon enerjisi engelini aşabilen) çarpışma yapabilecek tanecik sayısını artırması.

Sıcaklıktaki değişikliklerin canlı organizmalar üzerinde de önemli etkileri vardır. **Ateş**i yükselen bir insanın vücudundaki kimyasal reaksiyonların **hızı** artar, **kalp atışı** ve **solunumu hızlanır**, **sindirim** ve **sinir** sistemlerinde **anormallikler** ortaya çıkar. Ateş yükselen bir insanın **bazal metabolizma hızının**, vücut sıcaklığındaki **bir** derecelik **yükselmeye** karşılık **% 5** civarında arttığı bilinmektedir. Ayrıca dışarıdaki sıcaklığın yükselmesinin de canlılar üzerinde benzer etkileri vardır. Aksine vücut sıcaklığının düşmesi vücuttaki reaksiyonların hızını azaltır. Örneğin bu nedenle ameliyathanelerde sıcaklık düşük tutularak hastanın metabolizma hızı ve oksijen gereksinimi azaltılır.

#### 4.5. Katalizörler

Bir kimyasal reaksiyonun hızının sıcaklığı yükseltmekle artacağını biliyorsunuz. Ne var ki birçok reaksiyonda, reaktantlar yüksek sıcaklığa çıkarıldığında bozunur veya istenmeyen yan ürünler oluşur. Bu sorunun çözümünü araştıran bilim adamları bazı kimyasal maddelerin reaksiyon hızını artırdığını bulmuşlardır. **Kendileri tüketilmediği halde reaksiyonların hızlanmasını sağlayan bu tür maddelere "katalizör" adı verilir.** Örneğin tekstil, çelik, gübre, plastik, boya ve çok çeşitli ürünleriyle petrokimya endüstrisinin önemli bir girdisi olan sülfürik asidin üretim basamaklarından en önemlisi, kükürt dioksit ve oksijen gazlarından kükürt trioksit gazının oluşmasıdır.



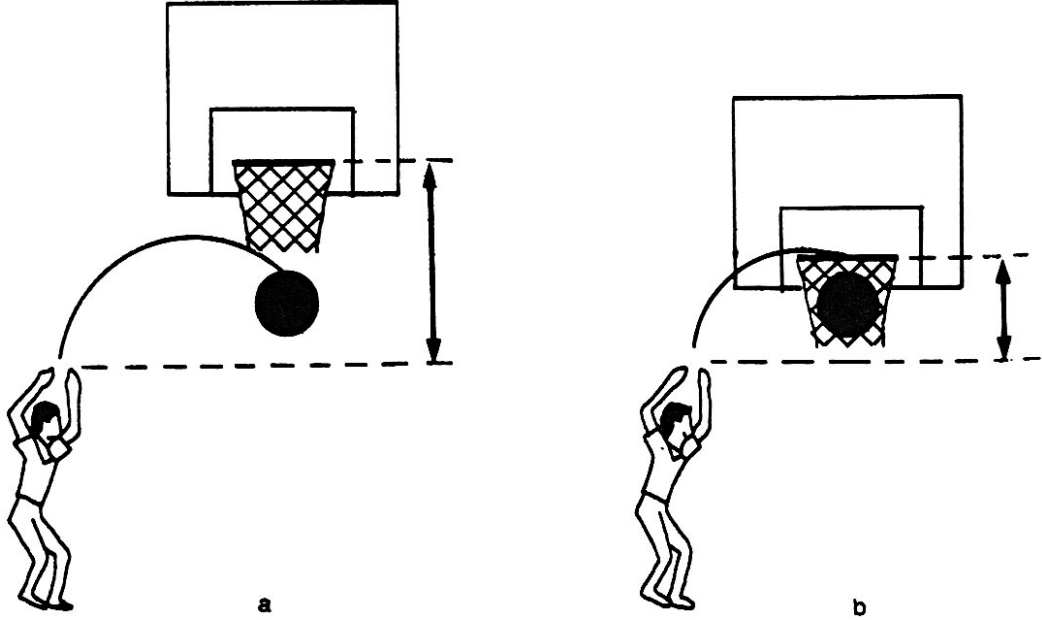
Bu reaksiyonun aktivasyon enerjisi çok yüksek olup, yüksek sıcaklıklarda bile epeyce yavaş ilerler. Bu ise endüstride büyük miktarlarda üretim için oldukça yüksek bir enerji maliyeti getirir ve hiç de ekonomik değildir. Oysa çok iyi öğütülmüş **platin** veya **vanadyum (V) oksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) katalizör** olarak kullanıldığında bu **reaksiyonun hızı büyük ölçüde artmakta**, üretim böylece ekonomik hale gelmektedir.



***Katalizörlerin reaksiyonları hızlandırıcı etkisi nasıl oluşur?***

Şimdi Şekil 7.9 da verilen örneği ele alalım. Kendi boyuna kıyasla fazlaca yüksek bir potaya atışlar yapan basketbol öğrencisi bir çocuk, büyük bir olasılıkla çok az sayı yapacaktır (Şekil 7.9.a). Ancak pota yüksekliğinin epeyce düşürüldüğü ikinci durumda (Şekil 7.9.b) çocuğun

atışlarının çok daha büyük bir kısmı potadan geçebilir. Kuşkusuz bir amaca ulaşma olasılığı, aşılması gereken engeller küçüldükçe artar.



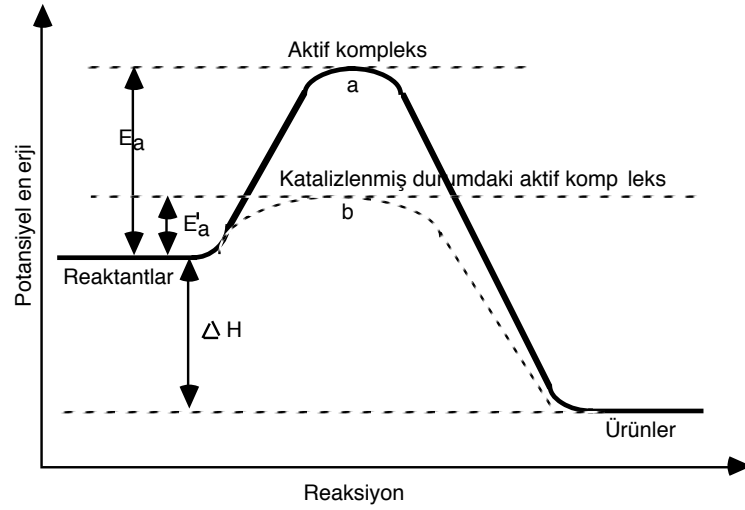
**Şekil 7.9** Aşılması gereken engelin büyüklüğü ile bir amacın gerçekleşme olasılığı arasındaki ters orantılı ilişki.  
(a) Pota kendi boyuna göre fazlaca yüksekte olduğundan çocuğun sayı yapma olasılığı düşüktür.  
(b) Pota yüksekliği azaltıldığında çocuğun atışlarının çok daha büyük bir kısmı potadan geçebilir.

Şimdi Şekil 7.9 daki olayın kimyasal reaksiyonlar ve hızları ile ilişkisini düşünelim. Potanın fazlaca yüksekte bulunduğu Şekil 7.9.a da çocuğun atışlarının çok azı potadan geçebiliyordu. Bu bir kimyasal reaksiyonun, **yüksek bir aktivasyon enerjisi engelinden** dolayı, çok **az sayıda etkin çarpışma** sonucu çok **yavaş** ilerlemesine benzer. Şekil 7.9.b de ise pota çocuğun boyuna göre pek yüksek olmadığından, çok daha fazla atış sayıya dönüşebilmektedir. Bu durum ise, bir kimyasal reaksiyonun **aktivasyon enerjisinin bir katalizör kullanarak düşürülmesiyle (katalizlenmesiyle)** çok daha fazla sayıda etkin çarpışma gerçekleşmesi ve reaksiyonun hızlanmasını andırır.



O halde **katalizörler bir reaksiyonu aktivasyon enerjisini düşürerek hızlandırırlar.**

Şekil 7.10 da bir reaksiyonun (a) **katalizörsüz** ve (b) **katalizlenerek** yürüyüşü enerji diyagramı ile gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, katalizör kullanıldığında reaksiyon daha **düşük enerjili aktif kompleks** içeren, değişik bir gidiş yolu ile gerçekleşmektedir. Bu durumda düşük sıcaklıklarda bile, reaktant taneciklerinin çok büyük bir kısmı yeni enerji engelini ( $E_a$ ) aşabileceğinden ürünlerin oluşumu çok daha hızlıdır. Şekilden görülebileceği gibi katalizör kullanılması reaksiyon ısısını ( $\Delta H$ ) etkilememekte, her iki durumda da  $\Delta H$  aynı değerde olmaktadır.



Şekil 7.10 (a) Katalizörsüz ve (b) katalizlenerek yürütülen bir kimyasal reaksiyondaki aktivasyon enerjilerinin ( $E_a$  ve  $E_a'$ ) ve aktif komplekslerin farklılığı.

#### 4.5.1. Enzimler

Canlı organizmalarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonların çoğu, organizma dışında gerçekleşmesi halinde, yeterince hızlı yürümesi için yüksek sıcaklıklar gerektiren reaksiyonlardır. İnsan vücudu için de durum böyle olup, **vücudumuzda** oluşacak **reaksiyonlar** vücut sıcaklığında (**37°C**) ve gereken hızlarda **olup bitmek zorundadır**. Aksi halde ya sıcaklığın yükselmesi veya tersine reaksiyon hızlarının çok düşük olması gerekir ki, bunlar da yaşamı tehlikeye sokar. Ne var ki organizma, "**enzim adı**" verilen bazı özel bileşikler üretir ve bunlar bir tür **biyolojik katalizör** işlevi görerek, bu reaksiyonların vücut sıcaklığında

da gerekli hızda gerçekleşmesini sağlarlar. Öte yandan fermentasyon adı da verilen mayalanma reaksiyonlarında kullanılan mayalar da canlı mikroorganizmalardan oluşur ve olayı hızlandıran enzimler içerirler.

Enzimler reaksiyon hızlarını **10<sup>20</sup> katına** kadar bile **artırabilen** son derecede **etkin katalizörlerdir**. Binden fazla çeşidi bilinen enzimlerin herbiri yalnızca bir reaksiyonu veya birbiriyle çok yakın ilişkili bir reaksiyonlar grubunu katalizler. Organizmanın ürettiği enzimlerden birinin bile vücutta bulunmaması ya da herhangi bir nedenle zarar görmesi, çok önemli sağlık sorunlarına yol açar. Örneğin belirli bir enzimin bulunmaması nedeni ile "**fenil ketonüri**" hastalığına yakalanan çocuklarda, bu durumun zihinsel gelişim bozukluklarına neden olduğu bilinmektedir.

## Özet

Bir kimyasal reaksiyonun hızı, söz konusu kimyasal değişimin ne denli çabuk gerçekleştiğini ifade eder.

Bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaktantı oluşturan tanecikler "**aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>)**" denilen bir enerji engelini aşmaya yetecek bir enerji ile çarpışmalıdır. Böylesine enerjik bir çarpışma "**aktif kompleks**" adı verilen reaktif bir grup oluşturur. Aktif kompleks reaktantlar ve ürünler arasında bir geçiş durumunu temsil eder ve daha sonra ürüne dönüşür.

Kimyasal reaksiyonlarda enerji değişimi de gözlenir. Çevreye enerji salan reaksiyonlara "**ekzotermik**", yürümesi için enerji verilmesi gereken reaksiyonlara ise "**endotermik reaksiyonlar**" denir. Reaksiyonda dışarı verilen veya dışarıdan alınan enerji miktarına "**reaksiyon ısısı (ΔH)**" denir.

Bir kimyasal reaksiyonun hızı **reaktantların yapılarına ve derişimlerine**, reaksiyonun gerçekleştiği **sıcaklığa** ve **katalizör** varlığına bağlıdır. Sıcaklık artışı ve katalizör kullanımı reaksiyon hızlarını artırdığı gibi, katı reaktantın **yüzey alanının** büyütülmesi de reaksiyonu **hızlandırır**.

Enzimler **biyokimyasal** reaksiyonları hızlandıran **katalizörlerdir**. Enzimler sayesinde vücut sıcaklığında dışarıda çok yavaş yürüyen reaksiyonlar, vücutta son derece hızlı bir şekilde gerçekleşir. Vücuttaki enzimlerin yokluğu veya zarar görmesi önemli sağlık sorunlarına yol açar.

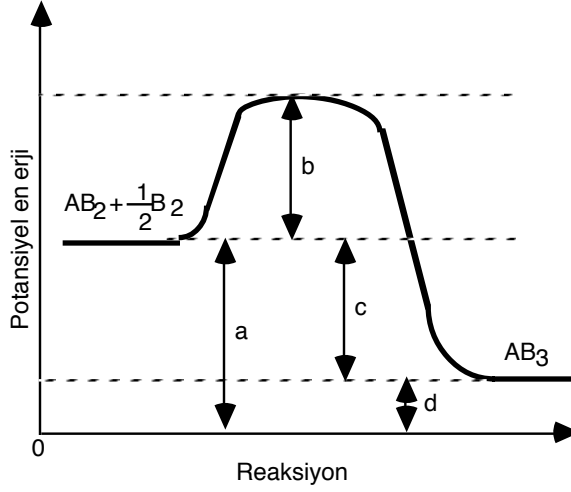
## Değerlendirme Soruları

Aşağıdaki soruların yanıtlarını verilen seçenekler arasından bulunuz.

1. Reaksiyon hızlarına ilişkin aşağıdaki ifadelerden hangisi **doğrudur**?
  - A) Ekzotermik reaksiyonlar için aktivasyon enerjisine gerek yoktur.
  - B) Reaksiyon hız eşitlikleri doğrudan kimyasal denkleme bakılarak yazılır.
  - C) Reaksiyon hızları reaktantların derişiminden bağımsızdır.
  - D) Reaktant moleküllerinin içerdikleri bağların türü ve enerjisi, reaksiyon hızını etkiler.
  - E) Isı veren reaksiyonlar soğutuldukça hızlanır.
  
2. Aktivasyon enerjisi için aşağıdakilerden hangisi **doğrudur**?
  - A) Reaktantlar ve ürünler arasındaki enerji farkıdır.
  - B) Hızı büyük reaksiyonların, aktivasyon enerjisi de büyüktür.
  - C) Aktif kompleksin oluşumu için gerekli en düşük enerji miktarına eşittir.
  - D) Katalizör miktarı artırıldıkça, aktivasyon enerjisi de artar.
  - E) Çarpışan taneciklerin açığa çıkardığı enerjidir.
  
3. Bir kimyasal reaksiyonda diğer koşullar değiştirilmeden sıcaklık düşürülürse, verilenlerden hangisi veya hangileri doğru olmaz?
  - I. Aktivasyon enerjisi değişmez.
  - II. Hız sabiti azalır.
  - III. Birim zamandaki etkin çarpışma sayısı değişmez.
  - IV. Hız eşitliği değişir.

A) I ve II      B) III ve IV      C) I, II ve IV      D) I, III ve IV      E) I, II, III ve IV

4.



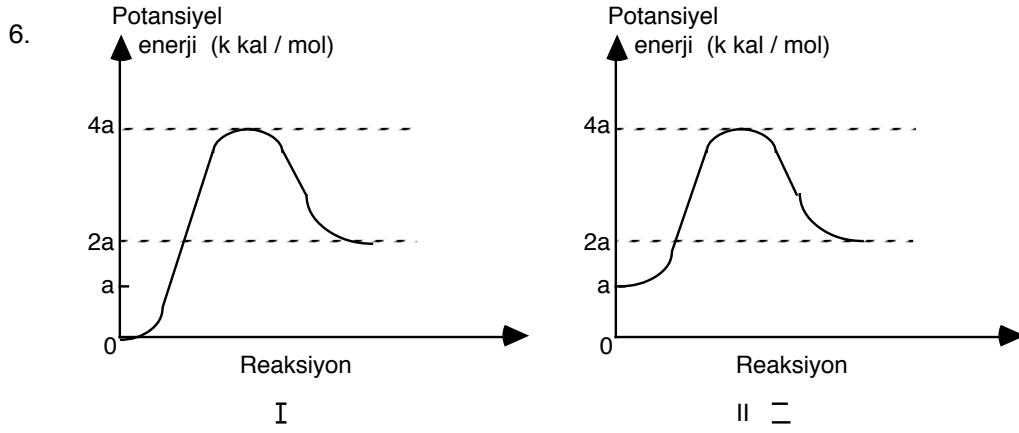
$AB_2 + \frac{1}{2} B \rightarrow AB_3$  gaz fazı reaksiyonuna ilişkin potansiyel enerji diyagramı yukarıda verilmiştir. Reaksiyon ortamına katalizör ilavesi halinde verilen değerlerden hangisi veya hangileri **değişir**?

- A) Yalnız a      B) Yalnız b      C) a ile b      D) b ile c      E) a ile d

5.  $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$        $\Delta H > 0$

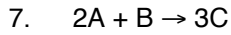
Yukarıdaki reaksiyonda katalizör kullanılması halinde aşağıdakilerden hangisi artmaz?

- A) Reaksiyon hızı  
B) Birim zamanda ayrışan  $KClO_3$  miktarı  
C) Birim zamanda oluşan  $O_2$  miktarı  
D) Reaksiyon süresi  
E) Birim zamandaki etkin çarpışma sayısı



Yukarıda **aynı sıcaklıkta** gerçekleşen iki ayrı reaksiyonun potansiyel enerji diyagramları verilmiştir. Bu iki reaksiyona ilişkin aşağıdaki ifadelerden hangisi **yanlıştır**?

- A) I. reaksiyonun hız sabiti daha büyüktür.  
 B) II. reaksiyonun aktivasyon enerjisi daha düşüktür.  
 C) Her iki reaksiyon da endotermiktir.  
 D)  $\Delta H_I > \Delta H_{II}$   
 E) I. reaksiyonun aktivasyon enerjisi daha büyüktür.

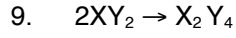


Verilen reaksiyon denklemine göre B maddesinin tükenme hızı 0,2 mol / litre. saniye ise, A'nın tükenme ve C'nin oluşma hızları kaç mol/litre. saniye olur?

- A) 0,4 ve 0,6    B) 0,3 ve 0,9    C) 0,2 ve 0,4    D) 0,1 ve 0,3    E) 0,3 ve 0,1

8.  $2 \text{NOCl} \rightarrow 2 \text{NO} + \text{Cl}_2$  reaksiyonu tek adımlı basit bir reaksiyondur. Bu reaksiyonun hızı  $127^\circ\text{C}$  de NOCl derişimi 0,050 mol/litre iken,  $1,75 \times 10^{-6}$  mol/litre. saniye olduğuna göre, hız sabiti, k, kaç litre / mol saniye'dir?

- A)  $8,75 \times 10^{-8}$     B)  $3,5 \times 10^{-5}$     C)  $7 \times 10^{-4}$     D)  $8,75 \times 10^{-4}$     E)  $3,5 \times 10^{-3}$

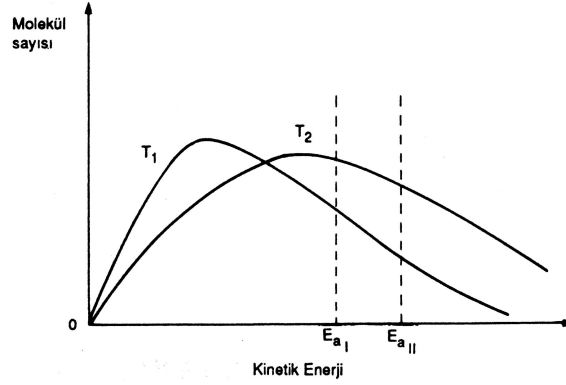


Yukarıdaki reaksiyon denklemine ve aşağıda verilen değerlere göre bu reaksiyonun hız eşitliği nasıl olmalıdır?

$XY_2$ nin başlangıç derişimi (mol / litre)	Reaksiyonun başlangıç hızı (mol / litre. saniye)
0,5	2,0
2,0	32,0

- A) Hız = k  $[XY_2]^3$   
 B) Hız = k  $[XY_2]^2$   
 C) Hız = k  $[XY_2]$   
 D) Hız = k  $[X_2Y_4]^2$   
 E) Hız = k  $[X_2Y_4]$

10.



I ve II gaz fazında gerçekleşen iki ayrı reaksiyondur. Bu iki ayrı reaksiyona ilişkin reaktant moleküllerinin  $T_1$  ve  $T_2$  sıcaklıklarındaki kinetik enerji dağılımı yukarıdaki grafikte gösterilmektedir. Buna göre

- I. Aynı sıcaklıkta  $Hız_2$ ,  $Hız_1$  den büyüktür.  
 II.  $T_1$ ,  $T_2$  'ye göre düşük bir sıcaklıktır.  
 III. Her iki reaksiyonun da  $T_1$  sıcaklığındaki hızı,  $T_2$  sıcaklığındakinden büyüktür.  
 IV. Her iki reaksiyon için de  $T_2$  sıcaklığında aktif kompleks sayısı,  $T_1$  sıcaklığındakinden daha çoktur.

İfadelerinden hangisi veya hangileri doğrudur.

- A) Yalnız I    B) I ve II    C) I, II ve III    D) I, II ve IV    E) I, II, III ve IV