



## Reaksiyon Derecesi ve Hız Sabitlerinin Bulunması

### AMAÇ

Herhangi bir reaksiyon için reaksiyon derecesi ve hız sabitinin belirlenmesi.

### ÖN BİLGİ

Kimyasal reaksiyonların nasıl, ne hızda ve hangi mekanizma ile yürüdüğünün belirlenmesi için kimyasal kinetiğin iyi bilinmesi gereklidir. Bir reaksiyonun hızı ve derecesi ürün oluşturacak şekilde reaksiyona girecek olan moleküllerin sayısına ve reaksiyon kinetiğine bağlıdır.

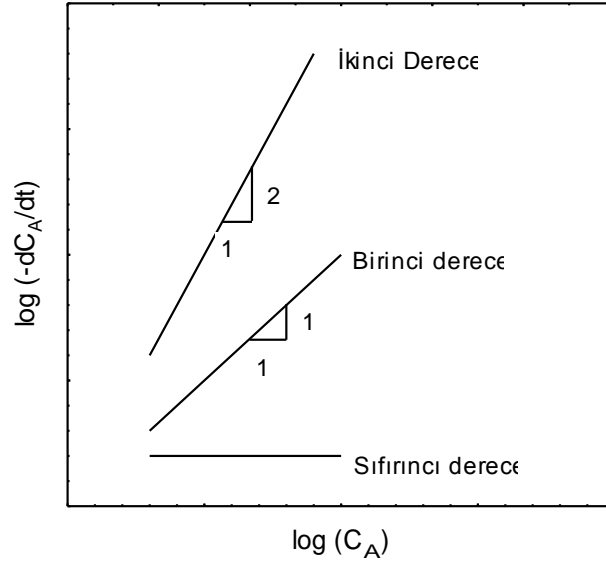
n. dereceden bir kimyasal reaksiyonda A'nın konsantrasyonu ( $C_A$ ) ve bunun zamanla değişim hızı aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$-\frac{dC_A}{dt} = K(C_A)^n$$

Bu ifadede K hız sabiti olarak isimlendirilir. Eşitliğin her iki tarafının logaritmasının alınması ile,

$$\log\left[-\frac{dC_A}{dt}\right] = \log K + n \log(C_A) \text{ elde edilir.}$$

DeneySEL sonuçların yardımıyla bir reaksiyonun hız ve derecesi bulunabilir. Herhangi sabit dereceli bir reaksiyon için reaksiyona giren madde konsantrasyonunun değişimi hızının logaritması, reaksiyona giren madde konsantrasyonunun logaritmasının fonksiyonu olarak grafiğe aktarılırsa ve bu aktarım sonucunda veriler bir doğru üzerine düşerse, bu doğrunun eğimi reaksiyonun derecesi olur (Şekil 1). Sıfırıncı dereceden bir reaksiyon yatay bir çizgi oluşturur ve reaksiyon hızı konsantrasyondan bağımsız olur ve herhangi bir giren konsantrasyonunda aynıdır. Birinci dereceden bir reaksiyon için reaksiyon hızı doğrudan doğruya giren maddenin konsantrasyonuna ve ikinci dereceden eşitliklerde hız giren maddenin karesi ile orantılıdır. Kesirli reaksiyon dereceleri de mümkündür. Ancak çoğu hız probleminin çözümü için reaksiyon derecesi tam sayı olarak kabul edilir.



Şekil 1. Log grafik ile reaksiyon derecesinin belirlenmesi

Çoğu durumda özel bir anda reaktan konsantrasyonunun anlık değişim hızı için sayısal bir değer hesaplamak güçtür. Bu problemi önlemek için, belli zaman aralıklarının ( $\Delta t$ ) orta noktalarında

$-\frac{dC_A}{dt} \cong \frac{\Delta C_A}{\Delta t}$  'dir. Eğer  $\bar{C}_A$ , konsantrasyon aralıklarında ( $\Delta C$ ) orta noktadaki konsantrasyonu temsil ediyorsa, eşitlik aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenebilir.

$$\log \left[ \frac{-\Delta C_A}{\Delta t} \right] \cong \log K + n \log(\bar{C}_A)$$

Eğer reaktan konsantrasyonu kesikli bir reaktörde eşit zaman aralıklarında ölçülürse, t bir sabit olur ve ifade,

$$\log(-C_A) \cong \text{Sabit} + n \log(\bar{C}_A) \text{ şeklinde basitleştirilebilir.}$$

**Sıfırıncı Dereceden Reaksiyonlar:** Sıfırıncı dereceden reaksiyonlar herhangi bir reaktan konsantrasyonundan bağımsız ilerleyen reaksiyonlardır. Örnek olarak tek bir reaktanın tek bir ürüne dönüştüğü reaksiyonu göz önüne alalım. Sıfırıncı dereceden kinetiğe göre C konsantrasyonunun değişimi;

$$-\frac{dC}{dt} = K \text{ olarak verilir.}$$



C = Herhangi bir zamandaki konsantrasyon

K = Reaksiyon hız sabiti

İntegral sabiti t=0 olduğunda C=C<sub>0</sub> olduğundan, C<sub>0</sub> integral sabiti olur

C=C<sub>0</sub>-Kt Olarak elde edilir.

**Birinci Dereceden Reaksiyonlar:** Birinci dereceden reaksiyonlar bir reaktanın konsantrasyonuna doğrudan doğruya orantılı bir hızda ilerleyen reaksiyonlardır. Reaksiyon hızı konsantrasyona bağlıdır ve zamanla reaktan konsantrasyonundaki değişimlerin aritmetik grafiği lineer bir şekilde olmayacaktır. Bu türün dönüşümü birinci dereceden bir kinetiğe göre olursa, C konsantrasyonunun zamanla değişimi;

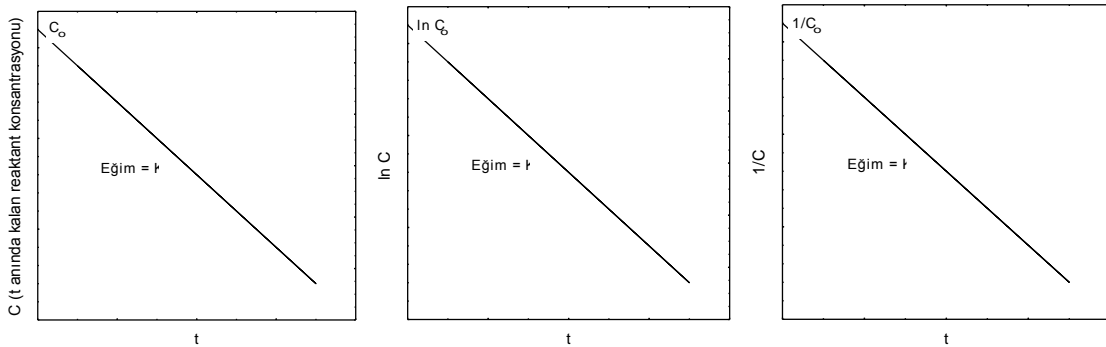
$$-\frac{dC}{dt} = KC \quad \text{olarak verilir.}$$

Bu ifadenin integrali alınır ve t=0 olduğunda C=C<sub>0</sub> olduğundan

$$\ln \left[ \frac{C_0}{C} \right] = -Kt \quad \text{olarak elde edilir. Bu ifade lineer bir hale getirilirse,}$$

$$\ln[C] = \ln[C_0] - Kt \quad \text{elde edilir.}$$

Kesikli bir reaktörden elde edilen verilerle, ln [C] ile t arasındaki grafiğin eğiminden bulunan K reaksiyon hız sabiti Şekil 2’de gösterilmektedir.



**Şekil 2.** Sıfırıncı-Birinci-İkinci dereceden reaksiyonların hız sabitinin bulunması



**İkinci Dereceden Reaksiyonlar:** Reaksiyon derecesi farklı hız kanunlarındaki reaktant konsantrasyonlarının üssel toplamı olarak ifade edilir. Özel bir üssün sayısal değeri kimyasal türe bağlı olarak reaksiyonun derecesini gösterir.

Tek bir reaktant içeren bir reaksiyon göz önüne alındığında, ikinci dereceden bir reaksiyon reaktan konsantrasyonunun ikinci kuvvetine orantılı bir hızda ilerler. Bu durum bir maddenin 2 molekülünün tek bir ürünü oluşturmak üzere reaksiyona girdiğini gösterir. İkinci dereceden bir reaksiyonda konsantrasyon değişimi,

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^2 \text{ ile ifade edilir.}$$

Bu ifadenin integrali alınır ve düzenlenirse

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + Kt \text{ elde edilir.}$$

İkinci dereceden bir reaksiyonun hız sabitini bulmak için 1/C ve t arasındaki grafik çizilecek olursa Şekil 2'deki gibi bir grafik elde edilir.

## KULLANILACAK MALZEMELER

- Reaktör
- Karıştırıcı
- Potasyum iyodür ve Potasyum persülfat kimyasalları

## İŞLEM SIRASI

- İyodürün persülfatla oksidasyonuna ait reaksiyon hız sabiti tayin edilecektir.  
( $2 I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2 SO_4^{2-}$ )
- 8,3 gram KI alınarak 500 mL distile suda çözülerek bir reaktöre konulur.
- 0.1 N persülfat çözeltisinden 500 mL eklenir.
- 5, 10, 15, 20, 30, 40 ve 60. dakikalarda 5'er mL numune alınarak sodyum tiyosülfat ( $Na_2S_2O_3$ ) çözeltisi ile titre edilir. Sarfiyatlar kaydedilir.



## SONUÇLAR VE HESAPLAMA

- Deneyde gerçekleşen reaksiyonun hız sabitini, aşağıda belirtilen şekilde, MS Excel'de çizdiğiniz grafiğin eğiminden bulunuz.

- Reaksiyon hız sabiti k, zamana (t) karşı  $\ln \left[ \frac{C_{KI}}{C_{KI_0}} \right]$  arasındaki grafiğin eğiminden

hesaplanabilir. Herhangi bir t anındaki KI konsantrasyonu ise  $C_{KI} = C_{KI_0} - \left[ \frac{N \cdot V_1}{V_2} \right]$  ile

hesaplanır. Burada;

$C_{KI_0}$  =Başlangıç KI konsantrasyonu (0.1 N)

N =  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisinin normalitesi

$V_1$  =Titrasyonda sarf edilen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisinin hacmi (mL)

$V_2$  =Titre edilen numune hacmi (mL)

## DEĞERLENDİRME

- Reaksiyon hızları Çevre Mühendisliğinde hangi alanlarda önem teşkil eder?
- Birinci dereceden bir reaksiyonda reaksiyon başladıktan 10 dakika sonra reaktantın % 50'sinin kaldığı görülmüştür. Bu reaksiyonun hız sabiti nedir?

## KAYNAKLAR

1. Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler Laboratuvarı 1-2 Notları, Atatürk Üniversitesi  
Doç. Dr. Ergün YILDIZ.