

# Kimyasal Dengenin İlkeleri

Bu bölümde ileri ve geri yöndeki tepkime hızlarının eşit olduğu denge koşulu incelenecektir.

**Dinamik Denge:** İki zıt işlem eşit hızda gerçekleşiyorsa denge oluşur.

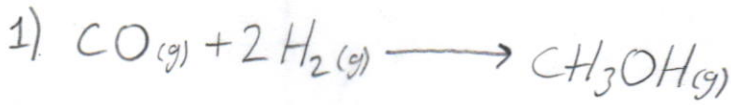
1) Bir sıvı kapalı kapta buharlaşırsa bir süre sonra buhar molekülleri sıvı moleküllerin buharlaşmasına eşit hızda sıvı hale yoğunlaşır. Bir sıvının buhar basıncı denge konumuna bağlı bir özelliktir.

2) Katı bir çözünen bir çözücüde çözünür. Daygun çözeltide katı, partikülleri sıvı ile katı arasında gidip gelmeye devam eder. Çözünenin katı derisini sabit kalır. Çözünen bir katının çözünürlüğü dengeye bağlı bir özelliktir.

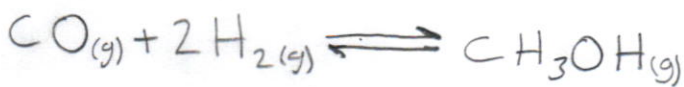
3) İyod'un sudaki çözeltisi ( $I_{2(aq)}$ ) karbonditetraklorürle ( $CCl_{4(l)}$ ) şakalandığında  $I_2$  molekülleri  $CCl_4$  fazına geçer. Denge olduğunda  $I_2$  moleküllerinin her iki faza geçme hızı eşit olur. Çözünen bir katının birbiriyle karışmayan iki çözücü arasındaki dağılım katsayısı denge konumuna bağlı bir özelliktir. (dağılım katsayısı çözünen bir katının birbiriyle karışmayan iki çözücüdeki derisimlerinin oranına denir). Buhar basıncı çözünürlük, dağılım katsayısı denge sabiti olarak bilinen bir genel niceliğin örnekleridir.

## Denge Sabiti Eşitliği

Metanol sentezi tersinir bir tepkimedir.



Sonuçta ileri ve zıt yöndeki tepkimeler aynı hızla yürümeye başlar ve karışım dinamik denge konumuna ulaşır; bu durum bir çift okla  $\rightleftharpoons$  ifade edilir.



### 1. deney

### 2. deney

### 3. deney

2

|                  | $\text{CO(g)}$ | $+ 2\text{H}_2(\text{g})$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ |
|------------------|----------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| baş:             | 1,000          | 1,000                     |                      | 0                         |
| den. mik. mol    | 0,911          | 0,822                     |                      | 0,0892                    |
| den. deri. mol/L | 0,0911         | 0,0822                    |                      | 0,00892                   |

|                  | $\text{CO(g)}$ | $+ 2\text{H}_2(\text{g})$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ |
|------------------|----------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| baş:             | 0              | 0                         |                      | 1,000                     |
| den. mik. mol    | 0,753          | 1,506                     |                      | 0,247                     |
| den. deri. mol/L | 0,0753         | 0,151                     |                      | 0,0247                    |

|                  | $\text{CO(g)}$ | $+ 2\text{H}_2(\text{g})$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ |
|------------------|----------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| baş:             | 1,000          | 1,000                     |                      | 1,000                     |
| den. mik. mol    | 1,380          | 1,760                     |                      | 0,620                     |
| den. deri. mol/L | 0,138          | 0,176                     |                      | 0,0620                    |

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$$

Bu orana denge sabiti eşitliği, sayısal değeri de denge sabiti denir ve  $K_c$  ile gösterilir.

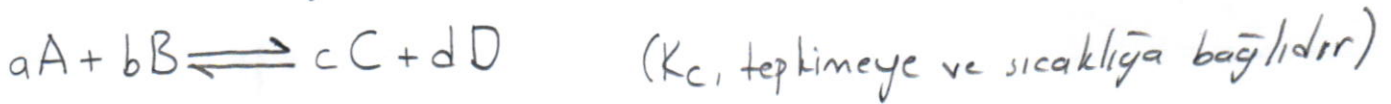
$$K_c = \frac{0,00892}{0,0911 \cdot 0,0822^2} = \frac{0,0247}{0,0753 \cdot 0,151^2} = \frac{0,0620}{0,138 \cdot 0,176^2} \approx 14,5$$

Örnek:

$\text{CO(g)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$  için 483 K'de ölçülen denge derisimleri 1,03M, 1,56M sunlardır.  $K_c = 14,5$  olduğuna göre  $\text{H}_2$ 'nin denge derisini nedir?

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} \Rightarrow 14,5 = \frac{1,56}{1,03 \cdot [\text{H}]^2} \Rightarrow [\text{H}] = 0,322 \text{ M}$$

Genel  $K_c$  eşitliği



$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Termodinamik Denge Sabiti:  $K_d$

Termodinamik denge sabitinde kullanılan terimler, aktiflikler olarak bilinen birimsiz niceliklerdir.

Sulu çözeltilerde aktiflikler mol/L  $K_c$

Gazların aktifliği atm cinsinden. gaz basıncı  $K_p$

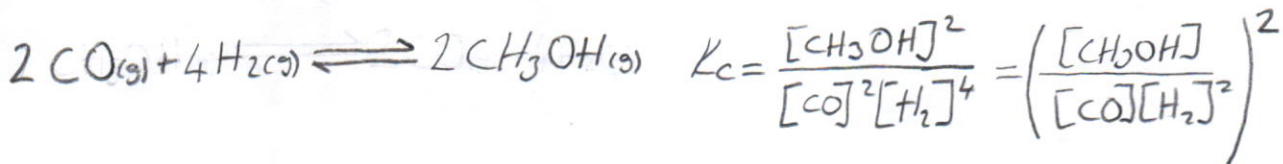
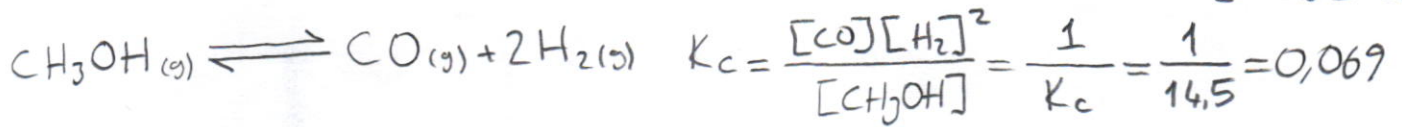
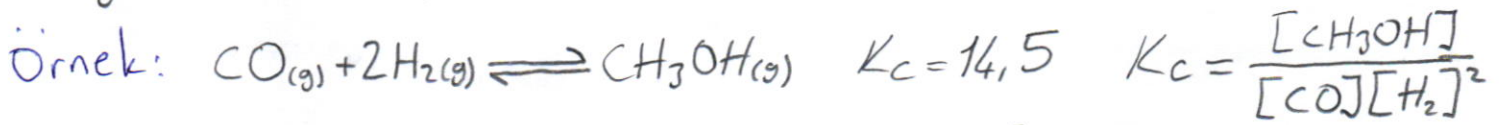
Saf katı ve katıların aktifliği 1 olarak alınır.

Aktiflikler boyutsuz olduklarından birim yazılmaz (Denge sabitlerinde)



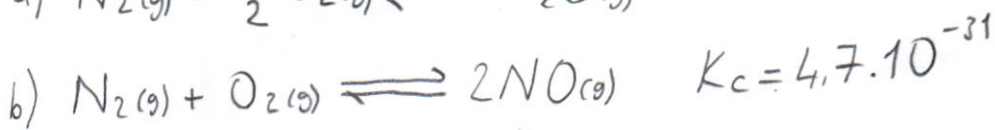
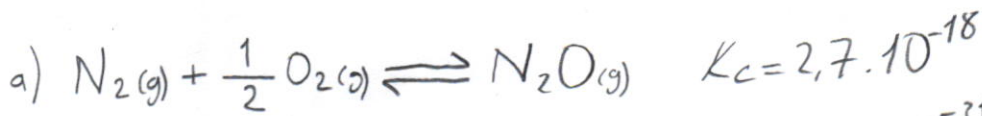
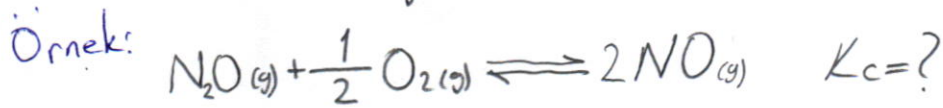
## $K_c$ ile Denkleştirilmiş Kimyasal Esitlik Arasındaki İlişki

- 1) Eğer tepkime zıt yönde alınrsa  $K_c$  değerinin tersi alınır.
- 2) Denkleştirilmiş esitlikteki katsayılar bir sayı ile çarpılırsa bu sayı denge sabitine üs olarak verilir.
- 3) Denkleştirilmiş esitlikteki katsayılar bir bölüne bölünürse denge sabitinin bölenine göre kök, kök, kök ..... alınır.

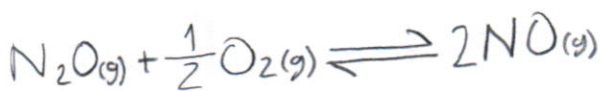
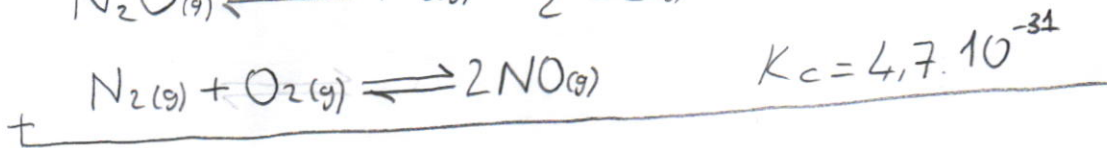
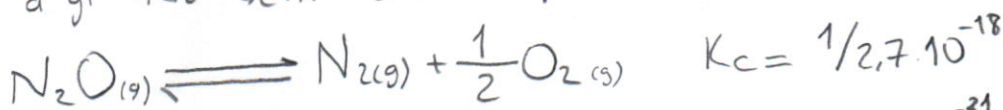


$$K_c = (14,5)^2 = 2,10 \cdot 10^2$$

- 4) Net tepkimenin denge sabitini elde etmek için, tek tek tepkimeler toplanırken bunların denge sabitleri çarpılır.



a'yı ters çevir b ile topla



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{N}_2\text{O}]} \cdot \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{1}{2,7 \cdot 10^{-18}} \cdot 4,7 \cdot 10^{-31}$$

$$K_c = 1,74 \cdot 10^{-13}$$

## Gaz Dengeleri Denge Sabiti $K_p$

4

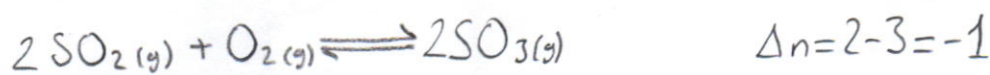


$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$K_p = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{c+d-a-b}$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Örnek:  $K_c = 2,8 \cdot 10^2$  ise  $1000\text{ K}$  deki  $K_p = ?$



$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = 2,8 \cdot 10^2 (0,082 \cdot 1000)^{-1} = 3,4$$

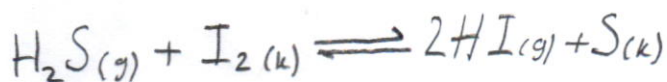
### Saf Sıvıları ve Saf Katıları İçeren Dengeler:

Gaz fazı tepkimeleri ve sulu çözeltilerdeki tepkimeler homojen tepkimelerdir. Tek bir fazda gerçekleşir. Bir yada daha çok fazda gerçekleşen tepkimeler heterojendir.

"Tek bileşenli katı veya sıvı fazlarda (Saf katılar ve sıvılar) derisimleri denge sabiti eşitliğinde yer almaz"

Örnek:

Asağıdaki tepkimede  $60^\circ\text{C}$  de gazların denge kısmi buhar basınçları  $P_{HI} = 3,65 \cdot 10^{-3}\text{ atm}$  ve  $P_{H_2S} = 9,96 \cdot 10^{-1}\text{ atm}$  olarak bulunmuştur. Tepkimenin  $K_p$  değeri nedir?



$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2S}} = \frac{(3,65 \cdot 10^{-3})^2}{9,96 \cdot 10^{-1}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$$





## Denge Sabitinin Büyüklüğünün Önemi

Bir tepkimenin  $K_c$  ya da  $K_p$  değeri çok büyük ya da çok küçük değilse yani  $K_c$  ya da  $K_p$ 'nin değeri  $10^{-10}$  ile  $10^{10}$  arasında ise dengeye erişildiğinde hem tepkenlerin hem de ürünlerin derisimleri yeteri kadar büyüktür. Buna göre tüm tepkimelerin denge hesaplamalarına gerek yoktur. Zaman zaman basit stakiyometrik hesaplamalar yaparak bir tepkimenin sonucunu ve bazı durumlarda hiç tepkime olmayacağını belirleyebiliriz.

## Kütlelerin Etkisi ifadesi $Q$ : Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi

Bir tepkime karışımındaki başlangıç derisimleri için, denge sabiti esitliğinde olduğu gibi bir derisimler arası yazılabilir. Bu orana kütlelerin etkisi ifadesi denir ve  $Q_c$  ile gösterilir.

$Q_c = K_c$  sistem dengededir.

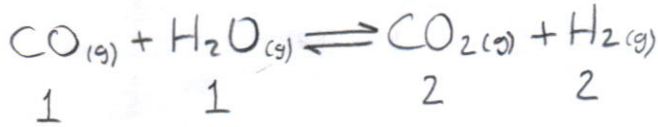
$Q_c < K_c$  soldan sağa doğru tepkime olur

$Q_c > K_c$  sağdan sola doğru net bir değişim meydana gelir.

Örnek:



tepkimesinin  $K_c$  değeri 1100K'de  $K_c = 1,00$  dir. Bu sıcaklıkta 1,00 mol CO, 1,00 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 2,00 mol  $\text{CO}_2$  ve 2,00 mol  $\text{H}_2$  birlikte tepkimeye sokulmuştur. Dengeye ulaştığında başlangıç miktarlarıyla karşılaştırılarak, hangi maddenin daha fazla ve hangisinin daha az miktarda olduğunu belirtiniz.



$$Q_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{2/V \cdot 2/V}{1/V \cdot 1/V} = 4$$

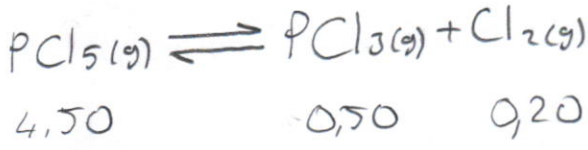
$$K_c = 1$$

$$Q_c > K_c$$

Net tepkime sağdan sola doğrudur. Denge kurulduğunda CO ve  $\text{H}_2\text{O}$  miktarları başlangıçtakinden daha fazla,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2$  miktarları daha az olacaktır.

Örnek:

261 °C de  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  tepkimesi için  $K_c = 0,0454$  tir. Tepkime kabı, başlangıç derişimleri  $[\text{PCl}_3] = 0,50\text{M}$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,20\text{M}$  ve  $[\text{PCl}_5] = 4,50\text{M}$  olan bu gazlarla doldurulduğunda, hangi yönde net bir değişime meydana gelir.



$$Q_c = \frac{0,5 \cdot 0,2}{4,5} = 0,022 \Rightarrow Q_c < K_c$$

tepkime ürünleri oluşturmak üzere sağa doğru kayar.

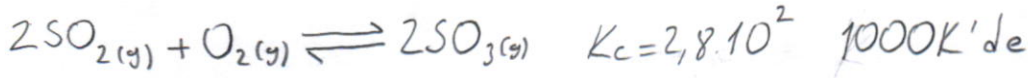
### Dengeye Etki Eden Faktörler:

#### Le chatelier İlkesi:

Denge konumunda bulunan bir sistemdeki sıcaklık, basınç veya tepkimeye girenlerin derişimine herhangi bir dış etki olursa, sistem bu etkiye yeni bir denge oluşturarak tepki gösterir.

#### Tepkimeye Giren Maddelerin Miktarındaki Değişimin Dengeye Etkisi

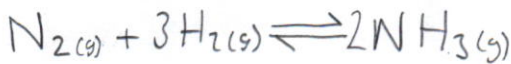
Başlangıç miktarları belli 10L'lık bir kabına 1mol  $\text{SO}_3$  ilave edelim. Le chatelier ilkesine göre sistem bu etkiye kısmen tepki gösterir. Bu tepkimeye girenlerin harcadığı bir tepkimeyle gerçekleşir.



Buda ilave edilmiş  $\text{SO}_3$ 'ün bir kısmının  $\text{SO}_2$  ve  $\text{O}_2$  ye dönüşeceği zıt tepkimedir. Yeni dengede tüm maddelerin miktarı ilk dengedekinden fazla,  $\text{SO}_3$ 'ün miktarı eklenen 1molden daha az olacaktır.

Örnek:

$\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  ve  $\text{NH}_3$ 'ün sabit hacimdeki denge karışımına bir miktar  $\text{H}_2(\text{g})$  eklenmesinin etkisini belirtiniz.



$[\text{H}_2]$  artışı denge konumunu sağa kaydırır. Ancak bu tepkimede eklenen  $[\text{H}_2]$ 'nin bir kısmı harcanır. Denge yeniden kurulduğunda, dengede başlangıçtakinden daha fazla  $[\text{H}_2]$  olacaktır.  $[\text{NH}_3]$  miktarıda artacak, ancak  $[\text{N}_2]$  miktarı azalacaktır. Denge karışımında var olan  $[\text{N}_2]$ 'nin bir kısmı eklenen  $[\text{H}_2]$ 'nin bir kısmının  $[\text{NH}_3]$ 'e dönüşmesi sırasında harcanacaktır.

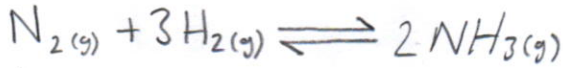


## Basınç yada Hacim Değişikliğinin Dengeye Etkisi

- 1) Gaz halindeki bir tepkimede ürünün eklenmesi yada denge karışımından çekilmesi, tepkimeye giren maddelerin ilavesi yada uzaklaştırılmasına benzer.
- 2) Sabit hacimde tepkime karışımına inert bir gaz (reaksiyona girmeyen) eklenmesi toplam basıncın değişmez, denge konumuna etki etmez.
- 3) Sistemin hacmini değiştirerek basıncı değiştirme; hacim küçültülürse basınç artar, büyürse basınç azalır.

Bir gaz denge karışımının hacminin küçülmesi net değişimin daha az mol sayısı içeren gazlar yönüne kaymasına neden olur. Hacim artması ise net değişimin daha fazla mol sayısı içeren gazlar yönüne kaymasına yol açar.

Örnek:



Yukarıdaki denkleme göre  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$  ve  $\text{NH}_3(\text{g})$ 'in bir denge karışımı 1,50 L'lik bir kaptan 5,00 L'lik başka bir kaba aktarılıyor. Dengenin yeniden kurulması için hangi yönde net bir tepkime olur?

Gaz karışımı daha geniş bir kaba aktarıldığı için, her gazın kısmi basıncı ve toplam basıncı azalır. Denge gaz molünün artacağı yöne doğru kayar. 4 mol  $\rightarrow$  2 mol. Denge gaz mol sayısının artacağı yöne kayar. Zıt yön, sola doğru.

“Katı ve sıvı fazlardaki dengeye basınç pek fazla etki etmez. Bu nedenle, basınç değişiminin dengeyi ileri mi yoksa geriye mi kaydırıldığını kimyasal tepkimeye bakarak kestirmek zordur.”

## Sıcaklığın Dengeye Etkisi:

Bir denge karışımının sıcaklığının arttırılması, denge konumunu endotermik tepkime yönüne kaydırır. Sıcaklığın azalması ise ekzotermik tepkime yönüne kaydırır.

$T \uparrow$  endotermik yöne kayar

$T \downarrow$  ekzotermik yöne kayar



$\text{SO}_3(\text{g})$  miktarı düşük sıcaklıktan, yüksek sıcaklıktan fazla olur?

$T \downarrow$  ekzotermik yöne yani bu denklemden ürünlere doğru kayar.



## Katalizörün Dengeye Etkisi

Katalizör ile hem ileri hem geri yönde olan tepkimenin hızı artar. Ama denge miktarı değişmez. Katalizör tepkimenin mekanizmasını değiştirir ve tepkimenin daha düşük esik enerjili bir mekanizma üzerinden yürümelerini sağlar. Tersinir tepkimelerde katalizör denge koşullarını değiştirmez.

### Uygulamalar:

1)  $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$  tepkimesinde denge  $25^\circ C$  de kurulur.  $3,00L$ 'lik bir kaptaki iki gazın miktarları  $7,64g N_2O_4$  ve  $1,56g NO_2$ 'dir. Bu tepkimenin  $K_c$  değeri nedir?  $M_{N_2O_4} : 92,01g/mol$ ,  $M_{NO_2} : 46,01g/mol$

