

GENEL KİMYA

Prensipieri ve Modern Uygulamaları

Petrucci • Harwood • Herring

8. Baskı



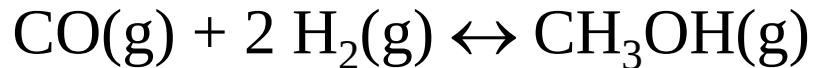
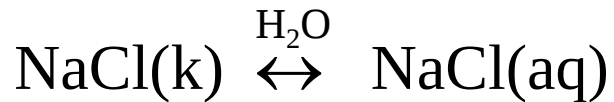
BÖLÜM 16: Kimyasal Dengenin İlkeleri

İçindekiler

- 16-1 Dinamik Denge
- 16-2 Denge Sabiti Eşitliği
- 16-3 Denge Sabitine İlişkin Bağlantılar
- 16-4 Denge Sabiti Büyüklüğünün Önemi
- 16-5 Kütlelerin Etkisi İfadesi Q : Net Tepkime
Yönünün Belirlenmesi
- 16-6 Denge Konumlarının Değişmesi:
Le Châtelier İlkesi
- 16-7 Denge Hesaplamaları: Bazı Açıklayıcı
Örnekler

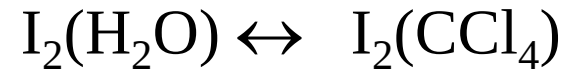
16-1 Dinamik Denge

- **Denge**, iki zıt işlemin eşit hızla gerçekleşmesidir.



(a)

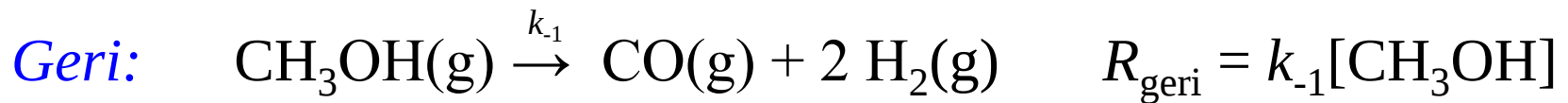
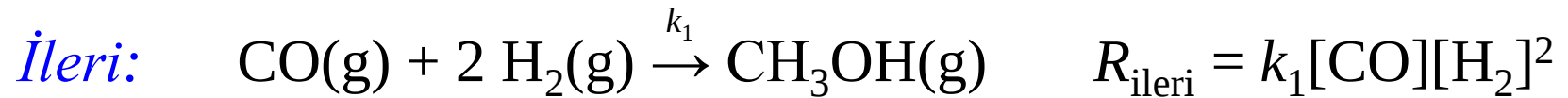
(b)



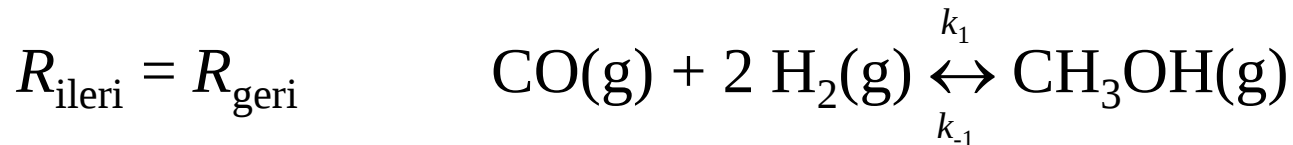
16-1 Dinamik Denge

- Bir sıvının buhar basıncı, denge konumuna bağlı bir özelliktir.
- Çözünen bir katının çözünürlüğü, denge konumuna bağlı bir özelliktir.
- Çözünen bir katının, birbiriyle karışmayan iki çözücü arasındaki dağılma katsayısı denge konumuna bağlı bir özelliktir.

16-2 Denge Sabiti Eşitliği



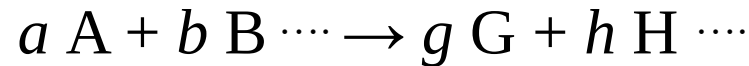
Dengede:



$$k_1[\text{CO}][\text{H}_2]^2 = k_{-1}[\text{CH}_3\text{OH}]$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = K_c$$

Genel K_c Eşitliği



$$\text{Denge sabiti} = K_c = \frac{[G]^g [H]^h \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots}$$

Termodinamik

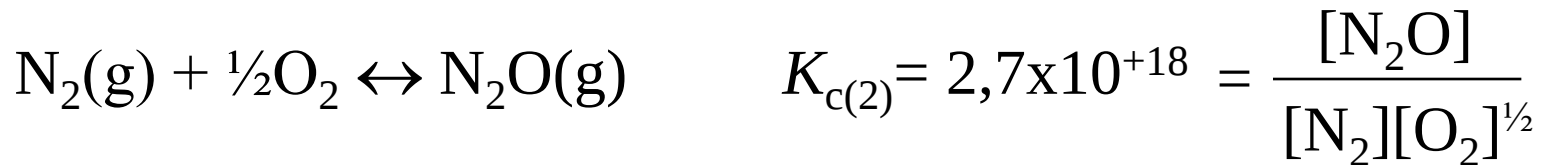
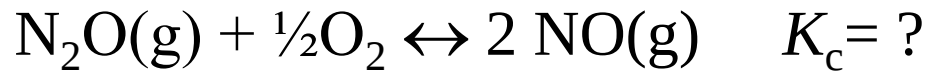
$$\text{Denge Sabiti} = K_d = \frac{(a_G)^g (a_H)^h \cdots}{(a_A)^a (a_B)^b \cdots}$$

$$a_B = \frac{[B]}{c_B^0} = \gamma_B [B] \quad c_B^0 \text{ standart referans hali} \\ = 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ (ideal koşullarda)}$$

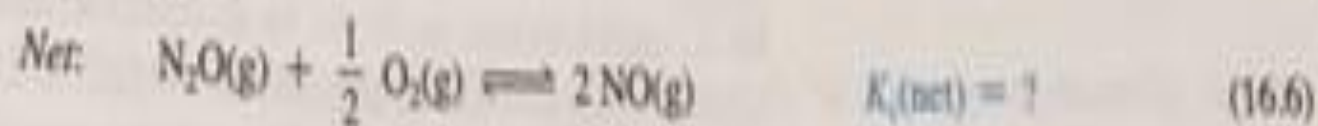
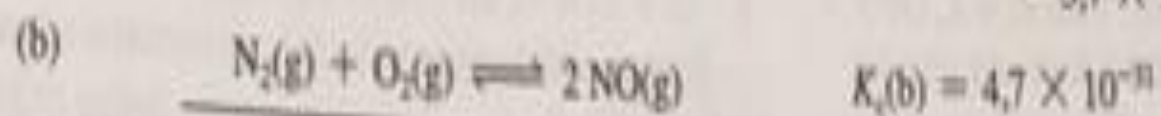
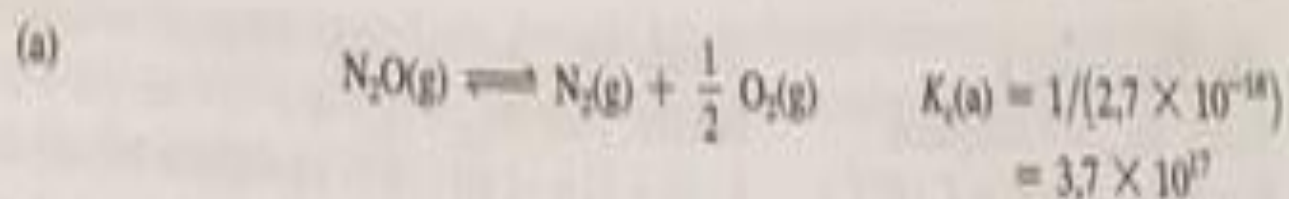
16-3 Denge Sabitlerini İçeren Bağıntılar

- Eğer tepkime eşitliği *zıt yönde* ele alınırsa, K_c değerinin *tersi* alınır.
- Denkleştirilmiş eşitlikteki katsayılar bir çarpan (2, 3,..) ile *çarpılırsa*, bu çarpan, denge sabitine *üs* olarak (2, 3,..) verilir.
- Denkleştirilmiş eşitlikteki katsayılar bir bölenle (2, 3,..) *bölünürse*, denge sabitinin bölene göre *kökü* (kare kök, küp kök,..) alınır.

Denge Sabiti Eşitliklerinin Birleştirilmesi



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{N}_2\text{O}]} = K_{c(3)} \frac{1}{K_{c(2)}} = 1,7 \times 10^{-13}$$

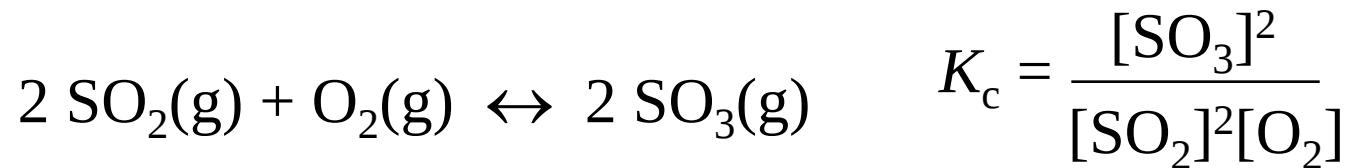


Genel eşitliğe (16.5) göre,

$$K_c(\text{net}) = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}} = \underbrace{\frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{N}_2\text{O}]}}_{K_c(a)} \times \underbrace{\frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}}_{K_c(b)} = K_c(a) \times K_c(b) \\ = 3,7 \times 10^{17} \times 4,7 \times 10^{-31} = 1,7 \times 10^{-13}$$

Gaz Dengeleri: Denge Sabiti, K_p

- Gaz karışımları, tıpkı sıvı karışımları gibi çözeltilerdir.
- Gaz tepkenlerin ve ürünlerin kısmi basınçlarını esas alan denge sabiti eşitliği K_p ile ifade edilir.



$$[\text{SO}_3] = \frac{n_{\text{SO}_3}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{n_{\text{SO}_2}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} = \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}$$

Gaz Dengeleri: Denge Sabiti, K_p



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}\right)^2 \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}} = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} RT$$

$$K_c = K_p(RT)$$

$$K_p = K_c(RT)^{-1}$$

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

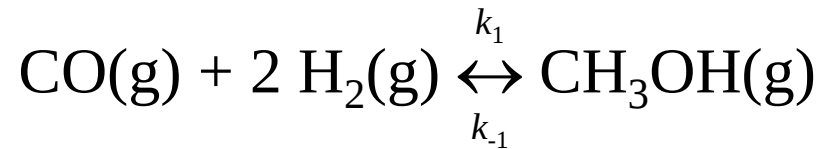
Saf Sıvıları ve Saf Katıları İçeren Dengeler

- Tek bileşenli katı ve sıvı fazlarda (*saf katılar ve sıvılar*) derişim terimleri denge sabiti eşitliğinde yer almaz.



$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} (RT)^1$$

16-5 Kütlelerin Etkisi İfadesi, Q: Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi



- Dengenin kurulabilmesi için gerekli net değişimin hangi yöne doğru olduğunu önceden tahmin etmek, şu iki nedenden dolayı önemlidir.
 - Her zaman ayrıntılı denge hesapları yapmamız gerekmez. Onun yerine, başlangıç koşulları verilen değişimin nasıl dengeye geldiğini nitel olarak bilmemiz yeterli olabilir.
 - Bazı denge hesaplamalarında, ilk adım olarak net değişimin yönünü belirlemek yararlı olabilir.

Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi

- Bir tepkime karışımındaki başlangıç derişimleri için, denge sabiti eşitliğinde olduğu gibi, bir derişimler oranı yazılabilir. Bu orana *“kütlelerin etkisi ifadesi”* denir ve Q_c ile gösterilir. Genel olarak, bir tepkimenin kütlelerin etkisi ifadesi şöyle yazılabilir:

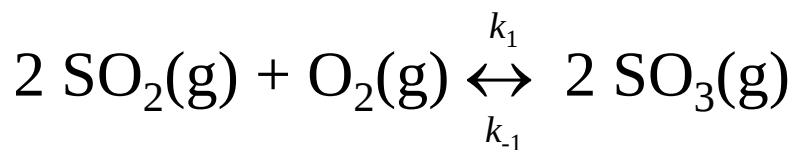
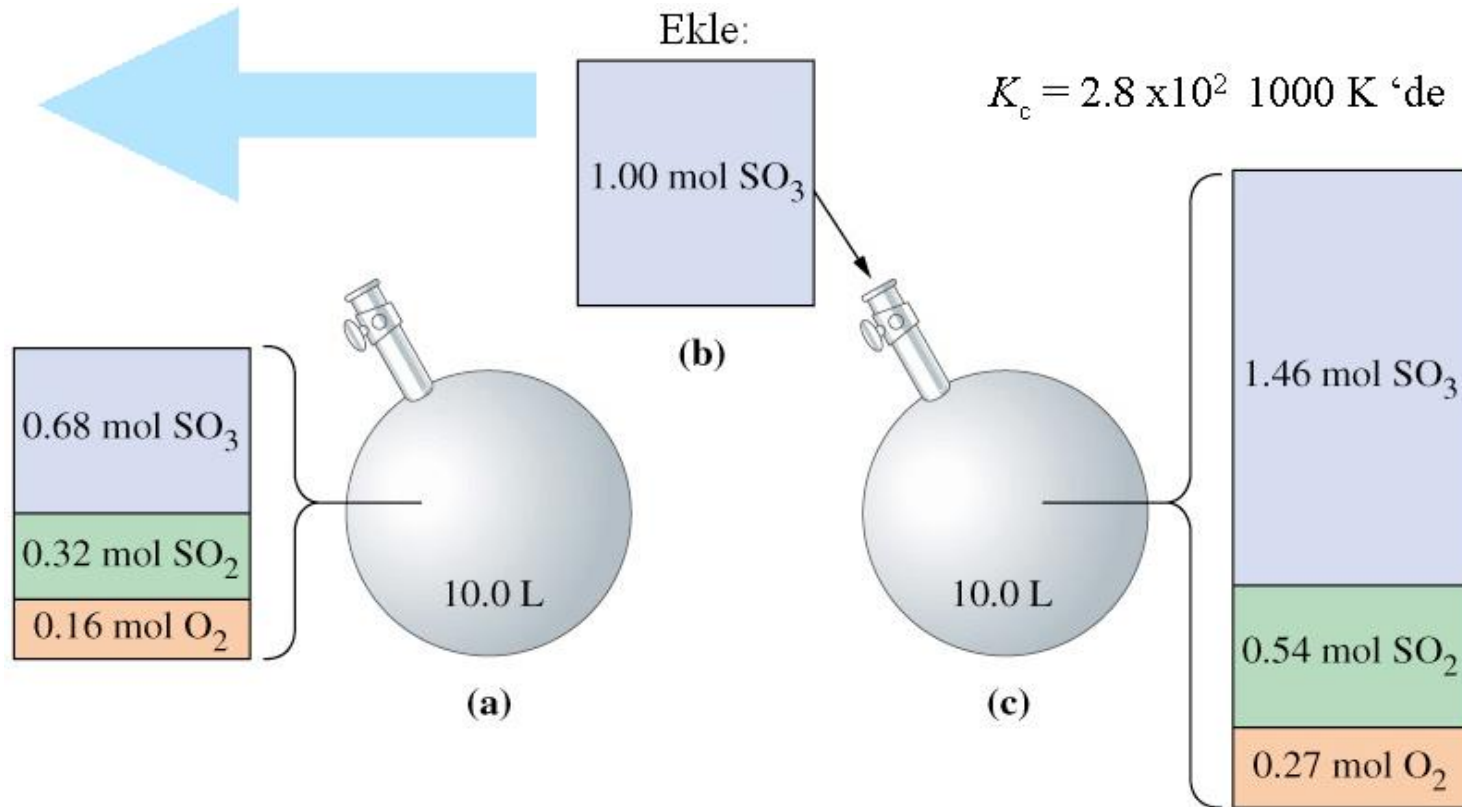
$$Q_c = \frac{[G]_{\text{başl}}^g [H]_{\text{başl}}^h}{[A]_{\text{başl}}^m [B]_{\text{başl}}^n}$$

$$\text{Dengede } Q_c = K_c$$

16-6 Dengeye Etki Eden Etkenler: Le Châtelier İlkesi

- Denge konumunda bulunan bir sistemdeki sıcaklık, basınç veya tepkimeye girenlerin derişimine herhangi bir dış etki olursa, sistem bu etkiye *yeni bir denge oluşturacak şekilde tepki verir.*

Derişimin Dengeye Etkisi



$$Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = K_c$$

$$Q > K_c$$

Basınç ya da Hacim Değişikliğinin Dengeye Etkisi

Sabit sıcaklıktaki *bir denge karışımının basıncı* üç ayrı yolla değiştirilebilir:

- Gaz halindeki bir tepkenin veya ürünün eklenmesi ya da denge karışımından çekilmesi,
- Sabit hacimli tepkime karışımına bir inert gaz eklenmesi,
- Sistemin hacmini değiştirerek basıncı değiştirme.

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{SO}_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{SO}_2}}{V}\right)^2 \frac{n_{\text{O}_2}}{V}} = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} V$$

Hacim Değişikliğinin Dengeye Etkisi

$$K_c = \frac{[G]^g[H]^h}{[C]^c[D]^d} = \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^a} V^{(a+b)-(g+h)}$$
$$= \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^a} V^{-\Delta n}$$

- Bir denge karışımının hacminin *küçülmesi*, net değişimin *daha az mol sayısı içeren gazlar yönüne* kaymasına neden olur. Hacminin *artması* ise, net değişimin *daha fazla mol sayısı içeren gazlar yönüne* kaymasına yol açar.

Sıcaklığın Dengeye Etkisi

- Bir denge karışımının sıcaklığının değiştirilmesi, sisteme ısı verilmesi (sistemin ısıtılması) ya da sistemden ısı alınması (sistemin soğutulması) demektir. Le Chatelier ilkesine göre, sisteme ısı verilmesi tepkimeyi ısı alan (endotermik) yöne, sistemden ısı alınması, tepkimeyi ısı veren (ekzotermik) yöne kaydırır.
- Bir denge karışımının sıcaklığının arttırılması, denge konumunu endotermik tepkime yönüne kaydırır. Sıcaklığın azaltılması ise ekzotermik tepkime yönüne kaydırır.

Katalizörün Dengeye Etkisi

- Bir tepkime karışımına katalizör eklendiğinde *hem ileri yöne doğru, hem de zıt yöne doğru* olan tepkime hızı artar. Denge kısa zamanda kurulur; fakat katalizör denge miktarlarını *değiştirmez*.
- Katalizör tepkimenin mekanizmasını *değiştirir* ve tepkimenin daha düşük eşik enerjili bir mekanizma üzerinden yürümesini sağlar.
- Tersinir tepkimelerde, katalizör denge koşullarını *değiştirmez*.
- Denge konumu tepkime mekanizmasına *bağlı değildir*.

16-7 Denge Hesaplamaları: Bazı Açıklayıcı Örnekler

- Bu bölümde açıklamış olduğumuz denge ilkelerini beş sayısal örnek ile pekiştireceğiz. Sayısal örneklerden ilk dördü gazlarla, beşincisi sulu çözeltideki denge ile ilgilidir.
- Her örneğin, renkli bir yüzeye basılmış “*kısa bir açıklamalar*” kısmı bulunmaktadır.

- Sorular ve Cevaplar

ÖRNEK 16-1

Tepkenlerin ve Ürünlerin Denge Derişimleri. Tepkime (16.3) de 483 K de ölçülen denge derişimleri şunlardır: $[CO] = 1,03 \text{ M}$ ve $[CH_3OH] = 1,56 \text{ M}$. H_2 nin denge derişimi nedir?

Çözüm

Bilinen denge derişimleri denge sabiti eşitliğindeki (16.4) yerlerine konur ve sonra eşitlik bilinmeyen $[H_2]$ için çözülür.

$$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2} = \frac{1,56}{1,03[H_2]^2} = 14,5$$

$$[H_2]^2 = \frac{1,56}{1,03 \times 14,5} = 0,104 \quad [H_2] = \sqrt{0,104} = 0,322 \text{ M}$$

Alıştırma A: Bir başka deneyde, (16.3) tepkimesinde CO ve CH_3OH denge derişimleri eşit bulunmuştur. H_2 nin denge derişimi ne olmalıdır?

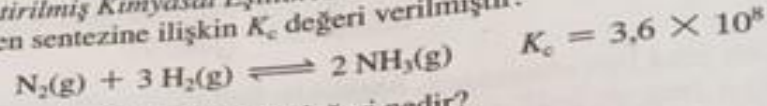
Alıştırma B: Belli bir sıcaklıkta, $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ tepkimesi $K_c = 1,8 \times 10^4$ dür. Eğer N_2 ve NH_3 ün denge derişimleri sırasıyla $0,015 \text{ M}$ ve $2,0 \text{ M}$ ise, H_2 nin denge derişimi nedir?

▲ ŞEKİL 16-3 $CO(g) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$ Tepkimesinde dengeye üç farklı yaklaşım

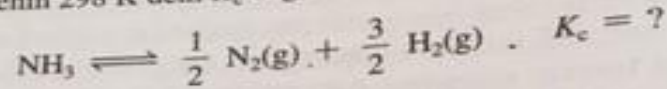
Bu üç halin herbirine ait başlangıç ve denge miktarları Çizelge 16.1 de verilmiştir.
 t_d = dengeye erişme zamanı.

ÖRNEK 16-2

K_c ile Denkleştirilmiş Kimyasal Eşitlik Arasındaki İlişki. Amonyakın, $\text{NH}_3(\text{g})$, 298 K de elementlerinden sentezine ilişkin K_c değeri verilmiştir.

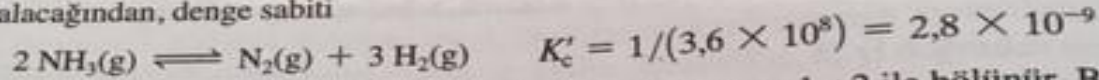


Aşağıdaki tepkimenin 298 K deki K_c değeri nedir?

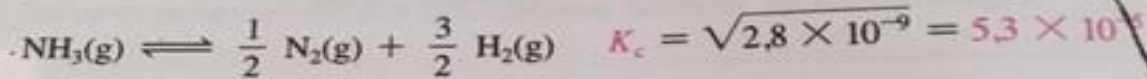


Çözüm

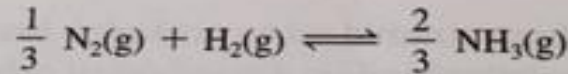
Önce verilen tepkimeyi ters yönde yazalım. Bu durumda $\text{NH}_3(\text{g})$ eşitliğin sol tarafında yer alacağından, denge sabiti



Eşitlik bir mol amonyak için düzenlenecek olursa, tüm katsayılar 2 ile bölünür. Bu durumda K'_c nün karekökü alınmalıdır.



Alıştırma A: Örnek 16-2 deki verileri kullanarak, aşağıdaki tepkimenin 298 K deki K_c değerini belirleyiniz.



Alıştırma B: 184 °C deki $\text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g})$ tepkimesi için $K_c = 7,5 \times 10^2$ dir. Buna göre, 184 °C de $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ tepkimesinin K_c değeri nedir?

ÖRNEK 16-3

K_c ve K_p Arasındaki İlişki: (16.9) Tepkimesinin verilerinden yararlanarak K_p değerini bulun.

Çözüm

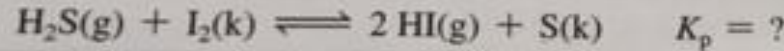
$$K_p = K_c(RT)^{-1} = 2,8 \times 10^2 (0,08206 \times 1000)^{-1} = \frac{2,8 \times 10^2}{0,08206 \times 1000} \\ = 3,4$$

Alıştırma A: 298 K de $2 \text{ NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$ tepkimesi için $K_c = 2,8 \times 10^{-9}$ dur. Bu tepkimenin K_p değeri nedir?

Alıştırma B: 1065 °C de $2 \text{ H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ tepkimesi için $K_p = 1,2 \times 10^{-2}$. Buna göre, 1065 °C de $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ S}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ tepkimesinin K_c değeri nedir?

ÖRNEK 16-4

Saf Katıları ya da Sıvıları İçeren Tepkimelerin Denge Sabiti Eşitliklerinin Yazılması. Aşağıdaki tepkimedeyi, 60 °C de gazların denge kısmi buhar basınçları $P_{\text{HI}} = 3,65 \times 10^{-3}$ atm ve $P_{\text{H}_2\text{S}} = 9,96 \times 10^{-1}$ atm olarak bulunmuştur. Tepkimenin K_p değeri nedir?



Denge...

Çözüm

Saf katıların derişim terimlerinin denge sabiti eşitliğinde yer almaz. Şöyle aşığıdaki gibi bulunur.

$$K_p = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2\text{S}})} = \frac{(3,65 \times 10^{-3})^2}{9,96 \times 10^{-1}} = 1,34 \times 10^{-6}$$

Alıştırma A: Dişler başlıca hidroksiapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ oluşmuştur; bu bileşik ağızda bakteriler tarafından oluşturulan asitli çözeltilerde çözünebilir. Tepkime eşitliği $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{k}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 5 \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ dır. Bu tepkimenin denge sabiti K_c değeri nedir?

Alıştırma B: Su buharı-demir tepkimesi, çoğunlukla yağların kavrulmasında kullanılan $\text{H}_2(\text{g})$ i elde etmek için uygulanır. Demir metali ve su buharı meye girdiğinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{k})$ ve $\text{H}_2(\text{g})$ oluşur. Bu tersinir tepkimenin denge sabiti K_c yazınız. K_c ve K_p değerleri arasındaki ilişki nasıldır? Açıklayınız.

ORNEK 16-5

Dengeye Giden Bir Tepkimede Net Tepkime Yönünün Önceden Belirlenmesi: Su gazı tepkimesinde (C(k) ve H₂O(g) dan CO(g) ve H₂(g) nin oluştuğu tepkime) H₂(g) verimini arttırmak için genellikle "su gazı kaydırma tepkimesi" olarak adlandırılan izlenmeli bir tepkime kullanılmaktadır. Bu tepkimede, su gazındaki CO(g) in bir kısmı H₂(g) e dönüştürülmektedir.



Yaklaşık 1100 K de $K_c = 1,00$ dir. Bu sıcaklıkta 1,00 mol CO, 1,00 mol H₂O, 2,00 mol CO₂ ve 2,00 mol H₂ birlikte tepkimeye sokulmuştur. Dengeye ulaşıldığında, başlangıç miktarlarıyla karşılaştırarak, hangi maddenin daha fazla ve hangisinin daha az miktarda olduğunu belirtiniz.

Çözüm

Bizden istenen, net değişimin yönünün belirlenmesi, yani Q_c değerinin bulunmasıdır. Derişimler Q_c eşitliğine yerleştirilirken, hacim V olarak alınır. Hacimler birbirlerini götürdüklerinden, V değeri önemli değildir.

$$Q_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(2,00/V)(2,00/V)}{(1,00/V)(1,00/V)} = 4,00$$

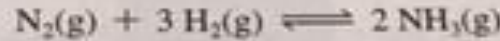
$Q_c > K_c$ (yani $4,00 > 1,00$) olduğundan, net değişim *sola doğrudur*. Denge kurulduğunda; **CO ve H₂O miktarları başlangıçtakinden daha fazla, CO₂ ve H₂ miktarları daha az olacaktır.**

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

Alıştırma B: Eşit kütlelerde CO, H₂O, CO₂ ve H₂ karıştırılmış ve karışım yaklaşık 1100 K e ısıtılmıştır. Denge kurulduğunda, hangi madde miktarı başlangıçtakinden daha fazla, hangi maddenin ki daha az olacaktır?

ÖRNEK 16-6

Le Châtelier İlkesinin Uygulanması. Tepkenlerden Birisinin Artırılan Derişimin Dengeye Etkisi. N_2 , H_2 ve NH_3 ün sabit hacimdeki denge karışımına bir miktar $H_2(g)$ eklenmesinin etkisini belirtiniz.



Çözüm

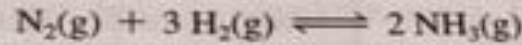
$[H_2]$ artışı, denge konumunu sağa kaydırır. Ancak bu tepkimede, eklenen H_2 nin bir kısmı harcanır. Denge yeniden kurulduğunda, dengede başlangıçtakinden daha fazla H_2 olacaktır. NH_3 miktarı da artacak, ancak N_2 miktarı azalacaktır. Denge karışımında var olan N_2 nin bir kısmı, eklenen H_2 nin bir kısmının NH_3 e dönüşmesi sırasında harcanacaktır.

Alıştırma A: $2 CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 CO_2(g)$ tepkimesinde, sabit hacimdeki denge karışımına O_2 ilavesinin etkisi nedir?

Alıştırma B: Kireç taşının kalsinasyonu (ısısal bozunması), $CaCO_3(k) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(g)$, sönmemiş kirecin, CaO , endüstriyel üretim yöntemidir. Sabit hacimli bir kapta, sabit sıcaklıkta denge oluştuktan sonra dengedeki karışıma bir miktar (a) $CaO(k)$; (b) $CO_2(g)$; (c) $CaCO_3(k)$ eklendiğinde, denge karışımındaki maddelerin miktarları nasıl değişir?

ÖRNEK 16-7

Le Châtelier İlkesinin Uygulanması. Hacim Değişikliğinin Etkisi: $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ ve $\text{NH}_3(\text{g})$ ün bir denge karışımı, 1,50 L lik bir kaptan, 5,00 L lik başka bir kaba aktarılıyor. Dengenin yeniden kurulması için, hangi yönde bir net tepkime olur?



Çözüm

Gaz karışımı daha geniş bir balona aktarıldığında, her gazın kısmi basıncı ve toplam basınç azalır. İster basınç azalmasını, isterse hacim artmasını gözönüne alalım, aynı sonuca varırız. Denge, gaz mol sayısının artacağı yöne kayar. Başlangıçta bulunan NH_3 ün bir kısmı, N_2 ve H_2 ye bozunur. *Dengenin yeniden oluşması için, **zıt yönde (sola doğru)** bir net tepkime meydana gelir.*

Alıştırma A: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ tepkimesi 3,00 L lik bir silindir içinde dengededir. Basınç iki katına çıkarıldığında (silindirin hacmi 1,50 L ye düşürüldüğünde) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ve $\text{NO}_2(\text{g})$ derişimlerine etkisi nasıl olacaktır?

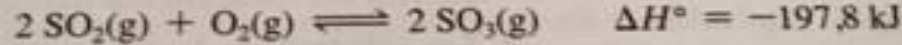
Alıştırma B: Su gazı tepkimesinde sistemin toplam basıncının ya da hacminin değişmesi, $\text{H}_2(\text{g})$ miktarını nasıl etkiler? Açıklayınız.



ÖRNEK 16-8



Le Châtelier İlkesinin Uygulanması. Sıcaklığın Denge Üzerine Etkisi. Aşağıdaki tepkimeyi göz önüne alalım.



Belirli miktarlarda $\text{SO}_2(\text{g})$ ve $\text{O}_2(\text{g})$ den oluşacak $\text{SO}_3(\text{g})$ miktarı, yüksek sıcaklıklarda mı yoksa düşük sıcaklıklarda mı daha fazla olacaktır?

Çözüm

Sıcaklığın artması, tepkimenin endotermik yöne, yani geriye doğru olmasını sağlar. Sıcaklığın azalması ise, ileri yöne (ekzotermik) tepkimeye yol açar. Bundan dolayı, düşük

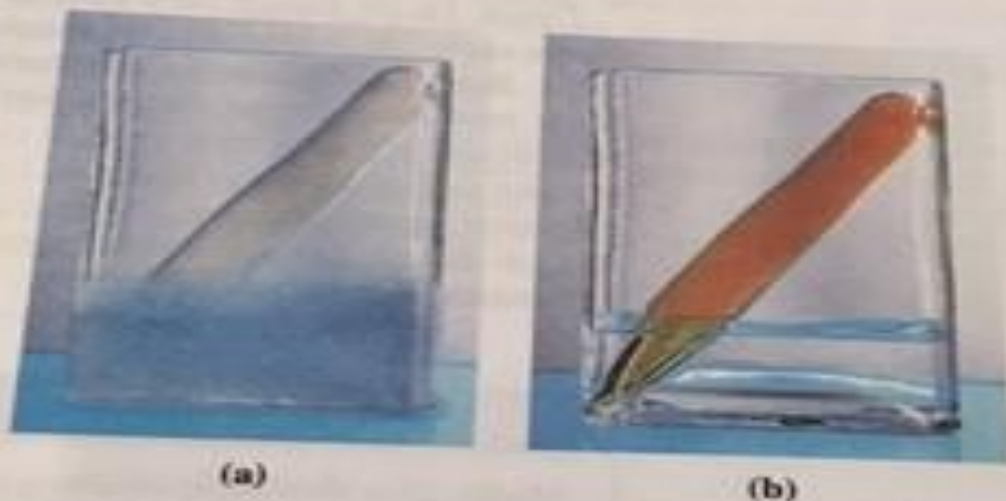
sıcaklıklarda dengedeki SO_3 derişimi daha yüksek olacaktır. *Düşük sıcaklıklarda SO_2 in SO_3 e dönüşümü yeğlenir.*

Alıştırma A: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ tepkimesine ilişkin $\Delta H^\circ = +57,2 \text{ kJ}$ dir. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ den oluşacak $\text{NO}_2(\text{g})$ miktarı yüksek sıcaklıklarda mı yoksa düşük sıcaklıklarda mı daha fazla olacaktır?

Alıştırma B: NH_3 in oluşum entalpisi $\Delta H^\circ_{\text{ol}} [\text{NH}_3(\text{g})] = -46,11 \text{ kJ/mol}$ NH_3 dir. NH_3 in denge derişimi -100°C de mi yoksa 300°C de mi daha fazla olacaktır? Açıklayınız.

ÖRNEK 16-9

Maddelerin Denge Miktarlarından K_c Değerinin Hesaplanması. Diazot tetraoksit, $N_2O_4(s)$, roket yakıtlarının önemli bir bileşenidir. Örneğin, Titan roketinde sıvı hidrazini yükseltgeyici olarak kullanılır. $25^\circ C$ da renksiz bir gaz olan N_2O_4 , kısmen ayrışarak, kırmızı-kahverengi bir gaz olan NO_2 yi oluşturur. Bu iki gazın denge karışımının rengi, sıcaklıkla değişen bağıl oranlarına bağlıdır (Şekil 16-8).



▲ ŞEKİL 16-8 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ dengesi

(a) Kuru buz sıcaklıklarında, N_2O_4 katı halde bulunur. Katı faz ile dengede olan gaz, başlıca renksiz N_2O_4 ve çok az miktardaki kahverengi NO_2 dir. (b) Oda sıcaklığında ya da daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında N_2O_4 erir ve buharlaşır. Dengedeki $NO_2(g)$ oranı, düşük sıcaklıklardakine göre artar; $N_2O_4(g)$ ve $NO_2(g)$ denge karışımının rengi kırmızı-kahverengidir.

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ tepkimesinde, denge $25^\circ C$ 'de kurulur, 3,00 L lik bir kapta iki gazın miktarları 7,64 g N_2O_4 ve 1,56 g NO_2 dir. Bu tepkimenin K_c değeri nedir?

Çözüm

N_2O_4 ve NO_2 için $\text{g} \rightarrow \text{mol} \rightarrow \text{mol/L}$ dönüşümlerinin yapılması gerekir.

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{7,64 \text{ g N}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4}{92,01 \text{ g N}_2\text{O}_4}}{3,00 \text{ L}} = 0,0277 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{1,56 \text{ g NO}_2 \times \frac{1 \text{ mol NO}_2}{46,01 \text{ g NO}_2}}{3,00 \text{ L}} = 0,0113 \text{ M}$$

Şimdi K_c eşitliğini yazalım ve denge derişimlerini yerleştirelim.

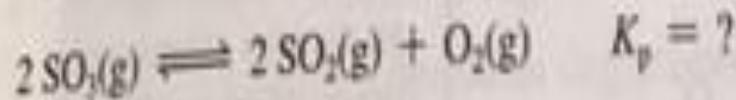
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0,0113)^2}{(0,0277)} = 4,61 \times 10^{-3}$$

Alıştırma A: $2\text{H}_2\text{S(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{(g)} + \text{S}_2\text{(g)}$ tepkimesi 3,00 L lik bir kapta 1405 de dengeye ulaşıyor. Denge de, 0,11 mol $\text{S}_2\text{(g)}$, 0,22 mol $\text{H}_2\text{(g)}$ ve 2,78 mol $\text{H}_2\text{S(g)}$ bulunmaktadır. Bu tepkimenin K_c değeri nedir?

Alıştırma B: $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$ tepkimesi 25°C de dengeye ulaşmaktadır. $K_c = 4,61 \times 10^{-3}$ dır. Eğer 2,26 L lik bir balonda $[\text{NO}_2] = 0,0236 \text{ M}$ ise, kaç gram N_2O_4 bulunmaktadır?

ÖRNEK 16-10

Maddelerin Başlangıç ve Denge Miktarlarından K_p Değerinin Hesaplanması. $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ ve $\text{SO}_3(\text{g})$ içeren denge sülfürik asit üretiminde önemlidir. 900 K de 0,0200 mol SO_3 örneği, 1,52 L lik havası boşaltılmış bir kaba konulduğunda, dengede 0,0142 mol SO_3 olduğu saptanmıştır. 900 K de $\text{SO}_3(\text{g})$ ayrışmasına ilişkin K_p değeri nedir?



Çözüm

Önce K_c yi belirleyelim ve sonra (16.12) eşitliğini kullanarak K_p yi hesaplayalım. Aşağıdaki değişim çizelgesinde anahtar birim, SO_3 miktarındaki *değişmedir*. 0,0200 mol SO_3 den 0,0142 mol SO_3 çıkarıldığında, 0,0058 mol SO_3 ün ayrıştığı belirlenir. Denge kurulurken SO_3 ün harcandığını belirtmek için *negatif* işaret (-0,0058 mol) kullanılır.

"Değişmeler" olarak belirtilen sırada, SO_2 ve O_2 miktarlarındaki değişimler ile SO_3 miktarının değişmesini belirtmeliyiz. Bunun için, denkleştirilmiş eşitlikteki katsayıları (2, 2 ve 1) kullanırız. Yani, SO_3 ün her iki molü ayrıştığında, iki mol SO_2 ve bir mol O_2 oluşur.

$2 \text{SO}_3(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$
0,0200 mol		0,00 mol		0,00 mol
-0,0058 mol		+0,0058 mol		+0,0029 mol
0,0142 mol		0,0058 mol		0,0029 mol
$[\text{SO}_3] = 0,0142 \text{ mol}/1,52 \text{ L}$		$[\text{SO}_2] = 0,0058 \text{ mol}/1,52 \text{ L}$		$[\text{O}_2] = 0,0029 \text{ mol}/1,52 \text{ L}$
$= 9,34 \times 10^{-3} \text{ M}$		$= 3,8 \times 10^{-3} \text{ M}$		$= 1,9 \times 10^{-3} \text{ M}$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{(3,8 \times 10^{-3})^2(1,9 \times 10^{-3})}{(9,34 \times 10^{-3})^2} = 3,1 \times 10^{-4}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 3,1 \times 10^{-4}(0,0821 \times 900)^{(2+1)-2}$$

$$= 3,1 \times 10^{-4}(0,0821 \times 900)^1 = 2,3 \times 10^{-3}$$

Alıştırma A: Havası boşaltılmış 5,00 L'lik bir balon, 1,86 mol NOBr ile doldurulmuştur. 25 °C'de dengede 0,082 mol Br_2 bulunmaktadır. $2 \text{NOBr}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$ tepkimesinin K_c ve K_p sini belirleyiniz.

Alıştırma B: 900 K'de 0,100 mol SO_2 ve 0,100 mol O_2 , 1,52 L'lik havası boşaltılmış bir balona konulmuştur. Dengeye ulaşıldığında, SO_3 miktarı 0,0916 mol olarak bulunmuştur. Bu verileri kullanarak $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ tepkimesinin K_p değerini bulunuz.

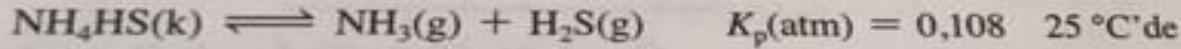
Açıklamalar

2. Tersinir bir tepkimenin kimyasal eşitliği, hem denge sabiti eşitliğinin yazılmasına, hem de bir maddenin denge miktarı ile diğerlerinin denge miktarları arasında bir ilişki kurulabilmesi için gerekli dönüşüm faktörlerinin (stökiyometrik faktörler) sağlanmasına olanak sağlar.

3. Gaz dengeleri için K_c ya da K_p kullanılabilir. Genel olarak, eğer madde miktarları ve hacimler verilmiş ise K_c yi kullanmak daha kolaydır. Eğer kısmi basınçlar verilmiş ise K_p yi kullanmak daha uygundur. İster K_c , isterse K_p ile çalışılsın ya da ikisi arasındaki ilişki incelensin, denklemler daima, verilen kimyasal eşitliklere dayandırılmalıdır.

ÖRNEK 16-11

Denge Kısmi Basınçlarının ve Denge Toplam Basıncının K_p Değerinden Yararlanılarak Belirlenmesi. Fotoğraf banyolarında kullanılan amonyum hidrojen sülfür, $\text{NH}_4\text{HS}(\text{k})$, kararsız bir bileşiktir ve oda sıcaklığında ayrışır.



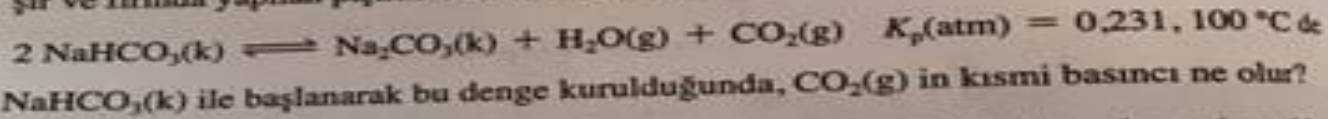
Bir $\text{NH}_4\text{HS}(\text{k})$ örneği, 25°C de havası boşaltılmış bir balona konulmuştur. Denge de toplam gaz basıncı nedir?

Çözüm

Bu tepkimenin K_p değeri, $\text{NH}_3(\text{g})$ ve $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ in atmosfer cinsinden verilmiş olan denge kısmi basınçlarının çarpımına eşittir. (K_p eşitliğinde, katı NH_4HS için hiç bir değer yazılmaz). Ayrıca bu gazlar eşit mol sayısında oluştuklarından, $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}}$ dir. Önce P_{NH_3} değeri, daha sonra da P_{toplam} bulunur.

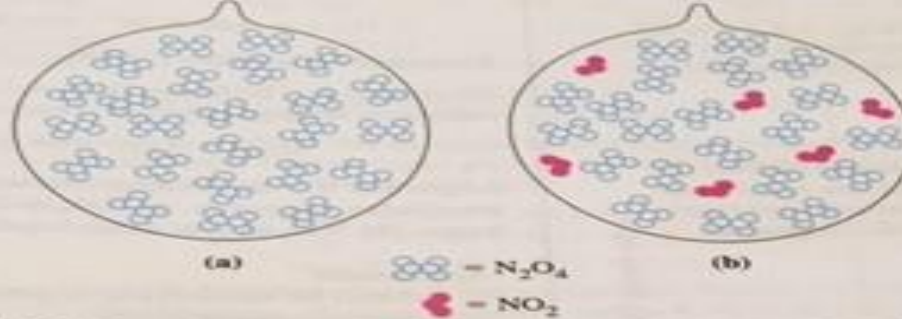
$$\begin{aligned} K_p &= (P_{\text{NH}_3})(P_{\text{H}_2\text{S}}) = (P_{\text{NH}_3})(P_{\text{NH}_3}) = (P_{\text{NH}_3})^2 = 0,108 \\ P_{\text{NH}_3} &= \sqrt{0,108} = 0,329 \text{ atm} \quad P_{\text{H}_2\text{S}} = P_{\text{NH}_3} = 0,329 \text{ atm} \\ P_{\text{top}} &= P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,329 \text{ atm} + 0,329 \text{ atm} = 0,658 \text{ atm} \end{aligned}$$

Alıştırma A: Sodyum hidrojen karbonat (yemek sodası) yüksek sıcaklıklarda ayrışır ve fırında yapılan pişirmelerde $\text{CO}_2(\text{g})$ kaynaklarından birisidir.



Alıştırma B: Yukarıdaki örnekte (Örnek 16-11) sözü edilen balona, denge kısmi basıncını $0,500 \text{ atm}$ e yükseltmek için yeterli miktarda $\text{NH}_3(\text{g})$ eklenirse, denge yeniden kurulduğunda toplam gaz basıncı ne olur?

Örnek 16-12
Denge, Derişimlerinin Başlangış Koşulları Yardımıyla Hesaplanması. 0,0240 mol $N_2O_4(g)$ örneği, 0,372 L. lik bir balonda 25 °C de $NO_2(g)$ ile dengeye getirilmiştir. Dengedeki N_2O_4 miktarını hesaplayınız (şekil 16-10)



▲ şEKİL 16-10 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ Tepkimesinin 25 °C de dengesini (Örnek 16-12 nin açıklanması)

Gösterilen her "molekül" 0,001 molü belirtir. (a) Başlangışta, ampul 0,024 mol N_2O_4 içerir ve bu 24 "molekül" ile gösterilmiştir. (b) Denge de, bazı N_2O_4 molekülleri NO_2 ye ayrışmıştır. Denge konumunda, 21 N_2O_4 molekülü ve 6 NO_2 molekülü, 0,021 mol N_2O_4 ve 0,006 mol NO_2 ye karşılık gelir.

Çözüm

Dengenin kurulması için ayrışması gereken N_2O_4 miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Burada ilk kez bir cebirsel bilinmeyenle, x , karşılaşacağız. x = ayrışan N_2O_4 mol sayısı olsun. Aşağıdaki değişim çizelgesinde, $-x$ değeri "değişme" olarak belirtilen sırada yer alır. NO_2 nin stokiyometrik katsayısı 2, N_2O_4 in ki 1 olduğundan, oluşan NO_2 miktarı $+2x$ dir.

Tepkime:	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2 NO_2(g)$
başl. miktarları:	0,0240 mol		0,00 mol
değişmeler:	$-x$ mol		$+2x$ mol
denge miktarları:	$(0,0240 - x)$ mol		$2x$ mol
denge derişimleri:	$[N_2O_4] = (0,0240 - x \text{ mol})/0,372 \text{ L}$		$[NO_2] = 2x \text{ mol}/0,372 \text{ L}$

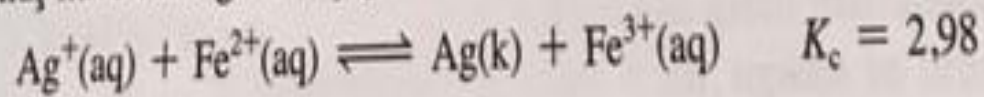
$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2x}{0,372}\right)^2}{\left(\frac{0,0240 - x}{0,372}\right)} = \frac{4x^2}{0,372(0,0240 - x)} = 4,61 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 = 4,12 \times 10^{-5} - (1,71 \times 10^{-3})x$$

$$x^2 + (4,28 \times 10^{-4})x - 1,03 \times 10^{-5} = 0$$

ÖRNEK 16-13

Denge Hesaplamalarında Kütlelerin Etkisi İfadesinin, Q_c , Kullanılması. Başlangıç derişimleri $[Ag^+] = 0,200\text{ M}$, $[Fe^{2+}] = 0,100\text{ M}$ ve $[Fe^{3+}] = 0,300\text{ M}$ olan bir çözeltiye katı gümüş ilave edildiğinde, aşağıdaki tersinir tepkime meydana gelmektedir.



Çözüm

Tepkimeye katılan iyonlar ve ürünler başlangıçta var olduklarından, net değişimin hangi yöne olacağını belirlemek için, kütlelerin etkisi ifadesini, Q_c kullanmamız gerekir.

$$Q_c = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0,300}{(0,200)(0,100)} = 15,0$$

Q_c (15,0), K_c (2,98) den daha büyük olduğundan zıt yönde, *sola doğru*, bir tepkime olur. Fe^{3+} molaritesindeki değişmeyi x ile gösterelim. *Sola doğru* net bir tepkime olduğundan, eşitliğin sol tarafındaki iyonlara ilişkin değişimler pozitif, sağ taraftaki değişimler negatif alınır. Konu ile ilgili veriler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Tepkime:	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	Ag(s)	+	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
Başl. der.:	0,200 M		0,100 M				0,300 M
değişimler:	+x M		+x M				-x M
denge der.:	(0,200 + x) M		(0,100 + x) M				(0,300 - x) M

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{(0,300 - x)}{(0,200 + x)(0,100 + x)} = 2,98$$

İkinci dereceden bir denklem olan bu eşitlik, Ek A-3 de gösterildiği şekilde çözülürse, $x = 0,11$ bulunur. Diğer x değeri uygun değildir. Bulunan x değeri, değişim çizelgesinde yerine konursa, denge derişimleri elde edilir.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{denge}} = 0,200 + 0,11 = 0,31 \text{ M}$$

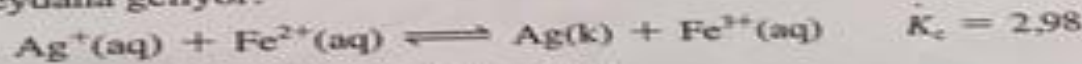
$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{denge}} = 0,100 + 0,11 = 0,21 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{denge}} = 0,300 - 0,11 = 0,19 \text{ M}$$

Sonuçların Kontrolü: Eğer hesaplama doğru yapılmış ise, hesaplanan denge derişimleri kütlelerin etkisi ifadesine, Q_c , konulduğunda, verilen K_c değerine çok yakın bir değerin elde edilmesi gerekir.

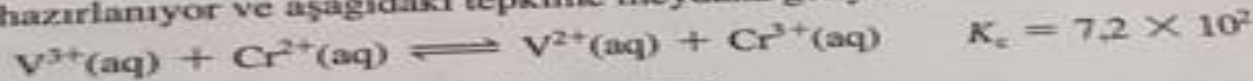
$$Q_c = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{(0,19)}{(0,31)(0,21)} = 2,9 \quad (K_c = 2,98)$$

Alıştırma A: 1,20 M $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ya aşırı Ag(k) ekleniyor ve aşağıda verilen tersinir tepkime meydana geliyor.



çözeltideki iyonların denge derişimleri nedir?

Alıştırma B: $[\text{V}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}] = 0,0100 \text{ M}$ ve $[\text{V}^{2+}] = [\text{Cr}^{3+}] = 0,150 \text{ M}$ ile bir çözelti hazırlanıyor ve aşağıdaki tepkime meydana geliyor.



Denge kurulduğunda, iyon derişimleri ne olur?

(*İpucu:* Uygun bir noktada eşitliğin her iki yanının kare kökü alınarak cebir önemli ölçüde basitleştirilebilir)

