

GENEL KİMYA

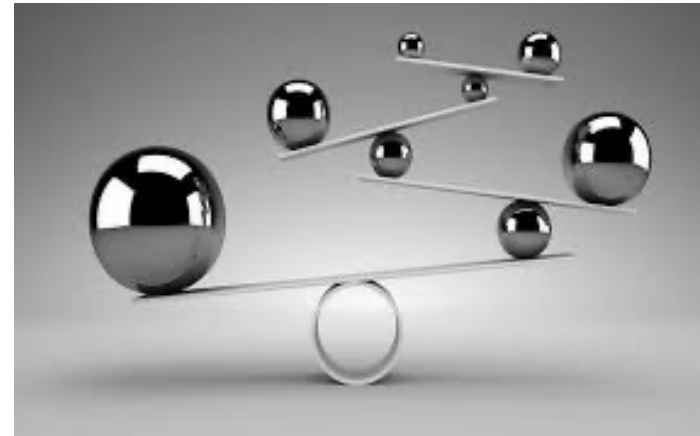
Prensipieri ve Modern Uygulamaları

Petrucci • Harwood • Herring

8. Baskı

Kimyasal Denge

Prof.Dr. Demet KARACA BALTA

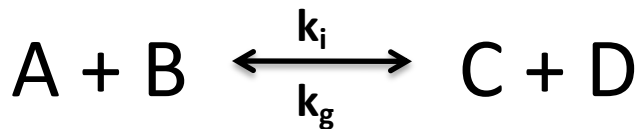


Kimyasal Denge

- İki yönlü bir tepkimede ürünlerin meydana geliş hızının, ürünlerden tekrar tepkimeye girenlerin meydana geliş hızına eşit olduğu durum “kimyasal denge” olarak adlandırılır.



ya da



k_i = İleri yöndeki hız sbt i

k_g = Geri yöndeki hız sbt i

$$k_i = k_g \neq 0$$

Denge Sabiti ifadesi

- K_c = Konsantrasyon cinsinden denge sabiti ifadesi



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

K_c denge sabitinin sayısal değeri, tepkimeye ve sıcaklığa bağlıdır.

- Dinamik denge genellikle basit fiziksel olayları (buhar basıncı, çözünürlük ve dağılma katsayısı) verirken kullanılır.
- Bir sıvının buhar basıncı, sıvı-buhar dengesi kurulduğunda buharın uyguladığı basınçtır.
- Çözünebilen bir katının çözünürlüğü, denge konumuna bağlı bir özelliktir.
- Çözünen bir katının, birbiriyle karışmayan iki çözücü arasındaki dağılma katsayısı, denge konumuna bağlı bir özelliktir.

Yukarıda verilen bu üç özellikler denge sabiti denen nicelikle verilir.

Kc ile denkleştirilmiş kimyasal eşitlik arasındaki ilişki

- Eğer tepkime ters çevrilirse Kc değerinin de tersi alınır ($1/Kc$).
- Denkleştirilmiş eşitliğin katsayıları bir çarpan (2, 3, 4..) ile çarpılırsa, bu çarpan denge sabitine üs olarak verilir (Kc^2 , Kc^3 , Kc^4 ...)
- Denkleştirilmiş eşitliğin katsayıları bir bölen (2, 3, 4..) ile bölünürse, denge sabitinin bölene göre (karekök, küpkök...) alınır.
- Denkleştirilmiş eşitlik toplanırsa denge sabitleri çarpılır.

Gaz dengeleri denge sabiti

- K_p = Kısmi basınçlar cinsinden denge sabiti ifadesi



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

K_c denge sabitinin sayısal değeri, tepkimeye ve sıcaklığa bağlıdır.

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n_{\text{gaz}}}$$

$$R = 0,082 \text{ L.atm/mol.K}$$

$$\Delta n = n_{\text{ürünler}} - n_{\text{girenler}}$$

Sitokiyometrik katsayıların farkı

Denge Sabitinin Büyüklüğünün Önemi

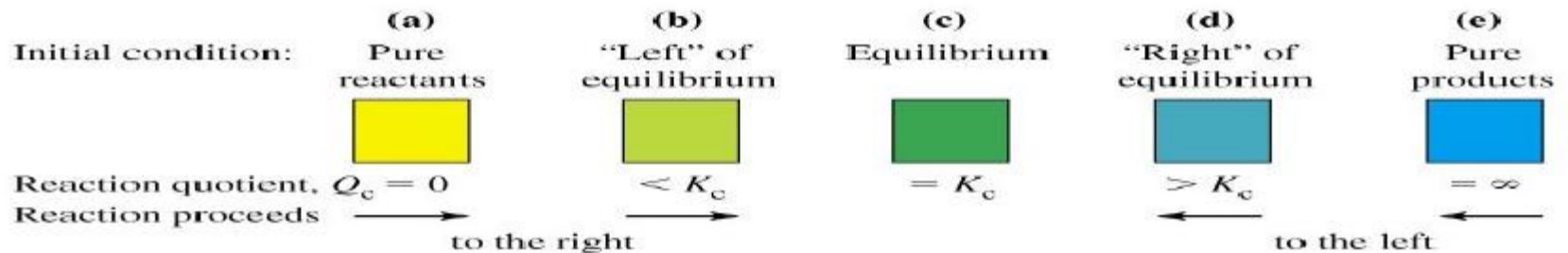
Her kimyasal tepkimenin bir denge sabiti vardır; fakat bunlar çok sık kullanılmazlar. Çünkü çoğu tepkime tam yürüyen tepkime olarak düşünülür.

- Eğer bir tepkime tam yürüyen bir tepkime ise, tepkimeye giren maddelerden birisi (veya daha fazlası) tamamen harcanır. Bu durumda denge sabiti eşitliğinin paydasındaki derişim terimi, “sıfıra” yakın bir değerde olacağından denge sabitinin değeri çok büyük olur.
- K_c ve K_p ’nin çok büyük sayısal değerleri, ileriye doğru olan tepkimenin tam ya da hemen hemen tam olarak gerçekleştiğini gösterir.
- K_p ya da K_c değerlerinin çok küçük olması ileriye doğru olan tepkimenin önemli ölçüde gerçekleşmediğini gösterir.

Kütlelerin etkisi ifadesi : Q

Net tepkimenin yönünün belirlenmesi

- Bir tepkime karışımındaki başlangıç derişimleri için, denge sabiti eşitliğinde olduğu gibi, bir derişimler oranı yazabiliriz. Bu orana **Kütlelerin etkisi ifadesi** denir ve Q ile gösterilir.



Kütlelerin etkisi ifadesi : Q

- Qc hesabında istenilen zamandaki konsantrasyonlar kullanılarak hesaplama yapılırken Kc hesabında denge anındaki konsantrasyonlar kullanılır.



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

Le Chatelier Prensibi

- Denge konumunda bulunan bir sisteme herhangi bir dış etki yapıldığında sistem bu etkiyi azaltacak yönde tepki gösterir ve yeni bir denge oluşturur.
- Denge konumundaki bir sisteme dışarıdan herhangi bir etki yapılmadıkça denge sonsuza kadar değişmez.

Derişimin dengeye etkisi

- Bir denge reaksiyonunda maddelerden birinin derişimi arttırılırsa denge, derişimi arttırılan maddeyi azaltacak yönde; maddelerden birinin derişimi azaltılırsa denge, derişimi azaltılan maddeyi arttıracak yönde tepki gösterir.

Basınç ya da hacmin dengeye etkisi

- Sabit sıcaklıkta bir denge karışımının basıncını üç yolla değiştirebiliriz:
 - 1- Denge karışımına gaz halindeki tepkenlerden ya da ürünlerden ilave edilebilir; ya da karışımdan gaz halindeki bir madde çekilir.
 - 2- Sbt hacimdeki tepkime karışımına tepken ya da ürün olmayan bir gaz eklenebilir. **Bu durumda toplam basınç artar, ama tepkime maddelerinin kısmi basınçları değişmez.** Böyle bir durumda denge değişmez.
 - 3- Sistemin hacmi değiştirilerek basınç değiştirilebilir. Sistemin hacminin artması, basıncı düşürür ya da tam tersi durum geçerlidir.

!!!!Bir gaz dengesinde hacmin “küçültülmesi”, dengenin daha az mol sayısı içeren gazlar tarafına kaymasına neden olur.

Sıcaklığın dengeye etkisi

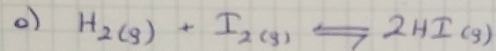
- Bir denge karışımının sıcaklığının değiştirilmesi demek sisteme ısı verilmesi ya da sistemden ısı alınması anlamına gelir. Le Chatelier ilkesine göre;
- ✓ Bir denge karışımının “sıcaklığının arttırılması” denge konumunu endotermik tepkime yönüne, “sıcaklığın azaltılması” ekzotermik tepkime yönüne kaydırır.

Katalizörün dengeye etkisi

- Katalizör hem ileriye doğru hem de geriye doğru olan tepkimeyi hızlandırır. Böylece denge daha kısa sürede kurulur.
- Fakat katalizör denge konumunu değiştirmez yani “dengeye etki etmez”...

ÖRNEK 700°C'de 1 L'lik balona 1 mol $H_2(g)$ konularak aşağıdaki reaksiyona göre dengeye varması sağlanıyor. Denge halinde H_2 ve I_2 'nin %78'i $HI(g)$ ya dönüştüğü yapılan analiz sonucunda bulunduğuna göre;

- Denge anında ortamda bulunan her bir gazın konsantrasyonunu
- Her bir gazın kısmi basıncını
- K_c ve K_p değerini bulunuz.



başlangıç	1 mol	1 mol	-	
değişim	-0,78	-0,78	$2 \times 0,78$	$[] = \frac{n}{V} \quad [H_2] = 0,22 M$
denge	0,22	0,22	1,56	$[I_2] = 0,22 M$ $[HI] = 1,56 M$

Not: $V = 1 L$

b) $PV = nRT \quad P_{H_2} = \frac{0,22 \cdot 0,082 \cdot (700 + 273)}{1 L} = 17,6 \text{ atm}$

$P_{I_2} = (0,22 \cdot 0,082 \cdot 973) / 1 L = 17,6 \text{ atm}$

$P_{HI} = (1,56 \cdot 0,082 \cdot 973) / 1 L = 124,5 \text{ atm}$

c) $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{1,56^2}{0,22 \cdot 0,22} = 50,28$

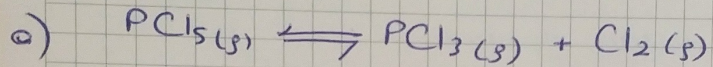
$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad K_p = 50,28 \cdot (RT)^0$

$K_p = K_c = 50,28$

Örnekle PCl_5 'in dengeye reaksiyonu verilmistir. 1 atm ve 200°C 'de gaz halindeki 20,85g $\text{PCl}_5(\text{s})$ 'in dengeye vardiktan sonraki hacmi 5,82 L olduguna göre;

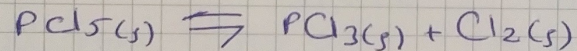
a) PCl_5 'in ayrışma miktarı

b) K_p ve K_c dengesi sabitlerini bulunuz. (P: 31 g/mol
Cl: 35,5 g/mol)



$$M_{\text{PCl}_5} = 208,5 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{PCl}_5} = \frac{20,85}{208,5} = 0,1 \text{ mol}$$



Başlangıç	0,1	—	—
Değişim	-x	+x	+x
Denge	0,1-x	x	x

$$n_T = 0,1 - x + x + x = (0,1 + x) \text{ mol}$$

$$PV = nRT \quad 1 \times 5,82 = n \cdot 0,082 \cdot (200 + 273)$$

$$n_T = 0,15 \text{ mol} \quad n_T = 0,1 + x = 0,15$$

$$x = \underline{\underline{0,05 \text{ mol}}}$$

$$b) P_{\text{PCl}_3} = P_T \cdot X_{\text{PCl}_3} = 1 \cdot \frac{0,05}{0,15} = 0,333 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = P_T \cdot X_{\text{Cl}_2} = 1 \cdot \frac{0,05}{0,15} = 0,333 \text{ atm}$$

$$P_{\text{PCl}_5} = P_T \cdot X_{\text{PCl}_5} = 1 \cdot \frac{0,1 - 0,05}{0,15} = 0,333 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,333 \cdot 0,333}{0,333} = 0,333 \text{ atm}$$

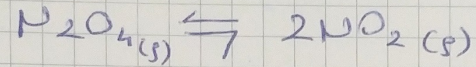
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = K_c (RT)^1$$

$$0,333 = K_c \cdot 0,082 \cdot 4,73$$

$$K_c = 8,58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Örnek: 35°C 'de 1 atm toplam basıncı
 N_2O_4 'ün NO_2 'ye disosiyasyon kısmı (ayrışma)
 0,270 olduğuna göre $K_p = ?$



$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	
Başl.	1	—
Değişim.	-0,270	+2 · 0,27
Değer	1-0,270	0,54 mol.

$$n_T = 0,73 + 0,54 = 1,270 \text{ mol.}$$

$$P_{\text{NO}_2} = P_T \cdot X_{\text{NO}_2} = 1 \cdot \frac{0,54}{1,27}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = P_T \cdot X_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1 \cdot \frac{0,73}{1,27}$$

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{0,54}{1,27}\right)^2}{\frac{0,73}{1,27}} = \frac{0,54^2}{1,27 \cdot 0,73} = 0,3145 \text{ atm}$$