

## 5.60 Termodinamik ve Kinetik

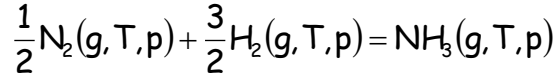
Bahar 2008

Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

### Kimyasal Denge

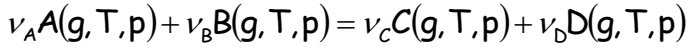
#### İdeal gazlar

Soru: Aşağıdaki gibi bir tepkime veren bir ideal gaz karışımının bileşimi nedir?



Denge durumunda  $p_{\text{N}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  ve  $p_{\text{NH}_3}$  değerleri nedir?

Daha genel bir duruma bakalım



$\nu_i$  değerleri stikiyometrik katsayıları göstermektedir?

Kısmi basınçları  $p_A = x_A p$ ,  $p_B = x_B p$ ,  $p_C = x_C p$ ,  $p_D = x_D p$  olan A, B, C ve D ideal gaz karışımını alalım.

Bu karışım dengede midir?

Buna cevap vermek için  $\Delta G$  değerini bulup tepkimenin cereyan edip etmeyeceğini bulmalıyız.

Bir karışımdaki ideal gaz için olan kimyasal potansiyeli ve  $G = \sum_i n_i \mu_i$  olduğunu biliyoruz.

$$\Rightarrow \Delta G(\varepsilon) = \varepsilon \{ [\nu_C \mu_C(\text{g}, T, p) + \nu_D \mu_D(\text{g}, T, p)] - [\nu_A \mu_A(\text{g}, T, p) + \nu_B \mu_B(\text{g}, T, p)] \}$$

Burada  $\varepsilon$  gelişigüzel olarak alınmış ve tepkimenin biraz cereyan etmesini sağlayan küçük bir değerdir .

Ayrıca  $\mu_i(g, T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i$  olduğunu biliyoruz (burada gerçekte  $p_i/1\text{bar}$  şeklindedir)

Burada  $\mu_i^\circ(T)$  "i" türünün 1bar basınç altında ve saf haldeki standart kimyasal potansiyelidir

$$\Rightarrow \Delta G(\varepsilon) = \varepsilon \left\{ [v_C \mu_C^\circ(T) + v_D \mu_D^\circ(T)] - [v_A \mu_A^\circ(T) + v_B \mu_B^\circ(T)] + RT \ln \left( \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right) \right\}$$

Burada  $\varepsilon=1$  alırsak

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Burada

$$\Delta G^\circ = [v_C \mu_C^\circ(T) + v_D \mu_D^\circ(T)] - [v_A \mu_A^\circ(T) + v_B \mu_B^\circ(T)]$$

ve

$$Q = \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}}$$

$\Delta G^\circ$  saf tepkenleri saf ürünlere dönüştürmek için olan standart serbest enerji değişimidir.

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{tep}}^\circ = \Delta H_{\text{tep}}^\circ + T \Delta S_{\text{tep}}^\circ$$

veya

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{oluş}}^\circ (\text{ürünler}) - \Delta G_{\text{oluş}}^\circ (\text{tepkenler})$$

$\Delta G(\varepsilon) < 0$  ise tepkime kendiliğinden cereyan eder ve daha fazla ürün oluşur

$\Delta G(\varepsilon) > 0$  ters tepkime kendiliğinden olur

$\Delta G(\varepsilon) = 0$  denge durumu olup hiçbir tepkime kendiliğinden cereyan etmez

Denge durumunda  $\Delta G(\varepsilon) = 0$  olduğundan  $\Delta G_{\text{tep}}^\circ = -RT \ln Q_{\text{denge}}$  bulunur

$Q_{\text{denge}} = K_p$  denge sabiti olarak alınır

$$K_p = \left( \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{denge}} = p^{\Delta v} \left( \frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} \right)_{\text{denge}} = p^{\Delta v} K_x$$

Dolayısıyla  $\Delta G_{\text{tep}}^{\circ} = -RT \ln K_p, K_p = e^{-\Delta G^{\circ} / RT}$

Buradan görüldüğü üzere  $K_p(T)$  toplam basınç  $p$ 'nin bir fonksiyonu değildir

Ayrıca  $K_x(p, T) = p^{-\Delta v} K_p$

Hatırlanacağı gibi tüm  $p_i$  değerleri 1 bar'a bölüldüğünden  $K_p$  ve  $K_x$  birimsizdir

Örnek  $H_2(g) + CO_2(g) = H_2O(g) + CO(g)$   $T=298 \text{ K}, p=1 \text{ bar}$

	$H_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$CO(g)$
Başlangıçtaki mol sayısı	a	b	0	0
Denge durumundaki mol sayısı	a-x	b-x	x	x

Dengedeki toplam mol sayısı =  $(a - x) + (b - x) + 2x = a + b$

$$\text{mol kesirleri} = \frac{a-x}{a+b} \quad \frac{b-x}{a+b} \quad \frac{x}{a+b} \quad \frac{x}{a+b}$$

$$\Delta G_{\text{oluş}}^{\circ} (\text{kJ/mol}) \quad 0 \quad -396 \quad -228,6 \quad -137,2$$

Dolayısıyla

$$\Delta G_{\text{tep}}^{\circ} = 28,6 \text{ kJ/mol} \Rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{28600 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/K-mol} \times 298 \text{ K}}\right) = e^{-11,54} = 9,7 \times 10^{-6}$$

$$\text{Ayrıca } K_p = \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{H_2} p_{CO_2}} = \frac{x_{H_2O} x_{CO}}{x_{H_2} x_{CO_2}} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$a=1 \text{ mol}$  ve  $b=2 \text{ mol}$  olsun

Bu durumda

$$\frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = 9,7 \times 10^{-6} \text{ şeklinde 2.derece zor bir denklemin çözülmesi}$$

gerekir.Bunun iki yolu vardır.

a) yaklaşık metodu kullanarak

$K \ll 1$  olduğundan  $x \ll 1$  olmalıdır

Bu durumda  $1-x \approx 1$  ve  $2-x \approx 2$  olur. Burumda

$$\frac{x^2}{(1-x)(2-x)} \approx \frac{x^2}{2} = 9,7 \times 10^{-6}$$

$$x = 0,0044 \text{ mol (gerçekten de } \ll 1)$$

b) Tam çözüm

$$\frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \frac{x^2}{x^2 - 3x + 2} = 9,7 \times 10^{-6}$$

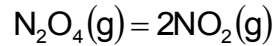
$$= x^2(1 - 9,7 \times 10^{-6}) + 3x(9,7 \times 10^{-6}) - 2(9,7 \times 10^{-6}) = 0$$

$$x = \frac{3(9,7 \times 10^{-6})}{2(9,7 \times 10^{-6})} \pm \frac{\sqrt{9(9,7 \times 10^{-6}) + 4(1 - 9,7 \times 10^{-6})2(9,7 \times 10^{-6})}}{2(1 - 9,7 \times 10^{-6})}$$

$$+ \text{ kökü alılırs } \Rightarrow x = 0,0044 \text{ mol}$$

"-" işaret fiziksel olarak mümkün değildir

Toplam basıncın etkisi



Başlangıç mol sayısı    n        0

Dengedeki mol sayısı   n-x        2x

Toplam mol sayısı = n - x + 2x = n + x

Dengedeki mol kesirleri    $\frac{n-x}{n+x}$      $\frac{2x}{n+x}$

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{p^2 x_{\text{NO}_2}^2}{p x_{\text{N}_2\text{O}_4}} = p \frac{\left(\frac{2x}{n+x}\right)^2}{\left(\frac{n-x}{n+x}\right)} = p \frac{4x^2}{n^2 - x^2}$$

$$K_p = p \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \text{Burada } \alpha=x/n \text{ tepkimeye giren kesri}$$

$$(1-\alpha^2) \frac{K_p}{4p} = \alpha^2$$

$$\alpha^2 \left(1 + \frac{K_p}{4p}\right) = \frac{K_p}{4p}$$

$$\alpha^2 = \frac{\frac{K_p}{4p}}{\left(1 + \frac{K_p}{4p}\right)} = \frac{1}{\left(1 + \frac{4p}{K_p}\right)}$$

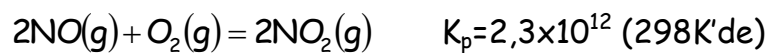
$$\Rightarrow \alpha = \left(1 + \frac{4p}{K_p}\right)^{-1/2}$$

∴ p büyüdükçe α'da artar

### Basınc için Le Chatelier prensibi

Basıncın artması durumunda denge toplam mol sayısını dolayısıyla hacimi azaltacak yönde değiştirir. Örneğin yukarıdaki örnekte p'nin artırılması dengeyi tepkenlere doğru kaydırır.

### Başka bir örnek



$$\text{Başlangıç mol sayısı} \quad 2 \quad 1 \quad 0$$

$$\text{Dengedeki mol sayısı} \quad 2-2x \quad 1-x \quad 2x$$

$$\text{Toplam mol sayısı} = 2 - 2x + 1 - x + 2x = 3 - x$$

$$\text{Dengedeki mol kesirleri} \quad \frac{2(1-x)}{3-x} \quad \frac{1-x}{3-x} \quad \frac{2x}{3-x}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{p^2 x_{\text{NO}_2}^2}{p^3 x_{\text{NO}}^2 x_{\text{O}_2}} = \frac{1}{p} \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{NO}}^2 x_{\text{O}_2}} = \frac{1}{p} \frac{x^2 (3-x)}{(1-x)^3}$$

$$K_p \gg 1 \text{ dolayısıyla } x \approx 1 \Rightarrow 3-x=2$$

$$K_p = \frac{2}{p(1-x)^3} \text{ veya } (1-x)^3 = \frac{2}{pK_p}$$

$$x = 1 - \left( \frac{2}{pK_p} \right)^{1/3}$$

Bu durumda eğer  $p \uparrow$  ise  $x \uparrow$  olup bu Le Chatelier prensibi ile uyum içindedir

