

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

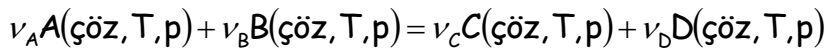
Çözeltilerde Denge

Çözeltideki moleküller için olan kimyasal potansiyel ideal gazlarınkine çok benzeyen bir formül ile verilir

$$\mu_{A_i}(T, p, c_A) = \mu_A^\circ(T, p) + RT \ln c_A = \mu_A^\circ(T, p) + RT \ln[A]$$

Burada $\mu_A^\circ(T, p)$ standart kimyasal potansiyelinin hassas bir şekilde tanımlanması çok daha zordur. Bu değer verilen bir pH ve tuz konsantrasyonu...vs. gibi önceden tanımlanması gereken tüm çözelti özelliklerine göre tanımlanır. Biz bunlara girmeyeceğiz ve standart halin uygun bir şekilde tanımlanmış olduğunu farz edeceğiz.

Standart kimyasal potansiyel $\mu_A^\circ(T, p)$ verilince ideal gazlarda takip ettiğimiz yolu kullanarak çözeltideki bir tepkime için



Bir önceki derste ideal gazlar için yaptığımız irdelemeyi takip ederek

$$\Delta G(\varepsilon) = \varepsilon \left\{ \left[\nu_C \mu_C^\circ(T) + \nu_D \mu_D^\circ(T) \right] - \left[\nu_A \mu_A^\circ(T) + \nu_B \mu_B^\circ(T) \right] + RT \ln \left(\frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} \right) \right\}$$

olur. Buradan denge sabiti

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

şeklindedir.

Burada denge sabiti $K = Q_{\text{den}} = \left(\frac{[C]^{v_c} [D]^{v_d}}{[A]^{v_a} [B]^{v_b}} \right)$ şeklinde verilir. Buradaki

konsantrasyonlar da denge konsantrasyonlarıdır.

K'nın(veya K_p 'nin) sıcaklığa bağılılığı

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d\Delta G^\circ}{dT}$$

Sabit basınç ve/veya çözeltilerinin ($p=1$ bar , pH sabit etc...)

$$\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_{1\text{bar}, \text{pH}, \dots \text{etc.}}$$

Temel denklemlerden

$$dG = -SdT + VdP = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^\circ(T)$$

$$\therefore \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T)}{RT^2} + \frac{1}{RT} \Delta S^\circ(T)$$

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2}}$$

Bunu integre edersek

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} dT$$

Sabit p değerinde

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_p(T - T_1)$$

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0(T_1) + \Delta C_p(T - T_1)}{RT^2} dT$$

Küçük sıcaklık aralıklarında $\Delta C_p(T - T_1)$ değeri küçük kabul edilebilir ve ΔH^0 sıcaklıktan bağımsız olur

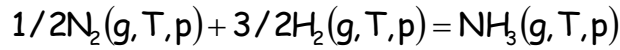
$$\ln K(T_2) \approx \ln K(T_1) + \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln K(T_1) + \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Eğer $\Delta H^0 < 0$ ise (ekzotermik-ısı veren) $T_2 > T_1$ olması durumunda $K_p(T_2) < K_p(T_1)$ olur ve dengenin tepkimeye girenlerin veya tepkenlerin yönüne kayması demektir

Eğer $\Delta H^0 > 0$ ise (endotermik-ısı alan) $T_2 > T_1$ olması durumunda $K_p(T_2) > K_p(T_1)$ olur ve dengenin tepkimeden çıkanlar veya ürünlerin yönüne kayması demektir

Bu sıcaklık için Le Chatelier prensibidir

Örnek: Haber prosesi



$$\Delta H_{reak}^0(298K) = -46,21kJ / mol$$

$$\Delta G_{reak}^0(298K) = -16,74kJ / mol$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{3/2}} = p^{-1} \frac{x_{NH_3}}{x_{N_2}^{1/2} x_{H_2}^{3/2}} = \exp\left(\frac{16740J / mol}{8,314J / K - mol \times 298K}\right) = 860$$

$p=1bar$ için bu sonuç gayet iyidir ve ortaya büyük oranda ürün çıkar. Ancak bu reaksiyon oda sıcaklığında epey yavaştır (bu kinetikle ilgilidir termodinamikle değil). Sıcaklığı 800K çıkarmak bunu hızlandırır. Ancak $\Delta H^0(T) < 0$ (ekzotermik) olduğunda Le Chatelier prensibine göre denge tepkenlere doğru kayar

$$Gerçektende \quad K_p(800K) = 0,007$$

Peki ne yapılmalı? Yukarıda görüldüğü üzere $K_x = pK_p$

Şimdide Le Chatelier prensibini basınca uygulayalım

⇒ Tepkimeyi yüksek basınç ve sıcaklıkta gerçekleştirelim

$$P=1 bar, T=800K için \quad K_p = 0,007$$

$$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}}{x_{\text{N}_2}^{1/2} x_{\text{H}_2}^{3/2}} = (1)K_p = 0,007$$

Ancak $p=100$ bar, $K_x = 100K_p = 0,7$ çok daha iyi!!

Heterojen Denge

Eğer reaksiyona giren veya çıkan türlerden biri katı veya sıvı ise bu tür gaz fazı reaksiyonlarda K_p 'yi veren kısmi basınçlarda veya reaksiyon çözelti fazında ise konsantrasyonla ilgili terimde yer almaz. Ancak bu değer ΔG teriminde yer almalıdır.

Peki neden? $\nu_A A(k) + \nu_B B(g) = \nu_C C(s) + \nu_D D(g)$ tepkimesini alalım.

Katı ve sıvı birbirleriyle karışmamakta ve saf hallerinde bulunmaktadır

$$\Delta G = [\nu_C \mu_C(k, \text{saf}, p) + \nu_D \mu_D(g, \text{kar.}, p)] - [\nu_A \mu_A(s, \text{saf}, p) + \nu_B \mu_B(g, \text{kar.}, p)]$$

Sıvı(s) ve katı(k) için $\mu_C(\text{saf}, p) \approx \mu^\circ(\text{saf})$ (p'ye bağımlı değil)

$$\Delta G = [\nu_C \mu_C^\circ + \nu_D \mu_D^\circ] - [\nu_A \mu_A^\circ + \nu_B \mu_B^\circ] + RT \ln \left(\frac{p_D^{\nu_D}}{p_B^{\nu_B}} \right) = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\therefore K_p = \left(\frac{p_D^{\nu_D}}{p_B^{\nu_B}} \right) \text{ A ve C ile bir ilgisi yok}$$

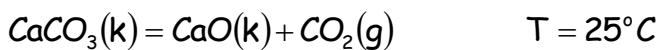
Ancak hala

$$\Delta G_{\text{tep.}}^\circ = [\nu_C \mu_C^\circ + \nu_D \mu_D^\circ] - [\nu_A \mu_A^\circ + \nu_B \mu_B^\circ]$$

ve

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_{\text{tep.}}^\circ}{RT}$$

Örnek. Kireçtaşının bozunması



Buna göre oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklardaki denge buhar basıncını hesaplayınız

25°C'deki veriler

Madde	CaCO ₃ (k)	CaO(k)	CO ₂ (s)
μ° (kJ/mol)	-1128,8	-604,0	-394,36
$\Delta\bar{H}_{oluş}^\circ$ (kJ/mol)	-1206,9	-635,09	-393,51

Denge durumunda

$$\begin{aligned}\Delta G &= \mu(\text{CaO}, k) + \mu(\text{CO}_2, g) - \mu(\text{CaCO}_3, k) \\ &= \mu^\circ(\text{CaO}, k) + \mu^\circ(\text{CO}_2, g) + RT \ln p_{\text{CO}_2} - \mu^\circ(\text{CaCO}_3, k) \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln K_p\end{aligned}$$

Burada $K_p = p_{\text{CO}_2}$

Görüldüğü üzere denge sabiti sadece gaz bileşeni kapsarken ΔG° değeri katı bileşenleri de içerir

Denge basıncı

$$\begin{aligned}\ln K_p &= -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{134400 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 298 \text{ K}} \\ \Rightarrow K_p &= 1,43 \times 10^{-23} \text{ bar}\end{aligned}$$

Dolayısıyla oda sıcaklığında bir şey olmuyor !

1100K'i deneyelim

$$\begin{aligned}\ln p_{\text{CO}_2}(1100\text{K}) &= \ln p_{\text{CO}_2}(298\text{K}) - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{1100\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right) = -52,50 - \frac{178300 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{1100\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right) \\ \Rightarrow p_{\text{CO}_2}(1100\text{K}) &= 0,84 \text{ bar}\end{aligned}$$

Muhtemelen bu kadar geniş bir sıcaklık aralığında $\Delta\bar{H}_{oluş}^\circ$ ' da belli bir değişme olmaktadır ancak dengenin çok büyük oranda kaydığı açıktır