

**KİMYASAL DENGE** (Bölüm 9 Kısım 9.0-9.9)Konular

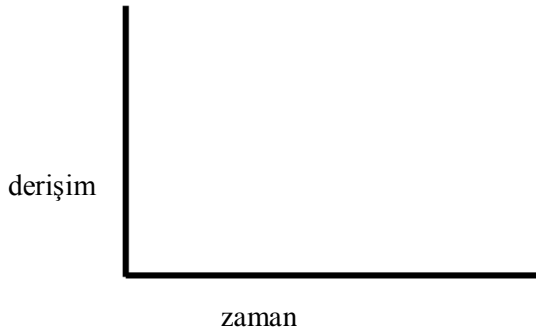
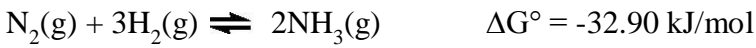
Kimyasal Dengenin Doğası

K' nin anlamı

Denge ifadeleri arasındaki ilişki

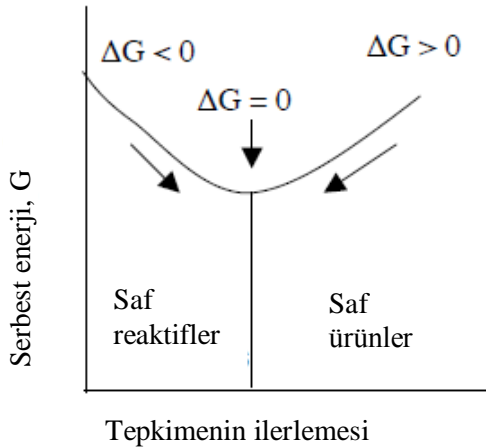
K üzerine etki eden faktörler

Kimyasal tepkimeler, ileri ve geri tepkime hızları eşit olduğu zaman dinamik *denge* haline ulaşır ve bileşiminde net bir değişim olmaz.

Düşünün:

Tepkime karışımı, dengeye ulaşmak için gereken ürünü sağlayamadığında, istemli değişimin yönü daha fazla ürüne doğru yönelir ( $\Delta G_{\text{ileri tepkime}} < 0$ ).

Aşırı ürün mevcutsa (örn. saf amonyak) geri tepkime istemlidir ( $\Delta G_{\text{ileri tepkime}} > 0$ ).



Tepkime serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) reaktif ve ürün oranı değiştikçe değişir.  $\Delta G$  nin reaktif ve ürün bileşimi ile nasıl değiştiğini bulmak için, her bir maddenin molar serbest enerjisinin kısmi basınçlar (gaz ise) veya derişimler (çözünen ise) cinsinden nasıl değiştiğini bilmemiz gerekir.

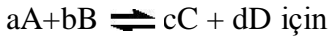
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Burada

$\Delta G$  = tepkime karışımının belirli ve sabit bileşimdeki tepkime serbest enerjisi.

$\Delta G^\circ$  = reaktif ve ürünlerin standart hallerindeki molar serbest enerji değişim farkı.

R = evrensel gaz sabiti, T = sıcaklık ve Q = tepkime kesri



Gaz fazında

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \underbrace{\left[ \frac{(P_C/P_{\text{ref}})^c (P_D/P_{\text{ref}})^d}{(P_A/P_{\text{ref}})^a (P_B/P_{\text{ref}})^b} \right]}_Q$$

$P_{\text{ref}} = 1 \text{ bar}$

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

Çözeltide

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \underbrace{\left[ \frac{([C]/C_{\text{ref}})^c ([D]/C_{\text{ref}})^d}{([A]/C_{\text{ref}})^a ([B]/C_{\text{ref}})^b} \right]}_Q$$

$C_{\text{ref}} = 1 \text{ M}$  ve

[C], Molarite biriminde

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

Dengede  $\Delta G = 0$  ve  $Q = K$  (denge sabiti),

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

K = denge sabitidir. Q ile aynı formüle sahiptir, ancak dengedeki reaktif ve ürün miktarları kullanılır.

$$K = \left\{ \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right\}_{\text{denge}}$$

$$K = \left\{ \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right\}_{\text{denge}}$$

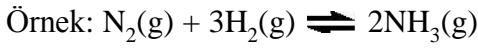
Yeniden şöyle yazabiliriz:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q \quad \text{veya} \quad \Delta G = RT \ln (Q/K)$$

K ve Q arasındaki ilişki:

$Q < K$  ise,  $\Delta G$  is \_\_\_\_\_ dir ve tepkime ileri yönde ilerler

$Q > K$  ise,  $\Delta G$  is \_\_\_\_\_ dir ve tepkime ters yönde ilerler



400°C' de  $K = 1.9 \times 10^{-4}$ , ve 400°C' de  $P_{N_2} = 5.5$  bar  $P_{H_2} = 2.2$  bar  $P_{NH_3} = 1.1$  bar ise, tepkime hangi yöne doğru ilerler?

Q =

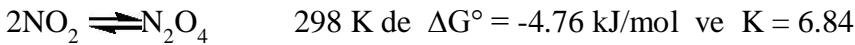
K BİZE NE SÖYLER?

K bize, dengedeki ürün derişiminin fazla veya az oluşuna bakmaksızın, dengedeki ürün ve reaktif karışımı hakkında bilgi verir.

$K > 1$  olduğunda, ürünler \_\_\_\_\_

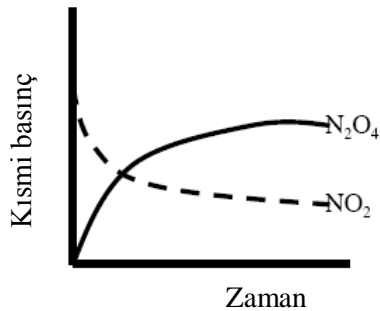
$K < 1$  olduğunda, ürünler \_\_\_\_\_

K > 1 için



1.000 bar  $NO_2$  (reaktif) ile başlayalım,  $N_2O_4$  (ürün) yok.

Buna göre  $Q < K$  ve  $\Delta G < 0$ , ve tepkime ileri doğru gider .



	$2\text{NO}_2 \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$
Başlangıç kısmi basıncı (bar)	1.000      0
Değişen kısmi basıncı	_____ +X
Denge kısmi basıncı	+X

K =

K > 1 ise, dengede ürün daha fazladır. Büyük K, oldukça istemli tepkimelerde oluşur (oldukça negatif  $\Delta G^\circ$ ).

$\Delta G^\circ$  ve K'nın büyüklüğü arasındaki ilişki

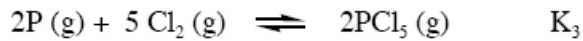
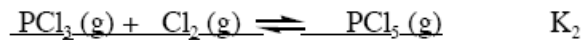
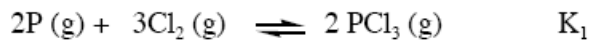
Yeniden şöyle yazalım  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$K = \exp [-\Delta G^\circ / RT]$$

$\Delta G^\circ$  ne ise K büyüktür ???

Denge ifadeleri arasındaki ilişkiler

Tüm tepkimenin denge sabiti, iki veya daha fazla kimyasal eşitliğin *toplamı* şeklinde azılabılırsa, tüm tepkimenin denge sabiti her bir tepkimenin denge sabitlerinin *çarpımlarıdır*.



$K_3 =$

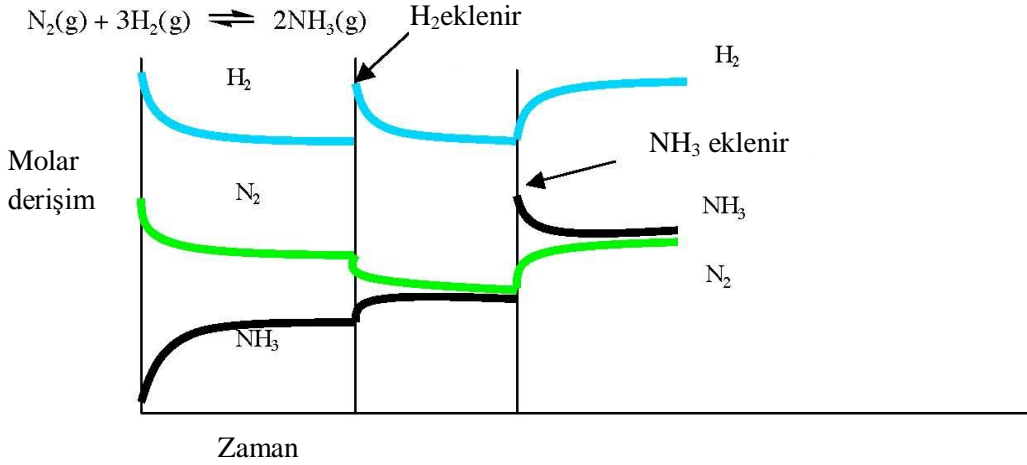
Denkleştirilmiş bir eşitlik sabit bir faktör ile çarpılırsa, K değeri, sabit faktörün kuvveti kadar arttırılır.

## K ÜZERİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Le Châtelier İlkesi: Dengedeki bir sisteme dış etki uygulandığında, sistem dış etkiyi azaltacak yönde ilerler.

Le Châtelier ilkesi, dış etki uygulandığında bir sistemin değişim yönü hakkında nitel tahminde bulunmak için kullanılan yollardan biridir.

## REAKTİF EKLEME VE UZAKLAŞTIRMA



### 1) DAHA FAZLA REAKTİF EKLEME

Denge halindeki bu sisteme, daha fazla hidrojen eklerseniz, Le Châtelier ilkesine göre, sistem hidrojen molekül sayısındaki artışı azaltacak şekilde davranır. Tepkime ürünler yönüne doğru sağa kayar.

Bu durum Q ve K terimleri ile açıklanabilir. Reaktif eklendiğinde, Q, bir an için K'nın altına düşer, çünkü reaktif derişim terimi paydadadır.

$$Q = \frac{[\text{ürünler}]}{[\text{reaktifler}]} \quad K = \left\{ \frac{[\text{ürünler}]}{[\text{reaktifler}]} \right\}_{\text{denge}}$$

$Q < K$ , ise, sistem daha fazla ürün oluşturmak zorundadır (tepkime ileri yönde ilerler)

### 2) DAHA FAZLA ÜRÜN EKLEME

Q, K'dan daha büyük olur. Q büyür çünkü ürün terimi paydadır (K değişmez).  $Q > K$  ile tepkime reaktiflere doğru kayar (tepkime ters yönde ilerler).

### 3) ÜRÜN UZAKLAŞTIRMA

Ne olur?