

MIT Açık Ders Malzemeleri  
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Fizikokimya II  
2008 Bahar

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.

## 5.62 Ders #16: Kimyasal Denge. I.

Okuma: Hill, sayfa 177-182  
Maczecz, sayfa 77-83  
Metiu, sayfa 179-

5.60'daki denge işlemini takip ederek.



$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i$$

$^\circ$  standard hal anlamına gelir, genellikle  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

denge,

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

her bir  $\mu_i(T, p_i)$  için eşitlikte değerleri koyun

$$0 = [c\mu_C^\circ(T) + d\mu_D^\circ(T) - a\mu_A^\circ(T) - b\mu_B^\circ(T)] + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

[ ] içindeki terim  $\Delta G^\circ(T)$ 'dir.

5.60'da her bir madde için  $\Delta G_{01}^\circ(T)$  değerlerine bakabiliriz. 5.62'de her bir  $\mu_i^\circ(T)$ 'yi hesaplamak için İstatistiksel Mekanik kullanacağız.

$$0 = \Delta G^\circ(T) + RT \ln K_p(T)$$

$$K_p(T) = e^{-\Delta G^\circ(T)/RT}$$

$\mu_i^\circ(T)$ ,  $i$ 'nin J/mol biriminde kimyasal potansiyelidir.  $N = N_a$ .  $\mu_i$  nedir?

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n}$$

İstatistiksel Mekanikte  
daha elverişli

$\mu$ 'nün her iki tanımı aynı sonucu verecektir. Bunu doğrulamalısınız.

$i = A, B, C, D$  için  $\mu_i^0(T)$ 'ye ihtiyaç var.

$$A = -kT \ln Q$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq 0} = -kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial n_i} \right)_{T, V}$$

$$Q_i = (q_{\text{ötel},i}^{N_i} / N_i!) q_{i\text{ç},i}^{N_i}$$

$$\ln Q_i = N_i \ln q_{\text{ötel},i} - N_i \ln N_i + N_i + N_i \ln q_{i\text{ç},i}$$

$$\frac{\partial \ln Q_i}{\partial n_i} = \frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \frac{\partial N_i}{\partial n_i} = N_a \left[ \ln q_{\text{ötel},i} - \ln N_i - 1 + 1 + \ln q_{i\text{ç},i} \right]$$

$$= N_a \left[ \ln (q_{\text{ötel},i} / N_i) + \ln (q_{i\text{ç}}^* e^{-\theta_{\text{tit},i}/2T}) \right]$$

$$\mu_i^0 = -kT N_a \left[ \ln (q_{\text{ötel},i} / N_a) + \ln q_{i\text{ç},i}^* - \frac{\theta_{\text{tit},i}}{2T} \right]$$

Önceki eşitlikte son terime bakın:

$$(-kT N_a) \left( -\frac{\theta_{\text{tit},i}}{2T} \right) = +k N_a \frac{hc\omega_i}{2k} = +N_a \frac{hc\omega_i}{2} = E_{0,i}$$

$$kT N_a = RT$$

$$\mu_i^0(T) = -RT \ln (q_i^* / N_a) + E_{0,i}$$

Birazdan tüm kimyasal türlerin ortak bir enerji ölçeğine konulmasına ilişkin endişe duyma ihtiyacımız olacak. Bu tüm ayrılmış gaz fazı atomlarında enerji sıfırını ayarlamak olacaktır.

$\Delta G^0(T)$ 'yi elde etmek için herşeyi bir araya getirerek:

$$\Delta G^0(T) = [cE_{0,C} + dE_{0,D} - aE_{0,A} - bE_{0,B}] - RT \ln \left\{ \frac{(q_C^* / N_a)^c (q_D^* / N_a)^d}{(q_A^* / N_a)^a (q_B^* / N_a)^b} \right\}$$

Yukarıdaki eşitlikte  $E_{0,i}$  kimyasal türlerin hepsinin paylaştığı bir enerji ölçeğinde  $i$  türünün  $v = 0$  enerjisi olarak yeniden yorumlanmalıdır. Bu, tüm ayrılmış gaz fazı atomlarının enerjisinde, enerji sıfırının ayarlandığı ölçektir.

Tüm bunların dikkatlice muhasebesini yaptığımızda

$$K_p(T) = e^{+\Delta D_0^0/RT} \left[ \frac{(q_C^*/N_a)^c (q_D^*/N_a)^d}{(q_A^*/N_a)^a (q_B^*/N_a)^b} \right]$$

$$\Delta D_0^0 = cD_{0,C} + dD_{0,D} - aD_{0,A} - bD_{0,B}$$

elde ederiz.

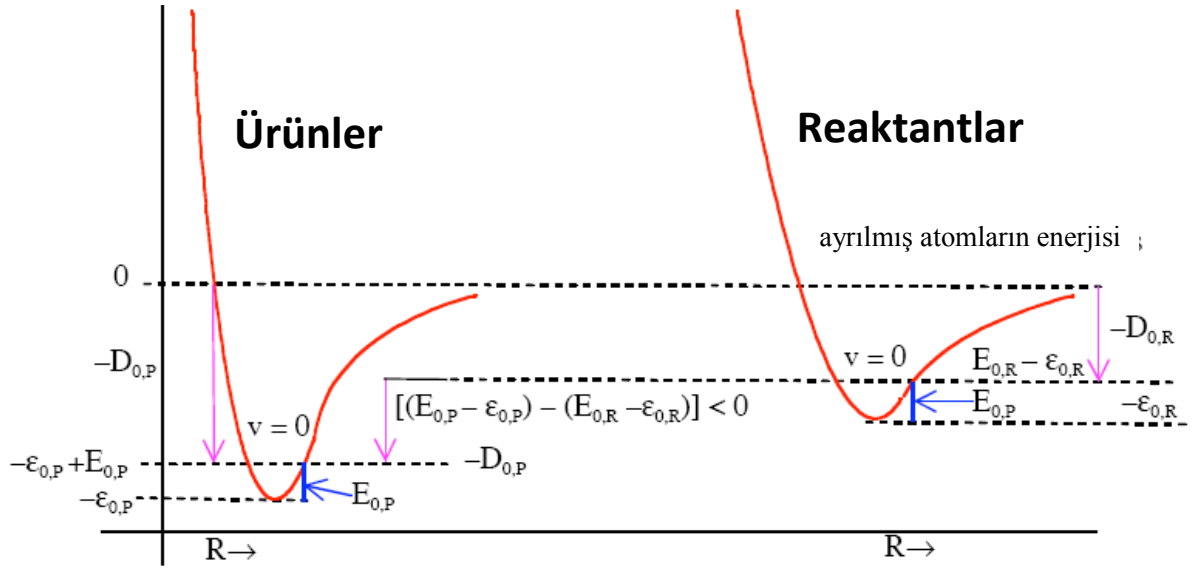
$D_{0,i}$ , i türünün  $v = 0$  seviyesinden tüm ayrılmış atomlara gitmek için gerekli enerjidir.

Eğer  $\Delta D_0^0 > 0$  ise ürünlerin reaktantlardan daha büyük toplam bağlanma enerjisine sahip olduğu anlamına gelir.

Burada  $^0 K$ 'de anlamındadır.

Eğer  $\Delta D_0^0 > 0$  ise ürünler reaktantlardan daha kararlıdır ve  $e^{+\Delta D_0^0/RT}$  faktörü  $K_p(T)$ 'yi büyük yapar.

Çeşitli ürün ve reaktantların sıfır noktası enerjilerinin tamamını ortak bir enerji ölçeğine koymamız gerekir. Bu, aşağıdaki enerji seviye diyagramıyla açıklık kazanacaktır.



Burada çizildiği gibi  $\Delta D_0 = D_{0,\text{Ü}} - D_{0,\text{R}} > 0$

Ancak usul, enerji “sıfırının” **tüm atomların ayrılmış olduğu** enerjiye ayarlandığı  $D_0$ 'ın bir molekülü atomlarına ayırtmak için gerekli enerji olduğu ayrışma enerjilerini,  $D_0$  kullanmaktır.  $-\epsilon_0$  ayrılmış atom asimtotunun altında potansiyel eğrisinin (yüzey) minimumunun enerjisidir.

Burada  $\bar{E}$  sıfır, ayrılmış atomlarda olarak tanımlanır zira ayrılmış atomların aynı dizini hem  $\Sigma$  (reaktantlar) hem de  $\Sigma$  (ürünler) için ortaktır. Ürünleri ve reaktantları ortak  $\bar{E}$  ölçeğine koyuyoruz.

Her bir potansiyel enerji eğrisinin (veya yüzey) minimumu  $-\varepsilon_0$ 'dadır. Bu nedenle sıfır-nokta ( $v = 0$ ) seviyesi  $-\varepsilon_0 + E_0$  (0 en düşük elektronik hale karşı gelir)'dadır. Her bir molekül için sıfır-noktası enerjilerini kullanıyoruz öyleki her bir molekül için  $q_{tit}$  yerine  $q_{tit}^*$ 'ı kullanabiliriz.

Ayrışma enerjisi,  $D_0$ , sıfır-noktası seviyesindeki molekülü ayrılmış atomlarına dönüştürmek için sisteme verilmesi gereken enerjidir ( $D_0 > 0$ ).

$$-D_0 = -\varepsilon_0 + E_0 \quad (\text{Ayrılmış atomlarda tanımlanan enerji sıfırına göre sıfır-noktası seviyesindeki molekülün enerjisi})$$

Çeşitli reaktantlar için kısaltma kullanın ( $r$  ve  $p$  stokiyometrik katsayılarıdır)

$$\sum_{\text{reaktantlar}} r(-\varepsilon_{0,R} + E_{0,R}) = \sum_{\text{reaktantlar}} r(-D_{0,R})$$

ve ürünler için

$$\sum_{\text{ürünler}} p(-\varepsilon_{0,U} + E_{0,U}) = \sum_{\text{ürünler}} p(-D_{0,U})$$

Böylece sıfır-noktası seviyelerindeki ürünler ve reaktantlar arasındaki enerji farkı

$$\begin{aligned} \sum_{\text{ürünler}} p(-\varepsilon_{0,U} + E_{0,U}) - \sum_{\text{reaktantlar}} r(-\varepsilon_{0,R} + E_{0,R}) \\ \sum_{\text{ürünler}} p(-D_{0,U}) - \sum_{\text{reaktantlar}} r(-D_{0,R}) = -\Delta D_0 \end{aligned}$$

Eğer  $\Delta D_0 > 0$  ise, yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi {ürünler}, {reaktantlar}dan daha kararlıdır. BU KONUDA GERÇEKTEN DİKKATLİ OLUN!

$$-\Delta D_0 = c\bar{E}_{0,C} + d\bar{E}_{0,D} - a\bar{E}_{0,A} - b\bar{E}_{0,B}$$

Böylece

$$\Delta G^0 = -\Delta D_0^0 - RT \ln \left[ \frac{(q_C^*/N)^c (q_D^*/N)^d}{(q_A^*/N)^a (q_B^*/N)^b} \right] = -RT \ln K_p$$

( $\Delta D_0^0$ , sıfır Kelvin'de hesaplanan sıfır-noktası enerjilerine göre ayrışma enerjilerindeki fark anlamına gelir. Bu genellikle dikkate alınır bir miktardır, bu nedenle işaretinin doğru alınması esastır.) Yukarıdaki eşitliği  $-RT$ 'ye bölün ve eksponansiyel forma getirin:

$q^*/N = (q_{\text{ötel}}/N)q_{i\text{ç}}^*$  olmak üzere

$$K_p = e^{+\Delta D_0^0/RT} \left[ \frac{(q_C^*/N)^c (q_D^*/N)^d}{(q_A^*/N)^a (q_B^*/N)^b} \right] \quad [ +\Delta D_0^0 \text{ not edin!}]$$

$$\frac{q_{\text{ötel}}}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \frac{1}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} kT}{h^3 p} = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} \frac{1}{p}$$

↑

standard halin tanımı burada girer başka hiçbir yerde değil

$p = p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  için  $\Delta G^0$  (ve  $K_p$ ) standard halde olacaktır. Denge ifadesinde görülen kısmi basınçlar, bar birimindedir. Standard hal (yani, basıncın belirlenmesi) sadece  $q_{\text{ötel}}^*$ 'de görünür. Keza, burada  $p$ , SI biriminde ( $10^5 \text{ Pa}$ ) standard basınç olup belli bir kimyasal türün dengedeki kısmi basıncı değildir.

$$q_{i\text{ç}}^* = \sum_i q_{\text{elek}}^{(i)} q_{\text{tit}}^{*(i)} q_{\text{dön}}^{(i)}$$

tür

atomlar için  $q_{\text{tit}}^* = 1$

Moleküller için,

$$q_{\text{tit}}^* = \prod_{j=1}^m (1 - e^{-\theta_{\text{tit}}/T})^{-1}$$

$$m = 3n - 5 \text{ lineer}$$

$$m = 3n - 6 \text{ lineer olmayan}$$

titreşim modları

atomlar için  $q_{\text{dön}} = 1$

Moleküller için,

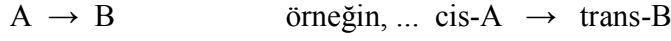
$$q_{\text{dön}} = T/\sigma\theta_{\text{dön}} \quad \text{diatomikler, lineer poliatomikler}$$

$$q_{\text{dön}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\theta_a^{1/2} \theta_b^{1/2} \theta_c^{1/2}} \quad \text{lineer olmayan poliatomikler (her bir temel dönme akseni için } \frac{T^{1/2}}{\theta_i^{1/2}} \text{ 'nin bir faktörü)}$$

### KİMYASAL DENGELERE ÖRNEKLER

1. izomerizasyon
2. ayrışma (gelecek sefer)
3. izotop değişimi (gelecek sefer)

1. Lineer olmayan bir molekülün izomerizasyonu



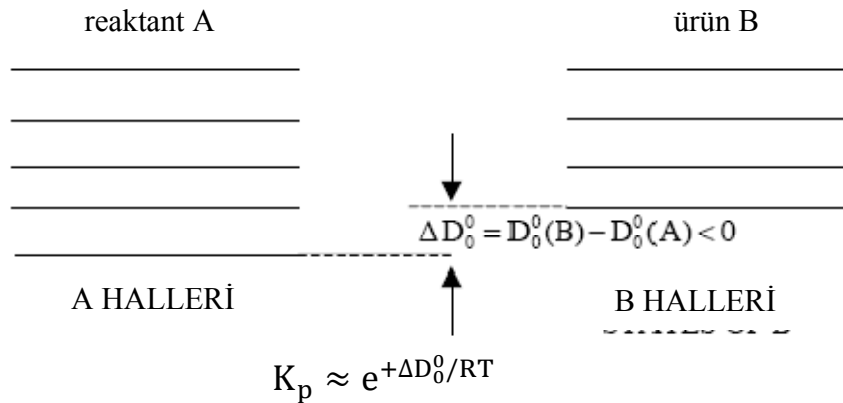
$$K_p = \frac{(q_B^*/N)^b}{(q_A^*/N)^a} e^{+\Delta D_0^0/RT} = \frac{(q_{\text{ötel,B}}/N) q_{i\zeta,B}^*}{(q_{\text{ötel,A}}/N) q_{i\zeta,A}^*} e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

Aynı molekülün iki izomeri için  $(q_{\text{ötel,A}}/N) = (q_{\text{ötel,B}}/N)$  olduğundan (çünkü aynı kütleye sahiptirler),

$$K_p = \frac{q_{i\zeta,B}^*}{q_{i\zeta,A}^*} e^{+\Delta D_0^0/RT} = \frac{g_{0,B} q_{\text{tit,B}}^* q_{\text{dön,B}}}{g_{0,A} q_{\text{tit,A}}^* q_{\text{dön,A}}} e^{+\Delta D_0^0/RT}$$

Bir tepkimeyi neyin yürüttüğünün “fiziksel” anlamına ulaşmaya çalışalım – örneğin  $K_p$ ’yi ne tayin eder.

- $q_{i\zeta,A}^* \approx q_{i\zeta,B}^*$  ama A’nın daha düşük temel hal enerjisi (daha büyük ayrışma enerjisi) olduğunu varsayın.



$$\Delta D_0^0 = D_{0,\text{Ü}}^0 - D_{0,\text{R}}^0 < 0$$

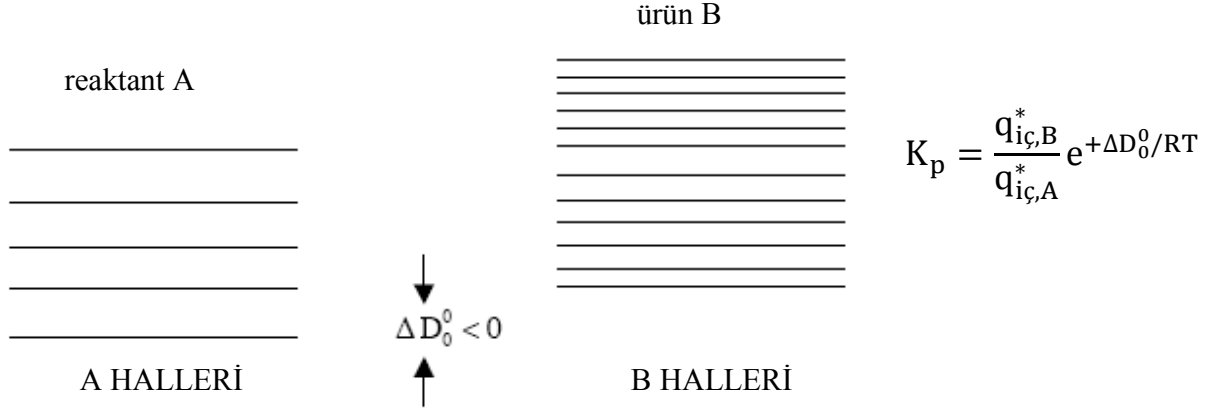
(çizildiği gibi)

[Bu şekli ve  $\Delta D_0^0$ 'ın tanımını hatırlayın]

Düşük T'de, denge daha düşük enerjili moleküle doğru olacaktır. Yani, reaksiyon karışımının tamamına yakını A'dır çünkü  $K_p < 1$ 'dir. T arttıkça,  $K_p \rightarrow 1$  zira  $e^{+\Delta D_0^0/RT} \rightarrow 1$ 'dir. Bu nedenle  $RT \gg |\Delta D_0^0|$ 'de eşit miktarlarda A ve B olacaktır.



- $q_{i\zeta,B}^* > q_{i\zeta,A}^*$  varsayın (ve  $\Delta D_0^0 < 0$ , önceki gibi)



Düşük T'de,  $e^{+\Delta D_0^0/RT} \ll 1$ , bu nedenle  $K_p \ll 1$ 'dir. Denge karışımı neredeyse tamamen A'dan oluşur. T arttıkça yine  $e^{+\Delta D_0^0/RT} \rightarrow 1$ , ancak şimdi  $K_p > 1$ 'dir zira  $q_{i\zeta,B}^* > q_{i\zeta,A}^*$ 'dur. Bu nedenle, yüksek T'de dengede reaksiyon karışımı A'dan daha fazla B'dir.

Gelecek sefer: ayrışma, izotop değişimi.

$K_p$ 'nin muazzam sayıda mikroskobik büyüklük içerdiğini akılda tutun. Ancak, birçoğu tamamen veya yaklaşık olarak sadeleşir.  $K_p$ 'nin saptanmasında  $\Delta D_0^0$  hemen hemen daima en önemli faktördür.