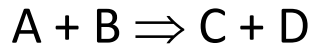
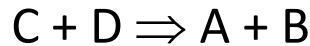


## Kütle devinim kanunu

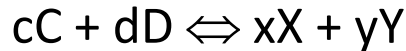
Bir çift yönlü reaksiyon ne tarafa doğru gerçekleşecektir? Bu temel soruya verilecek cevap, reaksiyonun daima dengeye ulaşmayı amaçladığını belirten Kütle Devinim Kanunu'nda aranmalıdır. Sulu bir karışımda, her iki reaksiyon da simültane olarak (aynı anda) gerçekleşir.



ve



Kimyasal dengede, bu iki oran birbirine eşit olacak ancak karışım kimyasal dengede değil ise, reaksiyon dengenin olacağı yöne doğru gerçekleşecektir. Bir kimyasal denge;



şeklinde gösterilebilir. Burada, büyük harfler kimyasal bileşikler küçük harfler ise reaksiyonun stokiyometrik katsayılarına karşılık gelmektedir. Aşağıdaki reaksiyonda, her bir kimyasal formül için denge konsantrasyonu  $[X]$ , denge sabiti (equilibrium constant) ise  $K$  ile gösterilmiştir.

$$K = \frac{[X]^x [Y]^y}{[C]^c [D]^d}$$

Burada [X], X iyonunun molal konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. Denge sabiti, sadece belirli bir kimyasal reaksiyon için geçerlidir. Bu sabit, ya deneysel olarak tespit edilir ya da termodinamik özelliklerden yararlanılarak hesaplanır. Denge çalışmalarında, saf haldeki bir sıvı veya katının konsantrasyon değerinin 1'e eşit olduğu kabul edilir.

Denge sabiti değeri kimyasal potansiyel ve Gibbs serbest enerjisinden bulunabilir.



$$\Delta G_R = G_{(\text{ürünler})} - G_{(\text{tepkijenler})}$$

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

Eşitlikte,

$\Delta G^\circ$  = reaksiyonun standart serbest enerjisidir.

Denge durumunda,  $\Delta G_R = 0$  olacak ve

$$RT \ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = -\Delta G^\circ$$

veya

$$\left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = \exp \left( \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right) = K_{eq}$$

Denge sabitinin reaksiyon standart serbest enerjisi ile bağlantısı aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

Hafif şekilde çözünen bir tuzun denge sabiti çözünürlük çarpanı (solubility product) olarak adlandırılır. Bu reaksiyonun deneysel şekilde tespit edilmiş  $K_{sp}$  değeri  $10^{-9.8}$  dir.  $[AgCl]$  1'e eşit kabul edildiğinden;

Not: saf haldeki katıların ve suyun aktiviteleri bire (1) eşittir.

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-9.8}$$

Durum,  $PbCl_2$  gibi bir tuz ele alındığında daha karmaşık bir hal alır. Reaksiyon:



Çözünürlük çarpanı ise:

$$K_{sp} = \frac{[Pb^{+2}][Cl^-]^2}{[PbCl_2]}$$

Bir mol  $PbCl_2$  çözüldüğünde 1 mol  $Pb^{+2}$  ve 2 mol  $Cl^-$  açığa çıkarmaktadır.  $PbCl_2$  çözünürlük (X) denkleminin çözümü için aşağıdaki bağıntı kullanılabilir:

$$K_{sp} = [X][2X]^2$$

$K_{sp}$ 'nin  $25^\circ C$ 'deki değeri  $10^{-4.8}$  dir.  $PbCl_2$ 'nin çözünürlük çarpanı olan X aşağıdaki şekilde bulunur.

$$K = 4X^3$$

$$X = = 0.0158 \text{ mol}$$

## Kimyasal aktiviteler

Çok seyreltik solüsyonlarda, molal konsantrasyonlar denge ve çözünürlüğün tespit edilmesi için kullanılabilir. Elektrostatik güçlerin katıların davranışlarını ideal dışı bir hale getirebileceklerinden dolayı, kimyasal aktivitelerin kütle devinim kanunu uygulanmadan önce hesaplanması gerekir.

Bir iyonun kimyasal aktivitesi molal konsantrasyonun aktivite katsayısı olarak bilinen bir faktörle çarpımına eşittir.

$$a = \gamma \cdot m$$

Bu eşitlikte,

$a$  = kimyasal aktivite

$m$  = molal konsantrasyon

$\gamma$  = aktivite katsayısıdır.

Bir iyonun aktivite katsayısını hesaplamak için, ilk önce çözeltinin iyonik gücünün bulunması gerekir. İyonik güç aşağıdaki formülden hesaplanır:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

Denklemden,

$I =$  çözeltinin iyonik gücü

$m_i =$  i iyonunun molalitesi

$z_i =$  i iyonunun yükü

Örnek: 0.2 mol  $\text{CaCl}_2$  çözeltisinin iyonik gücü:

$$I = 1/2 (m_{\text{Ca}^{+2}} \times 2^2 + m_{\text{Cl}^-} \times 1^2)$$

$$I = 1/2 (0.2 \times 4 + 0.4 \times 1) = 0.6 \text{ M}$$

Çözeltinin iyonik gücü bulunduğundan sonra, çözelti içindeki herhangi bir iyonun aktivite katsayısı Debye-Hückel bağıntısından hesaplanır.

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}$$

Bu eşitlikte,

$\gamma_i =$  i bileşiğinin aktivite katsayısı

$z_i =$  i bileşiğinin yükü

$I =$  iyonik güç

$A = 25^\circ\text{C}'de$  0.5085'e eşit olan bir sabit

$B = 25^\circ\text{C}'de$  0.3281'e eşit olan bir sabit

$a_i =$  i iyonunun efektif çapı

Debye-Hückel bağıntısı, sadece belirli bir yüke sahip iyonlar (katyon veya anyon) için kullanılmaktadır. Yüksüz yani nötr iyon ve bileşikler için ise, aşağıda verilen ampirik formül kullanılır.

$$\gamma = e^{0.1 I}$$

### Debye-Hückel denkleminde değişik iyonlar için kullanılan parametreler

T (°C)	A	B (x 10 <sup>8</sup> )	A <sub>0</sub> (x 10 <sup>-8</sup> )	İyon
0	0.4883	0.3241	2.5	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ,
5	0.4921	0.3249	3	K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
10	0.4960	0.3258	3.5	OH <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>
15	0.5000	0.3262	4	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
20	0.5042	0.3273	4.0-4.5	Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
25	0.5085	0.3281	4.5	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> ,
30	0.5130	0.3290	5	Sr <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup> , S <sup>-2</sup>
40	0.5221	0.3305	6	Ca <sup>+2</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Mn <sup>+2</sup>
50	0.5319	0.3321	8	Mg <sup>+2</sup>
60	0.5425	0.3338	9	H <sup>+</sup> , Al <sup>+3</sup> , Fe <sup>+3</sup>