

KİMYASAL DENGE

1. Kimyasal Denge
2. Denge Sabiti
3. Denge Sabiti Bağıntısının Yazılması
4. Le Châtelier Kuralı
5. Dengeye Etki Eden Faktörler
6. Denge Sabitinin Sıcaklığa Bağlılığı
7. Sorular ve Çözümleri

Aşağıda verilen özet bilginin ayrıntısını, ders kitabı olarak önerilen, Erdik ve Sarıkaya'nın “ Temel Üniversitesi Kimyası Kitabı'ndan okuyunuz.

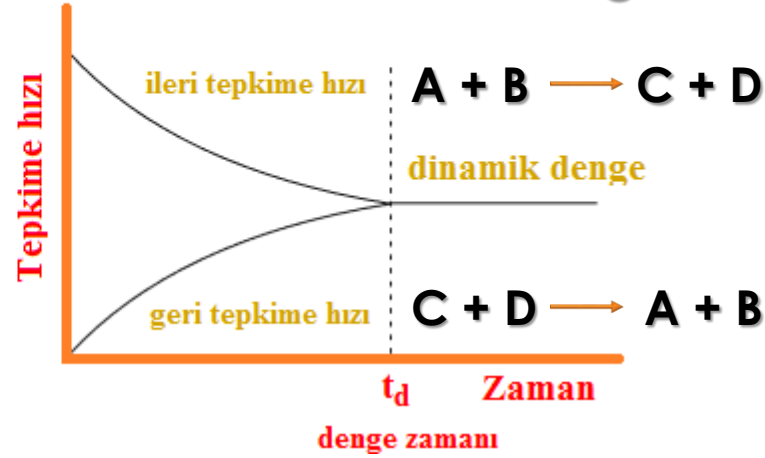
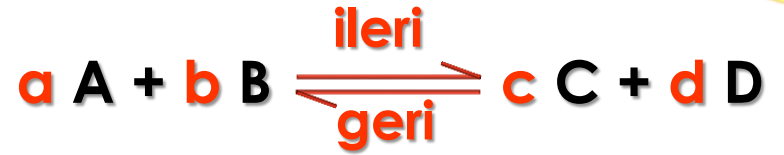
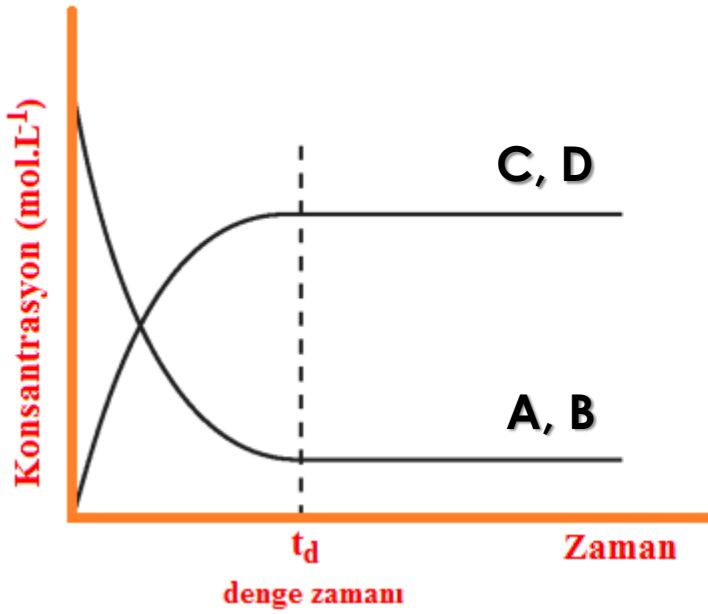
▪

KİMYASAL DENGE

Kimyasal denge, tepkimeye giren maddeler ve tepkime sonrası oluşan ürünler arasında kurulan dinamik bir dengedir. Tepkimeye giren maddelerin ve oluşan ürünlerin konsantrasyonları oranının değişmeden kaldığı duruma kimyasal denge denir. Tersinir (çift yönlü) tepkimelerdir. Denge, tepkime ortamındaki tüm maddelerin aynı fazda olması durumunda **homojen denge**, iki veya daha fazla fazda olması durumunda **heterojen denge** olarak adlandırılmaktadır.

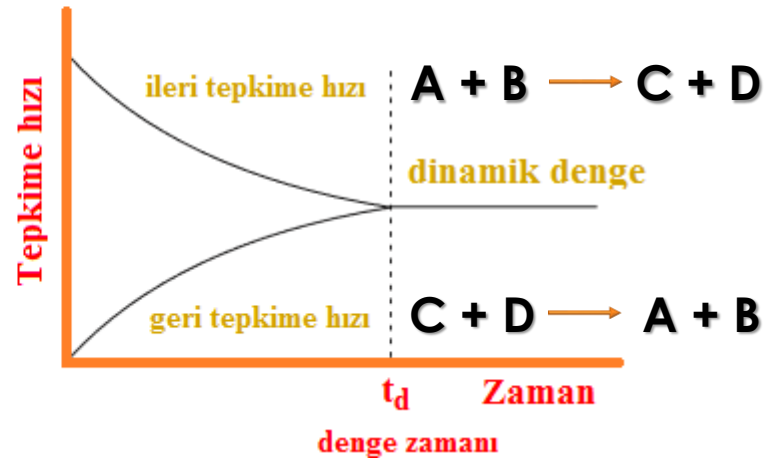
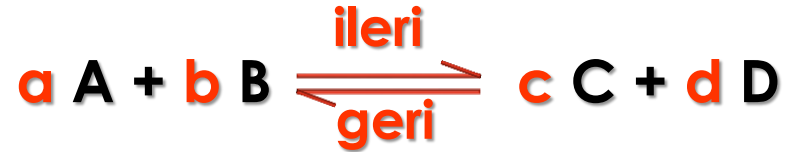
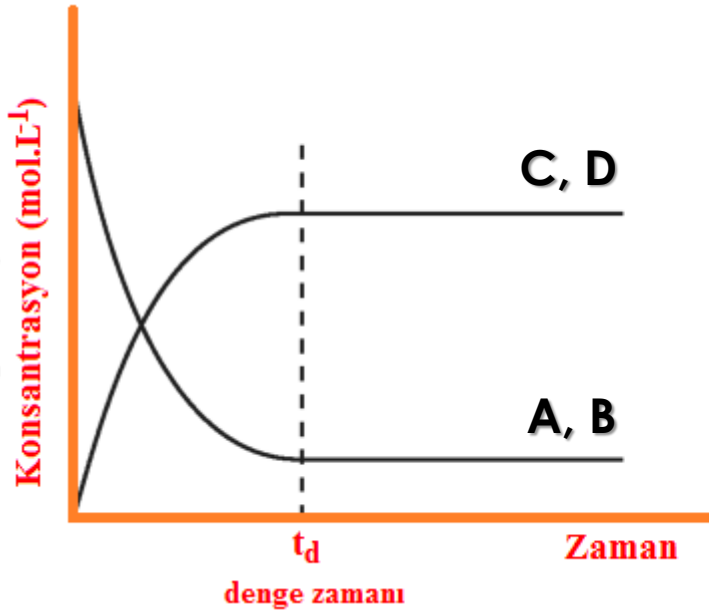
DENGE SABİTİ

Denge sabiti, kimyasal dengeyi nicel olarak belirleyen ve kapasite özelliği gösteren büyüklük olarak tanımlanmaktadır. Denge sabiti çok büyük ($>10^3$) olan tepkimelerde denge ürünler yönüne doğru iken denge sabiti çok küçük ($<10^{-3}$) olan tepkimelerde denge tepkimeye giremler yönüne doğrudur. Denge sabiti orta büyüklükte (10^{-3} - 10^3) olan tepkimelere **tersinir tepkimeler (çift yönlü tepkimeler)** denir. Denge sabiti sadece sıcaklık ile değişmektedir. Konsantrasyonları sabit olduğundan denge sabiti ifadesinde, saf sıvıların ve katıların ve çözücüler yazılmaz.



Tepkime ilerledikçe tepkimeye giren maddelerin konsantrasyonunda azalma, ürünlerin konsantrasyonunda artma söz konusudur. İlk anda yüksek olan ürün oluşum hızı (*ileri yönde olan tepkime hızı, r_i*) zamanla azalırken, tepkimeye giren maddelerin ürün oluşumuna neden olan tepkimenin tersi olan tepkime hızı (*geri yönde olan tepkime hızı, r_g*) artmaktadır. Birbirine göre ters yönde ilerleyen bu iki tepkimenin hızı birbirine eşit olduğunda kimyasal denge kurulmaktadır. İleri yöndeki hız sabitinin geri yöndeki hız sabitine oranına **denge sabiti (K)** denir. Bir tepkimenin dengeye ulaşma süresi, tepkimeye giren maddelere bağlı olarak mikrosaniyeden binlerce yıla kadar değişebilmektedir.

DENGE SABİTİ BAĞINTISININ YAZILMASI



$$r_i = k_i [A]^a [B]^b$$

$$r_g = k_g [C]^c [D]^d$$

Denge anında $r_i = r_g$

$$k_i [A]^a [B]^b = k_g [C]^c [D]^d$$

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

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

Molaritelere bağlı denge sabiti

Bazı tepkimelerde, tepkimeye giren maddeler ve ürünler gaz olabilir. Bu nedenle denge sabiti tepkimeye giren maddelerin ve ürünlerin kısmi basınçları cinsinden ifade edilmelidir. Bu durumda *kısmi basınçlara bağlı denge sabiti* (K_p) ortaya çıkmaktadır.



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

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

$$PV = nRT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad M = \frac{P}{RT}$$

$$K_M = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \left(\frac{1}{RT}\right)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_M = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n}$$

R: Evrensel gaz sabiti ($0.0821 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
T: Mutlak sıcaklık (K)

LE CHÂTELIER KURALI

Dengede olan bir sisteme yapılan etkinin nitel irdelenmesi 1884 yılında Henri Le Châtelier tarafından yapılmış ve ileri sürülen kurala Le Châtelier kuralı adı verilmiştir. Bu kurala göre, sistem dengede iken bir etki yapılırsa (basıncın, sıcaklığın ve konsantrasyonun azaltılması veya arttırılması gibi), sistem bu etkiyi azaltacak yöne kendiliğinden kaymaktadır. Yani Le Châtelier kuralı, bir etki durumunda dengenin hangi yönde değişeceğini bildirmektedir.

DENGE ORANI

Kimyasal bir tepkimenin hangi yöne doğru yürüyeceğini belirlemek için **denge oranı Q** (Q_M veya Q_c) hesaplanarak denge sabiti (K_M veya K_p) ile karşılaştırılmaktadır.



Tepkimesi için denge oranı tepkimeye giren maddelerin ve ürünlerin başlangıçtaki konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanmakta ve denge sabiti K_M ile karşılaştırılarak tepkimenin ilerleme yönü yorumlanabilmektedir.

$$Q_M = \frac{[C_{\text{baş}}]^c [D_{\text{baş}}]^d}{[A_{\text{baş}}]^a [B_{\text{baş}}]^b}$$

$Q_M < K_M \Rightarrow$ Net bir tepkime söz konusudur ve tepkime ürün verimi ile devam eder.

$Q_M = K_M \Rightarrow$ Sistem dengededir.

$Q_M > K_M \Rightarrow$ Ürünün oluşmayacağını göstermektedir.

DENGEYE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Konsantrasyon: Dengede olan bir tepkimedey, tepkimeyey giren madde ve/veya maddelerin veya ürün ve/veya ürünlerin konsantrasyonunun değiştirilmesi, dengeyey dışarıdan yapılan bir etkidir. Denge karışımına bu karışımday yer alan maddelerden (tepkimeyey giren ve tepkimedeyden oluşun) bir miktar ilave edilmesi ile dengedeki konsantrasyonlar değiştirilmiş olacaktır. Benzer şekilde bir miktar maddenin denge karışımından uzaklaştırılması da konsantrasyonlarda değişiklik yaratacaktır. Bu da sistemin artık dengede olmadığını göstermektedir. Bu nedenle tepkime bu ilave edilen veya uzaklaştırılan maddenin miktarını azaltacak veya arttıracak yönde yürüyecektir.



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

| Dengedeki deęişim | Dengeye etki |
|--|-------------------------|
| A' nin ve/veya B' nin konsantrasyonunun arttırılması (Denge karışımına A ve/veya B' nin ilave edilmesi) | Ürünler tarafına kayar |
| A' nin ve/veya B' nin konsantrasyonunun azaltılması (Denge karışımından A ve/veya B' nin uzaklaştırılması) | Girenler tarafına kayar |
| C' nin ve/veya D' nin konsantrasyonunun arttırılması (Denge karışımına C ve/veya D' nin ilave edilmesi) | Girenler tarafına kayar |
| C' nin ve/veya D' nin konsantrasyonunun arttırılması (Denge karışımından C ve/veya D' nin uzaklaştırılması) | Ürünler tarafına kayar |

Basınç ve Hacim: Tepkimeye giren gaz halindeki maddelerin mol sayısı toplamı, gaz halindeki ürünlerin mol sayısı toplamına eşit ise ($\Delta n=0$), basıncın değiştirilmesinin denge üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. Tepkimeye giren maddelerin mol sayısı toplamı ile ürünlerin mol sayısı toplamı farklı ise denge artırılan veya azaltılan basıncın etkisini azaltacak yönde ilerler. Basınç ve hacim arasında ters orantı olduğundan basıncın artmasına neden olan bir olay hacmin azalmasına, basıncın azalmasına neden olan bir olay hacmin artmasına neden olmaktadır.

| Dengedeki deęişim | Dengeye etki |
|--|---|
| Basıncın artırılması (Hacmin azaltılması) | Mol sayısı toplamının az olduğu tarafa kayar |
| Basıncın azaltılması (Hacmin artırılması) | Mol sayısı toplamının fazla olduğu tarafa kayar |

Sıcaklık: Denge tepkimelerinde bir yöne doğru ekzotermik olan bir tepkime, tersi yöne doğru endotermiktir. Sıcaklığın yükseltilmesi (ortama ısı verilmesi) dengeyi bozmaktadır. Denge, endotermik tepkime yönüne doğru kaymaktadır.

| Dengedeki deęişim | Dengeye etki |
|--|-----------------------------------|
| Ekzotermik tepkime ($\Delta H < 0$) | |
| Sıcaklığın artırılması | K azalır, girenler tarafına kayar |
| Sıcaklığın azaltılması | K artar, ürünler tarafına kayar |
| Endotermik tepkime ($\Delta H > 0$) | |
| Sıcaklığın artırılması | K artar, ürünler tarafına kayar |
| Sıcaklığın azaltılması | K azalır, girenler tarafına kayar |

DENGE SABİTİNİN SICAKLIĞA BAĞLILIĞI

Bir tepkime için sıcaklık ve denge sabiti arasındaki ilişki

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln C$$

R : Evrensel gaz sabiti (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

K₂ : T₂ sıcaklığındaki denge sabiti

K₁ : T₁ sıcaklığındaki denge sabiti,

ΔH: Tepkime entalpisi

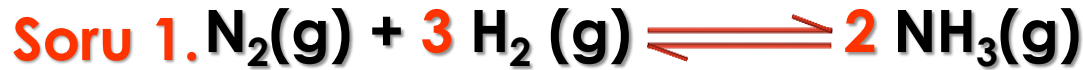
$$\ln K_2 = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T_2} + \ln C$$

$$\ln K_1 = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T_1} + \ln C$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

SORULAR VE ÇÖZÜMLERİ



Tepkimesi 2L' lik kaptaki dengeye ulaştığında kaptaki 1.2 mol NH_3 , 0.6 mol N_2 ve 0.4 mol H_2 gazı belirleniyor. Tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.

Çözüm:

$$K_M = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2]^1 [\text{H}_2]^3}$$
$$K_M = \frac{[0.6]^2}{[0.3][0.2]^3} = 150$$
$$[\text{NH}_3] = \frac{1.2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.6 \text{ mol.L}^{-1}$$
$$[\text{H}_2] = \frac{0.4 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$
$$[\text{N}_2] = \frac{0.6 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$$



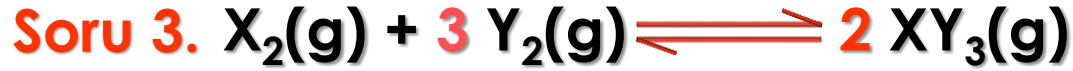
Tepkimesi dengedeyken kaptaki toplam basınç 1 atm olduğuna göre, tepkimenin basınçlara bağlı denge sabiti K_p ' yi hesaplayınız.

Çözüm: $K_p = \frac{P_C P_D}{P_A^2 P_B}$ Kaptaki toplam mol sayısı = 2+4+2+2=10' dur.

~~2 mol gaz~~ $\times \frac{1 \text{ atm}}{10 \text{ mol gaz}} = 0.2 \text{ atm gaz}$

~~4 mol gaz~~ $\times \frac{1 \text{ atm}}{10 \text{ mol gaz}} = 0.4 \text{ atm gaz}$

$$K_p = \frac{0.2 \times 0.2}{(0.2)^2 \times 0.4} = 2.5$$



Tepkimesinin 727 °C' de basınçlara bağlı denge sabiti $K_p = 1.10^{-3}$ tür. Bu tepkimenin konsantrasyonlara bağlı denge sabiti K_M ' yi hesaplayınız ($R = 0.0821 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1}$).

Çözüm:

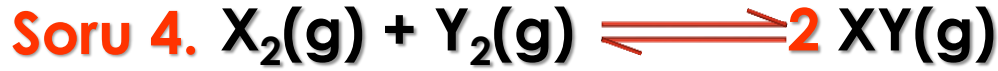
$$K_M = K_P \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2 \text{ mol}$$

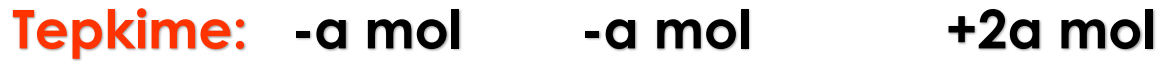
$$T = 273 + 727 = 1000 \text{ K}$$

$$K_M = 1.10^{-3} \left(\frac{1}{0.0821 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1} \times 1000 \text{ K}} \right)^{-2}$$

$$K_M = 6.724$$



Tepkimesinin belirli sıcaklıkta denge sabiti $K_M=36$ ' dır. Bu sıcaklıkta 1 L' lik kaba 4 mol X_2 ve 4 mol Y_2 konularak başlatılan tepkime dengeye ulaştığında kapta kaç molar XY bulunur?



$$K_M = \frac{[XY]^2}{[X_2][Y_2]}$$

$$36 = \frac{[2a]^2}{[4-a][4-a]}$$

$$\sqrt{36} = \sqrt{\frac{[2a]^2}{[4-a]^2}}$$

$$a = 3 M$$

$$2a = 2 \times 3 = 6 M$$



Tepkimesi için tepkime entalpisi $\Delta H = -40128 \text{ J.mol}^{-1}$ ve $145 \text{ }^\circ\text{C}$ ' deki denge sabiti 6.8×10^{-2} olarak verildiğine göre denge sabitinin 1.65×10^{-2} olduğu sıcaklığı hesaplayınız ($R = 8.314 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Çözüm:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad T_1 = 273 + 145 = 418 \text{ K}$$

$$\ln \frac{1.65 \times 10^{-2}}{6.8 \times 10^{-2}} = \frac{-40128 \text{ J.mol}^{-1}}{R = 8.314 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{418 \text{ K}} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_2 = 192 \text{ K}$$