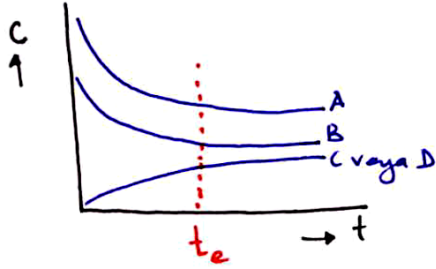
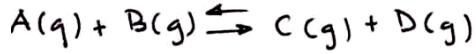


## KMU 205 Kütle ve Enerji Denklikleri (2019-20 G)

## 12.Hafta: Kimyasal Denge



$t_e$  anından sonra konsantrasyonlar hemen hemen sabitleniyor. Konsantrasyonların sabit kalması  $A+B \rightarrow C+D$  reaksiyonunu ile ters yöndeki  $C+D \rightarrow A+B$  reaksiyonunun hızlarının eşitlendiğini gösterir. A ile B yan yana geldiğinde C ve D'yi oluştururlar. C ile D ilk oluştuğu andan itibaren A ve B üretmeye başlar.

Örnek olarak  $PCl_3$ ,  $Cl_2$  ve  $PCl_5$  gazlarını ele alalım.  $PCl_5$  termal olarak kararsızdır ve kısmen  $PCl_3$  ve  $Cl_2$ 'ye parçalanır.  $PCl_3$  ile  $Cl_2$  karıştırıldığında ise kısmen  $PCl_5$  oluşur.

1 L hacimli bir kap içine 1 mol  $PCl_5$  konduğunu varsayalım. 550 K'de dengeyi bekleyelim. Dengeye erişildiğinde gaz karışımı analiz edilirse 0.76  $PCl_5$  kaldığı, bunun yanı sıra 0.24 mol  $PCl_3$  ve 0.24 mol  $Cl_2$  oluştuğu gözlemlenir. Bu işlemin tersine, 1 litre hacimli kap içine başlangıçta 1 mol  $PCl_3$  ve 1 mol  $Cl_2$  konur ve 550 K'deki denge beklenirse 0.76 mol  $PCl_5$  oluştuğu ve kap içinde 0.24 mol  $PCl_3$  ile 0.24 mol  $Cl_2$  kaldığı gözlemlenir. Her iki deney bir birinin aynısıdır. Denge nereden başlandıysa, denge halinde değişmez.

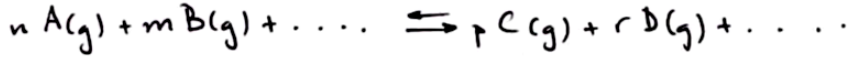
Üçüncü bir deney olarak her üç gazı rastgele bir karışımı yine 1 L hacimli bir kap içine koyarak 550 K'deki dengeyi bekleyelim.

Analiz sonucu: 2.8 mol  $PCl_5$ , 1.175 mol  $Cl_2$  ve 0.175 mol  $PCl_3$  olsun

Her üç deneyde ortak olan tek koşul denge sabitidir.

$$\frac{(PCl_5)}{(PCl_3)(Cl_2)} = \frac{0.76}{(0.24)(0.24)} = \frac{2.8}{(1.175)(0.175)} = 13.6$$

↑  
Denge Sabiti

**Genel ifade**

$$K = \frac{[C]^p [D]^r}{[A]^n [B]^m}$$

Kıyınal dange deraysal bir bulğudur. Ancak kinetik kuramı ile de açıklanabilir.

ileri reaksiyon hızı:  $k[A]^n[B]^m$

geri reaksiyon hızı:  $k'[C]^p[D]^r$

Dengeye erişildiğinde  $k[A]^n[B]^m = k'[C]^p[D]^r$  olacaktır.

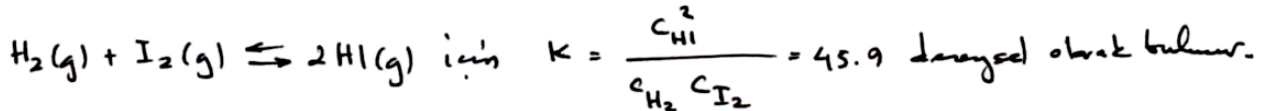
$$\Rightarrow \underbrace{\frac{k}{k'}}_{\text{Sabit}} = \frac{[C]^p [D]^r}{[A]^n [B]^m}$$

Denge sabitinin değeri çok küçükten çok büyüğe değişir.  $K < 1$  ise reaksiyon soldan sağa fazla gitmez.

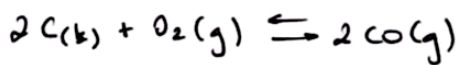
$K < 10^{-5}$  Mühendislik açısından C ve D oluşmaz demektir.

$K > 1$  " " " reaksiyon tamamen soldan sağa gider demektir.

$K > 10^5$  Pratik olarak tam dönüşüm anlamına gelir.



Bu örnekte denge sabiti birimsizdir.  $PCl_5$  örneğinde ise birimi vardır. Konsantrasyonlar yerine kıyınal aktiviteler kullanıldığında haysi birimsizdir.

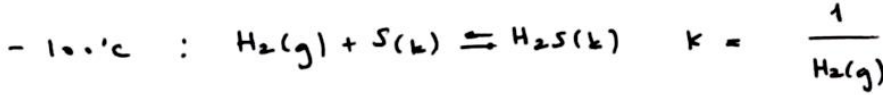
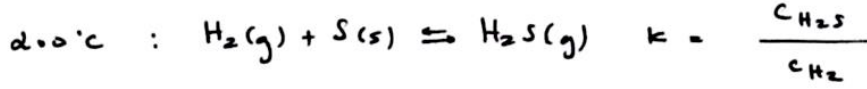
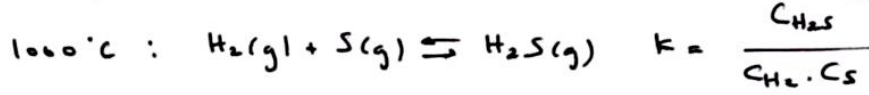
**Heterojen Denge:**

Katı faz: C, Gaz faz:  $O_2$  ve CO

$$K = \frac{C_{CO}^2}{C_{O_2} \cdot C_{O_2}}$$

Konsantrasyonlar, reaksiyon denkleminde gösterilen fazlara ait olmalıdır. Karbon miktarı artsa dahi haysi de artacağından konsantrasyonu değişmez ve sabit kalır. \* Sabit - lduğundan K için girer.

Heterojen dengede katı ve sıvılar için denge ifadesine yazılır.



$K_p$ :

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

$$K = \frac{C^c D^d}{A^a B^b} = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \cdot (RT)^{a+b-c-d}$$

$$\Rightarrow K = K_p (RT)^{a+b-c-d}$$

$$\frac{n_A}{n_T} = \frac{P_A}{P_T} \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{n_T} \cdot P_T$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{\left(\frac{n_C}{n_T} P_T\right)^c \left(\frac{n_D}{n_T} P_T\right)^d}{\left(\frac{n_A}{n_T} P_T\right)^a \left(\frac{n_B}{n_T} P_T\right)^b} = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \cdot \left(\frac{P_T}{n_T}\right)^{c+d-a-b}$$

