

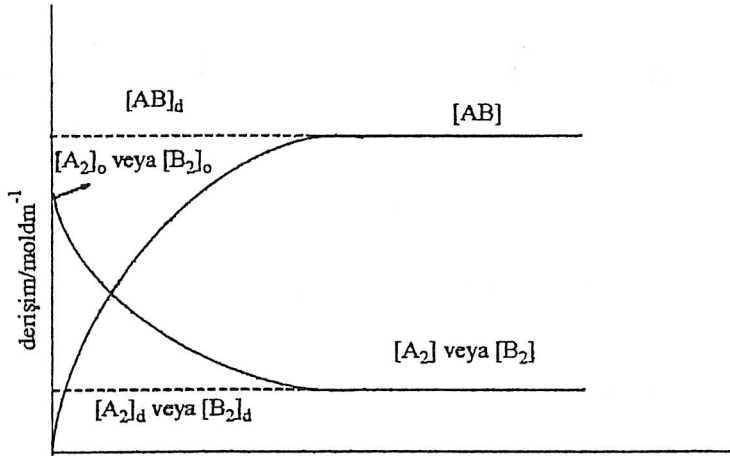
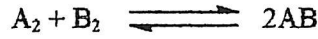
DENEY 9 : KİMYASAL DENGE

1- KİMYASAL DENGEYE GİRİŞ

Bir kimyasal olayda, reaksiyona giren maddeler her zaman tamamıyla ürünlere dönüşmez, ancak reaksiyonun denge sabiti çok büyük olduğunda tamamen ürünlere dönüşme olduğu kabul edilir. Bazı reaksiyonlarda ise reaksiyon süresi ne kadar uzun tutulursa tutulsun, reaksiyon ortamında çıkış maddesinin büyük bir kısmı ile ürünler aynı anda bulunabilir. Bu tür reaksiyonlara *denge tepkimeleri* denir.

Tepkime ortamındaki tüm maddeler aynı fazda ise *homojen denge*, iki yada daha fazla fazda ise *heterojen denge* denir.

Denge sabiti çok büyük olan *tepkimelere ileriye doğru tek yönlü* tepkimeler, çok küçük olanlar ise *geriye doğru tek yönlü* tepkimeler adı verilir.

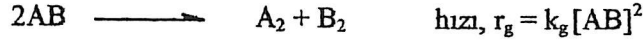


Şekil 1. Ürünlerin oluşum hızı ve denge

A_2 ile B_2 arasındaki tepkime incelenecek olursa, (Şekil 1) zamanla A_2 ve B_2 harcandığından ileri tepkimenin hızı tepkime süresince düşer, Eğer başlangıç anında ortamda AB yoksa, bu anda geri tepkime görülmez. Ancak AB oluşuktan sonra tekrar geri tepkimeyle parçalanıp kendini oluşturan A_2 ve B_2 maddelerine dönüşür. Başlangıç konsantrasyonu düşük olan AB maddesinin geriye doğru tepkime hızı küçükken, zamanla artan AB konsantrasyonuyla birlikte bu hız artmaya başlar ve bir süre sonra A_2 ve B_2 nin harcanma hızıyla AB nin geriye doğru parçalanma hızı eşitlenir; bu duruma *dinamik denge* denir. Bu anda kurulmuş olan dinamik dengeye, *denge konumu* denir. Bu noktada

koşullar sabit tutulursa, tepkimedeki her maddenin konsantrasyonu sabittir; yani reaksiyon karışımının bileşimi sabittir.

Denge denkleminde görüldüğü gibi; tepkime ileri ve geri olmak üzere iki ayrı tepkime halinde düşünülürse:



denge konumunda

$$r_i = r_g ; \text{ yani } k_i [A_2] [B_2] = k_g [AB]^2 \text{ olur .}$$

Buradan,

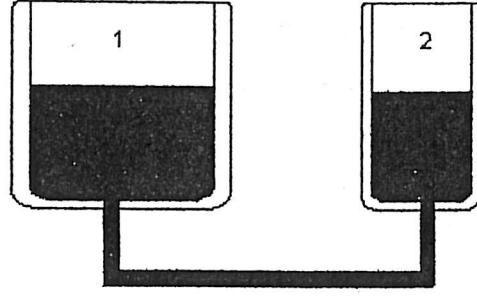
$$K = \frac{k_i}{k_g} = \frac{[AB]^2}{[A_2] [B_2]}$$

Bulunur ve K, reaksiyonun denge sabitidir.

1.1- Le Chatelier Kuralı

Dengede olan bir sisteme dışarıdan herhangi etki yapıp, denge ifadesinde yer alan faktörlerden biri değiştirilirse, sistem bu etkiyi azaltacak yönde kendiliğinden bir yöne doğru kayar. Bu etki, konsantrasyon, basınç ve sıcaklık parametrelerinden birinin ya da birkaçının değiştirilmesi anlamına gelmektedir. Bu üç değişkenden konsantrasyon ve basıncın değiştirilmesi yalnızca denge bileşiminin değişmesine yol açtığı halde, sıcaklığın değiştirilmesi, denge sabitinin değişmesine yol açar; konsantrasyonun ve basıncın değiştirilmesi denge sabitini değiştirmez.

Burada verilenler Şekil 2 de görülen düzencele irdelenecek olursa;



Şekil 2. Le Chatelier ilkesinin şematik açıklaması. Sıvı eklenen koldan, diğer yöne doğru akış başlar ve sıvı seviyesi yeniden eşitlenir.

1 numaralı bölgeye dışardan bir sıvı eklenirse, sıvı sağ tarafa doğru, her iki tarafın yüksekliğini eşitleyecek şekilde kendiliğinden hareket eder.

2 numaralı bölgeden sıvı çekilirse, yine sıvı sağ tarafa doğru hareket eder.

1 numaralı bölgeden sıvı çekilirse, sıvı sol tarafa doğru hareket eder.

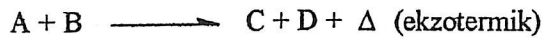
2 numaralı bölgeye sıvı ilave edilirse, sıvı sol tarafa doğru hareket eder.

1.2- Kimyasal Dengenin Sıcaklığa Bağlılığı

Denge sabiti sadece sıcaklıkla değişen bir büyüklüktür. Başka bir deyişle, sıcaklığın değişmesiyle denge bileşimi de değişir. Sıcaklık sabit tutulduğunda, basınç ve hacim değişimi, denge sabitini değiştirmez, sadece denge bileşimi değişir.

Sıcaklık, denge reaksiyonunun K denge sabitini değiştirir, ancak reaksiyon yönünün hangi yöne kayacağıın bilinebilmesi için, kimyasal tepkimenin ısı veren mi (ekzotermik) veya ısı alan mı (endotermik) olduğunun bilinmesi gerekir.

Ekzotermik tepkimeler için dışarıya verilen enerji, oluşan ürünlerden birinin ilavesi şeklinde düşünülebilir;



Endotermik tepkimeler için ise, yutulan ısı, reaksiyona giren maddelerden birinin dışardan ilavesi şeklinde düşünülebilir.

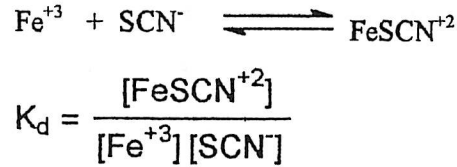


bu yoruma göre Le Chatelier kuralı kullanılarak, reaksiyonun kaydığı yön tespit edilebilir. Ekzotermik bir tepkimeye dışardan ısı verildiğinde denge sola kayar (ortama dışardan C ve D eklenmiş gibi), ortamın sıcaklığı düşürülürse denge sağa kayar. Endotermik tepkimeye dışardan ısı verildiğinde, denge sağa kayar (A ve B eklenmiş gibi), sıcaklığın düşürülmesi dengenin sola kaymasını sağlar.

2- DENEY

2.1 Giriş

Kimyasal denge sabitini tayin etmek için yapılan bu deneyde, Fe^{+3} iyonu ile SCN^- (tiyosiyanat) iyonu arasındaki reaksiyonda, ürün konsantrasyonu (renk şiddeti ölçme tekniği) ile tayin edilecektir. Reaksiyon denklemini ve denge ifadesi şöyledir.



K_d denge sabitinin sayısal değerinin belirlenebilmesi için Fe^{+3} , SCN^- ve $FeSCN^{+2}$ iyonlarının denge derişimlerinin bilinmesi gerekir. $FeSCN^{+2}$ kompleks iyonunun denge derişimi bu iyonları içeren çözeltinin kırmızı renkli olmasından yararlanılarak renk şiddeti ölçme yöntemi (kolorimetri) ile bulunabilir.

Bir çözeltinin renk şiddeti, içindeki maddelerin derişimine ve çözelti tabakasının kalınlığına bağlıdır. Örneğin eşit çaplı iki tüpe konulan aynı renkli maddenin 0,1 M derişimdeki çözeltisinin 2 cm si ile 0,2 M derişimindeki çözeltinin 1 cm si aynı renk koyuluğunu verir. Başka bir deyimle, aynı maddeyi içeren eşit çaplı iki tüpe yukarıdan bakıldığında renk koyulukları aynı ise, ilk tüpdeki çözeltinin derişimi ile yüksekliğinin çarpımı, ikinci tüpteki çözeltinin derişimi ile yüksekliğinin çarpımına eşittir.

$$h_1C_1 = h_2C_2$$

$FeSCN^{+2}$ iyonlarının denge derişiminin renk ölçüm yöntemiyle bulunabilmesi için $FeSCN^{+2}$ iyonu konsantrasyonu bilinen bir karşılaştırma çözeltisine ihtiyaç vardır.

Böyle bir çözelti, SCN^- iyonu konsantrasyonu az olan bir çözeltiye aşırı Fe^{+3} iyonu eklenerek hazırlanabilir. Böylece bütün SCN^- nin $FeSCN^{+2}$ ye dönüştüğü varsayılır.

Denge konsantrasyonları belirlenirken $FeSCN^{+2}$ iyonunun denge konsantrasyonu renk ölçüm yöntemiyle, Fe^{+3} ve SCN^- iyonlarının denge konsantrasyonları ise, Fe^{+3} ve SCN^- iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarından oluşan $FeSCN^{+2}$ iyonunun denge konsantrasyonu çıkarılarak bulunur. Fe^{+3} ve SCN^- iyonlarının başlangıç konsantrasyonları hesaplanırken, çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan

Fe(NO₃)₃ ve NaSCN tuzlarının tamamen iyonlarına ayrıştıkları varsayılır. Ayrıca bu iki çözeltinin karıştırılması sırasındaki seyrelme etkisi de unutulmamalıdır.

$$\begin{aligned}h_1C_1 &= h_2C_2 \\h_{\text{denge}} \cdot [\text{FeSCN}^{+2}]_{\text{denge}} &= h_{\text{kar}} \cdot [\text{FeSCN}^{+2}]_{\text{kar}} \\[\text{FeSCN}^{+2}]_{\text{denge}} &= [\text{FeSCN}^{+2}]_{\text{kar}} \times h_{\text{kar}}/h_{\text{denge}} \\[\text{Fe}^{+3}]_{\text{denge}} &= [\text{Fe}^{+3}]_{\text{başlangıç}} - [\text{FeSCN}^{+2}]_{\text{denge}} \\[\text{SCN}^-]_{\text{denge}} &= [\text{SCN}^-]_{\text{başlangıç}} - [\text{FeSCN}^{+2}]_{\text{denge}}\end{aligned}$$

Bu deneyde, sabit sıcaklıkta reaksiyona giren maddelerin başlangıç derişimlerinin farklı olduğu bir reaksiyonda, reaksiyonun denge sabiti K_d belirlenmeye çalışılacaktır.

2.2 Deneyin Yapılışı

Madde ve Malzeme

Madde	Malzeme	
0.002 M NaSCN çözeltisi	7 adet deney tüpü	1 adet 10 mL lik pipet
0.2 M Fe(NO ₃) ₃ çözeltisi	1 adet 25 mL lik mezür	Cam baget

Deneyin Yapılışı

- Boyları ve çapları aynı olan 6 adet deney tüpünden biri karşılaştırma tüpü olmak üzere diğerlerini 1 den 5 e kadar numaralayın. Tüplerin tümüne 5 er mL 0.002 M NaSCN çözeltisi koyun.
- Karşılaştırma tüpüne 5 mL 0.2 M Fe(NO₃)₃ çözeltisi ekleyerek karşılaştırma çözeltisini hazırlayın.
- 25 mL lik bir mezüre 10 mL 0.2 M Fe(NO₃)₃ çözeltisi koyduktan sonra saf su ile 25 mL ye tamamlayın (0.08 M Fe⁺³) ve çözeltiyi iyice karıştırın. Bu çözeltinin 5 mL sini 1 nolu tüpe ekleyin ve tüpü çalkalayın.
- Mezürde tam 10 mL 0.08 M Fe(NO₃)₃ çözeltisi kalıncaya kadar, fazlalık pipetle alıp boş bir tüpe koyun. Kalan çözeltiyi saf su ile 25 mL ye seyreltin (0.032 M Fe⁺³) ve çözeltiyi iyice karıştırın. Bu çözeltinin 5 mL sini 2 nolu tüpe ekleyin ve tüpü çalkalayın.

5. İşlem 4 te anlatılan işlemleri aynen ard arda tekrarlayarak, her seferinde daha seyreltik çözeltiler elde ediniz ve bu seyreltik $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltilerinden 3, 4 ve 5 nolu deney tüplerine, sırası ile 5 er mL ekleyin ve tüpleri çalkalayın.
6. Karşılaştırma tüplerinin renk koyuluğunu diğer tüplerin her biriyle karşılaştırın. Bunun için karşılaştırılacak iki tüpü alın ve yan yana tutarak ayrı ayrı, fakat aynı cins beyaz kağıtla sarınız (sizce neden ?). Her iki tüpe de ışık aynı yönde gelecek biçimde beyaz bir zemin üzerinde yukarıdan aşağı doğru bakın. Tüplerdeki çözeltilerin renk koyulukları aynı ise bir cetvelle her iki çözeltinin de yüksekliğini ölçün. Renk aynı değilse karşılaştırma çözeltisinin bir kısmını temiz ve kuru bir behere alın (bu kısım yeniden kullanmak için gerekebilir). Renk koyulukları aynı oluncaya kadar yalnızca karşılaştırma çözeltisinin yüksekliğini değiştirerek işlemi sürdürün. Renkleri aynı olan çözeltilerin yüksekliklerini ölçün ve tüm tüpler için renk ölçüm işlemini yineleyin.

2.3 Sonuçların Hesaplanması

Ölçtüğünüz verileri aşağıdaki çizelgeye işleyiniz.

Veriler

Tüpler	1	2	3	4	5
h_{denge} (cm)					
h_{kar} (cm)					
$[FeSCN^{+2}]_{kar}$					

Bu verileri ve ilgili bağıntıları kullanarak aşağıdaki değerleri hesaplayıp çizelgeyi tamamlayınız.

$$[FeSCN^{+2}]_{denge} = \frac{h_{kar}}{h_{denge}} [FeSCN^{+2}]_{kar}$$

$$[Fe^{+3}]_{denge} = [Fe^{+3}]_{başl.} - [FeSCN^{+2}]_{denge}$$

$$[SCN^{-}]_{denge} = [SCN^{-}]_{başl.} - [FeSCN^{+2}]_{denge}$$

$$K_{denge} = \frac{[FeSCN^{+2}]_{denge}}{[Fe^{+3}]_{denge} [SCN^{-}]_{denge}}$$

Tüpler	1	2	3	4	5
$[Fe^{+3}]_{başlangıç}$					
$[SCN^{-}]_{başlangıç}$					
$[FeSCN^{+2}]_{denge}$					
$[Fe^{+3}]_{denge}$					
$[SCN^{-}]_{denge}$					
K_{denge}					

Her deney tüpü için hazırladığınız K_{denge} değerlerini karşılaştırınız. Aralarındaki fark sizce nereden kaynaklanıyor olabilir ?

Bulduğunuz K_{denge} değerlerinin aritmetik ortalamasını alınız. Bunun için aşağıdaki tanım bağıntısını kullanınız.

$$\overline{Kd} = \frac{Kd(1) + Kd(2) + \dots + Kd(5)}{5}$$