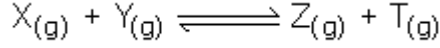


KİMYASAL DENGİ

Bu bölüme kadar kimyasal olayları tek yönlü reaksiyonlar olarak düşünmüştük. Gerçekte ise çoğu kimyasal olaylar iki yönlü tepkimelerdir.

Örnek olarak sabit sıcaklıkta kapalı bir kapta :



tepkimesini inceleyelim. Kaba önce bir miktar X ve Y koyalım. Zamanla X ve Y nin reaksiyona girmesinden dolayı miktarı azalacak, Z ve T nin miktarı artacaktır. Oluşan Z ve T reaksiyona girip tekrar X ve Y oluşturacaktır. Bir müddet sonra X ve Y'den Z ve T oluşma hızı ile, Z ve T den X ve Y oluşma hızı birbirine eşit olur. Bu duruma **denge durumu** denir.

Bu sırada maddelerin konsantrasyonu değişmemekle birlikte her iki yönde reaksiyon eşit hızda sürmektedir. (Dinamik denge) Denge tepkimelerinin çift okla gösterilmesinin sebebi budur.

Her iki yöndeki reaksiyon için hız bağıntısını yazalım.

İleri yöndeki $RH_1 = k_1 [X] \cdot [Y]$

Geri yöndeki $RH_2 = k_2 [Z] \cdot [T]$

Denge durumu $RH_1 = RH_2$ dir. Değerleri yerine koyup düzenlersek;

$$k_1 [X] \cdot [Y] = k_2 [Z] \cdot [T]$$

$$\frac{[Z] \cdot [T]}{[X] \cdot [Y]} = \frac{k_1}{k_2} = K_d \text{ eşitliği elde edilir.}$$

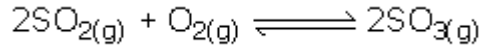
K'ya **kimyasal denge sabiti** denir.

Bu eşitlik sözle aşağıdaki şekilde ifade edilir.

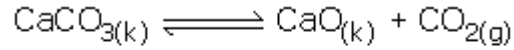
$$\text{Denge sabiti } K_d = \frac{[\text{Ürünler}]}{[\text{Girenler}]}$$

NOT : Denge sabitine katı ve sıvı fazdaki maddeler yazılmaz, gaz fazındaki ve suda çözülmüş durumdaki maddeler yazılır.

Bazı reaksiyonlar için denge sabitini yazalım.



$$K_d = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$



$$K_d = [\text{CO}_2]$$



$$K_d = \frac{[\text{T}]^2}{[\text{Y}]}$$

NİÇİN DENGİ?

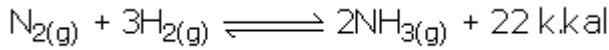
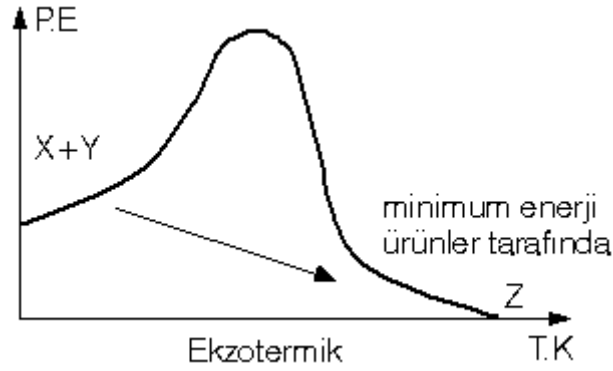
Bazı reaksiyonlar tek yönlü bazı reaksiyonlar çift yönlüdür. Bunun izahını şöyle yapabiliriz:

- Maksimum düzensizliğe eğilim.
- Minimum enerjiye eğilim.

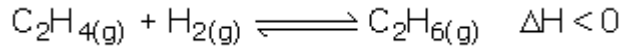
Bir kimyasal reaksiyonda minimum enerjiye eğilim ilkesi denklemi bir tarafa, maksimum düzensizliğe eğilim ilkesi diğer tarafa destekliyorsa bu tür reaksiyonlar genellikle denge reaksiyonudur.

Maksimum düzensizlik: Sıvılar katılara göre daha düzensiz, gazlar sıvılara göre daha düzensizdir. Mol sayısı fazla olan gaz, az olan gaza göre daha düzensizdir. Bir katı bir sıvıda çözünürse düzensizliği artar. Bir gaz bir sıvıda çözünürse düzensizliği azalır.

Minimum Enerji: Bir reaksiyonda ısının bulunduğu taraf (endotermikte sol, ekzotermikte sağ taraf) minimum enerji eğiliminin olduğu taraftır.



denklemine göre; Maksimum düzensizlik sola doğru eğilimli ve minimum enerji sağa doğru eğilimlidir.

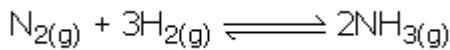


denklemine göre; Maksimum düzensizlik sola doğru eğilimli ve minimum enerji sağa doğru eğilimlidir.

DENGE SABİTİ İLE İLGİLİ HESAPLAMALAR

Denge sabiti ile ilgili hesaplamalar yapılırken reaksiyona giren maddelerin başlangıç miktarları yazılır, dengeye ulaşıldığında harcanan ve oluşan maddeler hesaplanarak denge anındaki derişimler hesaplanır.

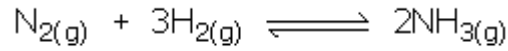
Örnek - 1



tepkimesine göre 1 lt'lik bir kapta 4 mol N_2 ve 7 mol H_2 alınarak dengeye ulaşıldığında kapta 4 mol H_2 bulunuyor.

Buna göre reaksiyonun denge sabiti K_d 'nin değeri kaçtır?

Çözüm



Başlangıç : 4 mol 7 mol 0 mol

Değişme : -1 -3 +2

Denge : 3 mol 4 mol 2 mol

Hacim 1 litre olduğundan mol sayıları derişime eşittir.

$$K_d = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

$$K_d = \frac{[2]^2}{[3] \cdot [4]^3} = \frac{1}{48} \text{ olarak bulunur.}$$

KISMİ BASINÇLAR TÜRÜNDEN DENGİ SABİTİ (K_p)

$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$ tepkimesinin

$$K_p = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} \text{ bağıntısı yazılabilir.}$$

K_p ile K_d arasında $K_p = K_d \cdot (RT)^{\Delta n}$ ilişkisi vardır.

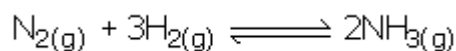
Δn : (Ürünlerin mol sayısı - Girenlerin mol sayısı)

R : Gaz sabiti

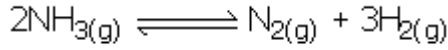
T : Mutlak sıcaklık (°K)

DENGİ SABİTİNİN DEĞİŞİMİ

1. Bir denge reaksiyonu ters çevrilirse, K denge sabiti $\frac{1}{K}$ olarak alınır.

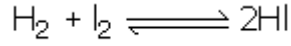


tepkimesinin denge sabiti 25 ise

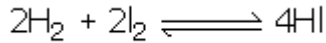


tepkimesinin denge sabiti 1/25'tir.

2. Bir tepkimenin katsayıları n ile çarpılırsa, K'nın n'ninci kuvveti alınır.

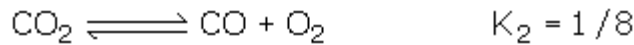
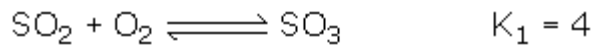


tepkimesinin denge sabiti 4 ise



tepkimesinin denge sabiti $(4)^2 = 16$ 'dır.

3. Herhangi bir tepkime diğer tepkimelerin toplamından oluşuyorsa, bu tepkimenin K (denge sabiti), diğer tepkimelerin denge sabitlerinin çarpımına eşittir.

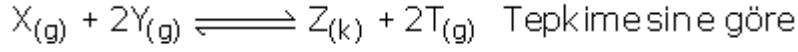


$$K_3 = 4 \cdot \frac{1}{8} = \frac{1}{2} \text{ olacaktır.}$$

DENGEYE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Dengedeki bir sisteme dışarıdan herhangi bir etki yapıldığında denge reaksiyonu sağa veya sola kayarak tekrar dengeye gelmek ister. Yani dışarıdan yapılan etkiye ters şekilde etki verir. Buna Le Chatelier prensibi denir.

1. Derişim



a. Tepkime dengede iken kaba X gazı eklemek hangi değişikliklere yol açar.

- Reaksiyon sağa doğru kayar.
- T miktarı ve derişimi artar.
- Z miktarı artar ancak derişimi değişmez.
- Y miktarı azalır.
- X miktarı artar.
- k sabiti değişmez. (Sadece sıcaklıkla değişir.)

b. Tepkime dengede iken kaptan bir miktar Y gazı alınırsa hangi değişiklikler olur.

- Reaksiyon sola kayar.
- Z ve T'nin miktarı azalır.
- X miktarı artar.
- Y miktarı azalır.
- k sabiti değişmez.

c. Kaba Z katısı eklemek hangi değişikliklere sebep olur?

- Z katı olduğundan dengeyi etkilemez.

2. Basınç - Hacim

Basıncın artması hacmin azalması demektir. Basınç artarsa reaksiyon mol sayısı fazla olan taraftan az olan tarafa kayar. Mol sayısı eşit olan reaksiyonlarda basınç - hacim değişiminin dengeye etkisi olmaz.

3. Sıcaklık

Sıcaklık k sabitini deęiřtirir. Denge sabitleri yalnızca sıcaklıkla deęiřir. Denge tepkimelerinde ısı tıpkı bir madde gibi dūřūnūlmelidir. Ekzotermik reaksiyonlarda ısı saę tarafa yazıldığından sıcaklık arttırılınca reaksiyon sola kayar. K sabiti kūçūlūr. Endotermik reaksiyonlarda ısı sol tarafa yazıldığından sıcaklık arttırıldığında reaksiyon saęa kayar. K sabiti būyūr.

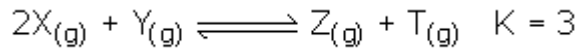
Not 1 : Dengedeki bir tepkimeye katalizōr kullanılması dengeyi etkilemez. Ancak dengeye ulaşmamış reaksiyonlarda katalizōr kullanılması, dengeye ulaşma hızını arttırır.

Not 2 : Dengedeki bir reaksiyona, reaksiyona girmeyen herhangi bir madde eklemek dengeyi etkilemez.

DENGEYİ KONTROL

Herhangi bir anda reaksiyonun dengede olup olmadığının incelenmesi olayıdır. Herhangi bir andaki bulunan deriřimler denge ifadesinde yerine yazılır. Bulunan deęer K_d'ye eřit çıkarsa sistem dengededir, denilir. Bulunan deęer K_d'den būyūkse reaksiyon sola doęru iřliyor, bulunan deęer K_d'den kūçūkse reaksiyon ūrūnler yōnūne (saęa doęru) iřliyor, demektir.

Örnek - 2



1 lt'lik bir kapta 2 mol X, 3 mol Y, 1 mol T ve 1 mol Z bulunduğu anda;

- I. Sistem dengededir.
- II. Zamanla X ve Y miktarı artar.
- III. Reaksiyon sağa doğru ilerler.

ifadelerinden hangisi ya da hangileri doęrudur?

Çözüm

Dengeyi kontrol etmek için verilen derişimler yerine konularak bulunan deęer K' olsun.

$$K' = \frac{1.1}{(2)^2 \cdot 3} = \frac{1}{12}$$

Gerçek denge sabiti $K_d = 3$ olduğundan tepkime sağa doğru kayacaktır. X ve Y miktarları azalacak, Z ve T miktarları ise artacaktır.

Buna göre Cevap Yalnız III olur.

Şayet $K' = K_d$ olsaydı, sistem dengededir ifadesi doğru olurdu.