



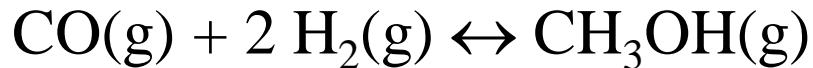
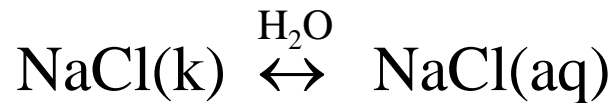
BÖLÜM 16: Kimyasal Dengenin İlkeleri

İçindekiler

- 16-1 Dinamik Denge
- 16-2 Denge Sabiti Eşitliği
- 16-3 Denge Sabitine İlişkin Bağlıntılar
- 16-4 Denge Sabiti Büyüklüğünün Önemi
- 16-5 Kütlelerin Etkisi İfadesi Q : **Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi**
- 16-6 Denge Konumlarının Değişmesi:
Le Châtelier İlkesi
- 16-7 Denge Hesaplamaları: **Bazı Açıklayıcı Örnekler**

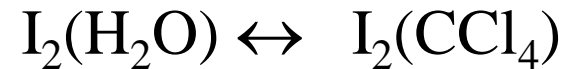
16-1 Dinamik Denge

- **Denge**, iki zıt işlemin eşit hızla gerçekleşmesidir.



(a)

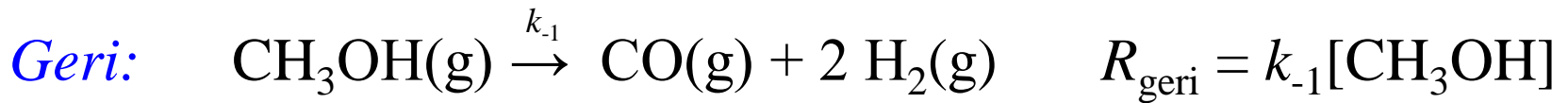
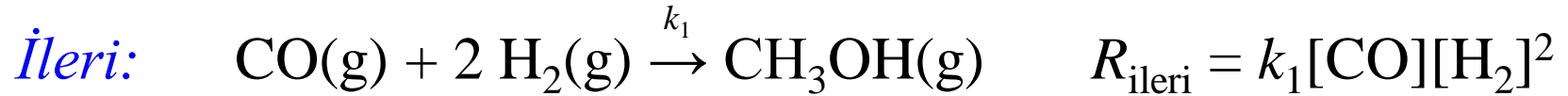
(b)



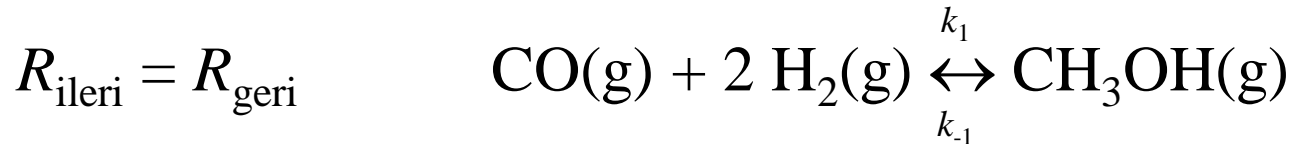
16-1 Dinamik Denge

- **Bir sıvının buhar basıncı**, denge konumuna bağlı bir özelliktir.
- **Çözünen bir katının çözünürlüğü**, denge konumuna bağlı bir özelliktir.
- **Çözünen bir katının**, birbiriyle karışmayan iki çözücü arasındaki dağılma katsayısı denge konumuna bağlı bir özelliktir.

16-2 Denge Sabiti Eşitliği



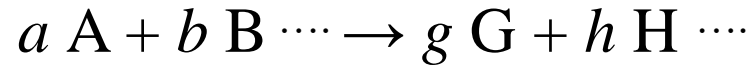
Dengede:



$$k_1[\text{CO}][\text{H}_2]^2 = k_{-1}[\text{CH}_3\text{OH}]$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = K_c$$

Genel K_c Eşitliği



$$\text{Denge sabiti} = K_c = \frac{[G]^g [H]^h \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots}$$

Termodinamik

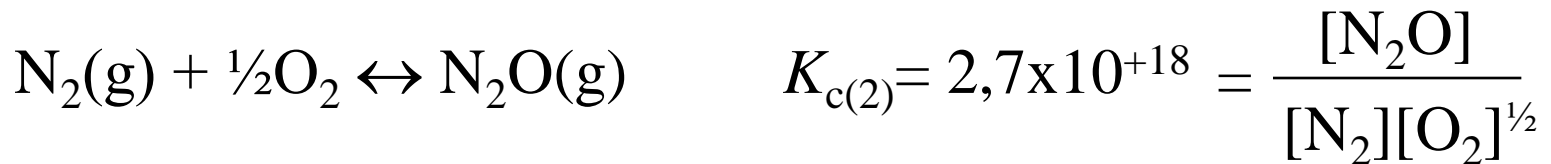
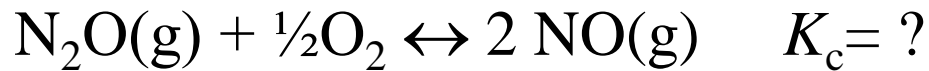
$$\text{Denge Sabiti} = K_d = \frac{(a_G)^g (a_H)^h \cdots}{(a_A)^a (a_B)^b \cdots}$$

$$a_B = \frac{[B]}{c_B^0} = \gamma_B [B] \quad c_B^0 \text{ standart referans hali} \\ = 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ (ideal koşullarda)}$$

16-3 Denge Sabitlerini İçeren Bağlıntılar

1. Eğer tepkime eşitliği *zıt yönde* ele alınırsa, K_c değerinin *tersi* alınır.
2. Denkleştirilmiş eşitlikteki katsayılar bir çarpan (2, 3,..) ile *çarpılırsa*, bu çarpan, denge sabitine *üs* olarak (2, 3,..) verilir.
3. Denkleştirilmiş eşitlikteki katsayılar bir bölenle (2, 3,..) *bölünürse*, denge sabitinin bölene göre *kökü* (kare kök, küp kök,..) alınır.
4. Net tepkimenin denge sabitini elde etmek için, tek tek tepkimler toplanırken bunların denge sabitleri çarpılır.

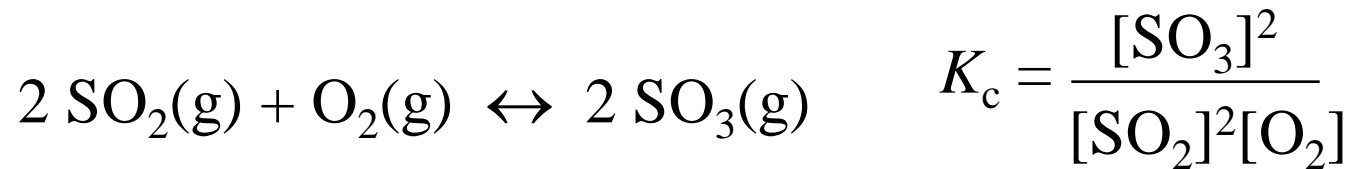
Denge Sabiti Eşitliklerinin Birleştirilmesi



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{N}_2\text{O}]} = K_{c(3)} \frac{1}{K_{c(2)}} = 1,7 \times 10^{-13}$$

Gaz Dengeleri: Denge Sabiti, K_p

- **Gaz karışımları**, tıpkı sıvı karışımları gibi çözeltilerdir.
- Gaz tepkenlerin ve ürünlerin kısmi basınçlarını esas alan denge sabiti eşitliği K_p ile ifade edilir.



$$[\text{SO}_3] = \frac{n_{\text{SO}_3}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{n_{\text{SO}_2}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} = \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}$$

Gaz Dengeleri: Denge Sabiti, K_p



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}\right)^2 \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}} = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} RT$$

$$K_c = K_p(RT)$$

$$K_p = K_c(RT)^{-1}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

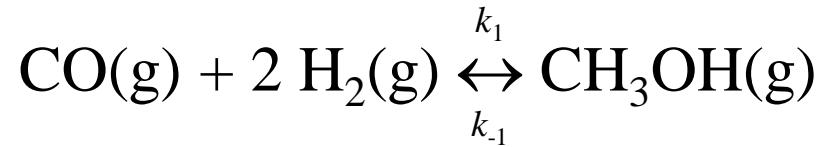
Saf Sıvıları ve Saf Katıları İçeren Dengeler

- Tek bileşenli katı ve sıvı fazlarda (*saf katılar ve sıvılar*) derişim terimleri denge sabiti eşitliğinde yer almaz.



$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} (RT)^1$$

16-5 Kütlelerin Etkisi İfadesi, Q : Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi



- Dengenin kurulabilmesi için gerekli net değişimin hangi yöne doğru olduğunu önceden tahmin etmek, şu iki nedenden dolayı önemlidir.
 - Her zaman ayrıntılı denge hesapları yapmamız gerekmez. Onun yerine, başlangıç koşulları verilen değişimin nasıl dengeye geldiğini nitel olarak bilmemiz yeterli olabilir.
 - Bazı denge hesaplamalarında, ilk adım olarak net değişimin yönünü belirlemek yararlı olabilir.

Net Tepkime Yönünün Belirlenmesi

- Bir tepkime karışımındaki başlangıç derişimleri için, denge sabiti eşitliğinde olduğu gibi, bir derişimler oranı yazılabilir. Bu orana *“kütlelerin etkisi ifadesi”* denir ve Q_c ile gösterilir. Genel olarak, bir tepkimenin kütlelerin etkisi ifadesi şöyle yazılabilir:

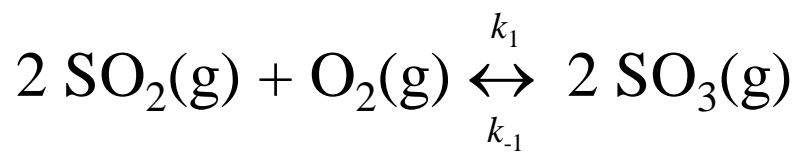
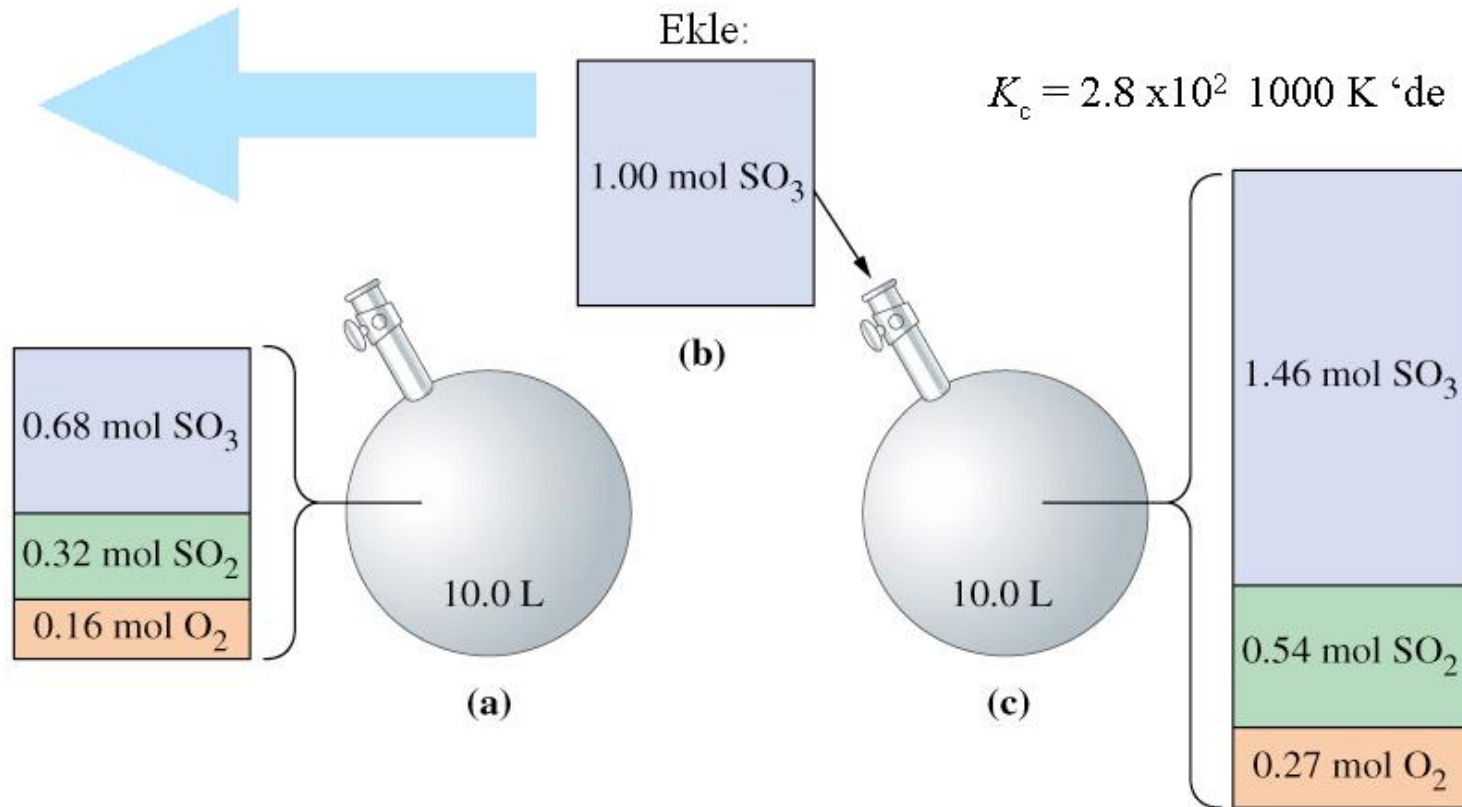
$$Q_c = \frac{[G]_{\text{başl}}^g [H]_{\text{başl}}^h}{[A]_{\text{başl}}^m [B]_{\text{başl}}^n}$$

$$\text{Dengede } Q_c = K_c$$

16-6 Dengeye Etki Eden Etkenler: Le Châtelier İlkesi

- Denge konumunda bulunan bir sistemdeki sıcaklık, basınç veya tepkimeye girenlerin derişimine herhangi bir dış etki olursa, sistem bu etkiye *yeni bir denge oluşturacak şekilde tepki verir.*

Derişimin Dengeye Etkisi



$$Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = K_c$$

$$Q > K_c$$

Basınç ya da Hacim Değişikliğinin Dengeye Etkisi

Sabit sıcaklıktaki *bir denge karışımının basıncı* üç ayrı yolla değiştirilebilir:

- Gaz halindeki bir tepkenin veya ürünün eklenmesi ya da denge karışımından çekilmesi,
- Sabit hacimli tepkime karışımına bir inert gaz eklenmesi,
- Sistemin hacmini değiştirerek basıncı değiştirme.

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{SO}_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{SO}_2}}{V}\right)^2 \frac{n_{\text{O}_2}}{V}} = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} V$$

Hacim Değişikliğinin Dengeye Etkisi

$$K_c = \frac{[G]^g[H]^h}{[C]^c[D]^d} = \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^a} V^{(a+b)-(g+h)}$$
$$= \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^a} V^{-\Delta n}$$

- Bir denge karışımının hacminin *küçülmesi*, net değişimin **daha az mol sayısı içeren gazlar yönüne** kaymasına neden olur. Hacminin **artması** ise, net değişimin **daha fazla mol sayısı içeren gazlar yönüne** kaymasına yol açar.

Sıcaklığın Dengeye Etkisi

- Bir denge karışımının sıcaklığının değiştirilmesi, sisteme ısı verilmesi (sistemin ısıtılması) ya da sistemden ısı alınması (sistemin soğutulması) demektir. Le Chatelier ilkesine göre, sisteme ısı verilmesi tepkimeyi **ısı alan (endotermik) yöne**, sistemden ısı alınması, tepkimeyi **ısı veren (ekzotermik) yöne** kaydırır.
- **Bir denge karışımının sıcaklığının arttırılması**, denge konumunu **endotermik tepkime yönüne** kaydırır. **Sıcaklığın azaltılması ise ekzotermik tepkime yönüne kaydırır.**

Katalizörün Dengeye Etkisi

- Bir tepkime karışımına katalizör eklendiğinde *hem ileri yöne doğru, hem de zıt yöne doğru* olan tepkime hızı artar. Denge kısa zamanda kurulur; fakat katalizör denge miktarlarını *değiştirmez*.
- Katalizör tepkimenin mekanizmasını *değiştirir* ve tepkimenin daha düşük eşik enerjili bir mekanizma üzerinden yürümesini sağlar.
- Tersinir tepkimelerde, katalizör denge koşullarını *değiştirmez*.
- Denge konumu tepkime mekanizmasına *bağlı değildir*.