

ÜNİTE 8

Kimyasal Denge

Amaçlar

Bu üniteyi çalıştıktan sonra,

- Tersinirlik kavramını öğrenecek ve yaşamımızdaki yerini tanıyacak,
- Kimyasal denge oluşma nedeni ve temel özelliklerini bilecek,
- Denge sabiti kavramını öğrenecek ve verilen denge reaksiyonlarının denge sabiti eşitliklerini türetebilecek,
- Le Châtelier kuralını öğrenecek ve bunu istenen kimyasal dengelere uygulayabilecek,
- Dengeyi etkileyen faktörleri kavrayacak ve bunların verilen denge sistemlerine etkilerini belirleyebileceksiniz.

İçindekiler

- Giriş
- Tersinirlik ve Kimyasal Denge
- Denge Sabiti
- Le Châtelier Kuralı ve Kimyasal Denge
- Özet
- Değerlendirme Soruları

Öneriler

- Bu üniteye çalışmadan önce "**Kimyasal Reaksiyonlarda Hız**" konulu **Ünite 7**'yi gözden geçiriniz.
- Verilen örnekler üzerinde dikkatle durunuz ve sizin yanıtlamanız istenen soruları mutlaka inceleyerek çözmeye çalışınız.
- Ünite sonunda verilen değerlendirme sorularını çözmeyi unutmayınız.

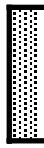
1. GİRİŞ

Şu ana kadar ele aldığımız tüm değişimlere tek yönlü olaylar gözü ile bakmıştık. Oysa bazı fiziksel ve kimyasal olaylar, gerekirse koşulların da değiştirilmesi ile, her iki yönde de oluşabilmektedir. Bu olgu "**tersinirlik**" olarak adlandırılır.

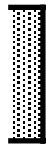
Sözgelimi bir buz parçası soğutucudan çıkarıldığında çevreden ısı alarak yavaş yavaş erir ve sıvı su haline gelir. Aynı su tekrar soğutucuya konulduğunda da aldığı ısıyı geri vererek tekrar buza dönüşür. O halde fiziksel hal değişikliği tersinir bir süreçtir. Otomobillerin elektrik enerjisi deposu olan akülerde, bir takım kimyasal maddeler reaksiyona girerek tüketildikçe elektrik üretilmektedir. Aynı akü şarj edildiğinde ise bu süreç tersine dönmekte ve bu kez harcanan elektrik enerjisi ile başlangıçtaki kimyasal maddeler yeniden üretilmektedir. O halde bu kimyasal olay da tersinir özelliktedir. Oysa aynı otomobilde motorun silindirlerinde gerçekleşen yanma reaksiyonunda, yakıtın oksijenle yanarak temel yanma ürünleri olan karbon dioksit ve su buharını oluşturmasında, yanma ürünlerinin geri dönerek yeniden yakıtla dönüştüğü hiçbir zaman gözlenmemiştir. Bunun gibi bazı reaksiyonlar başladıktan sonra geriye dönme olanağı bulamayacak şekilde **tek yönde** ilerleyerek reaktantlardan biri ya da tamamı tükenince sona ermektedir. Bu türden reaksiyonlar **tersinmez** özelliktedir. Şu halde bazı değişim süreçlerinin tersinir olmalarına karşın, bazılarını geriye çevirmek mümkün değildir.

Şimdi de tersinir bir reaksiyona vücudumuzdan örnek verelim: Kan hücrelerindeki **hemoglobin** akciğerlerde **oksijenle** birleşerek **oksihemoglobini** oluşturur. Oluşan bu **oksihemoglobin** daha sonra vücudun çeşitli kısımlarında gerçekleşecek metabolizma faaliyetleri için gerekli **oksijeni açığa çıkararak başlangıçtaki haline döner**.

Verilen kısa açıklamaların ışığında şu genellemeyi yapabiliriz:



Hal değişiklikleri gibi fiziksel değişimlerin **tersinir** olmalarına karşın, **kimyasal değişimlerin** sadece **bir kısmı tersinir** olma özelliği göstermektedir.



Tersinir reaksiyonların kontrol altında tutularak yönünün ve nereye kadar ilerletileceğinin belirlenmesi ilaç, plastik v.b. binlerce çeşidi ile kimyasal madde üretiminde önemli bir husustur. Bu ünite de tersinir kimyasal olayları konu alan kimyasal denge olgusu, ana hatları ile ele alınacaktır.

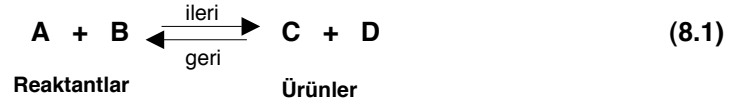
2. TERSİNİRLİK VE KİMYASAL DENGE

Ünite 7 'de kimyasal reaksiyonların hızları konusu ele alınmıştı. Aslında kimyasal reaksiyonlarda **hız** kadar, oluşan ürünün **miktarı** da önemli bir özelliktir. **Tersinir reaksiyonlarda** reaktantların yalnızca **belirli** bir **kısım**ı ürünlere dönüşür. Bir başka ifade ile tersinir reaksiyonlar tamamlanmazlar ve reaksiyonun ilerlemesi için gerekli koşullar sağlandıktan sonra ne kadar süre beklenirse beklensin, reaksiyon kabında bir kısım reaktantın sürekli kaldığı görülür.



Bir reaksiyonun tersinir özelliği nereden kaynaklanır?

Tersinir bir reaksiyonda, reaksiyonun tamamlanması için fazlasıyla beklense bile reaktantların kaptaki tükenmemesi ve giriş bölümünde tersinirlik olarak tanımlanan, bir değişim sürecinin her iki yönde de ilerleyebilmesi birbiriyle doğrudan ilişkili iki olgudur. Aşağıdaki genel reaksiyon ile tersinir bir süreci ele alalım.



Reaksiyon denkleminin **çift yönlü** ok ile gösterilmesi **tersinir** özelliğini belirtmek içindir. Reaksiyon kabına konan **A** ve **B** reaktantlarının, koşullar sağlanarak reaksiyona girmesiyle bu olay ileri yönde, yani **C** ve **D** yi oluşturacak şekilde ilerler. Zaman geçtikçe A ve B 'nin harcanma hızı azalır ve nihayet bu reaktantların artık değişime uğramadığı gözlenir.



Reaktantların belirli bir süre sonra artık miktarca azalmamasını nedeni, zamanla reaktifliklerinin azalması veya değişime uğramaya karşı direnç göstermeleri midir?

Bu soruya verilecek yanıt, gerçekte tersinirliğin de nedenini ortaya koyar. Gözlenen bu durum ne **A** ve **B** 'nin reaktifliklerinin zamanla azalması, ne de **artık kimyasal değişmeye direnmeleri** gibi nedenlerle açıklanamaz.

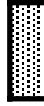
Buna göre yukarıdaki reaksiyonu yeniden ele alalım. Başlangıçta kaptaki yalnızca A ve B reaktantları bulunsun. A ve B moleküllerinin birbiriyle çarpışarak reaksiyona girmesiyle C ve D

ürünleri oluşmaya başlar. Reaksiyon ilerledikçe kap içerisinde C ve D molekülleri sayısı artar. **Eğer reaksiyon kapalı bir kaptaki gerçekleştirilir ve oluşan ürün molekülleri herhangi bir yolla ortamdaki uzaklaştırılmazsa, bu kez ürün molekülleri de birbirleri ile çarpışmaya başlar ve bir kısmı yeniden reaktantlara dönüşür.**

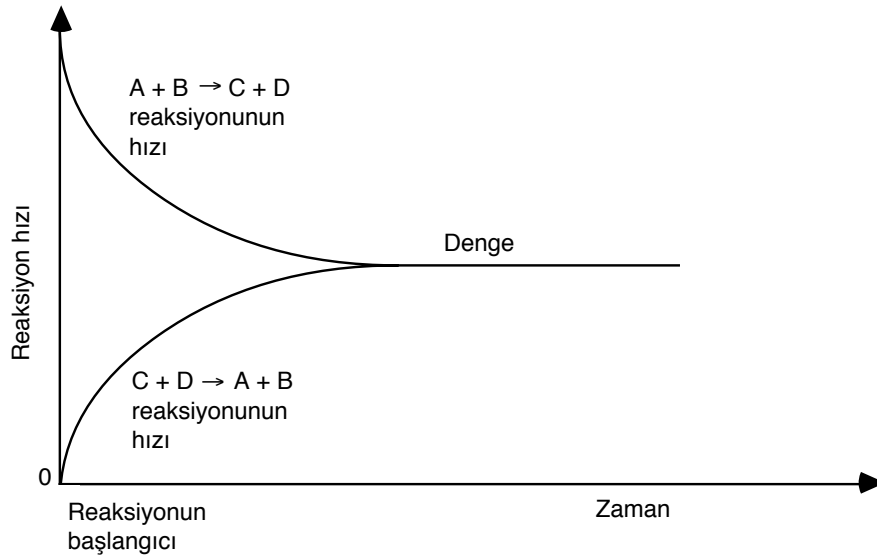
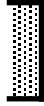


Karşıt yönlü bu iki dönüşüm nereye kadar devam eder?

Kap içerisinde **A** ve **B** 'nin derişimleri, bu moleküller reaksiyona girdikçe azalacağından **ileri reaksiyonun hızı zamanla azalır**. Aksine kapta **artan C** ve **D** derişiminden dolayı da **geri reaksiyonun hızı zamanla artar**. Böylece ileri reaksiyonun **yavaşlayıp**, geri reaksiyonun **hızlanması** her iki yöndeki reaksiyonun hızı **eşit** oluncaya kadar devam eder (Şekil 8.1).



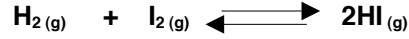
Tersinir reaksiyonlarda ileri ve geri reaksiyon hızları eşitlendiğinde sistem dengeye ulaşmış olur.



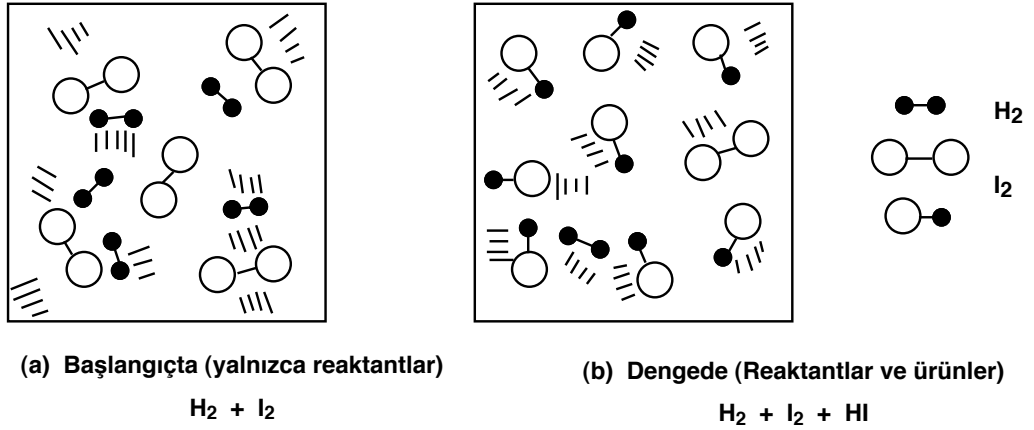
Şekil 8.1 $A + B \xrightleftharpoons[\text{geri}]{\text{ileri}} C + D$ Tersinir reaksiyonunda ileri ve geri reaksiyonunda ileri geri reaksiyon hızlarının zamanla eşitlenmesi ile dengeye ulaşılması

Şimdi de **Ünite 7** 'de reaksiyon hızlarını incelerken ele aldığımız hidrojen iyodürün oluşma reaksiyonuna yeniden göz atalım. Bu kez hidrojen ve iyot arasındaki reaksiyonun, Ünite 7 '

de gözardı ettiğimiz, tersinir özelliğine değineceğiz. Gaz halindeki hidrojen ve iyot 400°C civarında birleşerek hidrojen iyodürü oluştururlar. Bu reaksiyon aslında tersinir bir reaksiyon olup, gerçek denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



Isıtılmakta olan **kapalı bir kap içersinde** karıştırılan H_2 ve I_2 molekülleri reaksiyona girerek HI oluşumuna neden olacaktır. Reaksiyon ilerledikçe daha fazla HI molekülü oluşacak ve oluşan HI molekülleri de birbiriyle çarpışarak **geri reaksiyona** gireceklerdir. Bu durumda bazı HI molekülleri parçalanarak H_2 ve I_2 moleküllerini oluşturacaklardır. Bu geri reaksiyonun hızı HI derişimine bağlı olup, HI miktarı arttıkça geri reaksiyon da hızlanacaktır. Nihayet artan geri reaksiyon hızının, azalan ileri reaksiyon hızına eşitlenmesiyle, HI 'ün oluşma hızı ve parçalanma hızı birbirine denk hale gelecek ve reaksiyon dengeye ulaşacaktır (Şekil 8.2).



Şekil 8.2 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ Tersinir reaksiyonunda (a) başlangıçta (b) dengeye ulaşıldığında reaksiyon kabı içindeki durum

Genel bir ifade ile, dengenin birbirine zıt iki olay arasında bir denklik oluşması halinde kurulduğunu söyleyebiliriz. Verilen örnekteki gibi, eğer kurulan denge zıt yönlü kimyasal reaksiyonlar arasında oluşmuşsa "**kimyasal denge**" olarak adlandırılır.

Kimyasal dengede **ileri** ve **geri** yöndeki reaksiyonlar **aynı hızda** gerçekleştiğinden daha fazla ürün oluşumu gözlenmez. Çünkü yeni oluşacak ürün, aynı miktarda ürünün reaktantlara dönüşmesi ile dengelenir. **Reaksiyon koşulları sabit tutuldukça dengedeki reaksiyon ortamında her maddenin derişimi aynı kalır.**

Kimyasal dengeye ulaşıldığında reaksiyon kabındaki denge karışımında bulunan reaktantların ve ürünlerin derişimi, koşullar değişmedikçe aynı değeri koruyacağından, sanki ortamdaki tüm kimyasal değişmeler sona ermiş gibi görünür. **Oysa ileri ve geri reaksiyonlar halen devam etmekte olduğundan kimyasal denge "dinamik" bir süreçtir.**

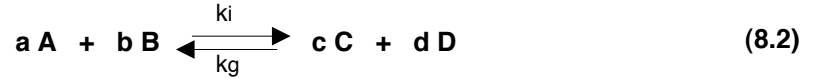
3. DENGESABİTİ



Dengeye ulaşmış bir kimyasal reaksiyonda, ortamdaki ürün ve reaktant miktarları eşit mi olacaktır?

Bir kimyasal reaksiyonun dengeye ulaşması halinde, dengedeki karışımında bulunan ürün ve reaktantlarının miktarları aynı olmak zorunda değildir. Çünkü kimyasal denge yalnızca, ileri reaksiyonla ürünlerin oluşumunun ve geri reaksiyonla reaktantların oluşumunun aynı hızda olması anlamına gelir.

O halde şimdi de bir reaksiyonun dengeye ulaşmadan önce ne kadar ilerleyebileceğinin nicel olarak nasıl ifade edileceğini görmek üzere, 8.1 denklemini değişebilen mol sayılarını da içeren daha genel şekliyle ele alalım.



Reaksiyon hızlarına ilişkin Ünite 7'deki "Hız Eşitlikleri" bölümünde değinilen **Kütle Etkisi Yasasına göre**, bu denge reaksiyonunda belirli bir sıcaklıkta **ileri reaksiyonun hızı (Hız_i)** A ve B reaktantlarının derişimleri çarpımı ile orantılı olup, **k_i ileri reaksiyonun** o sıcaklıktaki hız sabiti olmak üzere,

$$\text{Hız}_i = k_i [A]^a [B]^b \quad (8.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Aynı şekilde **geri reaksiyonun hızı (Hız_g)** da, geri reaksiyonun reaktantları olan C ve D 'nin derişimleri çarpımı ile orantılı olup, **k_g geri reaksiyonun** hız sabiti olmak üzere,

$$\text{Hız}_g = k_g [C]^c [D]^d \quad (8.4)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Madem ki, ileri ve geri reaksiyon hızları eşitlendiğinde dengeye ulaşılmaktadır; o halde denge durumu için

$$k_i [A]^a [B]^b = k_g [C]^c [D]^d \quad (8.5)$$

eşitliği geçerlidir. Dikkat edilirse Eşitlik (8.5) de, eşitliğin iki yanındaki k_i ve k_g belirli sıcaklıkta sabit değerlerdir. O halde bu eşitliğin değişkenleri yalnızca **reaktantların ve ürünlerin derişimleri** olmaktadır. Derişim çarpımları bu eşitliği sağlayacak değere ulaştığında denge kurulmaktadır. Şimdi (8.5) eşitliğini iki hız sabitinin oranını elde edecek şekilde düzenleyelim:

$$\frac{k_i}{k_g} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (8.6)$$

Belirli bir sıcaklıkta k_i ve k_g birer sabit olduğundan, k_i / k_g oranı da bir sabittir.

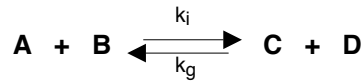
$$\frac{k_i}{k_g} = K \quad (8.7)$$

K ile simgelenen bu yeni sabit "**denge sabiti**" adını alır ve K_d şeklinde (molar) **derişimler cinsinden** ifade edildiği belirtilmek üzere,

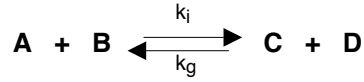
$$K_d = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (8.8)$$

eşitliği ile verilir.

Buna göre, **dengedeki** ürünlerin derişimlerinin çarpımını (stokiyometrik katsayılar üs olmak koşulu ile), reaktantların derişimlerinin çarpımına oranlayarak K_d bulunabilir. (Derişimlerin mol / litre cinsinden ifade edildiği bu eşitlikten bulunan K_d 'nin birimi genellikle dikkate alınmaz.) Dikkat edilirse (8.2) genel denge reaksiyonu denklemindeki a, b, c ve d mol sayıları 1 olarak alındığında (8.1) denklemi elde edilir. Şimdi (8.1) denklemini yeniden ele alalım.



Bir litrelik kapalı bir kaba belirli bir sıcaklıkta 3'er mol A ve B konulduğunu düşünelim. Koşullar sağlanarak reaksiyon gerçekleştirilip dengeye vardığı anlaşıldıktan sonra, denge karışımında **A** ve **B** reaktantlarından **1'er** mol, **C** ve **D** ürünlerinden ise **2'şer** mol bulunduğu saptansın. Bu durumu aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz:



Başlangıç mol sayısı: 3 3 0 0

Dengedeki mol sayısı: 1 1 2 2

Kabın hacmi 1 litre olduğundan denge karışımında A ve B nin molar derişimleri 1 'er mol / litre, C ve D 'ninkiler ise 2 'şer mol / litre olur. O halde bu sıcaklıkta bu reaksiyonun denge sabiti

$$K_d = \frac{[\text{C}]^1 [\text{D}]^1}{[\text{A}]^1 [\text{B}]^1} = \frac{2 \times 2}{1 \times 1} = 4 \text{ olur .}$$

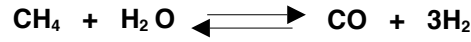
Bu denge reaksiyonunda **derişimler çarpımının oranı, sistem dengede olmadığı sürece 4' den farklıdır**. Dengeye varıldığı zaman bu **oran** denge sabiti olan **4 'e ulaşır** ve sıcaklık değıştirilmedikçe de **aynı** kalır.



Denge sabitinin değeri **sıcaklıkla değışir**.



Örneğin aşağıdaki gaz fazı denge reaksiyonu ele alınırsa,



sıcaklık 80 °C de iken K_d nin değeri $1,8 \times 10^{-3}$, 1000°C de iken $4,7 \times 10^{-2}$, 1500°C de ise **5,7** olmaktadır.

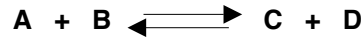
Çizelge 8.1 'de 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen bazı denge reaksiyonlarına ilişkin denge sabiti ifadeleri ve sayısal değeri verilmektedir. Görüldüğü gibi denge sabitleri bazı reaksiyonlar için çok küçük değeri alabildiği gibi, bazıları için de çok yüksek değeri almaktadır (iyonların yer aldığı dengelere bir sonraki ünite de değinilecektir).

Tablo 8.1 Bazı reaksiyonların 25°C deki denge sabitleri

Reaksiyon	K_d eşitliği	K_d nin değeri
$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$	$K_d = \frac{[H_2]^2 [O_2]}{[H_2O]^2}$	$1,7 \times 10^{-41}$
$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	$K_d = \frac{[NO]^2}{[N_2] [O_2]}$	$4,8 \times 10^{-31}$
$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$K_d = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$1,8 \times 10^{-5}$
$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	$K_d = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	$5,9 \times 10^{-3}$
$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	$K_d = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+] [NH_3]^2}$	$1,7 \times 10^7$
$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$	$K_d = \frac{[HCl]^2}{[H_2] [Cl_2]}$	$2,5 \times 10^{33}$

3.1. Denge Sabiti Değerinin Anlamı

Denge sabiti K_d 'nin **büyüklüğü** o reaksiyonun dengeye varmadan önce ne kadar ilerleyebileceğinin bir ölçüsüdür. **Yüksek** bir K_d değeri, dengede **ürünlerin yüksek, reaktantların düşük** derişimde bulunması anlamına gelir. Aksine, **düşük** bir K_d değeri ise, dengedeki **reaktant derişiminin** ürünlerinkine kıyasla **fazla** olması demektir. Genel olarak,



dengesinde K_d 'nin 1 olması, dengede reaktantların yarısının ürüne dönüştüğünü, yani verimin %50 olduğunu gösterir. K_d değerinin büyümesi reaktantların ürünlere dönüşümünün daha fazla tamamlanması anlamındadır. Çok büyük bir K_d değeri reaksiyonun tamamlanma düzeyinde ilerleyebildiğini gösterirken, çok küçük bir K_d değeri ise çok az ürünün oluşabildiğini gösterir.

Gaz Fazı Reaksiyonlarında Denge Sabitleri



Denge sabiti yalnızca derişimler ile mi ifade edilebilir?

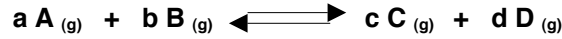
Reaktantların ve ürünlerin gaz halinde olduğu reaksiyonlarda denge sabiti, derişimler cinsinden olduğu gibi, bu **gazların** dengedeki **kısmi basınçları** ile de ifade edilebilir. Şimdi ideal gaz eşitliğini gözönüne alalım.

$$PV = nRT$$

Eğer denge karışımındaki tüm gazların ideal davrandığı varsayılırsa, gazlardan herhangi birinin kısmi basıncı

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

eşitliği ile bulunabilir. Hacmi **V** olan kapalı bir kaptaki bir gazın mol sayısı **n** ise, **n/V** terimi o gazın **molar derişimini** ifade eder. O halde belirli bir sıcaklıkta gerçekleşen denge reaksiyonunda derişimler yerine, dengedeki gazların kısmi basınçları kullanılabilir. Buna göre



şeklindeki genel bir gaz fazı denge reaksiyonu için **derişimler cinsinden denge sabiti** K_d ,

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

eşitliği ile ifade edildiği gibi, **kısmi basınçlar cinsinden denge sabiti** K_p de

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (8.9)$$

eşitliği ile ifade edilir.

K_p ile K_d arasındaki ilişki ise

$$K_p = K_d (RT)^{\Delta n} \quad (8.10)$$

eşitliği ile gösterilir. Bu eşitlikte, **R 0,082** litre . atm / mol . K dir. Öte yandan T ise mutlak sıcaklık cinsinden Kelvin derecesi olarak alınır. Bu eşitlikteki Δn ise ürünlerin mol sayıları toplamı ile reaktantların mol sayıları toplamının farkına eşit olup, reaksiyondaki **mol sayısı değişimidir**. Doğaldır ki,



gibi Δn değerinin **sıfır** olduğu kimyasal dengeler için,

$$K_p = K_d (RT)^{\Delta n} = K_d (RT)^0 = K_d \times 1 \quad \text{veya}$$

$$K_p = K_d$$

her iki denge sabiti de (K_p ve K_d) aynı sayısal değere sahip olacaktır. Aksi halde Δn 'in sıfırdan farklı olduğu herhangi bir denge reaksiyonu için bu iki ayrı denge sabiti, farklı değerlere sahip olur.

Örnek 8.1 Aşağıdaki gaz fazı denge reaksiyonlarının derişimler ve kısmi basınçlar cinsinden denge sabiti eşitliklerini yazarak, denge sabitlerini birbiri cinsinden ifade ediniz.

- $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$
- $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
- $\text{NOCl} \rightleftharpoons \text{NO} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{SO}_3$

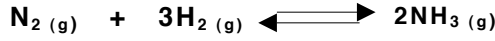
Çözüm 8.1 Eşitlik (8.8) ve (8.9) göz önüne alınırsa,

$$\text{■ } K_d = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}, \quad K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}, \quad K_p = K_d (RT)^{2-(2+1)} = K_d (RT)^{-1}$$

$$\text{■ } K_d = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}, \quad K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad K_p = K_d (RT)^{(2+1)-2} = K_d RT$$

$$\text{■ } K_d = \frac{[\text{NO}][\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{NOCl}]}, \quad K_p = \frac{P_{\text{NO}} P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{P_{\text{NOCl}}}, \quad K_p = K_d (RT)^{(1+1/2)-1} = K_d (RT)^{1/2}$$

$$\text{■ } K_d = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]}, \quad K_p = \frac{P_{\text{NO}} P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{NO}_2} P_{\text{SO}_2}}, \quad K_p = K_d (RT)^{(1+1)-(1+1)} = K_d$$



Denge reaksiyonunun derişimler ve kısmi basınçlar cinsinden denge sabiti eşitliklerini türeterek, K_p ' yi K_d cinsinden ifade ediniz.

Bölüm 3.1' de denge sabiti K_d ' nin büyüklüğünün nasıl yorumlanacağı ele alınmıştı. Aynı şekilde K_p değeri büyük olan reaksiyonlar, bu değer in büyüklüğü ölçüsünde tamamlanmaya yaklaşıırken, düşük K_p değerleri o ölçüde az ürün oluşabildiğini gösterir.

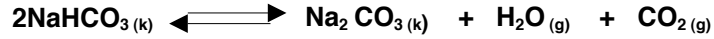
3.3. Heterojen Reaksiyonlarda Denge Sabiti



Bir kimyasal reaksiyonda yer alan her madde denge sabiti ifadesinde de yer alır mı?

Şu ana kadar genellikle gaz fazındaki reaktant ve ürünlerin yer aldığı, tüm maddelerin aynı fazda olduğu, **homojen kimyasal dengeleri** ele aldık. Oysa reaksiyonların hiç te azımsanmayacak bir kısmı, bazı reaktant veya ürünlerin katı ya da sıvı fazda olduğu heterojen dengeler içerirler.

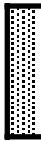
Örneğin kapalı bir kaptaki ısıtılan sodyum bikarbonat katısı, katı sodyum karbonat ile, gaz halinde su ve karbon dioksit ayrışır.



Bu reaksiyonun denge sabitinin

$$K = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{k})] [\text{H}_2\text{O} (\text{g})] [\text{CO}_2 (\text{g})]}{[\text{NaHCO}_3 (\text{k})]^2}$$

şeklinde olması gerektiği düşünülebilir. Ne var ki bu şekilde saf katı ve sıvıların yer aldığı reaksiyonların denge sabiti ifadeleri daha basit şekilde yazılabilir. Çünkü miktarı değişen **saf katı** veya **sıvıların derişimi değişmez**, yani bir saf katı ya da sıvı için maddenin mol sayısının hacmine oranı aynı kalır.



Miktarı artırılan saf katı ve sıvıların hacmi de orantılı şekilde arttığından dengedeki derişimleri değişmez. Bu yüzden **saf katı ve sıvıların derişimleri denge ifadesinde yer almaz.**

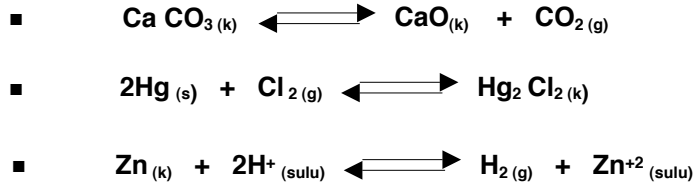


Buna göre yukarıdaki denge sabiti eşitliğinde K 'dan başka $[\text{Na}_2 \text{CO}_{3(k)}]$ ve $[\text{NaHCO}_{3(k)}]$ terimleri de sabittir. Tüm bu sabit terimleri tek bir sabitte birleştirerek,

$$K = \frac{[\text{Na}_2 \text{HCO}_{3(k)}]^2}{[\text{Na}_2 \text{CO}_{3(k)}]} = [\text{H}_2 \text{O}_{(g)}] [\text{CO}_{2(g)}] = K_d \quad (8.11)$$

eşitliği ile bu reaksiyonun denge sabiti K_d bulunur.

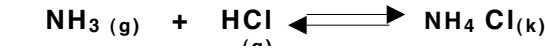
Örnek 8.2 Aşağıdaki heterojen reaksiyonların denge sabiti eşitlikleri nasıl yazılır?



Çözüm 8.2

- $K_d = [\text{CO}_2]$ Çünkü saf katılar olan CaCO_3 ve CaO derişimleri denge eşitliğinde yer almaz.
- $K_d = \frac{1}{[\text{Cl}_2]}$ Çünkü saf sıvı Hg ile saf katı $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ denge eşitliğine alınmaz.
- Suda iyonlar halinde bulunan maddeler için "sulu" veya "aq" ifadeleri kullanılır. İyonlar denge eşitliğinde mutlaka yer alırlar. Çünkü bunların derişimleri değişebilir.

$$K_d = \frac{[\text{H}_2] [\text{Zn}^{+2}]}{[\text{H}^+]^2}$$



Denge reaksiyonuna

ilişkin denge sabiti eşitliğini yazınız.

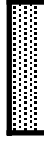
4. LE CHÂTELIER KURALI VE KİMYASAL DENGE (DENGEYİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER)



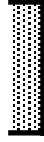
Dengedeki bir kimyasal reaksiyon sisteminde bazı değişiklikler yapılarak, bu reaksiyonun daha arzulanır bir verimle dengeye ulaşması sağlanabilir mi?

Bu soru özellikle reaksiyonun başlamasından kısa bir süre sonra dengeye varan, ancak reaktantların ürünlere dönüşümünün olabildiğince tamamlanması istenen denge reaksiyonları için önemlidir.

Dengedeki sistemler üzerinde uzun yıllar çalışmış olan ondokuzuncu yüzyıl Fransız kimyacılarından **Henri Le Châtelier**, 1888 'de kendi adı ile anılan önemli bir kuralı ortaya koymuştu.



Le Châtelier kuralına göre **dengedeki bir sisteme dışarıdan herhangi bir etki yapıldığında, sistem bu etkiyi azaltacak yöne kendiliğinden kayar ve denge yeniden kurulur.**



Kimyasal dengeyi etkileyip değiştirmeye zorlayabilecek bu dış etkiler neler olabilir?

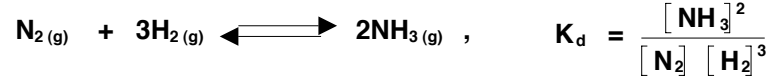
Şimdi denge üzerinde etkili olabilecek faktörleri **Le Châtelier** kuralının ışığında sırayla ele alalım.

4.1. Bir Reaktantın Veya Ürünün İlavesi ya da Uzaklaştırılması (Değişim Etkisi)

Dengedeki karışımda yer alan bir **reaktant** veya **üründen** bir miktar **ilave** ya da **uzaklaştırma** yapılması halinde, dengedeki değişimlerden biri değiştiriliyor demektir. Bu ise kütle etkisi yasasına göre dengede oluşan değişimler oranının artık K_d ' ye eşit olmaması ve bu nedenle **sistemin** artık **dengede bulunmaması** anlamına gelir. Bu yüzden sistem, değişimleri oranlarının yeniden K_d ' ye eşit olacağı şekilde değiştirerek **tekrar dengeye ulaşır**. Bu değişim dengenin ya sağa (ileri yönde) ya da sola (geri yönde) kaymasıyla elde

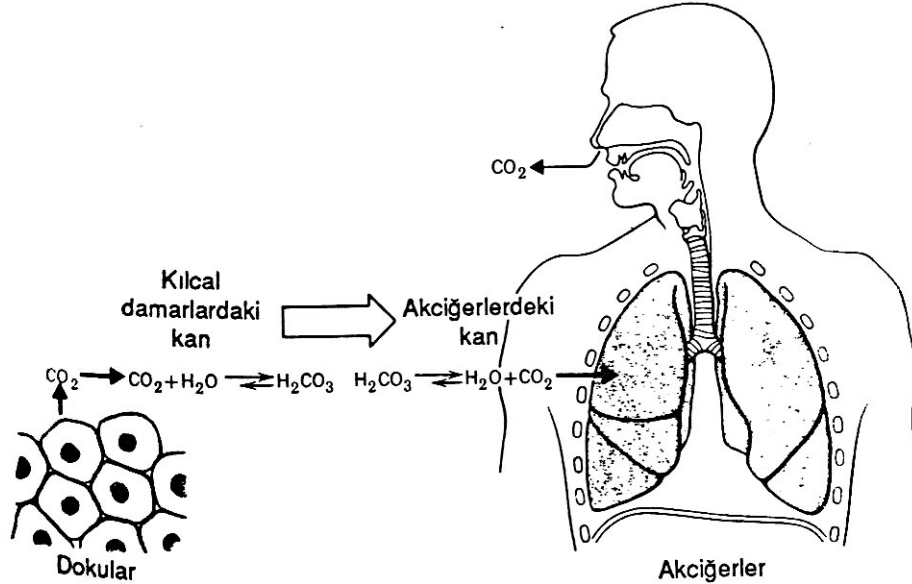
edilir. Buna göre Le Châtelier kuralı, böyle bir durumda dengenin hangi yönde değişeceğini bildirir.

Örnek olarak aşağıdaki dengeyi ele alalım.



Dengedeki bu sisteme biraz H_2 gazı **ilave** edilsin. Sistem bu dış etkiye, **bir miktar H_2 gazını N_2 gazıyla reaksiyona sokarak kullanmakla** karşılık verir. Böylece bir miktar da N_2 gazının tüketilmesi ile biraz NH_3 oluşur. Öyleyse **H_2 ilavesi**, daha fazla NH_3 oluşmasına, yani **dengeğin sağa kaymasına** yol açar. Aynı şekilde dengedeki bu sistemden bir miktar **NH_3 uzaklaştırılması da dengeyi sağa kaydırır**. Çünkü bu durumda da, NH_3 miktarının azaltılması bir dış etkidir. Denge de bu dış etkiyi azaltacak, yani azalan NH_3 miktarını artıracak yönde değişir ve yeniden kurulur. Böylece **yeniden oluşan dengedeki tüm derişimler değişmiş de olsa**, $[\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2][\text{H}_2]^3$ oranı yine **aynı K_d değerine** eşit olur.

Şimdi de vücudumuzda gerçekleşen bir kimyasal dengeyi ele alarak derişim etkisini görelim. Kanımızın plazmasında karbon dioksit ve karbonik asit (H_2CO_3) arasında bir denge söz konusudur.



Şekil 8.3 Vücudumuzdaki CO₂ derişimi değişikliğinin CO₂ / H₂CO₃ dengesine etkisi

CO₂ dokulardan kana giren bir atık üründür. Kandaki CO₂ derişimi **yükseldikçe** bu denge reaksiyonu sağa kayar ve kan dolaşımı ile vücutta taşınan H₂ CO₃ artar. Kanımız akciğerlere ulaştığında CO₂ solunumla dışarı verilir. Bu durumda ise kandaki CO₂ derişimi **azalacağından**, bu denge reaksiyonu sola kayar ve kan dolaşımındaki H₂ CO₃ derişimi **düşer** (Şekil 8.3).

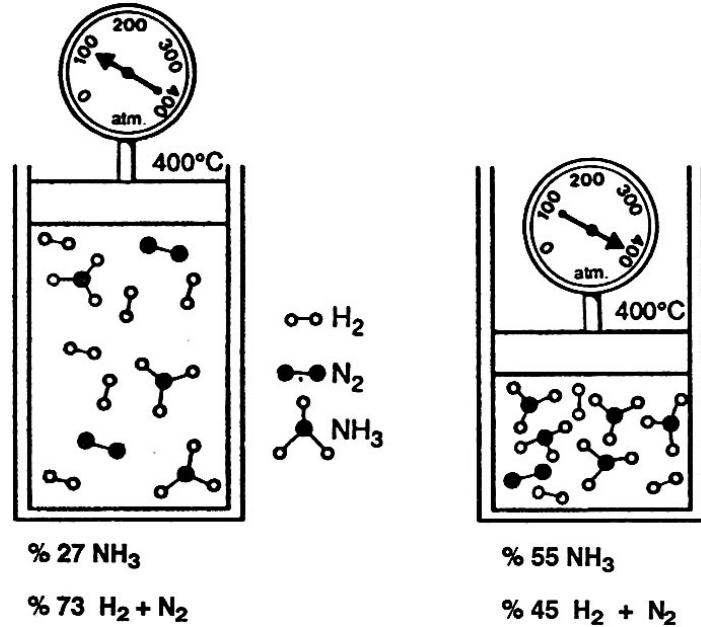
4.2. Gaz Fazı Denge Reaksiyonlarında Hacim (Veya Basınç) Değişikliği

Gaz halindeki reaktantların ve ürünlerin oluşturduğu bir dengedeki sistemin **hacminde** yapılacak bir **değişiklik basıncı da değiştirir**. Belirli bir sıcaklıktaki dengede kabın hacminin örneğin yarıya düşürülmesi halinde, **Ünite 6** 'dan anımsayacağınız gibi, basıncın iki katına çıkması beklenir. Ne var ki dengedeki sistem bu değişikliğin aksi yönünde harekete geçerek bu dış etkiyi karşılar.

Aşağıdaki dengeyi 400°C sıcaklıkta oluşturduğunu düşünerek yeniden ele alalım.



Eğer bu reaksiyon ileri yönde yürürse **dört** molekülün (bir N₂ ve üç H₂) **tükenmesine** karşılık **iki** NH₃ molekülü **oluşur**. Buna göre reaksiyonun sağa doğru ilerlemesi reaksi-



Şekil 8.4 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ Denge reaksiyonu üzerinde sabit sıcaklıkta hacim azaltılması Δ 'nın veya basınç artırılmasının etkisi

yon kabındaki molekül sayısını azaltır. Aynı sıcaklıkta molekül sayısı azaldıkça kabtaki **basınç düşecektir. Bu nedenle bu dengede kabın hacminin azaltılarak, sistemin basıncının artırılması şeklinde uygulanacak bir dış etkiye, Le Châtelier kuralına göre, denge sağa kayarak basıncı düşürmekle karşılık verir.** Böylece yeni kurulan dengede **NH₃ miktarı artmış, reaktantları ise azalmış** olur (Şekil 8.4).

Şimde de aşağıdaki dengeyi ele alalım.



Bu denge reaksiyonu ister ileri isterse geri yönde yürüsün, toplam gaz molekülü sayısında bir değişiklik olmaz. Bu nedenle bu tür reaksiyonlarda denge, **hacim veya basınç değişikliğinden etkilenmez.**

Dengedeki gaz reaksiyonlarında **basınçta artışa yol açacak bir dış etki, dengeyi gaz molekül sayısının daha az olduğu yönde değiştirir. Reaksiyon denkleminin her iki yanında da aynı sayıda gaz molekülü bulunan dengeler ise basınç (veya hacim) değişikliğinden etkilenmezler.**

4.3. Sıcaklıktaki Değişme



Denge karışımının bulunduğu ortam ısıtılır veya soğutulursa denge bundan nasıl etkilenir?

Dengedeki bir sistemin sıcaklığının değişmesi, dengeyi değiştirir. Bu değişikliğin hangi yönde olacağını ise, reaksiyonun **ekzotermik** veya **endotermik** oluşu belirler. Örneğin aşağıda verilen endotermik reaksiyonun 25°C de **ΔH** (reaksiyon ısısı) değeri **14 k kal/mol** ve **denge sabiti (K_d)** 5,9 x 10⁻³ tür.



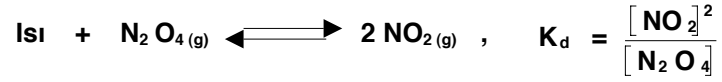
Yapılan çalışmalar bu reaksiyonun 100°C deki denge sabitinin 2,1 x 10⁻¹ olduğunu göstermiştir. **Sıcaklığın 3 kat** artırılması ile **denge sabitinin yaklaşık 36 katına** çıkması bu reaksiyonun endotermik özelliğinden kaynaklanır. Sistemin **sıcaklığı dışarıdan verilen ısı enerjisi** ile **artırıldığında**, Le Châtelier kuralına göre, **denge bu artan ısı enerjisini kulla-**

nacak yönde kayar. Buna göre yükselen sıcaklık denge karışımındaki N_2O_4 moleküllerinin daha fazlasının parçalanarak NO_2 ' e dönüşmesine yol açar.

Sıcaklığın yükseltilmesi kimyasal dengeleri, artan ısı enerjisinin kullanılacağı yönde değiştirir. Buna göre **endotermik reaksiyonlarda sıcaklık artışı** dengeyi **ürünler yönüne** kaydırırken, **ekzotermik reaksiyonlarda reaktantlar yönüne** kaydırır.

Dikkat edilirse **sıcaklık değiştirildiğinde**, herhangi bir madde ilave edilmediği veya ortamdan uzaklaştırılmadığı halde **dengedeki derişimler değişmektedir.** Bu durumda ürünlerle reaktantların derişimlerdeki bu değişiklik denge sabiti eşitliğinde bir değişmeye yol açar ve kurulan yeni dengede K_d farklı bir değere sahip olur.

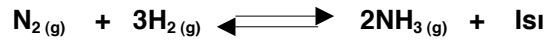
Örneğimizdeki dengeyi yeniden ele alalım.



Sıcaklığın artmasıyla denge sağa kayarak NO_2 derişiminin **artıp**, N_2O_4 derişiminin **azalmasına** yol açtığından, **yeni denge sabiti** ilkinde göre kuşkusuz daha **yüksek** olacaktır.

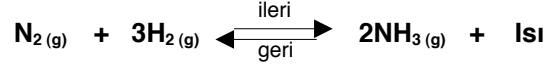
Denge sabiti K_d veya K_p ' yi değiştiren tek faktör sıcaklıktaki değişiklik tir. **Endotermik reaksiyonlarda sıcaklığın artması denge sabitini yükseltirken, ekzotermik reaksiyonlarda düşürür.** Aksine **sıcaklığın düşürülmesi ekzotermik reaksiyonların denge sabitini yükseltirken, endotermik reaksiyonlarınkini düşürür.**

Örnek 8.3 Amonyakın oluşma reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Sıcaklığın artırılması ile bu dengedeki maddelerin derişimleri nasıl değişir? Yeni denge sabiti, düşük sıcaklıktakine göre daha mı yüksek olur?

Çözüm 8.3



Reaksiyon denkleminde de anlaşılacağı gibi, **bir yönde ekzotermik olan bir denge reaksiyonu, aksi yönde endotermiktir.** O halde **sıcaklığın artırılması** şeklinde bir dış etkiyle karşılaşan bu sistem, Le Châtelier kuralına göre, artan ısı enerjisini bir miktar NH₃ molekülünü ayrıştırmakta kullanmak üzere, **endotermik olan geri reaksiyon** yönünde değişir. Yeniden denge kurulduğunda, önceki denge karışımına kıyasla, ortamdaki NH₃ derişimi azalmış, N₂ ve H₂ derişimleri ise artmıştır. O halde

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

denge ifadesine göre de denge sabiti öncekinden daha düşük olur.



Bir denge reaksiyonunun 100 °C deki denge sabiti $2,3 \times 10^{-4}$ iken 25°C de $1,6 \times 10^{-1}$ ise, bu reaksiyon ekzotermik midir, yoksa endotermik midir?

4.4. Katalizörler ve Denge

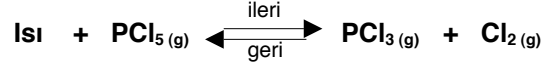
Bir önceki ünite de, katalizörlerin aktivasyon enerjilerini düşürerek reaksiyon hızlarını artırdığını öğrenmişsiniz. Bir denge reaksiyonunda kullanılan katalizör hem ileri hem de geri reaksiyonu aynı ölçüde etkiler ve her ikisinin hızını da aynı oranda artırır. Bu nedenle **denge deki bir sisteme katalizör ilavesi** bir kimyasal dengede ürün veya reaktantların miktarlarını etkilemez, **yalnızca dengeye ulaşmayı çabuklaştırır.**

Örnek 8.4 PCI₅ gazının PCI₃ ve Cl₂ gazlarına ayrışması **endotermik** bir denge reaksiyonu ile gerçekleşir. Aşağıdaki değişikliklerin yapılmaları halinde bu denge reaksiyonu nasıl etkilenir, açıklayınız.

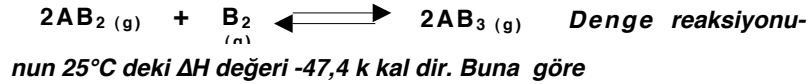
- Sabit hacimdeki denge karışımına Cl₂ gazı ilavesi,
- **Sıcaklığın düşürülmesi,**
- Gaz karışımının **hacminin artırılması,**
- Gaz karışımının **sıkıştırılması**

Çözüm 8.4

Bu değişikliklerin tümü Le Châtelier kuralına göre bir dış etkidir ve denge sistemi bu etkileri azaltacak yönde değişir. Reaksiyon denklemini yazarak bu değişiklikleri sırayla ele alalım.



- Dengedeki sisteme **Cl₂ ilavesi** dengeyi **geri** yönde harekete geçirir. Çünkü artan Cl₂ derişimini azaltmak için denge karışımındaki bir kısım PCl₃ molekülleri ile derişimi artan Cl₂ molekülleri reaksiyona girerek, dengedeki PCl₅ derişimini artırır. Bu artış her iki yöndeki reaksiyon hızı eşitlenene dek sürer ve denge yeniden kurulur.
- **Sıcaklığın düşürülmesi** ile bu denge reaksiyonu ekzotermik olduğu yön olan **geri yönde** değişir. Böylece dengedeki PCl₅ derişimi artarken PCl₃ ve Cl₂ derişimi azalır.
- Reaksiyon karışımının **hacminin artırılması** yine bir dış etkidir. Bu dış etki nedeniyle dengedeki moleküller arasında daha fazla boşluk oluşacaktır. Denge bu dış etkiyi azaltmak üzere **ileri yönde** değişir ve artan boşluğu daha fazla sayıda molekül oluşturarak karşılar. Bu nedenle PCl₃ ve Cl₂ derişimi artar, PCl₅ derişimi azalır.
- Basıncın artırılarak dengedeki gaz karışımı sıkıştırıldığı takdirde, denge artan basıncı azaltmak için molekül sayısının az olduğu yönde değişir ve PCl₅ miktarı artar. PCl₃ ve Cl₂ derişimleri ise azalır.



- **Denge karışımına B₂ ilavesinin**
- **Sıcaklığın 100°C ye çıkarılmasının**
- **Gaz karışımının hacminin küçültülmesinin dengeyi nasıl etkileyeceğini düşününüz.**

Ozet

Tersinirlik bir olayın zıt iki yönde de ilerleyebilmesidir. Kimyasal reaksiyonların çoğu tersinir özellikte olup, ileri yönde ürünleri oluştururken, tersine geri yönde de yürüyerek reaktantları meydana getirirler.

Kimyasal denge iki zıt yönlü kimyasal dönüşümün hızları eşitlendiğinde kurulur. Dengedeki bir sistemde **ileri ve geri** yöndeki **reaksiyon hızları eşit** olduğundan **denge derişimleri** koşullar değiştirilmedikçe **sabit** kalır. Kimyasal denge **dinamik** bir süreçtir.

Dengeye ulaşan her tersinir reaksiyonun **belirli bir sıcaklıkta**, belirli **bir denge sabiti (K)** vardır. Denge sabiti, kimyasal reaksiyon denklemindeki katsayılar üs olarak alınmak koşulu ile, dengedeki ürünlerin derişimleri çarpımının, reaktantların derişimleri çarpımına oranıdır.

Le Châtelier kuralına göre, denge durumundaki bir reaksiyon sistemine **dışarıdan bir etkide** bulunulduğunda, denge bu **etkiyi azaltacak** yönde değişir. Denge karışımındaki maddelerin derişimlerinin, hacim veya basıncın ve dengedeki reaksiyon ortamının sıcaklığının değiştirilmesi, denge durumunu değiştirebilen dış etkilere dendir.

Değerlendirme Soruları

1. Kimyasal denge için aşağıdakilerden hangisi doğrudur?
 - A) Reaksiyon tamamlanıncaya kadar sürer.
 - B) Reaktantların miktarı ile ürünlerinki eşit olur.
 - C) İleri ve geri reaksiyon hızları eşitlendiği zaman denge kurulur.
 - D) Reaktantların ve ürünlerin derişimleri sabit kalır ve tüm reaksiyonlar durur.
 - E) Denge sabiti = 1 olması halinde verim en fazladır.



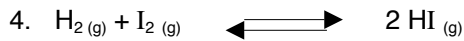
Yukarıdaki denge reaksiyonunda, sıcaklık değiştirilmeden basınçta bir düşme sağlanırsa aşağıdakilerden hangisi doğru olur?

- A) Hacim artacağından daha fazla gaz ürün oluşturmak üzere denge sağa kayar ve daha çok CO ile H₂ oluşur.
- B) Reaktantların ve ürünlerin mol sayıları toplamı değişmediğinden, denge hiç etkilenmez.
- C) Denge daha çok reaktant oluşturacak yönde değişikliğe uğrayacağından, kapta ki C_(k) ve H₂O_(g) miktarları artar.
- D) Karbonun katı halde olması nedeniyle denge, daha fazla C_(k) oluşturmak üzere ortamdaki CO ve H₂ gazlarını harcar.
- E) Basınç değişikliği, içinde katıların yer aldığı denge reaksiyonlarını etkilemez.



Yukarıdaki reaksiyonun belli bir sıcaklıkta dengede olduğu biliniyor. Dengedeki N₂ miktarı artırılmak istenirse, aşağıdakilerden hangisi yapılmalıdır?

- A) Reaksiyon kabı soğutulmalı
- B) Kaba bir miktar NO eklenmeli
- C) Kabın hacmi küçültülmeli
- D) Katalizör kullanılmalı
- E) Kabın basıncı artırılmalı



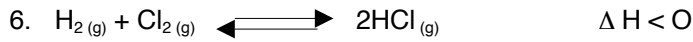
Verilen denge reaksiyonu için 127 °C sıcaklıkta denge sabiti K_d = 50 ise, aynı sıcaklıkta K_p değeri nedir?

- A) 2500
- B) 500
- C) 250
- D) 50
- E) 0,02



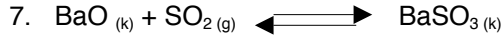
Verilen denge reaksiyonu için T °C deki denge sabiti $2,5 \times 10^{-3}$ dür. Aynı sıcaklıkta $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ reaksiyonunun denge sabiti aşağıdakilerden hangisidir?

- A) $2,5 \times 10^{-3}$
- B) 5×10^{-3}
- C) $(2,5 \times 10^{-3})^2$
- D) 250
- E) 400



Verilen reaksiyon denkleminde göre H_2 ile Cl_2 gazları birleşirken dışarıya ısı verilir. 250°C sıcaklıkta denge halindeki kaptaki daha fazla ürün, HCl, oluşması için aşağıdakilerden hangisi uygundur?

- A) Sıcaklık 250°C de tutulmalı
- B) Sıcaklık 250°C nin üzerine çıkarılmalı
- C) Sıcaklık 250°C nin altına düşürülmeli
- D) Katalizör kullanılmalı
- E) Kabın hacmi küçültülmeli



Yukarıdaki denge reaksiyonunun K denge sabiti için aşağıdakilerden hangisi doğrudur?

- A) $K = \frac{[\text{BaSO}_3]}{[\text{BaO}] [\text{SO}_2]}$
- B) $K = \frac{[\text{BaO}] [\text{SO}_2]}{[\text{BaSO}_3]}$
- C) $K = [\text{SO}_2]$
- D) $K = \frac{1}{[\text{SO}_2]}$
- E) Yalnızca deneysel yolla bulunabilir.

8. Aşağıdaki gaz fazı reaksiyonlarının hangisinde hem hacmin küçültülmesi, hem de kabın soğutulması kaptaki ürün miktarının artmasına yol açar?

- A) $A + B \rightleftharpoons 2C + D$ $\Delta H > 0$
B) $2A + B \rightleftharpoons C + D$ $\Delta H < 0$
C) $A + B \rightleftharpoons C + D$ $\Delta H > 0$
D) $A + 2B \rightleftharpoons 2C + D$ $\Delta H < 0$
E) $A + B \rightleftharpoons 2C + D$ $\Delta H < 0$

9. $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

Belirli bir sıcaklıkta verilen reaksiyonun denge sabiti, K_d , 5 dir. Denge halindeki ortamda kabın bir litrelik hacminde 0,01 mol $CO_{(g)}$, 0,20 mol $H_2O_{(g)}$ ve 0,10 mol $H_{2(g)}$ bulunuyor. Kaptaki CO_2 gazının mol sayısı kaçtır?

- A) 0,10
B) 0,05
C) 0,03
D) 0,02
E) 0,01

10. $A_{2(g)} + 3B_{2(g)} \rightleftharpoons 2AB_{3(g)}$ reaksiyonunun $25^\circ C$ deki denge sabiti 0,54 iken, $100^\circ C$ deki denge sabiti 0,0012 dür. Buna göre $25^\circ C$ de kapalı bir kaptaki denge halindeki $A_2 + B_2 + AB_3$ karışımını $100^\circ C$ ye kadar ısıtırsa aşağıdakilerden hangisi artar?

- I. B_2 miktarı
II. AB_3 miktarı
III. Kaptaki basınç

- A) Yalnız I
B) Yalnız III
C) I ve II
D) II ve III
E) I ve III