



PROJE TABANLI DENEY UYGULAMALARI

KONU : KİMYASAL DENGE ve TERSİNİR TEPKİMELELER

$K_2Cr_2O_7$ ve K_2CrO_4 DENGESİ

DERS : ORTA ÖĞRETİM KİMYA DENEYLERİ

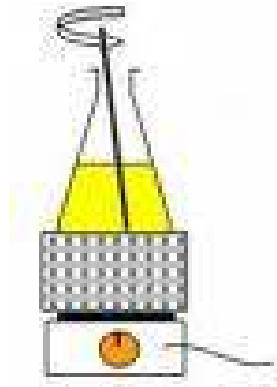
DERS SORUMLUSU : PROF.DR.İNCİ MORGİL

PINAR ECE
20140165



ANKARA , 2007

TERSİNİR TEPKİMELER



DENGESİ

KİMYASAL DENGE VE Dengeyi ETKİLEYEN FAKTÖRLER

DENEYİN ADI: Potasyum Kromat(K_2CrO_4) ve Potasyum Bikromat($K_2Cr_2O_7$) dengesi

PROJE HEDEF SORUSU: Kimyasal tepkimelerde denge nasıl oluşur ve dengeye etki eden faktörler nelerdir?

HEDEF VE DAVRANIŞLAR :

HEDEF 1: Kimyasal tepkimelerde dengeyi kavrayabilme

DAVRANIŞLAR:

- 1.Fiziksel ve kimyasal olayların çoğunun çift yönlü oluşunu örneklerle açıklar
- 2.Dengenin kurulması sırasında olaya girenlerin ve ürünlerin derişimlerdeki değişim ile ileri ve geri tepkime hızı arasındaki değişmeyi ilişkilendirir
- 3.Dengedeki bir sistemin sahip olduğu özellikleri açıklar
- 4.Dengeye ulaşıldığını hangi özelliklere bakılarak belirlenebileceğini örneklerle açıklar
- 5.Fiziksel dengeyi örneklerle açıklar
- 6.Kimyasal dengeyi örneklerle açıklar
- 7.Dengede olmayan bir sistemin denge durumuna doğru hareket edeceğini açıklar
- 8.Heterojen ve homojen dengeye örnekler verir
- 9.Kimyasal dengenin dinamik yapısını açıklar/örnekler verir

HEDEF 2: Dengeyi etki eden faktörleri kavrayabilme

DAVRANIŞLAR:

- 1.Dengeye etki eden faktörlerin açıklanmasında Le Chatelier prensibini kullanır
- 2.Maddelerin derişimlerdeki değişmede dengedeki kaymayı örnek tepkime üzerinden açıklar
- 3.Sıcaklık değişmesinin dengeye etkisini örneklerle açıklar
- 4.Gaz sistemlerinde basıncın dengeye etkisini örnek tepkime denklemleri üzerinden açıklar
- 5.Dinamik dengeye katalizörün etkisini açıklar

6.Dengeye etki eden faktörlerin kimyasal maddelerin üretimi üzerindeki etkisini inceler

7.Denge ile ilgili bilgilerin biyokimyasal sistemlere uygulanmasının önemini açıklar

HEDEF 3: Kimyasal denge ile ilgili deney yapabilme

DAVRANIŞLAR:

- 1.Kimyasal dengeyi deney yaparak açıklar
- 2.Dengeye etki eden faktörlerle ilgili deney yapar

HEDEF 4: Dengenin nicel ve nitel görünümünü kavrayabilme

DAVRANIŞLAR:

- 1.Denge halindeki bir sistemde olaya girenlerin ve ürünlerin derişimiyle ilgili Verileri düzenler
- 2.Homojen ve heterojen denge sistemlerinde tepkime eşitliklerini kullanarak Denge bağıntısını yazar
- 3.Denge hali ile derişime bağılı olan denge sabit K_d arasındaki ilişkiyi gösterir
4. K_d değerine sıcaklık basınç derişim ve katalizör etkisini tahmin eder
- 5.Tüm türlerin derişimleri verildiği zaman sistemin dengede olup olmadığını Eğer dengede değilse ne yönde bir değişimin meydana geleceğine tahmin eder
- 6 .Hız zaman derişim zaman grafiklerini kimyasal denge açısından yorumlar.

HEDEF 5: Dengenin nicel ve nitel görünümü ile ilgili bilgileri uygula

DAVRANIŞLAR:

- 1.Tüm türlerin derişimleri verildiği zaman denge sabitinin değerini hesaplar
2. Tüm türlerin ilk derişimleri ve bir türün denge derişimi verildiği zaman denge sabitinin değerini hesaplar
- 3.Tüm türlerin ilk derişimleri ve denge sabitinin değeri verildiği zaman denge derişimlerini hesaplar

HEDEF 6: Sulu çözeltilerde denge durumunu kavrayabilme

DAVRANIŞLAR:

1. Doymuş bir çözeltide denge durumunu açıklar
2. Doymuş bir çözeltiyi gösteren çözünürlük dengesi eşitliğini yazar
3. Bir ortak iyonun eklenmesi ile ilgili olarak çözünürlük dengesindeki değişikliği açıklar
4. İyon çarpımı ile çözünürlük çarpımı değerlerini karşılaştırarak çökeleğin oluşup oluşmayacağını tahmin eder

HEDEF 7: Sulu çözeltilerde denge ile ilgili bilgileri uygulayabilme

DAVRANIŞLAR:

1. Bir bileşiğin çözünürlüğü verildiğinde AB VE AB₂ tipindeki bileşikler için çözünürlük çarpımı hesaplar
2. Çözünürlük çarpımında yararlanarak az çözünen katıların çözünürlüklerini hesaplar
3. Çözünürlük çarpımı belli olan bir bileşikte verilerden yararlanarak bir iyonun derişimini hesaplar.

TEORİK BİLGİ:

KİMYASAL DENGE

Kimyasal denge, iki yönlü bir reaksiyonda; ürünlerin meydana geliş hızının, ürünlerden tekrar reaksiyona girenlerin meydana geliş hızına eşit olduğu hal. Böyle denklemlerde reaksiyonun her iki tarafa olabileceğini göstermek için çift olarak ok \leftrightarrow kullanılır. Genel olarak şöyle göstermek mümkündür:



Burada A ve B reaksiyona giren başlangıç maddeleri, C ve D ise meydana gelen ürünlerdir.

A ve B'nin reaksiyona girmehızı, konsantrasyonlarına (derişimlerine), sıcaklığa ve katalizör mevcudiyetine bağlıdır. Reaksiyon ilerledikçe, A ve B'nin konsantrasyonları ve reaksiyon hızları azalır. C ve D nin konsantrasyonları ve bunların reaksiyona girme hızları da artar. Neticede A ve B'nin reaksiyon hızı, C ve D'nin reaksiyon hızına eşit olur ve eşit hızlarda kesiksiz olarak devam eden reaksiyonlar arasında dinamik bir denge kurulur. Bu, onların konsantrasyonlarının eşit olduğu manasına gelmez. Fakat A, B, C ve D'nin konsantrasyonlarının sabit kalması demektir. Sıcaklık ve basıncın denge üzerinde etkisi vardır. Bunlardan birini veya maddelerden birinin

konsantrasyonunun değiştirilmesi halinde, denge sağa veya sola meylederek değişir ve yeni konsantrasyon değerleri meydana gelir.

Reaksiyonların birçoğu iki yönlüdür. Endüstride, istenen ürünlerin lehine reaksiyonu yönlendirmek esastır.

Sıcaklığın artması genellikle her reaksiyonun hızını artırır. Fakat istenen reaksiyonun hızının, ters reaksiyona oranla en yüksek olduğu optimum bir sıcaklık vardır. Eğer gazlar söz konusu ise, basınç değişimi dengeye etki eder. Ürünlerden birinin ortamdaki alınması reaksiyonun tamamlanmasına imkân hazırlar.

Bazı fiziksel ve kimyasal olaylar, gerekirse koşulların da değiştirilmesi ile, her iki yönde de oluşabilmektedir. Bu olgu "tersinirlik" olarak adlandırılır. Sözelimi 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 gerçekteşen yanma reaksiyonunda, yakıtın oksijenle yanarak temel yanma ürünleri olan karbon dioksit ve su buharını oluşturmasında, yanma ürünlerinin geri dönerek yeniden yakıtı 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 hemoglobinin akciğerlerde oksijenle birleşerek oksihemoglobini oluşturur. Oluşan bu oksihemoglobinin daha sonra vücudun çeşitli kısımlarında gerçekteşecek 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.

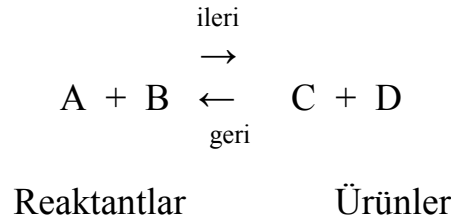
Tersinir reaksiyonların kontrol altında tutularak yönünün ve nereye kadar ilerletileceğinin belirlenmesi ilaç, plastik v.b. binlerce çeşidi ile kimyasal madde üretiminde önemli bir husustur.

TERSİNİRLİK VE KİMYASAL DENGE:

Kimyasal reaksiyonlarda hız kadar, oluşan ürünün miktarı da önemli bir özelliktir. Tersinir reaksiyonlarda reaktantların yalnızca belirli bir kısmı 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 kaptaki 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.

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

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.

DENGE SABİTİ

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 değiştirebilen 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 k_i ve k_g geri reaksiyonun hızı k_g ve B reaktantlarının derişimleri çarpımı ile orantılı olup, k_i ileri reaksiyonun o sıcaklıktaki hız sabiti olmak üzere,

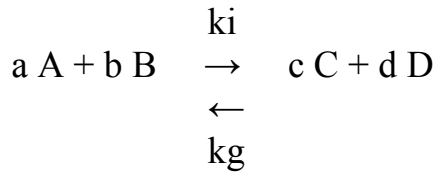
$$Hız = k_i [A]^a [B]^b$$

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,

$$Hız_g = k_g [C]^c [D]^d$$

eşitliği ile ifade edilir.



Şu halde denge durumu için

$$k_i [A]^a [B]^b = k_g [C]^c [D]^d$$

eşitliği geçerlidir. 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:

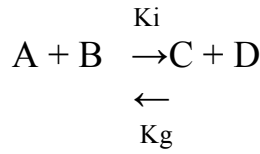
Belirli bir sıcaklıktaki k_i ve k_g birer sabit olduğundan, k_i / k_g oranı da bir sabittir. K ile simgelenen bu yeni sabit "denge sabiti" adını alır ve K_d şeklinde (molar) derişimler cinsinden ifade edildiği belirtilmek üzere,

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

eşitliği ile verilir.

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

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

= 4 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 değiştirilmedikçe de aynı kalır.

Denge sabitinin değeri sıcaklıkla değişir.

Örneğin aşağıdaki gaz fazı denge reaksiyonu ele alırsa, sıcaklık 80 °C de iken Kd nin değeri 1,8 x 10⁻³, 1000°C de iken 4,7 x 10⁻², 1500°C de ise 5,7 olmaktadır.

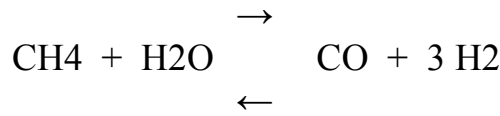
Çizelge 8.1 'de 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen bazı denge reaksiyonlarına ilişkin denge sabiti ifadeleri ve sayısal değerleri verilmektedir. Görüldüğü gibi denge sabitleri bazı reaksiyonlar için çok küçük değerler alabildiği gibi, bazıları

için de çok yüksek değerlerdedir (iyonların yer aldığı dengelere bir sonraki ünite de değinilecektir).

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,

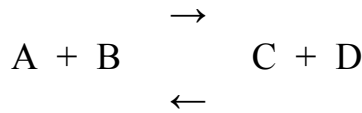


sıcaklık 80 °C de iken K_d nin değeri 1,8 x 10⁻³, 1000°C de iken 4,7 x 10⁻², 1500°C de ise 5,7 olmaktadır.

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 değerlerdedir.

Denge Sabiti Değeri nin 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 değeri nin 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?**

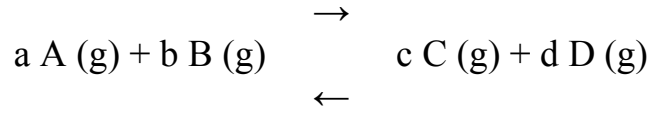
Reaktantların ve ürünlerin gaz halinde olduğu reaksiyonlarda denge sabiti, derişimler cinsinden olduğu gibi, bu gazların dengedeki kısmi basınçları ile de ifade edilebilir. Şimdi ideal gaz eşitliğini göz önüne alalım.

$$P \cdot V = n R T$$

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

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

eşitliği ile ifade edilir.
Kp ile Kd arasındaki ilişki ise

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

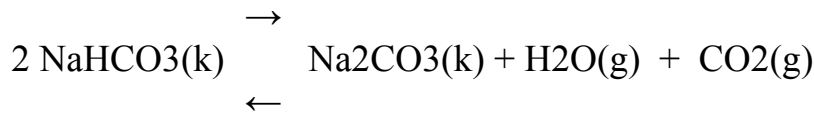
eşitliği ile gösterilir. Bu eşitlikte, R 0,082 litre . atm / mol . K dir. Öte yandan T ise mutlak sıcaklık cinsinden Kelvin derecesi olarak alınır. Bu eşitlikteki Δn ise ürünlerin mol sayıları toplamı ile reaktantların mol sayıları toplamının farkına eşit olup, reaksiyondaki mol sayısı değişimidir.

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 CO₂ ye ayrışır.



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

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 [Na₂CO₃(k)] ve [NaHCO₃(k)] terimleri de sabittir. Tüm bu sabit terimleri tek bir sabitte birleştirerek,

$$K = \frac{\text{Na}_2 \text{HCO}_3 (k) 2}{\text{Na}_2 \text{CO}_3 (k)}$$
$$= \text{H}_2 \text{O}_{(g)} \text{CO}_2 (g) = K_d$$

eşitliği ile bu reaksiyonun denge sabiti K_d bulunur.

4. LE CHÂTELIER KURALI VE KİMYASAL DENGE

(DENGİYİ 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 değişmeye zorlayabilecek bu dış etkiler neler olabilir?

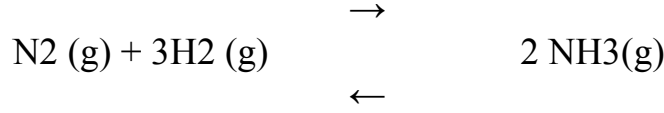
Şimdi denge üzerinde etkili olabilecek faktörleri Le Châtelier kuralının ışığında sırayla ele alalım.

1 : Bir Reaktantın Veya Ürünün İlavesi ya da Uzaklaştırılması(Derişimin Etkisi)

Dengedeki karışımda yer alan bir reaktant veya üründen bir miktar ilave ya da uzaklaştırma yapılması halinde, dengedeki derişimlerden biri değiştiriliyor demektir. Bu ise kütle etkisi yasasına göre dengede oluşan derişimler oranının artık K_d ' ye eşit olmaması ve bu nedenle sistemin artık dengede bulunmaması anlamına gelir. Bu yüzden sistem, derişimleri oranlarının yeniden K_d ' ye eşit olacağı şekilde değiştirerek tekrar dengeye ulaşır. Bu derişim 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.



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

Dengedeki bu sisteme biraz H₂ gazı ilave edilsin. Sistem bu dış etkiye, bir miktar H₂ gazını N₂ gazıyla reaksiyona sokarak kullanmakla karşılık verir. Böylece bir miktar da N₂ gazının tüketilmesi ile biraz NH₃ oluşur. Öyleyse H₂ ilavesi, daha fazla NH₃ oluşmasına, yani dengenin sağa kaymasına yol açar. Aynı şekilde dengedeki bu sistemden bir miktar NH₃ uzaklaştırılması da dengeyi sağa kaydırır. Çünkü bu durumda da, NH₃ miktarının azaltılması bir dış etkidir. Denge de bu dış etkiyi azaltacak, yani azalan NH₃ miktarını artıracak yönde değişir ve yeniden kurulur. Böylece yeniden oluşan dengedeki tüm derişimler değişmiş de olsa, [NH₃]² / [N₂] [H₂]³ oranı yine aynı K_d değerine eşit olur.

2: Gaz Fazı Denge Reaksiyonlarında Hacim (Veya Basınc) Değişikliği

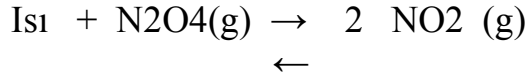
Dengedeki gaz reaksiyonlarında basınçta artışa yol açacak bir dış etki, dengeyi gaz molekül sayısının daha az olduğu yönde değiştirir. Reaksiyon denkleminin her iki yanında da aynı sayıda gaz molekülü bulunan dengeler ise basınç (veya hacim) değişikliğinden etkilenmezler.

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) $5,9 \times 10^{-3}$ tür.



Yapılan çalışmalar bu reaksiyonun 100°C deki denge sabitinin $2,1 \times 10^{-1}$ 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 kullanacak 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 derişimlerindeki bu değişiklik denge sabiti eşitliğinde bir değişmeye yol açar ve kurulan yeni dengede K_d farklı bir değere sahip olur.

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

4: Katalizörler ve Denge

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

DENEY : POTASYUM KROMAT İLE POTASYUM BİKROMATIN DENGESİ

DENEYİN AMACI: Tersinir bir tepkime olan K_2CrO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ reaksiyonunda kimyasal dengenin, dengeye etki eden faktörlerin ve LE CHATELIER prensibinin kavranılması

GEREKLİ ARAÇ VE KİMYASAL MALZEMELER : Potasyum bikromat tuzu($K_2Cr_2O_7$), su, erlen, HCl, NaOH

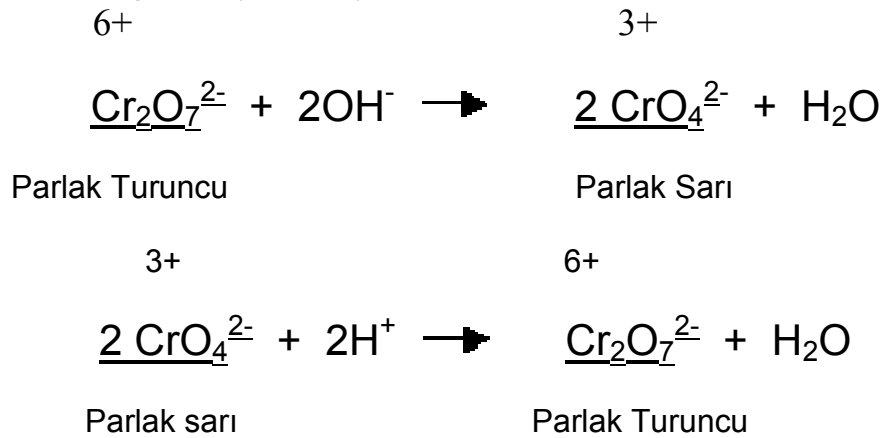
DENEYİN YAPILIŞI : Az miktarda Potasyum bikromat($K_2Cr_2O_7$), bir erlenin içerisinde suda çözünerek potasyum ve bikromat iyonlarını içeren parlak turuncu renkte bir çözelti oluşturulur.

Daha sonra NaOH $K_2Cr_2O_7$ 'e damla damla eklenir. Bazla reaksiyon veren çözelti, parlak sarı renge dönmeye başlar.

Sonra, bir asit olan HCl, bazı nötrleştirmek amacıyla damla damla çözelti içerisine eklenir.

YORUM: Çözeltiye damla damla NaOH eklendiğinde; çözeltideki bikromat iyonlarının parlak turuncu renkten parlak sarı renge dönüşmeye başladığını görürüz. Buradaki olay, bikromat iyonlarının sarı renkteki kromat iyonlarına dönüşerek başka bir tuz olan potasyum kromatı oluşturmasıdır.

Daha sonra eklenen HCl, bazı nötrleştirdiği için bikromat iyonları yeniden oluşur ve çözelti başlangıç rengine döner. Burada, tepkenlerden birinin miktarı değiştirilerek denge ters yöne kaydırılmıştır.



SONUÇ:

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 etkilerdendir.

KAYNAKLAR:

<http://tr.wikipedia.org>

www.aof.edu.tr

Tübitak Bilim Kitapları

Modern Üniversite Kimyası-MORTİMER

Anorganik Kimya ve Uygulaması(Mustafa Demir)

Fizikokimya Etkins(Bilim Yayıncılık)Genel Kimya 2-petrucci)

Kimyaevi.org

