



**MÜHENDİSLİK KİMYASI**  
**DERS NOTLARI**  
Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN



**KİMYASAL KİNETİK**


- Kimyasal kinetik, bir reaksiyonun **nasıl** yürüdüğü, **ne kadar hızlı** yürüdüğü, **hangi mekanizma** ile (yoldan) yürüdüğü ve **hızına hangi faktörlerin nasıl etki ettiği** hakkında bilgi veren, kimyanın çalışma alanlarından biridir.
- Bir başka ifade ile kimyasal kinetik, bir reaksiyonun başladığı andan dengeye ulaşana kadar geçen süredeki yürüşüne ilişkin zamana bağlı olarak değişen nicelikleri belirlemeye çalışır.
- Bu nedenle kimyasal kinetik denklemlerinde her zaman bir **zaman (t)** terimi yer alır. Dengeye ulaşmış bir reaksiyonda artık **"kinetik süreç"** bitmiştir ve denge olayları termodinamik tarafından incelenir.



■ Reaksiyon hızı, **"birim zamanda bir reaktant veya bir ürünün derişimindeki değişim"** olarak tanımlanır.

$$\text{Reaksiyon hızı (r)} = \frac{\text{Derişimdeki değişim}}{\text{Değişim s rasında geçen süre}}$$
$$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Reaksiyon hızının birimi çoğu zaman **mol/ lt zaman** olarak verilir ve **zaman** birimi için reaksiyon hızına bağlı olarak **saniye, dakika, saat, gün** vs gibi bir birim seçilir. Reaksiyonların çoğunun **hızı**, başlangıç anından dengeye ulaşıncaya kadar **sabit olmayıp** sürekli olarak düzgün bir şekilde **değişir**.




**Kimyasal Reaksiyonların Hızı**

- Zamanla derişimin değişiminin hızı.

$$2 \text{ Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$$


t = 38.5 s      [Fe<sup>2+</sup>] = 0.0010 M  
Δt = 38.5 s      Δ[Fe<sup>2+</sup>] = (0.0010 – 0) M

$$\text{Fe}^{2+} \text{ oluşumunun hızı} = \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0.0010 \text{ M}}{38.5 \text{ s}} = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$



### Reaksiyon Hızının Ölçülmesi

$2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$

$$\frac{\Delta[\text{Sn}^{4+}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t}$$



### Genel denklem için

$a A + b B \rightarrow c C + d D$


Reaksiyon hızı = reaktanların derişimlerinin zamanla azalması

$$= -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

= ürünlerin zamanla oluşum hızı


$$= \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$


### Reaksiyon Hızının Ölçülmesi

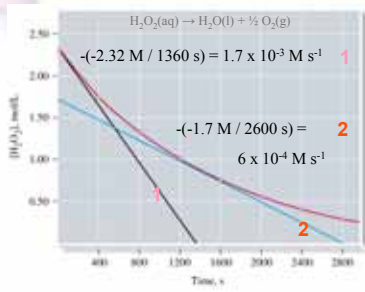


$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

$2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5 \text{O}_2(\text{g})$




### Örnek



$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

Hız =  $-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$



### 100 s sonra derişimi nedir?


$[H_2O_2]_i = 2.32 \text{ M}$    Hız =  $1.7 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$

$-\Delta[H_2O_2] = -([H_2O_2]_s - [H_2O_2]_i) = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1} \times \Delta t$

$[H_2O_2]_{100s} - 2.32 \text{ M} = -1.7 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1} \times 100 \text{ s}$

$[H_2O_2]_{100s} = 2.32 \text{ M} - 0.17 \text{ M}$

$= 2.17 \text{ M}$




### Hız Kanunu : Derişimin etkisi

$a A + b B \rightarrow g G + h H \dots$

Reaksiyon hızı =  $k [A]^m [B]^n \dots$

Hız sabiti =  $k$


Reaksiyon derecesi =  $m + n + \dots$



- Çok basamaklı bir reaksiyonun denkleştirilmiş **reaksiyon denklemine** bakarak **reaksiyon hızı ifadesi yazılamaz**.
- Ancak bir kimyasal reaksiyonun, **basit** (elementer) reaksiyon olduğu biliniyorsa, **reaksiyon denklemine bakılarak hız ifadesi** yazılabilir.
- Daha önce verdiğimiz **NO** ile **H<sub>2</sub>** arasındaki örnek reaksiyonunun denkleştirilmiş reaksiyon denklemini

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

şeklindedir. İki adımda yürüdüğü bilinen bu reaksiyona ilişkin hız denklemini, **reaksiyona bakarak yazmak mümkün değildir**.



- Şimdi bu reaksiyonun deneysel olarak belirlenen iki adımını yani mekanizmasını yazalım.

$$2NO(g) + H_2(g) \xrightarrow{\text{Yavaş}} N_2(g) + H_2O_2(g)$$
$$H_2O_2(g) + H_2(g) \xrightarrow{\text{Hızlı}} 2H_2O(g)$$

Bu iki basit reaksiyondan **birincisi yavaş, ikincisi hızlı** yürüyen bir reaksiyondur ve bu durumda reaksiyonun hızını belirleyen basit reaksiyon **birinci basamaktır**. O halde reaksiyon hızı birinci reaksiyondaki derişimler ile orantılı olacaktır.

### Basit Reaksiyonlar

**TABLE 14.3 Elementary Steps and Their Rate Laws**

Molecularity	Elementary Step	Rate Law
Unimolecular	$A \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A]$
Bimolecular	$A + A \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A]^2$
Bimolecular	$A + B \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A][B]$
Termolecular	$A + A + A \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A]^3$
Termolecular	$A + A + B \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A]^2[B]$
Termolecular	$A + B + C \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A][B][C]$

### Basit Reaksiyonlar

$$2\text{NO} (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g})$$

$$r \propto [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

$$r = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

- Reaksiyonun stokiyometrik katsayıları ile reaksiyon hız denklemindeki üstel sayıların aynı olmadığı burada açıkça görülmektedir.

### Örnek

$$\text{CH}_4 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g})$$

- Yukarıda verilen basit bir reaksiyon için hız denklemini yazınız.

$$r = k [\text{CH}_4] [\text{Cl}_2]$$


Reaksiyon basit yani tek adımda yürüyen bir reaksiyon olduğu için, reaksiyon denklemine bakılarak hız denklemini yukarıdaki şekilde yazılabilir.

### Örnek

HgCl<sub>2</sub> ve C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> arasındaki reaksiyon için aşağıdaki veriler elde edilmiştir. Reaksiyon hızını, derecesini bulunuz.

**TABLE 15.3 Kinetic Data for the Reaction:**  
 $2 \text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Experiment	[HgCl <sub>2</sub> ], M	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], M	Initial rate, M min <sup>-1</sup>
1	[HgCl <sub>2</sub> ] <sub>1</sub> = 0.105	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>1</sub> = 0.15	1.8 × 10 <sup>-7</sup>
2	[HgCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> = 0.105	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>2</sub> = 0.30	7.1 × 10 <sup>-8</sup>
3	[HgCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> = 0.052	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>3</sub> = 0.30	3.5 × 10 <sup>-8</sup>




$$R_3 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_3^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n$$

$$R_2 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_2^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = k \cdot (2[\text{HgCl}_2]_3)^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{k \cdot (2[\text{HgCl}_2]_3)^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}{k \cdot [\text{HgCl}_2]_3^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{K \cdot 2^m \cdot [\text{HgCl}_2]_3^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n}{k \cdot [\text{HgCl}_2]_3^m \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n} = \frac{2^m R_3}{R_3} = 2.0$$

$$2^m = 2.0 \text{ buradan } m = 1.0$$




$$R_2 = k[\text{HgCl}_2]_2^1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = k(0.105)(0.30)^n$$

$$R_1 = k[\text{HgCl}_2]_1^1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^n = k(0.105)(0.15)^n$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{k(0.105)(0.30)^n}{k(0.105)(0.15)^n}$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{(0.30)^n}{(0.15)^n} = 2^n = \frac{7.110 \cdot 10^{-5}}{1.810 \cdot 10^{-5}} = 3.94$$

$$2^n = 3.98 \text{ buradan } n = 2.0$$




**TABLE 15.3 Kinetic Data for the Reaction:**  
 $2 \text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

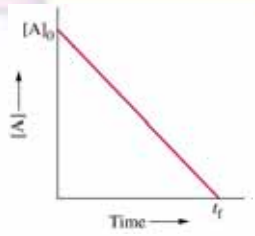
Experiment	$[\text{HgCl}_2], \text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \text{M}$	Initial rate, $\text{M min}^{-1}$
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	$1.8 \times 10^{-5}$
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.30$	$7.1 \times 10^{-5}$
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.30$	$3.5 \times 10^{-5}$

$$R_2 = k[\text{HgCl}_2]_2^1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^2$$

Birinci derece + İkinci derece = Üçüncü derece



### Sıfırıncı Derece Reaksiyonlar



Sadece katalizör varlığında gerçekleşen reaksiyonlardır  
 $A \rightarrow \text{ürünler}$

$R_{\text{rxn}} = k [A]^0$   
 $R_{\text{rxn}} = k$

$[k] = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

### Sıfırıncı Derece Reaksiyonlar

$$\frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = k \longrightarrow \frac{-d[A]}{dt} = k$$

0'dan t anına integrali alındığında

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = \int_0^t k dt$$

$$-[A]_t + [A]_0 = kt$$

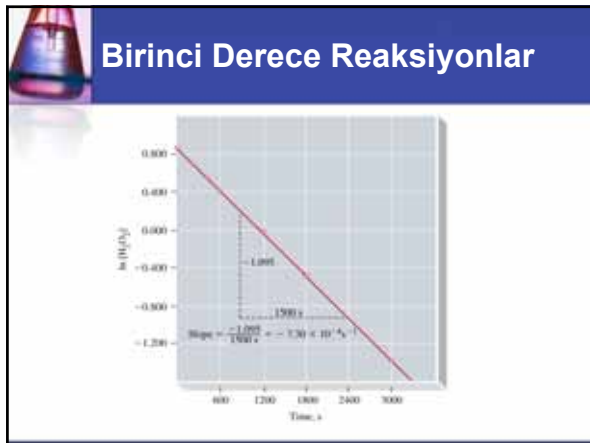
$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

### Birinci Derece Reaksiyonlar

$$H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k [H_2O_2] \quad [k] = s^{-1}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = -\int_0^t k dt$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$


### Yarılanma Süresi (Ömrü)

- $t_{1/2}$ , yarılanma süresi, reaktanın başlangıç derişiminin yarıya düşmesi için geçen süredir.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{1/2[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$-\ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

### Bazı Tipik Birinci Derece Reaksiyonlar

TABLE 13.4 Some Typical First-Order Processes

Process	Half-Life, $t_{1/2}$	Rate Constant $k$ , $s^{-1}$
Radioactive decay of $^{238}\text{U}$	$4.5 \times 10^9$ years	$4.87 \times 10^{-10}$
Radioactive decay of $^{14}\text{C}$	$5.73 \times 10^3$ years	$3.83 \times 10^{-12}$
Radioactive decay of $^{32}\text{P}$	14.3 days	$5.44 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{40^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + \text{HI}(\text{aq})$ iodine	5.45	$2.5 \times 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{I}(\text{g}) \xrightarrow{40^\circ\text{C}} \text{CH}_3(\text{g}) + \text{I}(\text{g})$ methyl iodide	56.3 min	$2.05 \times 10^{-4}$
$2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{40^\circ\text{C}} 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	18.6 min	$6.21 \times 10^{-4}$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$	$8.8 \times 10^7$ s	$7.8 \times 10^{-8}$

### İkinci Derece Reaksiyonlar

$\text{A} \rightarrow \text{ürünler}$        $2\text{A} \rightarrow \text{ürünler}$        $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{ürünler}$

$r = k [\text{A}]^2$       veya       $r = k [\text{A}] [\text{B}]$

$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}]^2$        $[k] = \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = -\int_0^t k dt$

$\frac{1}{[\text{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0}$

### Reaksiyon Hızını Etkileyen Faktörler

- SICAKLIK
- Bir reaksiyonun daha yüksek sıcaklıkta yürütülmesi ortamdaki yüksek enerjili moleküllerin sayısını veya kesrini arttıracığından sonuçta reaksiyon hızı artar.
- Reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius tarafından bulunmuş ve bu ilişkiyi veren denklem "Arrhenius denklemi" olarak bilinir. Arrhenius denklemi aşağıdaki ifade ile verilebilir.

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

### Reaksiyon Hızını Etkileyen Faktörler

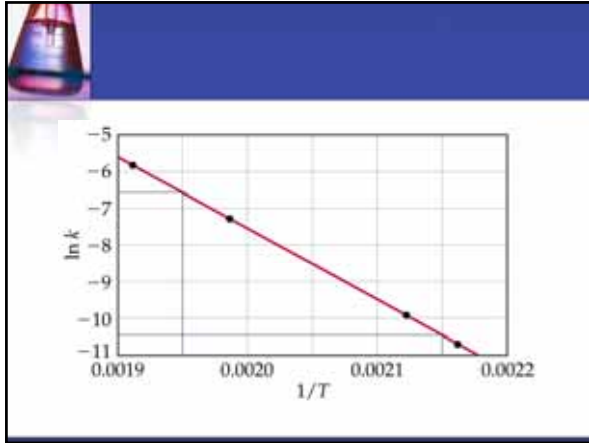
$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

Burada

- $k$  ; reaksiyon hız sabiti,
- $E_a$  ; Aktivasyon (etkinleştirme) enerjisi,
- $A$  ; bir sabittir.

İki farklı sıcaklıktaki hız sabitleri için bu denklem

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



### Örnek

- Bir reaksiyonun **298 K**'daki reaksiyon hız sabiti  **$3,02 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$**  olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyonun etkinleşme enerjisinin  **$125 \text{ kJ mol}^{-1}$**  olduğu bilindiğine göre reaksiyonun **325 K**'daki hız sabitini hesaplayınız. ( $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ).

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\ln \frac{k_2}{3,02 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = \frac{125 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}}{8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{325 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$
$$\ln \frac{k_2}{3,02 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 4,191$$
$$\frac{k_2}{3,02 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = e^{4,191}$$
$$k_2 = (3,02 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1})(66,118) = 2,0 \text{ s}^{-1} \quad (325 \text{ K})$$

### KATALİZÖR


- Endüstriyel açıdan önemli olan bazı kimyasal reaksiyonların hızı ekonomik bir üretim için yeteri kadar yüksek olmayabilir.
- Bu nedenle bu tür reaksiyonlarda "**katalizör**" olarak adlandırılan maddeler kullanılarak, reaksiyonların (ortamda katalizör bulunmadığı duruma göre) çok daha **kısa sürede dengeye ulaşması** sağlanır.

### Katalizörlerin görevleri

Katalizörlerin görevleri ve özelliklerine ilişkin şu genellemeler yapılabilir:


- Bir reaksiyonda **katalizör** kullanımı, reaksiyonun **katalizlenmesidir**.
- Katalizör, ortama reaktantlara göre çok **az miktarda** konulur ve reaksiyon sırasında **füketilmediğinden** reaksiyon sonunda **aynen açığa çıkar**.






### Katalizörlerin görevleri

- Katalizör reaksiyonun **denge konumunu** değiştirmez ve reaksiyonu sadece katalizlenmemiş reaksiyon için gerekli olan **Ea**'den daha düşük bir **Ea**'ne sahip bir yoldan yürütür
- Katalizör yürümeyen bir reaksiyonu yürür hale getiremez.
- Katalizörler genel olarak her **reaksiyon için özeldirler**. Bir reaksiyon için reaksiyonu çok iyi katalizleyen bir katalizör, benzer reaktantları içeren bir başka reaksiyon için iyi bir katalizör olmayabilir.
- Katalizörler genelde **homojen** ve **heterojen katalizörler** olarak ikiye ayrılırlar. **Homojen** katalizörler, **reaktant** ve **ürünler** ile **aynı fazdadır**. **Heterojen** katalizörler ise, reaktant ve ürünlerden **farklı fazda** bulunurlar ve genellikle **katıdır**.



### Heterojen Reaksiyonlarda Temas Yüzeyi

- **Homojen** kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyonlar **aynı fazda** bulunan reaktantlar arasında yürüdüğünden, reaktant molekülleri her an birbirleriyle çarpışabilmektedir.
- Ayrı fazlarda, özellikle katı-sıvı ve katı-gaz fazlarında reaktantları bulunan **heterojen reaksiyonlarda** ise, reaksiyon hızı bu reaktantların birbirleriyle olan etkileşme sayısına veya sıklığına bağlıdır ve bu sayı etkileşmenin gerçekleştiği **temas yüzeyi** ile **doğru orantılı** olarak değişmektedir.




### Örnek

- Örneğin demir metali  $H_2SO_4$  çözeltisi içine atılırsa

$$Fe_{(k)} + H_2SO_{4(sulu)} \rightarrow H_{2(g)} + FeSO_{4(sulu)}$$

- reaksiyonu gereği  $H_2$  gazı ve  $FeSO_4$  (sulu) oluşur. Burada reaksiyonun hızı **demirin yüzeyinin büyüklüğüne** bağlı olacaktır. Eğer demir metali öğütülüp ortama konursa reaksiyon için elde edilen temas alanı, demiri tek bir parça olarak ortama koyduğumuzda elde edilen temas alanından daha büyük olur.



### Örnek

$$2N_2O_{5(s)} \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

- Reaksiyonu için hız denklemlerini yazınız.

$$rate = \frac{-\Delta[N_2O_5]}{2\Delta t} = \frac{\Delta[NO_2]}{4\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

### Örnek

$$2\text{Br}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightarrow \text{Br}_2(aq) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$$

Time t (s)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (M)	$[\text{Br}_2]$ (M)
0	0.0500	0
85	0.0298	0.0101
95	0.0280	0.0110
105	0.0263	0.0118

■ Reaksiyonun hızını bulunuz yazınız.

$\text{H}_3\text{O}^+$  için 85 ile 95 saniye arasında ( $\Delta T=10\text{s}$ ) molarite değişimi 0.0018 mol/L

$$\text{rate} = \frac{\Delta M}{n(\Delta T)} = \frac{.0018 \text{ M}}{2(10\text{s})}$$

### Örnek

Experiment	$[\text{HI}]$ (M)	Rate (M/s)
1	0.015	$1.1 \times 10^{-3}$
2	0.030	$4.4 \times 10^{-3}$
3	0.045	$9.9 \times 10^{-3}$

■ Karşılaştırma yöntemiyle reaksiyon hızını bulunuz.

Hız = k [reaktan]<sup>n</sup>

$$\frac{(\text{rate})_2}{(\text{rate})_1} = \frac{[\text{HI}]_2}{[\text{HI}]_1}$$

$$\frac{4.4 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{1.1 \times 10^{-3} \text{ M/s}} = \frac{0.030 \text{ M}}{0.015 \text{ M}}$$

$$4.0 = 2.0^n$$

### KİMYASAL DENGE

■ Birbirine reaksiyona girebilen maddeler bir araya getirildiğinde ve gerekli koşullar sağlandığında ürün veya ürünler oluşmaya ve reaktant veya reaktantların miktarı azalmaya başlar.

$$\text{Reaktant(lar)} \xrightleftharpoons[\text{Geri}]{\text{İleri}} \text{Ürün(ler)}$$

İlk anda yüksek olan **ürün oluşum hızı** ( $r_h$ ), reaktantların miktarları ürün oluşturmaları nedeniyle azaldığından, **zamanla düşer**. Öte yandan bir süre sonra, **reaksiyonun tersi** de ( $r_h$ ) **artan bir hızla** gerçekleşmeye başlar. **Sonuçta, bu birbirine göre ters yönde ilerleyen iki reaksiyonun hızları eşit hale gelince kimyasal denge kurulmuş olur.**

### Kimyasal Denge

$$\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$$

NO<sub>2</sub> ile başladığında      N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile başladığında      NO<sub>2</sub> & N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile başladığında

### Kinetik ve Dengenin Birleşmesi

$$\text{N}_2\text{O}_4 \xrightleftharpoons[k_g]{k_i} 2\text{NO}_2$$

$\text{hız}_i = k_i [\text{N}_2\text{O}_4]$   
 $\text{hız}_g = k_g [\text{NO}_2]^2$

Denge  
 $\text{hız}_i = \text{hız}_g$

$$k_i [\text{N}_2\text{O}_4] = k_g [\text{NO}_2]^2$$

$$\frac{k_i}{k_g} = K_D = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

### Dengenin Özellikleri

**Fiziksel Denge**

$$\text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (g)$$

**Kimyasal Denge**

$$\text{N}_2\text{O}_4 (g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (g)$$

- Ürünlerin reaktanlara oranıdır.
- Her bir bileşen denkleştirilmiş reaksiyondaki sabit kadar üstel kuvvete sahiptir.

$$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$$

$K \gg 1$  Ürünler lehine  
 $K \ll 1$  Reaktanlar lehine

■ Çift yönlü ok dengeyi gösterir.

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

### Homojen Denge

• **Homojen denge** tüm reaksiyona giren ve oluşan ürünlerin hepsinin aynı fazda olduğu reaksiyonlardır.

$$\text{CH}_3\text{COOH} (aq) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- (aq) + \text{H}_3\text{O}^+ (aq)$$

$$\text{N}_2\text{O}_4 (g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (g)$$

$$K_D = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \quad K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$K'_D = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

[H<sub>2</sub>O] = sabit

Çoğu durumlarda  $K_D \neq K_p$

$$K_D = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K'_D [\text{H}_2\text{O}]$$

## Heterojen Denge

• **Heterojen denge** reaktan ve ürünlerin farklı fazlarda olduğu reaksiyonlardır. Genellikle sıvı ve katı fazda olurlar.

$$\text{CaCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{CO}_2 (g)$$

$$K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad \begin{array}{l} [\text{CaCO}_3] = \text{constant} \\ [\text{CaO}] = \text{constant} \end{array}$$

$$K_c = [\text{CO}_2] = K_c \times \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$

## CaCO<sub>3</sub> (s) ⇌ CaO (s) + CO<sub>2</sub> (g)

$P_{\text{CO}_2} = K_p$

$P_{\text{CO}_2}$  CaCO<sub>3</sub> ya da CaO miktarına bağlı değildir

$$\text{N}_2\text{O}_4 (g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (g) \quad 2\text{NO}_2 (g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (g)$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3} \quad K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K_c} = 216$$

$$2\text{NO}_2 (g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (g) \quad \text{NO}_2 (g) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4 (g)$$

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = 216 \quad K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}}{[\text{NO}_2]} = 14.7$$

### Denge Bağıntısının Yazılması

$$2 \text{SO}_3(g) \leftrightarrow 2 \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \quad K = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$$

$$\text{C}(k) + 2 \text{Cl}_2(g) \leftrightarrow 2 \text{CCl}_4(g) \quad K = \frac{[\text{CCl}_4]^2}{[\text{Cl}_2]^2}$$

**Denge bağıntısında katı gösterilmez**

$$\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \leftrightarrow \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(s) \quad K = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

**Denge bağıntısında sıvı gösterilmez**

### Örnek

295 K'de aşağıdaki reaksiyonu düşünelim:

$$\text{NH}_4\text{HS}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{S}(g)$$

Her bir gazın kısmi basıncı 0.265 atm olduğuna göre  $K_p$ 'yi hesaplayınız.

$K_p$  kısmi basınçlar cinsinden ifade edilen denge sabitidir.

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.265 \times 0.265 = 0.0702$$

### Örnek

Aşağıdaki reaksiyon için 74°C'de denge derişimleri sırasıyla  $[\text{CO}] = 0.012 \text{ M}$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0.054 \text{ M}$  ve  $[\text{COCl}_2] = 0.14 \text{ M}$ . Buna göre denge sabiti  $K_c$ 'yi hesaplayınız.

$K_c$  derişimler molarite cinsinden verildiğindeki denge sabitidir.

$$\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$$

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0.14}{0.012 \times 0.054} = 2.2 \times 10^2$$

### Örnek

Denge sabiti  $K_p$  aşağıdaki reaksiyon için 1000 K'de 158'dir.

$$2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$$

$P_{\text{NO}_2} = 0.400 \text{ atm}$  ve  $P_{\text{NO}} = 0.270 \text{ atm}$  olduğuna göre Oksijenin denge basıncı ne olur ?

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} \quad P_{\text{O}_2} = K_p \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = 158 \times (0.400)^2 / (0.270)^2 = 347 \text{ atm}$$

**Örnek**

Denge sabiti  $K_c$  800 K'de aşağıdaki reaksiyon için 0.016'dır.

$$2\text{HI} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (g)$$

Eğer  $[\text{HI}] = 0.10 \text{ M}$  ve  $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$  ise  $\text{H}_2$ 'nin denge derişimini bulunuz.

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} \quad K_c [\text{HI}]^2 = [\text{H}_2]^2 \quad [\text{H}_2] = (0.016 \times 0.10 \times 0.10)^{1/2}$$

$$[\text{H}_2] = 0.013 \text{ M}$$

**Örnek**

$$\text{N}_2 (g) + 3\text{H}_2 (g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (g) \quad K_1 = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$\frac{1}{2}\text{N}_2 (g) + \frac{3}{2}\text{H}_2 (g) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (g) \quad K_2 = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{3/2}}$$

$$K_1 = (K_2)^2$$

**Örnek**

$$\text{HOOC}^-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOOC}^-\text{COO}^- (\text{sulu}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{sulu}) \quad K_1 = 5,6 \times 10^{-2}$$

Okzalik asit

$$\text{HOOC}^-\text{COO}^- (\text{sulu}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OOC}^-\text{COO}^- (\text{sulu}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{sulu}) \quad K_2 = 5,4 \times 10^{-5}$$

Okzalik iyonu

$$\text{HOOC}^-\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OOC}^-\text{COO}^- (\text{sulu}) + 2\text{H}_3\text{O}^+ (\text{sulu})$$


$$K = K_1 \cdot K_2 = 3,0 \times 10^{-6}$$

**Le Chatelier's Prensibi**


*Dengeye ulaşmış bir kimyasal reaksiyon, denge koşulları değiştirilmediği sürece dengede kalır. Bir başka ifade ile kurulmuş bir dengenin, sıcaklık, derişim ve basıncı değiştirilmedikçe denge konumu korunur.*

Ancak bu faktörlerden biri veya birkaçı değiştirildiğinde reaksiyonun denge konumu bozulur ve reaksiyon yeni koşullarda dengeyi kurmak için ileriye veya geriye yürür.

*Koşulların değişmesi nedeniyle bozulmuş olan bir dengenin kurulması için reaksiyonun kayacağı yön Le Chatelier ilkesi ile belirlenebilir. Bu ilke "dengedeki bir sisteme etki edildiğinde, sistem bu etkiyi azaltacak yönde kayar" şeklinde ifade edilebilir. Bu ilke kimyasal denge için de geçerlidir.*



- **Derişim**
- *Dengede bulunan bir kimyasal reaksiyonda, reaktantlardan veya ürünlerden birinin veya birkaçının derişiminin değiştirilmesi dengeye dışardan yapılmış bir etkidir ve sonuçta denge bozulmuş olur. Bu da ileriye veya geriye yürüyen reaksiyonların hızlarının farklılaşmasından kaynaklanmaktadır.*
- **Basınç**
- *Reaksiyon ortamının basıncında yapılan bir değişikliğin mevcut dengenin bozularak yeni dengenin kurulmasına neden olup olmayacağı, ancak **denkleştirilmiş reaksiyon denklemine** ve bileşenlerin **fiziksel hallerine** bakılarak anlaşılabilir.*



- **Sıcaklık**
- Her kimyasal reaksiyona **enerji değişimi** eşlik eder ve çoğu zaman bu enerji değişimi **ısı alış verilişi** şeklinde ortaya çıkar. Bilindiği gibi bir reaksiyonda dengeye, her iki yönden ulaşmak mümkündür.

**Le Chatelier- derişimin değişimi**

Basınç artar

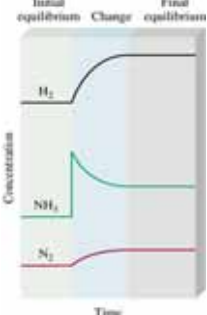
H<sub>2</sub> uzaklaştır

N<sub>2</sub> (g) + 3H<sub>2</sub> (g)  $\rightleftharpoons$  2 NH<sub>3</sub> (g)

NH<sub>3</sub> eklendiğinde denge hangi yöne kayar? NH<sub>3</sub> ekle

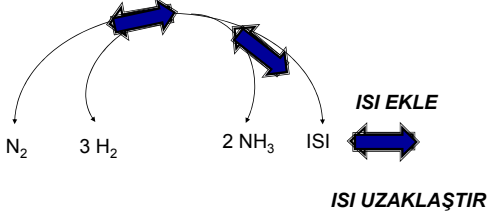
H<sub>2</sub> uzaklaştırılırsa denge hangi yöne ilerler? (kırmızı ok)

Kabın basıncı artırılırsa denge hangi yöne kayar? (mavi ok)



**Le Chatelier – sıcaklığın değişimi 1**

- Egzotermik reaksiyon
- N<sub>2</sub> (g) + 3 H<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  2 NH<sub>3</sub> (g)  $\Delta H^\circ = - 92.2$  kJ
- Isı nerede?
- N<sub>2</sub> (g) + 3 H<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  2 NH<sub>3</sub> (g) + ISI



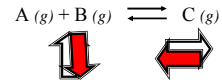
### Le Chatelier – sıcaklığın değişimi 2

#### ■ Endotermik reaksiyon

- $N_2O_4 \rightarrow 2 NO_2 \quad \Delta H^\circ = + 58.0 \text{ kJ}$
- Isı nerede?
- $N_2O_4 + \text{ısı} \rightarrow 2 NO_2$

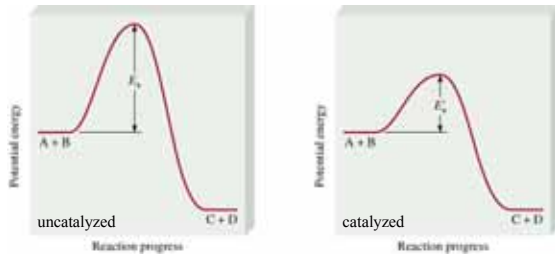
<u>Değişim</u>	<u>Egzotermik proses</u>	<u>Endotermik Proses</u>
Isı ekleme, sıcaklığı artırma	$K$ azalır	$K$ artar
Isı uzaklaştır, sıcaklığı azalt	$K$ artar	$K$ azalır

### Le Chatelier – Basınç ve Hacmin değişimi (gazlarda)



<u>Değişim</u>	<u>Dengenin yönü</u>
Basınç artışı	Gazın mol sayısını azaltacak yönde
Basınç düşüşü	En çok mol sayısına sahip yöne
Hacim artışı	En çok mol sayısına sahip yöne
Hacim azalışı	En düşük mol sayısına sahip yöne

### Le Chatelier - Katalizör



Katalizör, ileri veya geri reaksiyonu en düşük  $E_a$  ile gerçekleştirir.  
 •Katalizör denge sabiti veya yönü üzerine bir etkiye sahip değildir