

GENEL KİMYA

Prensipieri ve Modern Uygulamaları

Petrucci • Harwood • Herring

8. Baskı



BÖLÜM 7: TERMOKİMYA

Prof. Dr. Demet KARACA BALTA

İçindekiler

- 7-1 Termokimyada Bazı Terimler
- 7-2 Q_p
- 7-3 Tepkime Q_p ve Kalorimetri
- 7-4 İş
- 7-5 Termodinamiğin Birinci Yasası
- 7-6 Tepkime Q_p : ΔU ve ΔH
- 7-7 ΔH 'ın Dolaylı Olarak Bulunması: Hess Yasası
- 7-8 Standart Oluşum Entalpisi
- 7-9 Enerji Kaynağı Olarak Yakıtlar

Termokimyada Bazı Terimler

- **Termokimya**, kimyasal tepkimelere eşlik eden ısıyı konu alır.
- **SİSTEM**: Evrenin incelenmek üzere seçilen bölümüdür (q). Sistem yeryüzündeki okyanuslar kadar büyük olabileceği gibi, bir beherin içindekiler kadar küçük de olabilir.
- **ÇEVRE**: Etkileşimlerin gerçekleştiği sistem dışında kalan evren parçasına verilen isimdir (w).

Termokimyada Bazı Terimler

- SİSTEMLER VE ÇEVRELERİ

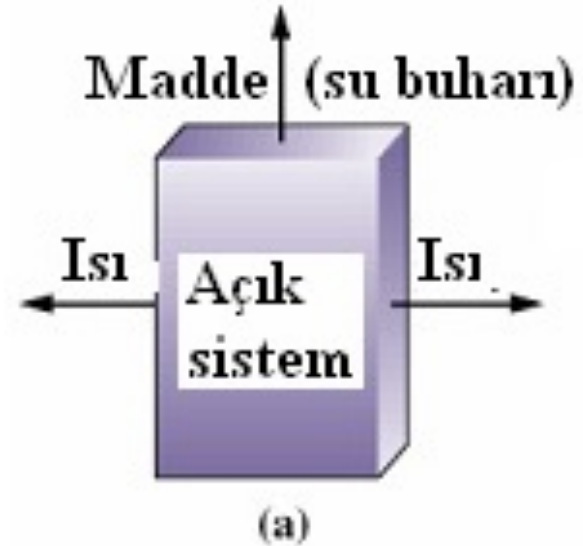
Sistemler madde ve enerji alışverişine göre üç ana grupta incelenir.

- Açık sistem
- Kapalı sistem
- Yalıtılmış (İzole sistem) sistem



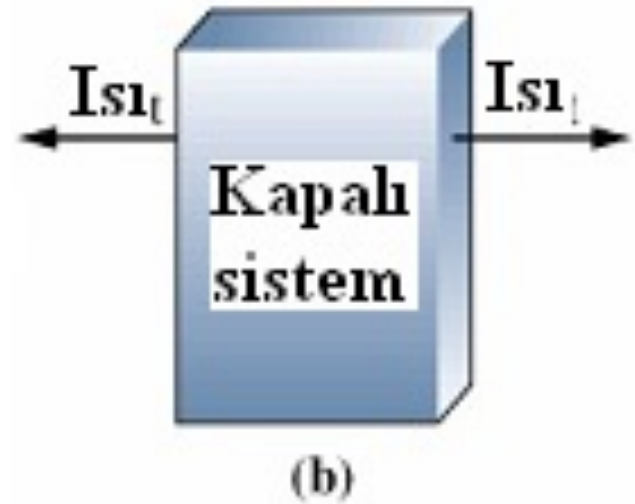
Termokimyada Bazı Terimler

- SİSTEMLER VE ÇEVRELERİ
- **Açık sistem:** Beherde bulunan sıcak kahve soğurken, çevresine ısı verir; aynı zamanda su buharı şeklinde madde aktarımı olur.



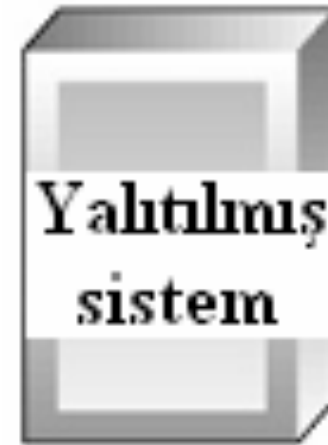
Termokimyada Bazı Terimler

Kapalı sistem: Erlende bulunan sıcak kahve, soğurken çevresine ısı verir. Kapağı kapalı olduğu için su buharı şeklinde madde aktarımı olmaz.



Termokimyada Bazı Terimler

Yalıtılmış sistem: Yalıtılmış bir cam kapta (termos) kahve yaklaşık olarak yalıtılmış sistemi gösterir, su buharının atmosfere kaçıışı yoktur ve çevreye çok az ısı yayılır (kahve zamanla oda sıcaklığına kadar soğur).



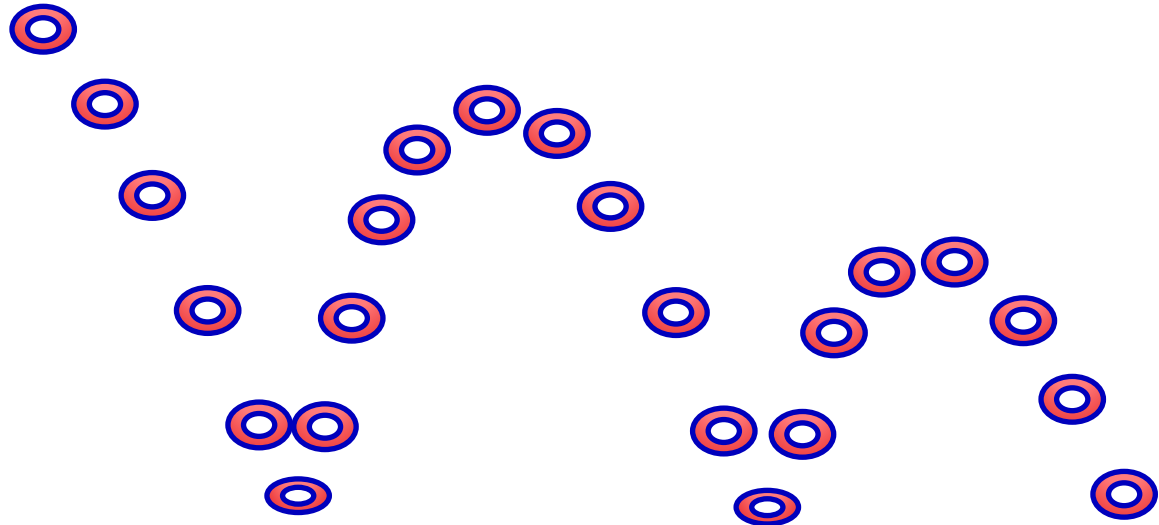
(c)

Terminoloji

Enerji, U

– Anlamı “içteki iş” tir. İş yapabilme kapasitesidir.

- Kinetik Enerji (K.E.)
- Potansiyel Enerji (konum enerjisi)
- Isı(l) Enerji



Terminoloji

Enerji, U

- **Kinetik Enerji (K.E.)**

- Hareketli cismin enerjisine denir.

- **Potansiyel Enerji (konum enerjisi)**

- Cisimler arasındaki itme ya da çekme kuvvetlerinden veya konumundan ve bileşiminden ileri gelen bir enerji çeşididir (durağan cismin sahip olduğu enerjidir). Potansiyel enerji, kinetik enerjiye dönüşebilir.

Kinetik Enerji (K.E.) ve Potansiyel Enerji

- Zıplayan tenis topunun enerjisi, sürekli olarak, potansiyel enerjiden kinetik enerjiye, sonra yeniden potansiyel enerjiye dönüşür. Bu böyle devam eder, gider.
- Potansiyel enerjinin en yüksek değeri, her bir zıplamanın zirvesinde, kinetik enerjinin en yüksek değeri ise yere vurma anındadır.
- Her zıplamada P.E. ve K.E.'nin toplam değeri azalır, topun ve çevrenin ısısal enerjisi artar. Sonunda top durur.

Isı(l) Enerji

- Isı(l) Enerji

- Moleküllerin rastgele hareketleriyle ilgili kinetik enerjiye *ısı(l) enerji* denir. Sistemin sıcaklığı ile orantılıdır. Bununla beraber bir sistemin ısı(l) enerjisi sistemde mevcut tanecik sayısına da bağlıdır.

- **Isı**, sıcaklık farkından ileri gelen enerji alışverişidir ve yalnızca sistemin sınırlarından çevreye aktarılan enerji biçimidir.(Sıcak bir cisimden soğuk bir cisme enerji aktarımı ısı şeklinde olur.

Isı(1) Enerji

Isının miktarı (q), bir maddenin sıcaklığını ne kadar değiştirdiğine bağlıdır. Yani ısı miktarı;

- sıcaklığın ne kadar değiştiğine,
- maddenin miktarına,
- maddenin niteliğine (atom ya da molekül türüne) bağlıdır.

Isı Birimleri

- **Kalori (kal)**

-Bir gram suyun sıcaklığını bir derece santigrat (Celsius) yükseltmek için gerekli ısı miktarına **kalori (kal)** denir. Kalori küçük bir enerji birimi olduğundan genellikle kilokalori (kkal) şeklinde kullanılır.

- **Joule (J)**

- SI birim sistemindeki ısı birimi ise jul (J)'dur.

$$1 \text{ kal} = 4,184 \text{ J}$$

Isı Kapasitesi

- Bir sistemin sıcaklığını bir derece değiştirmek için gerekli ısı miktarına, o sistemin “**ısı kapasitesi**” denir.
 - Sistem **bir mol madde** ise, ısı kapasitesi **mol/molar ısı kapasitesi** adını alır.
 - Sistem **bir gram madde** ise ısı kapasitesine **özellik ısı kapasitesi, c**, ya da kısaca “**özellik ısı**” adı verilir.
 - Isı Kapasitesi, C
 - Kütle x özellik ısı

$$(m) \times (c) = C$$

$$q = mc\Delta T$$

$$q = C\Delta T$$

Enerjinin Korunumu Yasası

- Sistem ve çevre arasındaki etkileşimlerde toplam enerji sabit kalır (*enerji yoktan var edilemez, var olan enerji yok edilemez*).

$$q_{\text{sistem}} + q_{\text{çevre}} = 0$$

- Buna göre, sistemin kaybettiği ısı, çevresi tarafından kazanılır, çevrenin kaybettiği ısı, sistem tarafından kazanılır. Yani,

$$q_{\text{sistem}} = -q_{\text{çevre}}$$

Tepkime Isısı ve Kalorimetre

- Kimyasal Enerji

- Sistemin iç enerjisiyle ilişkili olan bir başka enerji türüdür. Bu enerji kimyasal bağlar ve moleküller arası çekimlerle ilgilidir.

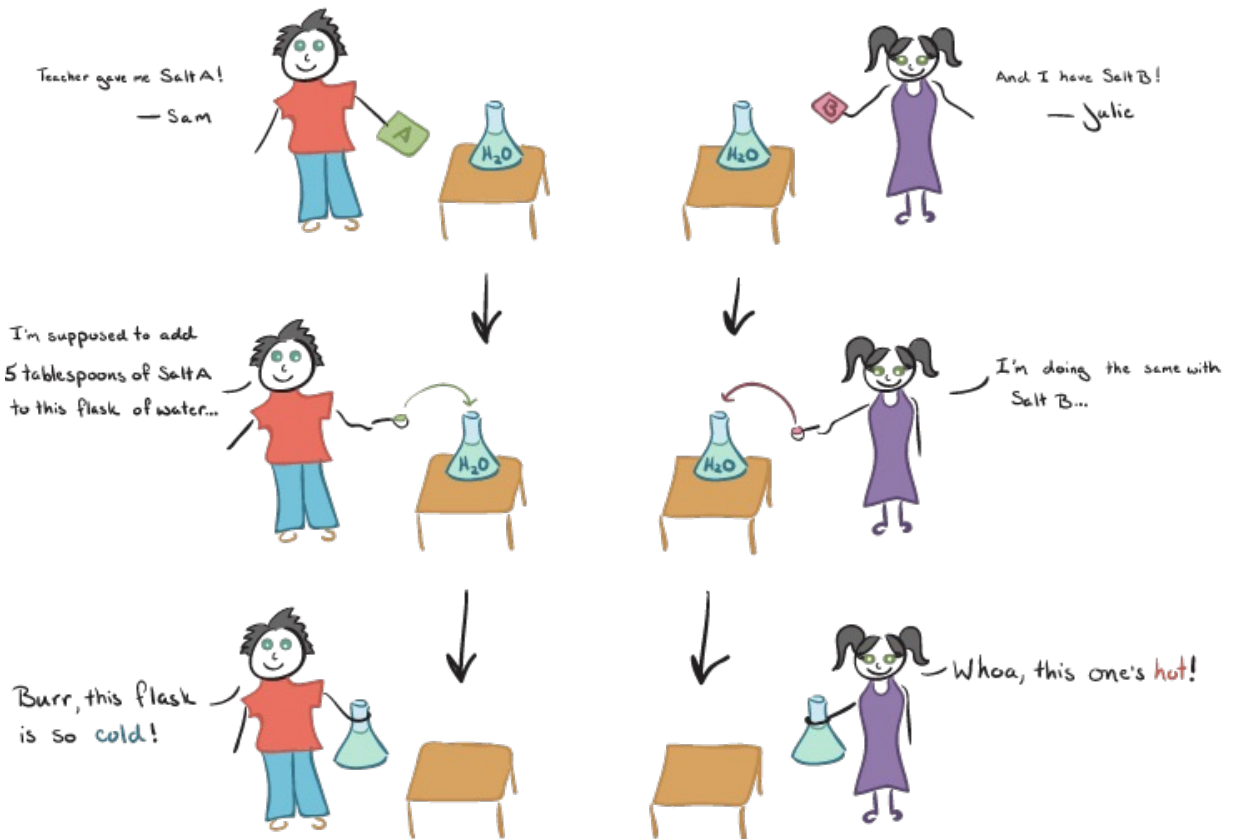
- Tepkime Isısı, q_{tep}

- Sabit sıcaklıkta yürüyen bir kimyasal tepkimede sistem ile çevresi arasında alınıp verilen ısı miktarıdır. Sistemlerde en yaygın olarak izlenen tepkimeler yanma tepkimeleridir. Bu tür yanma tepkimeleri ile açığa çıkan ısıya “yanma ısısı” denir.

Tepkime Isısı

- Ekzotermik Tepkime
- Endotermik Tepkime

Chemistry Lab: Experiments are fun! ☺



Tepkime Isısı

- Ekzotermik Tepkime

- Yalıtılmış bir sistemde sıcaklık artışına neden olan ya da yalıtılmamış bir sistemde çevreye ısı veren bir tepkimeye “ekzotermik tepkime” denir. Tepkime ısısı, $q_{\text{tep}} < 0$ ’dır.

- Endotermik Tepkime

- Yalıtılmış bir sistemde sıcaklığın azalmasına neden olan ya da yalıtılmamış bir sistemde çevreden ısı alan bir tepkimeye de “endotermik tepkime” denir. Tepkime ısısı, $q_{\text{tep}} > 0$ ’dır.

- Kalorimetre

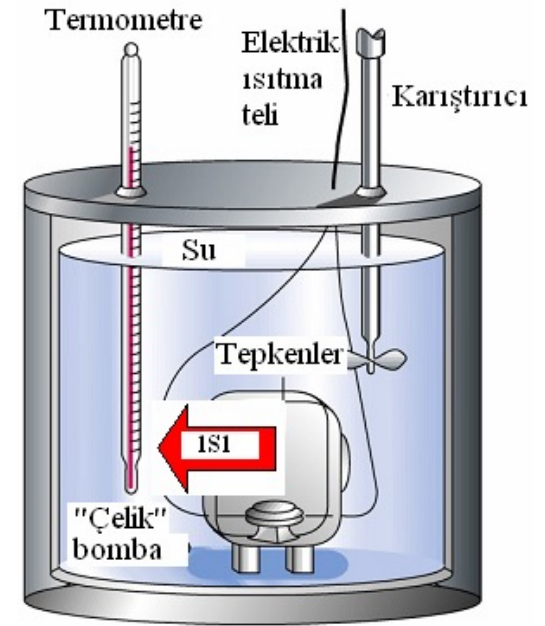
- Tepkime ısıları, ısı miktarlarını ölçmeye yarayan bir düzenek olan **kalorimetre** ile deneysel olarak tayin edilebilir.

Kalorimetre Bombası

Yanma tepkimelerinde açığa çıkan ısıyı ölçmede kullanılır...

Yanma tepkimesi gerçekleştiğinde kimyasal enerji ısı enerjisine dönüşür ve sistemin sıcaklığı artar.

Tepkime ısısı sistemin başlangıç sıcaklığına ve basıncına dönebilmesi için çevresine vermesi gereken ısı miktarıdır. Bu “ısı miktarı” tepkimenin gerçekleşmesi sonucu ortaya çıkarak kalorimetrenin sıcaklığını arttıran ısısal enerjinin (-) işaretlisidir.



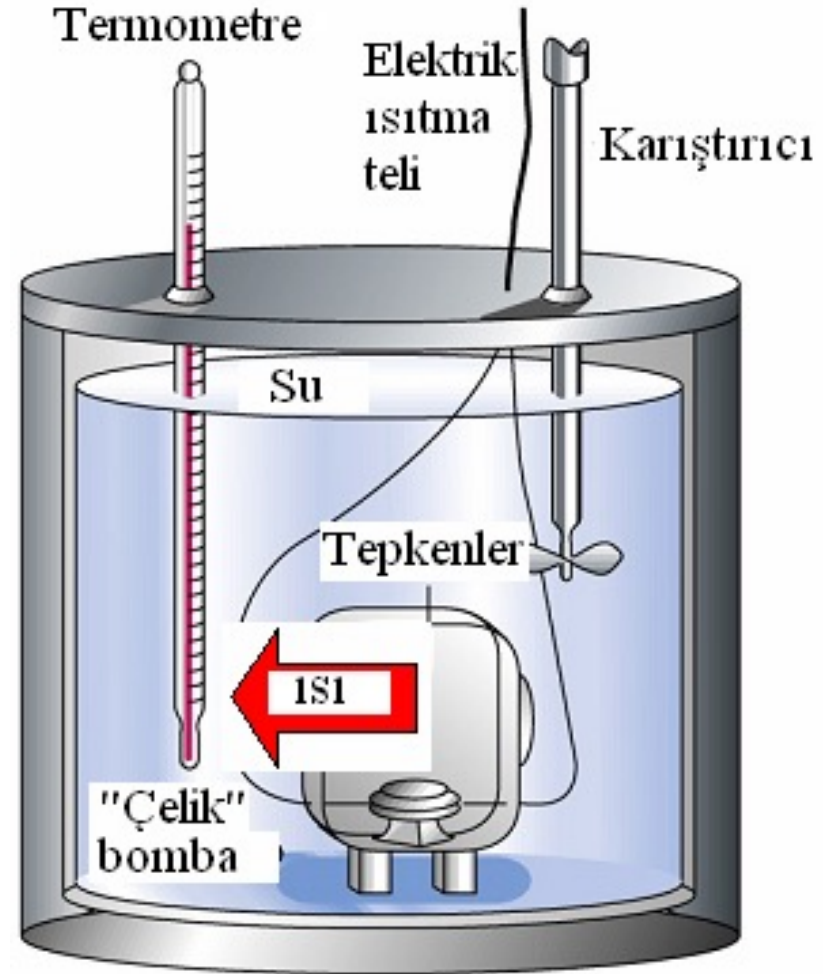
Kalorimetre Bombası

$$q_{\text{tep}} = -q_{\text{kal}}$$

$$q_{\text{kal}} = q_{\text{bomba}} + q_{\text{su}} + q_{\text{tel}} + \dots$$

Kalorimetrenin ısı kapasitesi şu şekilde tanımlanır:

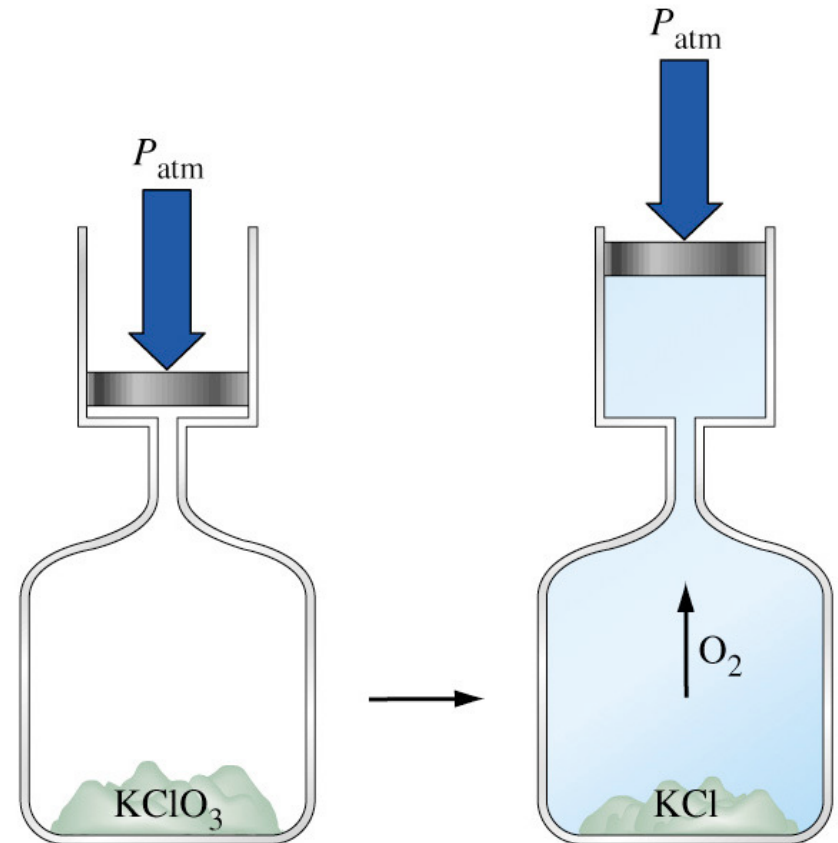
$$q_{\text{kal}} = mc\Delta T = C\Delta T$$



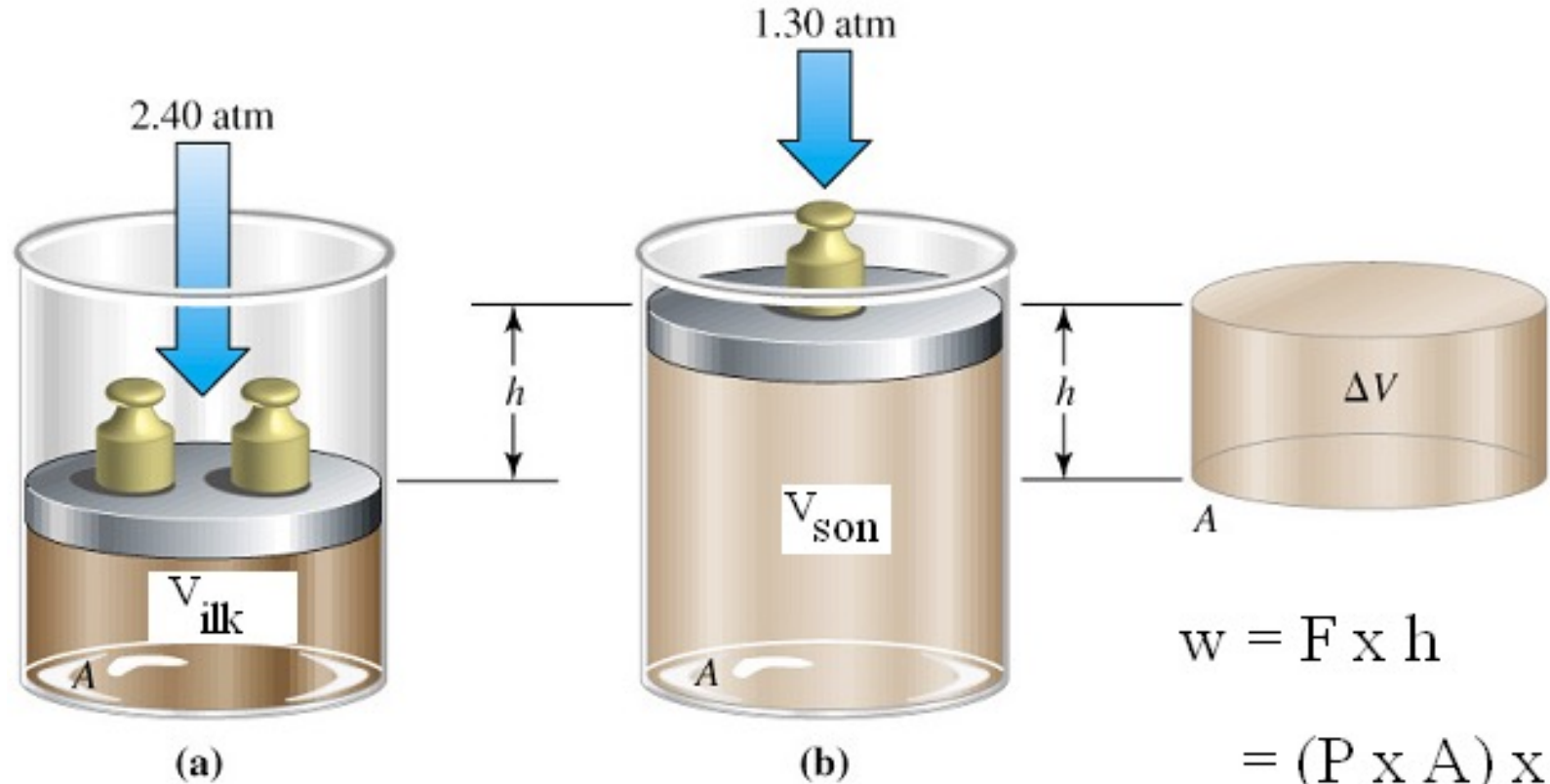
Kalorimetrede tepkime karışımının hacmi sabit olduğu için, tepkime **sabit hacimde** gerçekleşti denir.

İş

- Kimyasal tepkimeler ısı değişimleri ile yürür. Bazı tepkimelerde iş alışverişi de olur, yani sistem çevresine iş yapabilir veya tersi gerçekleşir.
- Sistem ile çevresi arasında basınç farkından doğan enerji akışına “iş” denir.
- Gazların genleşmesi ya da sıkışması ile ilgili işe **basınç-hacim** işi denilir.



Basınç-Hacim İş



$$w = F \times h$$

$$= (P \times A) \times h$$

$$= P \Delta V$$

$$w = -P_{dış} \Delta V$$

Termodinamiğin Birinci Yasası

- İç Enerji, U .

- Sistemdeki toplam enerji (potansiyel ve kinetik).



Öteleme



Dönme



Titreşim



Elektrostatik
(Moleküller arası çekmeler)

- Öteleme kinetik enerjisi.
- Dönme.
- Titreşim.
- Moleküller arası çekmeler.
- Kimyasal bağlar.
- Elektronlar.

Termodinamiğin Birinci Yasası

- Bir sistem **enerjiyi** yalnız **iç enerji olarak** içerir.
 - Bir sistem enerjiyi, ısı veya iş şeklinde içermez.
 - Isı ve iş, sistemin çevresi ile ilgili değişimlerindeki bir araçtır.

$$\Delta U = q + w$$

- **Enerjinin Korunumu Kanunu**
 - Isı (q), iş (w) ve iç enerji değişimi (ΔU) arasındaki ilişki, enerjinin korunumu yasasına uyar ve termodinamiğin birinci yasası olarak bilinir.
 - Yalıtılmış bir sistemin enerjisi sabittir.
 - $\Delta U_{\text{yalıtılmış sistem}} = 0$ 'dır.

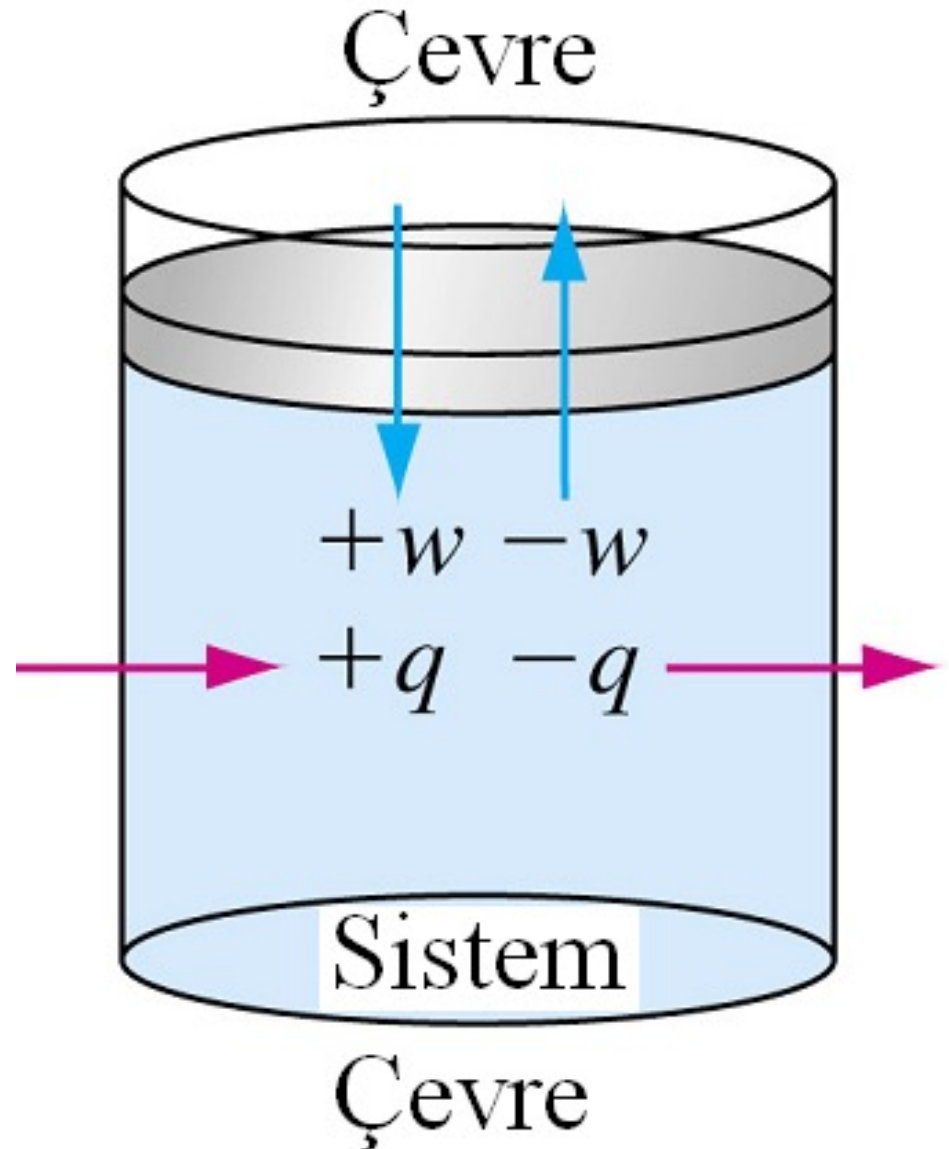
Termodinamiğin Birinci Yasası

Oklar ısı akımının ve işin yönünü göstermektedir. (+) işaret sisteme enerji girdiğini, (-) işaret sistemden enerji çıktığını belirtmektedir.

Bu işaretler

$$\Delta U = q + w$$

ifadesi ile uyumludur.



Tepkime Isıları: ΔU ve ΔH

Tepkenler $\rightarrow$ Ürünler

(ilk hal) (son hal)

U_i U_s

$$\Delta U = U_s - U_i$$

$$\Delta U = q_{\text{tep}} + w$$

Hacim sabit kaldığı için bir iş yapılmaz:

$$\Delta U = q_{\text{tep}} + 0 = q_{\text{tep}} = q_v \quad \text{sbt hacimdeki rxn ısısı}$$

Kalorimetre bombasında ölçülen tepkime ısısı
tepkimenin iç enerjisindeki değişime (ΔU) eşittir.

Tepkime Isıları

$$q_V = q_P + w$$

$\Delta U = q_v$, ve $w = - P\Delta V$ yazalım ve düzenleyelim:

$$\Delta U = q_P - P\Delta V$$

$$q_P = \Delta U + P\Delta V$$

U, P ve V değişkenleri birer hal fonksiyonudur.

$$H = U + PV \text{ ise}$$

$$\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + P\Delta V \text{ 'dir.}$$

Eğer işlem sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilirse ($P_{ilk} = P_{son}$) ve iş, hacim-basınç işi ile sınırlı ise, entalpi değişimi:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q_P$$

Standart Haller ve Standart Entalpi Değişimleri

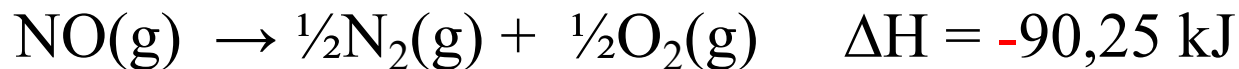
- İlk hal (tepkenler) ve son hal (ürünler) kesin olarak belirli ise bir tepkimenin ölçülen entalpi değişimi belirli bir değerdedir.
- Tepkenler ve ürünler için bir standart hal belirlersek (1 atm, 25°C), entalpi değişimini de standart entalpi değişimi olarak adlandırırız. Buna tepkime “**standart entalpi değişimi**” deriz ve ΔH° sembolü ile gösteririz.

ΔH 'ın Dolaylı Yoldan Belirlenmesi: Hess Yasası

- ΔH Bir Kapasite Özelliğidir
 - Entalpi değişimi sistemdeki madde miktarı ile doğru orantılıdır.



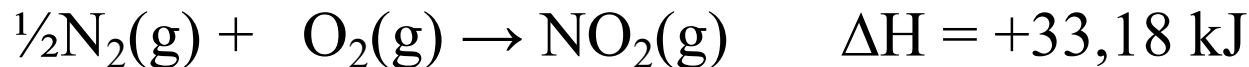
- Tepkime Tersine Döndüğünde ΔH 'ın İşareti Değişir



Hess Yasası

- Hess' in Tepkime Isılarının Toplanabilirliği Yasası

- Bir işlem basamaklar ya da kademeler şeklinde yürüyorsa (düşünsel basamak ya da kademeler bile olsa), toplam (net) işlemin entalpi değişimi, tek tek basamakların ya da kademelerin entalpi değişimleri toplamına eşittir.



Standart Oluşum Entalpisi



- Bir maddenin standart oluşum entalpisi, (ΔH_{ol}°) standart halde bir mol maddenin, standart haldeki elementlerinin referans şekillerinden oluşması sırasındaki entalpi değişimidir.
- Saf elementlerin referans hallerinde standart oluşum entalpileri 0 (sıfır)'dır.

$$\Delta H_{tep} = \Delta H_s^{\circ} \text{ ürünler} - \Delta H_s^{\circ} \text{ tepkenler}$$