

GENEL KİMYA

Prensipieri ve Modern Uygulamaları

Petrucci • Harwood • Herring

8. Baskı



BÖLÜM 7: TERMOKİMYA

DOÇ.DR. GÜLNUR KESER KARAOĞLAN

İçindekiler

- 7-1 Termokimyada Bazı Terimler
- 7-2 Q_1
- 7-3 Tepkime Q_1 ve Kalorimetri
- 7-4 İş
- 7-5 Termodinamiğin Birinci Yasası
- 7-6 Tepkime Q_1 : ΔU ve ΔH
- 7-7 ΔH 'ın Dolaylı Olarak Bulunması: Hess Yasası
- 7-8 Standart Oluşum Entalpisi
- 7-9 Enerji Kaynağı Olarak Yakıtlar

7-1 Termokimyada Bazı Terimler

- **Termokimya**, kimyasal tepkimelere eşlik eden ısıyı konu alır.
- Evrenin incelenmek üzere seçilen bölümüne **sistem** adı verilir. Sistem yeryüzündeki okyanuslar kadar büyük olabileceği gibi, bir beherin içindekiler kadar küçük de olabilir. **Yalıtılmış bir sistemde**, madde ve enerji giriş çıkışı yoktur, yani çevre ile hiçbir etkileşim olmaz.
- Etkileşimlerin gerçekleştiği sistem dışında kalan evren parçasına **çevre** adı verilir.

Termokimyada Bazı Terimler

- **Açık sistem:** Beherde bulunan sıcak kahve soğurken, çevresine ısı verir; aynı zamanda su buharı şeklinde madde aktarımı olur.
- **Kapalı sistem:** Erlende bulunan sıcak kahve, soğurken çevresine ısı verir. Kapağı kapalı olduğu için su buharı şeklinde madde aktarımı olmaz.
- **Yalıtılmış sistem:** Yalıtılmış bir cam kapta (termos) kahve yaklaşık olarak yalıtılmış sistemi gösterir, su buharının atmosfere kaçışı yoktur ve çevreye çok az ısı yayılır (kahve zamanla oda sıcaklığına kadar soğur).

Terminoloji

- Enerji, U
 - Anlamı “içteki iş”tir. İş yapabilme kapasitesidir.
- İş, W
 - Bir kuvvetin bir yol boyunca etkimesidir. Hareketli bir cisim yavaşladığında ya da durduğunda iş yapar.
- Kinetik Enerji (K.E.)
 - Hareketli cismin enerjisine denir.

Enerji

- Kinetik Enerji (K.E.)

$$e_k = \frac{1}{2} m u^2 \quad [e_k] = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = \text{J}$$

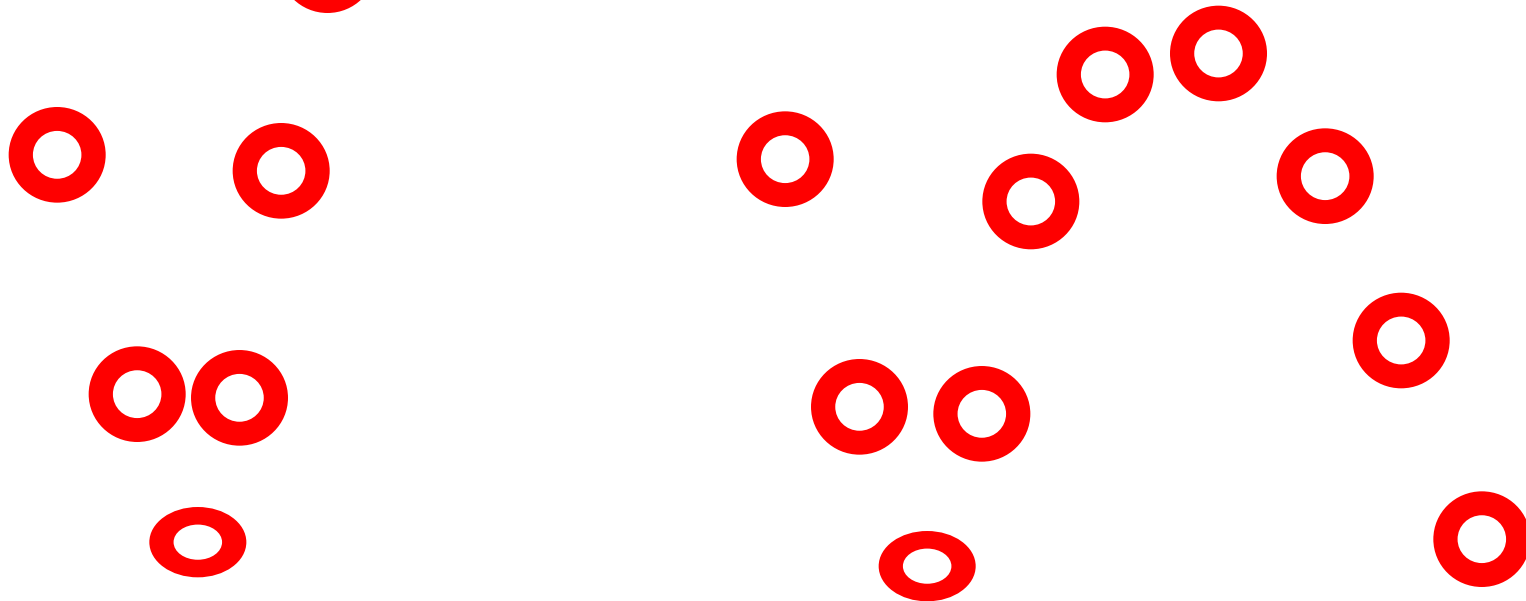
- İş

$$W = F d \quad [W] = \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \text{ m} = \text{J}$$

Enerji

- Potansiyel Enerji

- Cisimler arasındaki itme ya da çekme kuvvetlerinden veya konumundan ve bileşiminden ileri gelen bir enerji çeşididir.
- 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 değer azalır, topun ve çevrenin ısısal enerjisi artar. Sonunda top durur.

Isıl Enerji

- Isıl Enerji

- Moleküllerin rast gele hareketleriyle ilgili kinetik enerjiye *ısıl enerji* denir.
- Genel olarak sistemin sıcaklığı ile doğru orantılıdır. Sistemdeki moleküllerin hareketleri arttıkça, maddenin sıcaklığı daha da yükselir ve ısı enerjisi daha fazla artar.
- Şiddet özelliğine sahiptir.

Isı

- **Isı**, sıcaklık farkından ileri gelen enerji alışverişidir ve yalnızca sistemin sınırlarından çevreye aktarılan enerji biçimidir.
- Sabit sıcaklıkta cereyan eden bir işleme **izotermal** denir.
- 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 ısı kapasitesi** adını alır.
 - Sistem bir gram madde ise ısı kapasitesine **özüml ısı kapasitesi, c**, ya da kısaca **özüml ısı** adı verilir. Suyun özüml ısı az da olsa sıcaklığa bağılıdır ve 0-100 °C arasında yaklaşık 4,18 J g⁻¹ °C⁻¹’dir.

$$q = mc\Delta T$$

- **Isı Kapasitesi, C**
 - Kütle x özüml ısı.

$$q = C\Delta T$$

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,

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

7-3 Tepkime Isısı ve Kalorimetre

- **Kimyasal Enerji**
 - Sistemin iç enerjisiyle ilişkili olan bir enerji türüdür.
- **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

- 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.

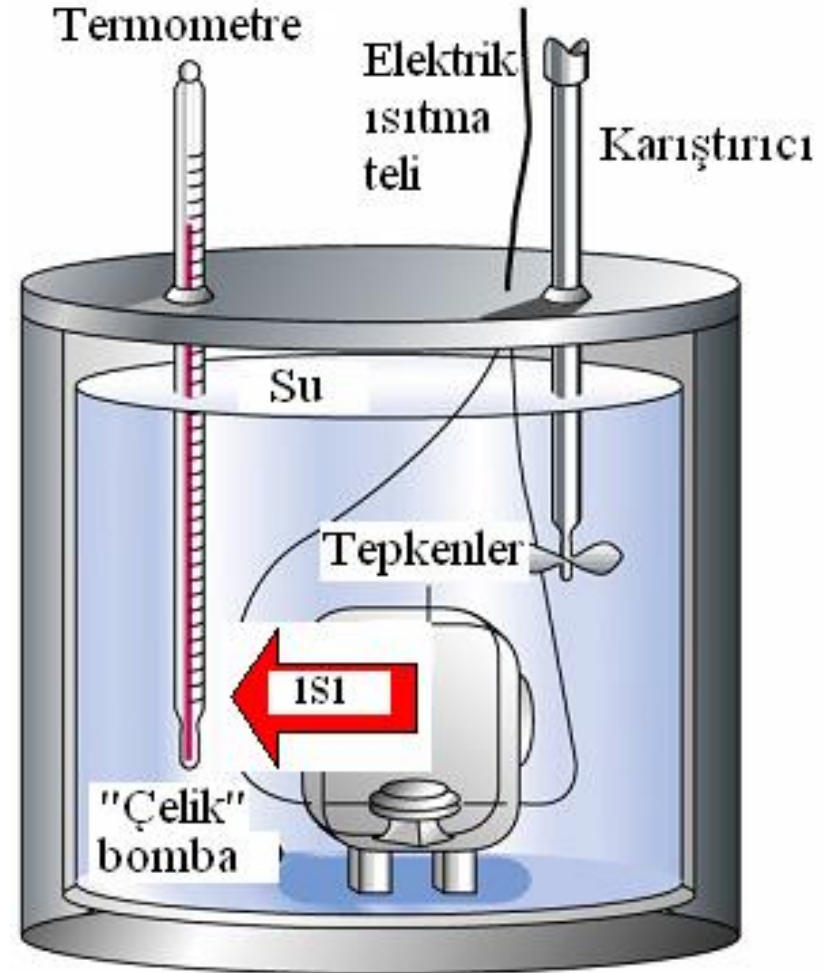
Kalorimetre Bombası

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

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

Kalorimetrenin ısı kapasitesi şu şekilde tanımlanır:

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



“Kahve Fincanı” Kalorimetresi

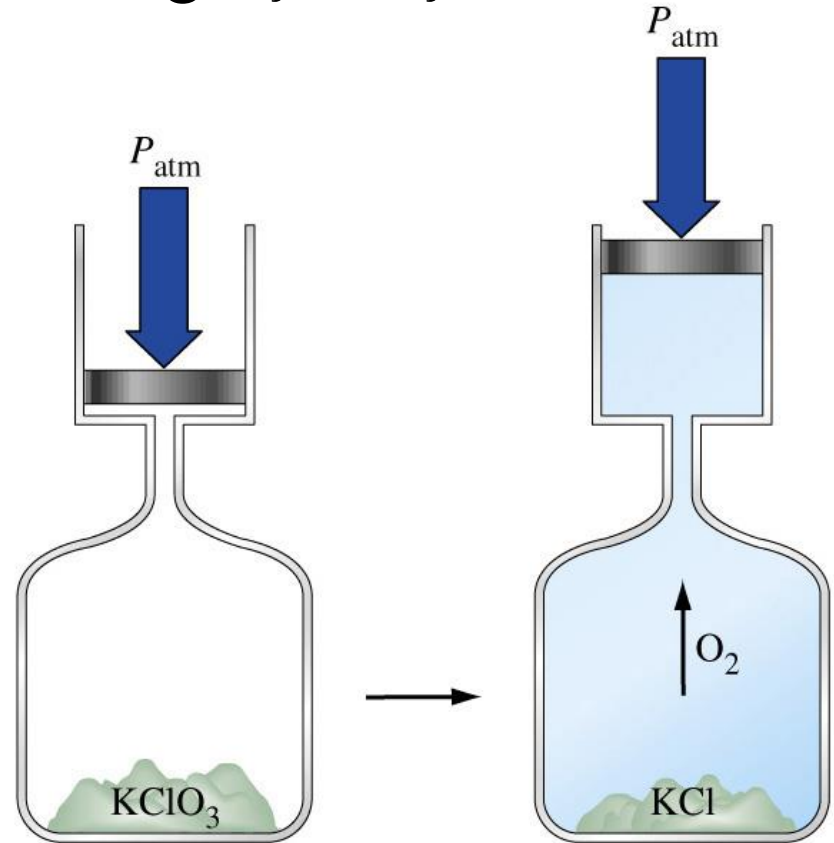
- Tepkime karışımı iç kaptadır. Dış kap havadan yalıtıma yardımcı olur. Kap, üzerinde tepkime karışımına daldırılan bir termometre ve karıştırıcı bulunan lastik bir tıpa ile kapatılmıştır.
- Kalorimetrede tepkime sabit atmosfer basıncında gerçekleşir.
- Yalıtılmış bir sistemdir ve sıcaklık değişimlerini ölçer.

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



7-4 İş

- Kimyasal tepkimeler ısı değişimleri ile yürür. Bazı tepkimelerde iş alışverişi de olur, yani sistem çevresine iş yapabilir veya tersi gerçekleşir.
- Gazların genleşmesi ya da sıkışması ile ilgili işe **basınç-hacim** işi denilir.



7-5 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.

$$\Delta U = q + w$$

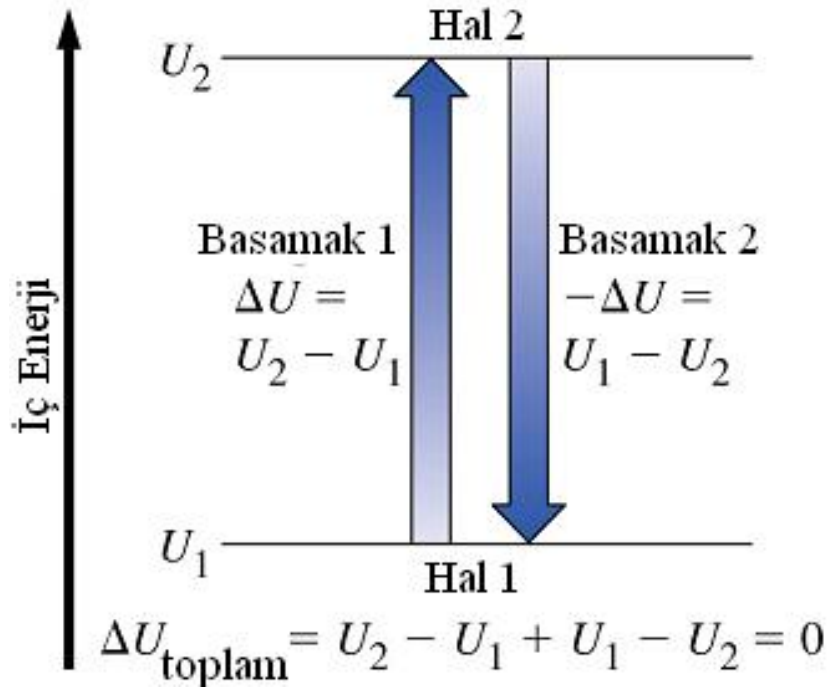
- **Enerjinin Korunumu Kanunu**
 - Isı (***q***), iş (***w***) ve iç enerji değişimi (***ΔU***) arasındaki ilişki, enerjinin korunumu yasasına uyar ve termodinamiğin birinci yasası olarak bilinir.
 - Yalıtılmış bir sistemin enerjisi sabittir.
 - $\Delta U_{\text{yalıtılmış sistem}} = 0$ 'dır.

Hal Fonksiyonları

- Bir sistemi sıcaklık, basınç ve içerdiği madde miktarı ile tanımlarız. Bu bilgiler sistemin *halini* belirtir. Sistemin belirli bir hali için belli bir değeri olan özelliğe *hal fonksiyonu* denir.
 - 293,15 K'de ve standart 1,00 atm basınçtaki bir su örneğinin halini belirtir.
 - Bu haldeki suyun yoğunluğu 0,99820 g/mL'dir.
 - Yoğunluğun bu değerini tek değer olarak saptarız.
 - Yani hal fonksiyonu olan yoğunluk sadece sistemin haline bağlıdır. O halde nasıl ulaşıldığına bağlı değildir.

Hal Fonksiyonları

- Bir sistemin iç enerjisi (U) bir hal fonksiyonudur.
 - İç enerjinin değerini belirlemek için basit bir ölçme ve hesaplama yöntemi yoktur.
- İki hal arasındaki iç enerji farkı ΔU 'dur.
 - Bir şekilde hassas olarak ölçülebilir.



Yola Bağlı Fonksiyonlar

- İç enerji ve iç enerji değişimlerinin aksine, ısı (q) ve iş (w) hal fonksiyonları değildirler. Bu fonksiyonların değeri sistemdeki değişiklik için izlenen yola bağlıdır.
 - Bunun neden böyle olduğunu bir önceki slayttan ve Örnek 7,5’de tanımlanan işlemleri dikkate alarak görebiliriz:
 - 2,40 atm’den 1,80 atm’e düşürelim ve sonuçta 1,30 atm’e düşürelim.
- $$\begin{aligned}w &= (-1,80 \text{ atm})(1,30-1,02)L - (1,30 \text{ atm})(1,88-1,36)L \\&= -0,61 \text{ L atm} - 0,68 \text{ L atm} = -1,3 \text{ L atm} \\&= 1,3 \times 10^2 \text{ J}\end{aligned}$$

7-6 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:

$$\Delta U = q_{\text{tep}} + 0 = q_{\text{tep}} = q_v$$

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

Tepkime Isıları

$$q_V = q_P + w$$

$\Delta U = q_P$, 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.

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

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

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

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

Hal Değişimlerinde Entalpi Değişimi (ΔH)

Molar buharlaşma entalpisi:



Molar erime entalpisi:

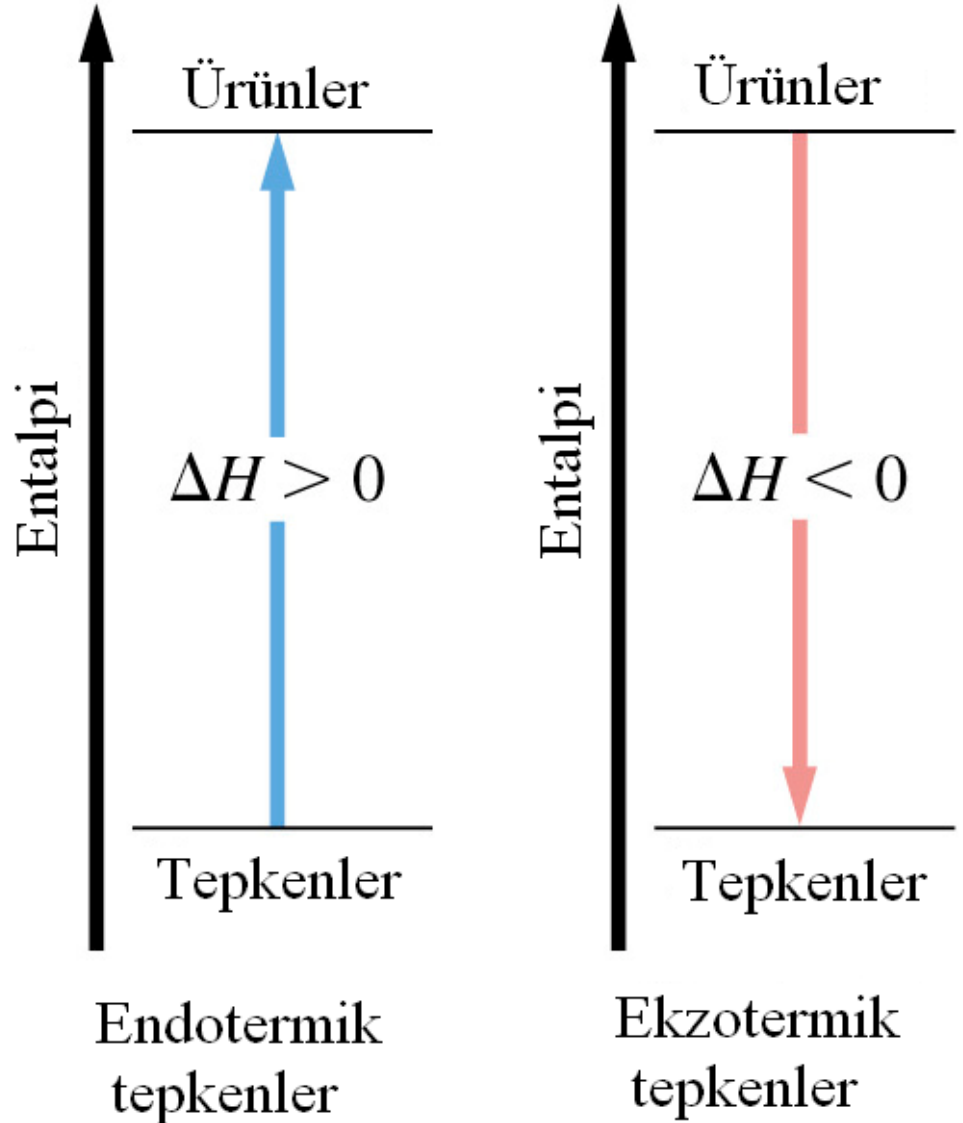


Standart Haller ve Standart Entalpi Değişimleri

- 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, entalpi değişimini de standart entalpi değişimi olarak adlandırırız. Buna tepkime “**standart entalpi değişimi**” deriz ve ΔH° sembolü ile gösteririz.
- Sıvı ya da katı bir maddenin standart hali, saf element ve bileşiklerde 1 bar (10^5 Pa) basınç ve çalışılan sıcaklıktaki halidir. Gazların standart hali ise, 1 bar ve ilgilenilen sıcaklıktaki ideal gaz gibi davrandığı halidir.
- **Sıcaklık**, standart hal tanımında yer almasa bile ΔH° değerini veren çizelgelerde belirtilmelidir.

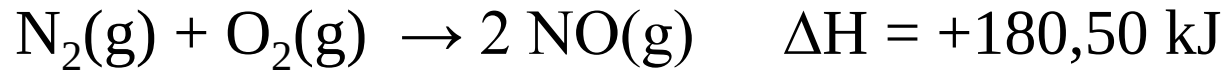
Entalpi Diyagramları

Yatay çizgiler entalpinin kesin değerlerinin ifade eder. Yatay çizgi yüksek oldukça H'nin değeri büyük demektir. Dikey çizgiler entalpi değişimlerini gösterir (ΔH). Okun yönünün yukarı olması entalpinin arttığını işaret eder (endotermik tepkimeler), okun yönünün aşağı olması entalpinin azaldığını işaret eder (ekzotermik tepkimeler).

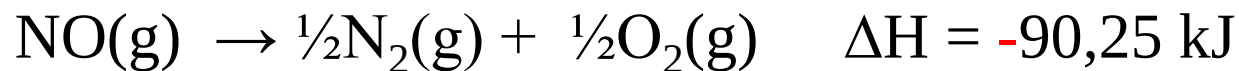


7-7 ΔH 'ın Dolaylı Yoldan Belirlenmesi: Hess Yasası

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



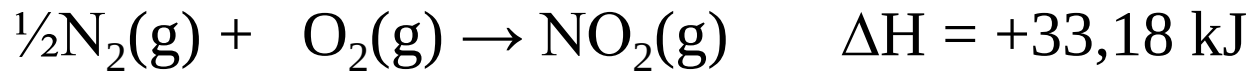
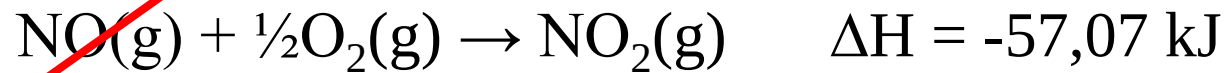
- Tepkime Tersine Döndüğünde ΔH 'ın İşareti Değişir



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.

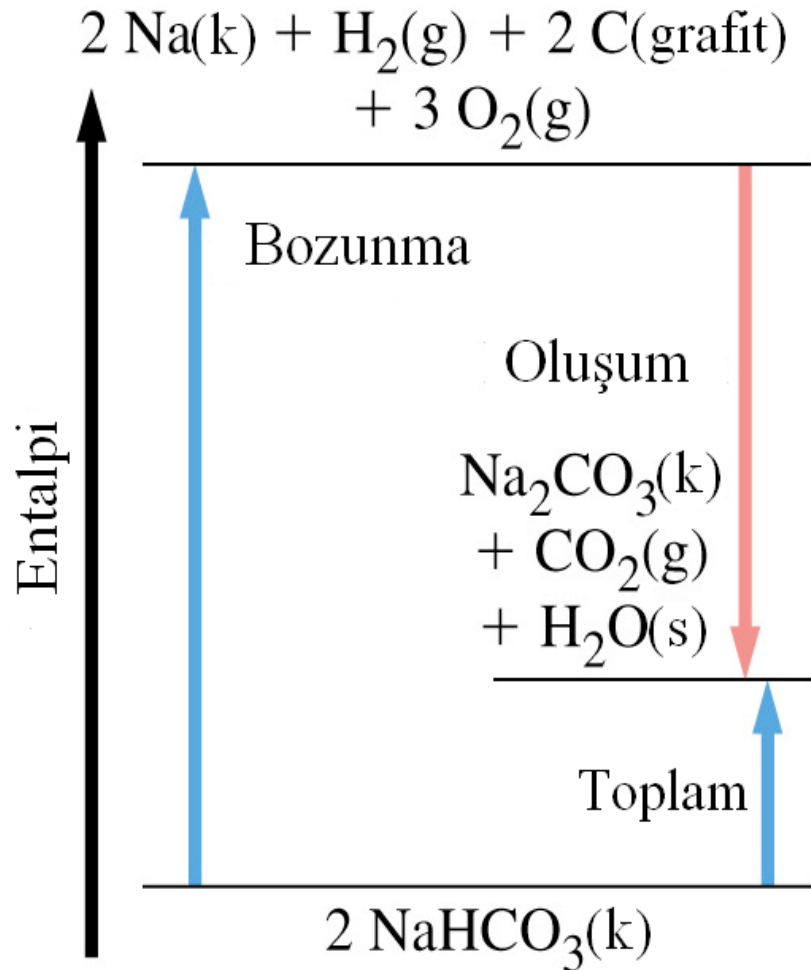


7-8 Standart Oluşum Entalpisi



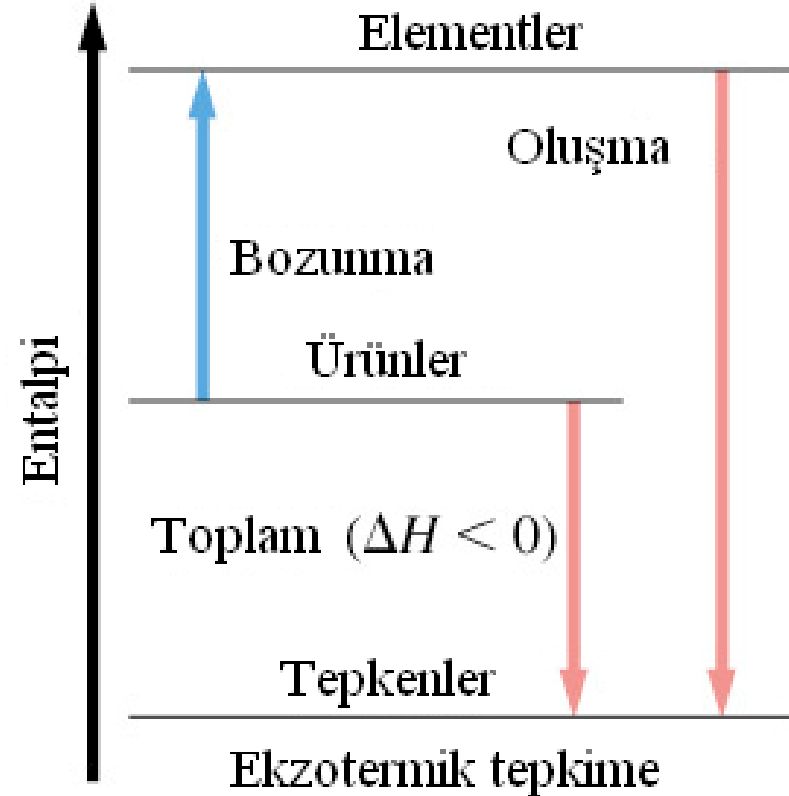
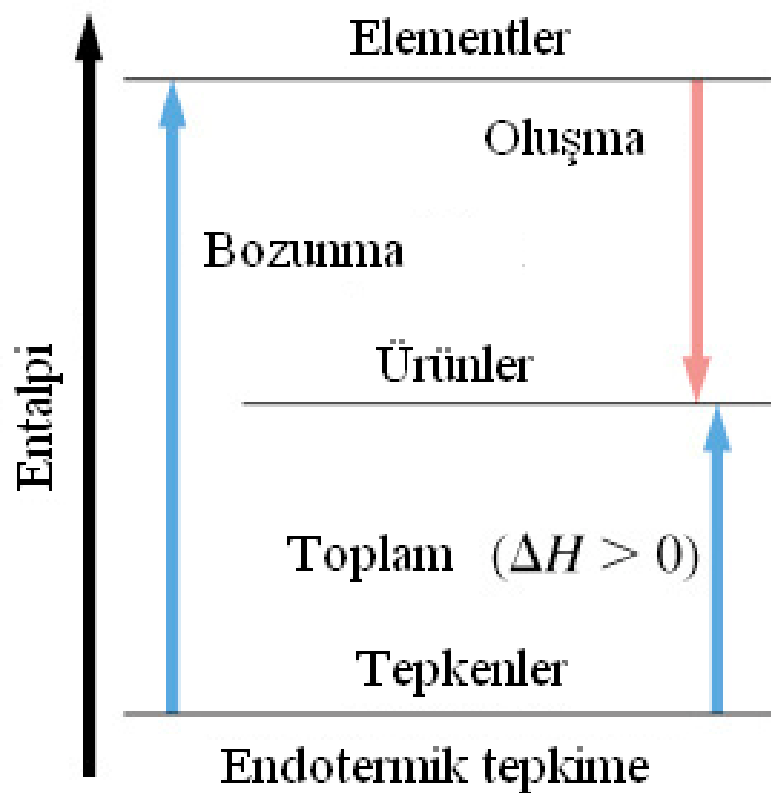
- Bir maddenin standart oluşum entalpisi, (ΔH_{ol}°) standart halde bir mol maddenin, standart haldeki elementlerinin referans şekillerinden oluşması sırasındaki entalpi değişimidir.
- Saf elementlerin referans hallerinde standart oluşum entalpileri 0 (sıfır)'dır.

Standart Tepkime Entalpisi



$$\Delta H_{\text{toplaml}} = -2\Delta H_{\text{ol}}^{\circ} \text{NaHCO}_3 + \Delta H_{\text{ol}}^{\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \Delta H_{\text{ol}}^{\circ} \text{CO}_2 + \Delta H_{\text{ol}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}$$

Standart Tepkime Entalpisi



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

7-9 Enerji Kaynağı Olarak Yakıtlar

- **Fosil Yakıtlar**
 - Yanma ekzotermiktir.
 - Yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır.
 - Çevre kirliliği sorununu ortaya çıkarırlar.

SORULAR

ÖRNEK 7-1

Isı Miktarının Hesaplanması. 7,35 g suyun sıcaklığını 21,0 °C dan 98,0 °C a yükseltmek için gerekli ısı miktarı ne kadardır? (Bu sıcaklık aralığında suyun özgül ısısını 4,18 J g⁻¹ °C⁻¹ olarak alınız.)

Çözüm

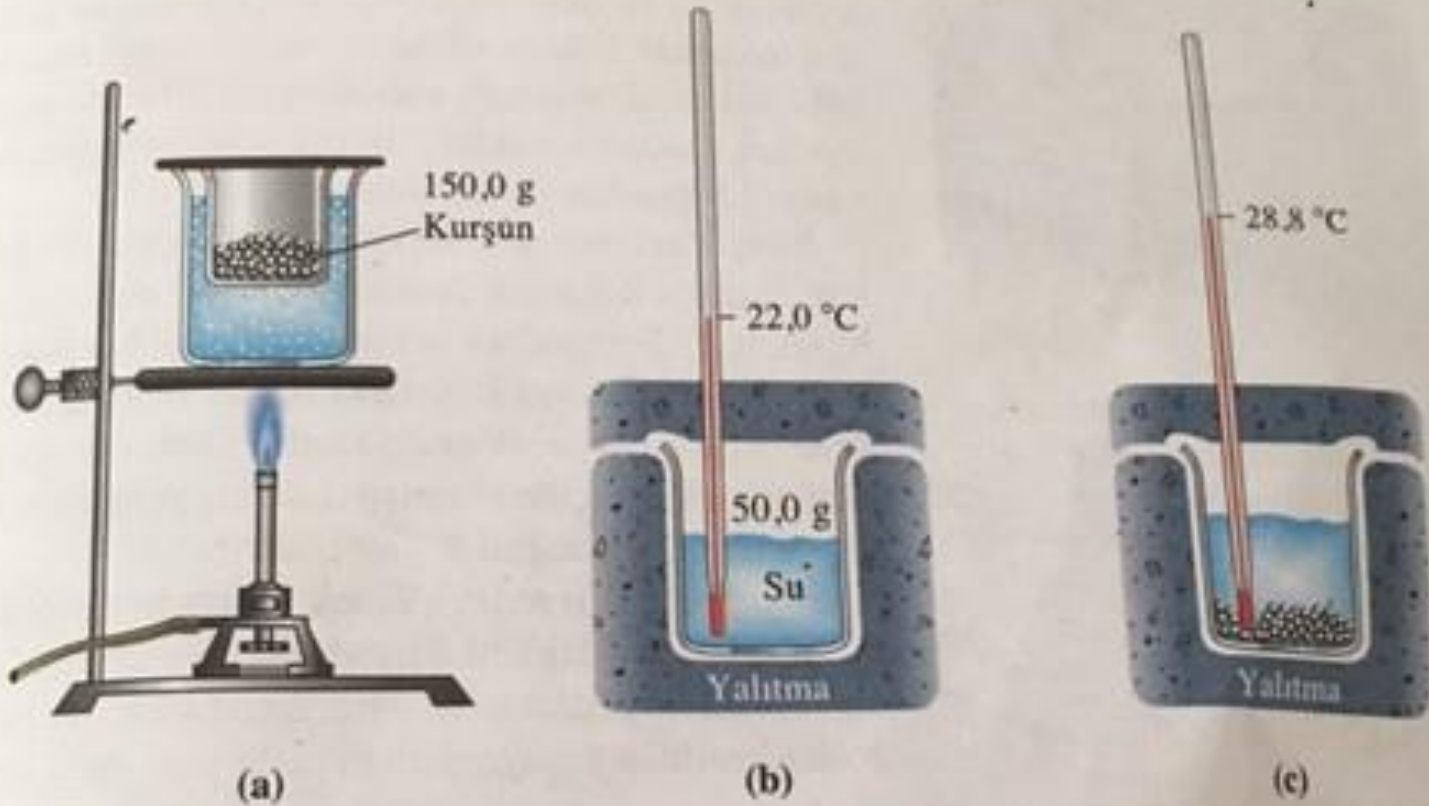
1,00 g suyun özgül ısısı ve ısı kapasitesi: $\frac{4,18 \text{ J}}{\text{g su } ^\circ\text{C}}$. Sistemin (7,35 g su) ısı kapasitesi,

$$7,35 \text{ g-su} \times \frac{4,18 \text{ J}}{\text{g-su } ^\circ\text{C}} = 30,7 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}}, \text{ Sistemdeki sıcaklık değişimi } (98,0 - 21,0)$$

$$^\circ\text{C} = 77,0 \text{ } ^\circ\text{C}. \text{ Bu sıcaklık değişimini sağlamak için gerekli ısı miktarı}$$
$$= 30,7 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} \times 77,0 \text{ } ^\circ\text{C} = 2,36 \times 10^3 \text{ J}$$

Alıştırma A: 8 onzluk (237 g) buzlu suyun sıcaklığını 4,0 den 37°C (vücut sıcaklığı) çıkarmak için kJ olarak ne kadar ısı gereklidir?

Alıştırma B: 2,5 kg Hg (s) nın sıcaklığını -20,0°C dan -6,0 °C a yükseltmek için kJ olarak ne kadar ısı gereklidir? Hg (s) nın yoğunluğunu 13,6 g/mL ve mol ısı kapasitesini 28,0 J mol⁻¹°C⁻¹ kabul ediniz.



▲ ŞEKİL 7-3 Kurşunun özgül ısısının belirlenmesi (Örnek 7-2).

(a) 150,0 g lık kurşun örneği kaynar su sıcaklığına (100,0 °C) kadar ısıtılır. (b) Isıya karşı yalıtılmış bir behere 50,0 g su konur ve sıcaklığı ölçülür (22,0 °C). (c) Sıcak kurşun soğuk su içine atılır ve kurşun-su karışımının sıcaklığı (28,8 °C) ölçülür.

ÖRNEK 7-2

Deneysel Veriler Yardımıyla Özgül Isının Belirlenmesi: Kurşunun özgül ısısını Şekil 7.3'deki veriler yardımıyla hesaplayınız.

Çözüm

q_{su} yu hesaplamak için (7.5) eşitliğini kullanalım:

$$q_{su} = 50,0 \text{ g su} \times \frac{4,18 \text{ J}}{\text{g su } ^\circ\text{C}} \times (28,8 - 22,0) ^\circ\text{C} = 1,4 \times 10^3 \text{ J}$$

Eşitlik (7.8) den,

$$q_{kurşun} = -q_{su} = -1,4 \times 10^3 \text{ J}$$

bulunur. Eşitlik (7.5) yeniden gözönüne alınırsa,

$$\begin{aligned} q_{kurşun} &= 150,0 \text{ g kurşun} \times \text{kurşunun özgül ısısı} \times (28,8 - 100,0) ^\circ\text{C} \\ &= -1,4 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{kurşunun özgül ısısı} &= \frac{-1,4 \times 10^3 \text{ J}}{150,0 \text{ g kurşun} \times (28,8 - 100,0) ^\circ\text{C}} \\ &= \frac{-1,4 \times 10^3 \text{ J}}{150,0 \text{ g kurşun} \times -71,2 ^\circ\text{C}} = 0,13 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned}$$

Alıştırma A: 100 °C da, 1,00 kg kurşun (özgül ısısı = 0,13 J g⁻¹ °C⁻¹), 28,5 °C da bir miktar suya ekleniyor. kurşun-su karışımının son sıcaklığı 35,2 °C olarak bulunuyor. Karışımındaki suyun kütlesini bulunuz.

Alıştırma B: 100 °C da 100,0 g bakır örneği (özgül ısısı = 0,385 J g⁻¹ °C⁻¹), 26,5 °C da 50,0 g suya ekleniyor. Bakır-su karışımının son sıcaklığını bulunuz.

ÖRNEK 7-3

Tepkime Isısının Kalorimetre Bombasıyla Belirlenmesi. 1,010 g sakkarozun $C_{12}H_{22}O_{11}$ yakılması kalorimetrenin sıcaklığını $24,92^\circ\text{C}$ dan $28,33^\circ\text{C}$ a yükseltmektedir. Kalorimetrenin ısı kapasitesi $4,90 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ olduğuna göre (a) sakkarozun yanma ısı kJ/mol $C_{12}H_{22}O_{11}$ cinsinden ne kadardır? (b) Bir çay kaşığı (yaklaşık 4,8 g) şekerin "yalnızca 19 kalori içerdiğini" doğrulayınız.

Çözüm

(a) Önce Eşitlik (7.10) u kullanarak q_{kal} değerini hesaplayınız.

$$q_{\text{kal}} = 4,90 \text{ kJ}/^\circ\text{C} \times (28,33 - 24,92)^\circ\text{C} = (4,90 \times 3,41) \text{ kJ} = 16,7 \text{ kJ}$$

Şimdi (7.9) eşitliğini anımsayınız

$$q_{\text{tep}} = -q_{\text{kal}} = -16,7 \text{ kJ}$$

Bu değer 1,010 g lık örneğin yanma ısıdır.

Bir gram $C_{12}H_{22}O_{11}$ bileşiğine karşılık gelen değer:

$$q_{\text{tep}} = \frac{-16,7 \text{ kJ}}{1,010 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}} = -16,5 \text{ kJ/g } C_{12}H_{22}O_{11}$$

Bir mol $C_{12}H_{22}O_{11}$ başına karşılık gelen değer:

$$q_{\text{tep}} = \frac{-16,5 \text{ kJ}}{\text{g } C_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{342,3 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}}{1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}} = -5,65 \times 10^3 \text{ kJ/mol } C_{12}H_{22}O_{11}$$

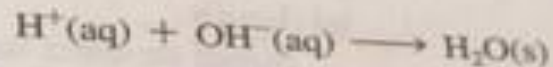
(b) (a) da bir gram şeker için bulunan yanma ısını ve kJ değerini kkal değerine çeviren faktörü kullanınız ($1 \text{ kal} = 4,184 \text{ J}$ olduğundan, $1 \text{ kkal} = 4,184 \text{ kJ}$ dur).

$$? \text{ kkal} = \frac{4,8 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}}{\text{çay kaşığı}} \times \frac{-16,5 \text{ kJ}}{\text{g } C_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{1 \text{ kkal}}{4,184 \text{ kJ}} = \frac{-19 \text{ kkal}}{\text{çay kaşığı}}$$

1 besin Kalorisi (1 Kalori) tam 1000 kal, yani 1 kkal dir. Öyleyse, $19 \text{ kkal} = 19 \text{ Kalori}$ dir. Böylece bir çay kaşığı şekerde 19 Kalori bulunduğ u kanıtlanmış olmaktadır.

ÖRNEK 7-4

Tepkime İstısının Kalorimetre Verilerine Göre Belirlenmesi. Kuvvetli bir asitle kuvvetli bir bazın nötürleşmesi, $\text{H}^+(\text{aq})$ ile $\text{OH}^-(\text{aq})$ iyonlarının su vermek üzere oluşturduğu bir tepkimedir.



Her ikisi de $21,1^\circ\text{C}$ da olan $100,0\text{ mL}$ $1,00\text{ M}$ $\text{HCl}(\text{aq})$ ve $100,0\text{ mL}$ $1,00\text{ M}$ $\text{NaOH}(\text{aq})$ çözeltisi poliüretan köpükten yapılmış bir kalorimetre kabına konuyor. Tepkime sonunda sıcaklığın $27,8^\circ\text{C}$ a yükseldiği görülüyor. Oluşan 1 mol H_2O başına tepkime ısısı nedir? Tepkime ekzotermik mi, yoksa endotermik midir?

Kalorimetrenin yalıtılmış ve ısıyı soğuracak suyun $200,0\text{ mL}$ olduğunu kabul ediniz. Bu kabul, tepkimede oluşan $0,10\text{ mol}$ $\text{NaCl}(\text{aq})$ ve $0,10\text{ mol}$ suyun ihmal edilmesi demektir. Ayrıca, oluşan $\text{NaCl}(\text{aq})$ un yoğunluğu $1,00\text{ g/mL}$, özgül ısısı $4,18\text{ J g}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$ dır. Köpükten yapılmış kabın da küçük bir ısı kapasitesi vardır. İşte bütün bunlar ihmal edilmiş olmaktadır.

Çözüm

Tepkime bir nötürleşme olduğundan, tepkime ısısını $q_{\text{nötr}}$ ile gösterelim. (7.9) eşitliğine göre, $q_{\text{nötr}} = -q_{\text{kal}}$ olacaktır. Yukarıdaki kabuller gözönüne alındığında,

$$q_{\text{kalori}} = 200,0\text{ mL} \times \frac{1,00\text{ g}}{\text{mL}} \times \frac{4,18\text{ J}}{\text{g}^\circ\text{C}} \times (27,8 - 21,1)^\circ\text{C} = 5,6 \times 10^3\text{ J}$$

$$q_{\text{nötr}} = -q_{\text{kalori}} = -5,6 \times 10^3\text{ J} = -5,6\text{ kJ}$$

$100,0\text{ mL}$ $1,00\text{ M}$ HCl içinde H^+ miktarı

$$?\text{ mol H}^+ = 0,1000\text{ L} \times \frac{1,00\text{ mol HCl}}{1\text{ L}} \times \frac{1\text{ mol H}^+}{1\text{ mol HCl}} = 0,100\text{ mol H}^+$$

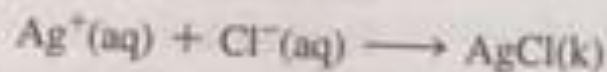
Benzer şekilde, 100,0 mL 1,00 M NaOH içinde 0,100 mol OH^- vardır. Buna göre, H^+ ve OH^- iyonlarının birleşmesinden 0,100 mol H_2O meydana gelir. (Bunlar stokiyo-
metrik karışım oluşturlar. Hiç birisi artmaz.)

Oluşan bir mol su başına

$$q_{\text{sol}} = \frac{-5,6 \text{ kJ}}{0,100 \text{ mol H}_2\text{O}} = -56 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$$

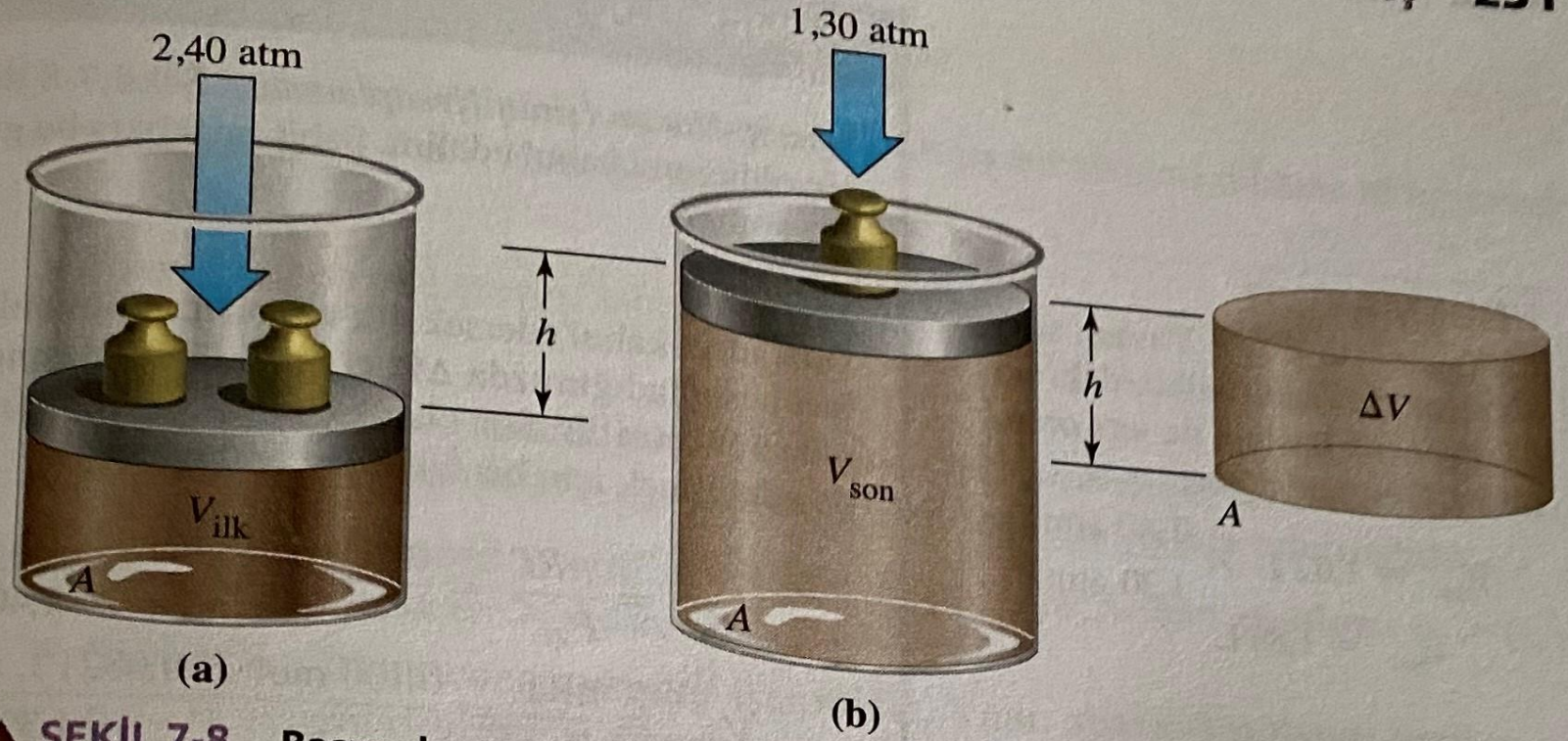
bulunur. q_{sol} negatif olduğundan, tepkime ekzotermiktir.

Alıştırma A: 22,4 °C da 100,0 mL, 1,00 M $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ ve 100,0 mL, 1,00 M $\text{NaCl}(\text{aq})$, bir kalorimetrede karıştırılarak tepkime gerçekleştiriliyor. Sıcaklığın 30,2 °C ye yükseliği gözleniyor. Her bir mol $\text{AgCl}(\text{k})$ ün q_{tep} değerini aşağıdaki tepki-
meye göre bulunuz.



Alıştırma B: 24,52 °C da 100,0 mL 1,020 M HCl ile 50,0 mL 1,988 M NaOH bir ka-
lorimetre kabında karıştırılıyor. Karışımın son sıcaklığı ne olur? Örnek 7-4 de verilen ay-
nı kabulleri yapınız ve aynı nötürleşme ısını kullanınız.

(*İpucu:* Tepkenler stokiyo-
metrik oranda değildir. Hangi tepken sınırlayıcıdır?)



▲ **ŞEKİL 7-8 Basınç-hacim işi**

Gazın üzerindeki dış basınç ani olarak $1,30 \text{ atm}$ e indirilirse, gaz pistonu bir h mesafesi kadar iterek genişler. Gazın hacmindaki artış (ΔV), ve silindirin kesit alanı (A) ile (h) mesafesinin çarpımına eşittir.

ÖRNEK 7-5

Basınç-Hacim İşinin Hesaplanması. Şekil 7-8 de gösterilen gazın, 298 K de 0,100 mol He olduğunu kabul edelim. Sabit sıcaklıkta bu gaz genişletildiğinde jul olarak ne kadar iş yapılır?

Çözüm

Gazı ideal kabul edersek, ilk ve son hacmini bulmak için yeterli veri verilmiştir. Hacimleri hesapladığımızda ΔV yi bulabiliriz. Basınç-hacim işindeki dış basınç; son basınç olan 1,30 atm dir. Son olarak $(-P_{\text{dış}} \times \Delta V)$ çarpımı L atm birimdedir ve işi J olarak ifade edebilmek için bir faktörle çapılmalıdır.

$$V_{\text{ilk}} = \frac{nRT}{P_{\text{ilk}}} = \frac{0,100 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2,40 \text{ atm}} = 1,02 \text{ L}$$

$$V_{\text{son}} = \frac{nRT}{P_{\text{son}}} = \frac{0,100 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1,30 \text{ atm}} = 1,88 \text{ L}$$

$$\Delta V = V_{\text{son}} - V_{\text{ilk}} = 1,88 \text{ L} - 1,02 \text{ L} = 0,86 \text{ L}$$

$$w = -P_{\text{dış}} \times \Delta V = -1,30 \text{ atm} \times 0,86 \text{ L} \times \frac{101 \text{ J}}{1 \text{ L atm}} = -1,1 \times 10^2 \text{ J}$$

w nin negatif işaretli olması gazın çevreye iş yaptığını gösterir.

Alıştırma A: 23 °C daki 0,225 mol N_2 gazı, 0,750 atm lık dış basınca karşı, sabit sıcaklıkta hacmi 1,50 L oluncaya kadar genişletildiğinde yapılan iş kaç jul dur?

(İpucu: Bu bilginin ne kadarı gereklidir?)

Alıştırma B: Şekil 7-8 deki gibi bir, silindirde 50,0 g N_2 (g) 75,0 L ye sıkıştırılmıştır. 20,0 °C sabit sıcaklıkta 2,50 atm lık bir dış basınç uygulanırsa yapılan iş kaç jul dur?

ÖRNEK 7-6

Termodinamiğin Birinci Yasasına Göre ΔU , q ve w Arasındaki İlişki. Bir gaz (Şekil 7-8) genişirken 25 J luk bir ısı almakta ve dışarıya 243 J luk bir iş yapmaktadır. Gazdaki ΔU nedir?

Çözüm

Bu tür soruların çözümünde anahtar, ısı ve işe doğru işaretleri vermektir. Sisteme ısı gir-
diği için q nun işareti *pozitif*, sistem iş yaptığı, yani sistemden enerji çıktığı için w nun
işareti *negatiftir*. q ve w yu doğru işaretleri ile parantez içinde göstermek uygun olur. Son-
ra cebirsel işlem yapılır.

$$\Delta U = q + w = (+25 \text{ J}) + (-243 \text{ J}) = 25 \text{ J} - 243 \text{ J} = -218 \text{ J}$$

Alıştırma A: Bir gazın sıkıştırılması sırasında sisteme 355 J lük iş yapılmakta, ay-
nı zamanda sistemden 185 J ısı salınmaktadır. Sistem için ΔU nedir?

Alıştırma B: Bir sistemin içenerjisi 125 J azalır ve aynı zamanda sistem 54 J ısı alır.
sa, sistem iş mi yapar, yoksa sisteme iş mi yapılır? İşin miktarı nedir?

ORNEK 7-7

Isı Miktarı İle İlgili Stokiyometrik Hesaplamalar. 1,00 kg sakkarozun, $C_{12}H_{22}O_{11}$, tam yanmasından açığa çıkacak ısı ne kadardır?

"Doğruyu söylemek gerekirse, ΔH ın birimi, tepkimenin molü başına kJ olarak verilir. "Bir mol tepkimeden" amaç, yazılan tepkimenin tepken ve ürünler miktarıdır. Buna göre, (7.16) tepkimesinin bir molü 1 mol $C_{12}H_{22}O_{11}(k)$, 12 mol $O_2(g)$, 12 mol $CO_2(g)$, 11 mol $H_2O(s)$ içerir. Tepkimenin entalpi değişimi $-5,65 \times 10^3$ kJ olduğuna göre, bu tepkimenin mol başına entalpi değişimi de bu değerdir. ΔH biriminde mol^{-1} terimi pek yazılmaz, fakat bazı durumlarda yazmak gerekebilir. Özellikle Bölüm 20 ve 21 de böyle durumlarla karşılaşacağız.

Çözüm

Önce sakkarozu mol cinsinden ifade ediniz.

$$\begin{aligned} ? \text{ mol} &= 1,00 \text{ kg } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{1000 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}}{1 \text{ kg } C_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}}{342,3 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}} \\ &= 2,92 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11} \end{aligned}$$

(7.5) eşitliği ile verilen bilgilere, yani 1 mol $C_{12}H_{22}O_{11}$ ın $-5,65 \times 10^3$ kJ yanma ısıyı vermesine göre bir çevirme faktörü bulunuz.

$$? \text{ kJ} = 2,92 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{-5,65 \times 10^3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}} = -1,65 \times 10^4 \text{ kJ}$$

İşaretin negatif olması ısıya çıktığını belirtir.

Alıştırma A: $1,00 \times 10^3$ kJ ısı açığa çıkması için kütleye ne kadar sakkaroz yakılmalıdır?

[İpucu: Çevirme faktörü olarak (7.16) eşitliğinin entalpi değişimini kullanınız. Ancak, burada ters çevirmelisiniz.]

Alıştırma B: 0,1045 M HCl(aq) örneğinin 25,0-mL si NaOH(aq) ile nötrleştiriliyor. Örnek 7-4 ün sonucunu kullanarak, bu nötrleştirmede açığa çıkan ısıyı bulunuz.

ÖRNEK 7-8

Hal Değişimlerindeki Entalpi Değişimi. 50,0 g suyun 10°C da sıvı halden 25,0 °C da buhar haline gelmesi işlemindeki entalpi değişimini hesaplayınız.

Çözüm

Hesaplamayı yapabilmek için anahtar; işlemin iki basamakta cereyan ettiğini farzetmektir. Birinci basamakta sıvı 10 °C dan 25 °C da kadar ısıtılır; ikinci basamakta 25 °C da tamamen buharlaştığı düşünülür. Toplam entalpi değişimi bu iki basamaktaki entalpi değişimlerinin toplamıdır. Sabit basınçtaki bir işlemde $\Delta H = q_p$ idi, o halde her basamakta soğurulan ısıyı hesaplamamız gerekir.

Suyun 10,0 °C dan 25,0 °C a ısıtılması Gerekli ısı miktarını, eşitlik (7.5) i kullanarak Örnek 7-1 de olduğu gibi buluruz.

$$? \text{ kJ} = 50,0 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{4,18 \text{ J}}{\text{g H}_2\text{O } ^\circ\text{C}} \times (25,0 - 10,0) ^\circ\text{C} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 3,14 \text{ kJ}$$

25,0 °C da suyun buharlaşması Hesaplamanın bu kısmında, su miktarını mol cinsinden ifade etmemiz gerekir, sonra da 25 °C daki mol buharlaşma entalpisini kullanırız. (44,0 kJ/mol)

$$50,0 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,02 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{44,0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 122 \text{ kJ}$$

Toplam entalpi değişimi

$$\Delta H = 3,14 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} = 125 \text{ kJ}$$

Alıştırma A: Kenar uzunluğu 2,00 cm olan küp şeklinde bir buz örneğinin -10,0 °C dan 23,2 °C getirilmesindeki entalpi değişimi nedir? Buzun yoğunluğu; 0,917 g/cm³, özgül ısı 2,01 J g⁻¹ °C⁻¹ ve erime entalpisi 6,01 kJ/mol dur.

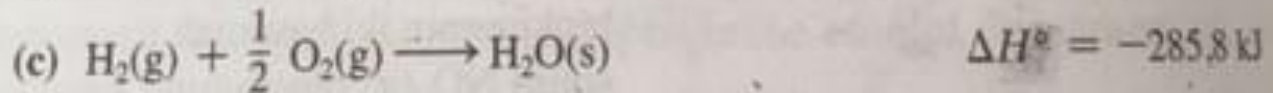
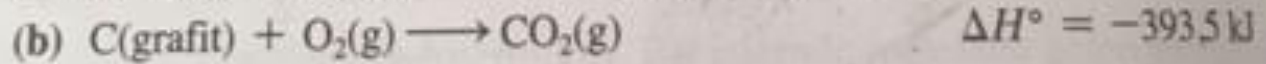
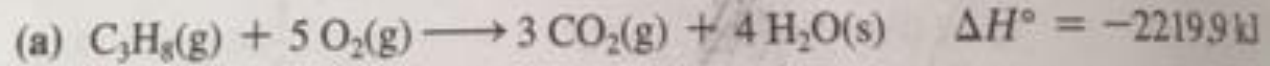
Alıştırma B: 5,00 × 10³ kJ luk ısı ile -15,0 °C dan 25,0 °C da buhar oluşturulabilecek en fazla buz miktarını bulunuz?

ÖRNEK 7-9

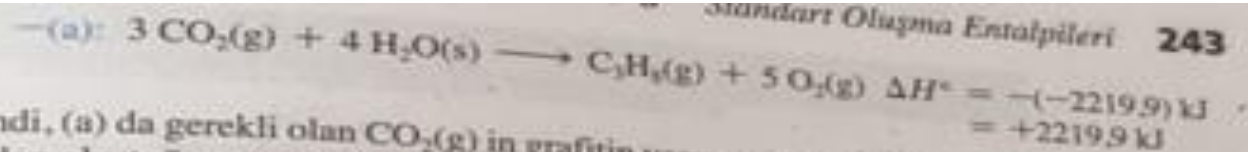
Hess Yasasının Uygulanması. (7.18) tepkimesinin ΔH° değerini, yukarıda verilen yanma ısıları yardımıyla bulunuz: $3\text{C}(\text{grafit}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = ?$

Çözüm

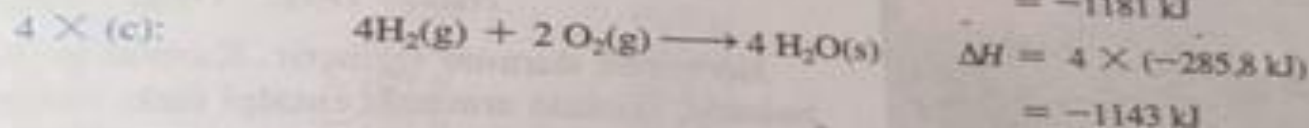
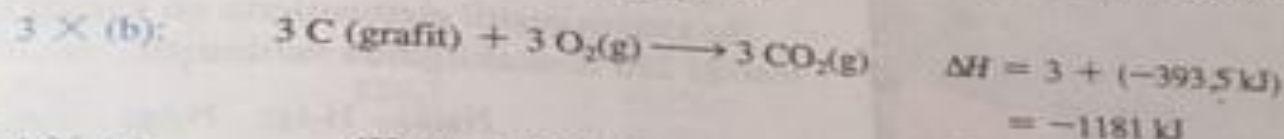
Hess yasası yardımıyla entalpi değişimini bulmak için, uygun kimyasal tepkimeleri birleştirmeliyiz. Burada en iyi yol, verilen yanma tepkimelerinin eşitliklerini *bir mol* tepkenler için yazmaktır.



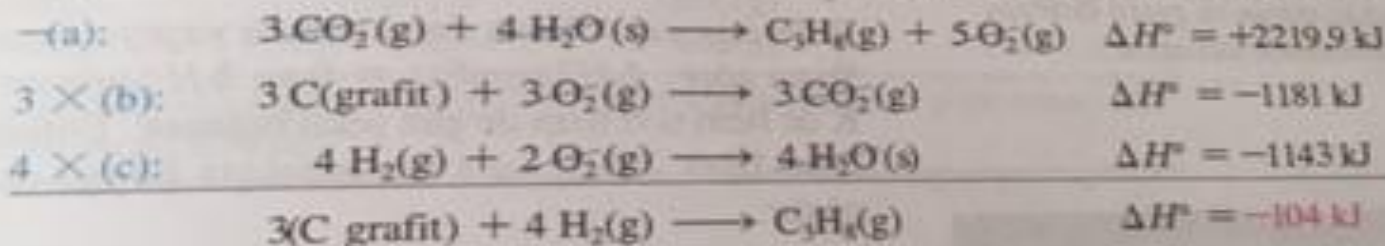
Tepkime (7.18) de amaç $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ elde etmek olduğundan, ikinci adım $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ oluşturan bir tepkime bulmaktır. Bu da (a) tepkimesinin *tersidir*.



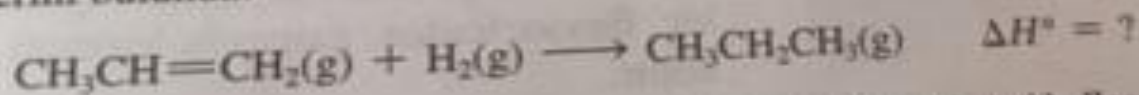
Şimdi, (a) da gerekli olan $\text{CO}_2(g)$ in grafitin yanmasından, $\text{H}_2\text{O}(s)$ nun $\text{H}_2(g)$ nin yanmasından oluştuğunu varsayalım. $\text{CO}_2(g)$ ve $\text{H}_2\text{O}(s)$ bileşiklerini uygun sayıda elde etmek için, (b) eşitliğini 3, (c) eşitliğini 4 ile çarpalım.



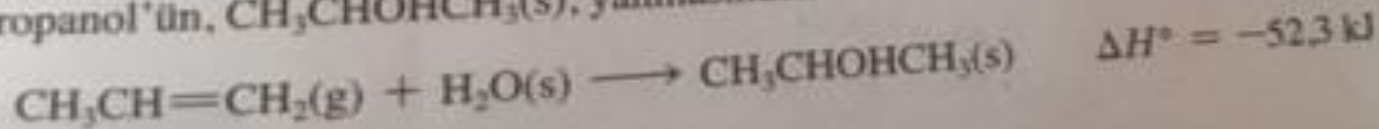
Burada net değişme, 3 mol C (grafit) ve 4 mol $\text{H}_2(g)$ harcanması ve 1 mol $\text{C}_3\text{H}_8(g)$ oluşmasıdır. Bu da (7.18) eşitliğidir. Şimdi değiştirdiğimiz bu üç eşitliği toplayalım.



Alıştırma A: Propilen'in, $\text{C}_3\text{H}_6(g)$, yanma ısı -2058 kJ/mol $\text{C}_3\text{H}_6(g)$ dir. Bu ve yukarıdaki değerlerden yararlanarak, propilenin propana hidrojenlenme tepkimesinin ΔH° değerini bulunuz.



Alıştırma B: Alıştırma A daki verileri ve aşağıda verilen tepkimeyi kullanarak, 1 mol 1-propanol'ün, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3(s)$, yanmasındaki standard yanma entalpisini bulunuz.

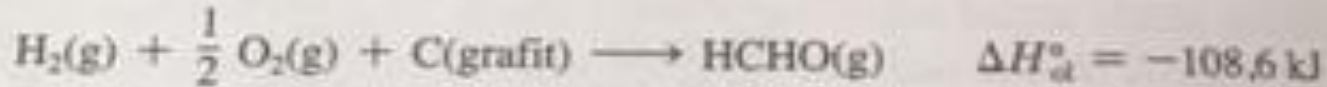


ÖRNEK 7-10

Standart Oluşum Entalpisinin Kimyasal Eşitliğe Uygulanması. 298 K de formaldehitin, HCHO(g) , oluşma entalpis $\Delta H_{\text{ol}}^{\circ} = -108,6 \text{ kJ/mol}$ dur. Buna uygun bir kimyasal eşitlik yazınız.

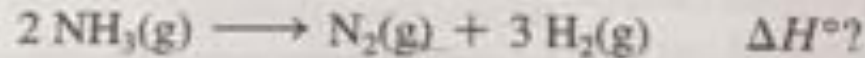
Çözüm

Eşitlik gaz halinde ve bir mol HCHO için yazılmalıdır. Elementlerin 298 K ve 1 atm de en kararlı halleri gaz halindeki H_2 ve O_2 , grafit şeklindeki katı karbondur. Eşitlikte katsayılardan birinin kesirli olduğuna dikkat ediniz.



Alıştırma A: Amino asit lüsin için standart oluşum entalpis $-637,3 \text{ kJ/mol}$ $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N(k)}$ dir. Bu değere uygun kimyasal bir tepkime yazınız.

Alıştırma B: Aşağıda verilen tepkimenin ΔH° değeri Çizelge 7.2 de verilen NH_3 ün standart oluşum entalpisine nasıl bağlıdır? Tepkimenin ΔH° değerini bulunuz.



ORNEK 7-11

ΔH° Değerinin Çizelge Halindeki ΔH_{ol}° Değerlerinden Hesaplanması. Doğal gazın bir bileşeni olan etanın $C_2H_6(g)$ standart yanma entalpisini hesaplanmak için Eşitlik 7.21'i uygulayalım.

Çözüm

Tepkime



İhtiyacımız olan bağıntı Eşitlik 7.21 dir. Çizelge 7.2 deki değerleri bağıntıda yerine koyarsak.

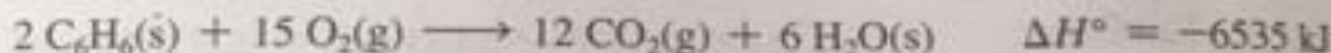
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \{2 \text{ mol } CO_2 \times \Delta H_{ol}^\circ[CO_2(g)] + 3 \text{ mol } H_2O \times \Delta H_{ol}^\circ[H_2O(s)]\} \\ &\quad - \{1 \text{ mol } C_2H_6 \times \Delta H_{ol}^\circ[C_2H_6(g)] + \frac{7}{2} \text{ mol } O_2 \times \Delta H_{ol}^\circ[O_2(g)]\} \\ &= 2 \text{ mol } CO_2 \times (-393,5 \text{ kJ/mol } CO_2) + 3 \text{ mol } H_2O \times (-285,8 \text{ kJ/mol } H_2O) \\ &\quad - 1 \text{ mol } C_2H_6 \times (-84,7 \text{ kJ/mol } C_2H_6) - \frac{7}{2} \text{ mol } O_2 \times 0 \text{ kJ/mol } O_2 \\ &= -787,0 \text{ kJ} - 857,4 \text{ kJ} + 84,7 \text{ kJ} = -1559,7 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Alıştırma A: 298 K de etanolün $[CH_3CH_2OH(s)]$ standard yanma entalpisini Çizelge 7.2 deki verileri kullanarak hesaplayınız.

Alıştırma B: C_3H_8 ve C_4H_{10} içeren bir gaz yakıtın, bir molu başına standart yanma entalpisini 298 K de hesaplayınız. C_3H_8 ve C_4H_{10} mol kesirlerini sırasıyla 0,62 ve 0,38 alınız.

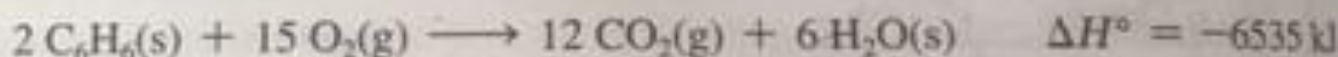
ÖRNEK 7-12

Bilinmeyen $\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}$ Değerinin Hesaplanması. Benzenin $\text{C}_6\text{H}_6(\text{s})$, $\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}$ değerini Çizelge 7.2 deki değerleri kullanarak hesaplayınız.



Çözüm

Hesaplama gerektiren verileri düzenlemek için, tepkimenin kimyasal eşitliğini yazmakla başlayalım ve $\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}$ değerlerini kimyasal formüllerin altına yazalım.



$$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}, \text{ kJ/mol} \quad ? \quad \quad \quad 0 \quad \quad \quad -393,5 \quad \quad \quad -285,8$$

Şimdi de, bilinen verileri Eşitlik (7.21) de yerine koyalım ve eşitliği tekrar düzenleyerek, $\Delta H_{\text{ol}}^{\circ} [\text{C}_6\text{H}_6(\text{s})]$ terimini solda yalnız bırakalım. Problemin geri kalanı sadece basit bir sayısal hesaplamalardır.

$$\Delta H^{\circ} = \{12 \text{ mol CO}_2 \times (-393,5 \text{ kJ/mol CO}_2) + 6 \text{ mol H}_2\text{O} \times (-285,8 \text{ kJ/mol H}_2\text{O})\} - 2 \text{ mol C}_6\text{H}_6 \times \Delta H_{\text{ol}}^{\circ} [\text{C}_6\text{H}_6(\text{s})] = -6535 \text{ kJ}$$

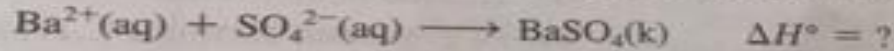
$$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ} [\text{C}_6\text{H}_6(\text{s})] = \frac{\{-4722 \text{ kJ} - 1715 \text{ kJ}\} + 6535 \text{ kJ}}{2 \text{ mol C}_6\text{H}_6} = 49 \text{ kJ/mol C}_6\text{H}_6(\text{s})$$

ÖRNEK 7-13

İyonik Tepkimede Entalpi Değişiminin Hesaplanması. $\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}[\text{BaSO}_4(\text{k})] = -1473 \text{ kJ/mol}$ olduğuna göre, baryum sülfatın çökmesinde entalpi değişimi nedir?

Çözüm

Önce tepkimenin net iyonik eşitliğini yazalım ve ilgili verileri yerine koyalım.



$$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}, \text{kJ/mol} \quad -537,6 \quad -909,3 \quad -1473$$

Daha sonra verileri eşitlik (7.21) de yerine yerleştirelim:

$$\Delta H^{\circ} = 1 \text{ mol BaSO}_4 \times \Delta H_{\text{ol}}^{\circ}[\text{BaSO}_4(\text{k})] - 1 \text{ mol Ba}^{2+} \times \Delta H_{\text{ol}}^{\circ}[\text{Ba}^{2+}(\text{aq})] - 1 \text{ mol SO}_4^{2-} \times \Delta H_{\text{ol}}^{\circ}[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$$

ÇİZELGE 7.3 Bazı İyonların Sulu Çözeltilerde Standart Oluşum Entalpileri

İyon	$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}, 298 \text{ kJ/mol}$	İyon	$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}, 298 \text{ kJ/mol}$
H^+	0	OH^-	-230,0
Li^+	-278,5	Cl^-	-167,2
Na^+	-240,1	Br^-	-121,6
K^+	-252,4	I^-	-55,19
NH_4^+	-132,5	NO_3^-	-205,0
Ag^+	+105,6	CO_3^{2-}	-677,1
Mg^{2+}	-466,9	S^{2-}	+33,05
Ca^{2+}	-542,8	SO_4^{2-}	-909,3
Ba^{2+}	-537,6	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-648,5
Cu^{2+}	+64,77	PO_4^{3-}	-1277
Al^{3+}	-531		

$$= 1 \text{ mol BaSO}_4 \times (-1473 \text{ kJ/mol BaSO}_4) - 1 \text{ mol Ba}^{2+} \times (-537,6 \text{ kJ/mol Ba}^{2+}) - 1 \text{ mol SO}_4^{2-} \times (-909,3 \text{ kJ/mol SO}_4^{2-})$$

$$= -1473 \text{ kJ} + 537,6 \text{ kJ} + 909,3 \text{ kJ} = -26 \text{ kJ}$$

Alıştırma A: $G\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}[\text{AgI}(\text{k})] = -61,84 \text{ kJ/mol}$ verildiğine göre, gümüş iyodürün çökmesinde standart entalpi değişimi nedir?

Alıştırma B: $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{k})$ nın çökmesinde standart entalpi değişimi bir mol Ag_2CO_3 için $-39,9 \text{ kJ}$ dir. $\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}[\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{k})]$ değeri nedir?