

BÖLÜM 7: TERMOKİMYA

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

Sistemleri madde ve enerji alışverişlerine göre üç grupta toplayabiliriz.

1. **Açık sistem:** Sistem ve çevre arında enerji ve kütle alışverişi vardır. Bardakta bulunan sıcak kahve soğurken, çevresine ısı verir; aynı zamanda su buharı şeklinde madde aktarımı olur.
2. **Kapalı sistem:** Sistem ve çevre arasında enerji alışverişi vardır ve kütle alışverişi yoktur. Ağzı kapalı bir bardakta bulunan sıcak kahve, soğurken çevresine ısı verir. Kapağı kapalı olduğu için su buharı şeklinde madde aktarımı olmaz.
3. **Yalıtılmış sistem:** Sistem ve çevre arasında enerji ve kütle alışverişi yoktur. Yalıtılmış bir cam kaptaki 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

- Yunanca anlamı “içteki iş”tir. İş yapabilme kapasitesidir.

- İş, W

- Bir kuvvetin bir yol boyunca etkimesidir. Hareketli bir cisim yavaşladığında ya da durduğunda iş yapar.

$$W = Fd \qquad [W] = \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \text{ m} = \text{J}$$

- Kinetik Enerji (K.E.)

- Hareketli cismin enerjisine denir.

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

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 ve Potansiyel Enerji

- Zıplayan bir topun 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.

Termal (Isıl) Enerji

- Isıl Enerji

- Moleküllerin rastgele hareketleriyle ilgili kinetik enerjiye *termal (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.

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 **molar ısı kapasitesi** adını alır.
 - Sistem bir gram madde ise ısı kapasitesine **özel ısı kapasitesi, c**, ya da kısaca **özel ısı** adı verilir. Suyun özel ısı az da olsa sıcaklığa bağlıdır ve 0-100 °C arasında yaklaşık 4,18 J g⁻¹ °C⁻¹’dir.

$$q = mc\Delta T$$

- **Isı Kapasitesi, C**

$$q = C\Delta T$$

- Kütle x özel ısı.

Örnek : 7,35 g suyun sıcaklığını 21, °C den 98 °C ye yükseltmek için gerekli ısı miktarı ne kadardır? (Bu sic. aralığında suyun özgül ısı 4,18 J g⁻¹ °C⁻¹)

Isı miktarının madde miktarına, maddenin özgül ısısına ve sic.a bağlı olarak nasıl hesaplanabileceğini gösterir.

$$\text{ısı miktarı} = \underbrace{\text{madde kütlesi} \times \overset{\substack{\uparrow \\ C}}{\text{özgül ısı}} \times \text{sıcaklık değişimi}}_{C = \text{ısı kapasitesi}}$$

$$q = m \times \text{özgül ısı} \times \Delta T = C \times \Delta T \rightarrow T_s - T_i$$

$$q = 7,35 \text{ g} \times 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1} \times (98 - 21) = 2,36 \times 10^3 \text{ J}$$

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,

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

Örnek.....

Örnek : 150 g lık kurşun örneği suyun kaynama sıcaklığına (100°C) kadar ısıtılır. Isıya karşı yalıtılmış bir behere 50,0 g su konur ve sıcaklığı ölçülür. 22°C . Sıcak kurşun soğuk su içine atılır ve kurşun-su karışımının sic. 28,8 $^{\circ}\text{C}$ ölçülür. Kurşunun özgül ısısını hesaplayınız. (suyun özgül ısısı = $4,18 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$)

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

$$q_{\text{kurşun}} = q_{\text{sistem}} \quad q_{\text{su}} = q_{\text{cevre}} \text{ alınabilir.}$$

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

$$q = m \times c \cdot \Delta t$$

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

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

$$q_{\text{kurşun}} = 150 \text{ g} \times \underset{\text{ısı}}{\text{kurşunun özgül}} \times (28,8 - 100) = -1,4 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\text{kurşunun özgül ısısı} = 0,13 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

7-3 Tepkime Isısı ve Kalorimetre

- Kimyasal Enerji

- Sistemin iç enerjisiyle ilişkili olan bir enerji türüdür. Kimyasal reaksiyonda bir bağ kırılır, yeni bağ oluşur ve sistem enerjisi değişir.

- 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

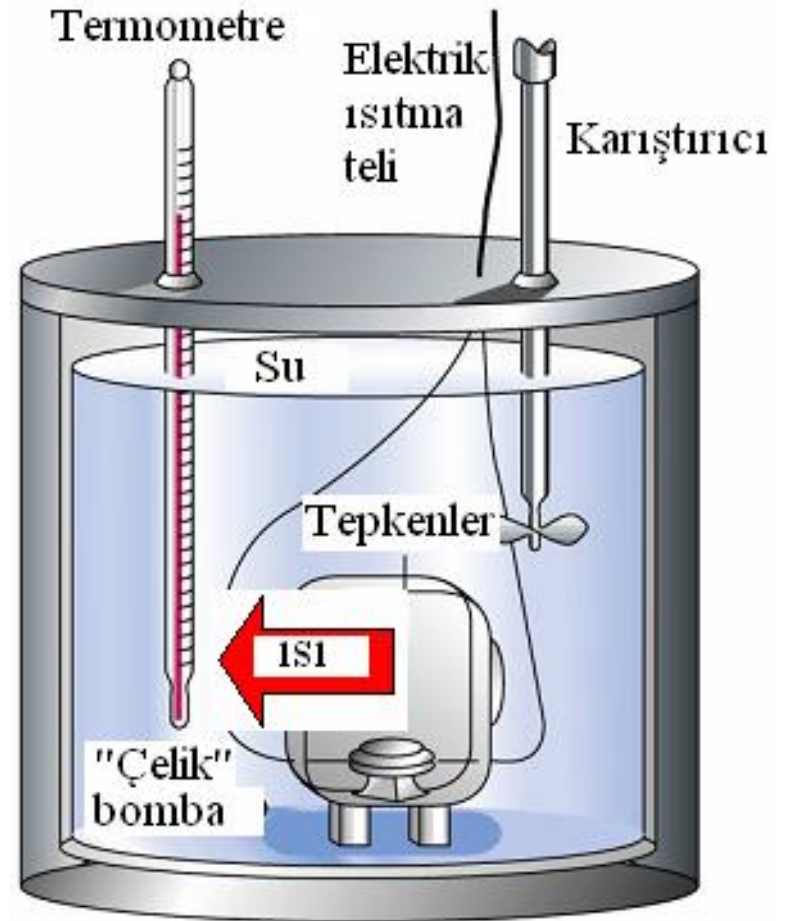
- Yanma tepkimelerinde açığa çıkan ısıyı ölçmede kullanılır. Sistem çevresinden yalıtılmıştır. Yanma tepkimesi gerçekleştiğinde, kimyasal enerji ısı enerjisine dönüşür ve sistemin sıcaklığı artar.
- Sabit hacimde gerçekleşir.

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

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

Kalorimetrenin ısı kapasitesi şu şekilde tanımlanır:

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



"Örnek: 1,010 g sakkarozun $C_{12}H_{22}O_{11}$ yakılması kalorimetrenin sıcaklığını $24,92^{\circ}C$ den $28,33^{\circ}C$ 'ye yükseltmektedir. Kalorimetrenin ısı kapasitesi $4,90 \text{ kJ/}^{\circ}C$ olduğuna göre sakkarozun yanma ısısı kJ/mol olarak kaçtır?

$$q_{\text{kal}} = \text{kal. ısı kapasitesi} \times \Delta T$$

$$q_{\text{kal}} = 4,90 \times (28,33 - 24,92) = 16,7 \text{ kJ}$$

$$q_{\text{tep}} = -q_{\text{kal}} = -16,7 \text{ kJ} \rightarrow 1,010 \text{ g'lık örneğin yanma ısısı}$$

$$1,010 \text{ g} \quad -16,7 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ g sakkaroz} \quad x$$

$$x = -16,5 \text{ kJ/g sakkaroz}$$

$$1 \text{ mol sakkaroz için:} \quad 1 \text{ g} \quad -16,5 \text{ kJ/g}$$

$$342,3 \text{ g} \quad x$$

$$x = -5,65 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$$

“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.

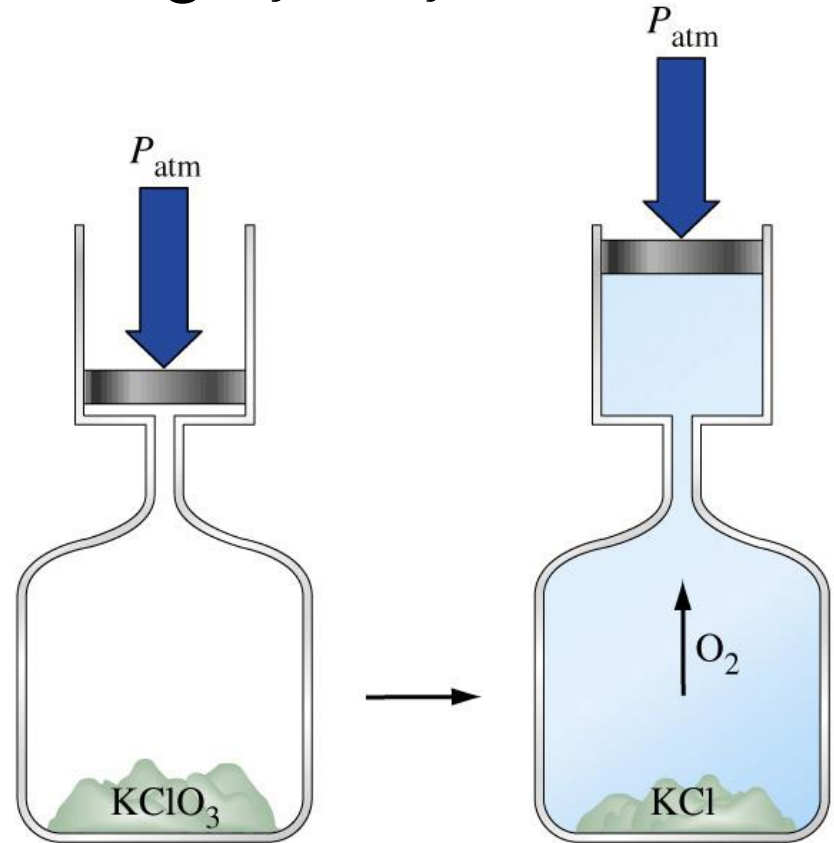
$$q_{\text{tep}} = -q_{\text{kal}}$$



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.

$$\begin{aligned}\text{İş} &= w = \text{kuvvet (F)} \times \text{uzaklık (h)} \\ w &= P \cdot A \cdot h = - P_{\text{dış}} \cdot \Delta V\end{aligned}$$



Örnek : 0,100 mol He gazı 298 K ve 2,4 atm de bulunmaktadır.

Sabit sıcaklıkta bu gazı 1,3 atm basınca genişletilirse, J olarak ne kadar iş yapar?

Örnek : 0,100 mol He gazı 298 K ve 2,4 atm de bulunmaktadır.

Sabit sıcaklıkta bu gazı 1,3 atm basınca genişletilirse, J olarak ne kadar iş yapar?

$$w = -P_{\text{dış}} \Delta V$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$V_{\text{ilk}} = \frac{nRT}{P_{\text{ilk}}} = \frac{0,1 \times 0,082 \times 298}{2,4} = 1,02 \text{ L}$$

$$V_{\text{son}} = \frac{nRT}{P_{\text{son}}} = \frac{0,1 \times 0,082 \times 298}{1,30} = 1,88 \text{ L}$$

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

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

(1 L atm = 101 J)

Gaz çevreye iş yapar.

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

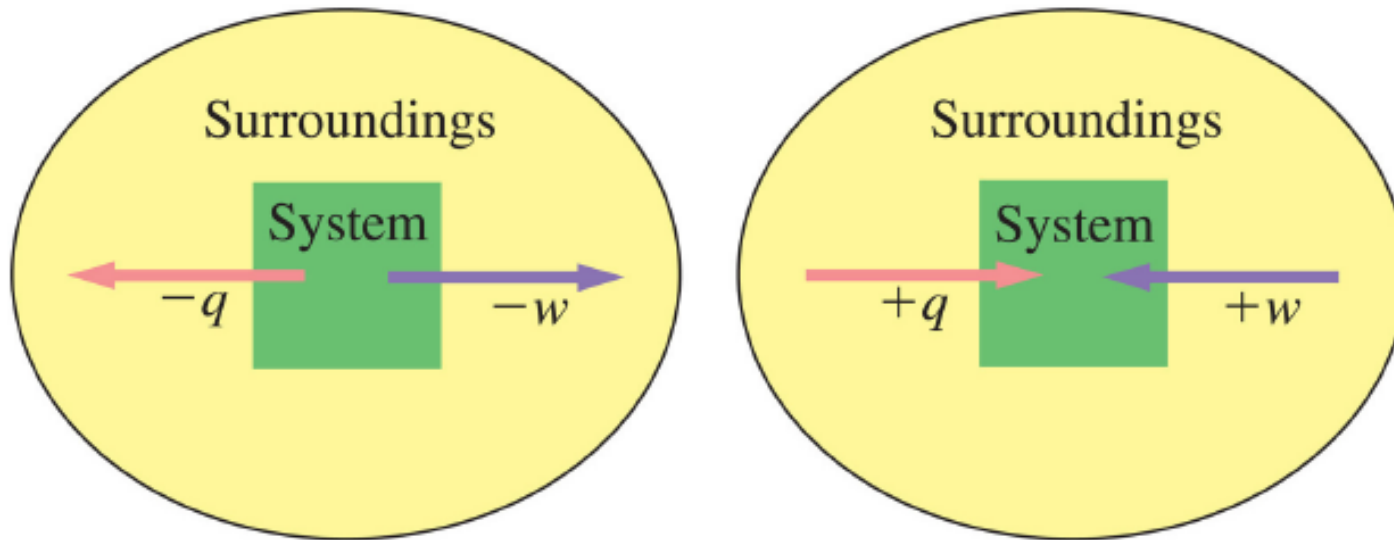
- Bir sistem **enerjiyi** yalnız **iç enerji olarak** içerir.
 - Bir sistem enerjiyi, ısı veya iş şeklinde içermez.
 - Isı ve iş, sistemin çevresi ile ilgili değişimlerdeki bir araçtır.

$$\Delta U = q + w$$

- **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

Sistemden çıkan enerji - işaretlidir. Sisteme giren enerji + işaretlidir.

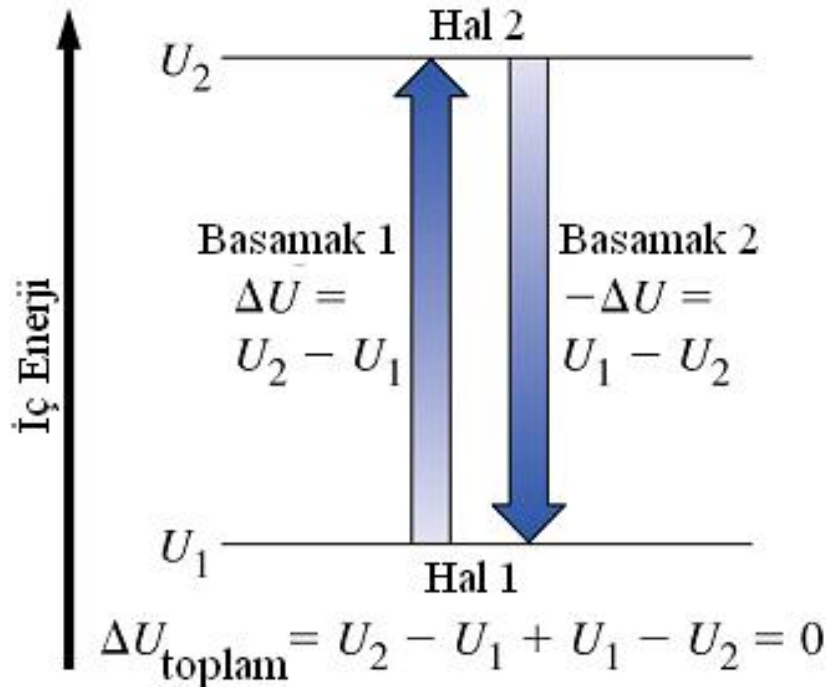


Hal Fonksiyonları

- 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.

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

$$q_V = q_P + w$$

$\Delta U = q_V$, 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.

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

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

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:

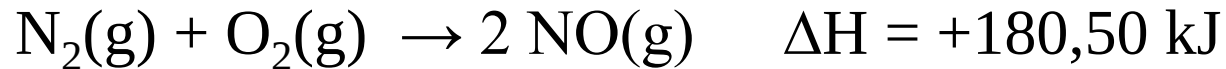


Standart Haller ve Standart Entalpi Değişimleri

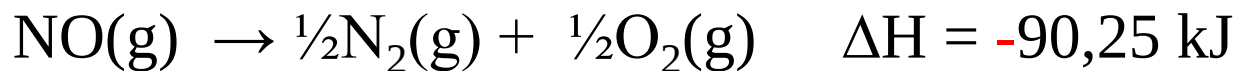
- İlk hal (tepkenler) ve son hal (ürünler) kesin olarak belirli ise bir tepkimenin ölçülen entalpi değişimi belirli bir değerdedir.
- Tepkenler ve ürünler için bir standart hal belirlersek, entalpi değişimini de standart entalpi değişimi olarak adlandırırız. Buna tepkime “**standart entalpi değişimi**” 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.

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

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



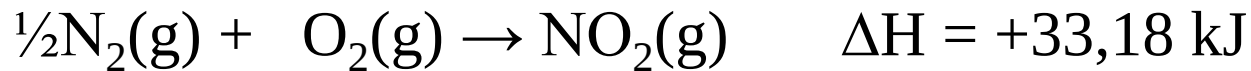
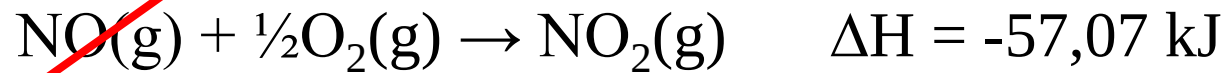
- Tepkime Tersine Döndüğünde ΔH 'ın İşareti Değişir



Hess Yasası

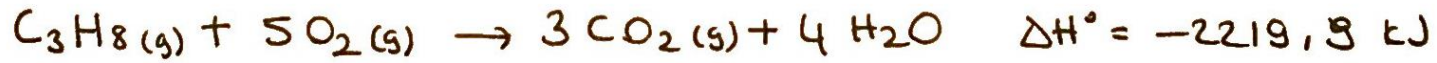
- Hess'in Tepkime Isılarının Toplanabilirliği Yasası

- 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.



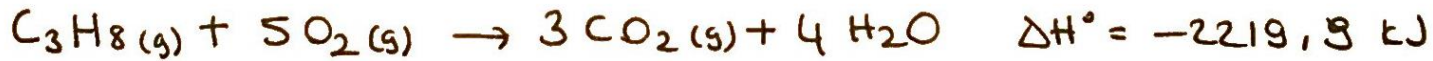
Örnek : Aşağıdaki denklemlerden yararlanarak

3 C (grafit) + 4 H₂ (g) → C₃H₈ (g) denkleminin ΔH° değerini bulunuz.

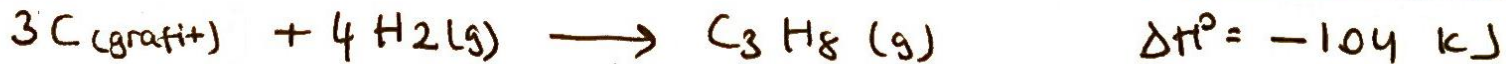
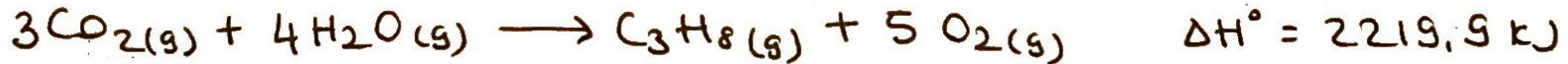


Örnek : Aşağıdaki denklemlerden yararlanarak

$3 \text{ C}_{(\text{grafit})} + 4 \text{ H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ denkleminin ΔH° değerini bulunuz.



1. yi ters çevir 2. yi 3 ile 3. yü 4 ile carp

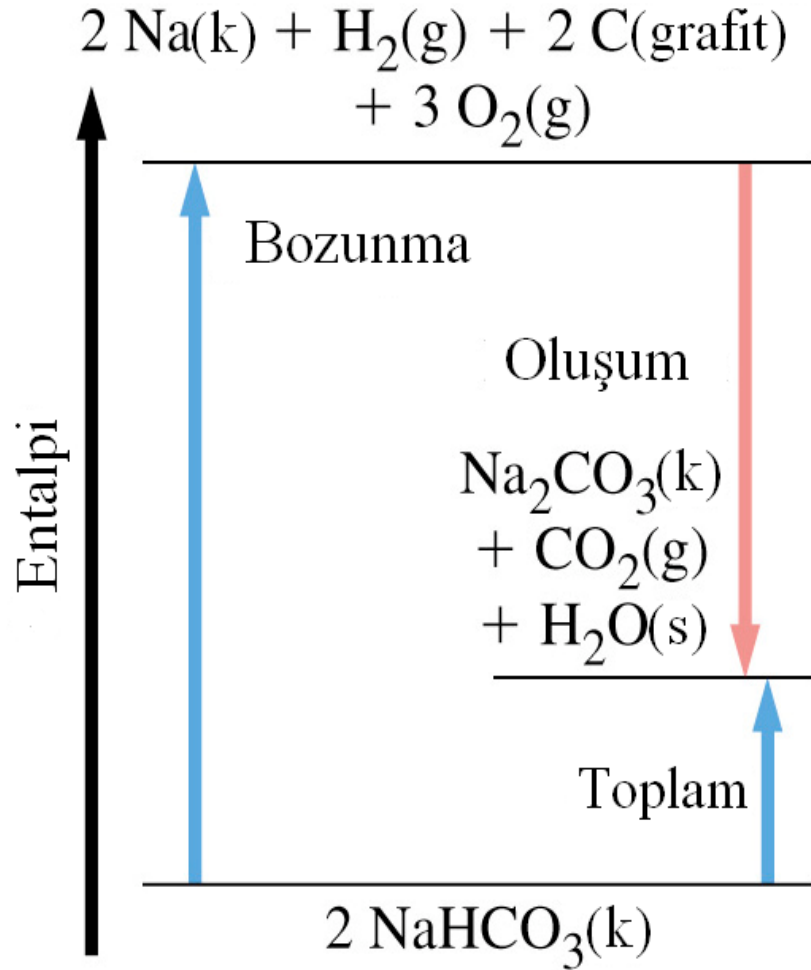


7-8 Standart Oluşum Entalpisi



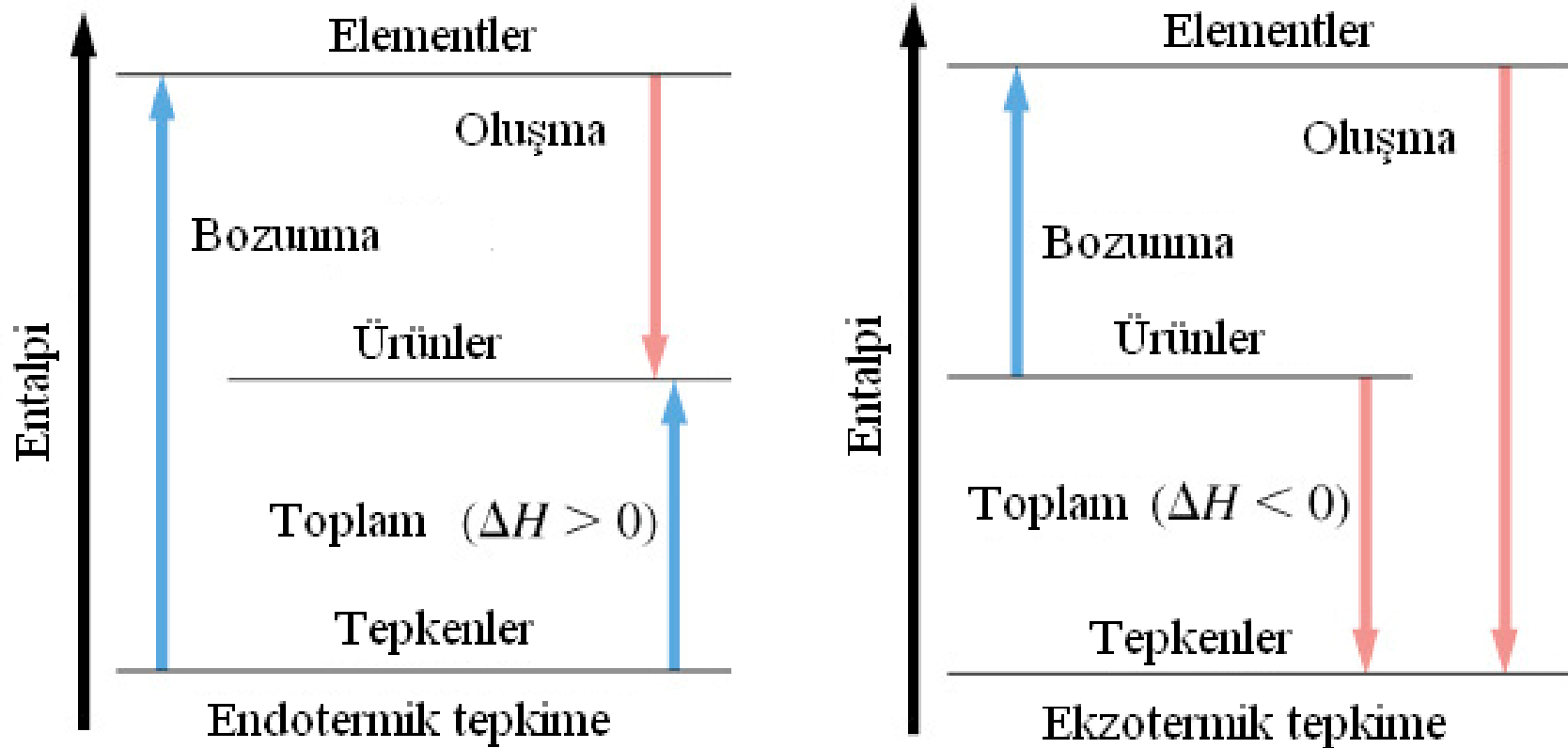
- Bir maddenin standart oluşum entalpisi, (ΔH_{ol}°) standart halde bir mol maddenin, standart haldeki elementlerinin referans hallerinden oluşması sırasındaki entalpi değişimidir.
- Saf elementlerin referans hallerinde standart oluşum entalpileri 0 (sıfır)'dır.

Standart Tepkime Entalpisi



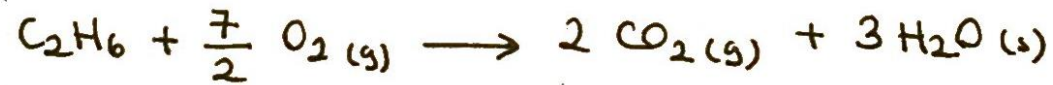
$$\Delta H_{\text{toplam}} = -2\Delta H_{\text{ol}}^{\circ} \text{NaHCO}_3 + \Delta H_{\text{ol}}^{\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \Delta H_{\text{ol}}^{\circ} \text{CO}_2 + \Delta H_{\text{ol}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}$$

Standart Tepkime Entalpisi

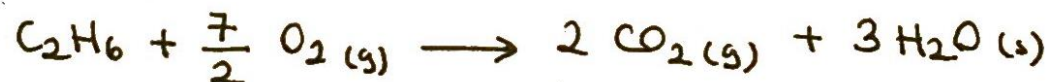


$$\Delta H_{\text{tep}} = \Delta H_{\text{s ürünler}}^{\circ} - \Delta H_{\text{s tepkenler}}^{\circ}$$

Örnek: C_2H_6 etanın standart yama entalpisini bulunuz.



Örnek: C_2H_6 etanın standart yama entalpisini bulunuz.



$$\Delta H^\circ = [2 \text{ mol } CO_2 \times \Delta H^\circ_{f, CO_2, g}] + [3 \text{ mol } H_2O \times \Delta H^\circ_{f, (H_2O, l)}] - [1 \text{ mol } C_2H_6 \times \Delta H^\circ_{f, (C_2H_6, g)}] + \left[\frac{7}{2} \text{ mol } O_2 \times \Delta H^\circ_{f, (O_2)} \right]$$

$$\Delta H^\circ = 2 \times (-393,5) + 3 \times (-285,8) - 1 \times (-84,7) - 0$$

$$\Delta H^\circ = -1559,7 \text{ kJ}$$

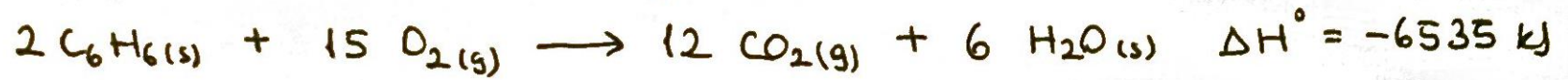
$\Delta H^\circ_{f, (kJ/mol)}$

CO_2 -393,5

H_2O -285,8

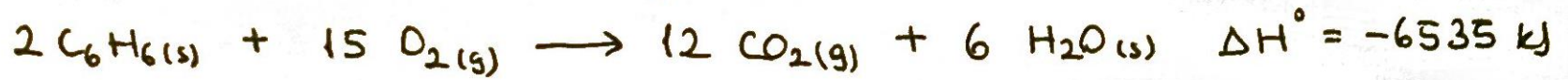
C_2H_6 -84,7

Örnek: $C_6H_6(s)$ 'nin ΔH_f° değerini hesaplayınız.



ΔH_f°	?	0	-393,5	-285,8
(kJ/mol)				

Örnek: $C_6H_6(l)$ 'nin ΔH_{ol}° değerini hesaplayınız.



ΔH_{ol}°	?	0	-393,5	-285,8
(kJ/mol)				

$$\Delta H^\circ = \{ 12 \text{ mol } CO_2 \times (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 6 \text{ mol } H_2O \times (-285,8 \text{ kJ/mol}) \}$$

$$- 2 \text{ mol } C_6H_6 \times \Delta H_{ol}^\circ C_6H_6(l) = -6535 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{ol}^\circ(C_6H_6) = 49 \text{ kJ/mol}$$