

Enerji

Kimyasal tepkimelerde, tepkenler ürünlere dönüşürken bu dönüşüme eşlik eden bir olgu vardır ve bu tepkimeler sırasındaki olan enerji alışverişidir. Enerji, genellikle iş yapma kapasitesi veya ısı verme kapasitesi olarak tanımlanır. Kimyasal tepkimeler sırasında gerçekleşen enerji değişimlerini(alışverişini) inceleyen bilim dalına termokimya denir.

İş, kütlesi olan bir cismi hareket ettiren enerjidir ve kısaca **kuvvet** $\times$ **yol** olarak tanımlanır. **Isı** da bir enerjidir ve yüksek sıcaklık bölgesinden düşük sıcaklık bölgesine transfer olan enerjidir. **Kinetik enerji**, hareket enerjisidir ve bir cismin kinetik enerjisi, cismin kütlesi (m) ve hızıyla (u) ilişkilidir.

$$E_K = \frac{1}{2} mu^2$$

Potansiyel enerji ise bir cismin konumundan dolayı sahip olduğu enerji olup depolanmış enerji anlamına gelir.

$$E_P = mg\Delta H$$

Enerjinin türetilmiş SI birimi joule dur ve J sembolüyle gösterilir. Joule birimi; kütle, uzunluk ve zaman temel SI birimleriyle şu şekilde ilişkilidir.

$$1J = 1kgm^2 / s^2 = 1Nm$$

Termodinamiğe Giriş

Termodinamik fiziksel ve kimyasal süreçler sırasında gerçekleşen her türden enerji alışverişini, süreçlerin kendiliğinden olma eğilimlerini ve denge konumlarını inceler. Termodinamikte bir süreç sistem ve etkileştiği çevre ile irdelenir. Sistem, termodinamik süreç açısından evrenin incelemek istediğimiz parçasıdır. Çevre, ise sistemin dışında kalan her şeydir.

$$\text{Sistem} + \text{Çevre} = \text{Evren}$$

Sistem **açık**, **kapalı** ve **izole sistem olabilir**. **Açık sistemde**, sistem çevre ile hem madde ve hem de enerji alışverişi yapar. **Kapalı sistem**, çevre ile madde alışverişi olmayan, ancak enerji alışverişi olan sistemdir **izole sistem**, çevresi ile madde ve enerji alışverişi olmayan sistemlere denir. Termodinamiksel süreçler, termodinamik yasalarına dayanılarak incelenir ve sonuçlara ulaşılır

Termodinamiğin birinci yasası enerjinin korunumu yasasıdır ve enerjinin yoktan var, vardan yok edilemeyeceğini ancak bir halden bir başka hale dönüşebileceğini tanımlar.

Bir sistemin toplam enerjisi o sistemin **iç enerjisi (E)** olarak adlandırılır. Sistemin iç enerjisi, sistemdeki bütün atomların, moleküllerin ve iyonların enerjilerinin toplamıdır. Bir sistemin iç enerjisi, sisteme enerji verildiği zaman artar ve sistemden enerji alındığı zaman azalır. Sisteme verilen enerji pozitif, sistemden alınan enerji ise negatif bir değerdir. Sistemdeki iç enerji değişimi;

$$\Delta E = E_s - E_i \text{ ile hesaplanır. (S:57, Şekil 3.3)}$$

Sistemin iç enerjisi ΔE kadar artmışsa, bu kadar enerji çevreden sisteme akmıştır yani çevrenin enerjisi ΔE kadar azalmıştır. Böylece evrenin toplam enerjisinde herhangi bir değişim olmamış sabit kalmıştır.

$$\Delta E + \Delta E_{\text{çevre}} = 0$$

Kimya ile ilgili sistemlerde, sistemin iç enerjisindeki değişim;

- Kimyasal tepkime
- Sıcaklık artışı
- Faz dönüşümü (erime ve donma, buharlaşma ve yoğunlaşma, süblimleşme gibi) nedenleriyle olur.

Bir sistemin ne kadar iç enerjiye sahip olduğu genel olarak bilinemez. Yani yukarıdaki bağıntıdaki E_s ve E_i 'nin değerleri tam bilinemez. Ancak bu iki değerin arasındaki fark (ΔE) kolayca hesaplanabilir veya bulunabilir. İç enerji (**E**) bir hal fonksiyonudur ve sistemin kapasite özelliğidir. Hal fonksiyonu, değeri gidilen yola bağlı olmayıp iki hal arasındaki farka bağlı olan fonksiyondur

Sistemin iç enerjisindeki değişimin (ΔE) alınan veya verilen ısı ve iş miktarına bağlı olduğudur. Buna göre bir sistemde iç enerji değişimi, ısı ve iş ile;

$$\Delta E = q + w$$

şeklinde ilişkilidir.

Isı (**q**) ve iş (**w**) yola bağlı fonksiyonlardır (yol fonksiyonlarıdır) yani değerleri sürecin nasıl gerçekleşeceğine bağlıdır.

İşin başka türlerinden biride genleşme ve sıkışma işidir ve gaz sistemleri için oldukça önemlidir (S:60, Şekil 3.4). Sabit bir dış basınca karşı genleşen bir gazın çevreye yaptığı basınç-hacim işi;

$$w = -P\Delta V = -P(V_s - V_i) \text{ ile hesaplanır.}$$

Bu bağıntıda P her zaman pozitif bir değer olduğundan gazın genleşmesi ($V_s > V_i$) sonucu ortaya çıkan işin değeri negatif olur, bu da sistemin çevreye iş yaptığını gösterir.

Gazın sıkışmasında ise $V_s < V_i$ olduğundan çevreden sisteme iş yapılır ve işin değeri pozitif bir değerdir. Eğer gazın hacminde bir değişiklik olmazsa ($\Delta V = 0$), bu durumda sisteme çevreden yapılaş veya sistemin çevreye yaptığı bir iş yoktur. Bu durumda iç enerji değişimi yalnız sabit hacimde alınan veya verilen ısıya eşit olur.

$$\Delta E = q + w = q - P\Delta V = qV$$

Birçok süreç sabit hacimli sistemlerde değil sabit basınç altındaki sistemlerde, özellikle atmosferik basınç altında yürür. Böyle bir süreç için termodinamiğin birinci yasası;

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = qp - P\Delta V$$

şeklindedir ve düzenlenirse

$$qp = \Delta(E + PV) \text{ yazılabilir.}$$

E+PV fonksiyonu termodinamikte **entalpi** olarak tanımlanmış ve H sembolü ile gösterilmiştir.

$$H = E + PV$$

ile hesaplanır.

Bu durumda sistemin entalpi değişimi ΔH

$$\Delta H = q_p \text{ olur.}$$

Bir sistemde entalpi değişimi (ΔH), sabit basınçta yürüyen bir süreçte çevreden alınan veya verilen ısı miktarına eşittir.

Ekzotermik süreç, ısı veren bir süreçtir yani bu süreçte çevreye ısı verilir. **Endotermik** bir süreçte ise ısı absorblanır (soğurur) yani çevreden sisteme ısı verilir. **Endotermik tepkimelerin** çoğunda absorblanan ısı oldukça azdır. Çözünme süreçleri (çözücü ve çözünenin cinsine bağlı olarak) ve hal değişimleri ekzotermik veya endotermik olabilir.

Kalorimetre

Bir termodinamik süreç sırasında alınan veya verilen ısı miktarı sıcaklık değişimi ile belirlenir. Sıcaklık ölçülebilen bir nicelik olmasına karşı ısı doğrudan ölçülemez. Dolayısıyla bir süreçte alınan veya verilen ısı belirlenmesine yarayan sisteme **kalorimetre** denir. Kimyasal tepkimelerde ısı alışverişini ve miktarını belirlemek için kalorimetreler kullanılır.

Bir madde tarafından alınan veya verilen ısı ile oluşan sıcaklık değişimi şu şekilde ilişkilendirilebilir:

$$q = C \Delta T$$

Isı kapasitesi olup bir maddenin sıcaklığını 1°C (veya 1 K) arttırmak için gerekli ısı miktarıdır. **Özgül ısı** ise, bir maddenin 1 gramının sıcaklığını 1°C (veya 1 K) arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarıdır.

O halde ısı kapasitesi ile özgül ısı şu şekilde ilişkilidir:

$$C = ms$$

Buradan bir maddenin aldığı veya verdiği ısı miktarı (q) ile sıcaklık artışı veya azalışı arasındaki ilişki;

$$q = ms\Delta T$$

eşitliği ile ifade edilir.

Molar ısı, bir mol maddenin sıcaklığını 1°C (veya 1 K) arttırmak için verilmesi gerekli ısı miktarıdır.

Kalorimetreler, sabit-hacim kalorimetreleri ve sabit basınç-kalorimetreleri olarak iki tipe ayrılırlar.

Sabit-hacim kalorimetresi, çevre ile ısı alışverişine izin vermeyecek şekilde (izole edilmiş) tasarlanmış bir kabın içine basınca dayanıklı sabit hacimli bir yanma kabı (bomba) ve bu kabın etrafına belirli miktarda su doldurulmasıyla hazırlanır. (S:64, Şekil 3.5). Sabit-hacim kalorimetresine **kalorimetre bombası** da denir. Sabit-hacim kalorimetreleri ile genellikle organik maddelerin yanma ısıları (tepkime iç enerji değişimleri) ölçülür.

Bir kalorimetre, sabit-basınç (örneğin atmosfer basıncı) altında kullanılıyorsa sabit-basınç kalorimetresi olarak isimlendirilir (S:66, Şekil3.6). Asit-baz nötralleşme ısılarını ve aynı zamanda çözelti ve seyrelme ısıları gibi çeşitli süreçlerin ısılarını (entalpilerini) ölçebiliriz.

Tepkime Entalpisi

Tepkime ısıları olarak adlandırılan **Tepkime entalpisi**, sabit basınç altında bir tepkimenin başladığı andan sona erdiği ve tepkime ürünlerinin tepkimenin başladığı andaki sıcaklığa getirildiği ana kadar alınan veya verilen ısıdır. Tepkimedeki entalpi değişimine eşittir.

$$\Delta H = H_{\text{ürünler}} - H_{\text{tepkimler}}$$

Termokimyasal denklemler ile işlem yaparken dikkat etmemiz gereken bazı hususlar vardır. Bunları özetleyecek olursak;

Bir tepkimenin tepkime entalpisi ile o tepkimenin tersinin tepkime entalpisi sayısal değer olarak birbirine eşit ancak birbirinin ters işaretlisidir (Bir tepkime denklemi tersine yazıldığında ΔH 'ın işaretinin değiştirilmesi gerekir).

Termokimyasal denklemler ile işlemler yaparken dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta da entalpinin kapasite özelliği olmasından kaynaklanır. Eğer tepkimenin denkleştirilmiş kimyasal denkleminde stokiometrik katsayıların belli katı veya kesri (örneğin iki katı veya yarısı) alınırsa tepkime entalpisi de o oranda değişir. Tepkime entalpisinin değeri tepkenlerin ve ürünlerin fiziksel hallerine bağlıdır.

Tepkime entalpisini doğrudan ölçemediğimiz veya bilemediğimiz bir tepkimenin, tepkime entalpisini başka tepkimelerin tepkime entalpilerini kullanarak dolaylı yoldan hesaplanabilir.

Tepkimenin yavaş olması, verdiği ısı miktarının düşük olması, tepkimenin tamamlanamaması, tepkimelerde yan ürün oluşması gibi nedenlerden dolayı tepkime entalpisinin ölçülmesi sorunlu olan tepkimelerin tepkime entalpileri dolaylı yoldan bulunabilir. Tepkime entalpisini bilmeye



KİM101U-GENEL KİMYA I

Ünite 3: Termokimya



gereksinim duyduğumuz bir tepkime için tepkime entalpisinin deneysel olarak ölçülmesine gerek kalmaz.

Tepkime entalpilerini dolaylı yoldan belirleyebilmek için tepkime entalpileri bilinen (ölçülmüş veya çizelgelerde verilmiş) tepkimelerden faydalanılır. Hess yasasına göre bilinmeyen bir tepkime entalpisini hesaplamak için, tepkime entalpileri bilinen tepkimeler arasında toplama, çıkarma, bir sayı ile çarpma ya da bölme ve ters çevirme gibi işlemler yapılarak bilinmeyen tepkime entalpsi hesaplanır

Tepkime entalpisini, Hess yasasına dayanarak, başka tepkimelerin tepkime entalpilerini kullanarak hesaplarken, söz konusu tepkimenin bu tepkime basamaklarından geçerek gerçekleştiği düşünülmemelidir.

Tepkime entalpilerini, tepkime entalpileri yerine bileşiklerin oluşum entalpilerini kullanarak da hesaplamak mümkündür.

Standart oluşum entalpsi, bir bileşiğin bir molünün standart haldeki elementlerinin en kararlı hallerinden standart halde oluşması sırasındaki tepkime entalpidir. Elementlerin standart koşullarda en kararlı hallerinin standart oluşum entalpileri sıfır olarak kabul edilmiştir. Standart oluşum entalpsi, ΔH^0_{ol} sembolü ile gösterilir.

Standart basınç 1 atmosfer, sıcaklık ise genellikle 25°C (298,15 K) alınmıştır. Bazı kaynaklar standart basıncı 1 bar kabul etmektedir. 1 atmosfer = 760 mmHg, 1 bar = 750 mmHg dır.

Standart oluşum entalpileri kullanılarak, standart tepkime entalpileri kolaylıkla hesaplanabilir (S:71, Çizegle3.1). Bu hesaplama için şu bağıntı kullanılır;

$$\Delta H_o = \sum n \Delta H^0_{ol}(\text{ürünler}) - \sum n \Delta H^0_{ol}(\text{tepkenler})$$

