

# Genel Üniversite Kimyası: Termodinamik temel konular konu özeti

Doç. Dr. Yasemin G. İŞGÖR  
Ankara Üniversitesi

# Termodinamikte temel kavramlar: Sistem ve Çevre

## SİSTEM:

- Sistem: incelenecek alanın hepsidir.
- İncelemekte olduğumuz kimyasal bir tepkimede tepkimeye girecek bileşik ve moleküllerin tamamı sistemi oluşturur.

## ÇEVRE:

- İncelenecek alan (tepkime vs) dışında kalan herşey çevredir.



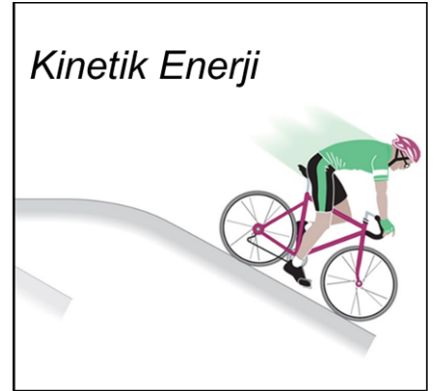
*Piston ve silindir kap çevreyi oluştururken kap içerisindeki oksijen ve hidrojen molekülleri sistemdir.*

# Enerji

- Isı transfer etme veya iş yapabilme kapasitesine Enerji denir.
- Durum Fonksiyonudur, Son bulunulan duruma göre açıklanır.
  - İş: kütlesi olan bir cisimi hareket ettirmek için enerji kullanılmasıdır.
  - Isı: Bir cisimin sıcaklığını arttırmak üzere enerji kullanılmasıdır.
- Potansiyel Enerji : Bir cismin konumu veya kimyasal kompozisyonu (içeriği) sebebiyle sahip olduğu enerjidir.
- Kinetik Enerji: Bir cismin hareketliliği sebebiyle sahip olduğu enerjidir.

## Enerji Birimleri

- Enerji Birimi SI sistemine göre joule (J).
- Yaygın olarak kullanılan ve SI birimi olmayan Enerji birimi kaloridir: calorie (cal).

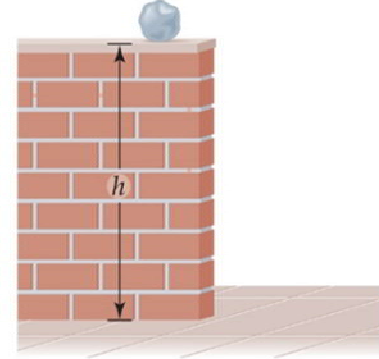


$$1 \text{ J} = 1 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2}$$

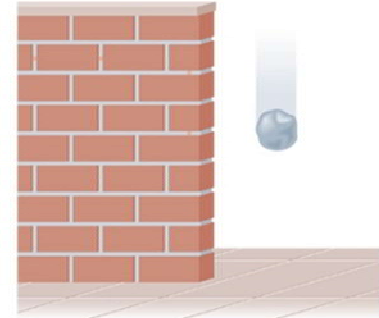
$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

# Enerjinin Dönüştürülmesi

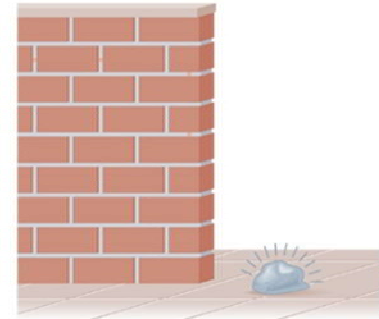
a) PE: potansiyel enerji. Plastik topun yerden alınarak tuğla duvar üzerine konmasıyla PE artar.



b) Topun sahip olduğu PE düşmeye başladığında KE'ye çevrilir.

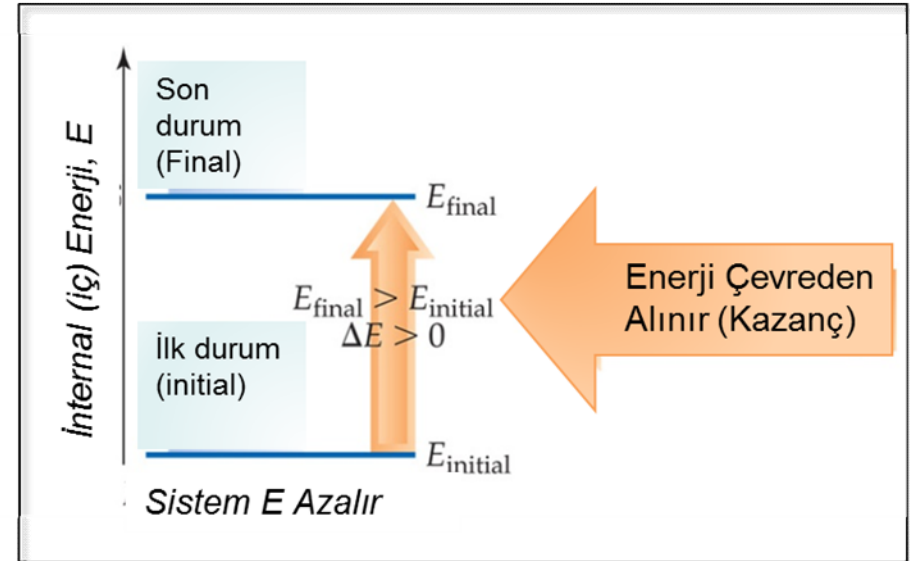
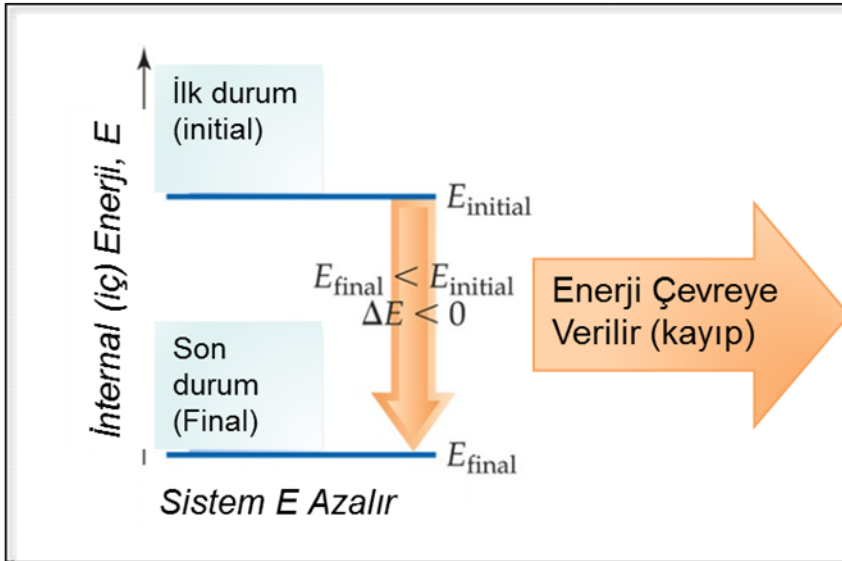


c) Top yere çarptığında KE sıfırlanırken (hareket etmediği için) bu enerjinin bir kısmı PE olarak saklanırken diğer kısmı ise ısı (Q) olarak açığa çıkar



# Termodinamiğin ilk yasası

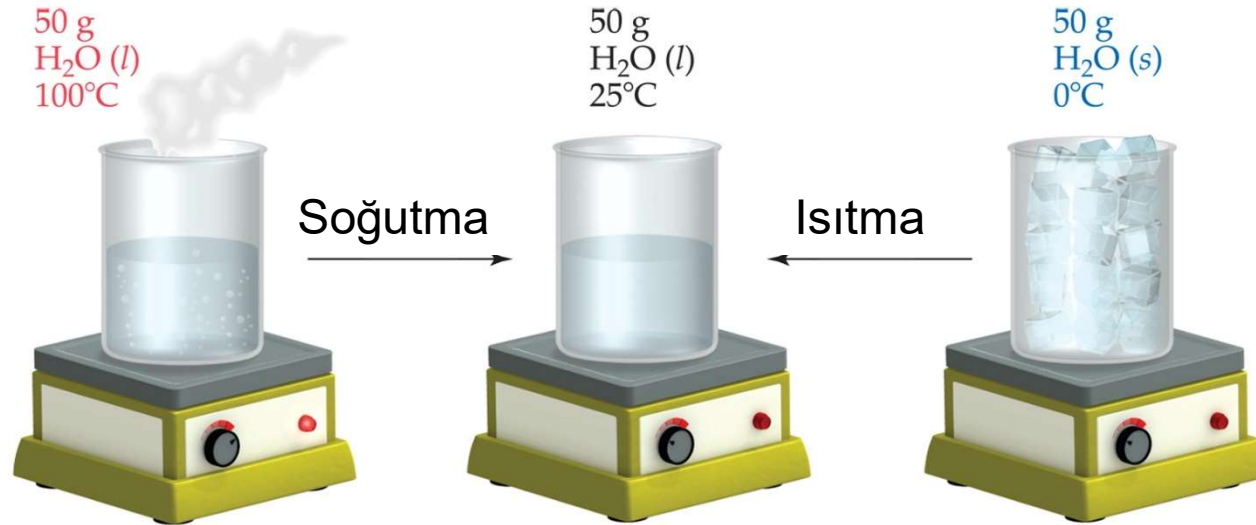
- Enerjinin korunumu yasası: Enerji ne yaratılır ne de yok edilir ancak farklı formları arasında dönüşüm olabilir.
- Termodinamiğin ilk yasası=Evrenin toplam enerjisi sabittir:
  - Sistem Enerji kaybederse bu enerji çevre tarafından alınmıştır
  - Sistem Enerji kazanırsa bu enerjiyi çevreden almıştır.
- İç (Internal) Enerji (E) Sistemi oluşturan herşeyin Kinetik ve potansiyel Enerjilerinin toplamıdır:
  - $\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{ilk}}$



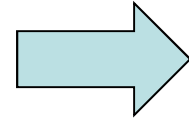
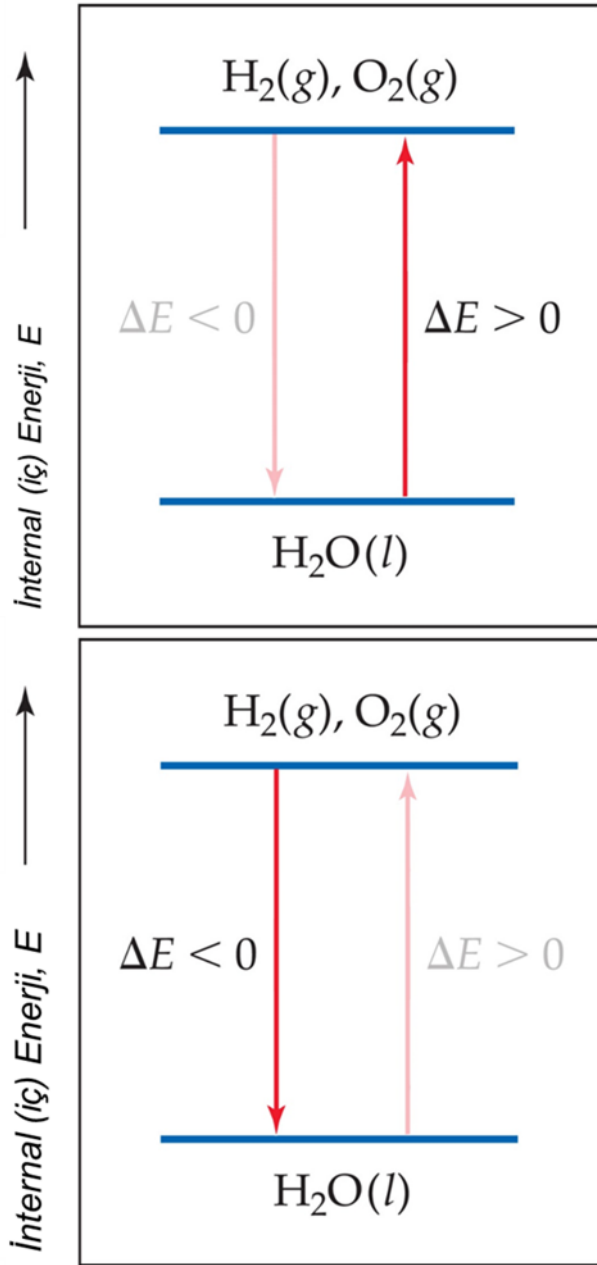
# Durum Fonksiyonları

- Genellikle sistemin iç enerjisinin ne olduğunu bilmemize imkan yoktur. Bu hesaplamayı yapmak oldukça zordur.
- İç Enerji bir durum fonksiyonu olduğundan son duruma gelinceye kadar kat edilen yoldan bağımsızdır ve hesaplamalar durum değişikliğine göre yapılabilir.
- Oda ısısındaki suyun iç enerjisini bilmek için suyun hangi durumdan bu son duruma gelmiş olduğunu bilmek yeterlidir.
- $\Delta E$  sadece  $E_{ilk}$  ve  $E_{son}$  değerlerine bağımlıdır ve bu E bilgileri kullanılarak hesaplanır

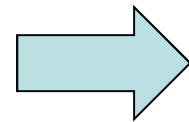
$$\triangleright \Delta E = E_{final} - E_{ilk}$$



## Suyun oluşum ve parçalanmasında E değişimi

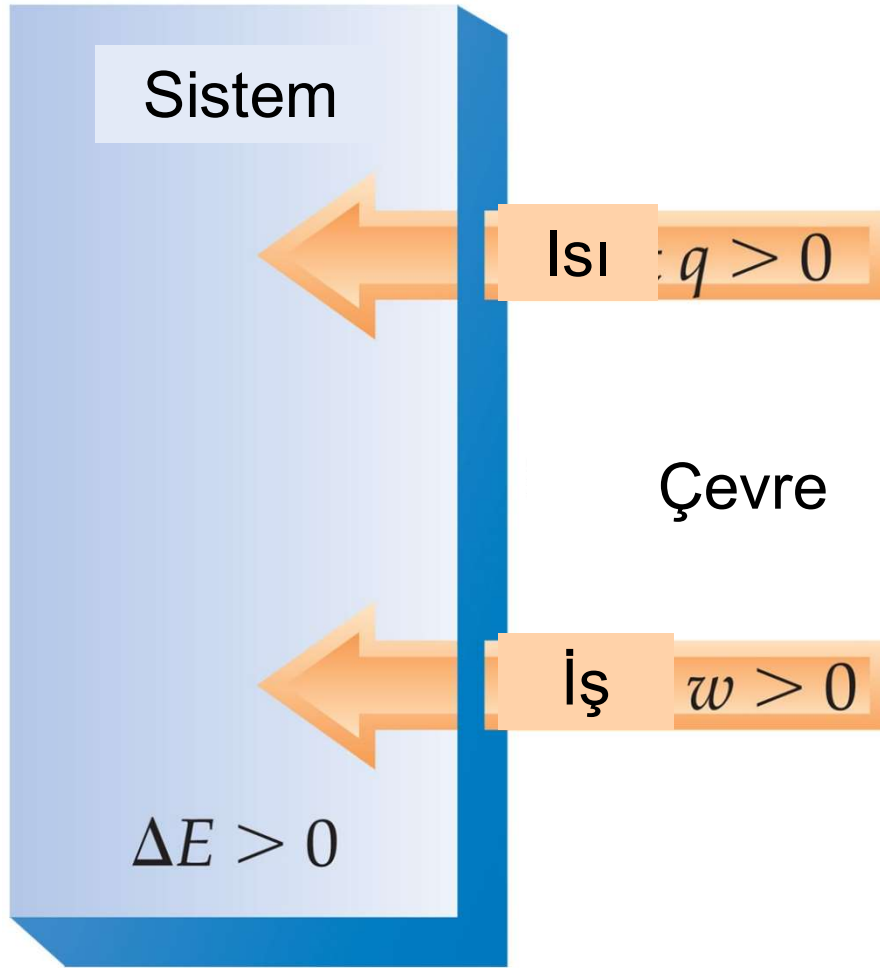


- $\Delta E > 0$ ,
  - $E_{\text{final}} > E_{\text{ilk}}$
  - Sistem çevreden E absorblar.
  - Bu enerji değişimine ENDERGONİK değişim denir.



- $\Delta E < 0$ ,
  - $E_{\text{final}} < E_{\text{ilk}}$
  - Sistem çevreye E salımı yapar
  - Bu enerji değişimine EGZERGONİK değişim denir.

# İç Enerjideki Değişimler



- Çevre ve sistem arasında bir enerji alışverişi olduğunda bu ya ISI ( $q$ ) ya da İŞ ( $w$ ) olarak gerçekleşir:

- $\Delta E = q + w$

## İş (W) ve Isı (q)

- İş ( $w$ ): Bir cismin belirli bir mesafede hareket ettirilmesi için enerji kullanılmasıdır.

$$w = F \times d,$$

F: kuvvet, d: kuvvetin uygulandığı mesafe (yol)

- ISI ( $q$ ): sıcaklık değişimidir. Daha sıcak bir cisimden daha soğuk cisme transfer söz konusudur.



$$\Delta E = q + w$$

$\Delta E$  = Sistemin İçenerjisindeki değişimdir, Durum fonksiyonudur.  
Ancak q ve w durum fonksiyonu değildir!

q = Sistem içi veya dışına akan Isı Enerjisi

-q ise sistemin E çevreye salınır

+q ise sistemin E çevreden alınır

w = sisteme veya sistemce yapılan iş

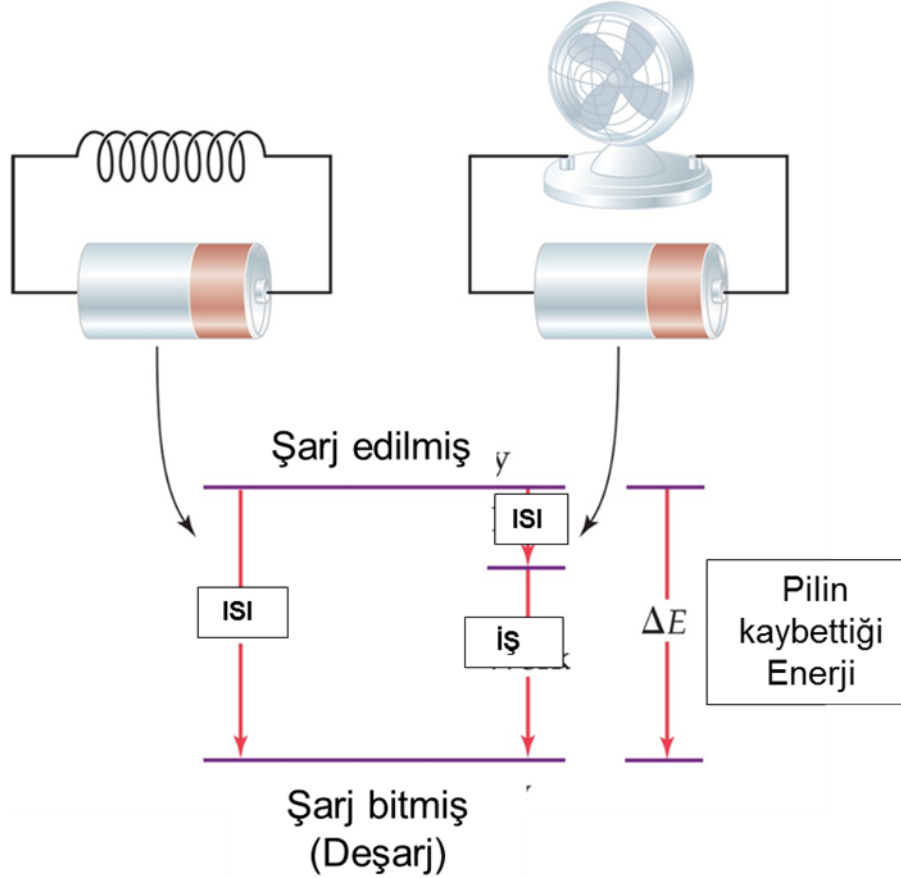
-w iş sistem tarafından çevre üzerinde yapılmıştır

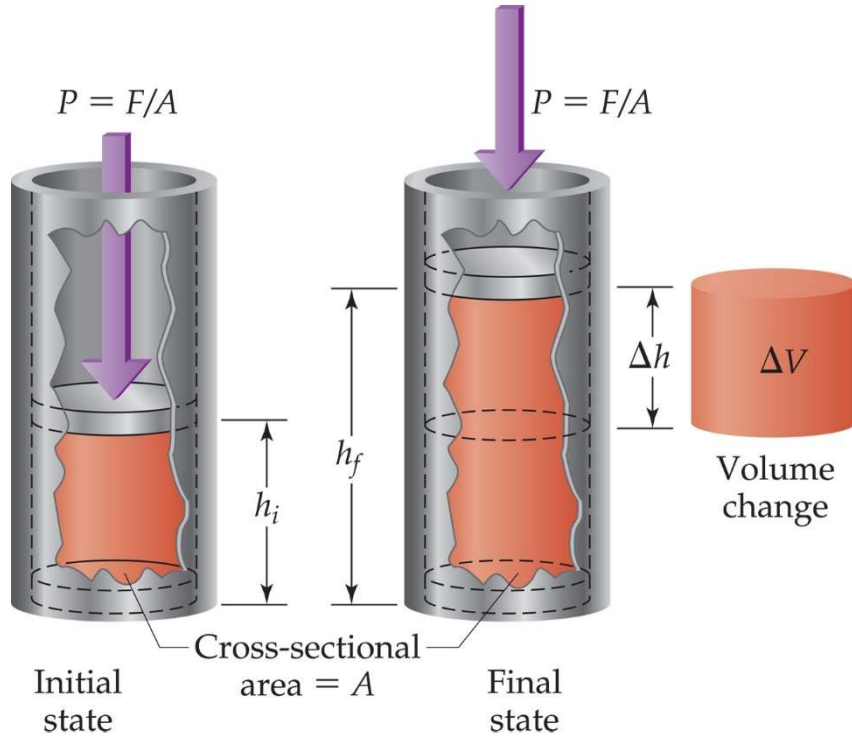
+w iş çevre tarafından sistem üzerinde yapılmıştır

## İŞ ve ISI

•Şarj edilebilir pil örneğinde eğer pil vantilatörü çalıştırmak için harcanıyorsa veya pil su ısıtıcısında kullanılıyorsa

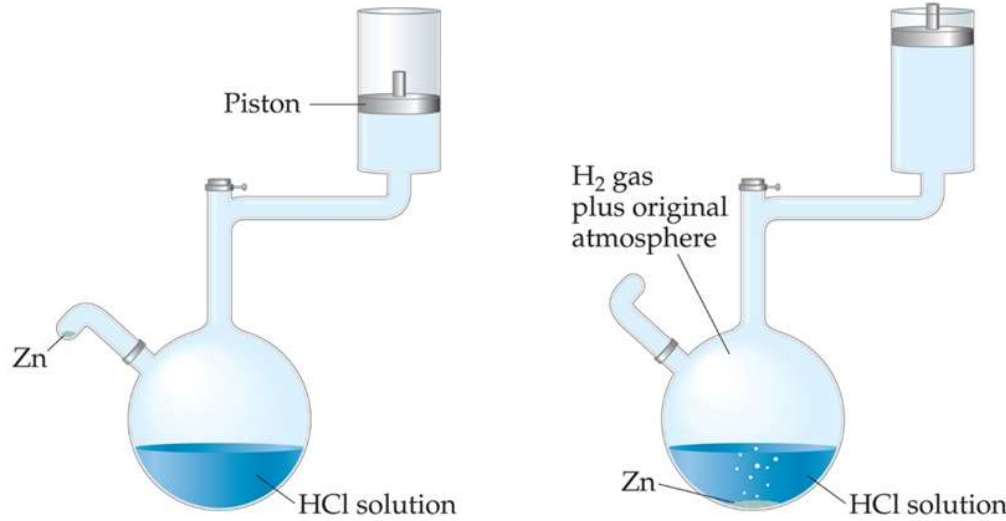
- Her iki durumda da  $\Delta E$  aynıdır.
- Ancak  $q$  ve  $w$  her iki durumda da farklıdır.





# İş

- Açık bir kapta gerçekleşen işlemde yapılan tek iş genellikle buharlaşan maddenin çevreye geçişiyle çevreye doğru iş yapılır.
- Piston modelinde yapılan iş
- $P = f/A \Rightarrow f = P \times A$
- $\Delta h = \Delta V = dx \times A$
- $-W = f \times dx = (P \times A) \times dx = P \Delta V$
- $W = -P \Delta V$
- Bu yüzden iş için P.V işi denir.



$$W = -P \Delta V$$

## « $\Delta E$ », « $q$ » ve « $w$ » nin yönü ve anlamı

- $+q$  : sistem ısı alır
- $-q$  : sistem ısı verir
- $+w$  : sistem üzerinde iş yapılmıştır
- $-w$  : iş sistem tarafından yapılmıştır
- $+\Delta E$  : sistemin kazandığı net enerji
- $-\Delta E$  : sistemin kaybettiği net enerji

# Entalpi

- Bir işlem sabit basınçta gerçekleşiyorsa ve sadece P-V işi yapılıyorsa, ısı akışını ölçmemiz mümkündür ve buna entalpi (H) denir

$$H = E + PV$$

- Eğer sistemdeki değişim sabit basınç altında oluyorsa entalpi değişimi,  $\Delta H$ :

$$\Delta H = \Delta(E + PV)$$

- Bu eşitlik daha açık ve net yazılırsa:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

- $\Delta E = q + w$  ve  $w = -P\Delta V$  olduğundan eşitliğin yerine koyarsak:

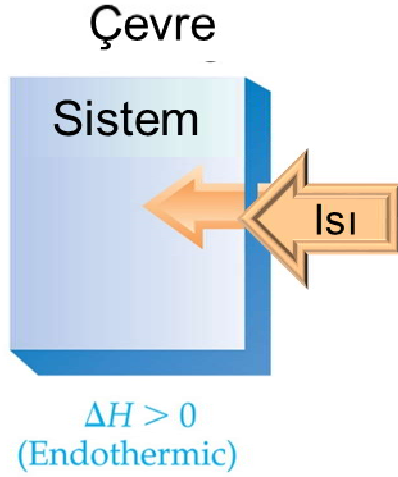
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = (q+w) - w$$

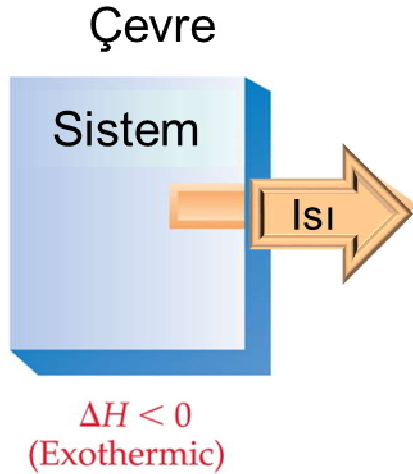
$$\Delta H = q$$

- Böylece sabit basınç altında gerçekleşen entalpi değişimi alınan veya verilen ısıya eşittir.

# Endotermik ve Ekzotermik olma durumları



- Bir işlevde  $\Delta H$  is pozitif ise endotermiktir.

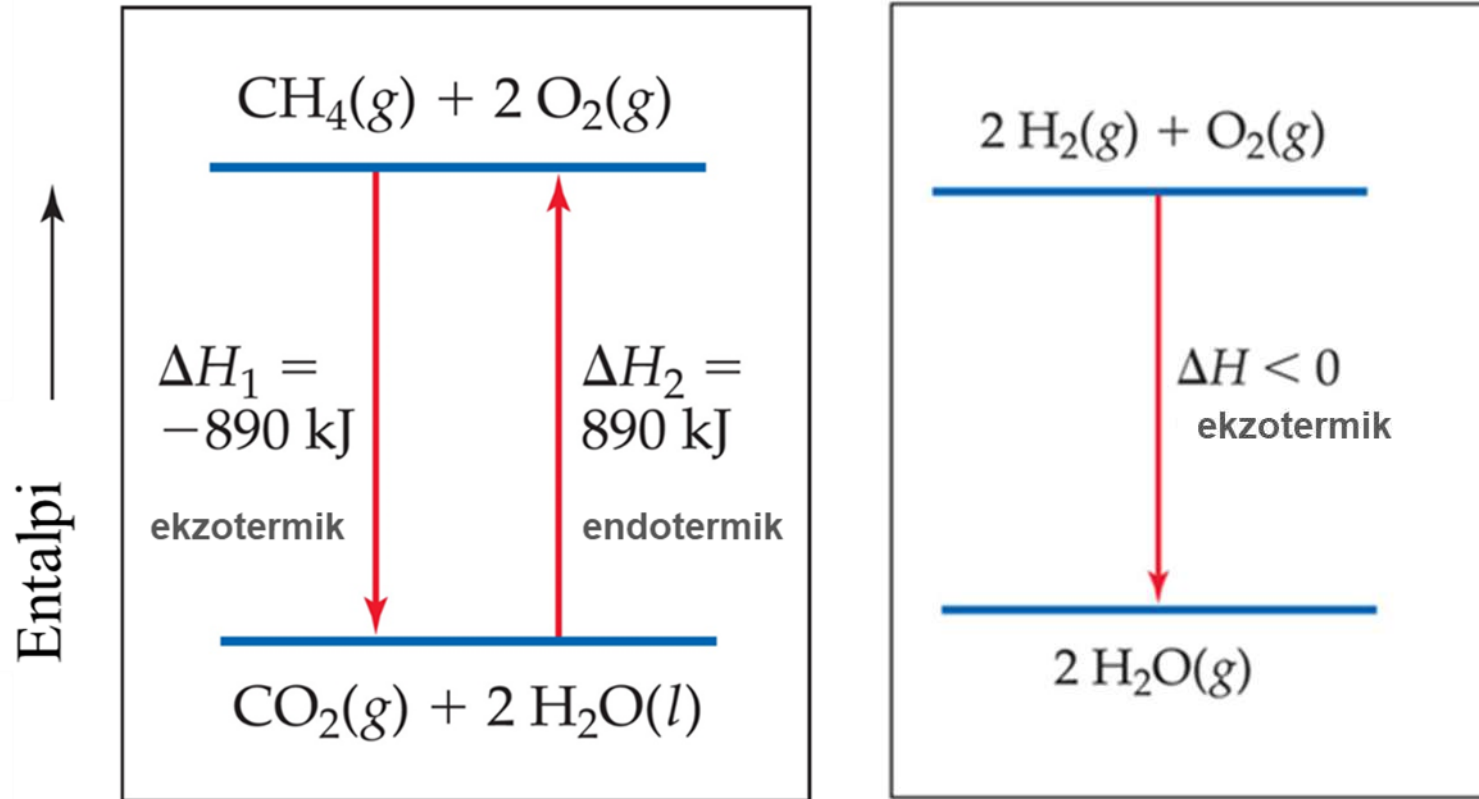


- Bir işlevde  $\Delta H$  is negatif ise ekzotermiktir.

# Tepkimelerin Entalpisi

$\Delta H$  tepkime entalpisi veya tepkime ısı adını alır.

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

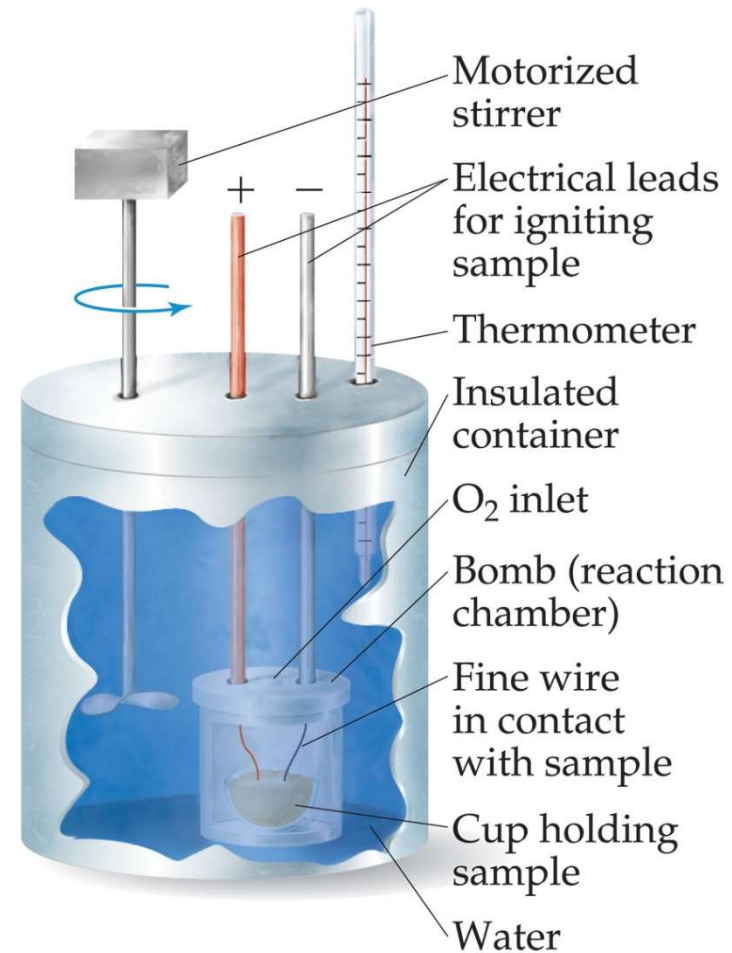
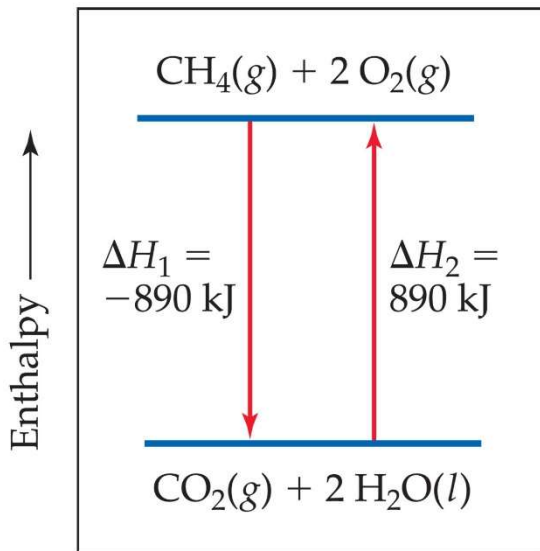


# The Truth about Enthalpy

1. Enthalpy is an extensive property.
2.  $\Delta H$  for a reaction in the forward direction is equal in size, but opposite in sign, to  $\Delta H$  for the reverse reaction.
3.  $\Delta H$  for a reaction depends on the state of the products and the state of the reactants.



# Kalorimetre



Since we cannot know the exact enthalpy of the reactants and products, we measure  $\Delta H$  through calorimetry, the measurement of heat flow.

# Heat Capacity and Specific Heat

- Isı sığası: the temperature of a substance by 1 K (1°C) is its **heat capacity**.
- We define specific heat capacity (or simply specific heat) as the amount of energy required to raise the temperature of **1 g of a substance by 1 K**.

# Heat Capacity and Specific Heat

Specific heat, then, is

$$\text{Specific heat} = \frac{\text{heat transferred}}{\text{mass} \times \text{temperature change}}$$

$$s = \frac{q}{m \times \Delta T}$$

# Constant Pressure Calorimetry



By carrying out a reaction in aqueous solution in a simple calorimeter such as this one, one can indirectly measure the heat change for the system by measuring the heat change for the water in the calorimeter.

# Constant Pressure Calorimetry

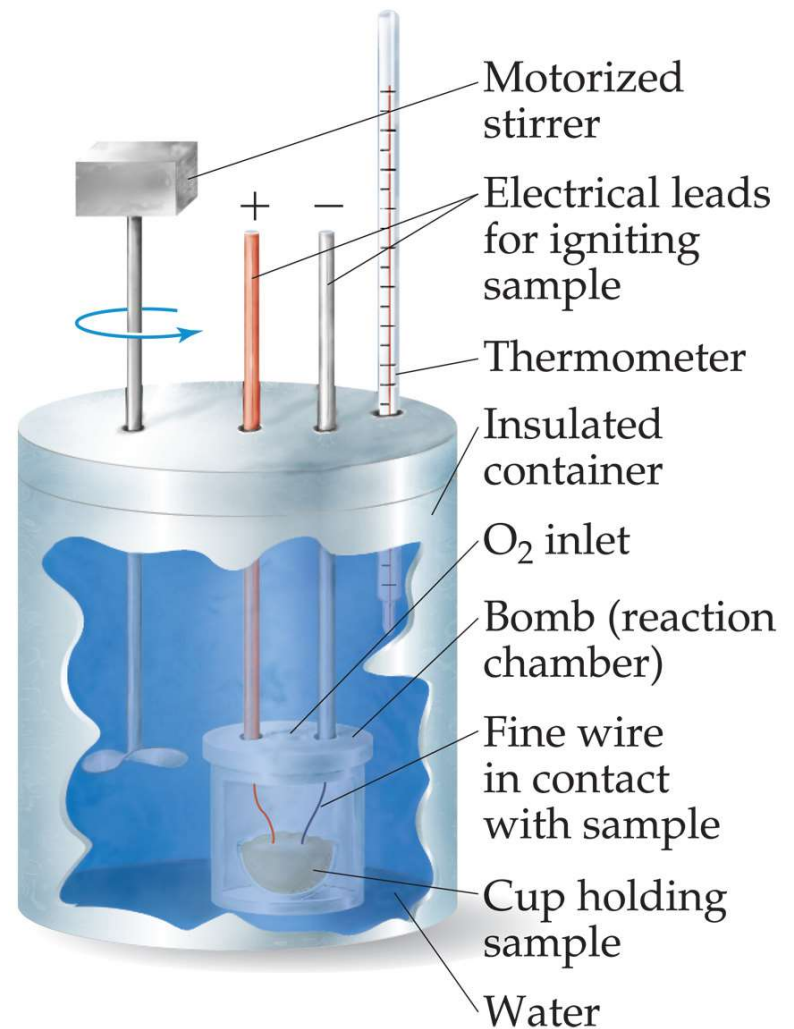


Because the specific heat for water is well known (4.184 J/mol-K), we can measure  $\Delta H$  for the reaction with this equation:

$$q = m \times s \times \Delta T$$

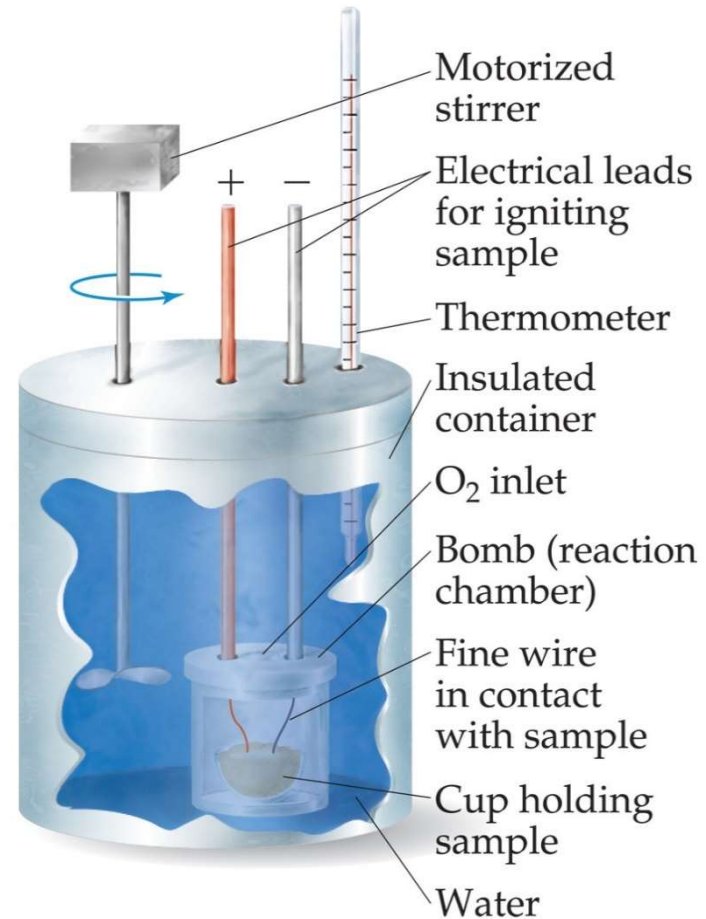
# Bomb Calorimetry

Reactions can be carried out in a sealed “bomb,” such as this one, and measure the heat absorbed by the water.

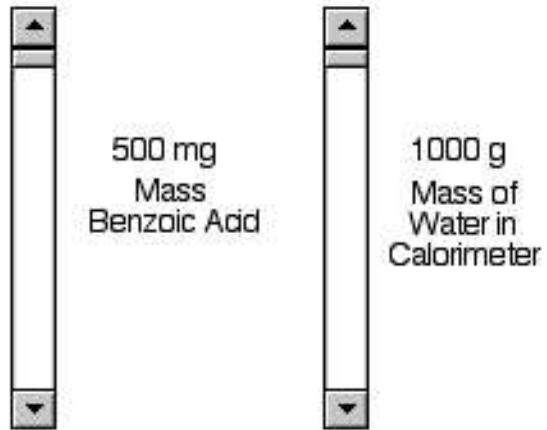


# Bomb Calorimetry

- Because the volume in the bomb calorimeter is constant, what is measured is really the change in internal energy,  $\Delta E$ , not  $\Delta H$ .
- For most reactions, the difference is very small.



# Bomb Calorimetry

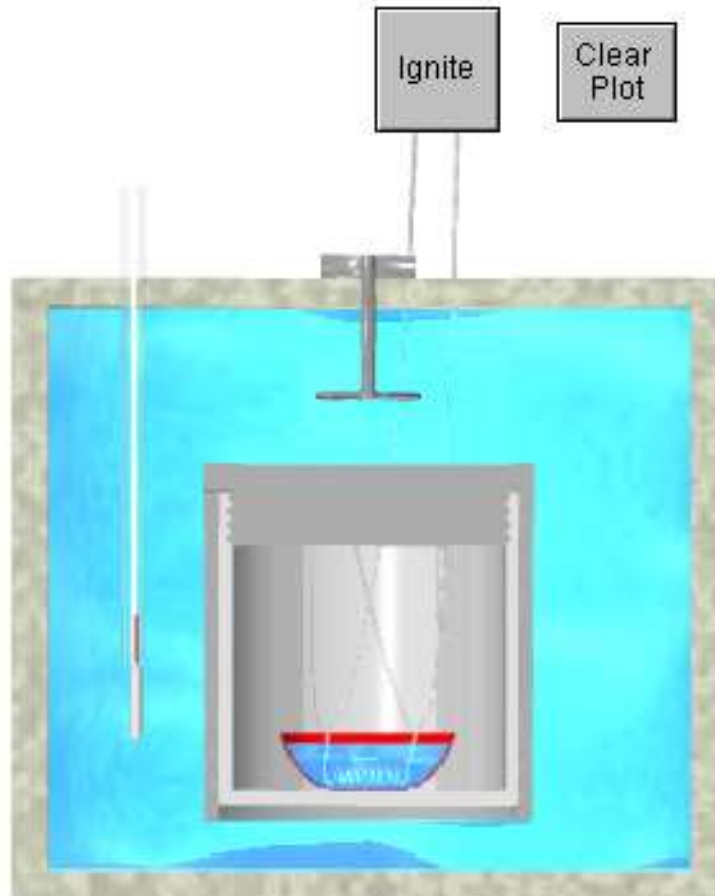
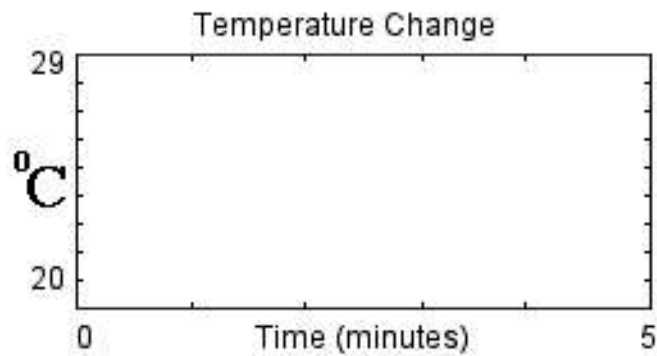


Compounds  
Benzoic Acid

Ignite

Clear Plot

The heat capacity of the calorimeter vessel is  $420\text{J/}^\circ\text{C}$

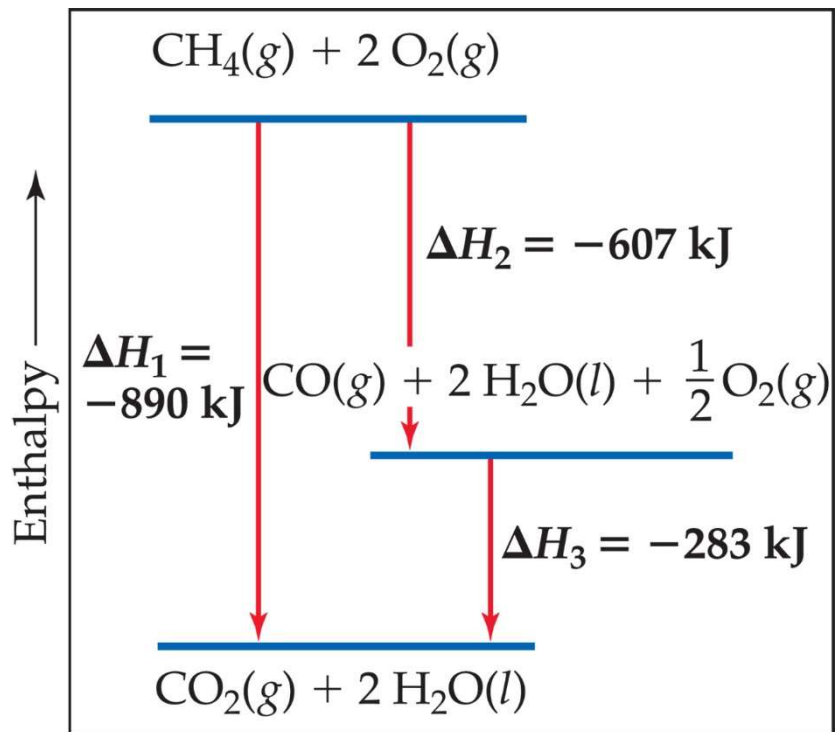




# Hess's Law

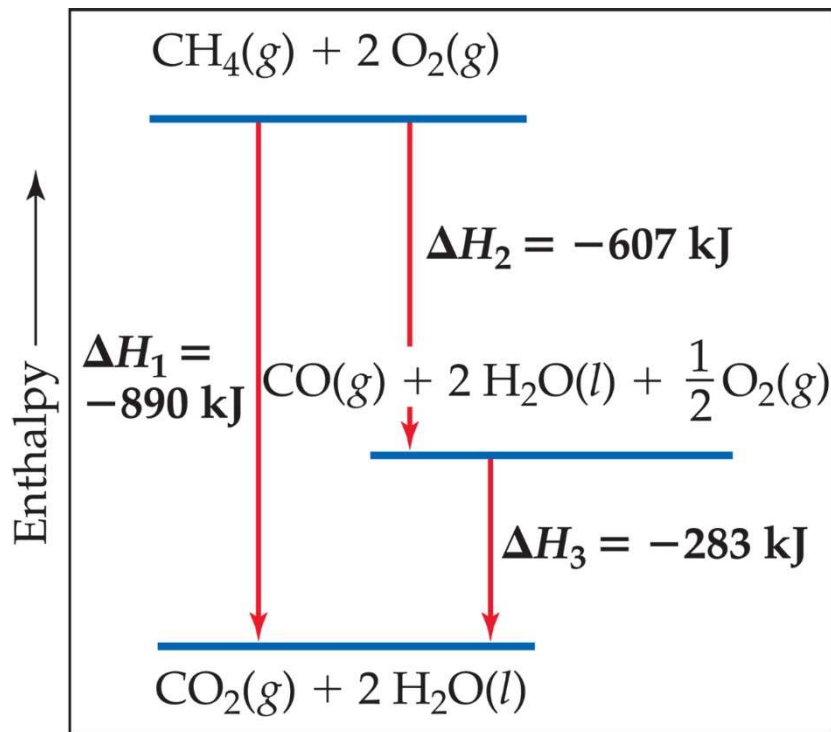
- $\Delta H$  is well known for many reactions, and it is inconvenient to measure  $\Delta H$  for every reaction in which we are interested.
- However, we can estimate  $\Delta H$  using  $\Delta H$  values that are published and the properties of enthalpy.

# Hess's Law



Hess's law states that "If a reaction is carried out in a series of steps,  $\Delta H$  for the overall reaction will be equal to the sum of the enthalpy changes for the individual steps."

# Hess's Law



Because  $\Delta H$  is a **state function**, the total enthalpy change depends only on the initial state of the reactants and the final state of the products.

# Enthalpies of Formation

An enthalpy of formation,  $\Delta H_f$ , is defined as the enthalpy change for the reaction in which a compound is made from its constituent elements in their elemental forms.

# Standard Enthalpies of Formation

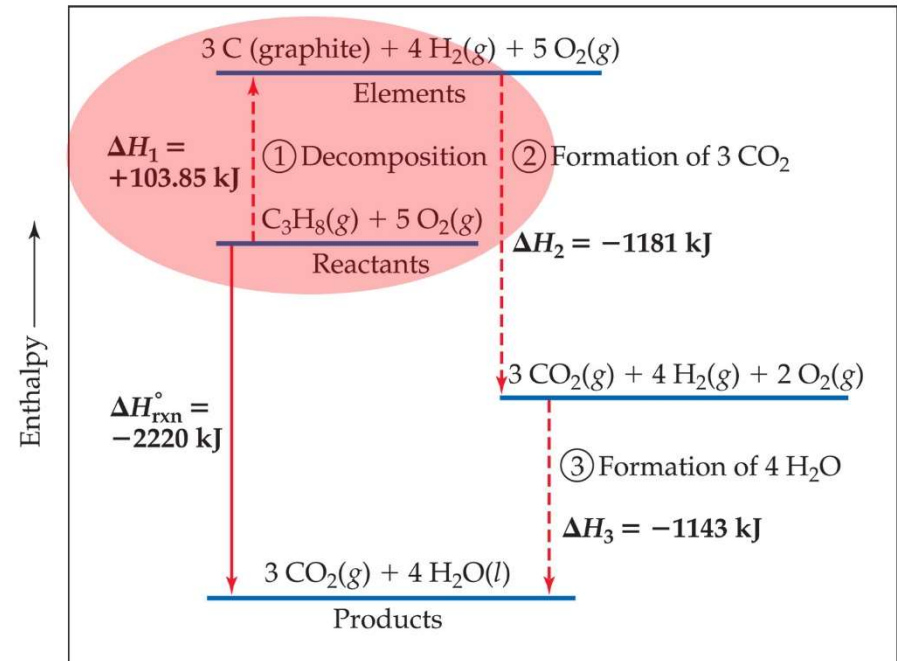
Standard enthalpies of formation,  $\Delta H_f^\circ$ , are measured under standard conditions (25° C and 1.00 atm pressure).

Substance	Formula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Substance	Formula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Acetylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226.7	Hydrogen chloride	HCl(g)	-92.30
Ammonia	NH <sub>3</sub> (g)	-46.19	Hydrogen fluoride	HF(g)	-268.60
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49.0	Hydrogen iodide	HI(g)	25.9
Calcium carbonate	CaCO <sub>3</sub> (s)	-1207.1	Methane	CH <sub>4</sub> (g)	-74.80
Calcium oxide	CaO(s)	-635.5	Methanol	CH <sub>3</sub> OH(l)	-238.6
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103.85
Carbon monoxide	CO(g)	-110.5	Silver chloride	AgCl(s)	-127.0
Diamond	C(s)	1.88	Sodium bicarbonate	NaHCO <sub>3</sub> (s)	-947.7
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68	Sodium carbonate	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s) 1	-130.9
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.7	Sodium chloride	NaCl(s)	-410.9
Ethylene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.30	Sucrose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s)	-2221
Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1273	Water	H <sub>2</sub> O(l)	-285.8
Hydrogen bromide	HBr(g)	-36.23	Water vapor	H <sub>2</sub> O(g)	-241.8

# Calculation of $\Delta H$



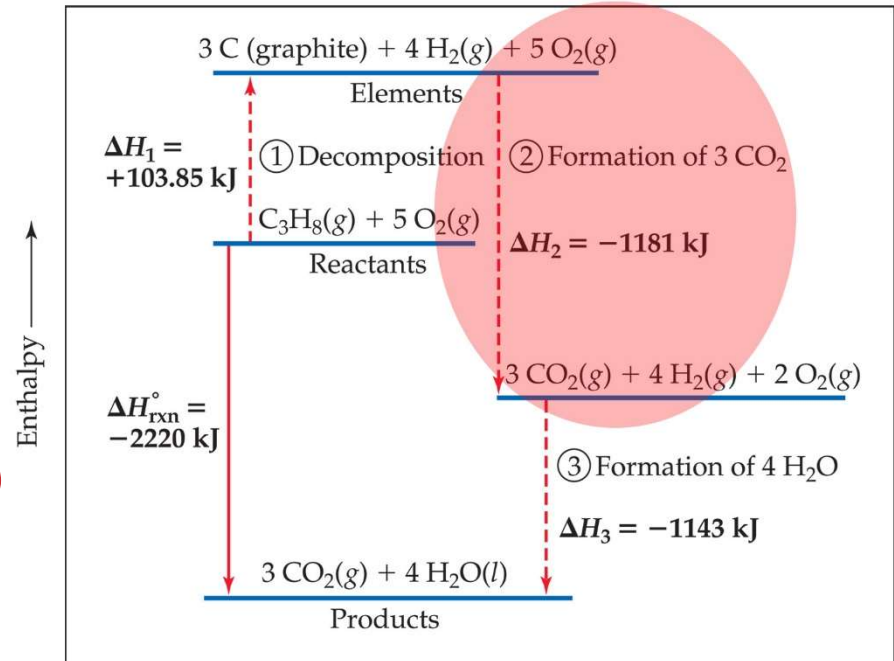
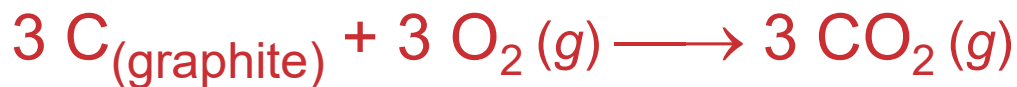
- Imagine this as occurring in 3 steps:



# Calculation of $\Delta H$



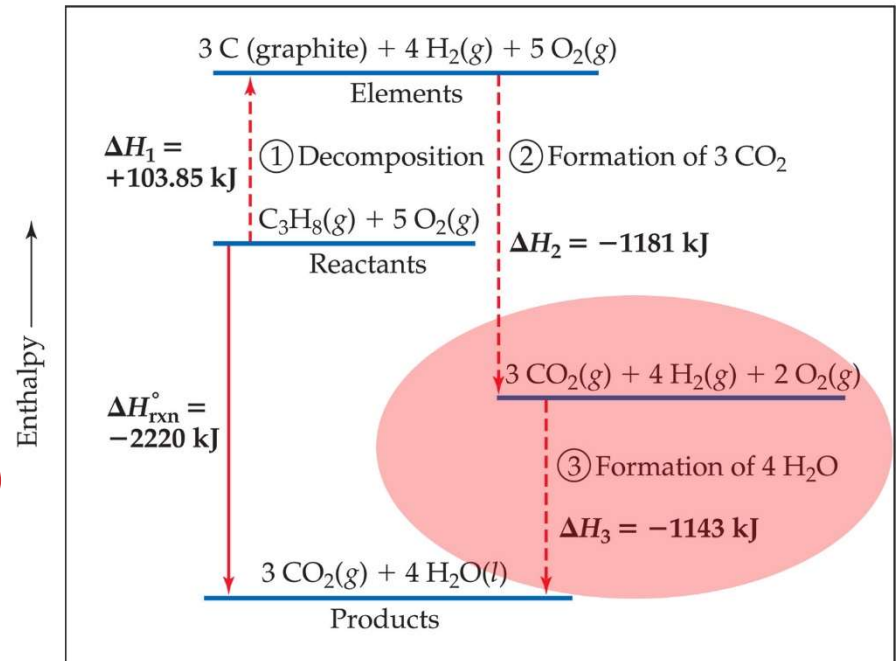
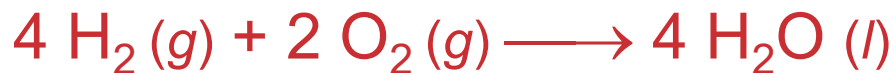
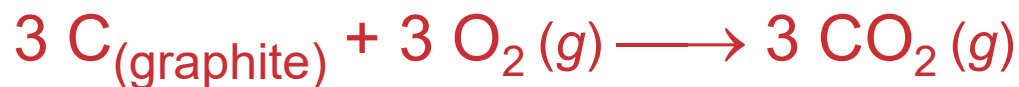
- Imagine this as occurring in 3 steps:



# Calculation of $\Delta H$



- Imagine this as occurring in 3 steps:

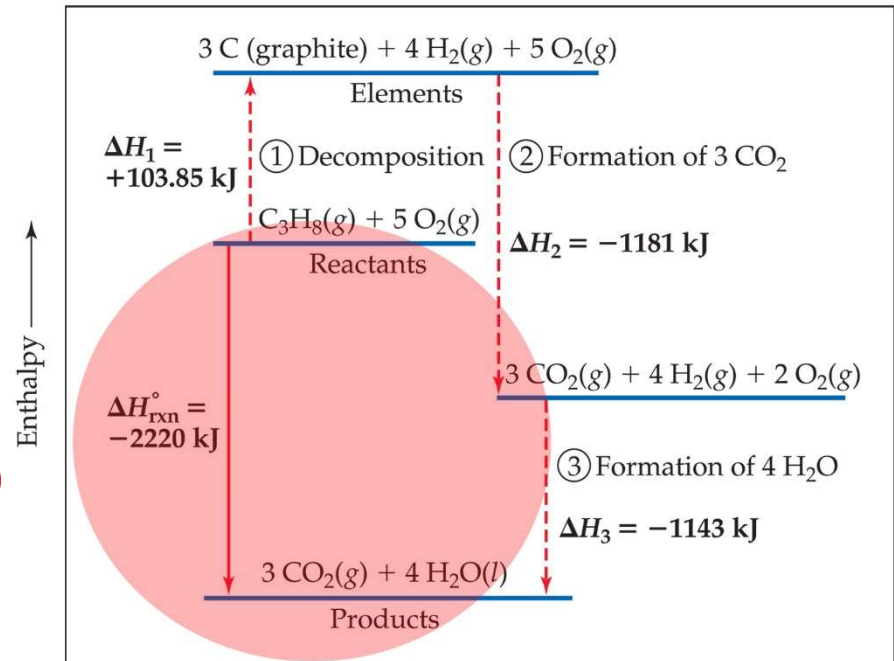
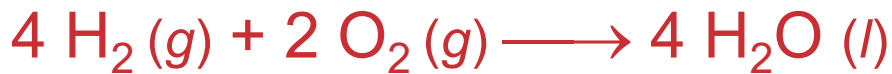
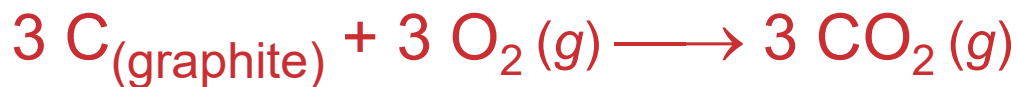




# Calculation of $\Delta H$



- The sum of these equations is:



# Calculation of $\Delta H$

We can use Hess's law in this way:

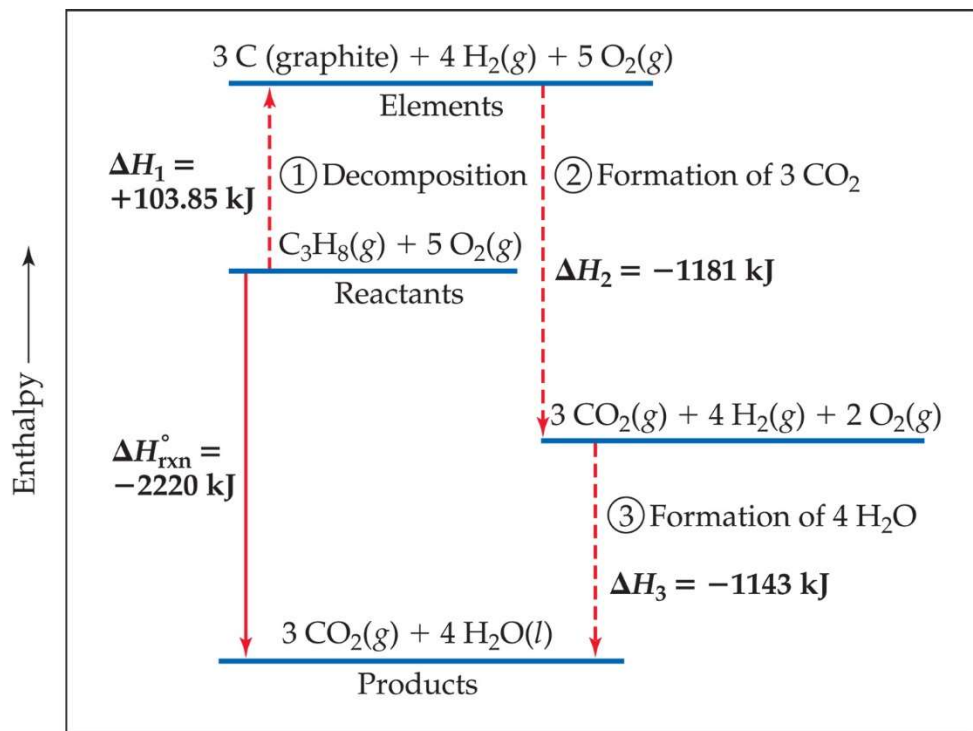
$$\Delta H = \sum n \Delta H_{f(\text{products})}^{\circ} - \sum m \Delta H_{f(\text{reactants})}^{\circ}$$

where  $n$  and  $m$  are the stoichiometric coefficients.

# Calculation of $\Delta H$



$$\Delta H = [3(-393.5 \text{ kJ}) + 4(-285.8 \text{ kJ})] - [1(-103.85 \text{ kJ}) + 5(0 \text{ kJ})]$$



# Energy in Foods

Most of the fuel in the food we eat comes from carbohydrates and fats.

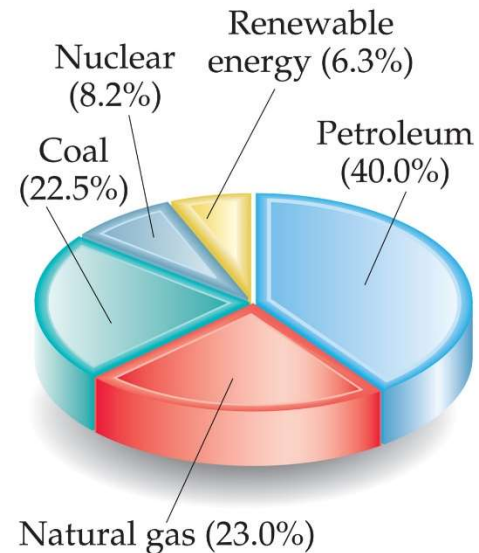
	Approximate Composition (% by mass)			Fuel Value	
	Carbohydrate	Fat	Protein	kJ/g	kcal/g (Cal/g)
Carbohydrate	100	–	–	17	4
Fat	–	100	–	38	9
Protein	–	–	100	17	4
Apples	13	0.5	0.4	2.5	0.59
Beer*	1.2	–	0.3	1.8	0.42
Bread	52	3	9	12	2.8
Cheese	4	37	28	20	4.7
Eggs	0.7	10	13	6.0	1.4
Fudge	81	11	2	18	4.4
Green beans	7.0	–	1.9	1.5	0.38
Hamburger	–	30	22	15	3.6
Milk (whole)	5.0	4.0	3.3	3.0	0.74
Peanuts	22	39	26	23	5.5

\*Beers typically contain 3.5% ethanol, which has fuel value.

# Fuels

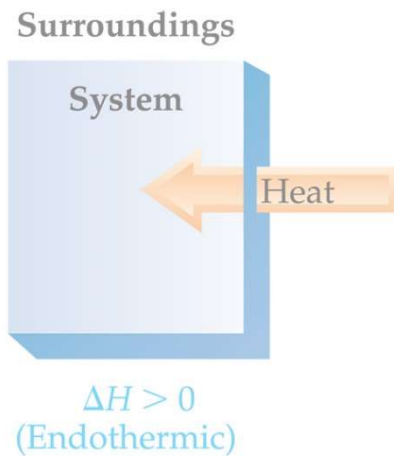
The vast majority of the energy consumed in this country comes from fossil fuels.

	Approximate Elemental Composition (mass %)			Fuel Value (kJ/g)
	C	H	O	
Wood (pine)	50	6	44	18
Anthracite coal (Pennsylvania)	82	1	2	31
Bituminous coal (Pennsylvania)	77	5	7	32
Charcoal	100	0	0	34
Crude oil (Texas)	85	12	0	45
Gasoline	85	15	0	48
Natural gas	70	23	0	49
Hydrogen	0	100	0	142

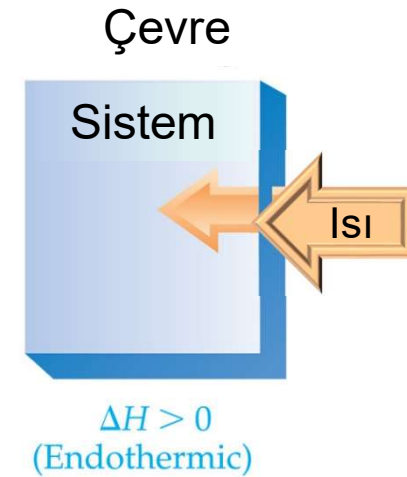


Doç. Dr. yasemin G. İŞGÖR link: <http://80.251.40.59/ankara.edu.tr/isgor/index.html>

# Endothermicity and Exothermicity



A process is endothermic when  $\Delta H$  is positive.



A process is exothermic when  $\Delta H$  is negative.

