

Entalpinin sıcaklıkla değişimi:

Özgöl ısı: Bir maddenin 1 gramının sıcaklığını 1 °C arttırmak için gerekli olan ısı enerjisi miktarıdır. Sabit hacimdeki özgöl ısı Q_v ve sabit basınçta özgöl ısı Q_p şeklinde gösterilir. Sabit basınçtaki özgöl ısı, maddenin birim kütlesinin sıcaklığını sabit basınçta bir derece yükseltmek için gerekli enerji şeklinde tarif edilir. Sabit basınçta özgöl ısı, sabit hacimdeki özgöl ısıdan her zaman büyüktür. Bunun nedeni, sistem sabit basınçta genişlerken yaptığı iş için fazladan bir enerjinin gerekli olmasıdır. Özgöl ısı birimi kullanılan birim sistemine göre, J/gK, J/g°C veya kal/g°C vb olabilir.

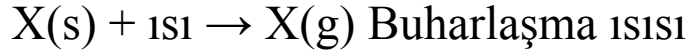
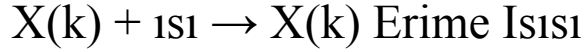
Sabit basınçtaki özgöl ısı: $C_p = \frac{Q_p}{\Delta T}$ ve $Q_p = \Delta H$ olduğundan

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

$$H_{T_1} - H_{T_2} = C_p (T_2 - T_1)$$

ENDOTERMİK DEĞİŞİMLER

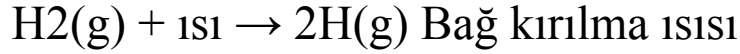
Erime, kaynama, buharlaşma, süblimleşme



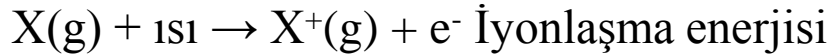
Katıların çoğunun suda çözünmesi



Bağ kırılması

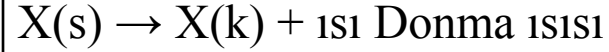


Elektron koparılması



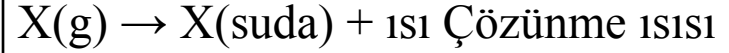
EKZOTERMİK DEĞİŞİMLER

Donma, yoğunlaşma, kırağlaşma



Bazı katıların suda çözünmesi ve tüm gazların

suda çözünmesi



Yanma tepkimeleri (N₂ gazının yanması hariç)



Nötrleşme tepkimeleri



Örnek 1: $\text{CaCO}_{3(k)} + \text{SiO}_{2(k)} \rightarrow \text{CaSiO}_{3(k)} + \text{CO}_{2(g)}$
Tepkimesi için:

Bileşik	ΔH^0 (kJ/mol)	C_p^0 (J/deg.mol)
$\text{CaCO}_{3(k)}$	-1207,6	83,5
$\text{SiO}_{2(k)}$	-910,7	44,4
$\text{CaSiO}_{3(k)}$	-1634,9	85,3
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,51	37,1

Özgül ısı değerlerini kullanarak bu reaksiyonun 50 °C'deki (323 K) entalpi değerini bulunuz.

$$\Delta H^0_R = \sum \Delta H^0_{f, \text{ürünler}} - \sum \Delta H^0_{f, \text{girenler}}$$

$$\Delta H^{298}_R = -393,51 - 1634,9 - (-1207,6 - 910,7) = +89,89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + C_p (T_2 - T_1)$$

$$\text{CaCO}_{3(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -1207,6 + 0,0835(323-298) = -1205,5125 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{SiO}_{2(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -910,7 + 0,0444(323-298) = -909,59 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CaSiO}_{3(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -1634,9 + 0,08527(323-298) = -1632,76825 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CO}_{2(g)} \text{ için } \Delta H_{323} = -393,51 + 0,03713(323-298) = -392,582 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{323}_R = -392,582 - 1632,76825 - (-909,59 - 1205,5125) = +89,7522 \text{ kJ/mol}$$



Tepkimesi için:

Bileşik	ΔH^0 (kJ/mol)	C_p^0 (J/deg.mol)
$\text{PbCO}_{3(k)}$	-699,2	87,4
$\text{CaSO}_{4(k)}$	-1425,2	99,0
$\text{PbSO}_{4(k)}$	-919,97	103,2
$\text{CaCO}_{3(k)}$	-1207,6	83,5

Özgül ısı değerlerini kullanarak bu reaksiyonun 50 °C'deki (323 K) entalpi değerini bulunuz.

$$\Delta H^0_R = \sum \Delta H^0_{f, \text{ürünler}} - \sum \Delta H^0_{f, \text{girenler}}$$

$$\Delta H^{298}_R = -1207,6 - 919,97 - (-1425,2 - 699,2) = -3,17 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CaCO}_{3(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -1207,6 + 0,0835(323-298) = -1205,5125 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{PbSO}_{4(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -919,97 + 0,1032(323-298) = -917,39 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CaSO}_{4(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -1425,2 + 0,099(323-298) = -1422,725 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{PbCO}_{3(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -699,2 + 0,0874(323-298) = -697,015 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{323}_R = -1205,5125 - 917,39 - (-1422,725 - 697,015) = -3,1625 \text{ kJ/mol}$$

Entropi (Entropy):

İstemli (kendiliğinden – spontaneous) değişimler: Doğadaki olayların çoğu istemli (spontaneous) şekilde gerçekleşir. Böyle olaylar bir dış etki tarafından yönlendirmeye ihtiyaç olmaksızın kendiliğinden meydana gelirler. Jeolojik açıdan bakıldığında, maddelerin (mineraller-kayaçlar) her zaman en az düzeyde enerjik, en yüksek düzeyde düzensiz olma isteği vardır. Örneğin, nehirler her zaman yüksek rakımlı alanlardan (yüksek potansiyel enerjili) daha düşük rakımlı (düşük potansiyel enerjili) alanlara akarlar. Maden suyu şişesinin kapağını açıldığında gaz bir anda havaya yayılır. Isı her zaman sıcaktan soğuğa akar. Termodinamięin II. Kanunu bu tek yönlü eğilimi veya dönüşümü açıklamaya çalışır. Doğada veya günlük yaşamda bazı olaylar ise asla kendiliğinden gerçekleşmez (paslı demirin tekrar eski haline dönmesi, suyun da hidrojen ile oksijen gazına kendiliğinden dönüşmesi vb.). İstemli tepkimeler endotermik (oda sıcaklığına bırakılan buz parçasının erimesi) veya ekzotermik (demirin paslanması) yönde olabilir.

Oda sıcaklığına bırakılan buz ısı alarak eridiğinde moleküllerin iç enerjileri artar; dolayısıyla sıvı suyun iç enerjisi aynı kütledeki buzun iç enerjisinden daha yüksek olur. Bu durum istemlilik için minimum enerji eğiliminin her zaman gerekli olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla, değişimlerin istemli olup olmaması her zaman enerjiye ilişkili değildir. Çünkü enerjiye bağlı olmayan istemli olaylar da söz konusudur. Bir gazın küçük hacimli bir kaptan daha büyük hacimli bir kaba alınması durumunda, gaz tanecikleri enerjiye ihtiyaç duymaksızın genişler. Moleküllerin, küçük bir hacimdeyken kabın herhangi bir yerinde bulunma olasılığı yüksek, fakat hacim büyüdüğünde moleküllerin kabın herhangi bir yerinde bulunma olasılığı düşüktür. Bu durum, moleküllerin kabın herhangi bir yerinde bulunma olasılığındaki belirsizliği artırır. Bu belirsizliğin artması sistemin düzensizliğini de artırır (Entropi). Sonuç olarak; sadece sistemdeki enerji değişikliklerine (ΔH gibi) bakarak bir tepkimenin istemli olup olmayacağına karar verilemez. Dolayısıyla, bütün ekzotermik tepkimeler istemlidir; bütün endotermik tepkimeler istemsizdir gibi bir genelleme yapmak yanlış olur. Örneğin; oda sıcaklığına bırakılan buz parçasının erimesi olayı bildiğiniz gibi endotermik ve istemlidir. Buz parçasının eriyerek yüksek enerjili sıvı suya dönmesi durumunda katı hâldeki düzenli su molekülleri daha düzensiz bir yapıya ulaşır. Sizce sistemdeki bu durum nasıl açıklanabilir?(Dursun vd., 2012).

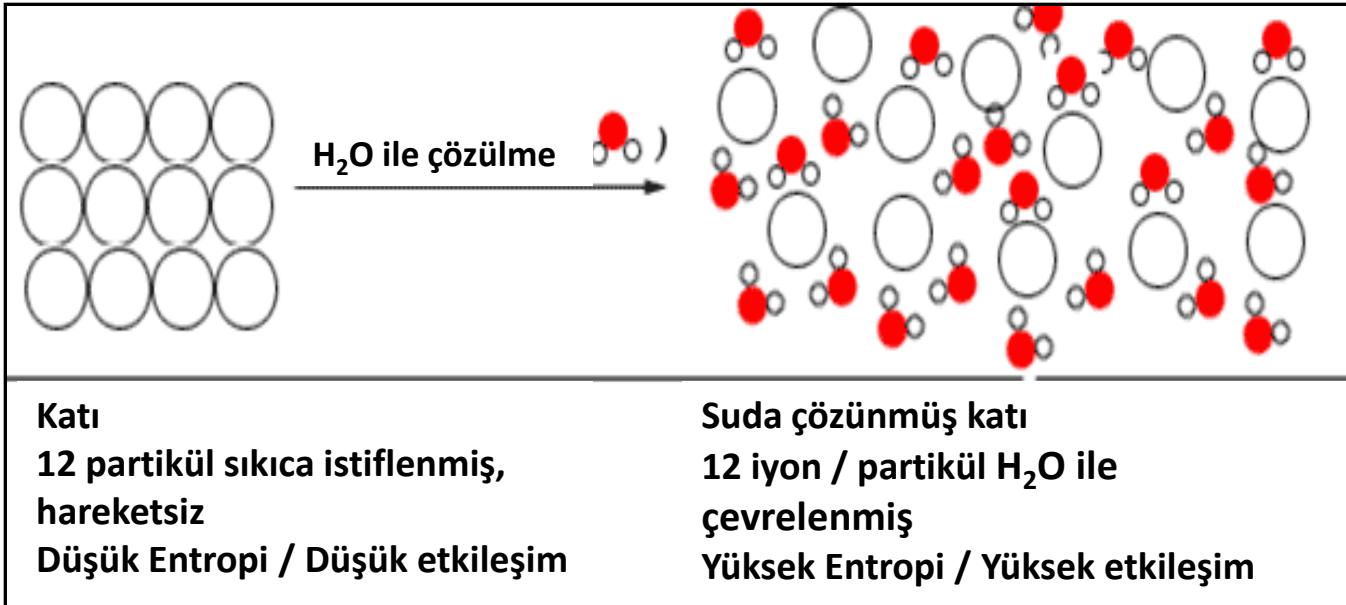
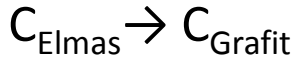
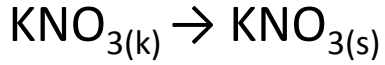
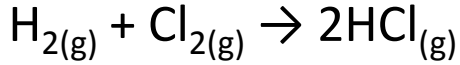
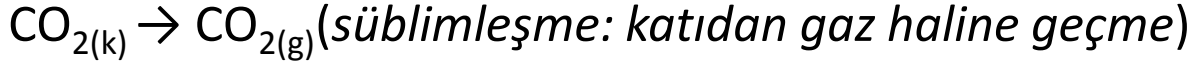
İstemli değişmenin nedenini açıklayan temel düşünce maddenin düşük enerjili ve daha düzensiz olma eğilimidir. Yukarıda istemlilik ile enerji arasındaki ilişki tartışılmıştı. Acaba istemlilik ile düzensizlik eğilimi arasında nasıl bir ilişki vardır? Bu ilişki en iyi şekilde entropi kavramı adı altında açıklanabilir.

Entropi kullanılmayan termal enerjinin bir ölçüsüdür. Termal enerji moleküllerin termal hareketlerinden kaynaklanan ısı enerjisi olduğuna göre, entropi, bir sistemin düzensizliği ve gelişigüzeliliğinin bir ölçüsü olarak da tanımlanabilir. Entropi “S” sembolü ile gösterilir. Birimi $J K^{-1} mol^{-1}$ dür. Sistemin entropisinin artması sistemin düzensizliğini artırırken enerji verme kabiliyetini yani işe yararlılığını da artırmaktadır.

- Bir sistemdeki düzensizlik veya gelişigüzelilik arttıkça entropi de o oranda artar.
- Katı halden sıvı veya gaz haline dönüşen bir maddenin entropisi daima artar.
- Saf bir katı veya sıvı bir çözücü içinde çözüldüğünde entropisi artar.
- Herhangi bir gaz çözücü içinden ayrıldığında entropide artış olur.
- Entropi genellikle artan moleküler karmaşıklık ile artar.
- Mol sayısının artması ile sonuçlanan tepkimeler sistemin entropisini arttırır.

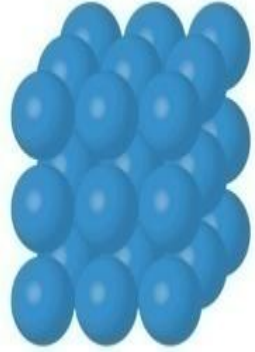
Örnek:

Aşağıdaki tepkimelerin hangisinde entropi artışı en yüksektir.

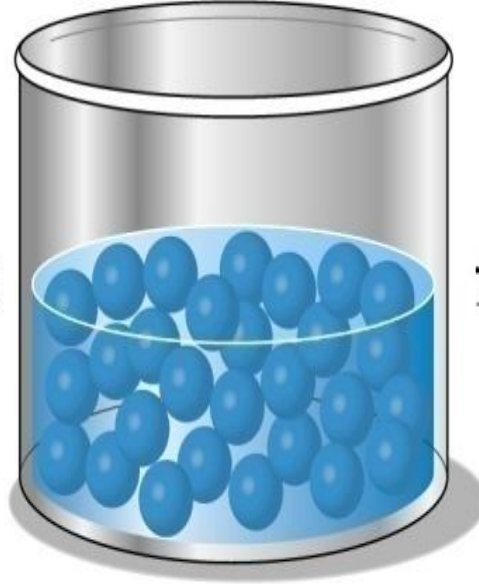


Düşük gelişigüzellik
(düşük entropi)

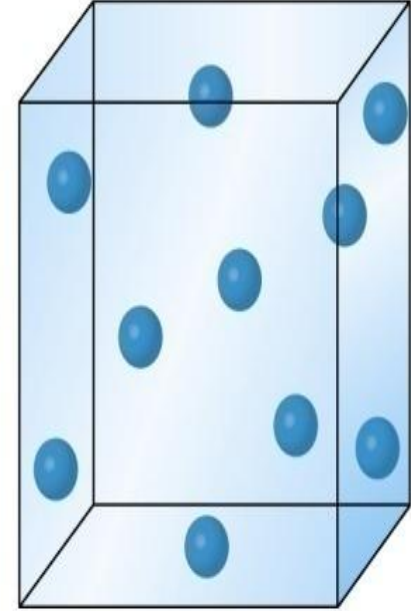
Yüksek gelişigüzellik
(yüksek entropi)



$\Delta S > 0$
 $\Delta S < 0$



$\Delta S > 0$
 $\Delta S < 0$



Kati

Sıvı

Gaz