

## 10. Hafta Kimyasal Termodinamik

### TERMODİNAMİĞİN SIFIRINCI YASASI

Termodinamiğin dört yasasından en basiti olan sıfırıncı yasa R.H. Fowler tarafından termodinamik yasaların en son ortaya konulanıdır. Bu yasaya göre, eğer bir sistem ile birbirinden farklı iki ayrı sistem ayrı ayrı sıcaklık denklığı içinde ise bu iki sistem de birbiri ile sıcaklık denklığı içindedir. En son ortaya konulan bu çok basit yasa, dördüncü yasa olacak kadar önemli bulunmadığından sıfırıncı yasa olarak adlandırılmıştır.

Gerekli örnek ve formüller tahtada verilmiştir.

### TERMODİNAMİĞİN BİRİNCİ YASASI. ENERJİNİN KORUNUMU

Enerjinin korunumu yasası termodinamiğin birinci yasası olarak alınmıştır. Bu yasaya göre, enerji ancak bir şeklinden diğer bir şekline dönüştürülebilir ama asla yoktan yaratılamadığı gibi varken de yok edilemez.

Joule mekanik ve elektrik enerjilerini ısıya dönüştürmek için çalıştı. Joule, suya batırılmış bir çarkı düşen bir ağırlığın çevirmesi sonucu suyun ısınmasını gözleyerek mekanik enerjinin ısıya dönüştürüldüğünü ileri sürdü. Benzer deneylere, bir seri halinde, farklı ağırlıklar ve farklı miktarda su kullanarak ve hatta su yerine cıva kullanarak devam etti. Joule, ayrıca elektrik akımının ısıtıcı etkisini ve sıkıştırılan gaza verilen işin ısıya dönüşmesini inceledi. Bu çalışmalar sonunda Joule, aynı miktardaki işin daima aynı miktarda ısıya dönüştüğünü buldu. Bugünkü modern anlamda iş ile ısı arasında  $4,184 \text{ J (joule)} = 1 \text{ cal}$  denklığının olduğunu Joule ilk kez ortaya koymuştur.

Bir sistemin alması olası enerji şekillerinin toplamı o sistemin iç enerjisi olarak tanımlanır ve genellikle  $u$  ile simgelenir. Bir sistemin alması olası enerjiler, sistemi oluşturan atomlar, moleküller, iyonlar ve atom altı parçacıklar arasındaki itme ve çekme enerjileri yanında tüm bu parçacıkların kinetik enerjileri olarak sistemde depolanır.

Bir sistemin mutlak iç enerjisi için, sistemin içerdiği tüm taneciklerin sahip olabileceği enerji türleri toplanabilir. Buna göre, bir sistemin  $u$  toplam iç enerjisi

Gerekli örnek ve formüller tahtada verilmiştir

Bir termodinamik sistemin iç enerjisindeki değişim sistem ile ortam arasındaki ısı ve iş alışverişlerinin cebirsel toplamına eşit olup

Gerekli örnek ve formüller tahtada verilmiştir

Bu bağıntı termodinamiğin birinci yasasının matematiksel ifadesidir.

Sistemin iç enerjisini arttıracak yöndeki iş ve ısı alışverişlerinin artı işaretle, azaltacak yöndeki iş ve ısı alışverişlerinin eksi işaretle alındığı bir ideal gaz sistemi

Gerekli örnek ve formüller tahtada verilmiştir

Bu bağıntı termodinamiğin birinci yasasının matematiksel ifadesidir.

Sistemin iç enerjisini arttıracak yöndeki iş ve ısı alışverişlerinin artı işaretle, azaltacak yöndeki iş ve ısı alışverişlerinin eksi işaretle alındığı bir ideal gaz sistemi şekilde verilmiştir.

Hesaplama yaparken, değerleri izlenen yola bağlı olarak değişen  $q$  ve  $w$  işaretlerine çok dikkat etmek gerekmektedir.

Bir sistemin iç enerjisindeki değişme sabit hacim altındaki (izokorik) değişmelerde  $q_v$  ısı alışverişine eşit olarak yazılabilir. Buna göre sistemde hacim değişimi olmadığından  $w$  mekaniksel işi sıfırdır. Böylece iç enerji değişmesi

Gerekli örnek ve formüller tahtada verilmiştir

### **ENTALPİ**

İç enerji gibi, entalpi de bir hal fonksiyonudur. Bir sistemin iki hali arasındaki entalpi farkı, sistemin yalnızca ilk ve son haline bağlı olup arada izlenen yola bağlı değildir. Bir döngü için, yani bir sistemin herhangi bir halinden çıkılıp çeşitli basamaklar izlendikten sonra yine o haline geri dönülmesinde iç enerji gibi entalpi değişimi de sıfırdır.

İdeal davrandığı varsayılan gazları entalpisi yalnızca sıcaklıkla değişir. Sıcaklık sabit kaldığı sürece hacim veya basınç değişimi ideal davranan gazların entalpisini değiştirmez.

Gerekli örnek ve formüller tahtada verilmiştir

### **REAKSİYON ENTALPİSİ**

Sabit hacim altında yürüyen kimyasal reaksiyonlardaki ısı alışverişine reaksiyonun iç enerji değişimi veya kısaca reaksiyon iç enerjisi adı verilir ve  $Q_v$  ile simgelenir. Benzer şekilde, sabit basınç altında yürüyen reaksiyonlardaki ısı alışverişine reaksiyonun entalpi değişimi veya kısaca reaksiyon entalpisi denir ve  $\Delta H$  ile simgelenir.

Eğer reaksiyona giren ve çıkan maddeler standart olarak kabul edilen 298 K ve 1 atm'de iseler ısı alışverişine standart reaksiyon entalpisi denir ve genellikle  $\Delta H^\circ$  ile simgelenir. ( $^\circ$ ) simgesi genellikle reaksiyonun 1 atm sabit basınç altında yürütüldüğünü gösterir; reaksiyon sıcaklığı ise  $\Delta H^\circ_{298}$  olarak belirtilir.  $\Delta H^\circ$  simgesini 1 atm ve 298 K olarak kabul edilen standart koşullarda yürüyen reaksiyonlar için kullanılır. Eğer, reaksiyon standart koşullarda bulunan elementlerden yine standart koşullarda bulunan bir bileşiğin oluşumunu gösteriyorsa, bu reaksiyon sırasındaki ısı alışverişine, oluşan bileşik için standart oluşum entalpisi adı verilir ve genellikle  $\Delta H_f^\circ$  ile simgelenir.

Kimyasal reaksiyonlar sırasındaki ısı alışverişi reaksiyonun incelenmesinde önemli bir yer tutar. Reaksiyonların ısı salan (ekzotermik) veya ısı alan (endotermik). Reaksiyon entalpisi reaksiyondan çıkan maddelerin oluşum entalpileri toplamından, reaksiyona giren maddelerin oluşum entalpileri toplamı çıkarılarak hesaplanır. Ekzotermik reaksiyonlar için, reaksiyona giren maddelerin entalpileri toplamı, reaksiyondan çıkan maddelerin entalpileri toplamından daha büyük olduğundan reaksiyon entalpisi  $\Delta H$  eksidir ve sistem ısı salar. Endotermik reaksiyonlar için, reaksiyondan çıkan maddelerin entalpileri toplamı reaksiyona giren maddelerin entalpileri toplamından daha büyük olduğu için  $\Delta H$  artıdır ve sistem ısı alır.

Standart oluşum entalpilerinden reaksiyon entalpisinin bulunması için verilen bağıntı tahtadadır.

### **HESS YASASI**

Bileşiklerin oluşum entalpileri ve reaksiyon entalpileri sıcaklık ve basınca bağlıdır. Bunun için, aynı koşullarda ölçülen  $\Delta H$  değerleri birbiri ile kıyaslanabilir ve ancak aynı koşullar altında ölçülen  $\Delta H$  değerleri toplanıp veya çıkarılabilir.

Çoğu termokimyasal hesaplamaların tabanında G.H. Hess tarafından 1840 yılında açıklığa kavuşturulan ısı toplamlarının sabitliği yasası bulunmaktadır. Hess yasasına göre kimyasal

reaksiyon entalpisi, reaksiyonun bir basamaklı veya çok basamaklı olarak yürümesinden bağımsızdır. Aslında reaksiyon entalpisinin bu özeliği, entalpinin hal fonksiyonu olmasından kaynaklanmakta ve termodinamiğin birinci yasasına bağılı bulunmaktadır. Buna göre, reaksiyona giren maddelerin bulunduğu birinci halden, reaksiyondan çıkan maddelerin bulunduğu ikinci hale geçişteki AH entalpi değişimi izlenen yola bağılı değildir. Bir yoldan veya ardarda birkaç yolun birleşmesi ile de olsa aynı ilk halden aynı son hale varıldığında entalpi değişimi aynıdır.

Gerekli bağıntılar ve soru çözümleri tahtada görölmektedir.

### **REAKSİYON ENTALPİSİ VE REAKSİYON İÇ ENERJİSİ ARASINDAKİ İLİŞKİ**

Bir reaksiyonun reaksiyon iç enerjisi  $\Delta U$  ile reaksiyon entalpisi  $\Delta H$  arasında

Gerekli örnek ve formüller tahtada verilmiştir

Reaksiyon iç enerjisi ile reaksiyon entalpisi arasında,

Gerekli örnek ve formüller tahtada verilmiştir

Sıvıların ve katıların hacimlerindeki değişmeler, gaz hacimlerinin değişmeleri yanında ihmal edilebilecek kadar küçük kaldığından gözönüne alınmaz.