

İçindekiler

15	Kimyasal Termodinamik	548
	Isı Değişimleri ve Termokimya	550
15-1	Termodinamiğin Birinci Kanunu	550
15-2	Bazı Termodinamik Kavramlar	552
15-3	Entalpi Değişimleri	553
15-4	Kalorimetri	553
15-5	Termokimyasal Eşitlikler	555
15-6	Standart haller ve Standart Entalpi Değişimleri	558
15-7	Standart Molar Oluşum Entalpisi, ΔH_f°	559
15-8	Hess Kanunu	561
15-9	Bağ Enerjileri	565
15-10	İç Enerji Değişimleri, ΔE	568
15-11	ΔH ve ΔE Arasındaki İlişki	574
	Fiziksel ve Kimyasal Değişimlerin İstemliliği	575
15-12	İstemliliğin İki Yönü	575
15-13	Enerji ve Madde Dağılımı	576
15-14	Entropi, S ve Entropi Değişimi, ΔS	580
15-15	Termodinamiğin İkinci Kanunu	586

15-16	Serbest Enerji Değişimi, ΔG ve İstemlilik	588
15-17	İstemliliğin Sıcaklığa Bağlılığı	591
	Anahtar Terimler	595
	Alıştırmalar	596

Kimyasal Termodinamik

15



Termit tepkimesi, erimez (bükmez) çelik (demir) ve alüminyum oksit (termit) üzere alüminyum tozu ve demir oksitün erimesiyle ilgili ekzotermik bir tepkimedir. Bu olay burada Salt Lake City şehrine yeni hafif raylı bir hat döşeme işlerinde çok sayıda kaynağı birleştirmek için kullanılmaktadır. (© David J. Wray, Salt Lake Tribune)

Hedefler

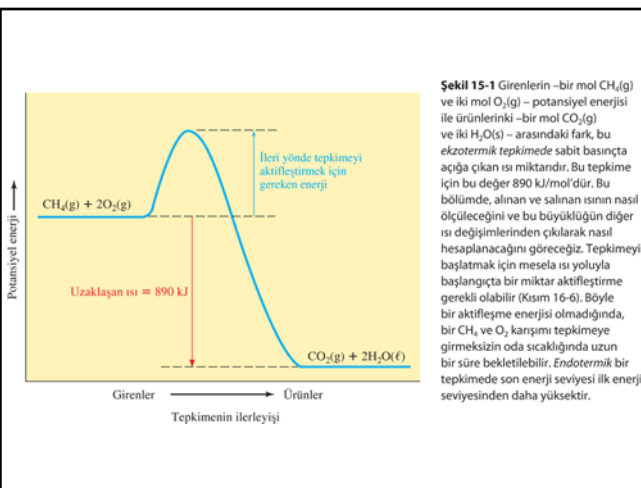
- Bu bölümü bittikten sonra şunları yapabilirsiniz:
- Termodinamik terminolojiyi ve değişimlerin işaretlerinin anlamını anlayabileceksiniz.
- Hal fonksiyonları kavramını kullanabileceksiniz.
- Enerji ve entalpidaki değişimleri belirlemek üzere kalorimetri hesaplamalarını yapabileceksiniz.
- ΔH değerleri bilinen termokimyasal denklemleri birleştirmek suretiyle bir tepkimenin ΔH entalpi değişimini bulmak üzere Hess Kanununu kullanabileceksiniz.
- Standart molar oluşum entalpilerinin tablo değerlerini kullanarak suretiyle bir tepkimenin ΔH entalpi değişimini bulmak üzere Hess Kanununu kullanabileceksiniz.
- Belirli bir tepkimenin ΔH oluşum entalpiyi ve bu tepkimede yer alan diğer bileşimlerin bilinen oluşum entalpilerini bulmak üzere Hess Kanununu kullanabileceksiniz.
- Isı, iş ve enerji değişimlerini ilişkilendirmek üzere Termodinamiğin Birinci Kanununu kullanabileceksiniz.
- Bir sistem üzerine veya sistem tarafından yapılan iş ile sistemin hacim değişimi arasında ilişki kurabileceksiniz.
- Gas faz tepkimelerinin tepkime ısılarını hesaplamak üzere bağ enerjilerini kullanarak, bağ enerjilerini bulmak üzere gas faz tepkimelerinin ΔH değerlerini kullanabileceksiniz.

- Ürün-tercihi bir olayın ve giren-tercihi bir olayın ne anlama geldiğini kavrayabileceksiniz.
- Entropinin bir sistemdeki enerji dağılımı ve madde dağılımı (düzensizlik) ile ilişkisini anlayabileceksiniz.
- ΔS entropi değişimini hesaplamak üzere mutlak entropilerin tablo değerlerini kullanabileceksiniz.
- Bir olayın istemliliğinin entropi değişimleri ile nasıl ilişkili olduğunu -Termodinamiğin İkinci Kanununu- anlayabileceksiniz.
- Gibbs serbest enerjisindeki değişimleri, ΔG , iki değişik yoldan hesaplayabileceksiniz: (a) ΔH ve ΔS değerlerinden çıkarak ve (b) standart molar serbest oluşum enerjilerinin tablo değerlerinden çıkarak. Her bir hesaplama türünün hangi durumda kullanılacağını kavrayabileceksiniz.
- Sabit T ve P de bir olayın ürün-tercihi (spontane) olup olmadığını tahmin etmek üzere ΔG 'yi kullanabileceksiniz.
- Sıcaklıktaki değişimlerin bir olayın istemliliğini nasıl etkileyeceğini anlayabileceksiniz.
- Bir kimyasal veya fiziksel olayın istemlilik sıcaklık aralığını tahmin edebileceksiniz.

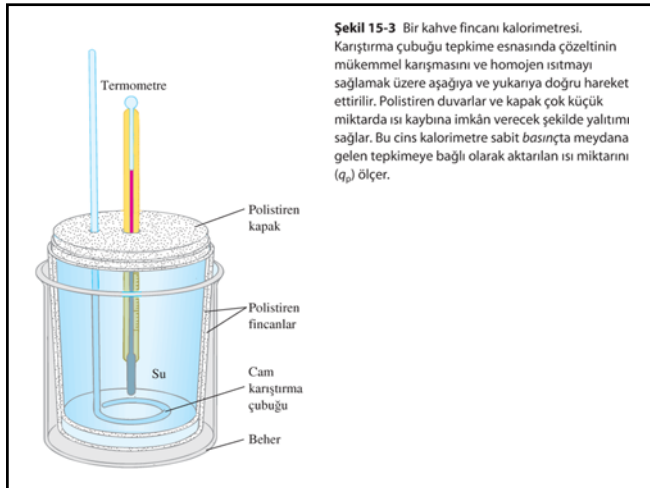
Isı Değişimleri ve Termokimya
15-1 Termodinamiğin Birinci Kanunu

Madde daha üstten daha alt bir seviyeye düşerken, maddenin yerçekimi potansiyel enerjisi kinetik enerjiye dönüştürülür. Bir hidroelektrik güç tesisi düşen suyun kinetik enerjisini elektriksel enerjisine (potansiyele) dönüştürür.

© Royalty-free/Corbis



Aktif Şekil 15-2 Endotermik bir olay. (a) Su katılmış katı baryum hidroksit ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve aşırı miktarda katı amonyum nitrat (NH_4NO_3), karıştırıldığında endotermik bir tepkime gerçekleşir.

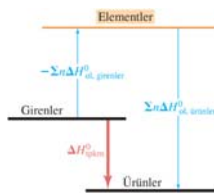


15-7 Standart Molar Oluşum Entalpileri, ΔH_{ol}^0

Tablo 15-1 298 K'de Seçilmiş Standart Molar Oluşum Entalpileri

Madde	ΔH_{ol}^0 (kJ/mol)	Madde	ΔH_{ol}^0 (kJ/mol)
$Br_2(s)$	0	$HgS(k)$ kırmızı	-58.2
$Br_2(g)$	30.91	$H_2(g)$	0
$C(elmas)$	1.897	$HBr(g)$	-36.4
$C(grafit)$	0	$H_2O(s)$	-285.8
$CH_4(g)$	-74.81	$H_2O(g)$	-241.8
$C_2H_4(g)$	52.26	$NO(g)$	90.25
$C_6H_6(s)$	49.03	$Na(k)$	0
$C_2H_5OH(s)$	-277.7	$NaCl(k)$	-411.0
$CO(g)$	-110.5	$O_2(g)$	0
$CO_2(g)$	-393.5	$SO_2(g)$	-296.8
$CaO(k)$	-635.5	$SiH_4(g)$	34.0
$CaCO_3(k)$	-1207.0	$SiCl_4(g)$	-657.0
$Cl_2(g)$	0	$SiO_2(k)$	-910.9

15-8 Hess Kanunu



Şekil 15-4 Hess Kanunu'nun şematik gösterimi. Kırmızı ok girenlerden ürünlere doğrudan yolu temsil eder. Mavi oklar dizisi -hepsi standart hallerindeki- girenlerin elementlere dönüştüğü ve daha sonra bunların da ürünlere dönüştürüldüğü hayali bir yola karşılık gelir.

$O_2(g)$ standart hâlinde bir elementtir, bu yüzden ΔH_{ol}^0 'sı sıfırdır.

15-9 Bağ Enerjileri

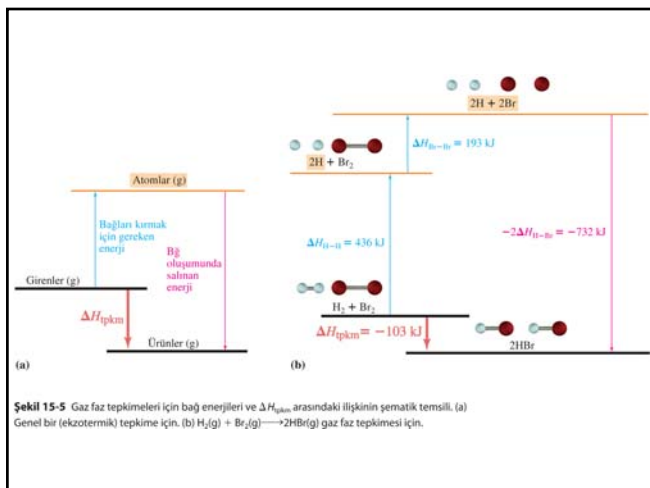
Tablo 15-2 Bazı Ortalama Tekli Bağ Enerjileri (kJ/mol bağ)

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	413	391	463	565	318	322	347	432	366	299	H
	346	305	358	485			272	339	285	213	C
		163	201	283				192			N
			146	190	452	335		218	201	201	O
				155	565	490	284	253	249	278	F
					222		293	381	310	234	Si
						201		326		184	P
							226	255			S
								242	216	208	Cl
									193	175	Br
										151	I

Tablo 15-3 Bazı Ortalama Tekli ve Çoklu Bağ Enerjilerinin Karşılaştırılması (kJ/mol bağ)

Tek Bağlar	Çift Bağlar	Üçlü Bağlar
C—C 346	C=C 602	C≡C 835
N—N 163	N=N 418	N≡N 945
O—O 146	O=O 498	
C—N 305	C=N 615	C≡N 887
C—O 358	C=O 732*	C=O 1072

* CO_2 'deki değer hariç ki orada 799 kJ/mol'dür.

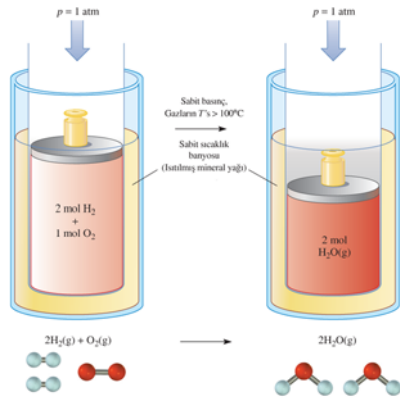


15-10 İç Enerjideki Değişimler, ΔE



Aktif Şekil 15-6 Isı alan ve iş yapan bir sistem. (a) Toz hâline getirilmiş bir miktar kuru buz (katı CO_2) esnek bir torbaya konmuş ve torbanın ağız sıcaklığı kapatılmıştır. (b) Kuru buz çevreden ısı aldıkça bir miktar katı CO_2 gaz CO_2 oluşturmaya başlar. Üzerine kitap konulmamış olsa bile torba kışkırtan (çevre) atmosfere karşı ılıdıkçe genişlemek suretiyle iş yapacaktır. Sabit basınçta böyle bir olay sırasında alınan ısı, q_p , bu olayın ΔH değerine eşittir. Bu pekiideki kavramları ne ölçüde anladığınızı görmek üzere yardımcı kitabın www.cengage.com/chemistry/whitten'deki web sitesini ziyaret ediniz.

Şekil 15-7 H_2 'nin O_2 ile sabit sıcaklıktaki tepkimesine eşlik eden hacimdeki üçte-birlik azalmanın bir gösterimi. Sıcaklık 100°C 'nin üstündedir.



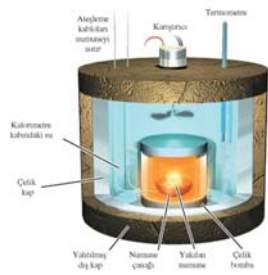
© Cengage Learning/Charles D. Winters



Aktif Şekil 15-8 Sabit hacimde ısı alan bir sistem. Bir miktar kuru buz ($\text{CO}_2(\text{s})$) sağlam bir cam balona konur ve sıkıca kapatılır. Kuru buz çözüldükçe, bir miktar $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ oluşturmak üzere süblimleşir. Şekil 15-8'deki durumun aksine, bu sistem genişleyemez ($\Delta V = 0$), dolayısıyla iş yapılmaz ve balondaki basınç artar. Bu yüzden, sabit hacimde alınan ısı, q_v , bu olay için ΔE 'ye eşittir. Bu şekildeki kavramları hangi ölçüde anladığınızı görmek üzere yardımcı kimyasal www.cengage.com/chemistry/whitten'deki websitesini ziyaret ediniz.



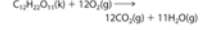
NH_4NO_3 'ün ayrışması büyük miktarlarda gaz üretir ki çok hızlı tepkime meydana gelirken bu gaz genişler. Bu patlamalı tepkime 1995'te Oklahoma City'de Hükümet Binası'nın harap olmasının sebebiydi.



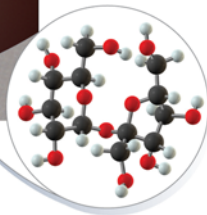
Aktif Şekil 15-9 Bir bomba kalorimetresi sabit hacimde meydana gelen bir tepkime tarafından açığa çıkarılan veya alınan ısı miktarını (q_v) ölçer. Ateşleme kabloları vasıtasıyla girilen enerji miktarı ölçülür ve hesaba katılır. Bu şekildeki kavramları anlamaya seviyenizi görmek üzere yardımcı kitabın www.cengage.com/chemistry/whitten'deki websitesini ziyaret ediniz.



(a) Bu küçük yekelerle parçaları çoğunlukla bir yekeler olan sakkaroz ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). (b) Bu yekelerle parçaları potasyum klorat (KClO_3) ile ısıtıldığında, hızlı ürün-tercihi bir tepkime meydana gelir.



Eğer bu miktarda sakkaroz vücudumuzda karbon dioksit ve su buharına tamamen dönüştürülürse (metabolize olursa), daha yavaş da olsa aynı miktarda enerji salar.



Fiziksel ve Kimyasal Değişimlerin Kendiliğinden Oluşu (İstemliliği)

15-12 İstemliliğin İki Temel Özelliği



(a) Vana kapalı



(b) Vana açık

Şekil 15-10 İki gazın birbirini içinde dağılması (biri diğerine nüfuz etmesi) istemlidir. (a) Bir gazın tüm moleküllerinin bir balonda ve diğer bir gazın tüm moleküllerinin bir başka balonda yer aldığı bir gaz numunesi; (b) (a)'daki gibi her bir molekül türünün aynı sayıda fakat iki balonda gelişigüzel karışmış iki tür hâlinde ihtiva eden bir gaz numunesi. (b) numunesi gerek madde gerekse enerji yönünden daha geniş bir dağılıma sahiptir ve bu yüzden oluşması daha muhtemeldir.

Bir numunenin sıcaklığının, taneciklerinin ortalama kinetik enerjisinin bir ölçüsü olduğunu hatırlayınız.



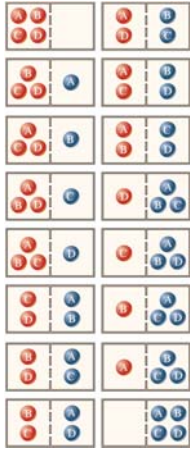
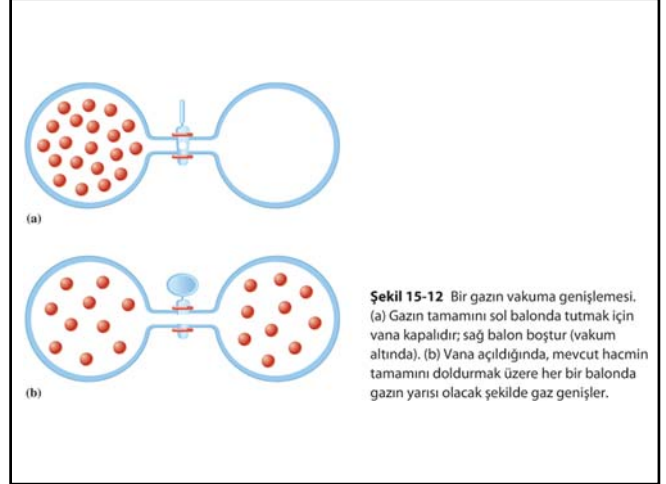
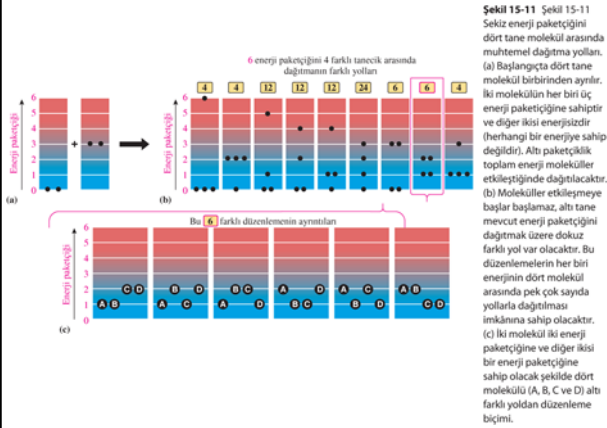
(a)



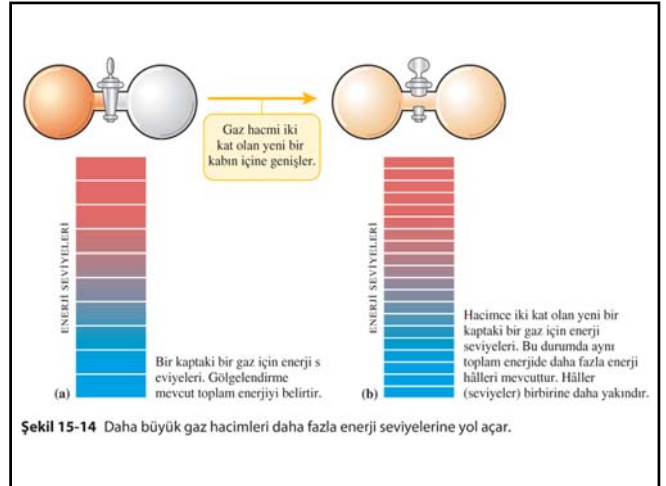
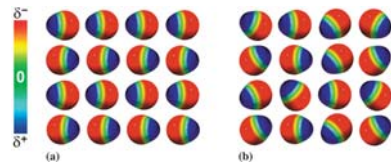
(b)

Sıcak bir metal parçası daha soğuk bir suya daldırılır. Bu ikisi aynı sıcaklıkta olana kadar ısı daha sıcak olan metalden daha soğuk olan suya kendi hâlinde aktarılır (termal denge şartı).

15-13 Enerji ve Maddenin Dağılımı



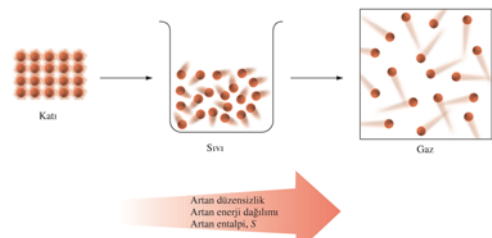
Şekil 15-13 Dört molekülü iki bölmeli bir kaptaki 16 farklı düzenleme yolu. Bu düzenlemelerden yalnızca biri dört molekülün hepsini sol tarafta alıyorsa, bundan dolayı bu düzenlenmenin gerçekleşme ihtimali 1/16'dır.

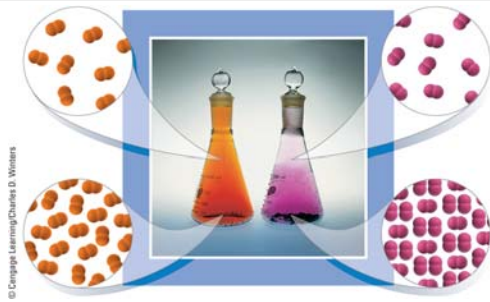
15-14 Entropi (S) ve Entropi Değişimi (ΔS)

Şekil 15-15 (a) 0 K'de polar bir maddenin "mükemmel" bir kristalinin yandan görünüşünün basitleştirilmiş bir temsili. Bir mükemmel kristalin moleküllerindeki dipollerin mükemmel yönliliğine dikkat ediniz. Bu entropisinin 0 K'de sıfır olmasına sebep olur. Bununla birlikte mükemmel kristal yoktur, zira bilim adamlarının hazırladığı en saf maddeler bile kristal yapısındaki birkaç konumu işgal eden eser miktardaki safsızlıklar tarafından kirlenmiştir. İlâveten, yarı iletkenlerde kullanılanlarda olduğu gibi çok yüksek saflıktaki maddelerin kristal yapılarında dahi bazı boşluklar vardır (Kısım 13-17). (b) Aynı "mükemmel" kristalin 0 K'in üzerindeki bir sıcaklıktaki basitleştirilmiş temsili. Kristal içerisindeki aynı ayrı moleküllerin titreşimleri bazı dipollerin mükemmel düzenlenemedikinden daha farklı yönlerde yönelmesine sebep olur. Böyle kristal hâlindeki bir katının entropisi yapıda bulunan düzensizlikten ötürü sıfırdan daha büyüktür. Böyle düzensiz bir diziliş için birçok farklı düzenlenme mümkündür, bu yüzden mükemmel dizilmiş kristale göre daha geniş bir enerji dağılımı vardır.

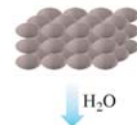
Table 15-4 Birkaç Yaygın Bileşik için 298 K'deki Mutlak Entropiler

Madde	S° (J/mol · K)
C(s,mas)	2.38
C(g)	158.0
H ₂ O(s)	69.91
H ₂ O(g)	188.7
I ₂ (k)	116.1
I ₂ (g)	260.6

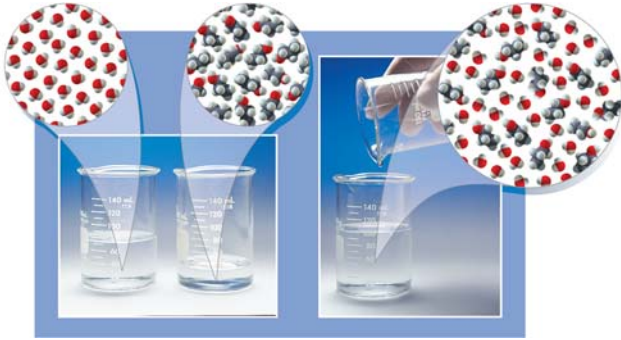




Şekil 15-17 Bromun buharlaşması, $\text{Br}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g})$ (solda) ve iyodun süblimleşmesi, $\text{I}_2(\text{k}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$ (sağda). Her iki olay da düzensizlikte bir artışa neden olur, dolayısı ile her bir olay için $\Delta S_{\text{sis}} > 0$. Hangi olayın daha pozitif ΔS 'ye yol açacağını düşünüyorsunuz? Tahmininizin doğru olup olmadığını görmek için Ek K'den alacağınız değerleri kullanarak hesaplamayı yapınız.



Şekil 15-18 Tanecikler çözeltiye geçmek üzere bir kristali terkederken, daha düzensiz hâle gelirler ve enerji dağılımı artar. Bu durum katının çözünmesi lehinedir.

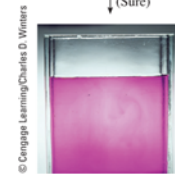


Şekil 15-19 Su (H_2O) ve propil alkol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) bir çözelti oluşturmak üzere karıştırıldığında (sağda), düzensizlik artar. Herhangi iki molekül hâlindeki maddenin karıştırılmasında $\Delta S > 0$.

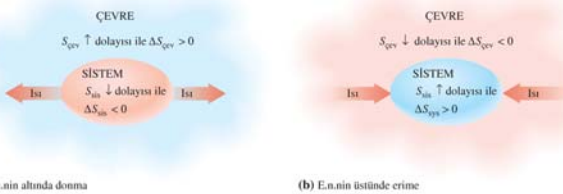
Tablo 15-5 Bazı $\text{X}_2 \rightarrow 2\text{X}$ Olayları için Entalpi Değişimleri

Tepkime	ΔS° (J/mol · K)
$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$	98.0
$\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}(\text{g})$	114.9
$\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{g})$	117.0
$\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{F}(\text{g})$	114.5
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$	107.2
$\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{Br}(\text{g})$	197.6
$\text{I}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{I}(\text{g})$	245.3

15-15 Termodinamiğin İkinci Kanunu



© Cengage Learning/Charles D. Winters



(a) E.n.nin altında donma

(b) E.n.nin üstünde erime

Şekil 15-20 Saf bir maddenin (a) donması ve (b) erimesi için ısı akışının ve entropi değişimlerinin şematik gösterimi.

Tablo 15-6 Erime ve Donma ile İlgili Entropi Etkileri

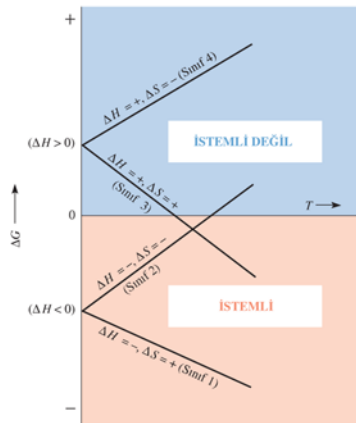
Değişim	Sıcaklık	ΔS_{sis}	$\Delta S_{\text{çev}}$	ΔS_{sis} Büyüklüğü ile Karşılaştırıldığında ΔS_{sis} in Büyüklüğü	$\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{çev}}$	İstemsizlik
1. Erime (katı $\rightarrow$ sıvı)	$> \text{e.n.}$	+	-	$>$	> 0	İstemsiz
	$= \text{e.n.}$	+	-	$=$	$= 0$	Dengede
	$< \text{e.n.}$	+	-	$<$	< 0	İstemsiz
2. Donma (sıvı $\rightarrow$ katı)	$> \text{e.n.}$	-	+	$>$	< 0	İstemsiz
	$= \text{e.n.}$	-	+	$=$	$= 0$	Dengede
	$< \text{e.n.}$	-	+	$<$	> 0	İstemsiz

15-16 Serbest Enerji Değişimi (ΔG) ve İstemsizlik

(a) Yeni hücreler oluştuğunda bir canlının entropisi azalır (tercih edilmez). Hayvan hayatını idame ettirmek için gerekli enerji gıdaların metabolizması yoluyla sağlanır. Bu enerji yiyecekteki kimyasal bağlar kırıldığında açığa çıkar. Gazların uzaklaştırılması ve artık maddelerin tahliyesi çevrenin entropisini yeterince artırır, böylelikle evrenin entropisi artar ve olayın tamamlanması gerçekleşebilir. (b) Depolanmış kimyasal enerji daha sonra canlı tarafından kas gerilmesi için gerekli mekanik enerjiye, beyin çalışması için gerekli elektrik enerjisine veya ihtiyaç duyulan başka bir enerji biçimine dönüştürülebilir.



15-17 İstemliliğin Sıcaklığa Bağlılığı



Aktif Şekil 15-21 Metinde ve Tablo 15-7'de sıralanan dört sınıf tepkimenin her biri için ΔG ve istemliliğin sıcaklığa bağlılığının grafikte gösterimi. Bu şekildeki kavramları anlama seviyenizi görmek üzere yardımcı kitabın www.cengage.com/chemistry/whitten/ daki websitesini ziyaret ediniz.

Tablo 15-7 Tepkimelerin Termodinamik Sınıflandırılması

Sınıf	Örnekler	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol · K)	İstemlilik Sıcaklık Aralığı
1	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$	-196 -72.8	+126 +114	Bütün sıcaklıklar Bütün sıcaklıklar
2	$\text{NH}_4(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{Cl}(\text{k})$ $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{S}(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-176 -233	-285 -424	Daha düşük sıcaklıklar (< 619 K) Daha düşük sıcaklıklar (< 550 K)
3	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{k}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ $\text{CCl}_4(\text{s}) \rightarrow \text{C}(\text{grafit}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$	+176 +135	+285 +235	Daha yüksek sıcaklıklar (> 619 K) Daha yüksek sıcaklıklar (> 517 K)
4	$2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{s})$ $3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$	+196 +285	-126 -137	İstemsiz, bütün sıcaklıklar İstemsiz, bütün sıcaklıklar



Kırmızı HgS 'yi havada ısıtarak sıvı Hg üretilir. Gaz hâlindeki SO_2 uzaklaşır. Önemli bir civa cevheri olan zencefil HgS içerir.