

3. ENERJİ VE ENTALPİ

(Ref. e makaleleri)

ENERJİ

Termodinamiğin birinci kanunu, mekanik enerjinin korunması ilkesinin genişletilmiş bir halidir. Enerjinin bir sistemden diğerine transfer edilmesi iş ve ısı oluşmasıyla sağlanır. İki sistem arasında ısı temas sonucu bir sıcaklık farkı oluşuyorsa, enerji bir sistemden diğerine ısı şeklinde aktarılmıştır. Açık sistemler arasında da sistemden sisteme madde taşınmasıyla ısı transferi yapılabilir. Ancak "bir sistemin ısısı" veya "iş" yerine "bir sistemin enerjisi"nden bahsedilir.

Termodinamiğin Birinci Kanunu

Enerjinin korunumu ve ısının mekanik eşdeğeri konularındaki çalışmalar 18. yüzyılın sonlarında başlamıştır. Araştırmacılardan Julius Robert Mayer, araştırmalarını ısının kinetik ve potansiyel enerjiye eşdeğerliği üzerinde yoğunlaştırmıştır. Yayınladığı çalışmasında (1842), "bir ağırlığın 365 metre yükseklikten düşmesi, aynı ağırlıktaki suyun 0 °C den 1 °C ye ısıtılmasına eşdeğer enerjide bir olaydır"der. Bu yorum, mekanik enerji birimleriyle ısı birimlerin ilişkili olduğunu açıklar. Çevirme faktörüne ısının mekanik eşdeğeri (J) denir.

$$W = J q \quad (1)$$

J' nin birimi joule/kalori dir. 1g ağırlığı 365m kaldırmak için 365x102x981 erg, veya 3.58 J işe gereksinim vardır. 1g suyun sıcaklığının 0 0C den 1 0C'ye yükseltilmesi için de 1.0087 kal gerekir. Bu durumda Mayer'in hesapladığı J = 3.58/1.0087 = 3.56 J/kal dir. J'nin kabul edilmiş değerine (J = 4.148 J/kal) en yakın değeri yine Joule hesaplamıştır (J = 4.154 kal).

Joule İş

James Prescott Joule yayınladığı çalışmasında (1840) elektrik akımının ısıtma etkisini açıklayan Joule kanununu ileri sürmüştür: "voltaik bir elektrik akımı bir metalik iletken boyunca ilerlediğinde, belirli bir zaman içinde açığa çıkan ısı, iletkenin direnci ve elektrik şiddetinin (akım) karesi çarpımı ile orantılıdır".

$$Q = \frac{I^2 R}{J} \quad (2)$$

Joule ısısı, elektrik akımını taşıyan malzemelerin yarattığı sürtünme ısısı olarak düşünülebilir. Joule, yaptığı çok çeşitli deneylerle "ısının mekanik eşdeğerini" saptamıştır (1849); aldığı sonuçlara göre, 1lb suyun sıcaklığını 1 °F ısıtmak için gerekli ısı , 772 foot pound (ft lb) işe eşdeğerdir; Joule işi, $J = 4.154 \text{ J/kal}$ olur.

Birinci Kanunun Formüllendirilmesi

Mayer ve Joule'ün çalışmaları enerjinin korunması gerektiğini göstermiştir. Helmholtz'un çalışmalarında ise enerjinin korunmasının temel bir kanun olduğu ve tüm doğal olaylara uygulanabileceği belirtilmiştir. Bir sistemin "iç enerjisi"ni U fonksiyonu ile tanımlayalım. Sınırlarından hiç bir kütle transferi olmayan sisteme "kapalı sistem" denir. Böyle bir sistem A halinden B haline geçsin; sistemin çevresi ile etkileşimi, sadece sisteme q ısısının transferi veya sistemde yapılan w işi ise, sistemin iç enerjisindeki değişme (ΔU),

$$(\Delta U) = U_B - U_A = q + w \quad (3)$$

şeklinde gösterilir. Termodinamiğin birinci kanununa göre bu enerji farkı (ΔU), sistemin ilk ve son hallerine bağlı olup, haller arasında izlenen yola göre değişmez. Sistem A dan B ye değişik yollardan gidebilir ve yol boyunca q ve w yolun şekline göre çok çeşitli değerler alır, fakat sonuçtaki $q + w = \Delta U$ toplamı daima aynı değerdedir, yani sabittir. Bu yorum gerçek olmasaydı, kapalı bir sistemde önce bir yoldan A dan B ye gidilir, sonra B den başka bir yol izlenerek tekrar A ya gelinir ve bir enerji farkı elde edilebilirdi; bu durum enerjinin korunumu ilkesine aykırıdır. Yukarıdaki (3)denklemini, termodinamiğin birinci kanununun matematiksel ifadesidir. Diferensiyal bir değişiklik için dU,

$$dU = dq + dw \quad (4)$$

Birinci kanuna göre, çevresiyle ilişkisi olmadan çevrimsel bir işlemle çalışarak sürekli iş verebilen bir makine yapılamaz. A dan B ye ve tekrar B den A ya dönen çevrimsel bir işlem düşünüldüğünde,

$$\Delta U = (U_B - U_A) + (U_A - U_B) = 0$$

$$(\text{çevrimsel}) \int dU = 0 \text{ eşitlikleri geçerlidir.} \quad (5)$$

İç Enerjinin Doğası

Önceki bölümde incelenen denge sisteminin, yerçekimi ve elektromagnetik alanın etkisinde olmadığı varsayılmıştı. Bu koşullar altında iç enerji U daki değişiklikler, sistemin potansiyel enerjisindeki ve ısı şeklinde transfer edilen enerjisindeki değişiklikleri içerir. Potansiyel enerji değişiklikleri, kimyasal reaksiyonlar sırasında yeniden oluşan moleküler konfigürasyonlar nedeniyle olan enerji değişikliklerini de kapsar. Sistem hareket halindeyse U ya kinetik enerji, elektromagnetik alanların etkisinde olduğunda ise ayrıca elektromagnetik enerji de eklenir. Keza, çekim kuvvetlerinin varlığında, Birinci Kanun uygulanmadan önce U ya çekim alanı enerjisinin de ilave edilmesi gerekir.

Kütle ve enerjinin birbirine dönüşebildiğini biliyoruz. Bu nedenle Birinci Kanun'a, kütle-enerji korunumu kanunu da denebilir. Kimyasal reaksiyonlarda enerji değişiklikleri ile ilişkili kütle değişiklikleri çok küçük olduğundan, sıradan kimyasal termodinamiklerde kütle dikkate alınmaz.

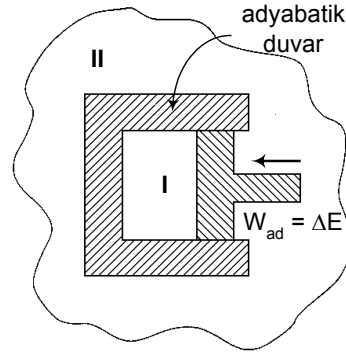
Isının Termodinamik Anlatımı

Isıyı daha iyi tarif edebilmek için Şekil-12'deki sistemi inceleyelim. Şekilde I ile gösterilen sistem, II ile gösterilen çevreden adyabatik bir duvarla ayrılmıştır. "Adyabatik duvar", iki sistemin birbiriyle ısıl dengeye ulaşmasına olanak vermeyen bir engel olarak tarif edilir.

Sistem I, yapılan basınç artırıldığında başlangıçtaki A halinden sıkıştırılmış B haline geçer; sistemde yapılan adyabatik iş w_{ad} dır. Bu durumda Birinci Kanuna göre, "A halinden B haline geçen bir sistemde yapılan iş, sadece ilk ve son hallere bağlıdır ve bir hal fonksiyonu olan iç enerjideki (U) artışa eşittir".

$$\Delta U = U_B - U_A = w_{ad} \quad (6)$$

Sistemin yine A halinde olduğunu, fakat "diatermik" bir duvarla çevrildiğini varsayalım. Böyle bir duvar ayrı sistemlerin ısıl dengeye gelmesine olanak verir. Bu durumdaki sistem A



Şekil-12 Çevresinden (II) adyabatik bir duvarla ayrılan bir sistem (I)

halinden, sonsuz sayıdaki yollardan birini izleyerek B haline geçer (nonadyabatik yollar). Sistemde yapılan iş w dir. $w_{ad} - w$ farkı, A dan B ye geçişte sisteme transfer edilen ısıdır.

$$q = w_{ad} - w, \text{ veya}$$

$$q = \Delta U - w \quad (7)$$

Buna göre bir işlemde transfer edilen q ısı, sistemde A dan B ye giderken yapılan adyabatik iş ile nonadyabatik bir iş arasındaki farka eşittir.

Adyabatik ve İzotermal İşlemler (Prosesler)

Laboratuvar çalışmalarında ve termodinamik yorumlarda iki çeşit işlem vardır. Sabit sıcaklıktaki işleme "izotermal işlem" denir; yani, $T = \text{sabit}$, $dT = 0$ dir. İzotermal koşullarda çalışmak için reaksiyonlar çoğunlukla bir termostatta yapılır. Diğer adyabatik işlemdir, bu durumda sisteme ne ısı verilir ne de ısı alınır; yani, $q=0$ dir. Diferensiyel bir adyabatik işlem için $dq = 0$ olur; bu durumda $dU = dw$ dir. Hacimdeki adyabatik tersinir değişme durumunda $dU = -P dV$ eşitliği gerçekleşir. Adyabatik tersinmez bir değişiklik ise $dU = -P_{ex} dV$ formülüyle verilir. Adyabatik koşullara, sistemin çok iyi ısı izolasyonu ile ulaşılır. Isı iletimine karşı en iyi izolatör yüksek vakumdur. Çok iyi parlatılmış duvarlar, ışıma ile ısı kaybını en aza indirir; Dewar kapları bu amaca uygun malzemedir.

ENTALPİ

Sabit hacimde yapılan bir işlem sırasında mekanik bir iş yapılmaz; $V = \text{sabit}$, $dV = 0$, $w = 0$ dir; bu durumda enerjideki artış absorblanan ısıya eşittir.

$$\Delta U = qv \quad (8)$$

Atmosferik basınçta yapılan deneylerde olduğu gibi basınç sabitse, $P \Delta V$ işinden başka bir iş yapılmaz.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w = q - P (V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p \quad (9)$$

Eşitlikteki q_p , sabit basınçta absorblanan ısıdır. Buna göre, "entalpi, H" adı verilen yeni bir fonksiyon tanımlanabilir. Entalpideki artış, $P \Delta V$ işinden başka bir iş yapılmadığı durumda, sabit basınçta absorblanan ısıya eşittir.

$$H = U + PV \quad (10)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p \quad (11)$$

Entalpi(H) de, enerji(U) veya sıcaklık gibi sistemin sadece bir hal fonksiyonudur ve sistemin bulunduğu hale geliş yoluna bağlı değildir.

Bu yorum, Denklem(10) daki U, P, V nin hal fonksiyonları olmasından dolayıdır.

Isı Kapasiteleri

Isı kapasiteleri ya sabit hacimde veya sabit basınçta ölçülür. Önceki bölümde görülen Denklem (38),

$$dq = C dT \quad \text{veya} \quad C = \frac{dq}{dT}$$

ve Denklem(8) ve (11) deki tariflere göre, sabit hacimdeki ısı kapasitesi,

$$C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (12)$$

ve sabit basınçtaki ısı kapasitesi,

$$C_P = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (13)$$

eşitlikleriyle verilir. Sabit basınçtaki ısı kapasitesi C_P çoğunlukla sabit hacimdeki ısı kapasitesi C_V den büyüktür. Çünkü sabit basınçta, bir maddeye verilen ısının bir kısmı onu genişletme işinde harcanır, oysa sabit hacimde verilen ısının tamamı sıcaklık yükselmesinde kullanılır. $C_P - C_V$ farkı aşağıdaki gibi çıkarılır.

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (14)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{ve} \quad (15)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

olduğundan, dU denklemindeki dV yerine konulup katsayılar kıyaslanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Bu ifadenin Denklem(14) de yerine konulmasıyla $C_p - C_v$ eşitliği çıkarılır.

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (16)$$

Denklemdaki $P(\partial V/\partial T)_P$ terimi, dış basınç P ye karşı sistemin hacmindeki değişikliği gösterir ve C_p nin bir kısmını oluşturur. Diğer terim $(\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P$, sistem içindeki çekme ve itme kuvvetleri karşısında hacim değişikliği için gerekli enerjiyi belirtir ve $C_p - C_v$ farkının diğer kısmını oluşturur. $(\partial U/\partial V)_T$ terimine "iç basınç" denir. Sıvılar ve katılarda çekim kuvvetleri çok güçlü olduğundan $(\partial U/\partial V)_T$ terimi büyüktür. Oysa gazlar için bu terim P ye göre oldukça küçük bir değerdir.

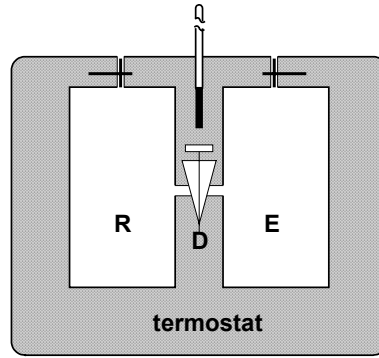
Joule Deneyi

Joule deneyi, serbest olarak genişleyen havanın sıcaklığında bir değişiklik olmadığını ve mekanik güç oluşmadığını gösterir. Deney Şekil-13'deki sistemle yapılır. R ve E bakır kapları D tapası ile birbirinden ayrılmıştır. R kabında 22 atmosfer basınçlı hava bulunur, E kabının havası bir vakum pompası ile boşaltılmıştır. Kaplar, içinde su bulunan bir termostata konulur. Termostattaki su iyice karıştırılarak bir termometre ile sıcaklığı izlenir. D tapası açılır ve R deki basınçlı gaz, dengeye ulaşıncaya kadar E kabına yayılır. Termostattaki suyun sıcaklığı ölçülür; sıcaklığın başlangıçtaki değerle aynı olduğu görülür.

Bu deneydeki gaz genişlemesi tipik bir tersinmez işlemdir. Deney süresince birbirine eşit olmayan basınç ve sıcaklıklarla karşılaşılır, ancak sistem dengeye geldiğinde bu değerler sabitleşir.

Gaz tarafından çevreye veya çevreden gaza herhangi bir iş yapılmadığından ve çevre suyu ile ısı transferi olmadığından gazın iç enerjisi değişmez. Bu nedenle $dU = 0$ dır. Deney sonucuna göre de $dT = 0$ dır. Joule, iç enerjinin sadece sıcaklığa bağlı olduğunu, hacme göre değişmediğini ileri sürmüştür. Bu yorum matematiksel terimlerle gösterilebilir.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = 0$$



Şekil-13: Joule deneyi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \text{ olduğundan,}$$

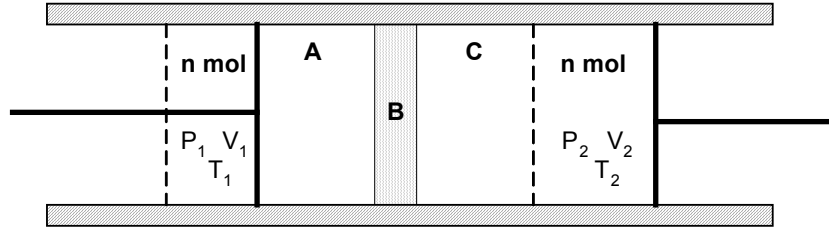
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \text{ ise, } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ dir.}$$

Joule deneyi, kullanılan suyun miktarı gaza göre çok büyük olduğundan, fazla hassas değildir.

Joule - Thomson Deneyi

William Thomson ve Joule beraber çalışarak daha hassas sonuçlar elde etmişler ve gazın basıncının sıcaklıkla değişimini inceleyen bir formül çıkarmışlardır (1852-1862). On yıl süren çalışmalarını Şekil-14'de görülen sistemle yapmışlardır. Düşüncelerine göre, yüksek basınçtaki bir gaz poröz (gözenekli) bir engelden geçerek düşük basınçlı tarafa akar. Şekil-14'deki A bölmesi yüksek basınçlı tarafı ve B de poröz engeli göstermektedir. Sistem dengeye geldiğinde sıcaklığı ölçülür. Tüm sistem ısı olarak izole edilmiştir, dolayısıyla $q = 0$ dir.

A nın başlangıç basıncı P_1 ve hacmi V_1 , buna karşı olan C nin basıncı P_2 ve hacmi V_2 olsun. B engelinden itilirken "gazda" yapılan iş P_1V_1 , C bölümünde genişlerken "gazın" yaptığı iş P_2V_2 , gazda yapılan net iş ise $w = P_1V_1 - P_2V_2$ dir. Bu yorum, Joule-Thomson genişlemesinin sabit entalpide gerçekleştiğini gösterir:



Şekil-14: Joule-Thomson deneyinin şematik görünümü; A: yüksek basınçlı taraf, C: düşük basınçlı taraf, B: poröz engel

$$\partial U = U_2 - U_1 = q + w = 0 + w$$

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2 \quad U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$$

$$H_2 = H_1$$

Sabit entalpide, sıcaklığın basınçla değişimi Joule-Thomson katsayısı (μ) dır.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (17)$$

Bu değer, gazın poröz engellerden geçmesiyle oluşan ΔP basınç düşmesi sırasındaki ΔT sıcaklık farkından doğrudan ölçülür. Pozitif bir μ değeri gazın genişlemeyle soğuduğunu, negatif bir μ değeri de ısındığını gösterir.

Gazların çoğu oda sıcaklığında genişlemeyle soğurlar. Joule-Thomson genişlemesi, gazların sıvılaştırılmasında çok önemli bir yöntemdir.

Birinci Kanunun İdeal Gazlara Uygulanması

İdeal bir gaz termodinamik terimlerle tarif edilirse: (1) iç basınç sıfırdır, $(\partial U/\partial V)_T = 0$ ve, (2) hal denkleminde uyar, $PV = nRT$

İdeal bir gazın enerjisi, sadece sıcaklığının fonksiyonudur. Denklem(15) den

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{ve,}$$

$$(\partial U/\partial V)_T = 0 \quad \text{olduğundan,}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

eşitlikleri yazılır. Keza, gazın ısı kapasitesi de sadece sıcaklığına bağlıdır. Bu yorumlar ideal gazların termodinamiğini oldukça basitleştirir. Aşağıda ideal gazlar için çıkarılan bazı eşitlikler verilmiştir.

Isı Kapasiteleri Farkı

Denklem (16), ideal bir gaza uygulandığında $(\partial U/\partial V)_T = 0$ olduğundan aşağıdaki gibi yazılır

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$PV = nRT \quad \text{den,}$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{ve,} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$C_p - C_v = n R \quad (18)$$

Sıcaklık Değişiklikleri

İdeal bir gaz için, $dU = C_v dT$ olduğundan,

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (19)$$

Benzer şekilde $dH = C_p dT$ olduğundan,

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (20)$$

İzotermal Tersinir Hacim ve Basınç Değişiklikleri

İdeal bir gazda tersinir bir değişiklik için iç enerjinin sabit kalması gerekir. $dT = 0$ ve $(\partial U / \partial V)_T = 0$ olduğundan,

$$dU = dq - P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

Denklem(4)den, $dU = dq + dw$

$$dq = - dw = P dV \quad P = \frac{n RT}{V}$$

$$\int_1^2 dq = - \int_1^2 dw = \int_1^2 n RT = \frac{dV}{V}$$

$$q = - w = n RT \ln \frac{V_2}{V_1} = n RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (21)$$

Hacim değişiklikleri tersinir olduğundan, P daima denge değeri $n RT / V$ ye eşittir ve Denklem(21) deki - w, bir genişleme işleminde yapılan maksimum iş veya bir sıkıştırma için gerekli olan minimum iştir. Denklem, bir gazı 10 atmosferden 100 atmosfere sıkıştırmak için gereken işin, 1 atmosferden 10 atmosfere sıkıştırmak için gereken iş ile aynı olduğunu gösterir.

Tersinir Adyabatik Genişleme

Tersinir adyabatik genişlemede,

$dq = 0$ ve $dU = dw = -P dV$ dir. $dU = C_V dT$ olduğundan,

$$dw = C_V dT \quad (22)$$

$$w = \int_1^2 C_V dt \quad (23)$$

Denklem (22) $C_V dT + PdV = 0$ şeklinde yazılabilir. Bu durumda,

$$C_V \frac{dT}{T} + \frac{n RT}{T V} dV = 0$$

$$C_V \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} = 0 \quad (24)$$

Başlangıç ve sondaki sıcaklıklar ve hacimler (T_1 ile T_2 ve V_1 ile V_2) arasında integral alınır (C_V nin, sıcaklığın fonksiyonu olmadığı kabul edilir).

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} dV = 0 \quad (25)$$

$\gamma = C_P/C_V$ ve $C_P - C_V = n R$ denklemleri kullanılarak aşağıdaki eşitlikler çıkarılır.

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{T_2}{T_1} = 0$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} \quad (26)$$

İdeal bir gaz için $T_1/T_2 = P_1 V_1 / P_2 V_2$ olduğundan,

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (27a)$$

bulunur.

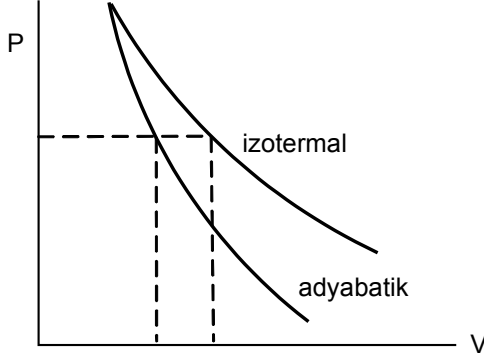
İdeal bir gazın tersinir adyabatik genişlemesi ($C_V = \text{sabit}$),

$$P V^\gamma = \text{sabit} \quad (27b)$$

tersinir izotermal genişlemesi,

$$P V = \text{sabit}$$

Bu denklemlerden elde edilen grafikler Şekil-15'de görülmektedir. Belirli bir basınç düşmesi adyabatik durumda daha az hacim azalmasına neden olur, çünkü adyabatik genişleme sırasında sıcaklık da düşer.



Şekil-15: Aynı basınç ve hacimdeki ideal bir gazın izotermal ve adyabatik tersinir genişlemesi

ÖRNEK

273.2 K ve 10 atm basınçta 1 m^3 gaz vardır. Basıncı 1 atmosfere düşürmek için üç değişik genişletme uygulandığında son hacim ne olur? Gaz, neon gibi monoatomik bir yapıdadır. Monoatomik bir gaz için molar ısı kapasitesi $C_{vm} = 3/2R$ dir (sıcaklıktan bağımsız).

Çözüm:

$$P_1 = 10 \text{ atm} \quad P_{\text{son}} = 1 \text{ atm}$$

$$V = 1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$$

$$n = 10^4 / 22.4 = 446.1 \text{ mol}$$

1. İzotermal Tersinir Genişleme:

Böyle bir genişleme sonundaki hacim V_2 ,

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{10 \times 10^3}{1} = 10^4 \text{ m}^3$$

Genişleyen gazın yaptığı iş, çevreden absorbladığı ısıya eşittir.

$$-W = q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$-W = 446.1 \times 8.314 \times 273 \times 2.303 \log \frac{10^4}{1}$$

$$-W = 273.85 \text{ kJ} \quad (\text{veya, } w = -273.85 \text{ kJ})$$

2. Adyabatik Tersinir Genişleme:

Adyabatik tersinir genişlemede son hacim Denklem(27a)dan hesaplanır.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{3/2 R + R}{3/2 R} = \frac{5}{3}$$

$$V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} V_1, \quad V_2 = (10)^{3/5} \times 1 = 3.981 \text{ m}^3$$

son sıcaklık, $P_2 V_2 = n R T$ den bulunur.

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{n R} = \frac{1 \times 3.981}{446.1 \times 8.206 \times 10^{-5}} = 108.8 \text{ K}$$

Adyabatik bir proses için,

$$q = 0 \quad \text{ve} \quad \Delta U = q + w \text{ dur.}$$

C_v sabit olduğundan Denklem(19),

$$\Delta U = n C_v \Delta T \quad \text{şeklini alır.}$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T = n \times 3/2 R (T_2 - T_1) = - 914.1 \text{ kJ}$$

3. Adyabatik Tersinmez Genişleme:

Basıncın aniden 1 atmosfere düşürüldüğünü ve gazın bu sabit basınca karşı genişlediğini düşünelim. İşlem tersinir bir proses olmadığından Denklem(27) uygulanamaz.

$$q = 0 \quad \Delta U = w \text{ dur.}$$

ΔU nun değeri sadece başlangıç ve son hallere bağlıdır.

$$\Delta U = w = C_v (T_2 - T_1)$$

Sabit basınçtaki bir genişleme için,

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ex}} dV = - P_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{\text{ex}} (V_2 - V_1) = - P_{\text{ex}} \Delta V$$

denklemini biliniyor. Bundan hareket edilerek aşağıdaki eşitlik yazılır.

$$- w = P_2 (V_2 - V_1) = P_2 \left(\frac{n R T_2}{P_2} - \frac{n R T_1}{P_1} \right)$$

ΔU ve w birbirine eşit olduğundan,

$$-C_V (T_2 - T_1) = P_2 \left(\frac{n R T_2}{P_2} - \frac{n R T_1}{P_1} \right)$$

Burada tek bilinmeyen T_2 dir.

$$-\frac{3}{2} n R (T_2 - 273.2) = 1 \left(\frac{n R T_2}{1} - \frac{n R \times 273.2}{10} \right)$$

$$T_2 = 174.8 \text{ K}$$

$$\Delta U = w = \frac{3}{2} n R (174.8 - 273.2) \quad w = - 575.4 \text{ kJ}$$

Görülüyor ki tersinmez adyabatik genişlemede gazın soğuması ve yapılan iş, tersinir adyabatik genişlemeye göre daha azdır.

Termokimya - Reaksiyon Isıları

Termokimya kimyasal reaksiyonlar, çözeltili oluşumları, erime veya buharlaşma gibi agregasyon (toplanma) halindeki değişikliklerle ilgili ısı etkilerinin incelendiği konuları kapsar. Fizikokimyasal değişimler "endotermik" veya "ekzotermik" olarak sınıflandırılır. Hidrojenin yanması ekzotermik bir reaksiyondur.



Isıyı sistem verdiği için işareti negatiftir. Tipik bir endotermik reaksiyon, su buharının parçalanmasıdır.



Diğer ısı transferlerinde olduğu gibi, kimyasal reaksiyonun ısı da reaksiyonun yapıldığı koşullara bağlıdır. En önemli iki koşul "sabit hacim" ve "sabit sıcaklık"tır. Çünkü bunlar reaksiyon ısılarının, termodinamik fonksiyonlardaki değişikliklere eşit olmasını sağlarlar. Bir sistemin hacmi sabit tutulduğunda sistem üzerinde herhangi bir iş yapılmaz ve termodinamiğin birinci kanunu için verilen

$$\Delta U = U_B - U_A = q + w \quad \text{denklemleri,}$$

$$\Delta U = q_v \quad (28)$$

şeklini alır. Bu durumda sabit hacimde ölçülen reaksiyon ısı tam olarak, reaksiyon sisteminin iç enerji değişikliğine (ΔU) eşittir. Sabit basınçta ise,

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p \quad (29)$$

dir. Sabit basınçta ölçülen reaksiyon ısısı tam olarak, reaksiyon sisteminin entalpi değişikliğine (ΔH) eşittir.

$$H = U + PV \text{ olduğundan,}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (30)$$

$\Delta(PV)$, tüm sistem için PV deki değişikliği belirtir; veya bir kimyasal reaksiyon için, ürünlerin PV değeri ile reaktantların PV değeri arasındaki farkı gösterir.

Tüm reaktantlar ve ürünler sıvı veya katı halde ise PV değerleri reaksiyon sırasında çok az değişir (özellikle 1 atm gibi düşük basınçlarda). Böyle hallerde $\Delta(PV)$, ΔH veya ΔU ya göre çok küçük olduğundan ihmal edilebilir; $q_p \sim q_v$. Yüksek basınçlardaki reaksiyonlarda $\Delta(PV)$ dikkate alınır.

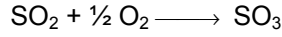
Gazların meydana geldiği reaksiyonlarda, $\Delta(PV)$ oluşan gazın mol sayısındaki değişikliğe bağlıdır. İdeal gaz denkleminde ve Denklem(30)'dan aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\Delta(PV) = \Delta n (RT)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n (RT) \quad (31)$$

Δn , gaz reaktantlar ile gaz ürünlerin mol sayıları arasındaki farkı gösterir.

ÖRNEK



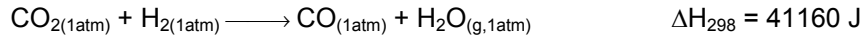
reaksiyonunun bir bombalı kalorimetrede 298 K de ölçülen ΔU değeri - 97030 J dır; ΔH nedir?

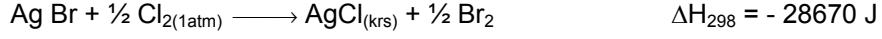
Çözüm:

$$\Delta H = \Delta U - \frac{1}{2} RT$$

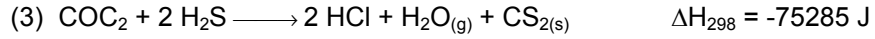
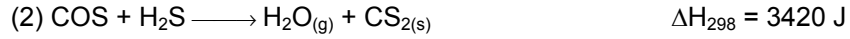
$$\Delta H = - 97030 - 1/2 (8.314) \times 298 = - 98270 \text{ J}$$

Reaksiyon ısını belirlemek için reaksiyonun tam denkleminin yazılması, reaktantlar ve ürünlerin hallerinin tanımlanması, ölçümün yapıldığı sabit sıcaklığın belirtilmesi gerekir. Reaksiyonların çoğu sabit basınç altında gerçekleştirildiğinden, ΔH reaksiyon ısını gösterir. Örneğin,



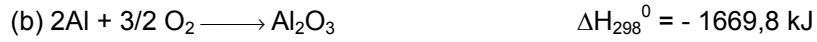


Termodinamiğin Birinci Kanununa göre, herhangi bir kimyasal reaksiyon için ΔH veya ΔU yola bağlı değildir, meydana gelebilecek ara reaksiyonlardan etkilenmez. Bu ilke G.H. Hess tarafından deneysel olarak ispatlanmış (1840) ve "Sabit Isı Toplamı Kanunu" adı verilmiştir. Bir reaksiyonun hızı, bu kanuna göre, farklı reaksiyonlar üzerinde yapılan ölçümlerden hesaplanabilir. Örneğin;

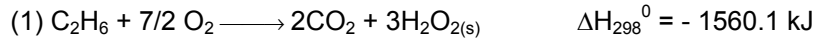


Oluşum Entalpileri

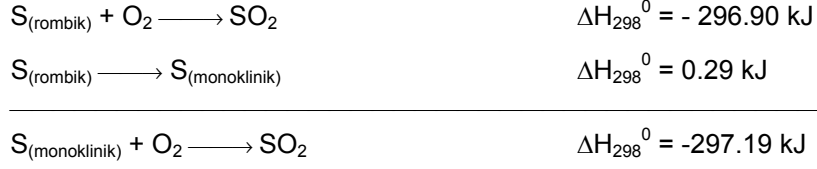
Bir madde için uygun olan standart hal, onun 298.15 K sıcaklık ve 1atm basınçta kararlı olduğu haldir. Örneğin oksijen $\text{O}_{2(\text{g})}$, kükürt $\text{S}_{(\text{rombik kristal})}$, cıva $\text{Hg}_{(\text{k})}$ şeklindedir; parantez içindeki harfler, g = gaz, k = kat ı, krs = kristal hali gösterir. Standart halde elementlerin entalpileri sıfırdır. Herhangi bir bileşiğin oluşumundaki "standart entalpi"si ΔH^0 , reaksiyona giren ve çıkan maddelerin standart reaksiyon entalpisidir. Örneğin, 298.15 K de standart bir hal için,



Termokimyasal veriler standart oluşum entalpileri ΔH^0 ile verilir (Tablo-4). Bu verilerin pek çoğu, yanma ısıları ölçümlerinden elde edilmektedir. Yanma ürünlerinin hepsinin oluşum ısıları bilindiği takdirde, bir bileşiğin oluşum ısısı yanma ısısından hesaplanabilir. Örneğin karbon ve hidrojenin reaksiyonundan oluşan etanın oluşum ısısı $\Delta H_{298}^0 = - 84.3 \text{ kJ}$ dür (Tabo-1.4).



Agregasyon hali değiştiğinde, değişikliğe ait iç ısının ilave edilmesi gerekir. Monoklinik kükürtün yanmasıyla SO_2 oluşumunda aşağıdaki yol izlenir.



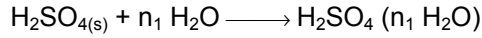
Tablo-4: 298.15 K'deki Standart Oluşum Entalpileri

Bileşik	Hali	ΔH_f^0 (298), kJ/mol	Bileşik	Hali	ΔH_f^0 (298), kJ/mol
H ₂ O	gaz (g)	-241.826	H ₂ S	gaz (g)	-20.63
H ₂ O	sıvı (s)	-285.830	H ₂ SO ₄	sıvı (s)	-814.00
H ₂ O ₂	gaz (g)	-133.2	SO ₂	gaz (g)	-296.8
HF	gaz (g)	-271.1	SO ₃	gaz (g)	-395.7
HCl	gaz (g)	-92.312	CO	gaz (g)	-110.523
HBr	gaz (g)	-36.40	CO ₂	gaz (g)	-393.513
HI	gaz (g)	+26.48	COCl ₂	sıvı (s)	-205.9
HIO ₃	kristal	-283.6	S ₂ Cl ₂	gaz (g)	-23.85
NO	gaz (g)	+90.25	NH ₃	gaz (g)	-46.11
NO ₂	gaz (g)	+82.05	HN ₃	gaz (g)	+294.1

Çözelti Isıları

Kimyasal reaksiyonların çoğunda reaktantlardan biri veya daha fazlası çözeltide bulunur. Çözelti ısılarının saptanması termokimyanın önemli bir koludur. "İntegral çözelti ısısı" ve "diferensiyel çözelti ısısı" arasındaki farkın belirlenmesi önemlidir.

Seyreltik bir sülfürik asit çözeltisi hazırlandığında gözlenen durumu her kimyacı bilir. Asit, suya yavaş yavaş ve sabit bir hızla karıştırılarak ilave edildiğinde, çözelti kararlı bir şekilde ısınır ve sonlara doğru ısınma hızı azalır; bu şekilde oldukça konsantre bir çözelti elde edilebilir. 1 mol sülfürik asitin n_1 mol çözeltiye ilave edilmesindeki değişiklik aşağıdaki denklemle gösterilir.



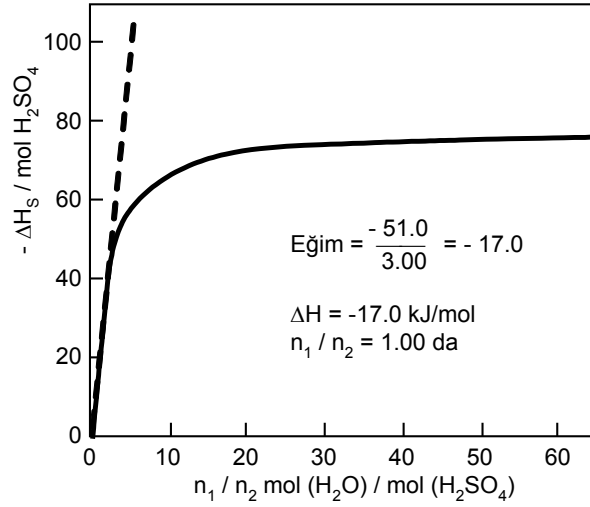
Bu reaksiyonda, her mol H₂SO₄ için entalpi değişmesi ΔH_s e, elde edilen çözeltiyi veren H₂SO₄ ün her molü için "integral çözelti ısısı" denir. Son bileşim mol fraksiyonları cinsinden,

$$X_2 (H_2SO_4) = 1/(n_1 + 1) \quad \text{ve,} \quad X_1 (H_2O) = n_1 / (n_1 + 1) \quad \text{dir.}$$

Tablo-5 de farklı n_1 ler için deneysel ΔH_s değerleri verilmiştir. n_1 arttıkça elde edilen çözelti daha seyreltik olur ve $-\Delta H_s$ (her mol H_2SO_4 için) artarak sınır değeri olan $\Delta H_s = -96.19$ kJ/mol değerine ulaşır; buna "sonsuz seyrelmedeki integral çözelti ısı" denir. Tablo-5'deki ΔH_s değerleri n_1/n_2 ye karşı grafiğe alındığında, Şekil-16'daki eğri elde edilir; n_1/n_2 , su miktarının sülfürik asit miktarına oranıdır.

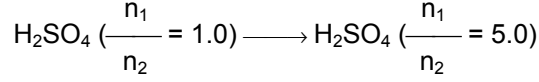
Tablo-5: İntegral Çözelti Isıları

n_1/n_2 , mol H_2O /mol H_2SO_4	$-\Delta H(298.150\text{ K})$, kJ/mol H_2SO_4	n_1/n_2 , mol H_2O /mol H_2SO_4	$-\Delta H(298.150\text{ K})$, kJ/mol H_2SO_4
0.5	15.73	50.0	73.35
1.0	28.07	100.0	73.97
2.0	41.92	1000	78.58
5.0	58.03	10000	87.07
10.0	67.03	∞	96.19

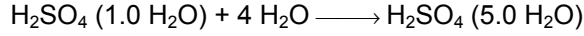


Şekil-16: H_2SO_4 in H_2O daki integral çözelti ısı; herhangi bir bileşimde eğrinin eğimi, Denklem (35) ten ΔH_1 'i verir. $n_1/n_2 = 1$ de $\Delta H_1 = -17.00$ kJ/mol, $\Delta H_2 = -11.07$ kJ/mol bulunur (Tablo1.5).

İki değişik konsantrasyondaki integral çözeltiler arasındaki fark seyrelme ısı-
nı verir. Örneğin, Tablo-5'den,



$$\Delta H_{\text{sey.}} = - 29.96 \text{ kJ/mol H}_2\text{SO}_4$$



Tablo-5 ve Şekil-17'deki ΔH_s değerlerine integral çözeltiler denir, çünkü bu
değerler, son n_1 konsantrasyonlarının elde edilmesi amacıyla suya ilave edilen
 H_2SO_4 lerin tüm ΔH ları toplamıdır.

n_1 mol H_2O ve n_2 mol H_2SO_4 ün bulunduğu sabit bileşimdeki bir çözeltiler H_2SO_4
ilave edildiğinde her mol H_2SO_4 için meydana gelen entalpi değişimini düşün-
elim. Böyle bir işlemdeki entalpi değişimi başlangıçtaki sabit bileşime bağlıdır, bu
nedenle n_1 ve n_2 nin fonksiyonu olarak yazılır; $\Delta H_2(n_1, n_2)$ şeklinde. Bu miktar,
 H_2SO_4 in belirlenen bileşimdeki "diferansiyel çözeltiler ısı"dır. H_2SO_4 i, bir H_2SO_4
ve H_2O çözeltilerinde çözeltilerin bileşimini değiştirmeden çözmek olanaksızdır; bu
nedenle diferansiyel ısı, sabit n_1 de $\Delta n_2 \rightarrow 0$ a giderken $\Delta H/\Delta n_2$ nin limiti şeklinde
tarif edilir.

$$\Delta H_2 = \lim_{\Delta n_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta n_2} \right)_{n_1} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (32)$$

Şekil-16'daki eğrinin eğimi diferansiyel çözeltiler ısını (ΔH_2) verir. İntegral ve
diferansiyel çözeltiler ısıları arasındaki ilişki aşağıdaki yorumla bulunur. İntegral ΔH ,
iki bileşenin mol sayıları n_1 ve n_2 ye bağlıdır.

$$\Delta H_s = \Delta H_s (n_1, n_2) \quad \text{Sabit T ve P deki bir değişiklik için,}$$

$$d(\Delta H_s) = \left(\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_s}{\partial n_2} \right) dn_2 \quad (33)$$

Denklem(32)den,

$$d(\Delta H_s) = \Delta H_1 dn_1 + \Delta H_2 dn_2 \quad (34)$$

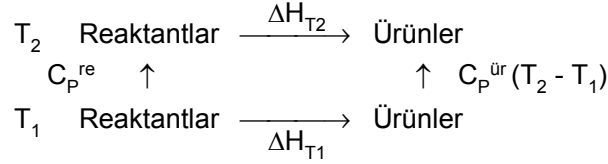
Sabit bileşimde integral alınır; ΔH_1 ve ΔH_2 sabit olduğundan, ΔH_s bulunur.

$$\Delta H_s = \Delta H_1 n_1 + \Delta H_2 n_2 \quad (35)$$

ΔH_2 ve ΔH_s bilindiğinden, bu eşitlikten ΔH_1 hesaplanır.

Reaksiyon Entalpisinin Sıcaklığa Bağlılığı

Bir reaksiyonun ΔH değeri bazan bir sıcaklıkta ölçülür, fakat diğer bir sıcaklıktaki değerinin bilinmesi gerekebilir. Böyle bir durum aşağıdaki şema ile gösterilir.



Bu diagramda C_P ısı kapasitelerinin sıcaklık aralığı boyunca sabit olduğu kabul edilmiştir. C_P^{re} terimi, reaksiyonun stökiyometrik denklemindeki tüm reaktantların ısı kapasiteleri toplamıdır. $C_P^{ür}$ de aynı şekilde tüm ürünlerin ısı kapasiteleri toplamını gösterir. Termodinamiğin birinci kanununa göre,

$$\Delta H_{T_1} + C_P^{ür} (T_2 - T_1) = C_P^{re} (T_2 - T_1) + \Delta H_{T_2} \text{ olduğundan,}$$

$$\Delta H_{T_1} - \Delta H_{T_2} = (C_P^{ür} - C_P^{re}) (T_2 - T_1) \quad (36)$$

$$\frac{\Delta H_{T_1} - \Delta H_{T_2}}{T_2 - T_1} = \Delta C_P \quad (37)$$

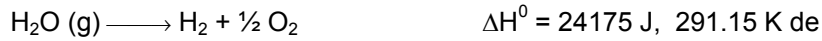
$T_2 - T_1 \rightarrow 0$ olurken limitte, aşağıdaki diferensiyel eşitlik elde edilir.

$$\frac{d(\Delta H)}{dt} = \Delta C_P \quad (38)$$

Denklem G. R. Kirchoff tarafından çıkarılmıştır; reaksiyon entalpisinin sıcaklıkla değişme hızı, ürünler ve reaktantların ısı kapasiteleri farkına eşittir.

Gerçekte ısı kapasiteleri de sıcaklıkla değişirler. Bu nedenle, çalışılan sıcaklık aralığı için ısı kapasiteleri ortalama değerinin kullanılması gerekir.

Örneğin, Denklem(37)yi kullanmak için aşağıdaki reaksiyonu inceleyelim.



298.15 K de ΔH^0 ne olur?

Küçük bir sıcaklık aralığında sabit C_P değerleri (her mol için): $C_{P(H_2O)} = 33.56$, $C_{P(H_2)} = 28.83$, $C_{P(O_2)} = 29.12 \text{ J / K mol}$ dür.

$$\Delta C_P = C_{P(H_2)} + \frac{1}{2} C_{P(O_2)} - C_{P(H_2O)} = 28.83 + 29.12 - 33.56 \text{ J / K mol}$$

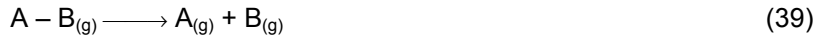
Denklem(37)den,

$$\frac{\Delta H_{298}^0 - 24175}{298 - 291} = 9.83 \quad (38)$$

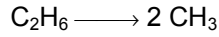
$$\Delta H_{298}^0 = 241820 \text{ J}$$

Bağ Entalpileri

Bir molekülün oluşum ısısı, molekülü meydana getiren bağların özelliklerinin toplanmasıyla bulunabilir. Bir reaksiyonda A – B bağı, A ve B atomları arasından kopsun. Bu durum,



eşitliği ile gösterilir. Reaksiyondaki A - B "bağ enerjisi" , araştırmacılar tarafından değişik şekillerde tarif edilir: (1) mutlak sıfırdaki enerji değişikliği, ΔU^0_0 , (2) mutlak sıfırdaki entalpi değişikliği, ΔH^0_0 ; (3) 298.15 K deki entalpi değişikliği, ΔH^0_{298} . İlk iki tanım moleküler yapı çalışmalarında önemlidir, üçüncü tanım termokimyasal veriler ve reaksiyon ısılarının hesaplanmasında kullanılır. Buna göre A – B bağının bağ enerjisi $\Delta H^0(A - B)$, reaksiyonun ΔH^0_{298} değeridir; bu değere "bağ entalpisi" adı verilir. Denklem(39)daki A ve B, atomlar olabildiği gibi moleküller de olabilir. Örneğin etandaki C – C bağının ΔH^0 değeri, reaksiyonun ΔH^0_{298} değeridir.

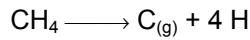


Verilen bir bağ tipi için ΔH^0 değeri bağın bulunduğu moleküle ve molekül içindeki konumuna bağlıdır. CH_4 molekülünden her seferinde bir hidrojen atomunun ayrıldığını kabul edelim.



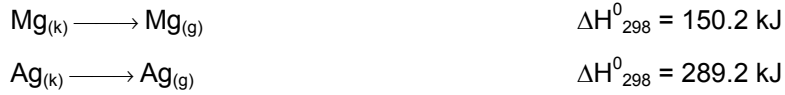
Bu reaksiyonların herbiri için saptanan ΔH değeri, dört farklı durumdaki C – H bağının ΔH^0 ını verir; yaklaşık değerler sırasıyla 442, 364, 385, 335 kJ / mol dür.

Pek çok uygulamada daha basit bilgiler yeterlidir. Metandaki dört C - H bağı birbiri ile eşdeğerdir ve karbon atomunun dört hidrojenle etkileşerek metanı oluşturduğunu kabul edersek, toplam reaksiyon entalpisinin dörtte biri, metandaki bir C – H bağının ortalama ΔH^0 değeri olur.



Böyle bir ortalama değeri hesaplayabilmek için moleküllerin atomlardan oluşum entalpileri bilinmelidir. Tüm elementlerin atomizasyon entalpileri (ΔH) bilinirse, standart oluşum entalpilerinden bağ entalpileri hesaplanabilir.

Pek çok durumda, elementlerin monoatomik gazlara dönüşmelerindeki ΔH değerini bulmak zor değildir. Metaller için ΔH , monoatomik hale süblimasyon ısısına eşittir. Örneğin,



Diğer bir durum, atomizasyon ısılarının diatomik gazların disosiyasyon enerjilerinden hesaplanmasıdır. Bazı hallerde atomizasyon ΔH sini hesaplamak zordur; örneğin, grafitin süblimasyonunda,



olduğu kabul edilmiştir.

Elementlerin standart atomizasyon entalpileri, tek bağların ortalama entalpileri, tekli ve çoklu bağ entalpilerini gösteren tablolar hazırlanmıştır; bunlardan yararlanılarak çeşitli reaksiyonlardaki istenilen entalpi değerleri hesaplanabilir. Örneğin, etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) için, tablolarda verilen bağ entalpileri standart oluşum entalpileri kabul edilerek ΔH^0_{298} bulunur.

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	<p>Bağlar</p> <p>1 C – C</p> <p>5 C – H</p> <p>1 C – O</p> <p>1 O – H</p>	<p>ΔH^0 (kJ)</p> <p>348</p> <p>5 x 413</p> <p>351</p> <p>463</p>
---	---	---

