

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

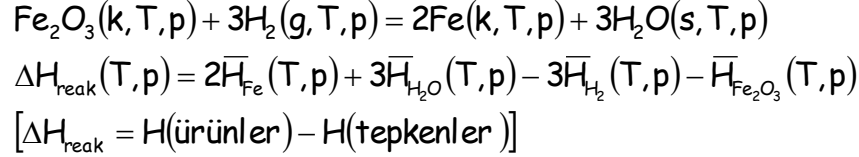
Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

TERMOKİMYA

Amaç: Laboratuarda gerçekleştirilemese bile her tepkime için ΔH değerini tahmin etmek

Tepkime ısı ΔH_{reak} sabit basınç ve sıcaklık altındaki ΔH değeridir.

Örneğin



Burada \bar{H} değerlerini bulmamız mümkün değildir çünkü entalpinin de tüm enerji fonksiyonları gibi mutlak değeri ölçülemez.

Entalpi için bir referans ölçeği tanımlayalım ,

298,15K ve 1 bar'da her elemenin en kararlı şekli için $\bar{H}(298,15\text{K}, 1\text{bar}) = 0$

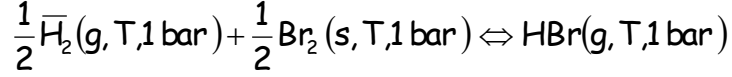
Örneğin

$$\left. \begin{array}{l} \bar{H}_{\text{H}_2}^\circ(298,15\text{K}) = 0 \\ \bar{H}_{\text{C}(\text{grafit})}^\circ(298,15\text{K}) = 0 \end{array} \right\} \text{"o"} p = 1\text{bar}$$

$\Delta \bar{H}_f^\circ(298,15\text{K})$: Artık her bileşiği onu oluşturan atomlarda başlamak suretiyle rahatlıkla oluşturabiliriz. Reaksiyon ısı bir bileşiği bir molünün içerdiği

elementlerin en kararlı hallerinden oluşturmak için gerekli olan ısı miktarıdır

Örnek: T=298,15 K olsun

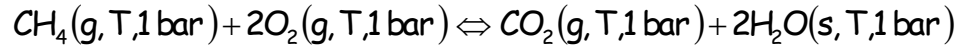


$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reak}} &= \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{ürünler}) - \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{tepkenler}) \\ &= \Delta \bar{H}_{f, \text{HBr}}^\circ(g, T) - \underbrace{\left(\frac{1}{2} \Delta \bar{H}_{f, \text{H}_2}^\circ(g, T) - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_{f, \text{Br}_2}^\circ(s, T) \right)}_{\text{elementlerin 0 değerli en kararlı halleri}} = \Delta \bar{H}_{f, \text{HBr}}^\circ(g, T) \end{aligned}$$

Bilinen tüm bileşiklerin en kararlı halde oldukları $\Delta \bar{H}_f^\circ(298,15\text{K})$ değerlerini listeleyebiliriz .

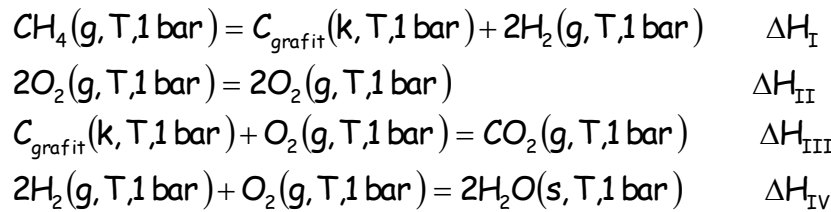
Herhangi bir reaksiyon için $\Delta \bar{H}_f^\circ(T)$ değerlerini hesaplayabiliriz .

Örnek



- Önce reaksiyona giren maddelerin tümünü elementlerine ayıralım
- Daha sonra bu elementleri birleştirmek suretiyle ürünleri oluşturalım
- Hess yasasını kullanmak suretiyle reaksiyon ısısını hesaplayalım (Bu yasaya göre H bir hal fonksiyonu olduğundan , her tepkime için olan ΔH değerlerini toplayabiliriz)

Buna göre



Buna göre

$$\Delta H_{\text{reak}} = \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{III}} + \Delta H_{\text{IV}}$$

$$\Delta H_{\text{I}} = \bar{H}_{\text{C}} + 2\bar{H}_{\text{H}_2} - \bar{H}_{\text{CH}_4} = \Delta H_{\text{f,CH}_4}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{II}} = \bar{H}_{\text{O}_2} - \bar{H}_{\text{O}_2} = 0$$

$$\Delta H_{\text{III}} = \bar{H}_{\text{CO}_2} - \bar{H}_{\text{C}} - \bar{H}_{\text{O}_2} = \Delta H_{\text{f,CO}_2}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{IV}} = 2\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}} - 2\bar{H}_{\text{H}_2} - \bar{H}_{\text{O}_2} = 2\Delta H_{\text{f,H}_2\text{O}}^{\circ}$$

$$\therefore \Delta H_{\text{tepkime}} = 2\Delta H_{\text{f,H}_2\text{O}}^{\circ} + \Delta H_{\text{f,CO}_2}^{\circ} - \Delta H_{\text{f,CH}_4}^{\circ}$$

Genel olarak

$$\Delta H_{\text{reak}} = \sum_i v_i \Delta H_{\text{f,j}}^{\circ} (\text{ürünler}) - \sum_i v_i \Delta H_{\text{f,j}}^{\circ} (\text{tepkenler})$$

v \equiv stoichiometrik katsayı.

Sabit basınç ve tersinir işlemlerde $\Delta H = q_p$ olur

\Rightarrow Reaksiyon ısısı çevreden reaksiyona veya reaksiyondan çevreye akan ısıdır

Eğer $\Delta H_{\text{tepkime}} < 0$ ise $q_p < 0$ olur bu durumda ısı reaksiyondan çevreye doğru akar . Bu tip reaksiyonlara ekzotermik veya ısı veren reaksiyonlar adı verilir

Eğer $\Delta H_{\text{tepkime}} > 0$ ise $q_p > 0$ olur bu durumda ısı çevreden reaksiyona doğru akar . Bu tip reaksiyonlara endotermik veya ısı alan reaksiyonlar adı verilir

ΔH_{reak} 'nin sıcaklığa bağlılığı

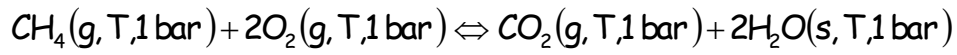
Hatırlanacağı gibi

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

Dolayısıyla

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p = \sum_i v_i C_{p,j} (\text{ürünler}) - \sum_i v_i C_{p,j} (\text{tepkenler}),$$

Örnek



$$\Delta C_p = \bar{C}_{p,\text{CO}_2}(\text{g}, T, 1 \text{ bar}) + 2\bar{C}_{p,\text{H}_2\text{O}}(\text{s}, T, 1 \text{ bar}) - \bar{C}_{p,\text{CH}_4}(\text{g}, T, 1 \text{ bar}) - 2\bar{C}_{p,\text{O}_2}(\text{g}, T, 1 \text{ bar})$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \underbrace{\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p}_{\Delta C_p} dT = \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)$$

$$\boxed{\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)}$$

Bu ifade özellikle C_p sıcaklığa bağlı değilse son derece basittir