

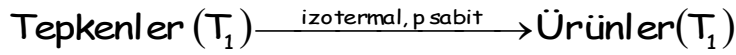
## 5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

### Kalorimetri

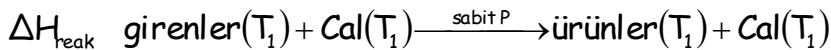
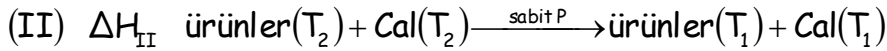
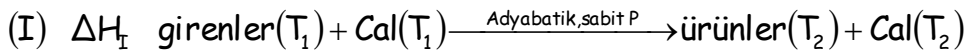
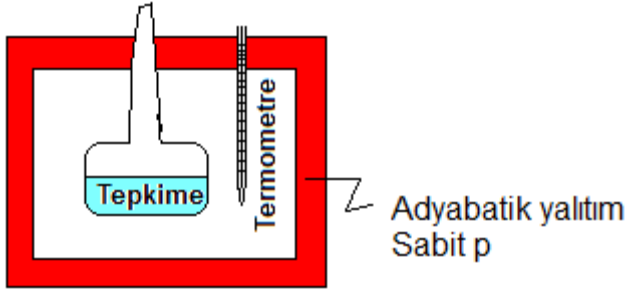
Buradaki amaç



İfadesi için  $\Delta H_{\text{tep}}(T_1)$  değerini bulmaktır

### Sabit basınç (çözeltiler için)

### KALORİMETRE



$$\Delta H_{\text{reak}}(T_1) = \Delta H_I + \Delta H_{II}$$

(I) Amaç  $T_2 - T_1$  değerini ölçmekse

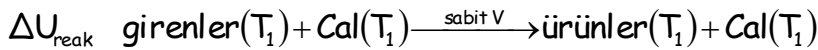
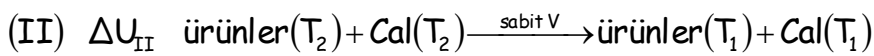
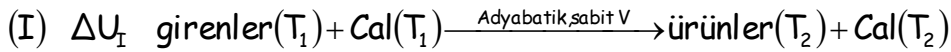
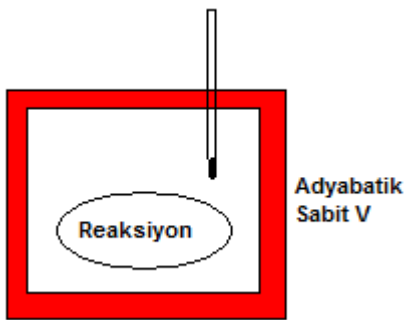
Adyabatik ve sabit basınçta yapılan bir olay için  $q_p = 0 \Rightarrow \Delta H_I = 0$

(II) Amaç ürünler + Cal'yi  $T_2$ 'den  $T_1$  düşürmek için gerekli olan  $q_p$  ısısını ölçmekse

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{ürünler} + \text{Cal})dT = \Delta H_{II}$$

$$\Delta H_{reak}(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{ürünler} + \text{Cal})dT \approx - \int_{T_1}^{T_2} C_p^{cal}dT = -C_p^{cal} \Delta T$$

**Sabit Hacim** (gazlar söz konusu ise)



$$\Delta U_{reak}(T_1) = \Delta U_I + \Delta U_{II}$$

(I) Amaç  $T_2 - T_1$  değerini ölçmekse

Adyabatik ve sabit hacimde yapılan bir olay için  $q_v = 0 \Rightarrow \Delta U_I = 0$

(II) Amaç ürünler + Cal'yi  $T_2$ 'den  $T_1$  düşürmek için gerekli olan  $q_p$  ısısını ölçmekse

$$q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v(\text{ürünler} + \text{Cal})dT = \Delta U_{II}$$

$$\Delta U_{reak}(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} C_v(\text{ürünler} + \text{Cal})dT \approx - \int_{T_1}^{T_2} C_v^{cal}dT = -C_v^{cal} \Delta T$$

Şimdide  $H = U + pV$  veya  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$  ifadelerini kullanalım. Burada genişleme terimi  $\Delta(pV)$  sadece gazlarda önemlidir

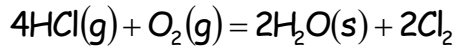
İdeal gazlarda  $\Rightarrow \Delta(pV) = R\Delta(nT)$

İzotermal işlemlerde  $\Rightarrow T=T_1 \Rightarrow \Delta(pV)=RT_1n_{\text{gaz}}$

$$\Delta H_{\text{reak}}(T_1) = \Delta U_{\text{reak}}(T_1) + RT_1\Delta n_{\text{gaz}}$$
$$\Delta H_{\text{reak}}(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} C_V(\text{ürünler} + \text{Cal})dT + RT_1\Delta n_{\text{gaz}} = -C_V^{\text{cal}}\Delta T + RT_1\Delta n_{\text{gaz}}$$

$\Delta U$  ile  $\Delta H$  arasındaki fark ufaktır ama ölçülebilir

Örnek



$$T_1 = 298,15 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{reak}}(T_1) = -195,0 \text{ kJ} \quad \Delta n_{\text{gaz}} = -3 \text{ mol}$$

$$\Delta H_{\text{reak}}(T_1) = -195,0 \text{ kJ} + (-3 \text{ mol})(298,15 \text{ K})(8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ / K - mol}) = -202,43 \text{ kJ}$$

Şimdi de bu reaksiyonu  $C_V=10 \text{ kJ/K}$  olan sabit hacimli bir bir kalorimetrede gerçekleştirdiğimizi düşünelim

Kalorimetrenin ısınan kütlesi  $\gg$  ürünün ısınan kütlesidir.

Isı açığa çıkınca kalorimetrenin sıcaklığı artar

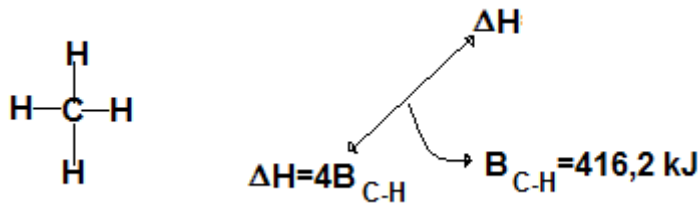
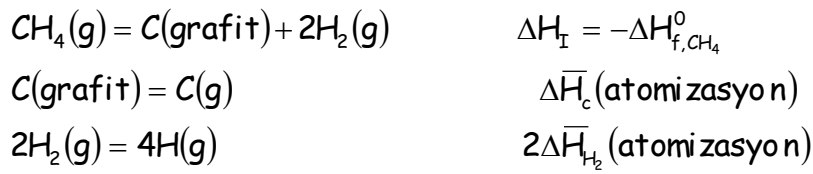
Genellikle ürünün  $C_p$  ve  $C_V$  değerlerinin bilinmesi gerekmez

Bağ enerjileri:  $\Delta H_f^0$  değerini ölçmek için yaklaşık bir metot .Gerçekte bunlar bağ entalpidir ama genelde  $\Delta(pV) \ll$  farkdır

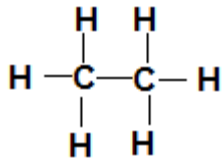
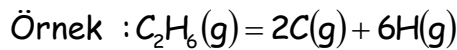
1) Bilinen maddelerin bağ enerjileri ölçülür

2) Daha sonra bunları kullanmak suretiyle bilinmeyen madde için olan  $\Delta H_f^0$  değerleri tahmin edilir

Örnek

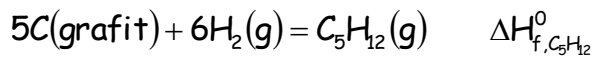
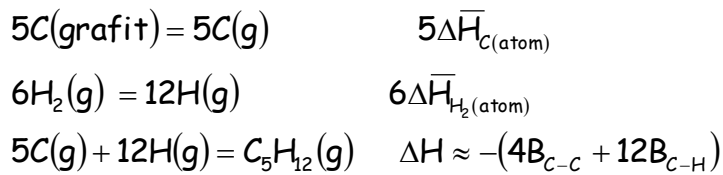


$$4B_{\text{C-H}} = -\Delta H_{\text{f,CH}_4}^{\circ} + \Delta \bar{H}_{\text{C}(\text{atom})} - 2\Delta \bar{H}_{\text{H}_2(\text{atom})} \Rightarrow B_{\text{C-H}} = 416,2 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = B_{\text{C-C}} + 6B_{\text{C-H}} = -\Delta H_{\text{f,C}_2\text{H}_6}^{\circ} + 2\Delta \bar{H}_{\text{C}(\text{atom})} + 3\Delta \bar{H}_{\text{H}_2(\text{atom})} \Rightarrow B_{\text{C-C}} = 342 \text{ kJ}$$

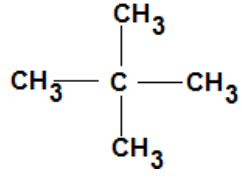
Şimdi de  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  veya  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  için  $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$  değerini tahmin edelim



$$\Delta H_{\text{f,C}_5\text{H}_{12}}^{\circ} \approx -(4B_{\text{C-C}} + 12B_{\text{C-H}}) + 5\Delta \bar{H}_{\text{C}(\text{atom})} + 6\Delta \bar{H}_{\text{H}_2(\text{atom})} \approx -152,6 \text{ kJ (yaklaşık)}$$

Gerçekte  $\Delta H_{\text{f,C}_5\text{H}_{12}}^{\circ}$  (n-pentan) = -146,4 kJ

Ancak



'da 4 tane C-C ve 12 tane C-H bağı olan ve kapalı formülü  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  olan bir maddedir.

Dolayısıyla bağ enerjileri kullanmak suretiyle  $\Delta H_{f, \text{C}_5\text{H}_{12}}^0$  (n-pentan)'nın tahmini değeri -152,6 kJ olarak bulunur. Gerçek değer ise -166,1 kJ'dur