

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

79260

HİDROKARBONLARIN ALT VE ÜST ISIL
DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

Makina Mühendisi Alpay ALİCİK

F.B.E. Makina Mühendisliği Anabilimdalı Enerji Makinaları Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Y. Doç. Dr. Burhan SUNGU

İSTANBUL, 1998

Y. Doç. Dr. B. Sungu

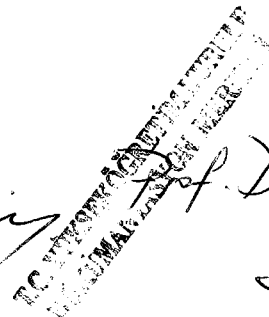
Prof. Dr. İ. Teke

Prof. Dr. S. Pişkin









İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	ii
SİMGE LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROKARBONLAR VE HİDROKARBON KİMYASI.....	3
2.1. Alkanlar	3
2.2. Alkenler	7
2.3. Alkinler	9
2.4. Aromatik Hidrokarbonlar.....	10
3. KİMYASAL REAKSİYONLAR.....	12
3.1. Termokimyasal Eşitlikler.....	16
3.2. Hess Yasası	20
3.3. Standart Referans Noktası.....	23
3.4. Oluşum Entalpileri.....	24
3.5. ΔH Değerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi.....	30
3.6. Born-Haber Çevrimi.....	53
3.7. Reaksiyon Entalpisi	55
3.7.1. 25°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri	58
3.7.2. 15°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri	59
3.7.3. 0°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri	60
4. KİMYASAL BAĞLARIN ÖZELLİKLERİ.....	61
4.1. İyonik Bağ Ve Elektrovalans	61
4.2. Kovalent Bağ Ve Kovalens.....	64
4.2.1. Kovalent bağ	64
4.2.2. Koordinatif kovalent bağ	65
4.2.3. Moleküller arası çekim kuvvetleri.....	66
4.2.4. Metalik bağ.....	67

4.2.5. Hidrojen bağı	68
4.3. Kimyasal Bağların Özellikleri	68
4.3.1. Bağ uzunlukları	68
4.3.2. Atomik ve iyonik yarıçap	71
4.3.3. Bağ açıları.....	75
4.4. Kimyasal Bağların Parçalanması - Bağ Oluşum Entalpileri	76
4.5. Hidrokarbonların Bağ Formasyon Entalpileri:.....	81
5. ISIL DEĞERLER:.....	83
KAYNAKLAR.....	93



SİMGE LİSTESİ

C	Bir maddenin ısı kapasitesi	(kJ/°C)
C _P	Sabit basınçta özgül ısı kapasitesi	(kJ/kmol,K)
H _B	Bağ oluşum entalpisi	(kJ/kmol)
H _G	Girenlerin entalpileri	(kJ)
H _O	Üst ısı değer	(kcal/kmol, kcal/kg, kJ/kmol, kJ/kg, kJ/Nm ³ , kJ/Sm ³)
H _{RÜ}	Reaksiyondan çıkan ürünlerin entalpisi	(kJ/kmol)
H _{T,P}	Belirli bir sıcaklık ve basınçta entalpi	(kJ)
H _U	Alt ısı değer	(kcal/kmol, kcal/kg, kJ/kmol, kJ/kg, kJ/Nm ³ , kJ/Sm ³)
H _Ü	Ürünlerin entalpileri	(kJ)
i	Herhangi bir bileşik	
M	Molar kütle	(kg/kmol)
n	Molar miktar	
q	Isı miktarı	(kJ)
Q _{H2O}	Suyun gizli buharlaşma entalpisi	(kJ/kmol)
t, T	Sıcaklık	(°C, K)
v _i	Herhangi bir elementin molaritesi	
ΔH	Tepkime ısısı	(kJ)
ΔH _f [°]	Standart referans şartında oluşum (formasyon) entalpisi	(kJ)
ΔH [°]	Standart referans şartında tepkime ısısı	(kJ)
ΔH _R	Reaksiyon entalpisi	(kJ/kmol)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 Kalorimetre bombası	15
Şekil 3.2 Egzotermik bir tepkime için entalpi şeması	17
Şekil 3.3 Endotermik bir tepkime için entalpi şeması	18
Şekil 3.4 Hess yasasını açıklayan entalpi şeması	20
Şekil 3.5 NaCl (k) için Born-Haber çevrimi	55
Şekil 4.1a Bağlanma potansiyel enerji eğrisi	63
Şekil 4.1b Bağlanma potansiyel enerji eğrisi bileşenleri.....	63
Şekil 4.2 Çift atomlu ve çok atomlu moleküllerdeki atomlar arasındaki bağ uzunluklarının karşılaştırılması.	70
Şekil 4.3 Elementler için atom numarasının bir fonksiyonu olarak atomik hacim.	71
Şekil 4.5a Klorür molekülü için yay modeli.	76
Şekil 4.5b Klorür gibi çift atomlu bir molekül için potansiyel enerji diyagramı.	77



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı düz zincirli alkanların fiziksel özellikleri	5
Çizelge 2.2 Petrol fraksiyonları	6
Çizelge 3.1 25°C ve 0,1 MPa da oluşum entalpileri	26
Çizelge 3.2 Bazı mükemmel gazların sabit basınçtaki özgül ısı denklemleri	32
Çizelge 3.3 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa).....	37
Çizelge 3.4 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa).....	38
Çizelge 3.5 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa).....	39
Çizelge 3.6 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa).....	40
Çizelge 3.7 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa).....	41
Çizelge 3.8 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (15 °C ve 0,1 MPa).....	42
Çizelge 3.9 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (15 °C ve 0,1 MPa).....	43
Çizelge 3.10 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (15 °C ve 0,1 MPa).....	44
Çizelge 3.11 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (15 °C ve 0,1 MPa).....	45
Çizelge 3.12 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (15 °C ve 0,1 MPa).....	46
Çizelge 3.13 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa).....	47
Çizelge 3.14 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa).....	48
Çizelge 3.15 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa).....	49
Çizelge 3.16 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa).....	50
Çizelge 3.17 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa).....	51
Çizelge 3.18 Bazı bileşiklerin 25°C , 15°C , 0°C sıcaklık ve 0,1 MPa basınçta oluşum entalpileri.....	52
Çizelge 3.19 25°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri	58
Çizelge 3.20 15°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri	59
Çizelge 3.21 0°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri	60
Çizelge 4.1 Kovalent yarıçaplar	72
Çizelge 4.2 İyonlararası mesafeler	73
Çizelge 4.3 İyonik yarıçaplar.....	73
Çizelge 4.4 Bağ açıları	76
Çizelge 4.5 Bağ entalpileri	80
Çizelge 4.6 Hidrokarbon bileşikleri için bağ formasyon entalpileri	82
Çizelge 5.1 25°C Sıcaklığa göre üst ısıl değerler	84
Çizelge 5.2 25°C Sıcaklığa göre alt ısıl değerler	85
Çizelge 5.3 15°C Sıcaklığa göre üst ısıl değerler	86
Çizelge 5.4 15°C Sıcaklığa göre alt ısıl değerler	87
Çizelge 5.5 0°C Sıcaklığa göre üst ısıl değerler	88
Çizelge 5.6 0°C Sıcaklığa göre alt ısıl değerler.....	89
Çizelge 5.7 0°C ve 0,1 MPa 'a göre bazı hidrokarbonların üst ve alt ısıl değerleri.....	90
Çizelge 5.8 15°C ve 0,1 MPa 'a göre bazı hidrokarbonların üst ve alt ısıl değerleri.....	90

ÖNSÖZ

Bu çalışmamın sevgili öğrenci arkadaşlarıma ve saygıdeğer meslektaşlarıma faydalı olmasını diliyorum. Yapmış olduğum bu nacizane çalışmamın, bu konuya ilgi duyan kişilere bir basamak teşkil etmesini ve daha da ileriye götürülmesini de temenni ediyorum.

Bu vesile ile, çalışmam esnasında benden her türlü yardımlarını esirgemeyen başta annem Aymelek Alicik, babam Atalay Alicik ve tez danışmanım Y. Doç. Dr. Burhan Sungu olmak üzere, Arş. Gör. Mak. Y. Müh. Serçin Basut, A. Murat Akser, Mak. Müh. N. Aykut Marangoz, Alkan Alicik, Mak. Müh. Emre Başaran, tüm arkadaşlarım ve aile fertlerime de teşekkürlerimi sunuyorum.



ÖZET

Çalışmamızın amacı hidrokarbonların ısı değerlerinin belirlenmesi olduğundan ilk etapta hidrokarbon kimyası ve hidrokarbonların genel yapıları hakkında verilen bilgiyi takiben kimyasal reaksiyonlar mevzuuna geçilmiştir. Kimyasal reaksiyonlar bölümünde konunun temel taşlarını oluşturan bazı kavramlar hakkında genel bir bilgilendirme yapılmıştır. Formasyon entalpisi, reaksiyon entalpisi, Hess yasası, Born-Haber çevrimi gibi kavramlar örneklerle işlenmiştir. 25°C ve 0,1 MPa standart referans noktası dışında 15°C - 0,1 MPa ve 0°C - 0,1 MPa noktaları da referans noktalar olarak kabul edilerek bazı mükemmel gazların bu noktalardaki oluşum entalpileri verilmiş ve mükemmel gaz entalpi değerleri hesaplanmıştır. Ardından, bazı hidrokarbon gruplarının (parafinler, olefinler ve alkalibenzenler) reaksiyon ısıları hesaplanmıştır. Bağ oluşum entalpilerinin konuya direk ilgisi söz konusu olduğundan ve kimyasal bağların çeşitli özelliklerinin bağ oluşum entalpisine doğrudan etkisi de düşünülerek, bağlanma konusu üzerinde gerekli görüldüğü kadarıyla durulmuştur. Sonuç olarak tesbit edilen üç referans noktası için üst ısı değerlere hesaplanmıştır. Üst ısı değerlerden suyun buharlaşma gizli ısı düşülerek te hidrokarbonların alt ısı değerleri belirlenmiştir.

ABSTRACT

This thesis aims to estimate of heating values of hydrocarbons. First, a brief introduction on the general structure of chemistry of hydrocarbons is given. On the next topic of chemical reactions, some fundamental concepts like heat of formation, heat of reaction, Hess' Law, Born-Haber cycle are discussed in detail. In addition to 25°C - 0,1 MPa reference point, 15°C-0,1MPa and 0°C-0,1Mpa points are also accepted as points of reference and heat of formation of some of the ideal gases are given their ideal gas enthalpy values are calculated. Then heat of reaction values of some hydrocarbon groups like paraffines, olefines and alkylbenzenes are calculated. As the heat of formation of the bond is directly related to the subject and since several properties of chemical bonds effect the heat of formation directly, bonding is discussed as much as possible. As a result, higher heating values are calculated for the three accepted references points mentioned above. Finally latent heat of evaporation is subtracted from the higher heating values to calculate the lower heating values of hydrocarbons.



1. GİRİŞ

Günümüzde gerek ısınma ve gerekse de endüstriyel maksatlar için yakıtlardan yararlanılmaktadır. Günün koşullarına ve dünyadaki dengelerin konumuna bağlı olarak bazen katı, bazen sıvı ve bazen de gaz yakıtlar ön plana çıkmaktadır. Son yıllarda Rusya Federasyonu ve Orta Asya Cumhuriyetleri ile gerçekleştirilen yakın temaslar neticesinde doğal gaz ülkemiz için alternatifsiz bir yakıt olarak piyasaya girmiştir. Katı ve sıvı yakıtlara karşı olan üstünlüğü, yukarıda bahsedilen ülkelerle yapılan ve yapılması planlanan boru hattı anlaşmaları da göz önüne alındığında önemi bir kez daha anlaşılmaktadır.

Her yakıtta olduğu gibi doğal gazında en önemli belirleyici özelliği ısı değeridir. Yakıtların hidrokarbon bileşikler olduğu düşünüldüğünde, yakıtı oluşturan hidrokarbonların da ısı değerlerinin bilinmesinin çok fazla önem arz ettiği de aşıkardır.

Bu tez bu noktadan yola çıkılarak yakıtları oluşturan hidrokarbon bileşiklerinin ısı değerlerini tesbit etmek amacıyla gütmektedir. Doğal gazın ön plana çıktığı günümüz koşulları da dikkate alınarak hidrokarbonların gaz fazındaki ısı değerleri üzerinde durulmuştur.

Teze, ilk olarak, hidrokarbonların genel yapıları hakkında okuyucuya bilgi verilerek başlanmıştır. Hidrokarbonların ısı değerlerinin tesbitinde bir yanma reaksiyonu söz konusu olduğu göz önüne alınarak kimyasal reaksiyonlar bahsi üzerinde durulmuştur. Bu bölümde konunun temel taşları olan kavramlar; reaksiyon ısısı, formasyon ısısı vb. örneklerle desteklenerek açıklanmıştır. Uluslararası standart referans noktası olarak kabul edilmiş olan 25°C ve 0,1 MPa değeri dışında 15°C - 0,1 MPa ve 0°C - 0,1 MPa noktaları da referans noktalar olarak kabul edilmiş ve bu referans noktaları için formasyon entalpi değerleri verilmiş ve mükemmel gaz entalpi değerleri hesaplanmıştır.

Konuya direk ilgisi olan bağ oluşum entalpileri üzerinde durulmuş ve bu entalpi değerini çok yakından ilgilendiren, etkileyen kimyasal bağların özellikleri okuyucuya hatırlatılmıştır.

Üç referans noktasında da üst ısıl değer ve alt ısıl değer hesaplanması düşünöldüğünden, bununla birlikte 15°C ve 0°C deki bağ formasyon entalpilerine bütün hidrokarbonlar için ulaşılması çok zor olduğundan ve düşük sıcaklık farklarında bağ formasyon entalpisinin büyük farklar oluşturmadığı eldeki kaynaklardan incelendiğinde 25°C deki bağ formasyon entalpileri üç referans nokta için de söz konusu edilmiştir.

Hidrokarbonların oksijen ile genel yanma denklemi kullanılarak 25°C, 15°C ve 0°C sıcaklık ve 0,1 MPa basınç değerleri için tüm hidrokarbonların reaksiyon ürünler entalpi toplamları hesaplanmıştır. Bu entalpi değerlerinden bağ formasyon entalpsi değerleri çıkartılarak üst ısıl değerlere ulaşılmıştır. Gene üç sıcaklık değeri için farklı değerler taşıyan suyun gizli buharlaşma ısısı da üst ısıl değerlerden eksiltilerek hidrokarbonların alt ısıl değerleri belirlenmiştir.

2. HİDROKARBONLAR VE HİDROKARBON KİMYASI

Organik kimya ismi bitkisel ve hayvansal kökenli maddelerin (organik maddeler) mineral kökenli maddelerden (inorganik maddeler) farklı görüldüğü eski bir anlayıştan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte ondokuzuncu yüzyıl ortalarında, organik maddelerin yalnızca canlı organizmalarca sentez edilebileceği inancı zayıflamaya başlamıştır. Laboratuvarlarda, sadece çok sayıda doğal ürünün sentez edilmesiyle kalınmamış, ayrıca bunlara ilişkin ve doğada oluşmayan sayısız madde elde edilmiştir. Bu gün iki milyonu aşkın karbon bileşiği bilinmektedir.

Kimyanın önemli bir bölümünü temsil ettiğinden, organik kimya terimi hala kullanılmaktadır. Fakat günümüzde bu terim genel olarak karbon ve karbon bileşiklerinin kimyası olarak tanımlanmaktadır. Bununla beraber, karbonatlar, karbürler ve siyanürler gibi bazı karbon bileşiklerine geleneksel olarak inorganik bileşikler adı verildiğinden, organik kimyanın, hidrokarbonların (sadece karbon ve hidrojen içeren bileşikler) ve bunların türevlerinin kimyası olarak tanımlanması daha uygun olacaktır.

Karbon olağanüstü zincir yapma yeteneğine sahip olduğundan çok sayıda bileşik oluşturur. Buna ek olarak, bir karbon atomu kovalent yapıda ve çok kararlı olan dört tane tek bağ yapabildiği gibi, diğer karbon atomları ya da başka elementlerin atomlarıyla çoklu bağlar da oluşturabilir.

2.1. Alkanlar

En basit hidrokarbon metandır. Bu molekül, düzgün dörtyüzlü düzende dört tane eşdeğer karbon-hidrojen bağına sahiptir. Bu bağların karbon atomunun sp^3 melez orbitallerinin kullanılmasıyla oluştuğu düşünülebilir. Metandaki bağların her biri 109,5 pm uzunlukta ve her bir H - C - H açısı $109^{\circ} 28'$ dir.

Alkanlar, karbon-karbon bağlarının tümünün tek bağ olduğu hidrokarbonlardır. Bunlar, - CH_2 - birimlerinin ard arda eklenmesiyle, metandan türetilmiş bileşikler olarak

düşünülebilir. Bu tür bileşik serilerine homolog seri adı verilir. Böylece, bu bileşik sınıfının ikinci üyesi olan etan, metanın karbon ve bir hidrojeni arasına bir - CH₂ - biriminin katılması ile türetilir.

Alkanların genel formülü C_nH_{2n+2} dir. Burada n, bileşikteki karbon sayısını gösterir. Alkanlar sınıfının ardışık birkaç üyesi şöyledir:

CH ₃ CH ₂ CH ₃	(C ₃ H ₈)	propan
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	(C ₄ H ₁₀)	bütan
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	(C ₅ H ₁₂)	pentan

Karbon zincirleri tam doğrusal olmasa bile, bu bileşiklere düz zincirli bileşikler adı verilir. Alkanlarda, herhangi bir atomun tek bağ eksenini etrafında dönmesi mümkündür. Ayrıca bu bileşiklerdeki tüm bağ açıları, düzgün dörtyüzlü geometrinin bir gereği olarak, yaklaşık 109° 28' dir. CH₄, C₂H₆ ve C₃H₈ formüllerinin her biri, sadece bir bileşiği temsil etmesine karşılık, C₄H₁₀ molekül formülüne sahip olan iki ayrı bileşik vardır. Bunlardan biri düz, öteki ise dallanmış zincirli yapıdadır.

C₄H₁₀ molekül formülüne sahip olan bu iki bileşik, yapısal izomerler olup (molekül formülleri aynı fakat yapısal formülleri farklı) her biri farklı özelliklere sahiptir.

C₅H₁₂ 'nin üç tane yapısal izomeri vardır; pentan, metilbütan, dimetilpropan.

Alkan serisinde, mümkün olan yapısal izomerlerin sayısı hızla artar: C₆H₁₄ 'ün beş, C₇H₁₆ 'nın dokuz ve C₁₀H₂₂ 'nin 75 tane yapısal izomeri vardır. C₃₀H₆₂ için ise 4x10⁹ dan daha çok yapı izomerlerinin mümkün olduğu hesaplanmıştır.

Dallanmış zincirli bir bileşik, moleküldeki en uzun zincire dayanılarak adlandırılabilir. Yan zincirler ise alkil grupları olarak adlandırılır ve bunların düz zincir üzerindeki yerleri numaralama sistemi ile belirtilir. Alkil grupları, ana molekülden bir hidrojen

atomunun uzaklaşması ile oluşurlar ve isimleri de ana alkanın isminden türetilir. Bunun için, alkan ismindeki -an son ek'i yerine -il son ek'inin getirilmesi yeterlidir.

Düz zincirli bazı homologların isimleri, bunların erime ve kaynama noktaları ile birlikte aşağıda verilmiştir. Zincir uzunluğu (ve dolayısıyla molekül ağırlığı) arttıkça alkanların erime ve kaynama noktaları yükselmektedir. Bayağı koşullarda ilk dört bileşik gazdır; daha büyük homologlar ise sıvı (C_5H_{12} ile $C_{15}H_{32}$ arası) ve katıdır ($C_{16}H_{34}$ ve sonrası).

Çizelge 2.1 Bazı düz zincirli alkanların fiziksel özellikleri

BİLEŞİK	FORMÜL	ERİME NOKTASI (°C)	KAYNAMA NOKTASI (°C)
Metan	CH_4	-183	-162
Etan	C_2H_6	-172	-88
Propan	C_3H_8	-187	-42
Bütan	C_4H_{10}	-135	1
Pentan	C_5H_{12}	-131	36
Hekzan	C_6H_{14}	-94	69
Heptan	C_7H_{16}	-91	99
Oktan	C_8H_{18}	-57	126
Nonan	C_9H_{20}	-54	151
Dekan	$C_{10}H_{22}$	-30	174
Hekzadekan	$C_{16}H_{34}$	20	288
Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	23	303

Mortimer, C. E., (1993), Modern Üniversite Kimyası Cilt 2, Çağlayan Kitabevi, İstanbul

Alifatik hidrokarbonlar genelde açık zincirli bileşiklerdir, ayrıca halkalı (siklik) yapıda hidrokarbonlar da bilinmektedir. Sikloalkanlar, karbon atomları arasında tek bağ içeren halkalı yapılar olup, C_nH_{2n} genel formülüne uyarlar. Bunlara örnek olarak siklopropan ve sikloheksan verilebilir.

Sikloheksan halkası düzlemsel değildir. Fakat öylesine bükülmüş bir yapıya sahiptir ki, C - C - C bağ açıları $109^\circ 28'$ dir (düzgün dörtyüzlü açı). Üç ve dört üyeli halkalar

halkası, Ni katalizörü yanında H₂ ile kolaylıkla tepkime vererek propana dönüşür. Siklobütan da H₂ ile aynı şekilde, fakat daha yüksek sıcaklıkta, tepkime vererek bütan oluşturur.

Alkan ve sikloalkanların temel kaynağı petroldür. Petrol rafinasyonunda, ham petrol önce distilasyonla fraksiyonlara ayırılır. Bazı yüksek kaynama noktalı fraksiyonlar parçalanma (cracking) işlemine tabi tutulur. Bu işlem sırasında, büyük moleküller daha küçük moleküllere bölünür ve böylece en değerli fraksiyon olan benzinin verimi yükselir. Ayrıca, alkilleme işlemiyle de, küçük molekülü bileşikler daha büyük moleküllere dönüştürülebilir. Bu işlemlerin yan ürünü olan gazlar ile petrol fraksiyonları ve bu fraksiyonlardan elde edilen maddeler, pek çok kimyasal maddenin üretilmesinde kullanılan önemli çıkış maddelerini içerirler. 2000 den çok ürün (kauçuk, deterjanlar, plastikler ve tekstil ürünleri gibi), petrol ve doğal gaz kökenli maddelerden üretilmektedir.

Çizelge 2.2 Petrol fraksiyonları

FRAKSİYON	KAYNAMA ARALIĞI (°C)	BİLEŞİKLERİN KARBON İÇERİĞİ	KULLANILIŞI
gaz	20 nin altında	C ₁ -C ₄	yakıt
petrol eteri	20-90	C ₅ -C ₇	çözücü
Benzin	35-220	C ₅ -C ₁₂	motor yakıtı
gaz yağı	200-315	C ₁₂ -C ₁₆	jet yakıtı
fuel oil	250-375	C ₁₅ -C ₁₈	diesel yakıtı
yağlama yağları, gresler	350 nin üstünde	C ₁₆ -C ₂₀	yağlayıcı
parafin mumu	50-60	C ₂₀ -C ₃₀	mum
asfalt	viskoz sıvı		asfaltlama
Kalıntı	katı		yakıt

Mortimer, C. E., (1993), Modern Üniversite Kimyası Cilt 2, Çağlayan Kitabevi, İstanbul

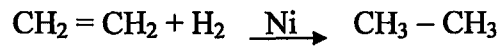
2.2. Alkenler

Olefinler olarak ta adlandırılan alkenler, molekül yapısının herhangi bir yerinde karbon-karbon ikili bağı içeren alifatik hidrokarbonlardır. Bu serinin ilk üyesi etendir (etilen olarak ta adlandırılır).

Etenin her bir karbon atomu, sp^3 melez orbitallerini kullanarak üç tane sigma bağı yapar. Bu bağlardan biri karbon atomları arasında, geri kalan ikisi de karbon ve hidrojen atomları arasında yer alır. Böylece, altı atomun tümü aynı düzlem içinde bulunur ve bütün bağ açıları yaklaşık 120° olur. Ayrıca karbon atomlarının her ikisinde de, sigma bağlarının oluşumunda kullanılmayan p orbitallerinde birer elektron daha bulunmaktadır. Bu iki p orbitali, aynı düzlem içinde ve molekül düzlemine diktir; bunlar molekül düzleminin alt ve üst tarafında yük yoğunluk bölgeleri bulunan bir π bağı orbitalini oluşturmak üzere üst üste gelirler.

P orbitalleri, ancak aynı düzlem içinde bulunuyorlarsa bir π bağı orbitali oluşturmak üzere üstüste gelebilirler. Bu yüzden, π bağı kırılmaksızın, karbon-karbon ikili bağı etrafında serbest dönme mümkün değildir. Karbon-karbon bağı uzunluğu, ikili bağı nedeniyle, etende (133 pm) etandakinden (154 pm) daha kısadır. π bağı, σ bağı kadar kuvvetli değildir; etandaki karbon-karbon bağı enerjisinin yaklaşık 340 kJ/mol olmasına karşılık, etendeki karbon-karbon ikili bağı enerjisi aşağı yukarı 610 kJ/mol değerindedir.

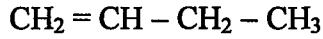
Alkanlar doymuş bileşikler olarak ta adlandırılırlar. Çünkü, karbon atomlarının tüm değerlik elektronları tek bağı oluşumunda kullanılmış olup alkan zincirindeki karbon atomlarına, fazladan bir hidrojen atomu veya başka herhangi bir elementin atomu bağlanamaz. Alkenler gibi doymamış bileşikler ise, ikili bağıdaki π elektronları nedeniyle katılma tepkimeleri verebilirler. Böylesi bir tepkimede eten, katalizör yanında hidrojen katarak etanı oluşturur.



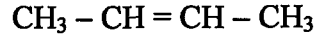
Alkenler C_nH_{2n} genel formülüne uyarlar. Alkenlerin isimleri, kendilerine tekabül eden alkanların isimlerinden türetilir. Bunun için, alkan adındaki -an sonek'i yerine -en getirilir. Eğer gerekiyorsa, ikili bağı yerini belirtmek için numara kullanılır. Bu serinin ikinci üyesi propendir; (C_3H_6).



Alkenlerde yeni bir izomeri tipi ile karşılaşırız. Alkanlarda görünen yapısal izomeriye (örneğin bütan ve metil propan) zincir izomerisi adı verilir. Alkenlerde, zincir izomerisine ek olarak bir de, mevki izomerisi vardır. Örneğin, sadece bir tane düz zincirli bütan bulunmasına rağmen, iki tane düz zincirli büten vardır. Bu iki büten arasındaki tek fark, ikili bağın yeridir.



1-büten



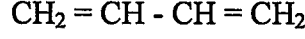
2-büten

Birinci bileşikteki ikili bağ, 1 ve 2 numaralı karbonlar arasında bulunur ve bu ikili bağın yerinin belirtilmesinde, numaralardan daha küçük olanı (1) kullanılır. İkinci bileşikteki ikili bağın (2 ve 3 numaralı karbonlar arasındaki çifte bağ) yerini belirtmek içinde benzer şekilde hareket edilir. Her iki bileşikte de molekül zinciri, ikili bağa mümkün olan en küçük sayıyla ulaşmayı sağlayabilen uçtan başlanarak numaralanır. Dallanmış zincirli alkenlerin isimleri, ikili bağı içeren en uzun zincirin adından türetilir.

Alkenlerde, bir stereoizomeri türü olan geometrik (cis-trans) izomeri de görülür. Stereoizomerlerin yapısal formülleri aynı, fakat atomlarının uzaydaki dizilişleri farklıdır. Bu izomeriye örnek olarak 2-bütenin izomerleri verilebilir. İkili bağ etrafındaki dönme engellenmiş olduğundan, metil grupları, bu iki izomerin birinde ikili bağın aynı tarafında (cis izomer) bulunurken, ötekende ikili bağın zıt tarafında (trans izomer) yer alırlar. Moleküldeki karbon atomlarının tümü aynı düzlem içinde bulunurlar.

2-Büten izomerlerinin fiziksel özellikleri birbirlerinden pek farklı değildir. Fakat başka cis-trans izomerlerin fiziksel özellikleri arasında oldukça büyük farklar görülmektedir.

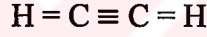
Alken molekülleri birden fazla ikili bağ içerebilirler. Örneğin, bir yapay kauçuk türünün üretiminde kullanılan 1,3-bütadiende iki tane ikili bağ vardır.



Ayrıca, sikloalkenler de bilinmektedir. Örneğin; sikloheksen verilebilir.

2.3. Alkinler

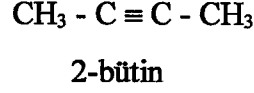
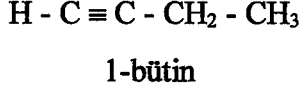
Karbon-karbon üçlü bağı içeren hidrokarbonlara alkinler adı verilir. $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ genel formülüne uyan bu moleküllere asetilen serisi de denmektedir. Bu serinin ilk üyesi etin, ya da bir başka adıyla asetilendir.



Asetilende, karbon-karbon ve karbon-hidrojen σ bağlarının oluşturulmasında, karbon atomlarının sp melez orbitalleri kullanılır. Bu yüzden molekülün dört atomu bir doğru üzerinde bulunur. Karbon-karbon σ bağına ek olarak, p orbitallerinin üst üste gelmesiyle, karbon atomları arasında iki tane de π bağı oluşur. Karbon-karbon üçlü bağı (121 pm), karbon-karbon ikili bağından (133pm) daha kısa ve π bağları σ bağından daha zayıftır; üçlü bağına bağ enerjisinin, yaklaşık 830 kJ/mol olmasına karşılık tek bağına bağ enerjisi 340 kJ/mol dır. Üçlü bağlarda dört tane π elektronu bulunduğundan alkinler çok kolaylıkla katılma tepkimesi verirler.

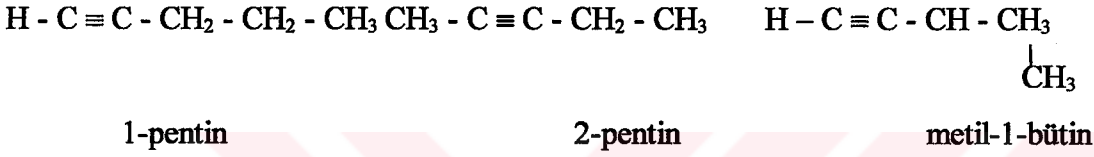
Alkinler de alkenlere benzer şekilde adlandırılırlar, ancak bu kez, -en sonek'i yerine -in kullanılır. Fiziksel özellikleri bakımından diğer hidrokarbonlara benzerler. Alkin serisinde de, alkenlerde olduğu gibi, hem zincir hem de mevki izomerisi vardır, fakat cis-trans izomerisi mümkün değildir. Çünkü $\text{X} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{X}$ grubu doğrusal bir geometriye sahiptir. Burada X, karbon atomu olabileceği gibi, başka bir elementin atomu da olabilir.

C_4H_6 nın dallanmış zincir izomerisi mümkün değildir. Bu bileşiğin sadece iki izomeri vardır; 1-bütün ve 2-bütün.



C_5H_8 in ise hem düz zincirli hem de dallanmış zincirli izomerleri bilinmektedir.

1-pentin, 2-pentin ve metil-1-bütün gibi.



2.4. Aromatik Hidrokarbonlar

Aromatik hidrokarbonlar, yapıları benzen (C_6H_6) yapısına dayanan bileşiklerdir. Benzenin altı karbon atomu bir halka oluşturmuş ve hidrojen atomları, halkadan dışarıya uzanacak şekilde bu karbon atomlarına bağlanmışlardır. Yapı tümüyle düzlemsel olup bağ açıları 120° dir. Benzende karbon-karbon bağ uzunluğu 139 pm'dir. Bu uzunluk, tek bağ uzunluğuyla (154 pm) ikili bağ uzunluğu (133 pm) arasında bir değerdir.

Aromatik hidrokarbonların en büyüğü taş kömürüdür. Endüstride kullanılan kok (başlıca demir cevherinin indirgenmesinde) üretiminde, bitümlü kömür özel fırınlar içinde ve havasız ortamda ısıtılır. Bu işlemin yan ürünü olan taş kömürü katranı, kendisinden çeşitli aromatik bileşiklerin ayrılabilirdiği, siyah renkli, viskoz bir sıvıdır. Aromatik bileşikler, petrolde çıkarılan alkan ve sikloalkanlardan da elde edilir.

3. KİMYASAL REAKSİYONLAR

Kimyasal bir tepkime sırasında enerji soğurular ya da açığa çıkarılır. Bu enerji değişimleri ile ilgili hesaplamalar, tepkimeye giren maddelerin kütleleri ile ilgili yapılan hesaplamalar kadar önemlidir. Kimyanın, kimyasal ve fiziksel değişmeler ile açığa çıkan ve soğurulan ısıyı diğer bir deyişle ısı değişimlerini inceleyen dalına termokimya denir.

Isı enerjisi dahil tüm enerji türlerinin uluslararası sistemde (SI) birimi Joule' dür. Bununla beraber geçmişte kimyacılar genellikle ısıyı kalori birimi ile ölçmüşlerdir. Bir maddenin özgül ısısı, bir maddenin 1 gramının sıcaklığını 1°C yükseltmek için gerekli olan ısı miktarı olarak tanımlanır. Kalori, suyun özgül ısısı cinsinden belirtilmiştir. Sıcaklık değiştikçe suyun özgül ısısı kısmen değiştiğinden bir derecelik sıcaklık aralığı belirlenmelidir. Yıllardan beri kalori, 1 gram suyun sıcaklığını 14,5 °C den 15,5 °C ye yükseltmek için gerekli olan ısı miktarı olarak tanımlanmaktadır.

Isı enerjisinin Joule olarak belirlenmesi ise oldukça hassas elektriksel ölçümlerle yapılabilir. Bu nedenle Joule, suyun özgül ısısından daha iyi bir karşılaştırma birimidir. Bugün kalorinin Joule cinsinden eşdeğeri; 1kal = 4,184 J olarak tanımlanmaktadır.

Joule ve kalori termokimyasal değerlerin ölçümü için oldukça küçük birimlerdir. Böyle değerler genellikle kilo cincinden (kJ veya kcal) belirtilirler.

Uluslararası ağırlıklar ve ölçümler komitesi tüm enerji ölçümlerinin Joule'e dayalı olmasını ve kalori biriminin kullanılmamasını önermektedir. Bununla beraber geçmişte, termokimyasal değerler kalori ve kilokalori cinsinden kaydedilmiştir.

Bizim amaçlarımız için, suyun donma noktası ile kaynama noktası arasındaki herhangi bir sıcaklık aralığında suyun özgül ısısı sabit olarak; 4,18 J/g°C veya 1,00 kal/g°C kabul

Herhangi bir maddenin ısı kapasitesi (C) , bu maddenin belirli bir kütlesinin sıcaklığını 1°C yükseltmek için gerekli olan ısı miktarıdır. Bir gram maddenin sıcaklığını 1°C yükseltmek için gerekli olan ısı miktarı olarak tanımlanan özgül ısı yukarıdaki tanıma göre 1 gram maddenin ısı kapasitesidir. Buna göre aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$C = (\text{kütle}) (\text{özgül ısı}) \quad (3.1)$$

Suyun özgül ısısı 4,18 J/g°C olduğundan, 500 gram suyun ısı kapasitesi;

$$C = (500 \text{ g}) (4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C})$$

$$C = 2.090 \text{ J}^\circ\text{C} = 2,09 \text{ kJ}^\circ\text{C}$$

dır. Buna göre bu örnek, sıcaklığın herbir derece artışı için 2,09 kJ değerinde bir ısı soğurur. Sıcaklığın 2°C yükselmesi için bu ısı miktarının iki katı değerinde bir ısı gerekir. Genel olarak

$$q = C (t_2 - t_1) \quad (3.2)$$

olup burada q örnek tarafından soğurulan ısı, C örneğin ısı kapasitesi, t_2 son sıcaklık ve t_1 ise ilk sıcaklıktır. 500 gram su örneği 35,00 °C den 30,00 °C ye ısıtıldığında soğurulan ısı şu şekilde hesaplanır;

$$q = C (t_2 - t_1)$$

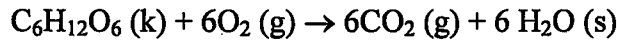
$$q = (2,09 \text{ kJ}^\circ\text{C}) (35,00 \text{ }^\circ\text{C} - 30,00 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$q = 10,40 \text{ kJ}$$

Kimyasal değişmelerle birlikte olan ısı etkilerini ölçmek için kalorimetre olarak isimlendirilen aygıtlar kullanılır. Kalorimetre, iyi izole edilmiş bir kabın içindeki ağırlığı bilinen miktarda suya batırılmış olan ve tepkimenin oluştuğu, diğer bir kaptan ibarettir.

Belli miktarda tepkimeye giren madde kullanılarak tepkime oluşturulur ve tepkime sırasında açığa çıkan ısı suyun ve kalorimetrenin sıcaklığını artırır. Kalorimetre toplam ısı kapasitesi ve içeriği biliniyorsa bu sıcaklık artışından tepkime ile açığa çıkan ısı miktarı hesaplanabilir.

ÖRNEK 3.1: Glikozun ($C_6H_{12}O_6$) yanması ile açığa çıkan ısıyı ölçmek için bomba türü bir kalorimetre kullanılmıştır.



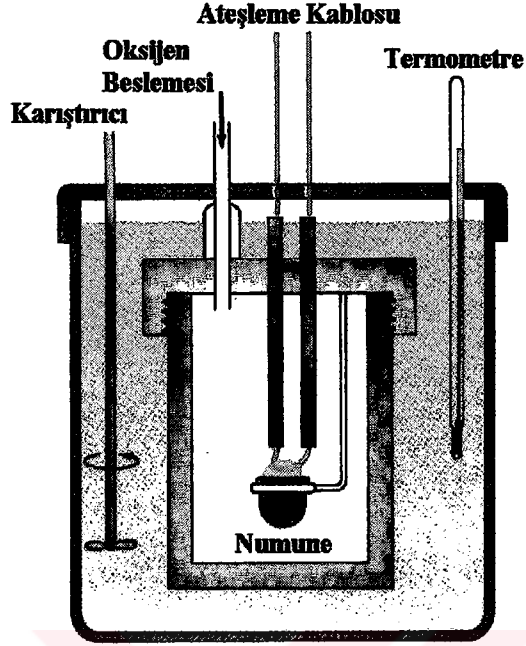
3,00 g glikoz örneği tepkime kabı içine konur ve sonra basınç altında oksijen gazı ile doldurulan bu kap 1,20 kg su ile doldurulmuş ve iyi yalıtılmış bir kalorimetre kabına yerleştirilir. Düzeneğin başlangıç sıcaklığı $19,00\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Tepkime karışımı tepkime kabı içindeki ateşleme telleri ile yakılır. Tepkime, kalorimetrenin ve içeriğinin sıcaklığının $25,50\text{ }^\circ\text{C}$ ye yükselmesine neden olur. Kalorimetrenin ısı kapasitesi $2,21\text{ kJ}^\circ\text{C}$ ve glikozun molekül ağırlığı 180 dir. 1 mol glikozun yanmasıyla ne kadar ısı açığa çıkar?

ÇÖZÜM: 1200 gram su kullanıldığından ve suyun özgül ısısı da $4,18\text{ J/g}^\circ\text{C}$ olduğundan, kalorimetre içindeki suyun ısı kapasitesi, C_{H_2O} aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$C = (\text{kütle}) (\text{özgül ısı})$$

$$C_{H_2O} = (1200\text{ g}) (4,18\text{ J/g}^\circ\text{C})$$

$$C_{H_2O} = 5016\text{ J}^\circ\text{C} = 5,02\text{ kJ}^\circ\text{C}$$



Şekil 3.1 Kalorimetre bombası

Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

Kalorimetrenin ısı kapasitesi, $C_{kal} = 2,21 \text{ kJ}^{\circ}\text{C}$ olduğundan toplam ısı kapasitesi,

$$C_{top} = C_{H_2O} + C_{kal}$$

$$C_{top} = 5,02 + 2,21$$

$$C_{top} = 7,23 \text{ kJ}^{\circ}\text{C}$$

olarak bulunur. Buna göre düzeneğin sıcaklığını 1°C yükseltmek için 7,23 kJ değerinde bir ısı gerektiği görülmektedir.

Kalorimetre ve su tarafından soğurulan ısı miktarı ise;

$$q = (t_2 - t_1)$$

$$q = (7,23 \text{ kJ}^\circ\text{C}) (25,50 \text{ }^\circ\text{C} - 19,00 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$q = 47,00 \text{ kJ}$$

olarak bulunur. Bu miktar aynı zamanda 3,00 gram glikozun yanmasıyla açığa çıkan ısı miktarıdır.

Bir sistem ısı soğurduğunda eklenen ısı miktarına pozitif işaret verilir. Bir sistem ısı açığa çıkardığında, kaybedilen ısıya negatif işaret verilir. Buna göre;

$$-47,0 \text{ kJ} = 3,00 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

yazılır ve buradan da 1 mol glikoz (180 g glikoz) için açığa çıkan ısı miktarı;

$$(-47 \text{ kJ}) / (3,00 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2,82 \times 10^3 \text{ kJ}$$

olarak hesaplanır.

3.1. Termokimyasal Eşitlikler

Kapalı bir kapta oluşturulan bir tepkimede eğer gaz oluşuyorsa, kabın içindeki basınç artacaktır. Bununla beraber çoğu tepkimeler atmosfere açık kaplar içinde oluşturulurlar. Bu tepkimelerde gaz oluşsa da oluşmasa da basınç sabittir.

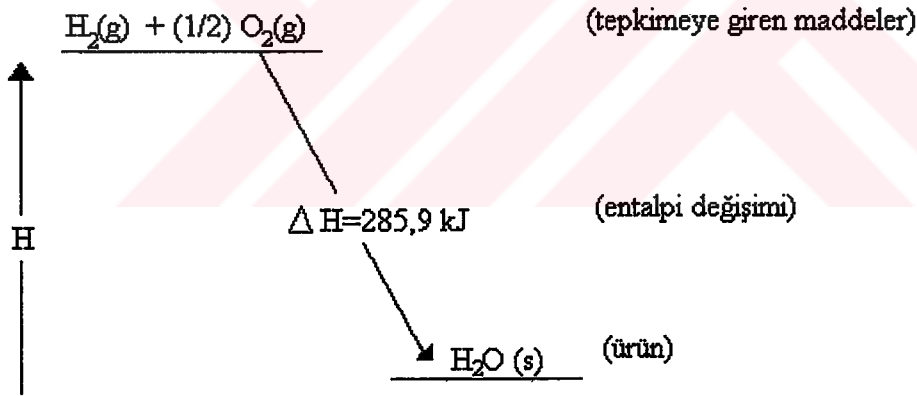
Sabit basınç altında oluşturulan tepkimelerde açığa çıkan veya soğurulan ısı entalpi olarak isimlendirilen ve H simgesi ile gösterilen bir özellik ile ilgilidir. Her saf maddenin bir entalpiye (buna aynı zamanda ısı kapasitesi de denir) sahip olduğu kabul edilir.

Bu nedenle, tepkimeye giren maddeler ile bu tepkime sonunda oluşan ürünler belirli toplam entalpiye sahip olup tepkimeye giren maddelerin toplam entalpileri H_G ve tepkime sonunda oluşan ürünlerin toplam entalpileri de H_U olarak gösterilirse tepkime ısısı da bu entalpiler arasındaki farka eşit olur.

$$\Delta H = H_U - H_G \quad (3.3)$$

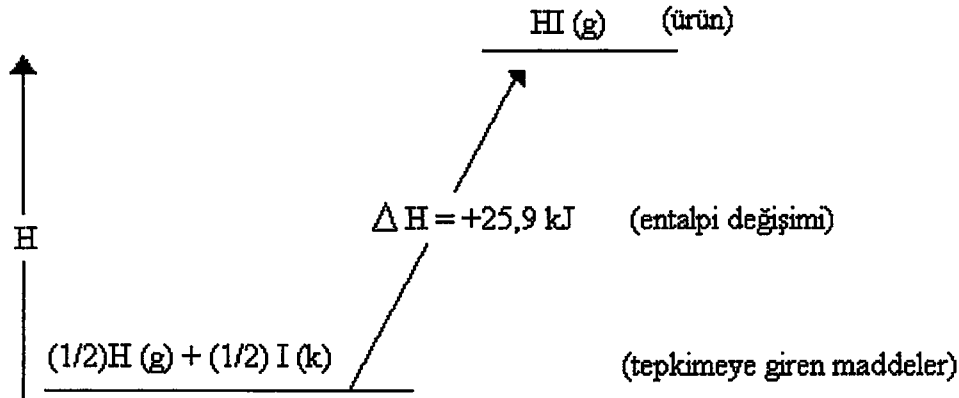
şeklinde ifade edilir.

Isı açığa çıkaran tepkimeler egzotermik (ısı veren) tepkimeler olarak isimlendirilir. Bu tür tepkimelerde ürünler, tepkimeye giren maddelerden daha küçük entalpiye sahip olduklarından ΔH negatiftir. Tepkime oluşurken sistemdeki tepkimeye giren maddelerin yerini ürünler alır ve tepkime sisteminin entalpisini düşer (ΔH negatiftir), aradaki fark ise ısı olarak dışarıya verilir.



Şekil 3.2 Egzotermik bir tepkime için entalpi şeması

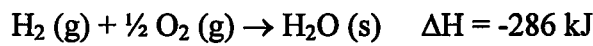
Isı soğuran tepkimeler endotermik (ısı alan) tepkimeler olarak isimlendirilir. Bu tür tepkimelerde ürünlerin entalpisini tepkimeye giren maddelerin entalpisinden yüksek olup ΔH pozitifdir. Bu tür tepkimeler oluşturulurken sistemin entalpisini yükseltmek için ısı



Şekil 3.3 Endotermik bir tepkime için entalpi şeması

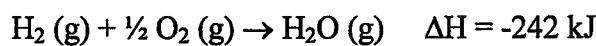
Kimyasal maddelerin entalpileri sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Genellikle ΔH değerleri, 25 °C de standart atmosfer basıncında oluşturulan tepkimeler için verilir.

İncelenen bir tepkimenin termokimyasal verileri, kimyasal eşitliğin yanına tepkimenin ΔH değeri yazılarak belirtilebilir. ΔH ye ilişkin en uygun değerler molar değerlerdir. Alışılmış uygulamanın aksine olarak kimyasal eşitliği denkleştirmek için bazan kesirli katsayılar kullanılabilir. Kesirli katsayı basitçe bir maddenin bir molünün bir kesrini gösterir. Bu nedenle

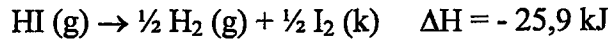


eşitliği 1 mol hidrojen gazının $\frac{1}{2}$ mol oksijen gazı ile 1 mol sıvı su oluşturmak üzere tepkimeye girdiğini ve 286 kJ değerinde bir ısının açığa çıktığını göstermektedir.

Tepkimede yer alan her maddenin hali eşitlikte mutlaka belirtilmelidir. Gazlar için (g), katılar için (k), sıvılar için (s) veya sulu çözeltiler için (aq) gibi gösterimler her formülün ardından yazılır. Bunun gerekliliği, aşağıdaki eşitlikle bir önceki eşitlik karşılaştırılarak gösterilebilir.



İlk tepkimeye göre ikinci tepkimede 44 kJ değerinde daha az bir ısının açığa çıktığını görüyoruz. Bu miktarda ısı 1 mol H₂O (s) yu 1 mol H₂O (g) ya çevirmek için, diğer bir deyişle suyu buharlaştırmak için kullanılmıştır. Bu tepkime eğer tersine çevrilirse, ΔH nin işareti değiştirilir. Buna göre, bir yöne doğru endotermik olan bir tepkime ters yönde egzotermiktir.

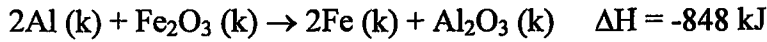


Eğer bir kimyasal eşitliğin katsayıları bir faktörle çarpılırsa, ΔH değeri de aynı faktörle çarpılmalıdır. Örneğin son eşitlik 2 ile çarpılırsa, ΔH değeri de 2 ile çarpılmalıdır.



Benzer olarak, denklemin katsayıları ve ΔH değeri aynı sayı ile bölünebilir.

ÖRNEK 3.2: Termit tepkimesi oldukça egzotermik bir tepkimedir.



Buna göre 36,0 gram Al aşırı Fe₂O₃ ile tepkimeye girdiğinde ne kadar ısı açığa çıkar?

ÇÖZÜM:

Eşitlik 2 mol Al tepkimesinden -848 kJ ısı açığa çıktığını göstermektedir.

Al un atom ağırlığı 27,0 olduğundan;

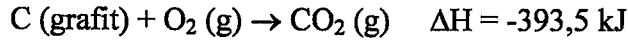
$$(36,0 / 27,0 \text{ mol Al}) \times (-848 \text{ kJ} / 2 \text{ mol Al}) = -565,33 \text{ kJ}$$

şeklinde bulunur.

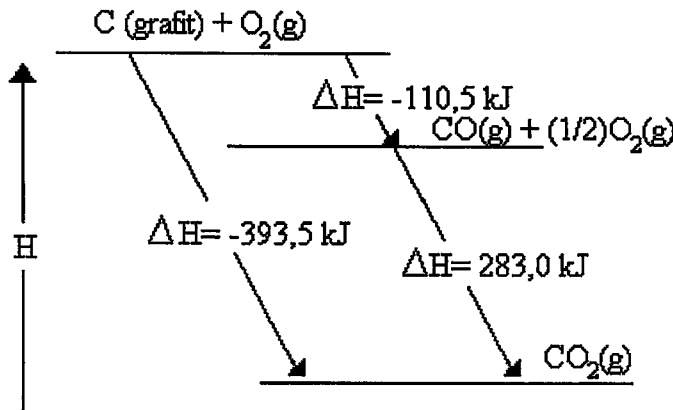
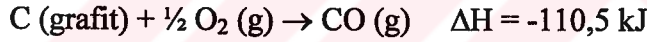
3.2 Hess Yasası

Termokimyasal hesapların temeli 1840 yılında G. H. Hess tarafından deneysel olarak bulunan Sabit Isı Yasası'dır. Hess yasası, tepkime ister bir basamakta, ister bir kaç basamakta gerçekleşmiş olsun, herhangi bir kimyasal tepkimedeki entalpi değişiminin sabit olduğunu belirtir. Buna göre termokimyasal veriler cebirsel olarak işlem görebilirler.

Örneğin, grafit ile oksijenin tepkimeye girerek karbondioksit gazı oluşturduğunu kabul edelim.

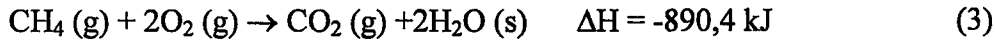


Bu dönüşüm iki basamak üzerinde oluşabilir; önce grafit O_2 ile tepkimeye girerek CO oluşturur, bunu CO in O_2 ile tepkimeye girip CO_2 oluşturması izler. Basamaklara ilişkin eşitliklerin toplanması doğrudan tepkime için verilen kimyasal eşitliğin aynı olan bir sonuç verir. (Şekil 3.4)

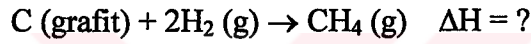


Şekil 3.4 Hess yasasını açıklayan entalpi şeması

Termokimyasal veriler cebirsel olarak işlem görebildiğinden, başka tepkimeler için yapılan ölçümlerden yararlanarak herhangi bir tepkimenin entalpisi bulunabilir. Örneğin aşağıdaki termokimyasal eşitliklerin verildiğini kabul edelim.



Bu bağıntılar, karbon ve hidrojenen metan (CH_4) oluşumuna ilişkin tepkimenin ΔH değerini bulmak için kullanılabilir. Bu entalpi değişimi doğrudan ölçülemez.

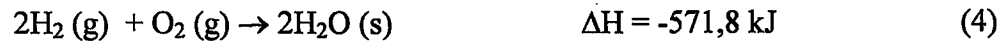


1 mol C (grafit) hem (1) eşitliğinin hem de istenilen eşitliğin sol tarafında yer aldığından, (1) eşitliği verildiği gibi yazılır.

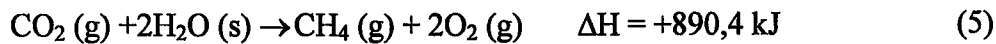


İstenilen eşitliğin sol tarafında iki mol H_2 (g) bulunurken (2) eşitliğinin sol tarafında yalnız 1 mol

H_2 (g) bulunmaktadır. Bu yüzden (2) eşitliği ve bu eşitliğe ilişkin ΔH değeri 2 ile çarpılır.



İstenilen eşitliğin sağ tarafında bir mol metan, CH_4 (g) , bulunduğundan (3) eşitliği ters çevrilir ve ΔH değerinin işareti değiştirilir.

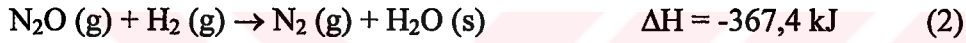
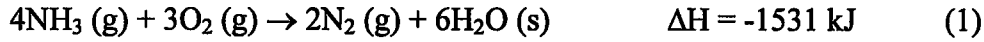


(1), (4) ve (5) eşitlikleri taraf tarafa toplanır. Elde edilen eşitliğin her iki tarafında aynı olan terimlerin (2O_2 , CO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$) yok edilmesiyle

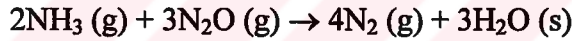


eşitliği bulunur. Bu işlemler sonucu bulunan ΔH değeri araştırılan tepkimeye ilişkin tepkime entalpisidir.

ÖRNEK 3.3: Aşağıdaki termokimyasal eşitlikler verilmiştir.



Bu verilerden yararlanarak aşağıdaki tepkimenin ΔH değerini bulunuz.

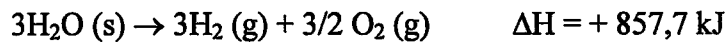
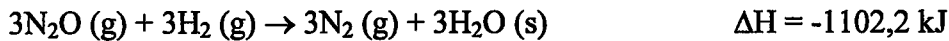
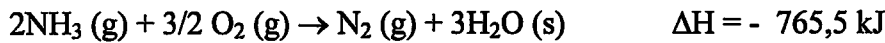


ÇÖZÜM:

-Verilen eşitlikte sol tarafta 2 mol NH_3 bulunduğu için ilk eşitlik ve buna ilişkin ΔH değeri 2 ile bölünür.

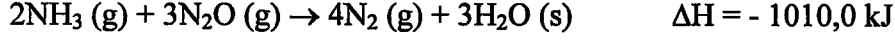
-Son eşitlikteki N_2O nun katsayısı 3 olacağından, ikinci eşitlik ve ΔH değeri 3 ile çarpılır.

-Son basamakta sol tarafta katılan 3 H_2 yi gidermek için üçüncü eşitlik ters çevrilip 3 ile çarpılır. Bu işlem sırasında bu eşitliğe ilişkin ΔH değeri de 3 ile çarpılmış, ancak işareti değiştirilmiştir.



Eşitlikler ve ΔH değerleri taraf tarafa toplanır. Son eşitlikte her iki taraftaki ortak terimlerin

($3/2 O_2$, $3H_2$, $3H_2O$) yok edilmesi ile aşağıdaki sonuç eşitlik ve ΔH değeri bulunur.



3.3. Standart Referans Noktası:

1923 yılında G.N. Lewis ve M. Randall tarafından yazılmış termodinamik kitabında standart referans noktasının belirlenmesi ile ilgili şu cümlelere yer verilmiştir:

"Çeşitli bileşiklerin elementlerinden oluşurken meydana gelen reaksiyon ısılarının bilinmesi - özellikle kısa ve özlü tablolama amacı için - son derece uygundur. Bu yüzden her element için bir standart referans noktası seçmek gereklidir. Bu amaçtan dolayı, tüm sıcaklık değerlerinde, biz elementi bir atmosfer basınç ve en uygun kabul ettiğimiz oda sıcaklığında alırız. Böylece, likit civa, gaz oksijen, katı iyod, rombik sülfür ve grafit karbonun tümü bir atmosfer basınç altında standart referans noktalarında düşünülecektir.

Biz böylece şunu ifade etmiş oluyoruz; verilen bir maddenin oluşumu sırasındaki ısı kapasitesi ΔH , standart şartlardaki elementlerden maddenin bir molünün oluşumundaki reaksiyonda açığa çıkan ısı kapasite, yani entalpidir."

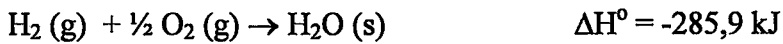
Kimyasal reaksiyonlarla ilgili süreçlerde bileşenlerin ve reaksiyon ürünlerinin termodinamik özelliklerinin isteğe bağlı olarak seçilmiş referans noktalarına göre hazırlanmış bulunan tablolardan ve diyagramlardan alınarak kullanılması olanağı yoktur. Termodinamiğin üçüncü yasası denge halinde bulunan saf maddelerin mutlak sıfır noktasındaki entropilerinin sıfıra eşit olacağını ifade etmek suretiyle entropilerin mutlak değerlerinin hesaplanmasına olanak tanımıştır. Mutlak sıfır sıcaklığında bulunan bir madde molekülleri ve molekülden daha küçük parçacıkları arasındaki bağlayıcı

kuvvetler nedeni ile önemli miktarda enerji içerebileceğinden iç enerji için benzer şekilde hareket etmek ve bir mutlak değer hesaplamak söz konusu değildir. Bu nedenle iç enerjilerin ve dolayısıyla entalpilerin değerlendirilebilmesi için bir referans noktası seçilmesi gerekmektedir. Saf maddenin özelliklerinin çok düşük sıcaklıklarda duyarlı olarak belirlenmesi çok zor olduğundan bu noktanın sıcaklığının mutlak sıfır sıcaklığına eşit olarak alınması uygulama bakımından elverişli değildir. Seçilen referans noktası 25°C sıcaklığında ve 0,1 MPa basıncındadır. Saf maddelerin söz konusu sıcaklık ve basınçla belirlenen hallerine “standart referans hali” adı verilir. Bir kimyasal eleman referans noktasında değişik hallerde bulunabiliyorsa bunlardan kararlı olanı standart referans haline karşıtır. Örneğin, karbon 25°C sıcaklıkta ve 0,1 MPa basınçta grafit ve elmas hallerinde bulunabilir. Bunlardan kararlı olanı, yani grafit, standart referans halindedir. Standart referans noktasında bulunan bütün elemanların entalpilerine sıfır değeri verilmiştir. Böylece bütün saf maddelerin standart referans noktasındaki entalpilerinin ve dolayısı ile iç enerjilerinin değerleri belirlenmiş olur.

3.4. Oluşum Entalpileri:

Bir elementin veya bileşiğin entalpisi sıcaklık ve basınca bağlıdır. Eğer ΔH değerlerini karşılaştırmak istersek ölçüldükleri koşullar aynı olmalıdır. Bir maddenin standart hali 1 atm basınç altında ve 25 °C kararlı olduğu haldir. ΔH° standart entalpi değişimini göstermek için kullanılır ve sadece standart haldeki maddelerin yer aldığı tepkimelere uygulanır.

Standart oluşum entalpisi, ΔH_f° , standart halde 1 mol bileşiğin standart haldeki elementlerinden oluşumuna ilişkin tepkimenin entalpi değişimidir. Bu yüzden oluşum entalpisi özel bir tür entalpi değişimidir. Şekil 3.2 ve şekil 3.3 de gösterilen tepkimelerin ΔH değerleri gerçekte sırasıyla H_2O (s) ve HI (g) in oluşum entalpisi ΔH_f° değerleridir.

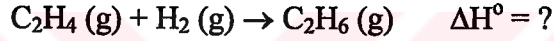


Oluşum entalpileri ya doğrudan ölçülür ya da Hess yasası uygulanarak diğer termokimyasal verilerden hesaplanır. Bu tür bir hesaplamaya örnek olarak aşağıdaki tepkimenin entalpisi yukarıda Hess yasası açıklanırken bulunmuştur.



Bu değer $\text{CH}_4 (\text{g})$ ın oluşum entalpisidir. Bazı oluşum entalpileri aşağıda listelenmiştir.

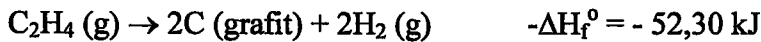
Bir tepkimenin entalpi değişimi, tepkimede yer alan bileşiklerin oluşum entalpilerinden hesaplanabilir. Örneğin;



tepkimesinin entalpi değişimi, etilen, $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$, ve etanın, $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$, oluşum entalpilerinden hesaplanabilir.



(1) eşitliğinin tersi, $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$ nin elementlerine ayrıştığı bir dönüşümü gösterir. Tersine tepkime için entalpi değişiminin değeri $-\Delta H_f^\circ = -52,30 \text{ kJ}$ olur. $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$ nin bozunmasından oluşan elementlere bir mol daha $\text{H}_2 (\text{g})$ katıldığında $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$ nin oluşumu düşünülebildiğinden eşitlik (2) aşağıdaki gibi yazılır. Bu iki eşitlik toplandığında istenilen termokimyasal ifade elde edilir.



Bu nedenle, $\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_4)$, tepkimenin ΔH değeridir.

Çizelge 3.1 25°C ve 0,1 MPa da oluşum entalpileri

Bileşik	ΔH_f (kJ/mol)	Bileşik	ΔH_f (kJ/mol)
H ₂ O (g)	-241,80	COCl ₂ (g)	-223,00
H ₂ O (s)	-285,90	SO ₂ (g)	-296,90
HF (g)	-269,00	CO (g)	-110,50
HCl (g)	-92,30	CO ₂ (g)	-393,50
HBr (g)	-36,20	NO (g)	+90,37
HI (g)	+25,90	NO ₂ (g)	+33,80
H ₂ S (g)	-20,20	HNO ₃ (s)	-173,20
HCN (g)	+130,50	NH ₄ NO ₃ (k)	-365,10
NH ₃ (g)	-46,19	NaCl (k)	-411,00
PH ₃ (g)	+9,25	MgO (k)	-601,83
CH ₄ (g)	-74,85	CaO (k)	-635,50
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	Ca(OH) ₂ (k)	-986,59
C ₂ H ₄ (g)	+52,30	CaCO ₃ (k)	-1206,90
C ₂ H ₂ (g)	+226,70	Ca ₃ P ₂ (k)	-504,17
C ₆ H ₆ (s)	+49,04	BaO (k)	-588,10
CH ₃ OH (g)	-201,20	BaCO ₃ (k)	-1218,00
CH ₃ OH (s)	-238,60	Al ₂ O ₃ (k)	-1669,80
CH ₃ NH ₂ (g)	-28,00	Fe ₂ O ₃ (k)	-822,20
NF ₃ (g)	-113,00	AgCl (k)	-127,00
CF ₄ (g)	-913,40	HgBr ₂ (k)	-169,00
CHCl ₃ (s)	-132,00	ZnO (k)	-348,00

Mortimer, C. E., (1993), Modern Üniversite Kimyası Cilt 1, Çağlayan Kitabevi, İstanbul

Genellikle bir tepkimenin ΔH° değeri, ürünlerin oluşum entalpileri toplamından tepkimeye giren maddelerin oluşum entalpileri toplamı çıkarılarak elde edilir.

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{ürünler}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{tepkimeye girenler}) \quad (3.4)$$

Yunanca Σ işareti bir toplamı belirtir. $\sum \Delta H_f^\circ$ (tepkimeye girenler) in işaretini ters çevirerek tepkimeye giren maddelerin elementlerine parçalanmış olduğu bir işlemi gösteririz. Bu elementlerden ürünlerin oluşumu ise $\sum \Delta H_f^\circ$ (ürünler) terimi ile gösterilir.

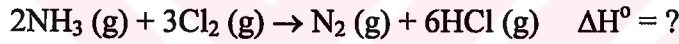
ΔH° değerlerinin hesaplanması için bu yaklaşımların kullanılmasında iki faktör göz önüne alınmalıdır:

- Oluşum ısıları, mol başına kJ olarak verilir. Yukarıdaki listede verilen değerlere karşı gelen kimyasal eşitlikler yalnız bir mol bileşiğin oluşumunu gösterir. Eğer ele alınan tepkimede birden fazla mol veya birden daha az mol bileşik yer alıyorsa ΔH_f° değeri bu sayı ile çarpılmalıdır.

- Bir elementin oluşum ısısı sıfırdır. Bu bir elementin kendisinden elde edildiği durumdaki ısı etkisi olarak tanımlanır.

$\Sigma \Delta H_f^\circ$ (ürünler) ve $\Sigma \Delta H_f^\circ$ (tepkimeye girenler) toplamalarına elementler için bir terim eklenmez.

Aşağıdaki tepkimeyi göz önüne alalım;



Bu tepkimenin entalpi değişimi şu şekilde hesaplanabilir.

$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{ürünler}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{tepkimeye girenler})$$

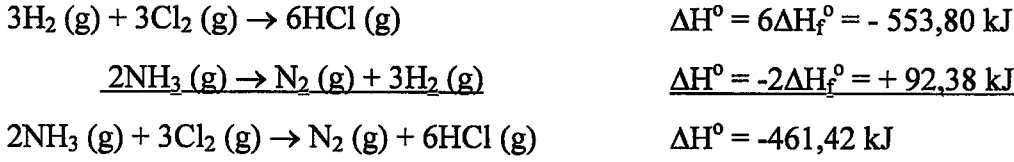
$$\Delta H^\circ = 6\Delta H_f^\circ (\text{HCl}) - 2\Delta H_f^\circ \text{NH}_3$$

$$\Delta H^\circ = 6 (-92,30 \text{ kJ}) - 2 (-46,19 \text{ kJ})$$

$$\Delta H^\circ = -553,80 \text{ kJ} + 92,38 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = -461,42 \text{ kJ}$$

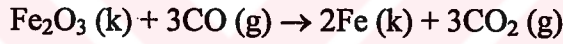
Bu hesaplama, uygun termokimyasal eşitlikler toplanarak kontrol edilebilir. 6 mol HCl (g) elde edildiğinden, HCl (g) nin oluşumuna ilişkin eşitlik ve HCl (g) nin oluşum entalpisi 6 ile çarpılır. Tepkimede 2 mol NH₃ (g) harcanmıştır. NH₃ (g) nin oluşum eşitliği 2 ile çarpılır ve ters çevrilir; ΔH_f° değeri 2 ile çarpılır ve ters değiştirilir. Bu iki termokimyasal ifade toplanır. Tepkimede yer alan elementler (Cl₂ ve N₂) için ayrıca bir işlem yapılmaz.



Toplama sırasında $3\text{H}_2 (\text{g})$ terimleri birbirini götürür. Son eşitlikte gözlenen “ $3\text{Cl}_2 (\text{g})$ ” ve “ $\text{N}_2 (\text{g})$ ” için herhangi bir işlem yapılmadığı halde bunların eşitlikte yer aldığı görülmektedir.

Konuya burada 2 örnekle açıklık getirmek yerinde olacaktır.

ÖRNEK 3.4: Oluşum entalpilerini kullanarak aşağıdaki tepkimenin ΔH° değerini bulunuz.



ÇÖZÜM:

Yukarıda verilmiş olan formasyon entalpileri listesinden yararlanarak ΔH° değeri şu şekilde hesaplanır.

$$\Delta\text{H}^\circ = \Sigma \Delta\text{H}_f^\circ (\text{ürünler}) - \Sigma \Delta\text{H}_f^\circ (\text{tepkimeye girenler})$$

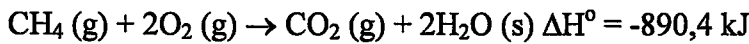
$$\Delta\text{H}^\circ = 3\Delta\text{H}_f^\circ (\text{CO}_2) - [\Delta\text{H}_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta\text{H}_f^\circ (\text{CO})]$$

$$\Delta\text{H}^\circ = 3(-393,5 \text{ kJ}) - [(-822,2 \text{ kJ}) + 3(-110,5 \text{ kJ})]$$

$$\Delta\text{H}^\circ = -1180,5 \text{ kJ} + 1153,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta\text{H}^\circ = -26,8 \text{ kJ}$$

ÖRNEK 3.5: Aşağıdaki verilere göre $\text{CH}_4 (\text{g})$ nın oluşum entalpisini bulunuz.



$\text{CO}_2 (\text{g})$ in oluşum entalpisini $-393,5 \text{ kJ}$, $\text{H}_2\text{O} (\text{s})$ nın oluşum entalpisini $-285,9 \text{ kJ}$ dür.

ÇÖZÜM:

Bu durumda tepkimenin ΔH° değeri bilinmekte ve tepkimeye giren maddelerden birinin ΔH_f° değeri aranmaktadır.

$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{ürünler}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{tepkimeye girenler})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4)$$

$$-890,4 \text{ kJ} = (-393,5 \text{ kJ}) + 2 (-285,9 \text{ kJ}) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4)$$

$$-890,4 \text{ kJ} = -965,3 \text{ kJ} - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = -74,9 \text{ kJ}$$

Yukarıdaki tanımlamaya göre 298,15 K sıcaklığında ve 0,1 MPa basıncında bulunan bütün bileşiklerin entalpileri oluşum entalpilerine, bütün kimyasal elemanların entalpileri ise sıfıra eşittir. Göz önüne alınan saf maddenin T sıcaklığındaki ve P basıncındaki $H_{T, P}$ entalpsi;

$$\bar{H}_{T, P} = \bar{H}_f^\circ + \Delta \bar{H}_{298 \text{ K} - 0,1 \text{ MPa} \rightarrow T, P} \quad (3.5)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Burada $\Delta H_{298 \text{ K} - 0,1 \text{ MPa} \rightarrow T, P}$ standart referans noktası ile maddenin T sıcaklığı ve P basıncı ile belirtilen hali arasındaki entalpi değişimini göstermektedir. Söz konusu saf madde için hesaplanmış tablolar ve diyagramlar varsa bu değişim kolaylıkla hesaplanabilir. Böyle bir kaynak bulunmuyorsa ve belirtilen koşullarda göz önüne alınan saf madde için ideal gaz kabulü yapılamıyorsa genelleştirilmiş entalpi diyagramı yardımıyla yaklaşık bir değer hesaplanabilir. İdeal gaz kabulü yapıyorsa, yukarıdaki eşitlikten,

$$\bar{H}_{T, P} = \bar{H}_f^\circ + (\bar{H}_T - \bar{H}_O) \quad (3.6)$$

veya

$$\bar{H}_{T,P} = \bar{H}_f^0 + \int_{298}^T \bar{c}_{po} dT \quad (3.7)$$

yazılabilir.

Eşitliklerin yazılmasında kolaylık sağlamak amacı ile

$$\bar{H}_{T,P} = \bar{H}_f^0 + \Delta \bar{H}_{298 \text{ K} - 0,1 \text{ MPa} \rightarrow T, P}$$

kısaltması yapılırsa

$$\bar{H}_{T,P} = \bar{H}_f^0 + \Delta \bar{H} \quad (3.8)$$

şeklini alır.

3.5. ΔH Değerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi:

Yukarıda herhangi bir sıcaklıktaki entalpi değerinin nasıl hesaplanacağı hakkında bilgi verilmiş ve fomüle edilmiştir.

Burada ise entalpinin sıcaklığa ve basınca bağlı olarak değişiminin genel denklemini çıkartılacaktır.

$$H_i = H_i(T, P)$$

(3.9)

$$dH_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H_i}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.10)$$

$$dH_i = C_{P,i} dT + \left(\frac{\partial H_i}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.11)$$

1 atm basınçtaki maddenin bir molü için $dP = 0$, $H_i = \bar{H}_i$ ve $C_{P,i} = \bar{C}_{P,i}$ olursa, bu durumda;

$$d\bar{H}_i = \bar{C}_{P,i} dT \quad (\text{sabit basınç}) \quad (3.12)$$

Maddenin 1 atm basınçta sıcaklık değişimleri arasındaki fark söz konusu olduğuna ise;

$$d\bar{H}_i^0 = \bar{C}_{P,i}^0 dT \quad (3.13)$$

1 atm standart basınçta i maddesinin ısı kapasitesi $\bar{C}_{P,i}^0 = \bar{C}_{P,i}^0(T)$ olarak alınır, denklemin T_1 den T_2 ye integrasyonu neticesinde

$$\bar{H}_{i,T_2}^0 - \bar{H}_{i,T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_{p,i} dT \quad \text{olur.} \quad (3.14)$$

$d\bar{H}_i^0 = \bar{C}_{P,i}^0 dT$ denkleminin i maddesinin v_i molüne uygulanması ile

$$d(v_i \bar{H}_i^0) = v_i \bar{C}_{P,i}^0 dT \quad (3.15)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemin dengelenmiş bir kimyasal reaksiyon için uygulanması

$$d\left(\sum_i v_i \bar{H}_i^0\right) = \left(\sum_i v_i \bar{C}_{P,i}^0\right) dT \quad (3.16)$$

veya

$$d(\Delta H^0) = \Delta C_p^0 dT \quad (\text{sabit basınç}) \quad (3.17)$$

şeklinde olur.

$$\Delta C_p^0 = \sum_i v_i \bar{C}_{p,i}^0 \quad (3.18)$$

eşitliği yerine yazılır ve denklem T_1 sıcaklığından T_2 sıcaklığına integre edilirse;

$$\Delta H^0_{T_2} - \Delta H^0_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT \quad (3.19)$$

sonucuna ulaşılır. Buradan da görüldüğü üzere, ΔH^0 değeri ΔC_p^0 tarafından hesaplanır.

Bazı mükemmel gazların sabit basınçtaki özgül ısı denklemleri ise aşağıdaki gibidir.

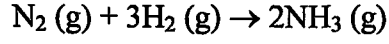
Çizelge 3.2 Bazı mükemmel gazların sabit basınçtaki özgül ısı denklemleri

Mükemmel Gaz	Özgül Isı Denklemi (kJ/kmol, K)	Geçerli Aralık (K)	Max. Hata (%)
N ₂	$\bar{C}_p^0 = 39,060 - 512,79\theta^{-1,5} + 1072,7\theta^{-2} - 820,4\theta^{-3}$	300-3500	0,43
O ₂	$\bar{C}_p^0 = 37,432 + 0,020102\theta^{1,5} - 178,57\theta^{-1,5} + 236,88\theta^{-2}$	300-3500	0,30
H ₂	$\bar{C}_p^0 = 56,505 - 702,74\theta^{-0,75} + 1165\theta^{-1} - 560,7\theta^{-1,5}$	300-3500	0,60
CO	$\bar{C}_p^0 = 69,145 - 0,70463\theta^{0,75} - 200,77\theta^{-0,5} + 176,76\theta^{-0,75}$	300-3500	0,42
OH	$\bar{C}_p^0 = 81,546 - 59,35\theta^{0,25} + 17,329\theta^{0,75} - 4,266\theta$	300-3500	0,43
NO	$\bar{C}_p^0 = 59,283 - 1,7096\theta^{0,5} - 70,613\theta^{-0,5} + 74,889\theta^{-1,5}$	300-3500	0,34
H ₂ O	$\bar{C}_p^0 = 143,05 - 183,54\theta^{0,25} + 82,751\theta^{-0,5} - 3,6989\theta$	300-3500	0,43
CO ₂	$\bar{C}_p^0 = -3,7357 + 30,529\theta^{0,5} - 4,1034\theta + 0,024198\theta^2$	300-3500	0,19
NO ₂	$\bar{C}_p^0 = 46,045 + 216,1\theta^{-0,5} - 363,66\theta^{-0,75} + 232,55\theta^{-2}$	300-3500	0,26
CH ₄	$\bar{C}_p^0 = -672,87 + 439,74\theta^{0,25} - 24,875\theta^{0,75} + 323,88\theta^{-0,5}$	300-2000	0,15
C ₂ H ₆	$\bar{C}_p^0 = 6,895 + 17,26\theta - 0,6402\theta^2 + 0,00728\theta^3$	300-1500	0,83
C ₃ H ₈	$\bar{C}_p^0 = -4,042 + 30,46\theta - 1,571\theta^2 + 0,03171\theta^3$	300-1500	0,40
C ₄ H ₁₀	$\bar{C}_p^0 = 3,954 + 37,12\theta - 1,833\theta^2 + 0,03498\theta^3$	300-1500	0,54
C ₂ H ₄	$\bar{C}_p^0 = -95,395 + 123,15\theta^{0,5} - 35,614\theta^{0,75} + 182,77\theta^{-3}$	300-2000	0,07
C ₂ H ₂	$\bar{C}_p^0 = 21,813 + 9,2143\theta - 0,65272\theta^2 + 0,018208\theta^2$	273-1470	1,46

Not: $\theta = T$ (K) / 100 olarak alınacaktır.

Sonntag, R. E. ve Van Wylen, G. J., (1991), Introduction to Thermodynamics, John Wiley & Sons, Toronto.

ÖRNEK 3.6:



denklemini göz önüne alalım. 298,15 K sıcaklıkta denklemin reaksiyon ısısı:

$$\Delta H^{\circ} = 2\Delta \bar{H}^{\circ}_f [\text{NH}_3 (\text{g})] = (2 \text{ mol}) (-46,11 \text{ kJ/mol}) = -92,22 \text{ kJ d\u00fcr.}$$

Aşağıda verilen ısı kapasite denklemlerini kullanarak bu reaksiyonun 1000K sıcaklıktaki ΔH° değerini hesaplayalım.

$$\bar{C}^{\circ}_p [\text{NH}_3 (\text{g})] = 29,75 + 25,10 \times 10^{-3} T - 1,55 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\bar{C}^{\circ}_p [\text{N}_2 (\text{g})] = 28,58 + 3,77 \times 10^{-3} T - 0,5 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\bar{C}^{\circ}_p [\text{H}_2 (\text{g})] = 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} T - 0,5 \times 10^5 T^{-2}$$

Bu denklemlerde T değeri kelvin olarak alınarak \bar{C}°_p J/K, mol olarak bulunur.

ÇÖZÜM:

$$\Delta C^{\circ}_p = [2 (29,75) - 3 (27,28) - 28,58] + [2 (25,10) - 3 (3,26) - 3,77] \\ \times 10^{-3} T + [2 (-1,55) - 3 (-0,50) - (-0,50)] \times 10^5 T^{-2}$$

veya,

$$\Delta C^{\circ}_p = -50,92 + 36,65 \times 10^3 T - 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H^{\circ}_{1000 \text{ K}} = \Delta H^{\circ}_{298,15 \text{ K}} + \int_{298,15 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \Delta C^{\circ}_p dT$$

böylece;

$$\Delta H^{\circ}_{1000\text{ K}} = -92220 - 50,92 (1000-298) + 18,33 \times 10^{-3} [(1000)^2 - (298)^2] \\ + 4,10 \times 10^5 (1/1000 - 1/298)$$

ve

$$\Delta H^{\circ}_{1000\text{ K}} = -92220 - 35746 + 16698 - 966 \\ \Delta H^{\circ}_{1000\text{ K}} = -112234 \text{ J} = -112,234 \text{ kJ}$$

sonucuna ulaşılır.

Bir elementin belirli bir standartta istenilen sıcaklık değerindeki entalpisi, eğer elimizde o elemente ait fark entalpi tabloları mevcutsa çok daha kolay olarak hesaplanır.

$$\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298} = \sum_i v_i (\bar{H}^{\circ}_T - \bar{H}^{\circ}_{298})_i \quad (3.20)$$

Yukarıdaki formülü açıklayacak olursak; 298 K ve 1 atm şartlarında istenilen bir T sıcaklığında elementin entalpisini bulmak için ihtiyacımız olan doneler, o elementin standart noktadaki oluşum entalpisi ve istenilen T sıcaklığı ile standart sıcaklık değeri arasındaki mükemmel gaz entalpisi değeridir. Bu doneler ise hemen hemen her element ve bileşik için yapılmış deneyler sonucunda belirlenmiş, tablolar haline getirilmiş ve kullanıma sunulmuştur.

Yukarıda da belirttiğimiz gibi 25 °C ve 0,1 MPa uluslararası standart referans noktası olarak kabul edilmiştir. Hazırlanan tüm tablolar hemen hemen bu standart referans noktasına göre düzenlenmiş bulunmaktadır. Biz burada iki ayrı referans noktası daha

tesbit ederek bu referans noktaları için tablolar oluşturacağız. Bunlar; 0 °C , 0,1 MPa referans noktası ve

15 °C , 0,1 MPa referans noktası olacaktır. Bu iki noktaya göre formül (3.6) yı düzenleyecek olursak;

$$\bar{H}_{T,P} = \bar{H}_f^0 + (\bar{H}_T - \bar{H}_{298}) \quad (3.21)$$

$$\bar{H}_{T,P} = \bar{H}_f^0 + (\bar{H}_T - \bar{H}_{288}) \quad (3.22)$$

$$\bar{H}_{T,P} = \bar{H}_f^0 + (\bar{H}_T - \bar{H}_{273}) \quad (3.23)$$

olarak yazılır.

Burada denklemlerin sağ tarafındaki parantez içinde bulunan değerler mükemmel gaz entalpileri olduğundan $\Delta \bar{H}$ ile gösterilir. Bu denklemleri şu şekilde düzenleyebiliriz.

$$\bar{H}_{T,P} = \bar{H}_f^0 + \int_{298}^T \bar{c}_{po} dT \quad (3.24)$$

$$\bar{H}_{T,P} = \bar{H}_f^0 + \int_{288}^T \bar{c}_{po} dT \quad (3.25)$$

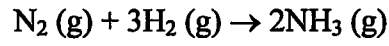
$$\bar{H}_{T,P} = \bar{H}_f^0 + \int_{273}^T \bar{c}_{po} dT \quad (3.26)$$

Bu üç referans noktasına göre hazırlanmış bazı bileşiklerin mükemmel gaz entalpileri ve oluşum entalpileri çizelgeler halinde aşağıda verilmiştir.

ÖRNEK 3.7:

Bileşik	$\bar{H}^{\circ}_T - \bar{H}^{\circ}_{298}$ (kJ/mol)
H ₂ (g)	20,686
N ₂ (g)	21,460
NH ₃ (g)	32,581

Yukarıda verilen tablodan faydalanarak aşağıdaki reaksiyonun 1000 K sıcaklıktaki entalpisini hesaplayalım.



$$\bar{H}^{\circ}_{298 \text{ K}} = -92,22 \text{ kJ olduğuna göre } \bar{H}^{\circ}_{1000 \text{ K}} = ?$$

ÇÖZÜM:

$$\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298} = \sum_i v_i (\bar{H}^{\circ}_T - \bar{H}^{\circ}_{298})_i$$

denkleminde T sıcaklığı yerine 1000 K gelecektir.

$$\Delta H^{\circ}_{1000} - \Delta H^{\circ}_{298} = \sum_i v_i (\bar{H}^{\circ}_{1000} - \bar{H}^{\circ}_{298})_i$$

$$\Delta H^{\circ}_{1000} = -92,22 + 2 (32,581) - 3 (20,686) - (21,460)$$

$$\Delta H^{\circ}_{1000} = -11,90 \text{ kJ olarak bulunur.}$$

Çizelge 3.3 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa)

	KARBONDİOKSİT CO ₂	KARBONMONOKSİT CO	SU H ₂ O
SICAKLIK (K)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{298})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{298})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{298})$ (kJ/kmol)
298	0	0	0
300	69	54	62
400	4003	2977	3450
500	8305	5932	6922
600	12906	8942	10499
700	17754	12021	14190
800	22806	15174	18002
900	28030	18397	21937
1000	33397	21686	26000
1100	38885	25031	30190
1200	44473	28427	34506
1300	50148	31867	38941
1400	55895	35343	43491
1500	61705	38852	48149
1600	67569	42388	52907
1700	73480	45948	57757
1800	79432	49529	62693
1900	85420	53128	67706
2000	91439	56743	72788
2200	103562	64012	83153
2400	115779	71326	93741
2600	128074	78679	104520
2800	140435	86070	115463
3000	152853	93504	126548

Çizelge 3.4 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	HİDROJEN H ₂ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$) (kJ/kmol)	OKSİJEN O ₂ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$) (kJ/kmol)	HİDROKSİL OH ($\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$) (kJ/kmol)
298	0	0	0
300	53	54	55
400	2961	3027	3034
500	5883	6086	5991
600	8799	9245	8943
700	11730	12499	11902
800	14681	15836	14881
900	17657	19241	17889
1000	20663	22703	20935
1100	23704	26212	24024
1200	26785	29761	27159
1300	29907	33345	30340
1400	33073	36958	33567
1500	36281	40600	36838
1600	39533	44267	40151
1700	42826	47959	43502
1800	46160	51674	46890
1900	49532	55414	50311
2000	52942	59176	53763
2200	59865	66770	60751
2400	66915	74453	67840
2600	74082	82225	75018
2800	81355	90080	82268
3000	88725	98013	89585

Çizelge 3.5 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	AZOTMONOKSİT NO	AZOTDİOKSİT NO ₂	AZOT N ₂
	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{298})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{298})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{298})$ (kJ/kmol)
298	0	0	0
300	55	68	54
400	3040	3927	2971
500	6059	8099	5911
600	9144	12555	8894
700	12308	17250	11937
800	15548	22138	15046
900	18858	27180	18223
1000	22229	32344	21463
1100	25653	37606	24760
1200	29120	42946	28109
1300	32626	48351	31503
1400	36164	53808	34936
1500	39729	59309	38405
1600	43319	64846	41904
1700	46929	70414	45430
1800	50557	76008	48979
1900	54201	81624	52549
2000	57859	87259	56137
2200	65212	98578	63362
2400	72606	109948	70640
2600	80034	121358	77963
2800	87491	132800	85323
3000	94973	144267	92715

Çizelge 3.6 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	METAN CH ₄ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$) (kJ/kmol)	ETAN C ₂ H ₆ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$) (kJ/kmol)	PROPAN C ₃ H ₈ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$) (kJ/kmol)
298	0	0	0
300	67	106	148
400	3864	6091	8607
500	8206	13334	19011
600	13138	21728	31132
700	18648	31170	44761
800	24690	41567	59709
900	31225	52816	75806
1000	38205	64838	92900
1100	45582	77544	110861
1200	53306	90855	129574
1300	61345	104695	148949
1400	69656	118992	168908
1500	78205	133679	189399
1600	86968	148694	210385
1700	95920	163979	231850
1800	105030	179480	253796
1900	114291	195146	276245
2000	123678	210933	299238
2200	142782	242710	347117
2400	162251	274538	398146
2600	182017	306211	453342
2800	202026	337596	514035
3000	222231	368628	581856

Çizelge 3.7 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (25 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	BÜTAN C ₄ H ₁₀ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$) (kJ/kmol)	ETİLEN C ₂ H ₄ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$) (kJ/kmol)	ASETİLEN C ₂ H ₂ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$) (kJ/kmol)
298	0	0	0
300	199	80	84
400	11478	4886	4836
500	25171	10676	10124
600	41006	17346	15788
700	58731	24777	21767
800	78115	32871	28022
900	98949	41533	34520
1000	121042	50698	41248
1100	144227	60307	48178
1200	168356	70300	55299
1300	193304	80269	62593
1400	218963	91260	70041
1500	245250	102145	77636
1600	272101	113257	85356
1700	299473	124570	93190
1800	327343	136063	101132
1900	355711	147706	109167
2000	384596	159492	117293
2200	444101	183411	133772
2400	506432	207724	150524
2600	572500	232351	167505
2800	643547	257237	184688
3000	721150	282333	202042

Çizelge 3.8 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (15 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	KARBONDİOKSİT CO ₂	KARBONMONOKSİT CO	SU H ₂ O
	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{288})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{288})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{288})$ (kJ/kmol)
288	0	0	0
300	441,06	350,40	404,74
350	2351,44	1805,88	2093,96
400	4367,72	3264,33	3795,02
450	6477,25	4733,88	5515,04
500	8669,66	6218,72	7258,80
550	10936,31	7720,85	9029,52
600	13269,84	9241,08	10829,37
650	15663,90	10779,51	12659,74
700	18112,98	12355,83	14521,58
750	20612,22	13909,51	16415,31
800	23157,33	15499,88	18341,14
850	25744,49	17106,21	20299,04
900	28370,28	18727,75	22288,81
950	31031,59	20363,74	24310,14
1000	33725,65	22013,44	26362,60
1050	36449,91	23676,14	28445,69
1100	39202,08	25351,16	30558,86
1150	41980,05	27037,82	32701,56
1200	44781,90	28735,52	34873,04
1250	47605,85	30443,65	37072,76
1300	50450,28	32161,67	39300,03
1350	53313,71	33889,03	41554,16
1400	56194,76	35625,25	43834,46
1450	59092,17	37369,83	46140,25
1500	62004,75	39122,34	48470,83

Çizelge 3.9 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (15 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	HİDROJEN H ₂ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{288}$) (kJ/kmol)	OKSİJEN O ₂ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{288}$) (kJ/kmol)	HİDROKSİL OH ($\bar{H}_T - \bar{H}_{288}$) (kJ/kmol)
288	0	0	0
300	343,70	354,21	362,35
350	1794,77	1830,15	1859,67
400	3258,46	3322,12	3342,73
450	4724,13	4839,21	4817,61
500	6188,93	6383,75	6288,78
550	7653,08	7954,82	7759,58
600	9117,87	9550,84	9232,57
650	10584,91	11169,87	10709,73
700	12055,75	12809,85	12192,57
750	13531,76	14468,96	13682,31
800	15014,12	16145,54	15179,87
850	16503,79	17838,14	16685,99
900	18001,55	19545,44	18201,23
950	19508,02	21266,33	19726,01
1000	21023,66	22999,82	21260,65
1050	22548,85	24745,02	22805,39
1100	24083,85	26501,19	24360,39
1150	25628,86	28267,66	25925,73
1200	27183,99	30043,83	27501,46
1250	28749,32	31829,19	29087,57
1300	30324,87	33623,27	30684,04
1350	31910,63	35425,68	32290,79
1400	33506,56	37236,05	33907,73
1450	35112,61	39054,04	35534,74
1500	36772,68	40879,40	37171,69

Çizelge 3.10 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpi (15 °C ve 0,1 MPa)

	AZOTMONOKSİT NO	AZOTDİOKSİT NO ₂	AZOT N ₂
SICAKLIK (K)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{288})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{288})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{288})$ (kJ/kmol)
288	0	0	0
300	360,32	444,17	349,86
350	1851,97	2330,07	1809,41
400	3343,45	4291,58	3268,11
450	4846,34	6335,70	4730,06
500	6366,01	8459,43	6200,99
550	7904,70	10656,33	7685,13
600	9463,05	12919,14	9185,10
650	11040,86	15240,81	10702,22
700	12637,46	17614,88	12236,99
750	14251,97	20035,61	13789,32
800	15883,42	22497,92	15358,77
850	17530,81	24997,37	16944,71
900	19193,16	27530,06	18546,39
950	20869,52	30092,60	20163,00
1000	22559,01	32681,99	21793,74
1050	24260,77	35295,62	23437,81
1100	25974,02	37931,16	25094,45
1150	27698,03	40586,57	26762,90
1200	29432,12	43260,03	28442,49
1250	31175,64	45949,93	30132,56
1300	32928,01	48654,82	31832,50
1350	34688,68	51373,41	33541,75
1400	36457,14	54104,54	35259,76
1450	38232,91	56847,17	36986,06
1500	40015,54	59600,36	38720,17

Çizelge 3.11 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (15 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	METAN CH ₄ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{288}$) (kJ/kmol)	ETAN C ₂ H ₆ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{288}$) (kJ/kmol)	PROPAN C ₃ H ₈ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{288}$) (kJ/kmol)
288	0	0	0
300	431,86	627,48	872,82
350	2283,77	3450,77	4843,90
400	4248,69	6600,25	9330,79
450	6348,49	10061,94	14303,12
500	8592,95	13827,16	19731,75
550	10985,04	17867,51	25588,67
600	13523,77	22184,85	31847,11
650	16205,82	26761,30	38481,47
700	19026,54	31584,28	45467,34
750	21980,52	36641,46	52781,48
800	25061,98	41920,81	60401,88
850	28264,97	47410,54	68307,69
900	31583,53	53099,16	76479,24
950	35011,81	58975,43	84898,09
1000	38544,08	65028,41	93546,94
1050	42174,79	71247,42	102409,72
1100	45898,62	77622,04	111471,53
1150	49710,41	84142,13	120718,65
1200	53605,23	90797,85	130138,57
1250	57578,36	97579,59	139719,96
1300	61625,27	104478,04	149452,68
1350	65741,63	111484,15	159327,76
1400	69923,30	118589,17	169337,46
1450	74166,31	125784,58	179475,19
1500	78466,87	133062,16	189735,58

Çizelge 3.12 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (15 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	BÜTAN C_4H_{10}	ETİLEN C_2H_4	ASETİLEN C_2H_2
	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{288})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{288})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{288})$ (kJ/kmol)
288	0	0	0
300	1177,56	515,24	524,68
350	6497,69	2800,00	2798,69
400	12457,30	5325,26	5205,62
450	19020,39	8093,27	7734,27
500	26152,29	11094,40	10374,13
550	33819,63	14315,08	13115,36
600	41990,30	17740,83	15948,82
650	50633,77	21357,53	18866,03
700	59720,40	25151,91	21859,22
750	69222,13	29111,64	24921,29
800	79112,18	33225,40	28045,82
850	89365,03	37482,78	31227,08
900	99956,52	41874,23	34460,00
950	110863,77	46390,94	37740,23
1000	122065,22	51024,81	41064,08
1050	133540,64	55768,36	44428,55
1100	145271,08	60614,64	47831,30
1150	157238,92	65557,21	51270,72
1200	169427,86	70590,99	54475,83
1250	181822,88	75707,65	58256,38
1300	194410,32	80904,68	61802,76
1350	207177,78	86176,27	65386,07
1400	220114,22	91517,80	69008,10
1450	233209,86	96924,92	72671,29
1500	246456,29	102393,56	76378,79

Çizelge 3.13 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	KARBONDİOKSİT CO ₂	KARBONMONOKSİT CO	SU H ₂ O
	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{273})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{273})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{273})$ (kJ/kmol)
273	0	0	0
300	982,16	789,83	910,85
350	2892,54	2245,32	2600,07
400	4908,82	3703,76	4301,13
450	7018,34	5173,32	6021,15
500	9210,76	6658,15	7764,91
550	11477,41	8160,28	9535,63
600	13810,94	9680,51	11335,48
650	16205,00	11218,94	13165,87
700	18654,07	12775,26	15027,69
750	21153,32	14348,94	16921,42
800	23698,43	15939,31	18847,25
850	26285,59	17545,64	20805,15
900	28911,38	19167,18	22794,93
950	31572,69	20803,17	24816,25
1000	34266,75	22452,87	26868,71
1050	36911,01	24115,58	28951,80
1100	39743,18	27590,59	31064,97
1150	42521,15	27447,25	33207,63
1200	45323,00	29174,95	35379,15
1250	48146,95	30883,09	37578,88
1300	50991,38	32601,11	39806,14
1350	53854,81	34328,47	42060,27
1400	56735,86	36064,68	44340,57
1450	59633,26	37809,27	46646,36
1500	62545,85	39561,77	48976,94

Çizelge 3.14 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	HİDROJEN H ₂ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{273}$) (kJ/kmol)	OKSİJEN O ₂ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{273}$) (kJ/kmol)	HİDROKSİL OH ($\bar{H}_T - \bar{H}_{273}$) (kJ/kmol)
273	0	0	0
300	486,99	798,61	817,35
350	2220,07	2274,55	2314,66
400	3683,76	3766,52	3797,72
450	5149,43	5283,67	5272,60
500	6614,23	6828,12	6743,77
550	8078,38	8399,22	8214,58
600	9543,17	9995,27	9687,57
650	11010,21	11614,27	11164,72
700	12481,05	13254,25	12647,57
750	13957,06	14913,36	14137,31
800	15439,42	16589,94	15634,87
850	16929,10	18282,54	17140,99
900	18426,85	19989,84	18656,22
950	19933,32	21710,73	20181,00
1000	21448,96	23444,22	21715,65
1050	22974,15	25189,42	23260,39
1100	24509,15	26945,59	24815,38
1150	26054,16	28712,06	26380,72
1200	27609,29	30488,23	27956,45
1250	29174,62	32273,59	29542,57
1300	30750,17	34067,67	31139,04
1350	32335,93	35870,08	32745,79
1400	33931,86	37680,44	34362,73
1450	35537,91	39498,45	35989,74
1500	37153,98	41323,80	37626,69

Çizelge 3.15 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa)

	AZOTMONOKSİT NO	AZOTDİOKSİT NO ₂	AZOT N ₂
SICAKLIK (K)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{273})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{273})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{273})$ (kJ/kmol)
273	0	0	0
300	813,36	996,99	785,83
350	2305,01	2882,89	2245,39
400	3996,49	4844,40	3704,08
450	5299,38	6882,52	5166,04
500	6819,05	9012,25	6636,96
550	8357,74	11209,15	8121,11
600	9916,09	13471,96	9621,07
650	11493,90	15793,63	11138,20
700	13090,50	18167,71	12672,97
750	14705,01	20588,43	14225,30
800	16336,46	23050,74	15794,75
850	17983,85	25550,19	17380,69
900	19646,20	28082,88	18982,36
950	21322,56	30645,42	20598,98
1000	23012,05	33234,82	22229,72
1050	24713,81	35848,44	23873,79
1100	26427,07	38483,98	25530,42
1150	28151,07	41139,40	27198,88
1200	29885,16	43812,86	28878,46
1250	31628,68	46502,76	30568,53
1300	33381,05	49207,65	32268,47
1350	35141,72	51926,24	33977,71
1400	36910,18	54657,37	35695,73
1450	38685,95	57400,00	37442,02
1500	40468,58	60153,19	39156,13

Çizelge 3.16 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	METAN CH ₄	ETAN C ₂ H ₆	PROPAN C ₃ H ₈
	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{273})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{273})$ (kJ/kmol)	$(\bar{H}_T - \bar{H}_{273})$ (kJ/kmol)
273	0	0	0
300	967,22	1383,95	1918,85
350	2819,13	4207,25	5889,93
400	4784,05	7356,72	10376,81
450	6883,85	10818,41	15349,15
500	9128,32	14578,64	20777,77
550	11520,41	18623,99	26634,70
600	14059,13	22941,32	32893,14
650	16741,18	27517,77	39527,50
700	19561,90	32340,75	46513,16
750	22515,89	37397,94	53827,51
800	25597,34	42677,28	61447,91
850	28800,33	48167,01	69353,71
900	32118,89	53855,63	77525,27
950	35547,17	59731,91	85944,11
1000	39079,44	65784,89	94592,97
1050	42710,16	72003,89	103455,75
1100	46433,98	78378,51	112517,55
1150	50245,77	84898,61	121764,68
1200	54140,59	91554,32	131184,60
1250	58113,72	98336,06	140765,99
1300	62160,63	105234,51	150498,70
1350	66276,99	112240,63	160373,79
1400	70458,66	119345,64	170383,49
1450	74701,68	126541,05	180521,22
1500	79002,24	133818,64	190781,60

Çizelge 3.17 Bazı bileşikler için mükemmel gaz entalpisi (0 °C ve 0,1 MPa)

SICAKLIK (K)	BÜTAN C ₄ H ₁₀ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{273}$) (kJ/kmol)	ETİLEN C ₂ H ₄ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{273}$) (kJ/kmol)	ASETİLEN C ₂ H ₂ ($\bar{H}_T - \bar{H}_{273}$) (kJ/kmol)
273	0	0	0
300	2593,90	1143,69	1168,54
350	7914,03	3428,45	3442,55
400	13873,63	5953,72	5849,48
450	20436,72	8721,72	8378,14
500	27568,62	11722,86	11017,99
550	35235,97	14943,53	13759,22
600	43406,71	18369,28	16592,68
650	52050,11	21985,99	19509,89
700	61136,74	25780,36	22503,09
750	70638,47	29740,10	25565,16
800	80528,51	33853,86	28689,69
850	90781,37	38111,24	31870,94
900	101372,86	42502,68	35103,87
950	112280,11	47019,39	38384,10
1000	123481,56	51653,27	41707,95
1050	134956,98	56396,81	45772,41
1100	146678,42	61243,09	48475,17
1150	158655,26	66185,67	51914,58
1200	170844,19	71218,54	55389,70
1250	183239,22	76336,11	58900,24
1300	195826,66	81533,14	62446,62
1350	208594,12	86804,73	66029,94
1400	221530,55	92146,26	69651,96
1450	234626,20	97553,39	73315,16
1500	247872,62	103022,03	77022,66

Çizelge 3.18 Bazı bileşiklerin 25°C, 15°C, 0°C sıcaklık ve 0,1 MPa basınçta oluşum entalpileri

Bileşik	Sembol	Mol Ağırlığı (kg/kmol)	Faz	H_f° (25°C) (kJ/kmol)	H_f° (15°C) (kJ/kmol)	H_f° (0°C) (kJ/kmol)
Karbondioksit	CO ₂	44,00995	Gaz	-393522	-393505	-393490
Karbonmonoksit	CO	28,01055	Gaz	-110529	-110580	-110705
Su	H ₂ O	18,01600	Gaz	-241827	-241573	-241476
Su	H ₂ O	18,01600	Sıvı	-285838	-297213	-297720
Hidrojen	H ₂	2,01600	Gaz	0	0	0
Hidrojen Atomu	H	1,00797	Gaz	217986	217919	217818
Oksijen	O ₂	31,99880	Gaz	0	0	0
Oksijen Atomu	O	16,00000	Gaz	249195	249117	249000
Hidroksil	OH	17,00740	Gaz	39463	39448	39422
Azotoksit	NO	30,00800	Gaz	90291	90281	90267
Azotdioksit	NO ₂	46,00800	Gaz	33095	33176	33297
Azot	N ₂	28,01340	Gaz	0	0	0
Azot Atomu	N	14,00800	Gaz	472646	472583	472490
Metan	CH ₄	16,04300	Gaz	-74873	-74609	-74170
Etan	C ₂ H ₆	30,07000	Gaz	-84667	-84370	-83881
Propan	C ₃ H ₈	44,09700	Gaz	-103847	-103484	-102884
Bütan	C ₄ H ₁₀	58,12400	Gaz	-126148	-125706	-124977
Etilen	C ₂ H ₄	28,05418	Gaz	52467	52781	53252
Asetilen	C ₂ H ₂	26,03800	Gaz	226731	226750	226778

Bu çizelge aşağıdaki kaynaklardan adapte edilmiştir:

- U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards (1971), "Joint Army Navy Air Force (JANAF) Thermochemical Tables", Washington, D.C.
- Atkins, P. W., (1990), Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford.
- Sanderson, R. T., (1971), Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York.
- Sanderson, R. T., (1976), Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York

3.6. Born-Haber Çevrimi

Hess yasası, 1919 da birbirinden bağımsız olarak Max Born ve Fritz Haber tarafından geliştirilen termokimyasal analiz yönteminin bir kanıtıdır. Born-Haber çevrimi bir tepkimenin veya bir fiziksel işlemin bir çok basamak üzerinden yürüdüğünü nasıl düşünebileceğimizi gösterir. Oldukça basit bir hesaplama ile basamaklardan birinin veya tüm işlemin enerji değişimi saptanabilir. Born-Haber çevrimi aynı zamanda tepkime veya tepkime gruplarının, basamakların her birisindeki değişikliklerden nasıl etkilendiğini analiz etmek için de kullanılabilir.

Born-Haber çevriminin açıklamasına ilişkin bir örnek olarak sodyum klorür kristalinin örgü enerjisinin hesaplanmasını gözönüne alalım. NaCl (k) nün oluşum entalpisi -411 kJ/mol dür.

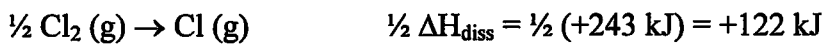


Bir mol NaCl (k) ün aşağıdaki basamaklar üzerinden oluştuğunu düşünebiliriz.

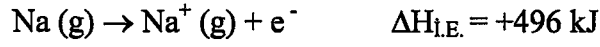
a- Metalik sodyum kristali gaz halindeki sodyum atomlarına süblümleştirilir. Bu sırada 1 mol sodyum başına 108 kJ ısı soğurulur.



b- $\frac{1}{2}$ mol gaz halindeki Cl₂ molekülleri 1 mol gaz halindeki Cl atomlarına ayırır. Bu işlem sırasında bir mol Cl₂ gazı tarafından 243 kJ değerinde bir ısı soğurulur. Bu değer, Cl-Cl bağının bağ enerjisi veya Cl₂ (g) un ayrışma (dissosiyasyon) entalpisi olarak bilinir.



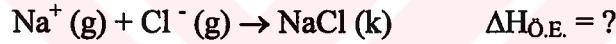
c- Gaz halindeki sodyum atomları yine gaz halindeki sodyum iyonlarına iyonlaştırılır. Bunun için gerekli olan ısı miktarı sodyumun birinci iyonlaşma enerjisidir.



d- Gaz haldeki klorür iyonlarını oluşturmak üzere gaz haldeki klor atomlarına elektronlar katılır. Bu işlem sırasında yayınlanan ısı miktarı ise klorun elektron ilgisidir.



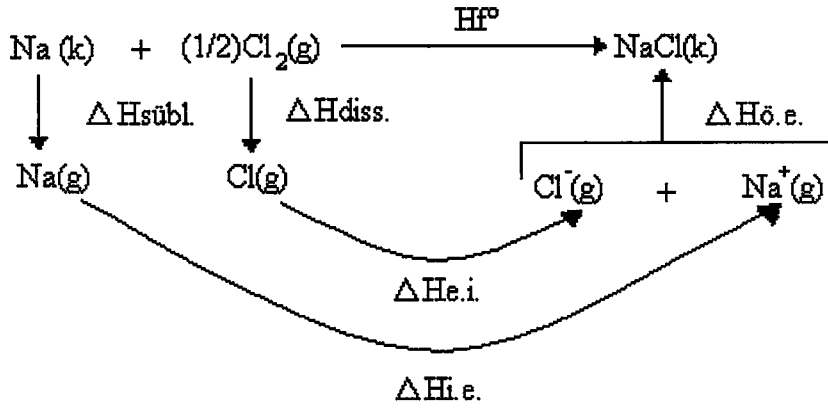
e- Gaz haldeki iyonlar bir mol sodyum klorür kristalini oluşturmak üzere yoğunlaşırlar. Kristal oluşumu sırasındaki enerji değişimi kristalin örgü enerjisi olarak tanımlanır.



Hess yasasına göre, bu şekilde düşütülen kuramsal tepkimelerin tüm basamaklarına ilişkin toplam ΔH değeri, NaCl (k) ün ΔH_f° değerine yani -411 kJ/mol değerine eşit olmalıdır. Buna göre sodyum klorür kristalinin örgü enerjisi:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \Delta H_{\text{subl}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{i.E.}} + \Delta H_{\text{E.i.}} + \Delta H_{\text{Ö.E.}} \\ -411 \text{ kJ} &= +108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 348 \text{ kJ} + \Delta H_{\text{Ö.E.}} \\ -411 \text{ kJ} &= +378 \text{ kJ} + \Delta H_{\text{Ö.E.}} \\ \Delta H_{\text{Ö.E.}} &= -789 \text{ kJ} \end{aligned}$$

NaCl (k) için Born-Haber çevrimi şekil ile özetlenecek olursa;



Şekil 3.5 NaCl (k) için Born-Haber çevrimi

NaCl (k) ün Born-Haber çevriminde örgü enerjisi dışındaki tüm ısıl değerler doğrudan ölçülebilir. Bu yüzden bizim kullandığımız gibi çevrim, NaCl (k) ün örgü enerjisini hesaplamak için kullanılabilir. Ancak elektron ilgisinin doğrudan tayini zordur ve yalnızca birkaç element için doğru değerler doğrudan elde edilmiştir. Bu nedenle, verilen bir çevrimde hem elektron ilgisi hem de örgü enerjisi bilinmeyebilir. Böyle bir durumda kristal parametrelerinden kristal örgü enerjisi değeri alınabilir ve çevrim, elektron ilgisini bulmak için kullanılır.

Termokimyasal çevrimlerin diğer türleri de kuramsal öneme sahiptir. Bu çevrimler vasıtasıyla deneysel veya kuramsal olarak doğrudan tayin edilemeyen tepkime basamaklarının enerji değişimleri hesaplanabilir.

3.7. Reaksiyon Entalpisi

Bir reaksiyon sırasında gerçekleşen kimyasal enerji değişimini ifade eden bir büyüklüğün tanımlanmasında yarar vardır. Bu büyüklük reaksiyon entalpisi ΔH_R olup, reaksiyonun tam olması durumunda, verilen bir halde reaksiyondan çıkanların toplam entalpisiyle, aynı halde bulunan reaksiyona girenlerin toplam entalpisi arasındaki fark şeklinde tanımlanmıştır.

Yanma işlemleri için reaksiyon entalpisi, genellikle yanma entalpisi diye adlandırılır. Yanma entalpisi ΔH_C , belirli bir basınç ve sıcaklıkta 1 kmol yakıtın sürekli akışlı açık bir sistemde yanması sonunda açığa çıkan ısı enerjisine eşittir.

Dolayısıyla daha önce termokimyasal eşitlikler bahsinde sözü geçen tepkime ısısı esasında reaksiyon ısısından başka birşey değildir. Keza, oluşum entalpileri anlatılırken, bileşiklerin elementlerinden oluşurken açığa çıkan veya soğurulan ısılarda hem o bileşiğin oluşum entalpisini simgelerken hem de oluşum tepkimesinin reaksiyon ısısını bize vermektedir.

O halde reaksiyon entalpisini formülize etmek istersek;

$$\Delta H_R = \sum H (\text{ürünler}) - \sum H (\text{tepkimeye girenler}) \quad (3.27)$$

şeklinde özetlenebilir. Eğer uluslararası standart referans noktasında işlem yapıyorsak ürünler ve tepkimeye girenlerin entalpileri o bileşiklerin oluşum entalpileri olarak alınır. Hesaplamalarda asla unutulmaması gereken bir nokta da bileşiklerin önlerindeki molar kesirlerdir. Bu molar kesirler de aynen hesaplamalarda kullanılacaktır.

Hidrokarbonların reaksiyon ısıları da yukarıda anlatıldığı üzere reaksiyondan çıkanların entalpileri toplamından reaksiyona girenlerin entalpileri çıkartılarak bulunabilir. Bu çalışmada 25°C , 15°C ve 0°C sıcaklık değerlerinde üst ve alt ısı değerlere ulaşmak istediğimizi göz önüne alırsak şunu söyleyebiliriz; 25°C , 15°C ve 0°C sıcaklık değerleri için aşağıdaki tüm hidrokarbonların bağ formasyon entalpilerine ulaşmak oldukça zordur. Ayrıca bu sıcaklık değerleri arasında hidrokarbonların bağ oluşum entalpideride birbirine yakındır. Bundan dolayı ilk etapta hidrokarbonlar için genel yanma denkleminde yola çıkarak yanma reaksiyonlarının ürünler bölümünün entalpilerini hesaplayacağız.

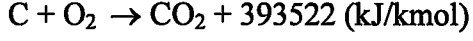
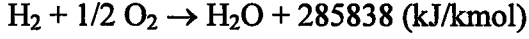
Hidrokarbonlar için genel yanma denklemini hatırlayalım.



Buradan yola çıkarak 25°C , 15°C ve 0°C sıcaklık değerleri ve 0,1 MPa basınçta bazı hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerlerini hesaplanmış ve aşağıda listeler halinde sunulmuştur.



3.7.1. 25°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri

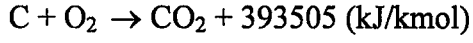
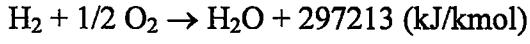


$$H_{RÜ} = x \cdot 393522 + \frac{y}{2} \cdot 285838$$

Çizelge 3.19 25°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri

Parafin ailesi	
C_xH_{2x+2}	$H_{RÜ}$ (kJ/kmol)
CH ₄	965198
C ₂ H ₆	1644558
C ₃ H ₈	2323918
C ₄ H ₁₀	3003278
C ₅ H ₁₂	3682638
C ₆ H ₁₄	4361998
C ₇ H ₁₆	5041358
C ₈ H ₁₈	5720718
C ₁₀ H ₂₂	7079438
C ₁₂ H ₂₆	8438158
Olefin ailesi	
C_xH_{2x}	$H_{RÜ}$ (kJ/kmol)
C ₂ H ₄	1358720
C ₃ H ₆	2038080
C ₄ H ₈	2717440
C ₅ H ₁₀	3396800
C ₆ H ₁₂	4076160
C ₇ H ₁₄	4755520
C ₈ H ₁₆	5434880
C ₉ H ₁₈	6114240
C ₁₀ H ₂₀	6793600
Alkalibenzen ailesi	
C_xH_{2x-6}	$H_{RÜ}$ (kJ/kmol)
C ₆ H ₆	3218646
C ₇ H ₈	3898006
C ₈ H ₁₀	4577366
C ₉ H ₁₂	5256726
C ₁₀ H ₁₄	5936086

3.7.2. 15°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri

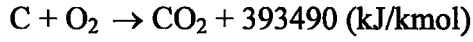
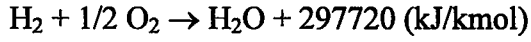


$$H_{RÜ} = x \cdot 393505 + \frac{y}{2} \cdot 297213$$

Çizelge 3.20 15°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri

Parafin ailesi	
C_xH_{2x+2}	$H_{RÜ}$ (kJ/kmol)
CH ₄	987931
C ₂ H ₆	1678649
C ₃ H ₈	2369367
C ₄ H ₁₀	3060085
C ₅ H ₁₂	3750803
C ₆ H ₁₄	4441521
C ₇ H ₁₆	5132239
C ₈ H ₁₈	5822957
C ₁₀ H ₂₂	7204393
C ₁₂ H ₂₆	8585829
Olefin ailesi	
C_xH_{2x}	$H_{RÜ}$ (kJ/kmol)
C ₂ H ₄	1381436
C ₃ H ₆	2072154
C ₄ H ₈	2762872
C ₅ H ₁₀	3453590
C ₆ H ₁₂	4144308
C ₇ H ₁₄	4835026
C ₈ H ₁₆	5525744
C ₉ H ₁₈	6216462
C ₁₀ H ₂₀	6907180
Alkalibenzen ailesi	
C_xH_{2x-6}	$H_{RÜ}$ (kJ/kmol)
C ₆ H ₆	3252669
C ₇ H ₈	3943387
C ₈ H ₁₀	4634105
C ₉ H ₁₂	5324823
C ₁₀ H ₁₄	6015541

3.7.3 0°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri



$$H_{RÜ} = x \cdot 393490 + \frac{y}{2} \cdot 297720$$

Çizelge 3.21 0°C ve 0,1 MPa için hidrokarbonların $H_{RÜ}$ değerleri

Parafin ailesi	
C_xH_{2x+2}	$H_{RÜ}$ (kJ/kmol)
CH ₄	988930
C ₂ H ₆	1680140
C ₃ H ₈	2371350
C ₄ H ₁₀	3062560
C ₅ H ₁₂	3753770
C ₆ H ₁₄	4444980
C ₇ H ₁₆	5136190
C ₈ H ₁₈	5827400
C ₁₀ H ₂₂	7209820
C ₁₂ H ₂₆	8592240
Olefin ailesi	
C_xH_{2x}	$H_{RÜ}$ (kJ/kmol)
C ₂ H ₄	1382420
C ₃ H ₆	2073630
C ₄ H ₈	2764840
C ₅ H ₁₀	3456050
C ₆ H ₁₂	4147260
C ₇ H ₁₄	4838470
C ₈ H ₁₆	5529680
C ₉ H ₁₈	6220890
C ₁₀ H ₂₀	6912100
Alkalibenzen ailesi	
C_xH_{2x-6}	$H_{RÜ}$ (kJ/kmol)
C ₆ H ₆	3254100
C ₇ H ₈	3945310
C ₈ H ₁₀	4636520
C ₉ H ₁₂	5327730
C ₁₀ H ₁₄	6018940

4. KİMYASAL BAĞLARIN ÖZELLİKLERİ

Bir molekülün davranışlarını, onun yapısını bilmeden tam olarak anlamak mümkün değildir. Biz onun boyutunu ölçebiliriz, şeklini biliriz ve atomlarını bir arada tutan bağların yapıları hakkında birşeyler söyleyebiliriz. Atomların molekülleri nasıl biraraya gelerek oluşturduklarının ve oluşan moleküllerin niçin kendilerini tanımlayan tek bir şekle sahip olduklarının açıklaması kuantum mekaniğinin en temel başarılarından biridir. Biz burada kimyasal bağların özelliklerinin neler olduğu üzerinde duracağız.

20.yüzyıl, kimyasal bağlar hakkındaki bilgilerin muazzam bir miktarının sağlandığı harikulade deneysel ölçümlere tanıklık etti. Bağlanma teorileri, ortaya konulmuş moleküler yapının modern prensiplerinin ötesinde modeller oluşturdu. Göreceğimiz üzere, detaylı matematik analizler tartışmaları anlamamız için yeterli değildir, çünkü; bunlar kendilerini sanal tanımlamalara kolaylıkla uyarılabirler.

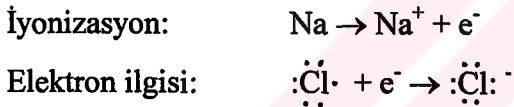
Atomlar pozitif yüklü nükleon ve negatif yüklü elektronlardan müteşekkildir diyerek konuya başlayabiliriz. Kimyasal bağlanma bu pozitif ve negatif yüklü atomların karşılıklı birbirlerini çekme ve itmelerinden kaynaklanmaktadır. Coulomb kanunu elektriki yüklerin dengesini düzenlerken, kuantum mekaniği elektronların yerlerini ve hareketlerini düzenlemektedir. Biz temelde iyonik ve kovalent bağlardan söz ederiz. Yapıları ne olursa olsun bu bağlar çok kuvvetlidirler.

4.1. İyonik Bağ Ve Elektrovalans

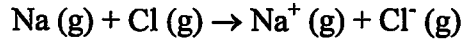
Bir veya daha fazla elektron bir nötr atomdan bir diğerine, elektrikle yüklenmiş kuvvetli dairesel yapıya sahip ve zıt yüklerden dolayı karşısındaki çeken iyonlar oluşturularak transfer edilebilir. Zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim kuvveti yükselir, elektron bulutları, elektronlar ve çekirdekler arasındaki itme kuvvetleri elektriki güçlerin dengesine gelinceye kadar her birini içine işler. Bu prosesin sonucu bir iyonik bağdır. Bir başka tarifile; iyonik bağlar, elektronlar bir atomdan diğerine aktarıldığı zaman meydana gelir. Tepkimeye giren elementlerden birinin atomları, elektron kaybedip

pozitif yüklü iyonlara dönüşürken, diğer elementin atomları elektron kazanıp negatif yüklü iyonlar oluştururlar. Böylece zıt (artı ve eksi) bir şekilde yüklenmiş iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvveti, söz konusu iyonları bir kristal içinde bir arada tutar. Kararlı bir iyonun üstündeki yüklemelerin sayısı elektrovalans olarak isimlendirilir veya kısaca atomun valansı denir. Örneğin; sıradan mutfak tuzunun kristalleri muazzamdır ve 6 Cl⁻ iyonu tarafından sarılmış Na⁺ iyonlarının üç boyutta sıralanmasından veya tam tersinden oluşmuştur. Sadece buhar fazında yüksek sıcaklıklarda, elektrovalent bağların elektrostatik karşılıklı etkileşim yapanları tarafından bir arada tutulan Na⁺ ve Cl⁻ iyon çiftlerinin izole olmuş özellikleri gözlemlenebilir.

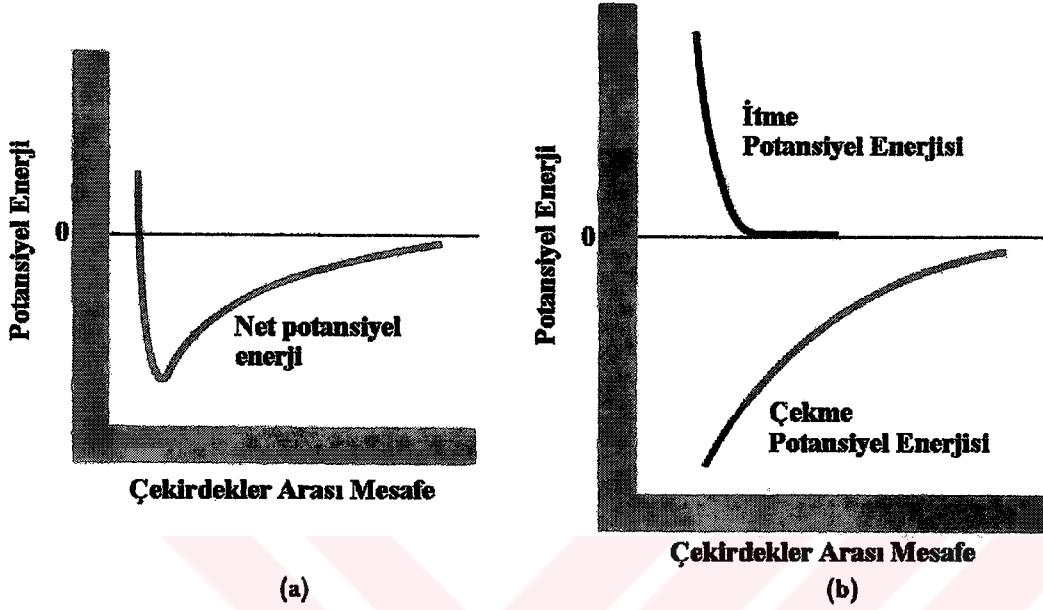
Sodyum ve klorür bir atomdan diğerine bir elektron transferi ile sodyum klorürü oluşturmak için reaksiyona sokulurlar. Nötr bir atomdan bir elektron harekete geçirmek için istenen enerjiye iyonizasyon enerjisi denir ve bir gaz atomuna bir elektron eklendiği zaman yayılan enerji miktarı da elektron ilgisi olarak bilinir.



Bu durumda net proses bir sodyum klorür iyon çiftinin doğal oluşumudur.



Valans elektronların tümünün bir atomdan diğerine transferi meydana gelir. Oluşan iyonlar, iyonik (veya elektrovalent) bağlar tarafından bir arada tutuluyor şeklinde düşünülebilir. Ve bu iyonik bağlar da, zıt yüklü partiküller arasında meydana gelen elektrostatik kuvvetler tarafından oluşturuluyor denilebilir.



Şekil 4.1a Bağlanma potansiyel enerji eğrisi
Şekil 4.1b Bağlanma potansiyel enerji eğrisi bileşenleri

Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

Bu tip bağların potansiyel enerjisi iki faktörün dengesinden dolayı net potansiyel enerji olarak sunulabilir: (1) Makul bir mesafe içerisindeki zıt yüklü iki iyon arasındaki elektriksel çekim kuvvetleri, ve (2) bir araya gelmek için yeterli derecede birbirine yakın aynı yüklü çekirdek çifti arasındaki ve aynı yüklü bir elektron bulutu çifti arasındaki karşılıklı çekme kuvveti.

Potansiyel enerji = zıt yüklü iyonların elektrostatik çekimi + aynı yüklü çekirdek ve elektron bulutunun elektrostatik itimi

Şekil 4.1a da çekirdekler arasındaki mesafenin bir fonksiyonu olarak sodyum iyonları ve klorür iyonları için bağlama enerjisinin gösterimidir. Minimum nokta net potansiyel enerjidir ve değeri: 2,8 °A ve -775 kJ/mol dür. Şekil 4.1b deki genelleştirilmiş eğri,

çekirdekler arası en kararlı mesafeye uygun minimum enerjiyi göstermektedir. Çok kısa mesafelerde, çok kararsız bir durum ortaya çıkar. Çünkü, güçlü itme kuvvetleri çekme kuvvetlerini geçer. Büyük mesafelerde ise bağ oluşum olasılığı iyonların yetersizliğinden dolayı sıfıra yaklaşır. İyonlar etkin çekim kuvvetleri olabilmek için birbirlerinden çok uzaktırlar. Grafikteki sıfır bağlanma enerji çizgisi tam olarak ayrılmış iyonları göstermektedir.

4.2. Kovalent Bağ Ve Kovalens

4.2.1. Kovalent bağ

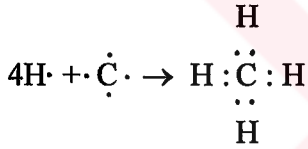
İyonik bağ oluşumu için kararlı ve zıt yüklü iyon çiftlerine ihtiyaç vardır. Bu durum, birbirleri ile elektron alışverişi yapabilen, periyodik tablonun farklı uçlarından gelen ve özdeş olmayan atomlar ile sağlanır. Zaten iyonik bağlar metal ve ametal arasındaki elektron alışverişi neticesinde oluşan bağlar olarak ta tanımlanır. Fakat özdeş atom çiftleri arasındaki bağlanmayı nasıl açıklayabiliriz, veya karbon ve oksijen gibi atomların niçin kararlı moleküller oluşturması hakkında ne söyleyebiliriz? Karbon ve hidrojen periyodik tabloda birbirlerine komşudurlar ve aynı özelliklere sahip olmaları beklenir. Benzer şekilde metandaki karbon iyonları veya hidrojen iyonlarının oluşumu için kanıt yoktur, ve bu nedenle belli bir elektrostatik karşılıklı etkileşim de söz konusu değildir. İki hidrojen atomunun bir hidrojen molekülü oluşturması için herhangi bir kesin neden yoktur, veya dört hidrojen atomu ile bir karbon atomunun bir araya gelerek kararlı bir metan molekülünü oluşturduğuna dair kesin bir açıklama mevcut değildir.

İşte bu tip moleküller arasındaki bağlanmalara kovalent bağlanma denir. Tipik olarak iki atom kovalent olarak bağlandıklarında, her bir atom bir çift için elektron verir. Elektronlar atomlar arasında ortaklaşa kullanılırlar. Kovalent bir bağ genellikle iki atom tarafından paylaşılmış ters spinli bir elektron çifti içerir.

Sonuç olarak, bir elementin bir atomunun kovalent bağlarının sayısı, elementin kovalentine eşittir. Ve atomun elektron konfigürasyonunun bir fonksiyonudur.

Örnek olarak iki hidrojen atomundan oluşan bir bağ düşünelim. Her bir hidrojen atomu 1s orbitalinde çekirdek etrafında simetrik bir dağılım gösteren tek bir elektrona sahiptir. İki hidrojen atomu bir kovalent bağ oluşturduğu zaman atomik orbitaller öyle bir şekilde üst üste binerler ki çekirdekler arasındaki bölgede elektron bulutları birbirini destekleyip bu bölgedeki elektronun bulunma olasılığını artırırlar. Pauli dışlama ilkesine göre bağı oluşturan iki elektron mutlaka ters spinli olmalıdır. Bir kovalent bağın kuvveti, pozitif yüklü çekirdekler ile bağa ilişkin negatif elektron bulutu arasındaki çekimden ileri gelir.

Metanda ise, herbiri birer adet elektrona sahip dört adet hidrojen atomu ile dört elektronlu karbon atomunun oluşumudur.



Kullanmakta olduğumuz nokta elektron formüllerine değerlik bağ yapıları veya Lewis yapıları denir. Bu yapılar isimlerini 1916 yılında kovalent bağ kuramını kuran bilimadamı Gilber N. Lewis 'ten almıştır. Bu bağları çizgiler ile göstermek te mümkündür. Her çizgi bir elektron çiftinden meydana gelmiş bir kovalent bağı ifade eder.

4.2.2. Koordinatif kovalent bağ

Bazı kovalent bağların oluşması sırasında paylaşılmış elektronların herikisi de bağlanan atomlardan biri tarafından sağlanır. Örneğin amonyak ile proton (elektronunu kaybetmiş bir hidrojen atomu) arasındaki tepkimede, NH_3 molekülündeki azot atomunun paylaşılmamış elektron çifti yeni bir kovalent bağ oluşturmak üzere kullanır.

Çok kısa bir süre sonra ise elektronların hareketi nedeni ile dipolün negatif vepozitif kutupları yer değiştirir. Kısa süreler boyunca olan bu ani dipollerin etkileri birbirini yok ettiklerinden polar olmayan bir molekül sürekli bir dipole sahip olamaz.

Bununla beraber, bir molekül dipolün ani şekilde dalgalanması komşu moleküllerdeki birbirine benzeyen dipolleri etkiler ve bu dipoller sürekliymiş gibi dizilirler. Böylece moleküllerde elektronların hareketi senkronize olur. İşte bu türden ani ve kararsız dipoller arasındaki çekim kuvvetleri London (dağılım) kuvvetlerini oluşturur. Kolay şekilde biçimi bozulan veya polarize olan büyük elektron bulutlarına sahip büyük ve kompleks moleküller arasında daha etkin dağılım kuvvetleri vardır.

Bütün moleküller elektron içerdiğinden polar moleküller arasında da London kuvvetleri bulunur. Polar olmayan moleküllerden oluşmuş maddelerde ise moleküller arası kuvvetler sadece London kuvvetlerinden ibarettir. Dipol-dipol etkileşmenin bir türünü olan hidrojen bağı ise bu bağına sahip moleküllerin enerjilerinin büyük olmasına sebep olmaktadır.

1873 yılında Johannes van der Waals gaz molekülleri arasında çekim kuvvetlerinin bulunduğunu var saydı. Burada tartışılan moleküller arası kuvvetler ise 1930 da Fritz London tarafından önerildi. Bu terimlerin kullanılmasında tam bir fikir birliği olmamasına rağmen bu spesifik kuvvetler London kuvvetleri ve moleküller arası kuvvetler de genellikle van der Waals kuvvetleri olarak isimlendirilir.

4.2.4. Metalik bağ

Metallerin iyonlaşma enerjileri ile elektronegatiflikleri oldukça düşüktür. Bunun sonucu olarak metal atomlarının en dış elektronları nispeten gevşek tutulur. Metalik bir kristalde, en dış elektronları çıkarılmış atomlardan ibaret olan pozitif iyonlar kristal örgüde ilgili yerlerde bulunur ve en dış elektronların örgünün her tarafında serbestçe hareket etmesiyle de kristaldeki atomlar bir arada tutulur. Diğer bir deyişle, örgü

içersinde dağılan ve kristalin bütününe ait olan elektron bulutu ile pozitif iyonlar arasındaki elektrostatik çekim metalik bağı oluşturmaktadır.

4.2.5. Hidrojen bağı

Bazı hidrojen içeren bileşiklerde moleküller arası çekim kuvvetleri olağan üstü yüksektir. Bu çekim kuvvetleri, hidrojen atom çapı küçük ve çok elektronegatif olan elementlere kovalent bağlı olduğu bileşiklerde görülür. Bu bileşiklerde elektronegatif element bağ elektronlarını öyle kuvvetlice çeker ki hidrojen önemli miktarda kısmi + yük kazanır. Aslında, hidrojen elementinin perdeleyici elektronları olmadığından burada hidrojen hemen hemen çıplak protonudur.

Bir molekülün hidrojen atomu ve diğer bir molekülün elektronegatif elementinde bulunan paylaşılmamış elektron çifti birbirini çekerek hidrojen bağı oluşturur.

4.3. Kimyasal Bağların Özellikleri

Bir kimyasal bağın en önemli özelliklerinden biri de, iki çekirdek arasındaki mesafedir, yani bağ uzunluğudur. Eğer bir atom iki veya daha fazla atomla bir kimyasal bağ oluşumu içeriyorsa, merkez atomla atomlar arasında bağ açısı denilen bir başka karakteristik mevcuttur. Bağ açısı moleküllerin önemli bir yapısal özelliğidir. Bağ entalpileri (veya bağ enerjisi) , bir molekül veya iyondaki birleşik atom çiftlerinin ayrılması ile oluşan entalpi değişimi olarak tanımlanır ve ölçülür.

4.3.1. Bağ uzunlukları

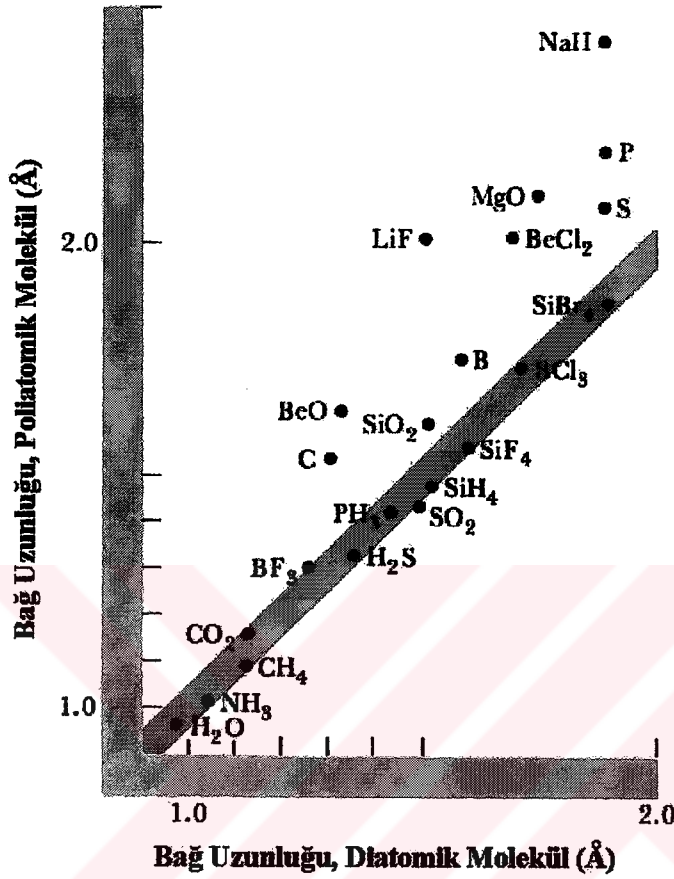
Moleküllerin boyutları ve şekilleri tartışıldığı zaman bazı noktalar göz önüne çıkar. Birincisi, çekirdekler sürekli titreşirler. Mutlak sıfır sıcaklığında olsalar bile, sıfır noktası enerjisi olarak bilinen bir enerjileri söz konusudur. Bu nedenle bağ uzunluğu, hareket halindeki çekirdekler arasındaki ortalama mesafedir. Elektronlar da, bulunduğu

yerden yere yoğunluğu değişen yükün, bir elektron bulutu veya dağılımı olarak en iyi şekilde anlatılabilirler. Böylece bir bağın şekli ve yönü, bağ ile birleşik yükün bulutu ile de ilgilidir.

Çekirdekler arası mesafeler, elektron kırılımı, X ışınları kırılımı veya spektroskopik teknikler kullanılarak deneysel olarak hesaplanabilir. Bu deneylerde alınan datalar iki çeşittir:

- İyonlar arası mesafeler: iyonik katılar içindeki çekirdekler arasındaki mesafeler.
- Atomlar arası mesafeler: moleküller içindeki çekirdekler arası mesafeler.

İkincisi bağ uzunluklarıdır. Sürekli sabit bir bağ uzunluğu yoktur. Moleküllerdeki atomlar arasında çekirdekler arası mesafe sürekli aynı değildir. Daha önce de belirtildiği gibi çekirdekler hareket halindedirler ve bu da ölçülen mesafeyi etkiler. Bununla birlikte ortalama bir mesafeden söz edebiliriz. Gaz fazında yükseltilmiş sıcaklıkta bir sodyum klorür iyon çifti düşünelim. Basit iki atomlu molekül için bağ uzunluğu biliniyor olsun; yaklaşık $2,4 \text{ \AA}$. Her bir iyonun diğer altı tanesi tarafından etrafının sarılmış olduğu sodyum klorür kristalinde ise iyonlar arası mesafe $2,8 \text{ \AA}$ dır. Açıkça şunu söyleyebiliriz; çekirdekler arası mesafe, çevre koşullarının bir fonksiyonudur.



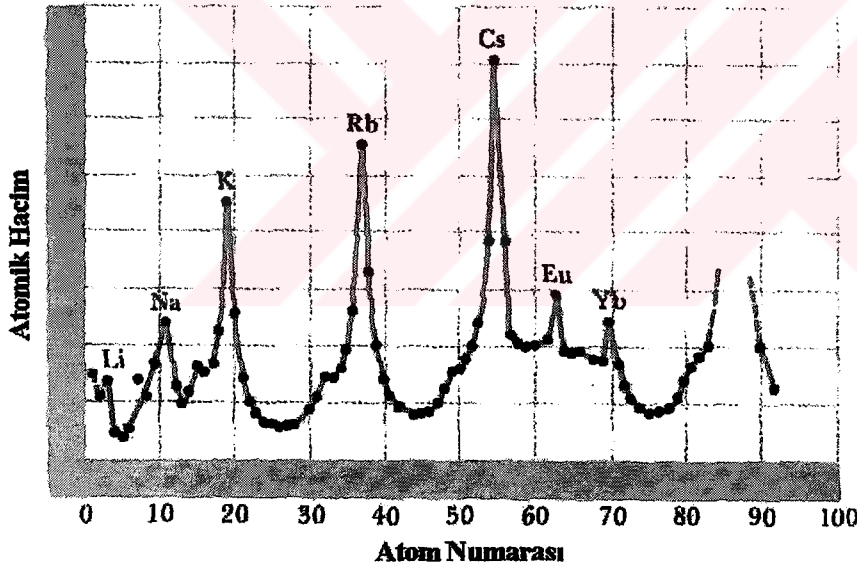
Şekil 4.2 Çift atomlu ve çok atomlu moleküllerdeki atomlar arasındaki bağ uzunluklarının karşılaştırılması.

Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

Şekil 4.2 daha komplike ortamda ölçülmüş, mesafelere karşın gaz fazındaki kovalent moleküllerin ve iyon çiftlerinin çekirdekleri arasındaki mesafeyi göstermektedir. 45° lik doğrudan sapma kovalent bağlılar için çok küçüktür. Buradan şu sonuca varabiliriz; izole edilmiş ve bir araya getirilmiş kovalent moleküller arasındaki fark küçüktür. Fakat izole edilmiş iyon çiftleri ve bir araya getirilmiş iyonik kristaller arasında ise büyük farklar mevcuttur.

Bağ uzunluklarının deneysel hesaplamasından çıkartılacak en kayda değer etkilerden biride, aynı tip bağa sahip bir çok farklı bileşiğin yaklaşık olarak aynı ortalama çekirdekler arası mesafeyi sergilemesidir. C, C tekli bağını içeren binlerce organik bileşiğin bağı $1,54 \text{ \AA}$ 'e çok yakındır. O, H tekli bağı içeren bir çok bileşiğin çekirdekler arası mesafesi $0,96 \text{ \AA}$ 'dür. Bir çok sülfür bileşiği $1,57 \text{ \AA}$ lük S, F bağını içerirler. Bununla birlikte, aynı atom çiftleri arasındaki çoklu bağlar tekli bağlardan daha kısadır. Örneğin; C, C çiftli bağı ($\text{C} = \text{C}$) $1,33 \text{ \AA}$ değerine yakındır. C, C üçlü bağının uzunluğu ise ($\text{C} \equiv \text{C}$) yaklaşık olarak $1,20 \text{ \AA}$ değerindedir.

4.3.2. Atomik ve iyonik yarıçap

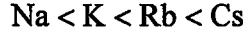


Şekil 4.3 Elementler için atom numarasının bir fonksiyonu olarak atomik hacim.

Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

Atomik hacmin basit hesaplanması, bir elementin atomik ağırlığının onun yoğunluğu ve avagadro sayısı ile bölünmesi şeklinde yapılabilir. Sonuç, atom numarasına karşı grafik

haline getirildiğinde, periyodik bir yakınlık aşıkardır. Bir atomun boyutu, gruptaki elementten elemente açıkça açıkça görüldüğü gibi yükselmektedir.



Valans elektronları çekirdeklerden daha uzak mesafelerde bulunmaktadır. Bunun anlamı, bir atom gittikçe büyür, bir grup element ise aşağı doğru hareket eder. Bununla birlikte, verilen bir periyotta atomun boyutu yükselen atom numarasına karşı derece derece düşüş gösterir. Burada temel kuantum sayısı aynı kalır, fakat çekirdekler üstündeki yük artar, elektronlar üstüne daha büyük bir etkin kuvvet tesir eder. Böylece atomun boyutu küçülür.

Deneyssel olarak hesaplanan bağ mesafesi değerleri ve atomik yarıçapların toplanması ile elde edilen hesaplamalar karşılaştırıldığında ikincisinin sürekli olarak daha yüksek olduğu görülür. Bu çelişki yükselir, çünkü atomik yarıçapların toplamı, bağın bünyesinde bulunan farklı atomlar arasındaki eşit olmayan yük dağılımından dolayı, çarpılma ve bükülmeler için hesaplanamaz. Kovalent atomik yarıçaplar genelde H_2 veya Li_2 gibi benzer moleküllerden sağlanabilir. (Çizelge 4.1)

Çizelge 4.1 Kovalent yarıçaplar

KOVALENT YARIÇAP (Å)						
H 0,37						
Li 1,23	Be 0,89	B 0,80	C 0,77	N 0,74	O 0,73	F 0,72
		Al 1,25	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
			Ge 1,22	As 1,21	Se 1,17	Br 1,14
			Sn 1,41	Sb 1,40	Te 1,37	I 1,33

Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

Çizelge 4.2 İyonlararası mesafeler

İYONLARARASI MESAFELER			
Katyon	Anyon	Yarıçapların toplanması ile	Direk gözleme ile
Li ⁺	Cl ⁻	2,49	2,57
	I ⁻	2,87	3,02
Na ⁺	Cl ⁻	2,79	2,81
	I ⁻	3,17	3,23
K ⁺	Cl ⁻	3,14	3,14
	I ⁻	3,52	3,53
Rb ⁺	Cl ⁻	3,29	3,29
	I ⁻	3,67	3,66
Cs ⁺	Cl ⁻	3,48	3,47
	I ⁻	3,86	3,83

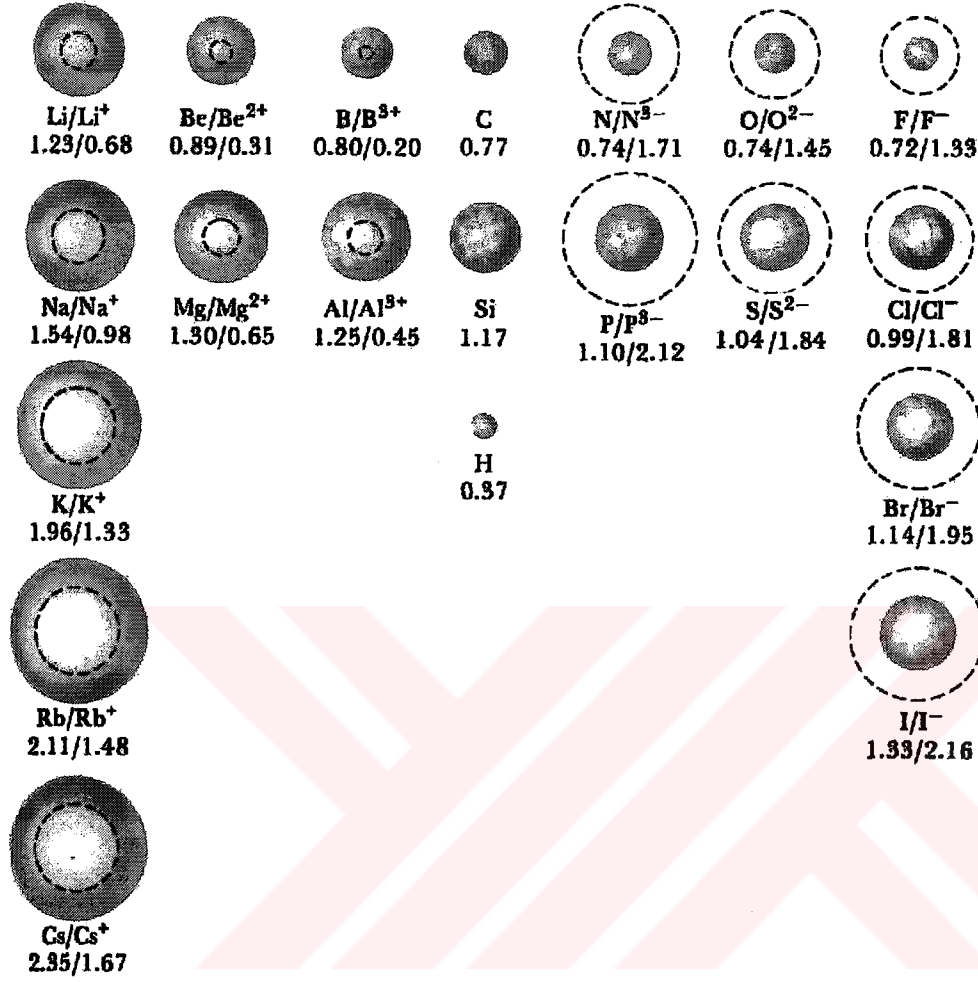
Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

İyonik boyut, dış kabuktaki elektronların negatif yükünden dolayı etrafında bir kabuk oluşan çekirdeklerin pozitif yükü ile dış elektronlar üstünde kullanılan etkin kuvvetin sonucudur. Nötr bir atom pozitif bir iyonla dönüştüğünde, atomik boyut düşer, çünkü kabuklaşma düşer ve etkin çekirdek yükü azalır. Buna benzer şekilde, bir negatif iyon daima nötr atomik akrabasından daha büyüktür.

Çizelge 4.3 İyonik yarıçaplar

İYONİK YARIÇAP (Å)					
Li ⁺	Be ⁺²			O ⁻²	F ⁻
0,68	0,30			1,45	1,33
Na ⁺	Mg ⁺²	Al ⁺³		S ⁻²	Cl ⁻
0,98	0,65	0,45		1,90	1,81
K ⁺	Ca ⁺²	Ga ⁺³		Se ⁻²	Br ⁻
1,33	0,94	0,60		2,02	1,96
Rb ⁺	Sr ⁺²	In ⁺³		Te ⁻²	I ⁻
1,48	1,10	0,81		2,22	2,19
Cs ⁺	Ba ⁺²	Tl ⁺³			
1,67	1,29	0,91			

Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando



Şekil 4.4 Atomik yarıçapların karşılaştırılması.

Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

Bir pozitif iyon ve negatif iyon arasındaki ölçülebilir çekirdekler arası mesafeler (iyonik bağ boyları) iyonlar arası mesafeler olarak isimlendirilir. Bazı değerler çizelge 4.2 de listelenmiştir. Bir kristaldeki yakın iyonlar arasındaki çekirdekler arası mesafeler için deneysel değerler X ışını ölçümleri ile sağlanır. Daha sonra iyonik yarıçaplar anyon ve katyonların yüzdelik katkılarının tayin edilmesi ile sağlanır. (Çizelge 4.3) Bu yolla elde edilen iyonik yarıçaplar kullanılarak, iyonlar arası mesafelerin kullanışlı yakın benzerliklerini tespit edebiliriz. Şekil 4.4 te bu görülmektedir.

Şöyleki:

a) Bir aileden aşağı doğru ilerlerken iyonik yarıçap yükselir.

$$\text{Li}^+ = 0,68 \text{ A}^\circ \quad \text{Cs}^+ = 1,67 \text{ A}^\circ$$

b) Aynı sayıda elektron içeren pozitif ve negatif iyonlar karşılaştırıldığında negatif iyonun daha büyük olduğu görülür.

$$\text{F}^- = 1,33 \text{ A}^\circ > \text{Na}^+ = 0,98 \text{ A}^\circ$$

c) Bir periyottaki yükselen nükleer yük, atomun yarıçapının düşmesine neden olur.

$$\text{Na}^+ = 0,98 \text{ A}^\circ < \text{Mg}^{+2} = 0,65 \text{ A}^\circ < \text{Al}^{+3} = 0,45 \text{ A}^\circ$$

4.3.3. Bağ açıları

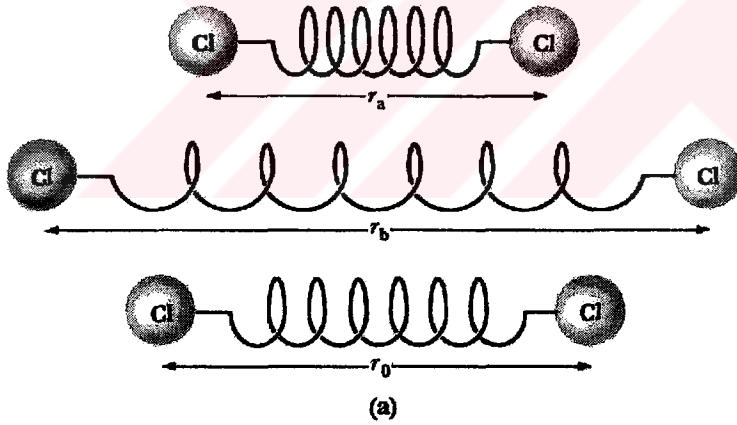
Verilen bir atom, bir moleküldeki iki veya daha fazla atomla bağlandığı zaman, bağlar karakteristik bağ açıları oluşturarak dizilirler. Örneğin; H - C - H bağ açısı, bir çok farklı molekülde 110° değerine yakındır. H - N - H bağ açısı ise sık sık 107° civarında gözlemlenir. Moleküler yapının hesaplanmasında bu olayın önemi aşikardır. Bağ açıları ve uzunlukları ortalama değerlerdir.

Çizelge 4.4 Bağ açıları

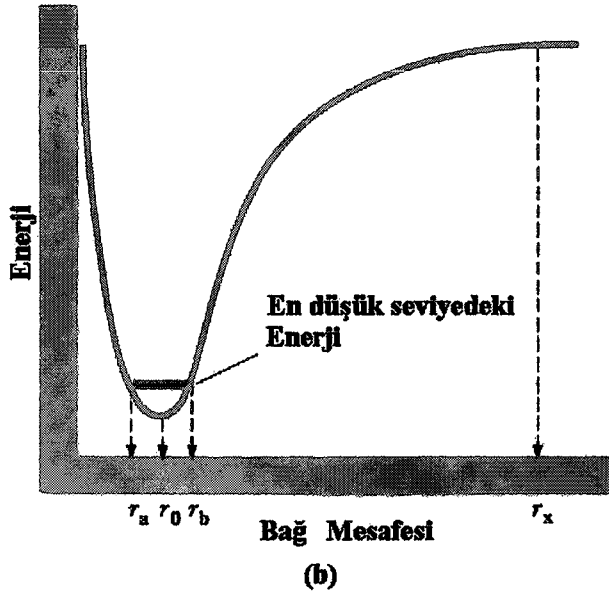
ÖLÇÜLMÜŞ BAĞ AÇILARI ARASINDAKİ FARKLAR (°)			
Bileşik	$\angle \text{H} - \text{X} - \text{H}$	Bileşik	$\angle \text{H} - \text{C} - \text{H}$
CH_4	109,5	CH_3Cl	110,5
SiH_4	109,5	CH_3Br	111,2
GeH_4	109,5	CH_3I	111,4
SnH_4	109,5	CH_2Cl_2	112,0
NH_3	107,3	CH_3OH	107,9
PH_3	93,3		
H_2O	104,5		
H_2S	92,3		

Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

4.4. Kimyasal Bağların Parçalanması - Bağ Oluşum Entalpileri



Şekil 4.5a Klorür molekülü için yay modeli.



Şekil 4.5b Klorür gibi çift atomlu bir molekül için potansiyel enerji diyagramı.

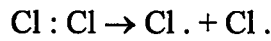
Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

Eğer, çift atomlu bir moleküldeki iki atom yeterli miktarda çekilirse bunların arasındaki bağ kopar. Yay şeklinde gösterilmiş bir kimyasal bağla bağlanmış iki klorür atomu düşünelim. (Şekil 4.5a) İki klorür atomu karşılıklı çekildiğinde, yay uzar, karşı kuvvetler onları orjinal pozisyonlarına çekmeye çalışırlar. Bırakıldığında onlar yalnızca orjinal pozisyonlarına geri dönmezler, bu sınırı aşarlar. Sadece en sonunda denge pozisyonunda geriye doğru titreşim yaparlar. Bu bir çift klorür atomunun bir klorür molekülünde meydana getirdiği olaydır. Şekil 4.5b denge pozisyonundaki iki klorür atomunun yerini değiştirmek için ihtiyaç duyulan enerjiyi göstermektedir. Yükselen bir ayrışma ile, eğri etkin güç kalmayncaya kadar dışarı doğru düzleşir ve bağ kırılır.

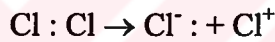
Yay iki atom arasında salınım hareketi yapar. En düşük enerji, atomlar arasında r_0 mesafesinin bulunduğu andadır. Bağ ayrılma enerjisi, en düşük seviyedeki noktadan, iki atomun birbirinden tam olarak ayrıldığı r_x mesafesindeki noktaya kadar olan enerji

koordinatındaki mesafedir. Çekirdekler arası hareket için bir yay modelindeki sıkışma ve genişleme kullanılarak söylenirse; r_a ve r_b salınım hareketi için klasik dönüm noktalarıdır. Fakat unutulmamalıdır ki, bir moleküler seviyede bu hareketler çok miktarda vuku bulmaktadır.

Bu durumda klorür molekülünün bağ ayrılma enerjisi 243 kJ/mol olur ve Cl - Cl bağı homolitik olarak ayrıldı denir. Bunun anlamı, her iki atomdan bir elektron alarak ayrıldığıdır.

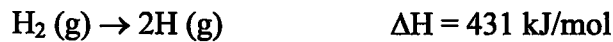


Heterolitik bağ ayrılmasında ise bir elektron atom çiftini alır. Bu durumda ayrılma entalpisi 1138 kJ/mol olur.



Heterolitik ayrılma özel bir durumdur. Genellikle bağ ayrılması dendiğinde homolitik prosten bahsedilir.

Bağ ayrılma entalpisi bir gaz molekülündeki atom çifti arasındaki bağı kırmak için ihtiyaç duyulan minimum entalpidir. Çift atomlu hidrojen molekülü için spektroskopik veriye göre bağ ayrılma enerjisi 431 kJ/mol dür.



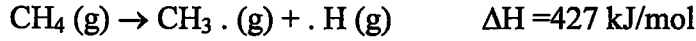
Çift atomlu moleküllerden deha kompleks diğerleri için bağ ayrılma entalpilerini tam olarak tespit etmek çok daha zordur. Bununla beraber kabul edilebilir yaklaşık değerler termodinamik datalar yardımı ile sağlanabilir. Örneğin metanın termal ayrılma enerjisini Hess kanunundan hesaplırsak:



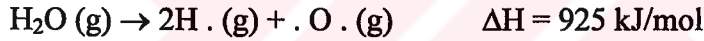
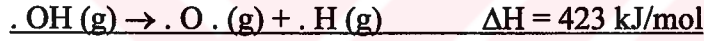
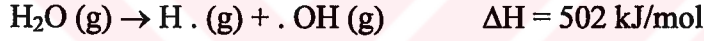
Bu denkleme göre 4 adet C - H bağı kırılmıştır. C - H bağının ortalama ayrılma enerjisi

$$\Delta H = \frac{1662}{4(C-H)} = (416 \text{ kJ/mol}) / \text{C - H bağı olur.}$$

Dört bağıın tümünün bir anda kırıldığını farz etmek mümkün değildir. Proseste birbirini takip eden basamaklar söz konusudur ve bu basamaklar farklı bağ ayrılma enerjilerine sahiptirler. Spektroskopik deneyler aşağıdaki dataları verir:



Su molekülündeki O - H bağı için



Su molekülündeki iki O - H bağı termal olarak ayrıldığı zaman 925 kJ/mol verir ve ortalama

O - H bağı ayrılma enerjisi $925/2 = 463 \text{ kJ/mol}$ olur.

Bu bize bağların arka arkaya kırıldığını gösterir. O - H bağının kırılmasında entalpilerin 502 ve 423 kJ/mol olduğu görülmekte ve bunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.5 Bağ entalpileri

BAĞ ENTALPİLERİ (298 K Sıcaklıkta)					
Bağ	kJ/mol	Bağ	kJ/mol	Bağ	kJ/mol
H - H	431	Sn - Sn	163	N - Cl	201
C - C	345	Sb - Sb	121	O - Cl	218
C = C	610	C - H	416	Si - Cl	381
C ≡ C	835	N - H	391	P - Cl	326
N - N	163	O - H	464	S - Cl	339
N ≡ N	945	F - H	565	As - Cl	293
O - O	146	Si - H	318	Se - Cl	243
O = O	494	P - H	322	Sn - Cl	318
F - F	155	S - H	347	Sb - Cl	310
Cl - Cl	242	Cl - H	431	C - N	305
Br - Br	193	As - H	247	C ≡ N	890
I - I	151	Se - H	276	C - O	358
Si - Si	222	Br - H	366	C = O	745
P - P	201	Te - H	239	C - S	272
S - S	226	I - H	299	C = S	536
Se - Se	209	C - Cl	339	S = O	498

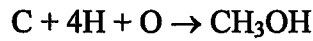
Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando

ÖRNEK 4.1:

Bağ ayrılma enerjileri reaksiyon ısılarının yaklaşık olarak bulunmasında da yaygın olarak kullanılır. Metil alkol buharı için bağ ayrılma enerjisini hesaplayalım.

ÇÖZÜM:

Metil alkol karbon, hidrojen ve oksijen atomlarının stokiometrik bir birleşiminden oluşur.



Reaksiyon 3 C - H bağı, 1 C - O bağı ve 1 O - H bağının oluşumuna eşittir.

$$3 \text{ C - H bağı kırılımı} = 3 (416) = 1248 \text{ kJ/mol}$$

$$1 \text{ C - O bağı kırılımı} = 1 (358) = 358 \text{ kJ/mol}$$

$$\underline{1 \text{ O - H bağı kırılımı} = 1 (464) = 464 \text{ kJ/mol}}$$

$$\text{Net sonuç} = 2070 \text{ kJ/mol}$$

Reaksiyon bağ oluşumlarını sergilediği için (bağ ayrılmalarını değil) $\Delta H = - 2070 \text{ kJ/mol}$ olur. Bu nedenle, metil alkol buharı atomlarından oluşurken 2070 kJ enerji açığa çıkarır.

4.5. Hidrokarbonların Bağ Formasyon Entalpileri:

Hidrokarbonlara ait bağ formasyon entalpileri laboratuvar şartlarında her bir bileşik için çeşitli sıcaklık değerlerinde belirlenmiş ve tablolar haline getirilmiştir. 25°C , 15°C ve 0°C sıcaklık değerleri için aşağıdaki tüm hidrokarbonların bağ formasyon entalpilerine ulaşmak oldukça zordur. Ayrıca bu sıcaklık değerleri arasında entalpi değerlerinde de çok aşırı bir yükselme olmamaktadır. Bundan dolayı burada 25°C sıcaklığındaki bağ formasyon entalpi değerleri diğer iki sıcaklık değeri içinde aynen kullanılacaktır.

Bununla birlikte özdeş (türdeş) organik bileşik serisindeki her CH_2 grubunda bağ entalpisi değeri -4926 kcal değerine yaklaşık eşittir. Bu değer pratik hesaplamalarda çoğu zaman -5000 kcal olarak yuvarlatılarak kullanılır.

Çizelge 4.6 Hidrokarbon bileşikleri için bağ formasyon entalpileri

Hidrokarbon bileşikleri	H _B (kJ/kmol)
CH ₄	-74848
C ₂ H ₆	-84667
C ₃ H ₈	-103847
C ₄ H ₁₀	-126148
C ₅ H ₁₂	-146440
C ₆ H ₁₄	-167193
C ₇ H ₁₆	-187862
C ₈ H ₁₈	-209761
C ₁₀ H ₂₂	-230371
C ₁₂ H ₂₆	-250977
C ₂ H ₄	52283
C ₃ H ₆	20414
C ₄ H ₈	-126
C ₅ H ₁₀	-20920
C ₆ H ₁₂	-41673
C ₇ H ₁₄	-62342
C ₈ H ₁₆	-82952
C ₉ H ₁₈	-103558
C ₁₀ H ₂₀	-124227
C ₆ H ₆	82927
C ₇ H ₈	49999
C ₈ H ₁₀	29790
C ₉ H ₁₂	9184
C ₁₀ H ₁₄	-11427

Bu çizelge aşağıdaki kaynaklardan adapte edilmiştir:

U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards (1971), "Joint Army Navy Air Force (JANAF) Thermochemical Tables", Washington, D.C.

Atkins, P. W., (1990), Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford.

Sanderson, R. T., (1971), Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York.

Sanderson, R. T., (1976), Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York

5. ISIL DEĞERLER:

Yanma işlemiyle ilgili bir başka tanım, yakıtın ısı değeridir. Isıl değer, yakıtın sürekli akışlı bir açık sistemde tam olarak yanması ve yanma sonu ürünlerinin, yanma işlemine girenlerin haline getirilmesi durumunda çevreye verilen ısı enerjisiye eşittir.

Isıl değer, yanma sonu içindeki H_2O nun bulunduğu faza bağlıdır. Böylece yanma sonu ürünleri içindeki H_2O sıvı fazında ise üst ısı değer (H_O) , yanma sonu ürünleri içindeki H_2O buhar fazında ise alt ısı değer (H_U) adını alır. Bu şekilde tanımlanan iki ısı değer arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntıyla verilebilir:

$$H_U = H_O - nQ_{H_2O} \quad (5.1)$$

Bu bağıntıda n , 1 kg yakıt için H_2O nun yanma sonu ürünleri içindeki mol miktarını, Q_{H_2O} ise suyun verilen sıcaklıktaki gizli buharlaşma entalpisini göstermektedir.

Hidrokarbonlar için n değeri, C_xH_y genel denklemi göz önünde bulundurularak $y/2$ şeklinde alınır.

Burada ürünlerin reaksiyon entalpilerinden bağ oluşum entalpileri çıkartılarak $25^\circ C$, $15^\circ C$ ve $0^\circ C$ sıcaklık değerlerinde hidrokarbonlar için üst ve alt ısı değerler hesaplanarak tablolar haline getirilecektir.

Isıl değerler genellikle kJ/kmol veya kJ/kg olarak gösterilirler. Fakat eski alışkanlıklar da göz önüne alınarak burada kcal/kg ve kcal/kmol birimlerinde de verileceklerdir.

Çizelge 5.1 25°C Sıcaklığa göre üst ısıl değerler

Bileşik	M (kg/kmol)	H _o (kcal/kmol)	H _o (kcal/kg)	H _o (kJ/kmol)	H _o (kJ/kg)
CH ₄	16,043	212656,44	13255,40	890350	55497,72
C ₂ H ₆	30,070	372573,56	12390,20	1559891	51875,32
C ₃ H ₈	44,077	530254,84	12030,19	2220071	50368,01
C ₄ H ₁₀	58,124	687190,69	11822,83	2877130	49499,86
C ₅ H ₁₂	72,151	844606,38	11706,09	3536198	49011,07
C ₆ H ₁₄	86,178	1001911,96	11626,07	4194805	48676,05
C ₇ H ₁₆	100,205	1159237,60	11568,65	4853496	48435,66
C ₈ H ₁₈	114,232	1316269,46	11522,77	5510957	48243,54
C ₁₀ H ₂₂	142,286	1635873,69	11497,06	6849067	48135,91
C ₁₂ H ₂₆	170,340	1955474,58	11479,83	8187181	48063,76
C ₂ H ₄	28,054	337012,27	12012,98	1411003	50295,96
C ₃ H ₆	42,081	491662,84	11683,72	2058494	48917,42
C ₄ H ₈	56,108	649019,29	11567,32	2717314	48430,06
C ₅ H ₁₀	70,135	806315,08	11496,61	3375880	48134,02
C ₆ H ₁₂	84,162	963620,66	11449,59	4034487	47937,15
C ₇ H ₁₄	98,189	1106615,55	11416,21	4693178	47797,39
C ₈ H ₁₆	112,216	1278286,04	11391,29	5351928	47693,09
C ₉ H ₁₈	126,243	1435626,73	11371,93	6010682	47612,00
C ₁₀ H ₂₀	140,270	1592952,37	11356,18	6669373	47546,68
C ₆ H ₆	78,114	788567,16	10095,08	3301573	42266,08
C ₇ H ₈	92,141	942964,79	10233,93	3948005	42847,43
C ₈ H ₁₀	106,168	1086169,86	10230,67	4547576	42833,77
C ₉ H ₁₂	120,195	1257740,99	10464,17	5265910	43811,39
C ₁₀ H ₁₄	134,222	1415080,49	10542,83	5924659	44140,74

Çizelge 5.2 25°C Sıcaklığa göre alt ısıl değerler

$$H_U = H_O - nQ_{H_2O}$$

25°C sıcaklıkta suyun buharlaşma gizli ısısı 44000,4768 kJ/kmol olduğuna göre;

$$H_U = H_O - y/2 44000,4768$$

Bileşik	M (kg/kmol)	H _U (kcal/kmol)	H _U (kcal/kg)	H _U (kJ/kmol)	H _U (kJ/kg)
CH ₄	16,043	202147,11	12600,33	846349,52	52755,06
C ₂ H ₆	30,070	341045,56	11341,72	1427889,57	47485,52
C ₃ H ₈	44,077	488217,51	11076,47	2044069,09	46374,97
C ₄ H ₁₀	58,124	634644,02	10918,79	2657127,61	45714,81
C ₅ H ₁₂	72,151	781550,38	10832,14	3272195,14	45352,04
C ₆ H ₁₄	86,178	928346,62	10772,43	3886801,66	45102,01
C ₇ H ₁₆	100,205	1075162,89	10729,63	4501492,18	44922,83
C ₈ H ₁₈	114,232	1317223,82	11531,12	5514952,71	48278,52
C ₁₀ H ₂₂	142,286	1520268,88	10684,59	6365061,75	44734,28
C ₁₂ H ₂₆	170,340	1818853,25	10677,78	7615174,80	44705,73
C ₂ H ₄	28,054	315993,60	11263,76	1323002,04	47159,12
C ₃ H ₆	42,081	460134,84	10934,50	1926492,57	45780,58
C ₄ H ₈	56,108	606981,96	10818,10	2541312,09	45293,22
C ₅ H ₁₀	70,135	753768,41	10747,40	3155877,61	44997,18
C ₆ H ₁₂	84,162	900564,66	10700,37	3770484,14	44800,31
C ₇ H ₁₄	98,189	1047380,97	10666,99	4385174,66	44660,55
C ₈ H ₁₆	112,216	1194211,37	10642,07	4999924,18	44556,25
C ₉ H ₁₈	126,243	1341042,73	10622,71	5614677,71	44475,16
C ₁₀ H ₂₀	140,270	1487859,04	10607,10	6229368,23	44409,84
C ₆ H ₆	78,114	757039,16	9691,46	3169571,57	40576,23
C ₇ H ₈	92,141	900927,44	9777,70	3772003,01	40937,29
C ₈ H ₁₀	106,168	1033623,20	9735,73	4327573,61	40761,56
C ₉ H ₁₂	120,195	1194684,99	9939,55	5001907,14	41614,93
C ₁₀ H ₁₄	134,222	1341515,15	9994,74	5616655,66	41846,01

Çizelge 5.3 15°C Sıcaklığa göre üst ısıl değerler

Bileşik	M (kg/kmol)	H _o (kcal/kmol)	H _o (kcal/kg)	H _o (kJ/kmol)	H _o (kJ/kg)
CH ₄	16,043	218086,12	13593,85	913083	56914,73
C ₂ H ₆	30,070	380716,06	12660,99	1593982	53009,04
C ₃ H ₈	44,077	541110,15	12276,47	2265520	51399,14
C ₄ H ₁₀	58,124	700758,81	12056,27	2933937	50477,20
C ₅ H ₁₂	72,151	860887,31	11931,74	3604363	49955,83
C ₆ H ₁₄	86,178	1020905,70	11846,47	4274328	49598,83
C ₇ H ₁₆	100,205	1180944,15	11785,28	4944377	49342,61
C ₈ H ₁₈	114,232	1340688,83	11736,54	5613196	49138,56
C ₁₀ H ₂₂	142,286	1665716,53	11706,82	6974022	49014,11
C ₁₂ H ₂₆	170,340	1990745,20	11686,89	8334852	48930,68
C ₂ H ₄	28,054	342437,90	12206,38	1433719	51105,69
C ₃ H ₆	42,081	499801,28	11877,12	2092568	49727,14
C ₄ H ₈	56,108	659870,54	11760,72	2762746	49239,78
C ₅ H ₁₀	70,135	819879,14	11690,01	3432670	48943,75
C ₆ H ₁₂	84,162	979897,53	11642,99	4102635	48746,88
C ₇ H ₁₄	98,189	1139935,99	11609,61	4772684	48607,11
C ₈ H ₁₆	112,216	1299988,53	11584,70	5442792	48502,81
C ₉ H ₁₈	126,243	1460042,03	11565,33	6112904	48421,72
C ₁₀ H ₂₀	140,270	1620080,50	11549,72	6782953	48356,40
C ₆ H ₆	78,114	796693,41	10199,11	3335596	42701,64
C ₇ H ₈	92,141	953803,86	10351,56	3993386	43339,94
C ₈ H ₁₀	106,168	1113952,18	10492,35	4663895	43929,38
C ₉ H ₁₂	120,195	1274005,68	10599,48	5334007	44377,94
C ₁₀ H ₁₄	134,222	1434058,71	10684,23	6004117	44732,73

Çizelge 5.4 15°C Sıcaklığa göre alt ısıl değerler

$$H_U = H_O - nQ_{H_2O}$$

15°C sıcaklıkta suyun buharlaşma gizli ısısı 44425,6544 kJ/kmol olduğuna göre;

$$H_U = H_O - y/2 \cdot 44425,6544$$

Bileşik	M (kg/kmol)	H _U (kcal/kmol)	H _U (kcal/kg)	H _U (kJ/kmol)	H _U (kJ/kg)
CH ₄	16,043	196864,36	12271,04	824231,70	51376,41
C ₂ H ₆	30,070	348883,40	11602,37	1460705,03	48576,82
C ₃ H ₈	44,077	498666,61	11313,53	2087817,38	47367,50
C ₄ H ₁₀	58,124	647704,38	11143,49	2711808,72	46655,57
C ₅ H ₁₂	72,151	797222,00	11049,35	3337809,07	46261,44
C ₆ H ₁₄	86,178	946629,51	10984,58	3963348,42	45990,25
C ₇ H ₁₆	100,205	1096057,07	10938,14	4588971,76	45795,83
C ₈ H ₁₈	114,232	1245190,86	10900,54	5213365,11	45638,39
C ₁₀ H ₂₂	142,286	1548996,80	10886,50	6485339,80	45579,60
C ₁₂ H ₂₆	170,340	1852803,70	10877,09	7757318,50	45540,20
C ₂ H ₄	28,054	321216,13	11449,92	1344867,70	47938,53
C ₃ H ₆	42,081	467968,62	11120,66	1959291,03	46559,99
C ₄ H ₈	56,108	617427,00	11004,26	2585043,38	46072,63
C ₅ H ₁₀	70,135	766824,71	10933,55	3210541,72	45776,60
C ₆ H ₁₂	84,162	916232,22	10886,53	3836081,07	45579,73
C ₇ H ₁₄	98,189	1065659,80	10853,14	4461704,42	45439,96
C ₈ H ₁₆	112,216	1215101,45	10828,23	5087386,76	45335,66
C ₉ H ₁₈	126,243	1364544,07	10808,63	5713073,11	45253,57
C ₁₀ H ₂₀	140,270	1513971,64	10793,26	6338696,45	45189,25
C ₆ H ₆	78,114	764860,76	9791,60	3202319,03	40995,45
C ₇ H ₈	92,141	911360,32	9890,93	3815683,38	41411,35
C ₈ H ₁₀	106,168	1060897,75	9992,63	4441766,73	41837,15
C ₉ H ₁₂	120,195	1210340,37	10069,80	5067453,07	42160,26
C ₁₀ H ₁₄	134,222	1359782,51	10130,84	5693137,42	42415,83

Çizelge 5.5 0°C Sıcaklığa göre üst ısıl değerler

Bileşik	M (kg/kmol)	H _o (kcal/kmol)	H _o (kcal/kg)	H _o (kJ/kmol)	H _o (kJ/kg)
CH ₄	16,043	218324,73	13608,72	914082	56976,99
C ₂ H ₆	30,070	381136,66	12674,98	1595743	53067,61
C ₃ H ₈	44,077	541583,78	12287,22	2267503	51444,13
C ₄ H ₁₀	58,124	701349,95	12066,44	2936412	50519,78
C ₅ H ₁₂	72,151	861595,97	11941,56	3607330	49996,95
C ₆ H ₁₄	86,178	1021731,87	11856,06	4277787	49638,97
C ₇ H ₁₆	100,205	1181887,84	11794,70	4948328	49382,04
C ₈ H ₁₈	114,232	1341750,02	11745,83	5617639	49177,45
C ₁₀ H ₂₂	142,286	1667012,75	11715,93	6979449	49052,25
C ₁₂ H ₂₆	170,340	1992276,44	11695,88	8341263	48968,31
C ₂ H ₄	28,054	342672,92	12214,76	1434703	51140,76
C ₃ H ₆	42,081	500153,82	11885,50	2094044	49762,22
C ₄ H ₈	56,108	660340,60	11769,10	2764714	49274,86
C ₅ H ₁₀	70,135	820466,70	11698,39	3435130	48978,82
C ₆ H ₁₂	84,162	980602,61	11651,36	4105587	48781,95
C ₇ H ₁₄	98,189	1140758,57	11617,98	4776128	48642,19
C ₈ H ₁₆	112,216	1300928,63	11593,07	5446728	48537,90
C ₉ H ₁₈	126,243	1461099,64	11573,71	6117332	48456,80
C ₁₀ H ₂₀	140,270	1621255,61	11558,10	6787873	48391,48
C ₆ H ₆	78,114	797035,20	10203,48	3337027	42719,96
C ₇ H ₈	92,141	954263,16	10356,55	3995309	43360,81
C ₈ H ₁₀	106,168	1114528,99	10497,78	4666310	43952,13
C ₉ H ₁₂	120,195	1274700,01	10605,26	5336914	44402,13
C ₁₀ H ₁₄	134,222	1434869,83	10690,27	6007513	44758,03

Çizelge 5.6 0°C Sıcaklığa göre alt ısıl değerler

$$H_U = H_O - nQ_{H_2O}$$

0°C sıcaklıkta suyun buharlaşma gizli ısı 45063,4208 kJ/kmol olduğuna göre;

$$H_U = H_O - y/2 \cdot 45063,4208$$

Bileşik	M (kg/kmol)	H _U (kcal/kmol)	H _U (kcal/kg)	H _U (kJ/kmol)	H _U (kJ/kg)
CH ₄	16,043	196798,31	12266,93	823955,16	51359,17
C ₂ H ₆	30,070	348847,03	11601,16	1460552,74	48571,75
C ₃ H ₈	44,077	498530,93	11310,45	2087249,31	47354,61
C ₄ H ₁₀	58,124	647533,90	11140,56	2711094,90	46643,30
C ₅ H ₁₂	72,151	797016,68	11046,51	3336949,47	46249,52
C ₆ H ₁₄	86,178	946389,37	10981,80	3962343,05	45978,60
C ₇ H ₁₆	100,205	1095782,13	10935,40	4587820,63	45784,35
C ₈ H ₁₈	114,232	1244881,10	10897,83	5212068,21	45627,04
C ₁₀ H ₂₂	142,286	1548617,41	10883,83	6483751,37	45568,44
C ₁₂ H ₂₆	170,340	1852354,67	10874,45	7755438,53	45529,17
C ₂ H ₄	28,054	321146,50	11447,44	1344576,16	47928,14
C ₃ H ₆	42,081	467864,17	11118,18	1958853,74	46549,60
C ₄ H ₈	56,108	617287,75	11001,77	2584460,34	46062,24
C ₅ H ₁₀	70,135	766650,64	10931,07	3209812,90	45766,21
C ₆ H ₁₂	84,162	916023,33	10884,04	3835206,47	45569,33
C ₇ H ₁₄	98,189	1065416,08	10850,66	4460684,05	45429,57
C ₈ H ₁₆	112,216	1214822,93	10825,75	5086220,63	45325,27
C ₉ H ₁₈	126,243	1364260,73	10806,38	5711761,21	45244,18
C ₁₀ H ₂₀	140,270	1513623,48	10790,78	6337238,80	45178,86
C ₆ H ₆	78,114	764745,56	9790,12	3201836,74	40989,28
C ₇ H ₈	92,141	911210,32	9889,30	3815055,38	41404,53
C ₈ H ₁₀	106,168	1060712,93	9990,90	4440992,90	41829,86
C ₉ H ₁₂	120,195	1210120,73	10067,97	5066533,47	42152,61
C ₁₀ H ₁₄	134,222	1359527,33	10128,94	5692069,05	42407,87

Çizelge 5.7 0°C ve 0,1 MPa 'a göre bazı hidrokarbonların üst ve alt ısıl değerleri

Bileşik	M (kg/kmol)	ρ (kg/m ³)	V (m ³ /kmol)	H ₀ (kJ/Nm ³)	H _U (kJ/Nm ³)
Metan (CH ₄)	16,043	0,7157	22,4158	40778,47	36757,78
Etan (C ₂ H ₆)	30,070	1,3416	22,4135	71195,62	65163,97
Propan (C ₃ H ₈)	44,077	1,9674	22,4036	101211,55	93165,80
Bütan (C ₄ H ₁₀)	58,124	2,5932	22,4140	131007,94	120955,42
Pentan (C ₅ H ₁₂)	72,151	3,2190	22,4141	160940,21	148877,24
Hekzan (C ₆ H ₁₄)	86,178	3,8448	22,4141	190852,50	176779,04
Heptan (C ₇ H ₁₆)	100,205	4,4706	22,4142	220767,55	204683,66
Oktan (C ₈ H ₁₈)	114,232	5,0965	22,4138	250663,05	232538,35
Sikloheksan (C ₆ H ₁₂)	84,162	3,7549	22,4139	183171,47	171108,40
Metilsikloheksan (C ₇ H ₁₄)	98,189	4,3795	22,4201	213028,84	198959,15
Benzen (C ₆ H ₆)	78,114	3,4851	22,4137	148883,36	142851,77
Toluen (C ₇ H ₈)	92,141	4,1109	22,4138	178252,20	170210,11

Çizelge 5.8 15°C ve 0,1 MPa 'a göre bazı hidrokarbonların üst ve alt ısıl değerleri

Bileşik	M (kg/kmol)	ρ (kg/m ³)	V (m ³ /kmol)	H ₀ (Kj/Sm ³)	H _U (kJ/Sm ³)
Metan (CH ₄)	16,043	0,6785	23,6468	38613,38	34855,95
Etan (C ₂ H ₆)	30,070	1,2717	23,6455	67411,64	61775,18
Propan (C ₃ H ₈)	44,077	1,8650	23,6337	95859,73	88340,70
Bütan (C ₄ H ₁₀)	58,124	2,4582	23,6449	124083,30	114688,95
Pentan (C ₅ H ₁₂)	72,151	3,0514	23,6452	152435,30	141162,22
Hekzan (C ₆ H ₁₄)	86,178	3,6477	23,6252	180922,40	167759,36
Heptan (C ₇ H ₁₆)	100,205	4,2379	23,6449	209109,66	194078,71
Oktan (C ₈ H ₁₈)	114,232	4,8312	23,6446	237398,64	220488,62
Sikloheksan (C ₆ H ₁₂)	84,162	3,5593	23,6456	173505,22	162232,37
Metilsikloheksan (C ₇ H ₁₄)	98,189	4,1527	23,6446	201850,91	188698,66
Benzen (C ₆ H ₆)	78,114	3,3037	23,6443	141074,00	135437,25
Toluen (C ₇ H ₈)	92,141	3,8963	23,6483	168865,67	161351,27

Örnek 5.1: Rusya Federasyonundan ithal edilen ve aşağıda analizi verilen doğal gazın ısı değerlerini hesaplayınız.

Doğal Gazın Özellikleri		
Kimyasal Analiz	Garanti Edilen (mol yüzdesi olarak)	Fiili (mol yüzdesi olarak)
Metan (CH ₄)	Min. %85	%98,68
Etan (C ₂ H ₆)	Max. %7	%0,211
Propan (C ₃ H ₈)	Max. %3	%0,043
Bütan (C ₄ H ₁₀)	Max. %2	%0,017
Diğer hidrokarbonlar	Max. %1	%0,033
Karbondioksit (CO ₂)	Max. %3	%0,035
Oksijen (O ₂)	Max. %0,02	-----
Azot (N ₂)	Max. %5	%0,829
Hidrojen Sülfür (H ₂ S)	Max. 5,10 mg/m ³	
Merkaptan Kükürt	Max. 15,30 mg/m ³	
Toplam Kükürt	Max. 102 mg/m ³	

15°C ve 0,1 MPa 'a göre doğal gazın üst ısı değeri:

$$H_o = [0,9868 (H_o)_{CH_4}] + [0,00211 (H_o)_{C_2H_6}] + [0,00043 (H_o)_{C_3H_8}] + [0,00017 (H_o)_{C_4H_{10}}] + [0,00033 (H_o)_{C_5H_{12}}]$$

$$H_o = [0,9868 \times 38613,38] + [0,00211 \times 67411,64] + [0,00043 \times 95859,73] + [0,00017 \times 124083,30] + [0,00033 \times 152435,30]$$

$$H_o = 38358,54 \text{ kJ/Sm}^3$$

15°C ve 0,1 MPa 'a göre doğal gazın alt ısııl değeri:

$$H_U = [0,9868 (H_U)_{CH_4}] + [0,00211 (H_U)_{C_2H_6}] + [0,00043 (H_U)_{C_3H_8}] + [0,00017 (H_U)_{C_4H_{10}}] + [0,00033 (H_U)_{C_5H_{12}}]$$

$$H_U = [0,9868 \times 34855,95] + [0,00211 \times 61755,18] + [0,00043 \times 88340,70] + [0,00017 \times 114688,95] + [0,00033 \times 141162,22]$$

$$H_U = 34630,22 \text{ kJ/Sm}^3$$

0°C ve 0,1 MPa 'a göre doğal gazın üst ısııl değeri:

$$H_O = [0,9868 (H_O)_{CH_4}] + [0,00211 (H_O)_{C_2H_6}] + [0,00043 (H_O)_{C_3H_8}] + [0,00017 (H_O)_{C_4H_{10}}] + [0,00033 (H_O)_{C_5H_{12}}]$$

$$H_O = [0,9868 \times 40778,47] + [0,00211 \times 71195,62] + [0,00043 \times 101211,55] + [0,00017 \times 131007,94] + [0,00033 \times 160940,21]$$

$$H_O = 40509,32 \text{ kJ/Sm}^3$$

0°C ve 0,1 MPa 'a göre doğal gazın alt ısııl değeri:

$$H_U = [0,9868 (H_U)_{CH_4}] + [0,00211 (H_U)_{C_2H_6}] + [0,00043 (H_U)_{C_3H_8}] + [0,00017 (H_U)_{C_4H_{10}}] + [0,00033 (H_U)_{C_5H_{12}}]$$

$$H_U = [0,9868 \times 36757,78] + [0,00211 \times 61163,97] + [0,00043 \times 93165,80] + [0,00017 \times 120955,42] + [0,00033 \times 148877,24]$$

$$H_U = 36511,38 \text{ kJ/Sm}^3$$

KAYNAKLAR

- Atkins, P. W., (1990), Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford.
- Buckingham, A. D., (1964), The Laws and Applications of Thermodynamics, The Macmillan Company, New York.
- Büyüktür, A. R., (1991), Termodinamik Cilt 2, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa.
- Çengel, Y. A. ve Boles, M. A., (1989), Thermodynamics,
- Fine, L. W. ve Beall, H., (1990), Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Orlando.
- Mortimer, C. E., (1993), Modern Üniversite Kimyası Cilt 1, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Mortimer, C. E., (1993), Modern Üniversite Kimyası Cilt 2, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Rock, P. A., (1983), Chemical Thermodynamics, Oxford University Press, Oxford.
- Sanderson, R. T., (1971), Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York.
- Sanderson, R. T., (1976), Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York.
- Sonntag, R. E. ve Van Wylen, G. J., (1991), Introduction to Thermodynamics, John Wiley & Sons, Toronto.
- U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards (1971), Joint Army Navy Air Force (JANAF) Thermochemical Tables, Washington, D.C.
- Wall, F. T., (1965), Chemical Thermodynamics, W. H. Freeman and Company, San Francisco

TOPIKESKİSİ
SİYASİ
SİYASİ