

# TERMODİNAMİK

Yunanca “Isı” anlamına gelen “Termo” ile “Güç” anlamında olan “Dinamik” terimlerinin birleşmesinden oluşan “Termodinamik” ısı, iş ve enerjinin bir sistem üzerindeki etkilerini inceleyen bir bilim dalıdır.

# GEREKLİ TANIMLAR

**Saf madde:** Kimyasal bileşimi her noktasında aynı olan maddeye denir. Saf madde bir veya birden fazla element ve bileşikten oluşabilir. Bu durumda, içerisinde çeşitli gazlar barındıran (karışım olan) hava, kimyasal bileşimi homojen olduğundan, saf bir maddedir.

**İdeal gaz:** Moleküllerin öz hacimlerinin moleküllerin serbestçe dolaştıkları tüm hacme oranı oldukça küçük olan (yani tüm hacim yanında ihmal edilebilecek kadar küçük kalan), moleküllerinin arasında çekme ve itme kuvvetleri bulunmayan ve moleküller arası çarpışmaların nadir olduğu (yani enerji kaybı olmayan çarpışma) gaza denir. **Not: Doğada hiçbir gaz ideal davranış göstermez.**

# İdeal Gaz Kanunları:

**Avogadro Kanunu:** Aynı basınç ve sıcaklıkta bütün ideal gazların eşit hacimlerinde eşit sayıda molekül vardır. 1811 yılında A. Avogadro tarafından ortaya atılan bu ifade Avogadro Kanunu olarak bilinir. Avogadro Kanunu'na göre, normal şartlar altında, 0 °C ve 76 cm Hg basınç altında, 1 mol gaz  $6,02 \cdot 10^{23}$  adet molekül içerir. Avogadro Kanunu'nun matematiksel modeli:

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$$

P ve T sabitse

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

P= Basınç (Pa)

V= Hacim (m<sup>3</sup>)

T= Sıcaklık (°C)

n= Mol sayısı (kmol)

# İdeal Gaz Kanunları:

**Boyle- Mariotte Kanunu:** “Sıcaklığı sabit kalmak şartıyla kapalı bir kaptaki gazın basıncı ile hacminin çarpımı daima sabittir.” Bu ifade, sıcaklıkta bir değişme olmadığı zaman kapalı bir kapta bulunan gazın hacmi büyürse basıncının da aynı ölçüde küçüleceğini, hacmi küçülürse basıncının yine aynı oranda büyüyeceğini gösterir. Bu durumda basınç hacimle daima ters orantılıdır.

Sıcaklık sabit kalmak şartıyla kapalı bir kaptaki gaz için:

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 = \text{sabit}$$

# İdeal Gaz Kanunları:

**Charles-GayLussac Kanunu:** Sabit basınçta ısıtılan bir gazın hacmi sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişir. Bu ifadeye Charles-GayLussac Kanunu denir.

Sabit basınç için  $P = \text{sabit}$  ise kanunun matematiksel ifadesi:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Sabit hacim için  $V = \text{sabit}$  ise kanunun matematiksel ifadesi:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

# İdeal Gaz Kanunları:

**Amagat Kanunu:** Bir gaz karışımının hacmi, karışımı oluşturan gazların karışım sıcaklığı ve basıncında olmaları durumunda, ayrı ayrı kaplayacakları hacimlerin toplamına Amagat Kanunu denir. Bu kanuna göre basınç ve sıcaklık sabit için ( $T, P = \text{sabit}$ ).

$$V_{\text{karışım}} = V_1 + V_2 + \dots + V_i \text{ 'dir.}$$

# İdeal Gaz Kanunları:

**İdeal Gaz Denklemi:** Basit gaz yasalarından yararlanılarak hacim, basınç, sıcaklık ve gaz miktarı gibi dört gaz değişkenini içeren denkleme ideal gaz denklemi denir.

Boyle Yasası, basıncın etkisini tanımlar:  $P = 1/V$

Charles Yasası, sıcaklık etkisini tanımlar:  $V = T$

Avagadro Yasası, gaz miktarının etkisini tanımlar:  $V = n$

Bu gaz yasalarına göre bir gazın hacmi, miktar ve sıcaklık ile doğru orantılı, basınç ile ters orantılıdır. Yani  $V = n.R.T/P$  dolayısıyla ideal gaz denklemi;

$$P \times V = n \times R_u \times T$$

# İdeal Gaz Kanunları:

İdeal gaz denklemine uyan bir gaza, ideal veya mükemmel gaz denilmektedir. İdeal gaz denkleminde tüm gazlar için üniversal (evrensel) gaz sabiti değeri ideal şartlardaki birimlerden yararlanılarak bulunur.

$$R_u = P.V/n.T = 1 \text{ atm} \times 22,414 \text{ litre} / 1 \text{ mol} \times 273,15 \text{ K} = 0,082057 \text{ litre atm/mol K}$$

$$R_u = 8,3143 \text{ kJ/kmolK}$$

$$R = R_u / Z$$

R = Gaz sabiti, kJ/kgK

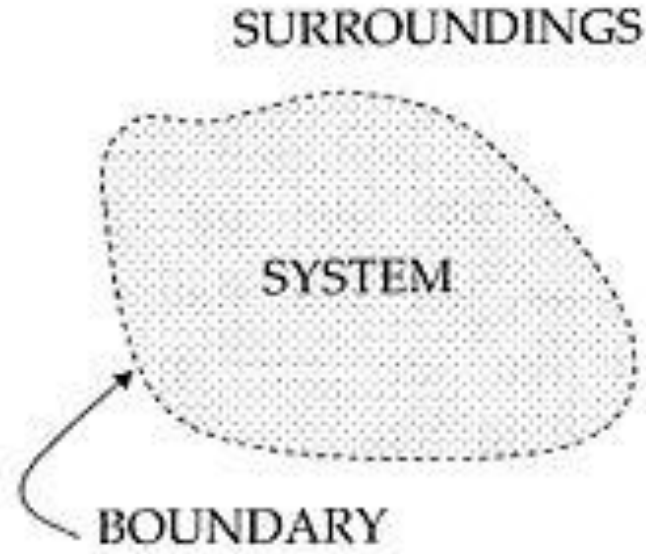
$R_u$  = Üniversal gaz sabiti,  $R_u = 8,3143 \text{ kJ/kmolK}$

Z = Gazın mol kütlesi, kg/kmol

Dolayısıyla gazın kütlesi  $m = n.Z$  olur ve ideal gaz denkleminde  $v = V/m$ 'dir. Bir başka şekliyle ideal gaz denklemi  $P.V = m.R.T$  şeklini alır.



**Sistem:** Belirli bir kütle veya uzayın incelenmek üzere ayrılan bir bölgesi. Sistem bir kristal veya kristalin küçük bir bölümü kadar küçük olabildiği gibi bir kaya veya kayalar topluluğu ve hatta tüm yerküresi kadar da büyük olabilir. Acaba Evren bir sistem olarak kabul edilebilir mi? Bir sistem her ne kadar bir sınır ile kuşatılmış olsa da sistemle çevre arasında ısı aktarılabilir ve çevre sistem üzerine iş yapabilir veya tersi olabilir. Sistemler homojen veya heterojen olmaları göz önüne alınarak sınıflandırılabilir. Homojen sistem bütün özellikleri bakımından tekdüzedir yani ölçülebilir tüm özellikler sistemin her yerinde aynı değerdedir. Böyle bir sistem tek fazdan oluşur. Heterojen sistem birden fazla faz içerir. Homojen bir fazın herhangi bir noktasında gözlenebilir bir özellik aynı değerdedir.



**Sistem, sınır ve çevre ilişkisi**

**Çevre / ortam (Surroundings):** Sistemin dışında kalan kütle veya bölgedir (dış sistem).

**Sınır (Boundary):** Sistemi çevresinden ayıran gerçek veya hayali bir yüzeydir. Sistem sınırları hareketli veya sabit olabilir. Sınır, sistem ile çevresinin ortak temas ettiği yüzey olarak da kabul edilebilir. Matematiksel açıdan, sınırın kalınlığı sıfırdır, bu nedenle kütle ve hacmi yoktur.

Homojen sistem bütün özellikleri bakımından tekdüzedir yani ölçülebilir tüm özellikler sistemin her yerinde aynı değerdedir. Böyle bir sistem tek fazdan oluşur. Heterojen sistem birden fazla faz içerir. Homojen bir fazın herhangi bir noktasında gözlenebilir bir özellik aynı değerdedir. Sistemler çevre ile kütle ve enerji değişimi esas alınarak 3 tür olarak sınıflanmıştır.

**Açık Sistem:** Ortam ile hem madde hem de enerji alışverişi yapabilen sistemdir. Metasomatik kayalar açık sistem için verilebilecek en güzel örnektir. İnsan vücudu, otomobil motoru, ağaç yaprakları, üzeri açık sıcak su bardağı vb.

**Kapalı Sistem:** Sınırlarından kütle giriş çıkışı olmayan ancak enerji (ısı) alışverişi olabilen sistemdir. Metamorfizma sırasında metamorfik kayalar bazı elementler (örneğin ağır metaller) için kapalı sistem bazı diğer elementler (hareketli elementler ve uçucular) için ise açık sistem olarak davranabilir. Sıcak su bardağının üzeri kapatıldığında açık sistemden kapalı sisteme geçiş olur. Buz torbaları, kalem pil vb. Hangisi(leri) kapalı sisteme örnek olarak verilebilir?

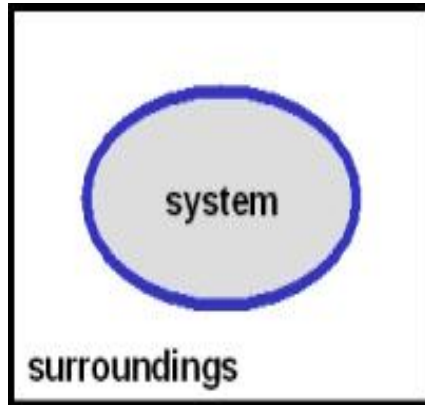
Uçan balondaki He gazı

Su torbasındaki sıcak su

Soba

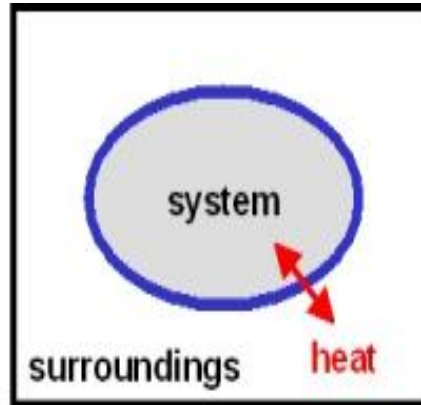
**Ayrık (izole) Sistem:** Sınırlarından kütle geçişi olmayan ancak ihmal edilebilecek seviyede enerji alışverişi olan sistemdir. Örnek termoslar...

## Sistem çeşitleri



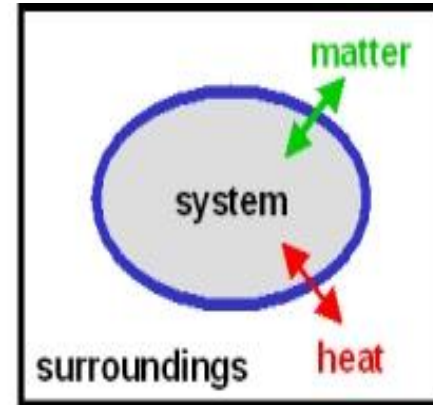
"Isolated" system:

- no exchange of matter
- no exchange of heat



"Closed" system:

- no exchange of matter
- can exchange heat energy

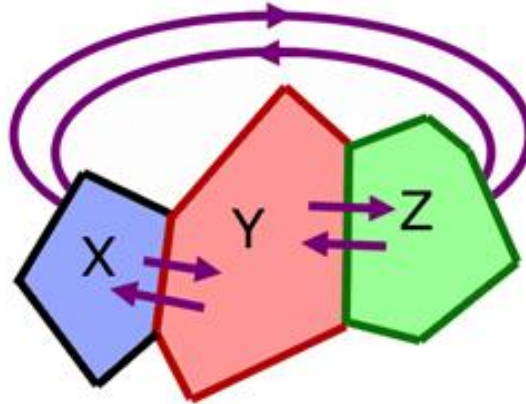


"Open" system:

- can exchange matter
- can exchange heat energy

# Termodinamik Yasaları

**Termodinamiğin 0. yasası:** Bu yasa aslında en basit olan ve ilk başta bilinmesi gereken sonradan bulunmuş bir yasa olduğu için 0. yasa adını almıştır. Herhangi x, y, z sistemlerinden x ile y birbiriyle termal dengedeyken (aralarında ısı ve madde alışverişi olmuyorsa) y ile z de termal dengede ise x ve z'nin de termal dengede olacağından bahseder. Sonuç olarak  $T_x = T_y = T_z$ 'dir.



**Birbirleri ile termal dengede olan sistemler**

# Termodinamik Yasaları

**Termodinamiğin 1. yasası:** Herhangi bir sistemdeki toplam iç enerji (iç enerjisindeki artış:  $U_2 - U_1 = \Delta U$ ), sisteme eklenen ya da çıkan ısı ve iş ile ilişkilidir. Yani hiçbir enerji yoktan var edilemez veya var olandan yok edilemez (enerjinin korunumu). Bu durum formülleştirilirse:  $\Delta U = Q - W$  şeklinde tanımlanır. Burada U toplam iç enerjiyi (enerji farkı), Q ısıyı, W ise işi temsil etmektedir.

# Termodinamik Yasaları

**Termodinamiğin 2. yasası:** Sıcaklık farkı olan iki cisimden soğuk olandan sıcak olana kendiliğinden ısı transferi gerçekleşmez. Burada ısı transferinin olabilmesi için mutlaka bir işin yapılması gerekir.

**Termodinamiğin 3. yasası:** Eğer mutlak sıfır noktası olan 0 Kelvin'e (-273 santigrat derece) inilirse, bu sıcaklığa inebilen tüm parçacıkların entropileri birbirine eşit olur. 2. yasada olduğu gibi, bu yasada da kalıplaşmış bir tanım vardır. Bu kanun esasen 0Kelvinde parçacığın entropisinin sıfıra inerek tüm parçaların enerjisinin birbirine eşit olacağını söyler.



## **Enerji (Energy)**

Enerji, iş yapabilme kabiliyetidir. Bir sistemin enerjisi, o sistemin yapabileceği azami iştir. İş, bir cisme, bir kuvvetin tesiri ile yol aldırma, yerini değiştirme şeklinde tarif edilir. Enerji ısı, mekanik, potansiyel, elektrik, manyetik, kimyasal, nükleer gibi değişik biçimler alabilir. Bunların tümünün toplamı, sistemin toplam enerjisini (E) oluşturur. Sistemin birim kütlesi esas alınarak tanımlanan özgül enerji (e) ile gösterilir  $e = E / m$  (kJ/kg) şeklinde tanımlanır.

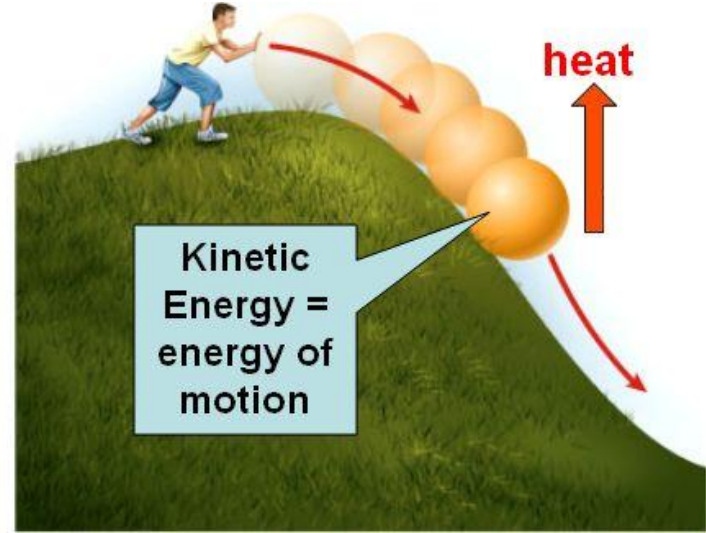
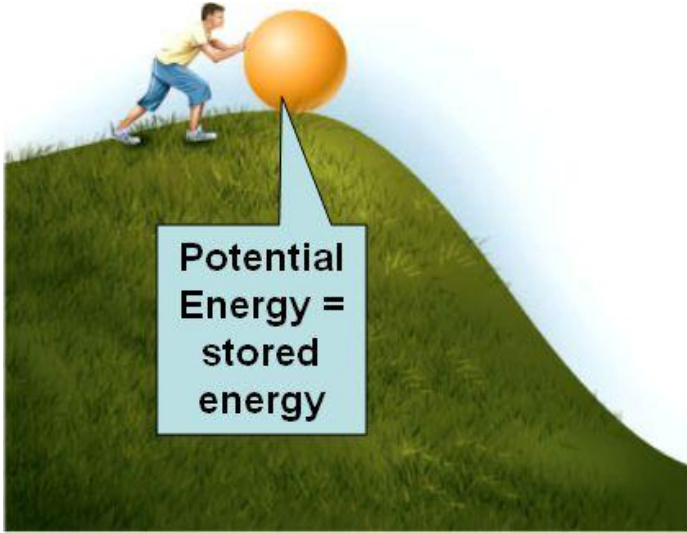
$$E = U + KE + KP = \text{ (kJ)}$$

U = iç enerji, KE = kinetik enerji, KP = potansiyel enerji, m = kütle, V = hız, g = yerçekimi ivmesi, z = yükseklik

## **Potansiyel ve kinetik enerji arasındaki fark**

Birim kütle için bu durum özgül enerji (e) ile tanımlanır ve aşağıdaki şekilde yazılır:

$$e = u + ke + kp = \text{ (kJ/kg)} \quad \text{veya} \quad \text{ (kJ/kg)}$$



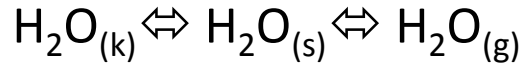
**Potansiyel ve kinetik enerji arasındaki fark**

Birim kütle için bu durum özgül enerji (e) ile tanımlanır ve aşağıdaki şekilde yazılır:

$$e = u + ke + kp = \text{ (kJ/kg) } \quad \text{veya} \quad \text{ (kJ/kg)}$$

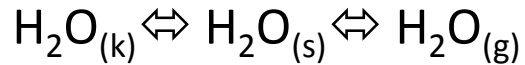
İç enerji (U), sistemin mikroskobik olarak tanımlanan moleküler yapısı ve moleküler hareketliliği ile ilgilidir ve dış referans noktalarından bağımsızdır. İç enerji aynı zamanda sistemin molekülleri arasındaki kuvvetlerle ilişkilidir. Katı veya sıvı cismin moleküllerine yeterince enerji verilirse, moleküller, aralarındaki kuvvetleri yenip bağları kopararak sistemi gaza dönüştürebilirler. Bu durum faz değişimine karşılık gelir. Eklenen bu enerjiden dolayı gaz fazındaki sistem, katı veya sıvı fazlarına oranla daha yüksek bir iç enerji ile temsil edilir.

Bir olayda, sistem ortamdan ısı alıyorsa sistemin iç enerjisi artar. Sistem ortama ısı veriyorsa sistemin iç enerjisi azalır. Suyun hal değişimini incelersek:



(ortamdan sisteme enerji aktarılır)

Ok yönünde iç enerji artar. Reaksiyon endotermiktir.



(sistemden ortama enerji aktarılır)

Ok yönünde iç enerji azalır. Reaksiyon ekzotermiktir.

Bir sistemin iç enerjisi tek başına ölçülemez. Bunun yerine sistemin iki farklı durumu arasındaki fark incelenerek iç enerjideki değişim bulunabilir. İç enerji bir hal fonksiyonudur, yani sistemin haline bağlıdır. Bundan dolayı, sistemin son iç enerjisi ile başlangıç iç enerjisi arasındaki farka eşittir.

$$\Delta U = U_{\text{Son}} - U_{\text{Baş}}$$

Örneğin, 20 °C'deki suyu 100°C'ye kadar ısıtmak için sisteme sağlanan ısı miktarı 20 °C ve 100 °C'deki iç enerji farkına eşit olacaktır.

## Özellik (Property)

Sistemi nitelendiren büyüklüklere özellik adı verilir. Yaygın bilinen özelliklerden bazıları basınç (P), sıcaklık (T), hacim (V) ve kütle (m). Özelliklerin bazıları bağımsız olmayıp diğer özellikler kullanılarak tanımlanır. Örneğin yoğunluk, birim hacmin kütlesi olarak tanımlanır ( $\rho = m / V$ : kg/m<sup>3</sup>). Bazı durumlarda, maddenin yoğunluğu, referans olarak alınan bir maddenin yoğunluğu ile karşılaştırılır. Bu büyüklüğe “özgül ağırlık” denir ve maddenin yoğunluğunun standart bir maddenin belirli bir sıcaklıktaki yoğunluğuna oranı olarak tanımlanır. Standart madde genellikle 4°C’deki sudur ve suyun bu sıcaklıktaki yoğunluğu 1000 kg/m<sup>3</sup>’tür. Termodinamikte daha sıkça kullanılan bir özellik özgül hacimdir. Özgül hacim, yoğunluğun tersi olup, birim kütlenin hacmi olarak tanımlanır.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad (\text{m}^3/\text{kg})$$

**Hal değişimi (Process):** Sistemin bir denge halinden başka bir denge haline geğişini tanımlar.

**Basınç (Pressure):** Basınç, bir akışkanın birim alana uyguladığı kuvvettir. Basınç sadece gaz ve sıvı ortamlarda söz konusudur. Katı cisimlerde basınç olgusunun yerini gerilme alır.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ kPa} = 10^3 \text{ Pa}, 1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,1 \text{ Mpa} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa} = 1,01325 \text{ bar}$$

Standart atmosfer basıncı SI sisteminde aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$1 \text{ atm (0,76m) (13,5951 x 10}^3 \text{ kgm}^{-3}) (9,80665 \text{ ms}^{-2})$$

$$101,325 \text{ Nm}^{-2} = 101,325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$$

Burada hatırlanması gereken dönüşüm faktörü  $1,01325 \text{ bar atm}^{-1}$ 'dir. Gaz sabitinin değerini belirleyebilmek için mol tanımının da bilinmesi gereklidir.

Bir mol  $0,012 \text{ kg C}$ 'a eşdeğer atom veya moleküle sahip olan madde miktarıdır. Bir maddenin molar kütlesi,  $M$ , ilgili maddenin kütlesinin mol cinsinden ifade edilen madde miktarına,  $n$ , bölünmesi ile elde edilen küttedir. Eğer hesaplamada SI birimleri kullanılmışsa molar kütle  $M$ ,  $\text{kg mol}^{-1}$  cinsinden ifade edilmelidir.

Molar kütle,  $M$  bir mol maddenin kütlesidir ve moleküler kütle,  $m$  ise bir tek molekülün kütlesidir. Dolayısı ile,  $N_A$  Avogadro sabiti olmak üzere  $M = N_A \times m$  yazılır.



## Örnek:

R (evrensel gaz sabiti)'in değerini kal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, L bar K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> ve L atm K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> birimleri cinsinden hesaplayınız.

1 kalori 4,184 J olarak tanımlandığına göre,

$$R = 8,314\ 41\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} / 4,184\ \text{J kal}^{-1} = 1,98719\ \underline{\text{kal K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}}$$

1 litre 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup> ve 1 bar 10<sup>5</sup> Pa olduğuna göre,

$$R = (8,314\ 41\ \text{Pa m}^3\ \text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(10^3\ \text{L m}^{-3})(10^{-5}\ \text{bar Pa}^{-1}) = 0,0831441\ \underline{\text{L bar K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}}$$

1 atm 1,01325 bar olduğuna göre,

$$R = (0,08314\ 41\ \text{L bar K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) / (1,01325\ \text{bar atm}^{-1}) = 0,082056\ \underline{\text{L atm K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}}$$

## **Sıcaklık (Temperature):**

Sıcaklık tanım olarak bir maddenin yapısındaki molekül veya atomların ortalama kinetik enerjilerinin ölçüm değeridir. Sıcaklık  $t$  veya  $T$  ile gösterilir. Termometre kullanılarak ölçülür. Termometre çeşitleri şunlardır: Santigrat ( $^{\circ}\text{C}$ ), Fahrenheit ( $^{\circ}\text{F}$ ), Kelvin ( $^{\circ}\text{K}$ ), Reaumur ( $^{\circ}\text{R}$ ).

SI sisteminde mutlak sıcaklık ölçeği Kelvin ölçeğidir ve Santigrat ölçeğiyle ilişkisi,  $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$  bağıntısıyla verilir.  $T(^{\circ}\text{F}) = 1,8 T(^{\circ}\text{C}) + 32$ .  
 $1 \text{ K}$  ve  $1 ^{\circ}\text{C}$  büyüklükleri eşdeğerdir.  $\Delta T(\text{K}) = \Delta T(^{\circ}\text{C})$

**Kimyasal denge (Equilibrium):** Bir sistem kimyasal denge halinde ise, tepkimenin her iki yönündeki hızı çok düşük ve birbirine eşit olur. Denge durumunda  $T$ ,  $P$  veya tepkimede yer alan maddelerin kimyasal bileşimleri dışarıdan müdahale edilmediği sürece sabit kalır.

**Isı (Heat– Q):** Bir sistem enerjisini iç enerji olarak depo eder. Isı ve iş olarak depolamaz. Isı ve iş her ikisi de ortam ve sistem arasında enerjiyi aktarma yolu olarak tanımlanırlar. Sistemle ortam arasındaki sıcaklık farkından dolayı aktarılan enerjiye ısı denir. Sıcak bir maddenin soğurken ortama aktardığı enerji ısıdır. Maddeleri oluşturan molekül ve atomların, kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamına ısı denir. Isı Q ile gösterilir. Isı bir enerji şeklidir. Isı birimi kalori (kal) veya jul (J)'dur.

$$1 \text{ kkal} = 1000 \text{ kal}$$

$$1 \text{ kal} = 4,18 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ kal}$$

**Isı Transferi:** Isı transferi sıcaklık farkından dolayı iki sistem arasındaki veya bir sistem ile çevresi arasındaki enerji transferini inceler. Üç tür ısı transferi tanımlanmıştır, bunlar:

**Kondüksiyon (ısı iletimi):** Isı iletimi aynı katı, sıvı veya gaz ortamındaki farklı bölgeler arasında veya doğrudan fiziki temas durumunda bulunan farklı ortamlar arasındaki moleküllerin doğrudan teması sonucunda oluşan ısı geçişi işlemidir.

**Konveksiyon (ısı taşınımı):** Bir yüzey veya bir boru içerisinde akan akışkanın sıcaklığı yüzey sıcaklığından farklı ise akışkan hareketi sonucunda akışkan ile yüzey arasında ısı transferi gerçekleşir. Bu ısı transferine konveksiyon (ısı taşınımı) denir.

**Radyasyon (ısı ışınımı):** Transfer ortamı olmaksızın yani elektromanyetik dalgalar hâlinde meydana gelen ısı transferi mekanizması radyasyon (ısı ışınımı) olarak adlandırılır. Işıma genelde bütün manyetik dalga olayları için kullanılır. Burada söz konusu olan bir cismin sıcaklığından meydana gelen ısı ışınımıdır.

**İş (Work –w):** Sıcaklık farkından bağımsız yollar ile aktarılan enerjiye ise iş adı verilir. Pistonlu bir kapta bulunan gaz piston ile sıkıştırıldığında sisteme iş yapılmış olur. Bu iş sisteme enerji olarak geçer. Bir başka deyişle, sistemin enerjisi artmış olur.

**Mekanik iş:** Bir sistem sıkıştırılması veya geniştirilmesi sırasında yapılan iştir. İş ( $w$ ), kuvvet ( $F$ ) ve kuvvet etkisiyle cismin aldığı yol ( $x$ ) ile gösterilirse,  $w = F \cdot x$  olur.

Kimyasal reaksiyonlarda yapılan iş: sıkıştırma veya genişmedir.

**Sıkıştırma:** Sisteme karşı iş yapılır, sistemin enerjisi artar  $\Leftrightarrow$  çevrenin enerjisi azalır.

**Genleşme:** Sistem kendisi iş yapar ve enerjisi azalır  $\Leftrightarrow$  çevrenin enerjisi artar.

***Ancak evrenin toplam enerjisinde bir değişiklik olmaz  
(Termodinamiğin 1. Kanunu)***

***Enerji asla yok edilemez veya yoktan var edilemez***

$$\Delta U_{Sistem} + \Delta U_{Ortam} = 0$$

Sonuç olarak sistemin iç enerjisi iş veya ısı ile değişiklik gösterir ve aşağıdaki formül ile gösterilir.

$$\Delta U = Q + w \text{ (Jul)}$$

Sabit basınçlı bir sisteme ısı verilirse:

$$\Delta U = Q_p + w$$

Sabit hacimli bir sisteme ısı verilirse:

$$\Delta U = Q_v + w$$

Sabit hacimli bir sistemde iş yapılmadığından,  $w = 0$ ,  $\Delta U = Q_v$  olur.

1 atm basınç altında, CO<sub>2</sub> gazına 155 J ısı enerjisi verildiğinde (+) dış basınca karşı yapılan iş (-) 90 J olduğuna göre, sistemin iç enerjisindeki değişim kaç J olacaktır?

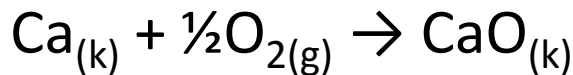
$$\Delta U = Q_p + w$$

$$\Delta U = (+155) + (-90) = +65 \text{ J}$$

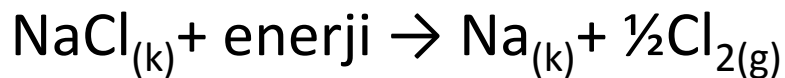
Sonuç (+) olduğundan sistem ortama iş yapmamıştır.

Kimyasal tepkimeler iç enerji değişimlerine göre sınıflandırılırlar.

$\Delta U < 0$  ise, sistem ortama ısı vermiştir (ekzotermik tepkime).



Diğer taraftan  $\Delta U > 0$  ise, sistem ortamdan ısı almıştır (endotermik tepkime).



**Entalpi (Enthalpy):** Doğada tepkimeler çoğunlukla sabit basınç altında gerçekleşir. Bu nedenle, bu tür tepkimelerde ısı değişimini açıklamak için entalpi (H) adı verilen bir ifade kullanılır. Entalpi iç enerjinin yanı sıra mekanik iş ile de ilgilidir. Entalpinin mutlak değeri ölçülemez ancak entalpideğişimi ( $\Delta H$ ) kullanılır. Entalpi değişimi sabit P altında herhangi bir sistemin kazandığı veya kaybettiği ısıya ( $Q_p$ ) eşittir.

$$\Delta U = Q_p + w$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$\Delta U = \Delta H + w$$

$$\Delta H = \Delta U - w$$



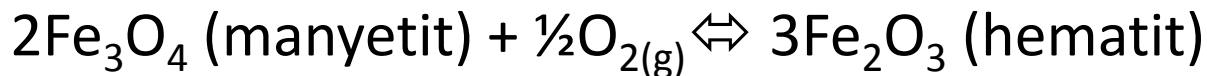
Entalpi bir hal fonksiyonu olarak tanımlanabileceğinden, entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) sistemin başlangıç ve haline bağlıdır. İçinde gaz bulunan bir kap sabit basınç altında ısıtıldığında ( $T_2 > T_1$ ), hacmi artacaktır ( $V_2 > V_1$ ). Bu durumda, sistemin ortamdaki aldığı ısı ( $Q_p$ ) entalpi değişimine eşit olacaktır ( $\Delta H$ ). Sabit basınçta, ortamdaki sisteme enerji verildiğinde sistemin entalpisi artar, sistem ortama ısı verdiğinde ise sistemin entalpisi azalır.

Kimyasal reaksiyonlardaki entalpi değişimi reaksiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) olarak tanımlanır.

$$(\Delta H) = \sum H_{\text{ürünler}} - \sum H_{\text{girenler}}$$

Endotermik tepkimelerde sistem enerji kazandığından  $\Delta H$  pozitiftir ( $\Delta H > 0$ ).

Ekzotermik tepkimelerde sistemden ortama enerji verildiğinden  $\Delta H$  negatiftir ( $\Delta H < 0$ ).



$$\Delta H = 3 \times (-197 \text{ kkal}) - [2 \times (-267,3 \text{ kkal}) + \frac{1}{2} \times (0 \text{ kkal})]$$

$$\Delta H = -591 - (-534,6) = -56,4 \text{ kkal}$$

Ekzotermik tepkime ( $\Delta H < 0$ )

**Standart Oluşum Entalpisi ( $\Delta H_f$ ):** Bir bileşiğin sabit basınçta elementlerinden oluşması sırasında meydana gelen ısı değişimine söz konusu bileşiğin oluşum entalpisi (oluşum ısı) denir. Maddelerin oluşum entalpileri sıcaklık, basınç ve maddenin fiziksel haline bağlıdır. Standart şartlarda ( $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ ) maddelerin oluşum entalpileri  $\Delta H_f^\circ$  ile gösterilir. Elementlerin en kararlı doğal hallerindeki oluşum entalpileri standart şartlarda sıfır (0) kabul edilir. Standart oluşum entalpisinin değeri pozitif ya da negatif olabilir. Her ikisinin de kimyasal bileşimi karbon olan grafit ve elmasın standart oluşum entalpisi aynı olabilir mi?

Suyun oluşum ısı:



Hidrojen iyodürün oluşum ısı:



## Hess Kanunu

Kimyada birçok bileşik, doğrudan elementlerinden sentezlenerek elde edilemez. Ayrıca bazı reaksiyonlar yavaş gerçekleşir veya elde etmek istediğimiz bileşiğin dışında başka bileşikler de oluşur. Hatta birden fazla reaksiyon bile gerçekleşebilir. Bu durumda kimyasal reaksiyonlarda iç enerji değişimlerinin ve entalpi değişimlerinin bulunmasında kullanılan kalorimetrik yöntem çok kullanışlı olmayabilir.

Termal denklem



Bu durumda

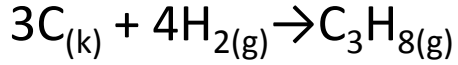


## Hess Kanunu



**Hal fonksiyonu: Yoldan bağımsız**  
**Başlangıçtan bitişe giden her iki yol aynı sonuca ulaştırıyor,**  
**Net sonuç = Aynı**

Örneğin aşağıdaki tepkimedede;



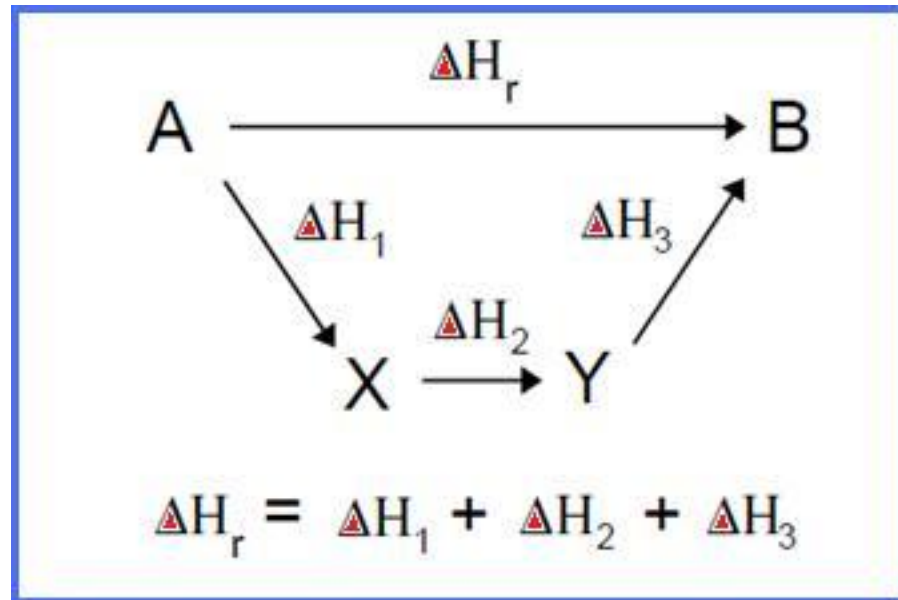
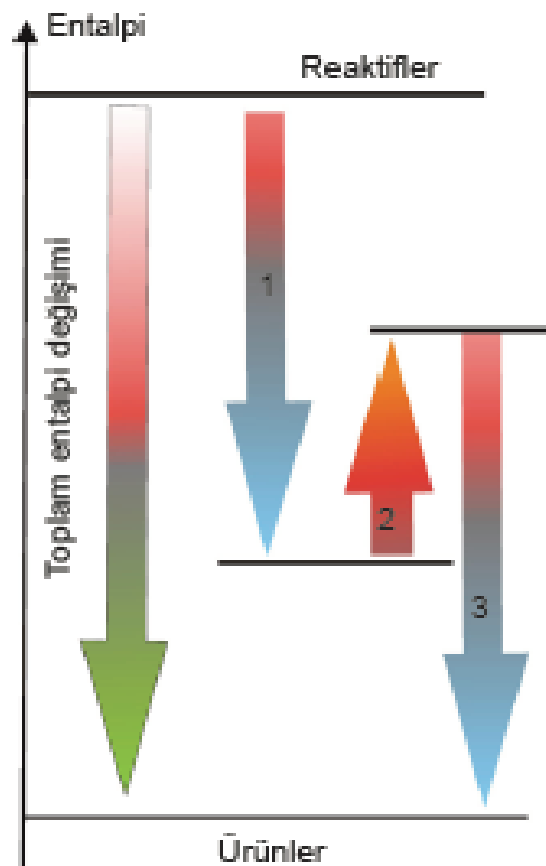
Grafit ile hidrojen gazı reaksiyona girdiğinde reaksiyon çok az gerçekleşir ve tamamlanamaz. Ayrıca reaksiyon sonucunda oluşan ürün, sadece propan ( $C_3H_8$ ) değildir. Başka ürünler de oluşur. Bu durumda reaksiyonun  $\Delta h^\circ$  değeri doğrudan ölçülemez. Bir reaksiyonun  $\Delta H^\circ$  değerini doğrudan ölçülemediği durumlarda deneysel olarak daha önce ölçülmüş ara basamak reaksiyonlarının entalpi değerlerinden faydalanılır. Bu durum dolaylı yöntem dediğimiz Hess'in ileri sürdüğü entalpi değişimlerinin toplanabilirliği ilkesidir.

Bu ilke **Hess Kanunu** olarak adlandırılır. Bu kanuna göre reaksiyonun entalpi değişimi, reaksiyonu oluşturan ara basamakların entalpi değişimlerinin toplamına eşittir. Bu ifade;

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3 + \dots \text{ şeklinde gösterilir.}$$

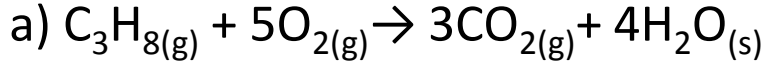
Hess Kanunu'na göre entalpi değişimi hesaplanacak olan reaksiyonun elde ediliş denklemini verecek ara basamak reaksiyonları düzenlenir. Bu düzenleme yapılırken;

- ✓ Reaksiyonlar gerekiyorsa tersine çevrilebilir. Bu durumda  $\Delta H$ 'ın işareti değişir.
- ✓ Reaksiyonlar gerektiğinde uygun katsayılarla çarpılır. Reaksiyonun  $\Delta H$  değeri de aynı katsayıyla çarpılır.
- ✓ Bu işlemlerin sonucunda istenilen reaksiyon elde edilecek şekilde ara basamak reaksiyonları toplanır.

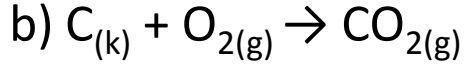


## Örnek:

$3C_{(k)} + 4H_{2(g)} \rightarrow C_3H_{8(g)}$  reaksiyonunun aşağıda verilen ara basamak tepkimelerini kullanarak Hess Kanunu yardımıyla entalpi değişimini bulalım.



$$\Delta H^{\circ} = -2219,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



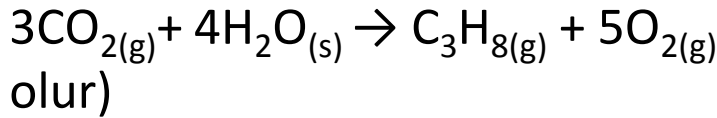
$$\Delta H^{\circ} = -393,52 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^{\circ} = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

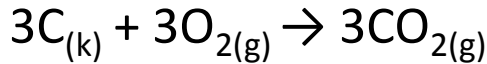
Yukarıdaki ana reaksiyonu elde etmek için;

a) reaksiyonu ters çevrilir,



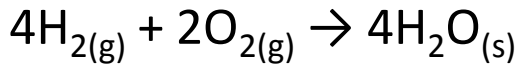
$$\Delta H^{\circ} = +2219,9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (işareti +)}$$

b) reaksiyonu ve  $\Delta H^{\circ} 3$  ile çarpılır.



$$\Delta H^{\circ} = -1180,56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) reaksiyonu ve  $\Delta H^{\circ} 4$  ile çarpılır.



$$\Delta H^{\circ} = -1143,32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Bu üç reaksiyonun yeni durumları toplanırsa:

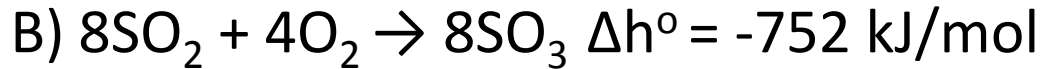




## Örnek:



B reaksiyonunu ters çevrilip (işaret değişecek !) 4 ile çarpılırsa

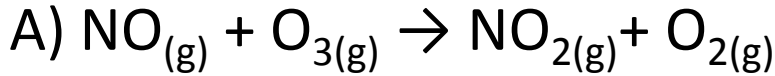
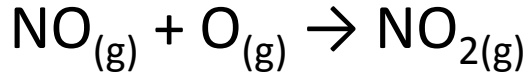


A ve B toplanırsa



## Örnek:

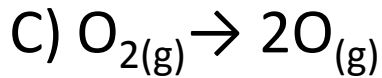
Aşağıdaki tepkimenin entalpisini bulunuz.



$$\Delta H^\circ = -199 \text{ kJ/mol}$$

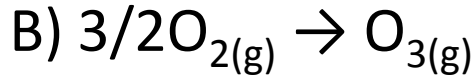


$$\Delta H^\circ = -142.3 \text{ kJ/mol}$$



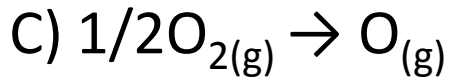
$$\Delta H^\circ = +495 \text{ kJ/mol}$$

B reaksiyonunu ters çevrilirse



$$\Delta H^\circ = +142.3 \text{ kJ/mol}$$

C reaksiyonunu ters çevrilip ½ ile çarpılırsa



$$\Delta H^\circ = -247.5 \text{ kJ/mol}$$

A B ve C toplanırsa

$$\Delta H^\circ = -304.2 \text{ kJ/mol}$$

## Entalpinin sıcaklıkla değişimi:

**Özgöl ısı:** Bir maddenin 1 gramının sıcaklığını 1 °C arttırmak için gerekli olan ısı enerjisi miktarıdır. Sabit hacimdeki özgöl ısı  $Q_v$  ve sabit basınçta özgöl ısı  $Q_p$  şeklinde gösterilir. Sabit basınçtaki özgöl ısı, maddenin birim kütlesinin sıcaklığını sabit basınçta bir derece yükseltmek için gerekli enerji şeklinde tarif edilir. Sabit basınçta özgöl ısı, sabit hacimdeki özgöl ısıdan her zaman büyüktür. Bunun nedeni, sistem sabit basınçta genişlerken yaptığı iş için fazladan bir enerjinin gerekli olmasıdır. Özgöl ısı birimi kullanılan birim sistemine göre, J/gK, J/g°C veya kal/g°C vb olabilir.

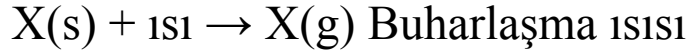
Sabit basınçtaki özgöl ısı:  $C_p = \frac{Q_p}{\Delta T}$  ve  $Q_p = \Delta H$  olduğundan

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

$$H_{T_1} - H_{T_2} = C_p (T_2 - T_1)$$

## **ENDOTERMİK DEĞİŞİMLER**

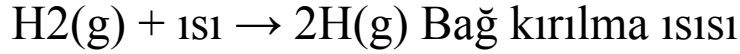
### **Erime, kaynama, buharlaşma, süblimleşme**



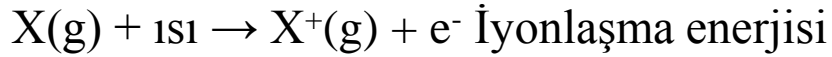
### **Katıların çoğunun suda çözünmesi**



### **Bağ kırılması**

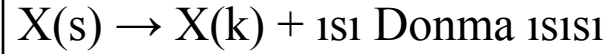


### **Elektron koparılması**



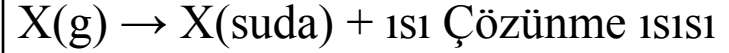
## **EKZOTERMİK DEĞİŞİMLER**

### **Donma, yoğunlaşma, kırağlaşma**



### **Bazı katıların suda çözünmesi ve tüm gazların**

### **suda çözünmesi**



### **Yanma tepkimeleri (N<sub>2</sub> gazının yanması hariç)**



### **Nötrleşme tepkimeleri**



**Örnek 1:**  $\text{CaCO}_{3(k)} + \text{SiO}_{2(k)} \rightarrow \text{CaSiO}_{3(k)} + \text{CO}_{2(g)}$   
Tepkimesi için:

| Bileşik               | $\Delta H^0$<br>(kJ/mol) | $C_p^0$<br>(J/deg.mol) |
|-----------------------|--------------------------|------------------------|
| $\text{CaCO}_{3(k)}$  | -1207,6                  | 83,5                   |
| $\text{SiO}_{2(k)}$   | -910,7                   | 44,4                   |
| $\text{CaSiO}_{3(k)}$ | -1634,9                  | 85,3                   |
| $\text{CO}_{2(g)}$    | -393,51                  | 37,1                   |

Özgül ısı değerlerini kullanarak bu reaksiyonun 50 °C'deki (323 K) entalpi değerini bulunuz.

$$\Delta H^0_R = \sum \Delta H^0_{f, \text{ürünler}} - \sum \Delta H^0_{f, \text{girenler}}$$

$$\Delta H^{298}_R = -393,51 - 1634,9 - (-1207,6 - 910,7) = +89,89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + C_p (T_2 - T_1)$$

$$\text{CaCO}_{3(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -1207,6 + 0,0835(323-298) = -1205,5125 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{SiO}_{2(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -910,7 + 0,0444(323-298) = -909,59 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CaSiO}_{3(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -1634,9 + 0,08527(323-298) = -1632,76825 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CO}_{2(g)} \text{ için } \Delta H_{323} = -393,51 + 0,03713(323-298) = -392,582 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{323}_R = -392,582 - 1632,76825 - (-909,59 - 1205,5125) = +89,7522 \text{ kJ/mol}$$



Tepkimesi için:

| Bileşik              | $\Delta H^0$<br>(kJ/mol) | $C_p^0$<br>(J/deg.mol) |
|----------------------|--------------------------|------------------------|
| $\text{PbCO}_{3(k)}$ | -699,2                   | 87,4                   |
| $\text{CaSO}_{4(k)}$ | -1425,2                  | 99,0                   |
| $\text{PbSO}_{4(k)}$ | -919,97                  | 103,2                  |
| $\text{CaCO}_{3(k)}$ | -1207,6                  | 83,5                   |

Özgül ısı değerlerini kullanarak bu reaksiyonun 50 °C'deki (323 K) entalpi değerini bulunuz.

$$\Delta H^0_R = \sum \Delta H^0_{f, \text{ürünler}} - \sum \Delta H^0_{f, \text{girenler}}$$

$$\Delta H^{298}_R = -1207,6 - 919,97 - (-1425,2 - 699,2) = -3,17 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CaCO}_{3(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -1207,6 + 0,0835(323-298) = -1205,5125 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{PbSO}_{4(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -919,97 + 0,1032(323-298) = -917,39 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CaSO}_{4(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -1425,2 + 0,099(323-298) = -1422,725 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{PbCO}_{3(k)} \text{ için } \Delta H_{323} = -699,2 + 0,0874(323-298) = -697,015 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{323}_R = -1205,5125 - 917,39 - (-1422,725 - 697,015) = -3,1625 \text{ kJ/mol}$$

## **Entropi (Entropy):**

**İstemli (kendiliğinden – spontaneous) değişimler:** Doğadaki olayların çoğu istemli (spontaneous) şekilde gerçekleşir. Böyle olaylar bir dış etki tarafından yönlendirmeye ihtiyaç olmaksızın kendiliğinden meydana gelirler. Jeolojik açıdan bakıldığında, maddelerin (mineraller-kayaçlar) her zaman en az düzeyde enerjik, en yüksek düzeyde düzensiz olma isteği vardır. Örneğin, nehirler her zaman yüksek rakımlı alanlardan (yüksek potansiyel enerjili) daha düşük rakımlı (düşük potansiyel enerjili) alanlara akarlar. Maden suyu şişesinin kapağını açıldığında gaz bir anda havaya yayılır. Isı her zaman sıcaktan soğuğa akar. Termodinamiğin II. Kanunu bu tek yönlü eğilimi veya dönüşümü açıklamaya çalışır. Doğada veya günlük yaşamda bazı olaylar ise asla kendiliğinden gerçekleşmez (paslı demirin tekrar eski haline dönmesi, suyun da hidrojen ile oksijen gazına kendiliğinden dönüşmesi vb.). İstemli tepkimeler endotermik (oda sıcaklığına bırakılan buz parçasının erimesi)veya ekzotermik (demirin paslanması) yönde olabilir.

Oda sıcaklığına bırakılan buz ısı alarak eridiğinde moleküllerin iç enerjileri artar; dolayısıyla sıvı suyun iç enerjisi aynı kütledeki buzun iç enerjisinden daha yüksek olur. Bu durum istemlilik için minimum enerji eğiliminin her zaman gerekli olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla, değişimlerin istemli olup olmaması her zaman enerjiye ilişkili değildir. Çünkü enerjiye bağlı olmayan istemli olaylar da söz konusudur. Bir gazın küçük hacimli bir kaptan daha büyük hacimli bir kaba alınması durumunda, gaz tanecikleri enerjiye ihtiyaç duymaksızın genişler. Moleküllerin, küçük bir hacimdeyken kabın herhangi bir yerinde bulunma olasılığı yüksek, fakat hacim büyüdüğünde moleküllerin kabın herhangi bir yerinde bulunma olasılığı düşüktür. Bu durum, moleküllerin kabın herhangi bir yerinde bulunma olasılığındaki belirsizliği artırır. Bu belirsizliğin artması sistemin düzensizliğini de artırır (Entropi). Sonuç olarak; sadece sistemdeki enerji değişikliklerine ( $\Delta H$  gibi) bakarak bir tepkimenin istemli olup olmayacağına karar verilemez. Dolayısıyla, bütün ekzotermik tepkimeler istemlidir; bütün endotermik tepkimeler istemsizdir gibi bir genelleme yapmak yanlış olur. Örneğin; oda sıcaklığına bırakılan buz parçasının erimesi olayı bildiğiniz gibi endotermik ve istemlidir. Buz parçasının eriyerek yüksek enerjili sıvı suya dönmesi durumunda katı hâldeki düzenli su molekülleri daha düzensiz bir yapıya ulaşır. Sizce sistemdeki bu durum nasıl açıklanabilir?(Dursun vd., 2012).



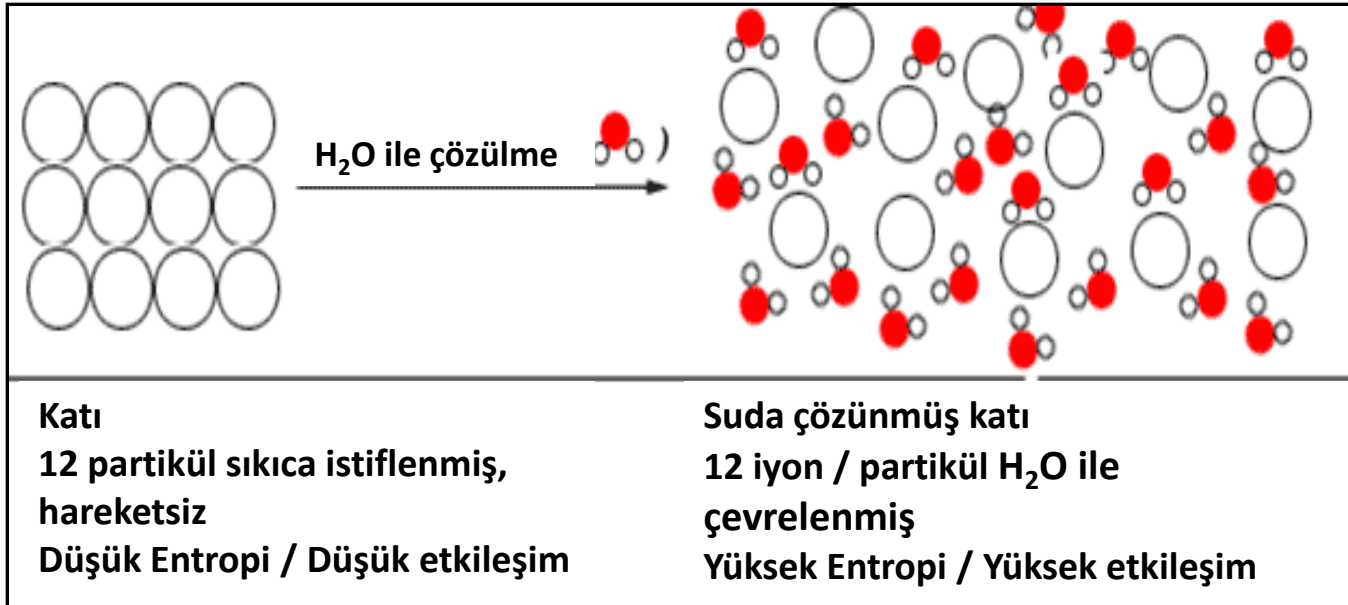
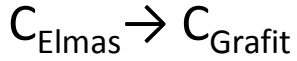
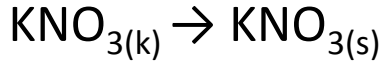
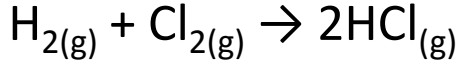
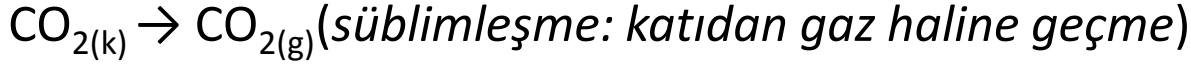
İstemli değişmenin nedenini açıklayan temel düşünce maddenin düşük enerjili ve daha düzensiz olma eğilimidir. Yukarıda istemlilik ile enerji arasındaki ilişki tartışılmıştı. Acaba istemlilik ile düzensizlik eğilimi arasında nasıl bir ilişki vardır? Bu ilişki en iyi şekilde entropi kavramı adı altında açıklanabilir.

Entropi kullanılmayan termal enerjinin bir ölçüsüdür. Termal enerji moleküllerin termal hareketlerinden kaynaklanan ısı enerjisi olduğuna göre, entropi, bir sistemin düzensizliği ve gelişigüzeliliğinin bir ölçüsü olarak da tanımlanabilir. Entropi “S” sembolü ile gösterilir. Birimi  $J K^{-1} mol^{-1}$  dür. Sistemin entropisinin artması sistemin düzensizliğini artırırken enerji verme kabiliyetini yani işe yararlılığını da artırmaktadır.

- Bir sistemdeki düzensizlik veya gelişigüzelilik arttıkça entropi de o oranda artar.
- Katı halden sıvı veya gaz haline dönüşen bir maddenin entropisi daima artar.
- Saf bir katı veya sıvı bir çözücü içinde çözüldüğünde entropisi artar.
- Herhangi bir gaz çözücü içinden ayrıldığında entropide artış olur.
- Entropi genellikle artan moleküler karmaşıklık ile artar.
- Mol sayısının artması ile sonuçlanan tepkimeler sistemin entropisini arttırır.

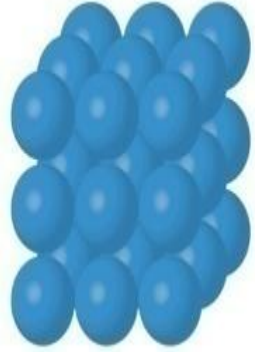
## Örnek:

Aşağıdaki tepkimelerin hangisinde entropi artışı en yüksektir.

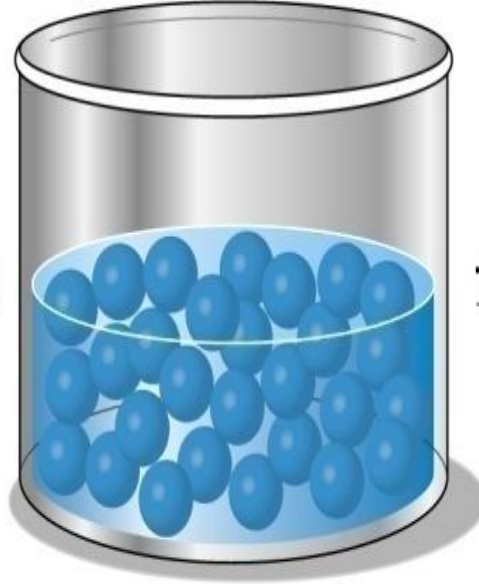


Düşük gelişigüzellik  
(düşük entropi)

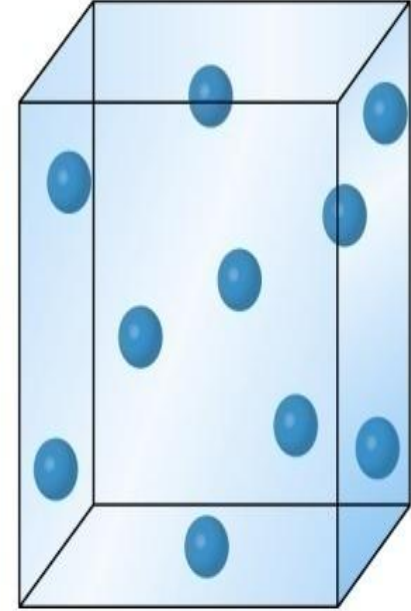
Yüksek gelişigüzellik  
(yüksek entropi)



$\Delta S > 0$   
 $\Delta S < 0$



$\Delta S > 0$   
 $\Delta S < 0$



Kati

Sıvı

Gaz

Aynı maddenin farklı fiziksel hâllerinin entropilerinin de farklı olabileceği kolayca tahmin edilebilir. Katı hâldeki su moleküllerinin düzenli bir yapısı vardır. Bu katı ısıtılıp erimeye başladığı zaman moleküller, hareket etmek için daha fazla serbestliğe sahip olursa daha düzensiz bir yapıya ulaşır. Buharlaştırma, erime, çözünme ve ısıtma gibi olaylar da entropideki artışa ( $\Delta S > 0$ ) sebep olurken; yoğunlaşma, donma, çökme ve sıcaklık düşmesi ise entropide azalmaya ( $\Delta S < 0$ ) neden olur. Entropideki değişim  $\Delta S$  ile gösterilir. Su ile dolu bir kabın içine mürekkep damlatıldığında, mürekkep molekülleri başlangıçta kısa bir süre bir arada kaldıktan sonra su içinde dağılmaya başlar. Tanecik sayısının fazla olması ve mürekkebin içinde dağıldığı hacmin çok büyük olması mürekkep moleküllerinin kabın herhangi bir bölgesinde bulunma olasılıklarını da neredeyse imkânsız hâle getirecektir. Bu gelişigüzelliği sayısal olarak ifade etmenin bir yolu olasılık hesabı yapmaktır. Avogadro sayısı kadar tanecik içeren gazın bir molündeki molekül sayısı  $6,02 \times 10^{23}$  mertebesinde olduğuna göre, olasılık  $(1 / 2)^{6.02 \times 10^{23}}$  olur ve bu sayı pratikte sıfırdır. Buna göre entropinin olasılık fonksiyonu olduğunu söylenebilir. Bütün bunları göz önüne alarak, düzensiz bir hâlin yüksek bir olasılığa ve büyük bir entropiye; düzenli bir hâlin küçük bir olasılığa ve küçük bir entropiye sahip olduğu çıkarımını yapabiliriz.

Aşağıdaki olaylar için entropi değişiminin sıfırdan büyük ya da küçük olduğunu tahmin ederek nedenini açıklayınız.

- a) *Glikozun suda çözünmesi* (çözeltideki glikoz moleküllerinin hareket serbestliği artar. Bu durumda  $\Delta S > 0$ 'dır.
- b) *Etanolun donması* (Etanol moleküllerinin hareket serbestliğinin azalarak daha düzenli bir yapıya geçmesinden dolayı  $\Delta S < 0$ 'dır. Kullanılmayan termal enerji artmıştır)
- c)  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(k)} + \text{ısı} \rightarrow \text{NH}_3_{(g)} + \text{HCl}_{(g)}$  (Katı bir madde iki gaz ürüne dönüşürken moleküllerdeki hareket serbestliğinin artmasından dolayı  $\Delta S > 0$ dır)
- d)  $2\text{H}_2_{(g)} + \text{O}_2_{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{ısı}$  (Mol sayısındaki azalma ve ürünün sıvı olması moleküllerdeki hareket serbestliğini azaltacağından  $\Delta S < 0$ 'dır).

İş, tam olarak ısı şeklinde harcanabildiği hâlde, ısının tam olarak kendiliğinden işe dönüşmemesi doğanın tek yönlülüğünü gösterir. Isının sıcak bir cisimden soğuk bir cisme akması, gazların ve sıvıların kendi içinde karışmaya çalışması, demirin paslanması, kayaların parçalanarak ufalanması, insanların yaşlanması istemli ve tek yönlü olaylardır. Doğanın bu yönde ilerlemesinin gerçeğinde yatan sebep entropinin artmasıdır. Doğadaki olaylarda, sadece sistemin entropisinde değişiklik meydana gelmez. Olaylar sırasında sistem ile ortam arasındaki ısı alışverişinden dolayı sistemin ( $\Delta S_{\text{Sis}}$ ) ve ortamın entropisi ( $\Delta S_{\text{Ort}}$ ) değişirken evrendeki toplam entropi ( $\Delta S_{\text{Top}}$ ) de değişir. Toplam entropinin  $> 0$  olması bir olayın istemli olduğunu gösterir. Evrendeki entropi değişimi, bir olayın kendiliğinden oluşup oluşamayacağını göstergesidir. Evrendeki toplam entropi değişimi, sistemin ve ortamın entropi değişimlerinin toplamına eşittir.

$$\Delta S_{\text{Top}} = \Delta S_{\text{Sis}} + \Delta S_{\text{Ort}}$$

Sıcaklığı 70 °C olan bir mol su sıcaklıkları 50 ve 0 °C olan iki farklı ortama konulduğunda, su her iki ortamda da soğuyacaktır. Dolayısıyla ortamlara ısı aktarılacak ve bu ortamların düzensizliği artacaktır. Ancak ortam ile sistem arasında sıcaklık farkı fazla ise sistemin ortamın düzensizliğine etkisi daha çok olacaktır. Bu durumda, ortamın entropisindeki artışın ortam sıcaklığı ile ters orantılı olduğu sonucu çıkar. Buna göre, sabit T ve P altında, ortamın entropisi şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta S_{\text{Ort}} = - \frac{\Delta H_{\text{Sis}}}{T}$$

**Örnek:**  $\text{CaCO}_{3\text{k}} \rightarrow \text{CaO}_{\text{k}} + \text{CO}_{2\text{g}}$   $(\Delta H_{\text{Sis}}) = +178,32 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tepkimesinin 25 °C deki  $\Delta S_{\text{Sis}} = 160,05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ dir. Bu tepkime istemli midir?

$$\Delta S_{\text{Top}} = \Delta S_{\text{Sis}} + \Delta S_{\text{Ort}}$$

$$\Delta S_{\text{Ort}} = - \frac{\Delta H_{\text{Sis}}}{T} = - \frac{178.32 \times 1000}{298} = - 598,38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{Top}} = 160,05 + (- 598,38) = - 437,88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{Top}} < 0$  için tepkime kendiliğinden gerçekleşemez (enerji verilmesi gerekir)

Bir değişimin entropisi ve istemliliği arasındaki ilişkiyi **Termodinamiğin II.**

**Kanunu** Şu Şekilde ifade eder: **“Her istemli olayda evrenin toplam entropisi artar ve evren zaman geętikęe bir denge hâline yaklaşır.”** Sıcaklık, moleküllerdeki hareket serbestliliğini artırarak entropinin yükselmesini sağlar. Sıcaklığı yüksek olan maddelerin entropileri de yüksektir. Entropisi en düşük maddenin sıcaklığı mutlak sıfır (-273,15 °C) sıcaklığıdır. O hâlde mutlak sıfır sıcaklığında en düzenli yapı, entropi için bir başlangıç noktası olarak kabul edilebilir.

Gazlardan sıvı ve katılara doğru gidildikęe düzenlilik artar. Biręok katı maddenin tanecikleri belirli bir geometrik düzen içinde bulunur ve entropileri sıvı ve gazlara göre en düşüktür. Kristalin düzenli yapısı hiç bozulmaya uğramasaydı; yani her atom düzenli, yerinde ve minimum enerjili olsaydı o zaman entropi sıfır olacaktı. Böyle bir durum ancak mükemmel bir kristalde tüm titreşim hareketlerinin bittiği mutlak sıfır sıcaklığında olabilir. Bunu **Termodinamiğin III. Kanunu** açıklar. Bu kanuna göre **“Mutlak sıfır noktasında bütün saf maddelerin(element ve bileşiklerin) kristalleri sıfır entropiye sahiptir.”**

Bir sistemin mutlak enerjisi ya da mutlak entalpisi ölçülemezken mutlak entropi değerini belirlemek mümkündür. Bu değer, 1 mol maddenin 1 atm ve 25 °C’de standart mutlak entropisi ( $S^{\circ}$ ) olarak adlandırılır. Bu Şekilde maddelerin standart mutlak entropi değerlerini gösteren tablolar oluşturulur.



Bir reaksiyonun  $\Delta S^\circ$  değeri;  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  genel tepkime ifadesine göre ürünlerin standart entropileri toplamından reaksiyona giren maddelerin standart entropileri toplamı çıkarılarak bulunur.

$$\Delta S^\circ_{\text{Reak}} = \sum n S^\circ_{\text{ürünler}} - \sum n S^\circ_{\text{girenler}}$$
$$\Delta S^\circ_{\text{Reak}} = [c S^\circ_{(C)} + d S^\circ_{(D)}] - [a S^\circ_{(A)} + b S^\circ_{(B)}]$$

### Biraz daha matematik

### Gibbs Serbest Enerjisi:

$$\Delta U = Q - w$$

$$P V = w \quad \text{olduğundan;}$$

$$\Delta U = Q - PV \quad \text{yazılabilir.}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{olduğundan}$$

$$\Delta U = TS - PV \quad \text{yazılabilir.}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{olduğundan}$$

$$H = T \times S \quad \text{ve}$$

$$H = U + PV \quad \text{yazılabilir.}$$

$$G = U - TS + PV \quad \text{Gibbs serbest enerjisi (G) tüm enerji terimlerini içermektedir.}$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (\text{türevleri alınır})$$

Sabit P ve T kabul edildiğinde

$$dU = TdS - PdV$$

$$dG = TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{olur}$$

Sabit P ve T kabul edildiğinde;

**dG = 0** olur. Bu durumda, tepkimeye giren ve tepkimedan çıkan maddelerin Gibbs serbest enerjileri toplamı eşit olacaktır.



$$\Delta G_R = (c G_{fC} + d G_{fD}) - (a G_{fA} + b G_{fB}) = 0$$

$\Delta G_R < 0$  ise, tepkime soldan sağa (yazıldığı şekilde) gerçekleşir. Tepkime sonucu oluşan ürünler tepkimeye giren maddelerden daha duraylıdır.

$\Delta G_R > 0$  ise, tepkimeye giren maddeler ürünlerden daha duraylıdır. Bu durumda, ortam koşulları değiştirilmedikçe tepkime soldan sağa doğru gerçekleşemez. Bu ilişkiler doğadaki minerallerin duraylılıklarını incelemeye oldukça yararlıdır.

## Reaksiyon serbest enerjisi ve denge sabiti:

$$dG = VdP - SdT$$

Sabit sıcaklıkta:  $SdT = 0$

$$dG = VdP$$

$$P \times V = R \times T$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

Entegral alındığında;  $\Delta G_2 - \Delta G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$

Standart koşullarda ( $\Delta G_1 = \Delta G^\circ$  ve  $P_1 = 1 \text{ atm}$  ve  $P_2 = P$ ),

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = RT \ln P$$

Dengede,  $G = 0$  olduğundan,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln P$$

İdeal olmayan gerçek gazlar söz konusu ise;  $\Delta G^\circ = -RT \ln f$  (f: fugasite)

İdeal seyreltik çözeltilerde;  $P = \text{konsantrasyon (derişim)}$ ;  $\Delta G^\circ = -RT \ln a_i$  (a: aktivite)

$$\Delta G_{\text{Reak}} = \sum \Delta G_{f, \text{ ürünler}} - \Delta G_{f, \text{ girenler}}$$

$bB + cC \rightleftharpoons dD + eE$  tepkimesi için

$$\Delta G^{\circ}_R = - dRT \ln a_D - eRT \ln a_E - (- bRT \ln a_B - cRT \ln a_C)$$

$$\Delta G^{\circ}_R = - RT \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$$

Bu denklemde,  $a_B$ ,  $a_C$ ,  $a_D$  ve  $a_E$  sırasıyla B, C, D ve E maddelerinin aktivitelerine karşılık gelmektedir.

$\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$  bu reaksiyonun denge sabiti (K) olduğundan,

$$\Delta G^{\circ}_R = - RT \ln K$$

$$\ln K = 2,303 \log K$$

$$\Delta G^{\circ}_R = -2,303 RT \log_{10} K$$

$$\log_{10} K = \frac{-\Delta G^{\circ}_R}{2,303 RT}$$

R = 1,98719x10<sup>-3</sup> kkal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> olduğuna göre, T = 25 °C (298,15 K)'de

$$\log_{10} K = \frac{-\Delta G_R^0}{1,364}$$

**Van't Hoff denklemi:**

Bir kimyasal tepkimenin denge sabitinin sıcaklık bağımlılığını gösteren denklem

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{veya} \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

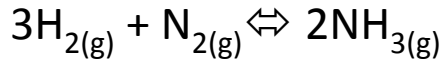
## Sıcaklığın denge sistemine etkisi

| Değişim         | Reaksiyon türü | Sistem tepkisi               | K üzerindeki etkisi |
|-----------------|----------------|------------------------------|---------------------|
| Artan sıcaklık  | Ekzotermik     | Sola doğru ( $\leftarrow$ )  | Azalı               |
| Artan sıcaklık  | Endotermik     | Sağa doğru ( $\rightarrow$ ) | Artar               |
| Azalan sıcaklık | Ekzotermik     | Sağa doğru ( $\rightarrow$ ) | Artar               |
| Azalan sıcaklık | Endotermik     | Sola doğru ( $\leftarrow$ )  | Azalı               |

### Örnek:

Amonyak oluşum tepkimesinin denge (K) sabiti 25 °C de (273 K):  $6,8 \times 10^5 = 680000$

Denge (K) sabitinin 400 K'deki değeri nedir?



Reaksiyonun standart entalpi değişimi:

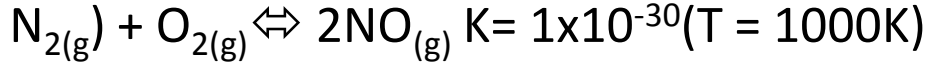
$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{NH}_{3,g}) = 2 \times (-46.11 \text{ kJ.mol}^{-1}) = -92.22 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ veya } -92.22 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ veya } \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-92.22 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{400} \right) = -9.49$$

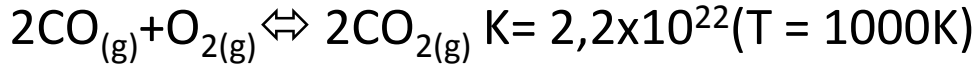
$$K_2 = K_1 e^{-9.49} = (6.8 \times 10^5) e^{-9.49} = 51$$

### K değeri çok küçükse



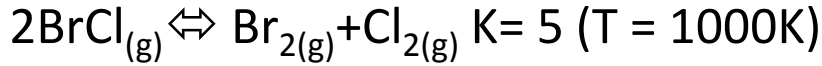
Çok az NO üretilir, tepkime yok diyebiliriz

### K değeri çok büyükse



Çok az girenler kalır, tepkime neredeyse tamamlanmış durumdadır

### K değeri orta büyüklükte ise



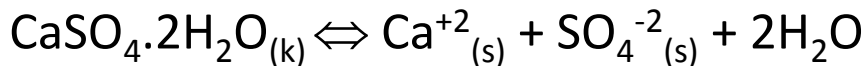
Giren ve ürünlerden çok miktarda var

### **Soru:**

İlgili termodinamik verileri kullanarak kalsit çözünürlük denkleminin denge (K) sabitini 25 ve 100°C için hesaplayınız. Sonuçları karşılaştırınız.



İlgili termodinamik verileri kullanarak jips çözünürlük denkleminin denge (K) sabitini 25 ve 100°C için hesaplayınız. Sonuçları karşılaştırınız.





## Ölçüm birimleri

Bir sıvı çözeltinin kimyasal analizinden belirli bir miktardaki çözücü içindeki katı miktarı elde edilir. Bu da, geleneksel olarak çözücünün bir litresindeki (hacim) miligram (ağırlık) olarak katı miktarıdır (mg/lit cinsinden). Analiz sonuçları eşdeğer ağırlık/lit olarak da verilebilir. Bir maddenin eşdeğer ağırlığı (miliequivalent = meq), mg/lit cinsinden olan konsantrasyonunun yük ile çarpımının gram cinsinden ağırlığına bölümüdür. Analizler çoğu kez, mg/lit'ye karşılık gelen ve milyonda bir anlamına gelen ppm (parts per million) olarak verilmektedir. Kayaç jeokimyasında, eser olarak bulunan elementlerin (altın vb.) miktarı ise, milyarda bir anlamına karşılık gelen ppb (parts per billion) ile gösterilir.

Kimyasal termodinamikte, konsantrasyon molalite cinsinden ifade edilmektedir. Bir mol çözelti, 1000 gr su içerisinde bir mol katı madde içerir. Seyreltik çözeltiler için, yoğunluğun da göz önüne alınması gerekir.

## Molalite

$$\frac{mg/lt \cdot 10^{-3}}{\text{iyon formül ağırlığı (gr)}} = \frac{meq/lt \cdot 10^{-3}}{\text{iyon yükü}}$$

$$\frac{mg}{lt} = \frac{10^3 mg}{1 gr} = \frac{1 gr}{cm^3} = \frac{10^3 cm^3}{1 lt} = 1 \text{ ppm (milyonda bir parça)}$$

**Örnek:** Bir Ca-MgCO<sub>3</sub> katı çözeltisi %5 Mg içermektedir. Bu katı çözelti içindeki MgCO<sub>3</sub>'ün mol fraksiyonu nedir?

Mg ve CO<sub>3</sub>'ün atom ağırlıkları sırasıyla 24 ve 60'dır. Buradan,

$$\text{MgCO}_3 \text{ ağır.\%} = \frac{5 \times (24 + 60)}{24} = 17.5$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ ağır.\%} = 100 - 17.5 = 82.5$$

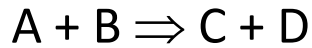
$$\text{MgCO}_3 \text{ 'in nispi mol sayısı} = 17.5 / 84 = 0.21$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ 'in nispi mol sayısı} = 82.5 / 100 = 0.825$$

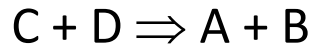
$$\text{MgCO}_3 \text{ 'in mol fraksiyonu} = \frac{\text{mol.MgCO}_3}{\text{mol.MgCO}_3 + \text{mol.CaCO}_3} = 0.21 / 0.21 + 0.825 = 0.20$$

## Kütle devinim kanunu

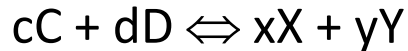
Bir çift yönlü reaksiyon ne tarafa doğru gerçekleşecektir? Bu temel soruya verilecek cevap, reaksiyonun daima dengeye ulaşmayı amaçladığını belirten Kütle Devinim Kanunu'nda aranmalıdır. Sulu bir karışımda, her iki reaksiyon da simültane olarak (aynı anda) gerçekleşir.



ve



Kimyasal dengede, bu iki oran birbirine eşit olacak ancak karışım kimyasal dengede değil ise, reaksiyon dengenin olacağı yöne doğru gerçekleşecektir. Bir kimyasal denge;



şeklinde gösterilebilir. Burada, büyük harfler kimyasal bileşikler küçük harfler ise reaksiyonun stokiyometrik katsayılarına karşılık gelmektedir. Aşağıdaki reaksiyonda, her bir kimyasal formül için denge konsantrasyonu  $[X]$ , denge sabiti (equilibrium constant) ise  $K$  ile gösterilmiştir.

$$K = \frac{[X]^x [Y]^y}{[C]^c [D]^d}$$

Burada [X], X iyonunun molal konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. Denge sabiti, sadece belirli bir kimyasal reaksiyon için geçerlidir. Bu sabit, ya deneysel olarak tespit edilir ya da termodinamik özelliklerden yararlanılarak hesaplanır. Denge çalışmalarında, saf haldeki bir sıvı veya katının konsantrasyon değerinin 1'e eşit olduğu kabul edilir.

Denge sabiti değeri kimyasal potansiyel ve Gibbs serbest enerjisinden bulunabilir.



$$\Delta G_R = G_{(\text{ürünler})} - G_{(\text{tepkijenler})}$$

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

Eşitlikte,

$\Delta G^\circ$  = reaksiyonun standart serbest enerjisidir.

Denge durumunda,  $\Delta G_R = 0$  olacak ve

$$RT \ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = -\Delta G^\circ$$

veya

$$\left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = \exp \left( \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right) = K_{\text{eq}}$$

Denge sabitinin reaksiyon standart serbest enerjisi ile bağlantısı aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

Hafif şekilde çözünen bir tuzun denge sabiti çözünürlük çarpanı (solubility product) olarak adlandırılır. Bu reaksiyonun deneysel şekilde tespit edilmiş  $K_{\text{sp}}$  değeri  $10^{-9.8}$  dir.  $[\text{AgCl}]$  1'e eşit kabul edildiğinden;

Not: saf haldeki katıların ve suyun aktiviteleri bire (1) eşittir.

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-9.8}$$

Durum,  $PbCl_2$  gibi bir tuz ele alındığında daha karmaşık bir hal alır. Reaksiyon:



Çözünürlük çarpanı ise:

$$K_{sp} = \frac{[Pb^{+2}][Cl^-]^2}{[PbCl_2]}$$

Bir mol  $PbCl_2$  çözündüğünde 1 mol  $Pb^{+2}$  ve 2 mol  $Cl^-$  açığa çıkarmaktadır.  $PbCl_2$  çözünürlük (X) denkleminin çözümü için aşağıdaki bağıntı kullanılabilir:

$$K_{sp} = [X][2X]^2$$

$K_{sp}$ 'nin  $25^\circ C$ 'deki değeri  $10^{-4.8}$  dir.  $PbCl_2$ 'nin çözünürlük çarpanı olan X aşağıdaki şekilde bulunur.

$$K = 4X^3$$

$$X = = 0.0158 \text{ mol}$$

## Kimyasal aktiviteler

Çok seyreltik solüsyonlarda, molal konsantrasyonlar denge ve çözünürlüğün tespit edilmesi için kullanılabilir. Elektrostatik güçlerin katıların davranışlarını ideal dışı bir hale getirebileceklerinden dolayı, kimyasal aktivitelerin kütle devinim kanunu uygulanmadan önce hesaplanması gerekir.

Bir iyonun kimyasal aktivitesi molal konsantrasyonun aktivite katsayısı olarak bilinen bir faktörle çarpımına eşittir.

$$a = \gamma \cdot m$$

Bu eşitlikte,

$a$  = kimyasal aktivite

$m$  = molal konsantrasyon

$\gamma$  = aktivite katsayısıdır.

Bir iyonun aktivite katsayısını hesaplamak için, ilk önce çözeltinin iyonik gücünün bulunması gerekir. İyonik güç aşağıdaki formülden hesaplanır:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

Denklemden,

$I$  = çözeltinin iyonik gücü

$m_i$  =  $i$  iyonunun molalitesi

$z_i$  =  $i$  iyonunun yükü

Örnek: 0.2 mol  $\text{CaCl}_2$  çözeltisinin iyonik gücü:

$$I = 1/2 (m_{\text{Ca}^{+2}} \times 2^2 + m_{\text{Cl}^-} \times 1^2)$$

$$I = 1/2 (0.2 \times 4 + 0.4 \times 1) = 0.6 \text{ M}$$

Çözeltinin iyonik gücü bulunduğundan sonra, çözelti içindeki herhangi bir iyonun aktivite katsayısı Debye-Hückel bağıntısından hesaplanır.

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}$$

Bu eşitlikte,

$\gamma_i$  =  $i$  bileşiğinin aktivite katsayısı

$z_i$  =  $i$  bileşiğinin yükü

$I$  = iyonik güç

$A$  = 25°C'de 0.5085'e eşit olan bir sabit

$B$  = 25°C'de 0.3281'e eşit olan bir sabit

$a_i$  =  $i$  iyonunun efektif çapı



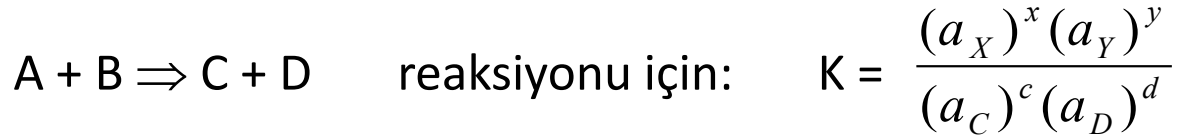
Debye-Hückel bağıntısı, sadece belirli bir yüke sahip iyonlar (katyon veya anyon) için kullanılmaktadır. Yüksüz yani nötr iyon ve bileşikler için ise, aşağıda verilen ampirik formül kullanılır.

$$\gamma = e^{0.1 I}$$

### Debye-Hückel denkleminde değişik iyonlar için kullanılan parametreler

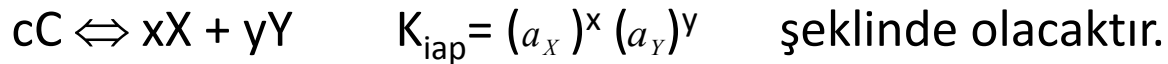
| T (°C) | A      | B (x 10 <sup>8</sup> ) | A <sub>0</sub> (x 10 <sup>-8</sup> ) | İyon   |
|--------|--------|------------------------|--------------------------------------|--|
| 0      | 0.4883 | 0.3241                 | 2.5                                  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ,   |
| 5      | 0.4921 | 0.3249                 | 3                                    | K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                |
| 10     | 0.4960 | 0.3258                 | 3.5                                  | OH <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>   |
| 15     | 0.5000 | 0.3262                 | 4                                    | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> |
| 20     | 0.5042 | 0.3273                 | 4.0-4.5                              | Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  |
| 25     | 0.5085 | 0.3281                 | 4.5                                  | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> ,  |
| 30     | 0.5130 | 0.3290                 | 5                                    | Sr <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup> , S <sup>-2</sup>  |
| 40     | 0.5221 | 0.3305                 | 6                                    | Ca <sup>+2</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Mn <sup>+2</sup>   |
| 50     | 0.5319 | 0.3321                 | 8                                    | Mg <sup>+2</sup>   |
| 60     | 0.5425 | 0.3338                 | 9                                    | H <sup>+</sup> , Al <sup>+3</sup> , Fe <sup>+3</sup>   |

Tuzlu sularda ya da seyreltik olmayan çözeltilerde,  $\gamma \neq 1$  yani aktivite ( $a_i$ )  $\neq$  molal konsantrasyon olacak ve kütle devinim kanunu, iyonik güç kullanılarak hesaplanan aktivite katsayıları cinsinden yazılacaktır.



Bu eşitlikte,  $a_X$  = X iyonunun aktivitesidir. Aktivite aynı zamanda, [X] şeklinde de gösterilebilir.

Ölçülen aktivitelerin ürünü olan iyonik aktivite ürünü ( $K_{iap}$ ), herhangi bir sıvı çözeltinin doygunluğunu test etmek için kullanılır. Doğal bir sudaki herhangi bir mineral denge reaksiyonu için  $K_{iap}$  değeri mineralin  $K_{sp}$ 'si ile karşılaştırılır. C mineralinin aşağıda verilen reaksiyona göre çözündüğü durumdaki  $K_{iap}$  değeri:



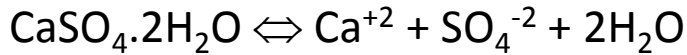
Denge-dışı koşullarda, bir çözeltinin gerçek iyonik aktivite ürünü (IAP) çözünürlük ürününe ( $K_{sp}$ ) eşit değildir. Herhangi bir çözeltinin bir katı faz veya minerale göre doygunluk durumunu ortaya koyan doygunluk indeksi (DI) şu şekilde tanımlanır:

$IAP > K_{sp}$  veya  $Di = IAP / K_{sp} > 1$  aşırı doymun

$IAP = K_{sp}$  veya  $Di = IAP / K_{sp} = 1$  doymun (denge hali)

$IAP < K_{sp}$  veya  $Di = IAP / K_{sp} < 1$  doymun değil

Örnek: EK'de verilen termodinamik verileri kullanarak 25°C'de jipsin çözünürlük çarpanını hesaplayın.



$$K_{eq} = \frac{a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

Çözeltinin seyreltik olduğu ve katı bir faz olan jipsin ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) aktivitesinin 1'e eşit olduğu kabul edilirse, denge sabiti;

$$K_{eq} = a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}} = K_{sp}$$

olacaktır.

$K_{eq}$  jipsin çözünürlük çarpanını ( $K_{sp}$ ) temsil edecektir.

EK'ten, reaksiyonun standart serbest enerjileri bulunarak;

$$\Delta G_R = -132.35 -177.34 -2 \times 56.69 - (-429.36) = +6.29$$

| Mineral/bileşik                      | GSE kkal/mol |
|--------------------------------------|--------------|
| CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O | -429.36      |
| H <sub>2</sub> O                     | -56.69       |
| Ca <sup>+2</sup>                     | -132.35      |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>        | -177.34      |

$$\log K_{eq} = \frac{-\Delta G_R}{2.303 RT} = -4.61$$

veya

$$K_{eq} = 10^{-4.61}$$

veya  $K_{sp} = 10^{-4.61}$

**Örnek:** Sudaki kalsiyum aktivitesi  $10^{-3,5}$  ve sülfat aktivitesi ise  $10^{-1,5}$ 'dir. Suyun jips mineraline göre doyumluk derecesini (denge durumunu) tespit ediniz.

İyon aktivite ürünü (IAP)  $10^{-3,5} \times 10^{-1,5} = 10^{-5,0}$ . Bir önceki örnekten çözünürlük çarpanı ( $K_{sp}$ )  $10^{-4.61}$  olarak bulunmuştu. IAP  $K_{sp}$ 'den küçük olduğundan, çözelti jipse göre doyum değildir.

$$\frac{IAP}{K_{sp}} = \frac{10^{-5.0}}{10^{-4.61}} = 10^{-0.39} = 0.41 \quad (1'den küçük)$$

veya  $\log \frac{IAP}{K_{sp}} = -0.39$       veya  $RT \ln \frac{IAP}{K_{sp}} = -0.53$

**Örnek:** Galen (PbS) ve sfaleritin (ZnS) 25 °C'de çözünürlüklerini bulunuz. Bu iki mineralin birlikte dengede olduğu bir çözeltide  $[Pb^{+2}] / [Zn^{+2}]$  oranı kaçtır? Çinko konsantrasyonunun kurşundan 100 kat fazla olduğu bir çözeltiden ilk olarak galen mi yoksa sfalerit mi çöker? (aktivite = molalite kabul ediniz).

$$\frac{PbS}{ZnS} = \frac{10^{-27.5}}{10^{-24.7}} = 10^{-2.8} \text{ veya}$$

$$\frac{Pb}{Zn} = 0.00158$$

$$\frac{Zn}{Pb} = 631$$

$$\frac{Zn}{Pb} = 100 \quad \text{olduğunda } 100 < 631 \text{ galen çökelecektir.}$$

**Örnek:** Deniz suyundaki derişimler:

$$\text{Sr} = 9 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{CO}_3 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{SO}_4 = 0.028 \text{ mol/l}$$

Deniz suyundan hangi mineralin önce çökmesi beklenir?

Sölestin ( $\text{SrSO}_4$ ) ? stronsiyanit ( $\text{SrCO}_3$ ) ?

(a = m veya  $\gamma = 1$  kabul edilecektir)

$$\text{SrSO}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow K_{\text{sp}} = 10^{-6,52} \quad \text{IAP}_{\text{Söl}} = (9 \times 10^{-5}) (0.028) = 10^{-5,60}$$

$$\text{SrCO}_3 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow K_{\text{sp}} = 10^{-9,0} \quad \text{IAP}_{\text{Str}} = (9 \times 10^{-5}) (2 \times 10^{-5}) = 10^{-8,74}$$

$$\text{SI}_{\text{Söl}} = \frac{10^{-5,60}}{10^{-6,52}} = 10^{0,92} = 8.31$$

$$\text{SI}_{\text{Str}} = \frac{10^{-8,74}}{10^{-9,0}} = 10^{0,26} = 1.81$$

## FAZ DİYAGRAMLARI

Termodinamik, fizikokimya, mineraloji ve malzeme bilimleri alanında geniş ölçekte uygulama alanı olan faz diyagramları, denge durumunda olan ve birbirinden termodinamik anlamda farklı fazların oluşum koşullarını gösteren grafiklerdir. Bu diyagramlardan faydalanılarak T-P ve bileşim değişimlerinin jeolojik sistemler üzerindeki etkileri incelenir.

**Faz** bir maddenin bir sınır ile veya mekanik yöntemlerle birbirinden ayrılabilen fiziksel ve kimyasal olarak farklı durumlarıdır. Buna göre, bir kristal ve bunun eriyiği aynı maddedir (bileşim) ancak bunlar iki farklı faz oluştururlar. İki faz arasındaki hudut ise **faz sınırı** olarak adlandırılır.

## Gerekli Tanımlar

**Likodus (sıvı çizgisi)**: Tamamı sıvıdan oluşan alanı sıvı+kristal alanından ayıran sınır çizgisi.

**Solidus (katı çizgisi)**: Tamamı katıdan oluşan alanı sıvı+kristal alanından ayıran sınır çizgisi.

**Ötektik nokta**: Faz diyagramı üzerinde mümkün olan maksimum sayıda fazın bir arada dengede olduğu nokta. Bu noktaya ulaşıldığında, fazlardan biri ortadan kalkana kadar sıcaklık sabit kalır. Bir sistem için ötektik noktanın yeri değişmezdir (sabittir). Kristalleşen en son sıvı damlasının veya oluşacak ilk sıvı damlasının bileşimi olarak da tanımlanabilir.

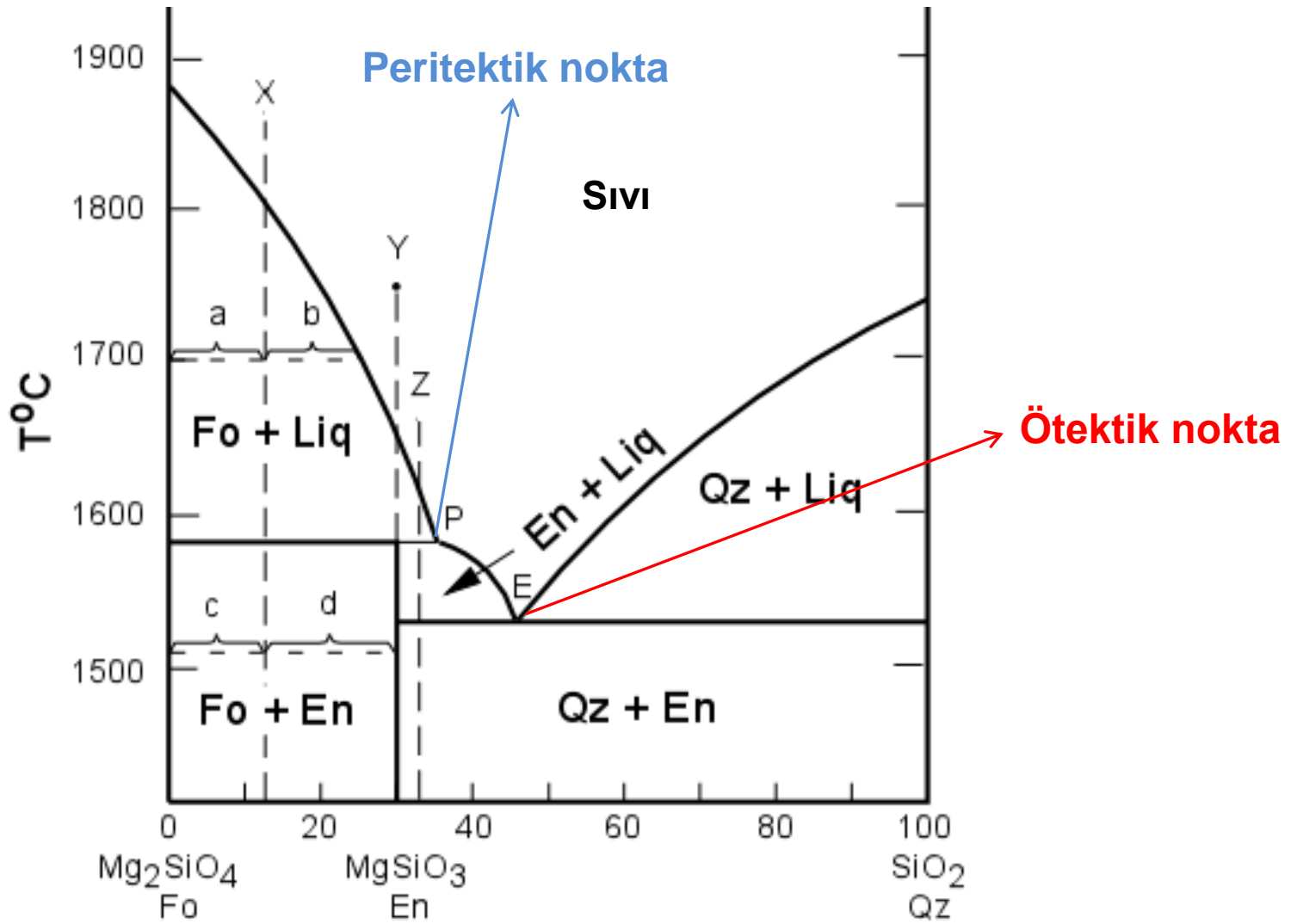
**Peritektik nokta**: Soğutma esnasında sıvı fazın katı faz ile tepkime vererek ikinci bir katı fazı oluşturduğu sabit sıcaklıkta yürüyen tersinir bir tepkime. Bu noktaya ulaşıldığında, tepkime tamamlanana kadar sıcaklık sabit kalır. Bir sistem için peritektik noktanın da yeri değişmezdir.

**Ara bileşik**: Bileşimi diğer iki faz bileşimi arasında kalan faz.

**Düzenli ergime**: Bir bileşik ısıtıldığında, bileşimi orijinal katı faz ile aynı olan bir sıvıya dönüşüyorsa bu tür ergime düzenli ergimedir.

**Düzensiz ergime**: Bir bileşik ısıtıldığında, bileşimleri orijinal katı fazdan farklı olan bir katı faz ile bir sıvıya dönüşüyorsa bu tür ergime düzensiz ergimedir.





# Faz Kuralı

Bir sistemdeki fazların sayısı ile bileşenlerinin arasındaki ilişkiyi tanımlayan faz kuralı ilk kez J. Williard Gibbs tarafından ortaya konmuştur. Bu kurala göre,

$$P + F = C + 2 \text{ olup}$$

Burada,

P = Faz sayısı (phase number)

F = Sistemin özgürlük derecesi (number of freedom)

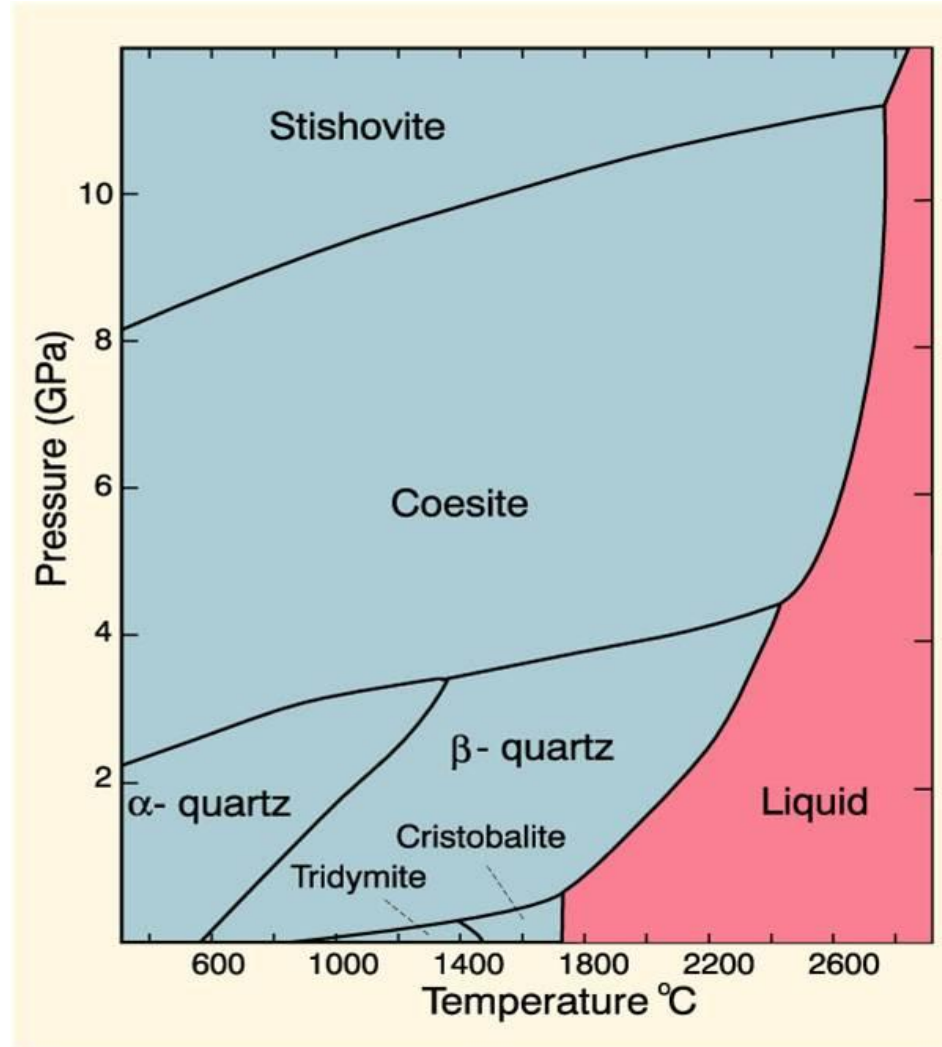
C = Sistemdeki bileşen sayısı (component number)

**Bileşen sayısı (C)**, sistemdeki bütün fazların bileşimini tanımlamaya gerekli ve yeterli olan kimyasal bileşenlerin en küçük sayısıdır. Örneğin, su ( $H_2O$ )-buz ( $H_2O$ )-buhar ( $H_2O$ ) tek bileşenli ( $H_2O$ ) bir sistemdir. Kuvars ( $SiO_2$ )-tridimit ( $SiO_2$ )-kristobalit ( $SiO_2$ )-enstatit ( $MgSiO_3$ )-forsterit ( $Mg_2SiO_4$ )-periklas ( $MgO$ ) iki bileşenli ( $SiO_2$ - $MgO$ ) bir sistemdir.

**Özgürlük derecesi (F)**, sistemin durumunu tanımlayabilmek için gerekli en az değişken sayısıdır. Özgürlük derecesi pozitif bir sayı veya sıfır olabilir. Özgürlük derecesi sıfır olursa ( $F = 0$ ), sistemde bir arada bulunabilecek en çok sayıda faza ulaşılır ve bu durumu değişmezlik koşulu denir.

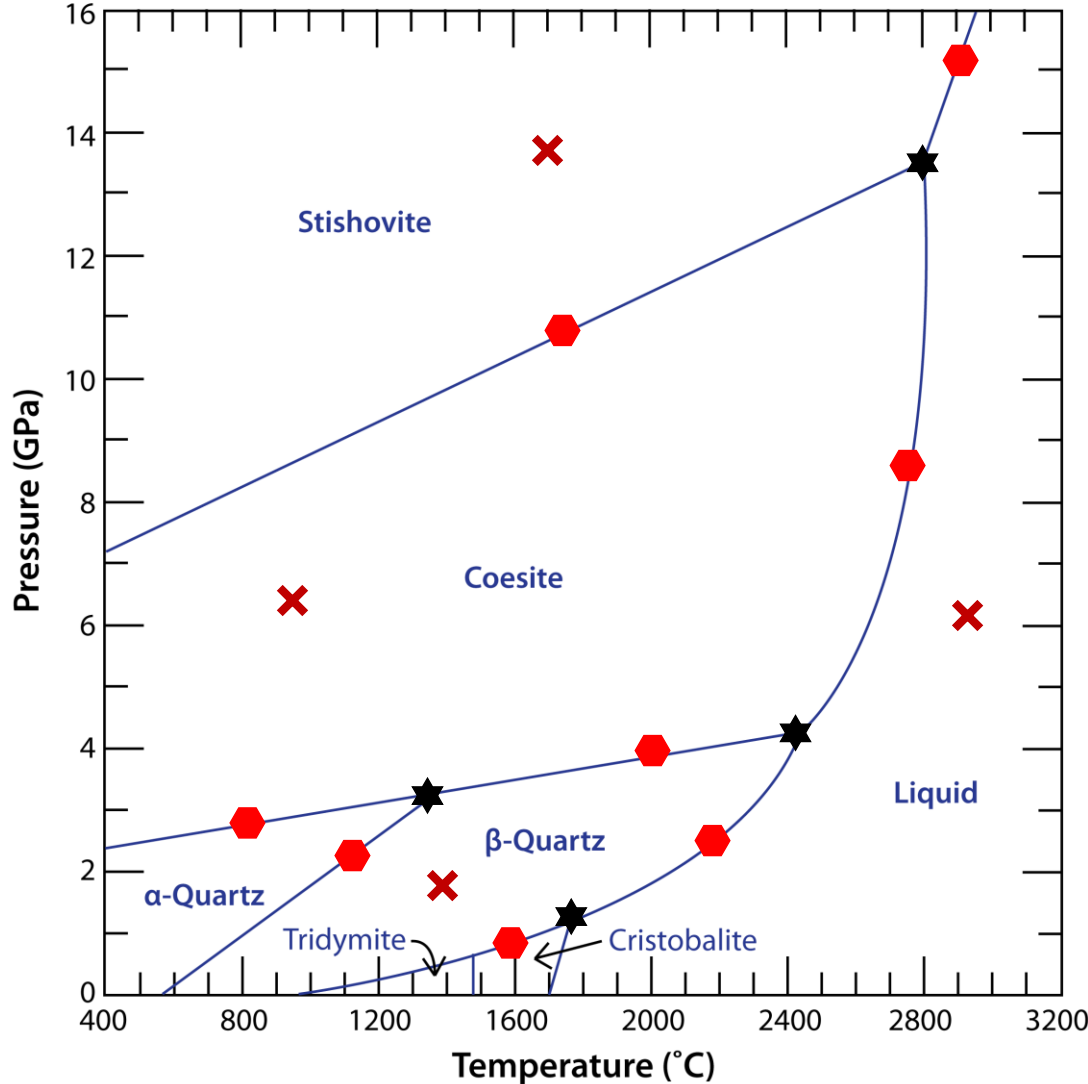
## Tek bileşenli sistem

Tek bileşenli sistemler, sistemdeki tüm fazların aynı bileşimde olduğu sistemlerdir.



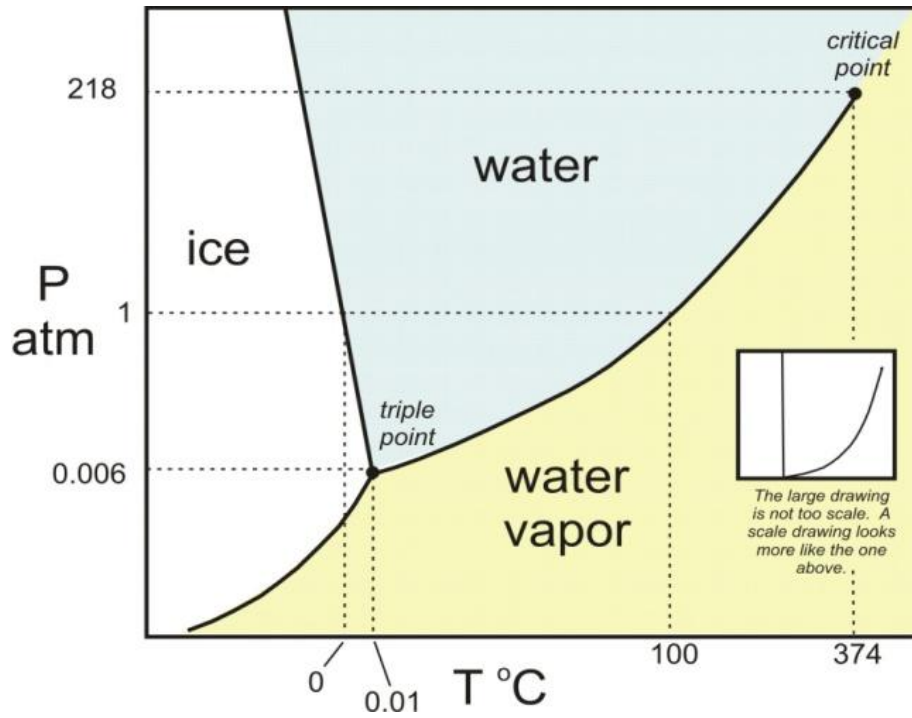
# Tek bileşenli silika sistemi için faz kuralının uygulanması

SiO<sub>2</sub>

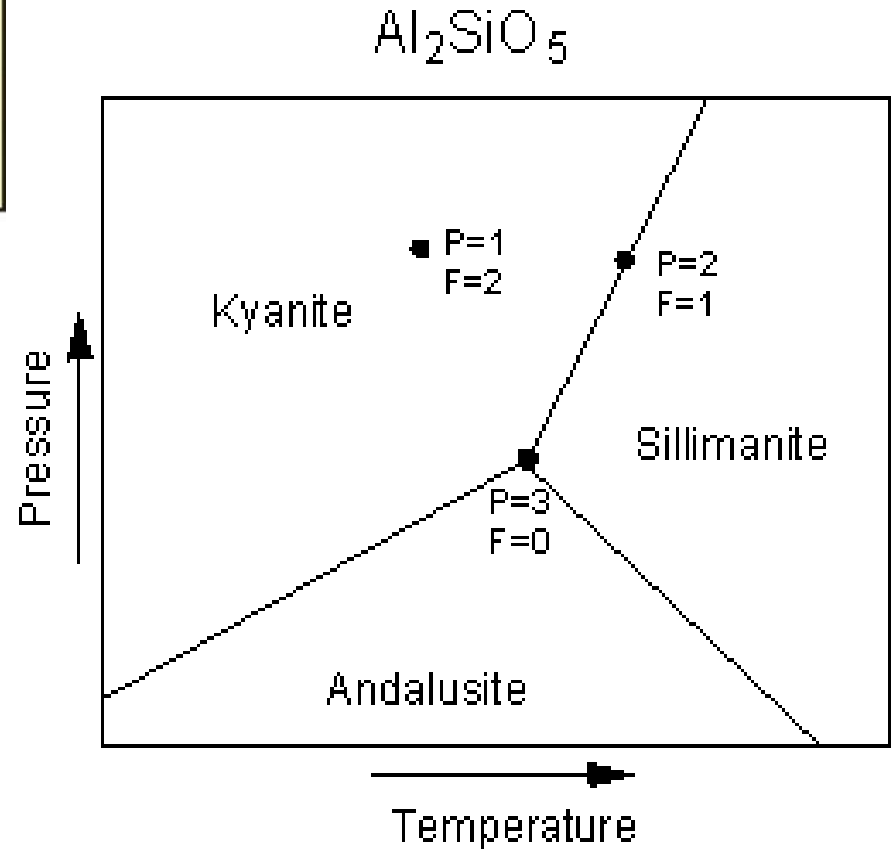


Bileşimi SiO<sub>2</sub> olan 7 farklı faz mevcut...

- ★ Noktaları değişmez noktalar (F=0)  
 $P + 0 = 1 + 2$   
 $P = 3$  olur.  
(Bir arada bulunabilecek maksimum faza ulaşılır)
- Noktalarında (F=1)  
(P-T birlikte değişmeli)  
 $P + 1 = 1 + 2 \rightarrow P = 2$  olur.  
(Birlikte ancak 2 farklı faz bulunabilir)
- ✗ Noktalarında (F=2)  
(P-T birbirinden bağımsız değişebilir)  
 $P + 2 = 1 + 2 \rightarrow P = 1$  olur.  
(Ancak 1 faz bulunabilir)



**Tek bileşenli sistemler a)  
 $H_2O$ ; b)  $Al_2SiO_5$  için faz  
 kuralının uygulanması**



## İki bileşenli (ikili) sistem

İkili sistemler veya iki-bileşenli sistemler sistemdeki tüm fazların iki bileşenle temsil edildiği sistemlerdir. İkili sistemde, bileşim değişkenlerinden biri olur diğeri ise T veya P. Basınç sabit tutulduğunda, değişkenlerden biri olmadığında, faz kuralı aşağıdaki şekilde yazılır.

$$P + F = C + 1$$

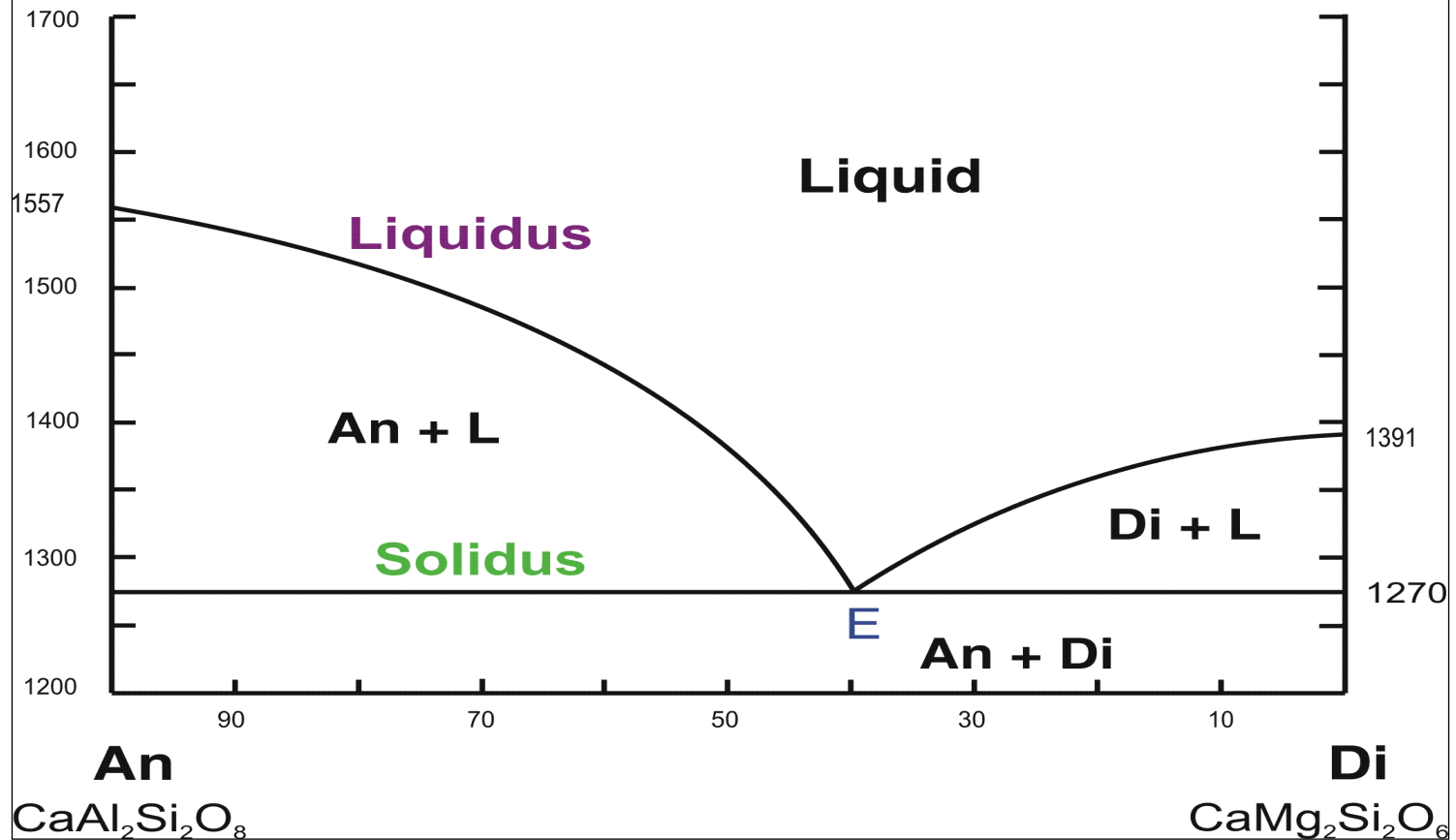
İkili sistemler 4 farklı grupta incelenir:

- ✓ Basit ikili sistem
- ✓ Ara bileşikli sistem
- ✓ Düzensiz ergimeli sistem
- ✓ Katı eriyik sistemi

### Basit ikili sistem

$$P + F = C + 1$$

# Anortit – Diyopsit Sistemi





X noktası sıvı alanında yer almaktadır.

$P = 1$  (sıvı)

$C = 2$  (A ve B – iki bileşen)

$F = 2$  –serbestlik derecesi 2 (iki değişkenli alan)

Dengenin sağlanması için T ve X (bileşim) bağımsız olarak değişebilir.

Sıvı ile A+L alanı arasındaki sınır oluşturan eğri üzerinde yer alan X noktasında,

$P = 2$  (A katısı ve sıvı)

$C = 2$  (A ve B – iki bileşen)

$F = 1$  –serbestlik derecesi(Dengenin sağlanması için T için yapılan herhangi bir değişiklik bileşimi de aynı oranda değiştirecektir)

Likudus ve Solidus eğrilerinin kesiştiği E ötektik noktasında,

$P = 3$  (A katısı, B katısı ve sıvı)

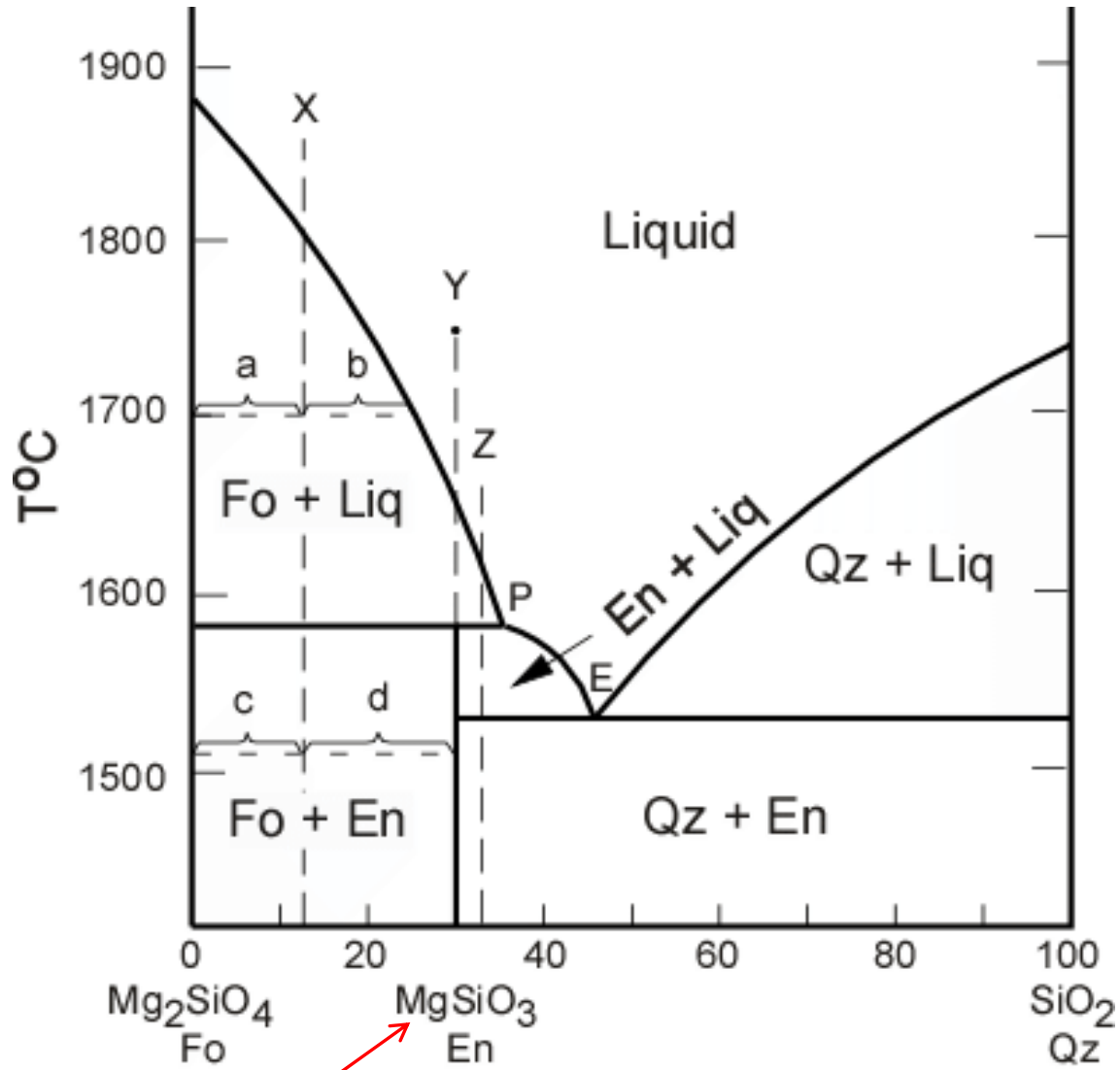
$C = 2$  (A ve B – iki bileşen)

$F = 0$ – serbestlik derecesi – değişmez nokta

Her üç faz birlikte dengede bulunurlar. E noktasında sıcaklık veya bileşimde meydana gelebilecek herhangi bir değişiklik fazlardan birinin ortadan kalkmasına neden olacaktır (P değişecektir).

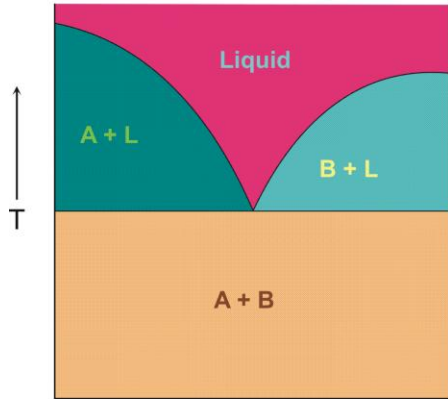
## **Ara bileşikli sistem**

İki uç bileşen arasında bir ara bileşiğin yer aldığı sistemlerdir. Forsterit, enstatit ve silikadan oluşan bir sistemde forsterit ile silikanın denge durumunda bir arada bulunamayacağı görülür. Bu durum ancak hızlı soğuma sırasında denge şartları oluşmadan gerçekleşebilir.



**Ara bileşik**

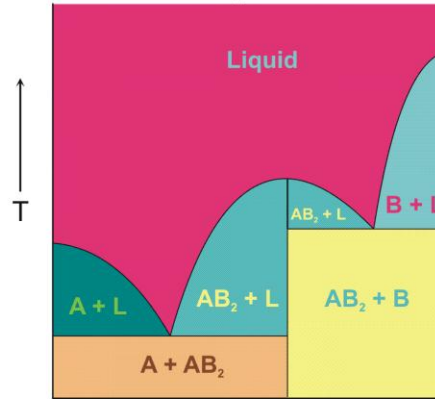
1) Simple eutectic, no SS.



A Examples:  
Diopside - Anorthite  
Albite - Quartz

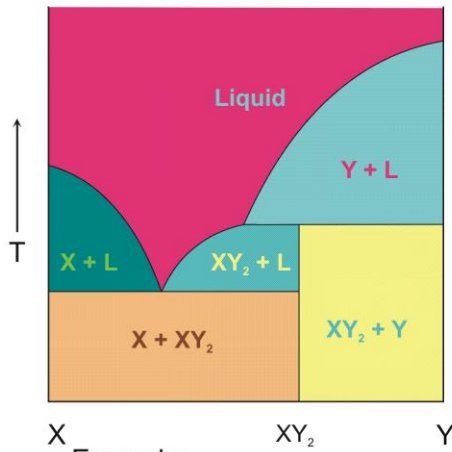
$P = \text{constant}$

2) No SS, congruently melting intermediate compound



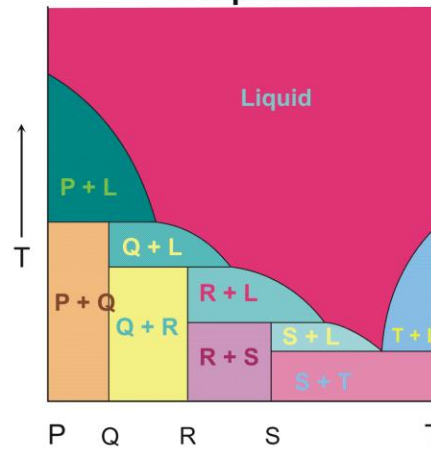
A Example:  
Wollastonite -  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$

3) No SS, incongruently melting compound

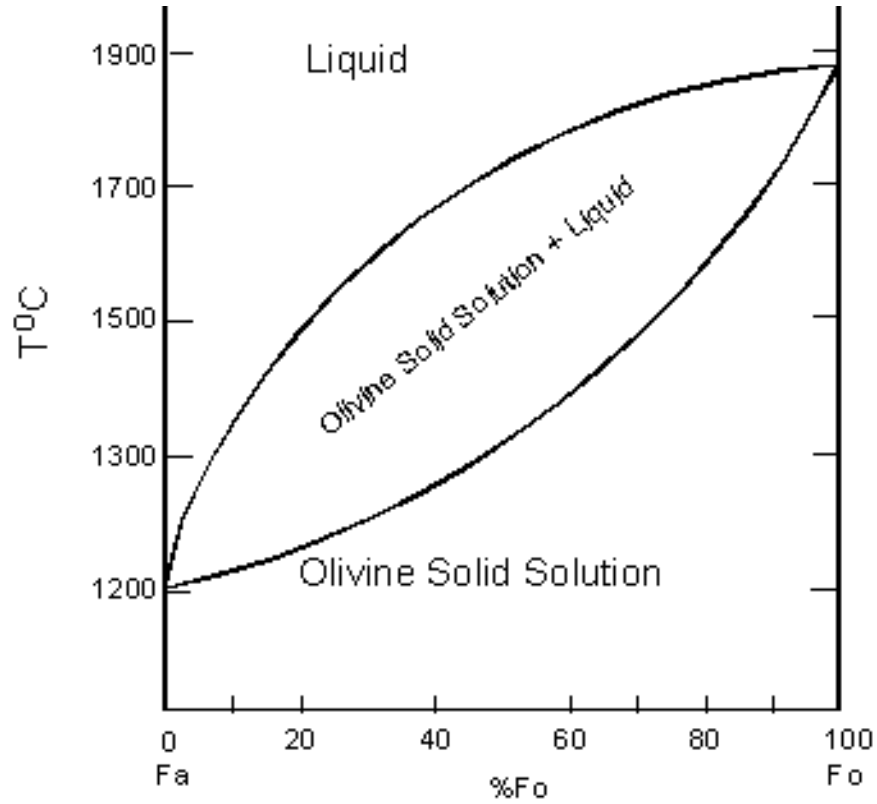


Example:  
Forsterite - Silica  
Leucite - Silica

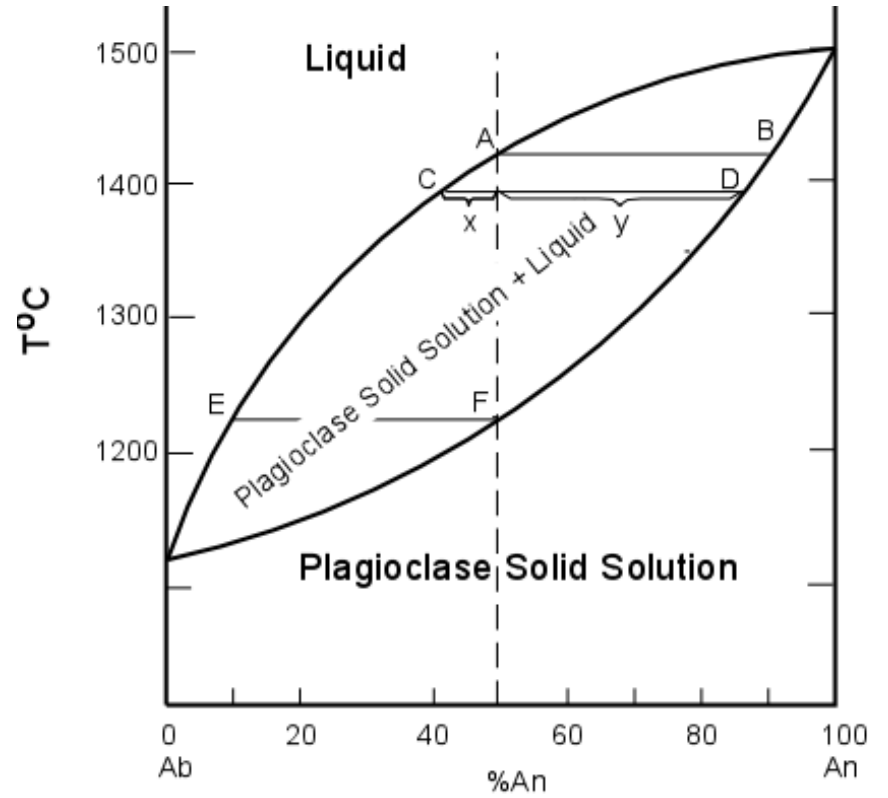
4) No SS, more than 1 incongruently melting compound



**Düzensiz ergimeli sistem**



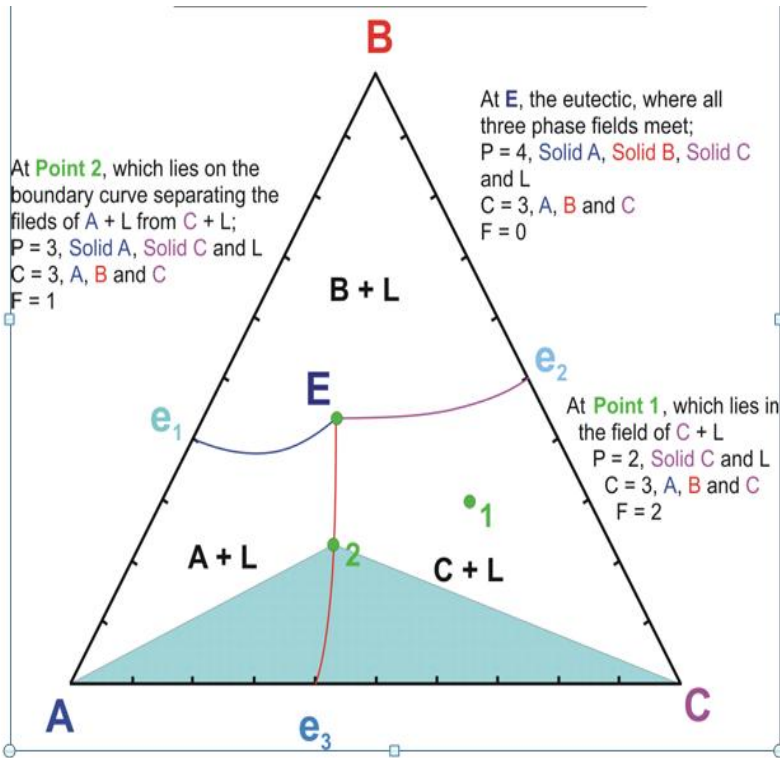
**Anortit-albit ve forsterit-fayalit mineral çiftleri arasında oluşan katı eriyik sistemleri**



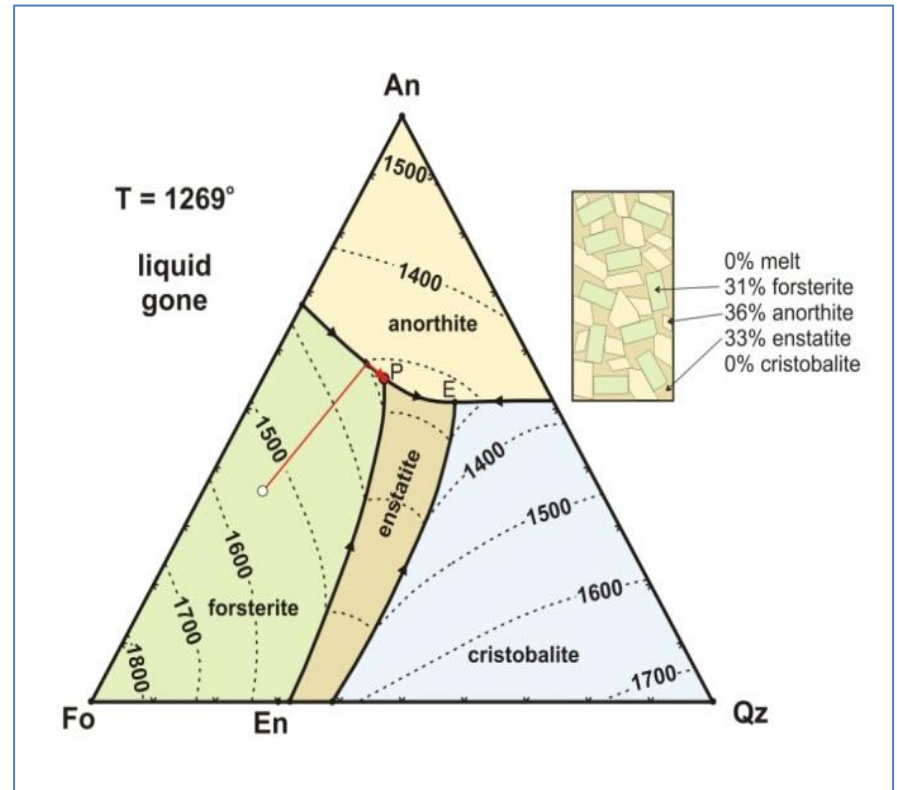
**Figure 3**

## **Üçlü sistemler**

Üçlü sistemler bir üçgenin köşegenlerinde saf bileşimi temsil eden 3 (veya bazı durumlarda 3'den fazla) saf fazın yer aldığı diyagramlardır. Sıcaklık ise bileşim koordinatlarına diktir. Eş sıcaklık eğrileri (izoterm) likudus eğrileri ile ayrılan her bir faz içerisinde ayrı ayrı gösterilir.



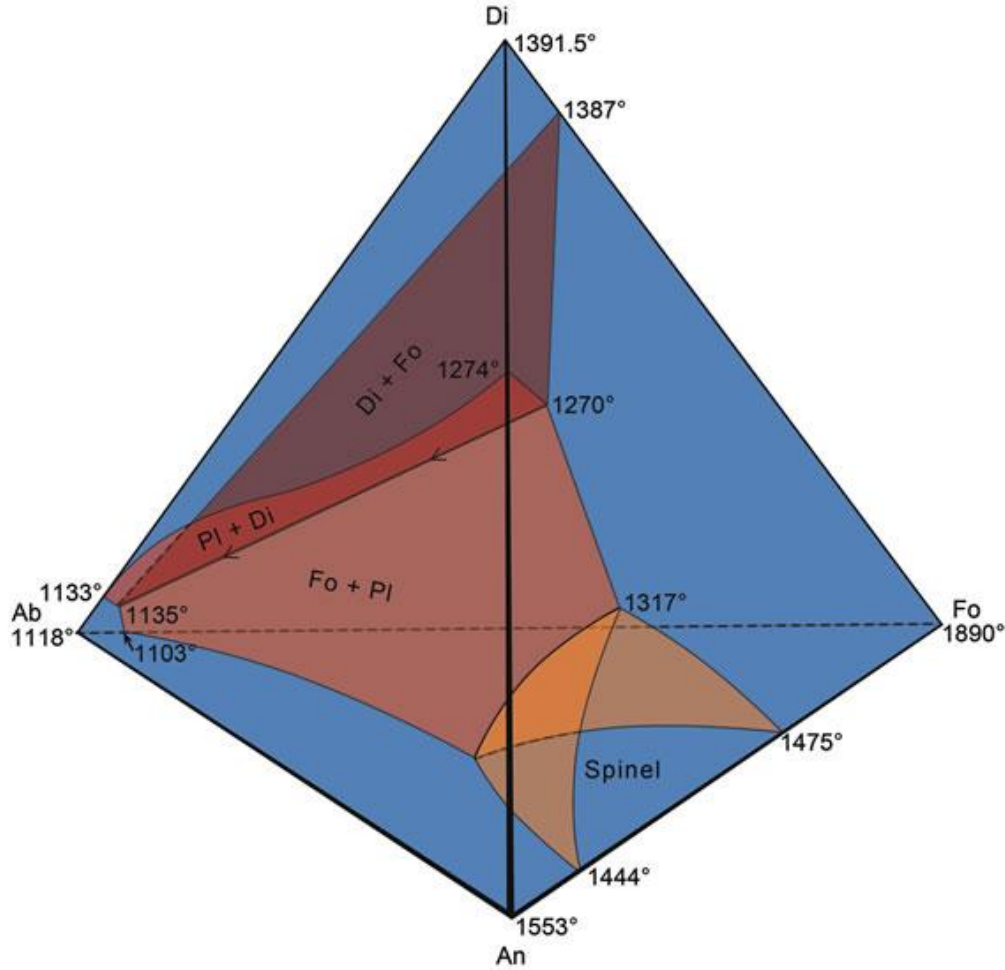
**Tipik bir üçlü sistem (üstte) ve forsterit-anortit-enstatit-kristobalit-sıvı sistemi (sağda)**



## **Dörtlü sistemler**

Dörtlü sistemlerde bileşenler bir tetrahedron üzerinde gösterilir. Her tetrahedron yüzeyi bir üçlü sistemi temsil eder. Tetrahedron üzerindeki noktalar dört farklı bileşimin oluşturduğu bileşimlere karşılık gelir.





**Tipik bir dörtlü sistem  
(diyopsit-albit-anortit-forsterit sistemi)**

## Eh-pH Diyagramları

Çoğu iyonun hareketliliği ve mineraller içerisinde tutulması ortamın yükseltgenme derecesi (Eh) ve hidrojen iyon konsantrasyonu (pH) tarafından denetlenir. Bu iki parametre kullanılarak oluşturulan diyagramlarda mineral, bileşik ve element formlarının duraylılığı (stabilitesi) ortaya konabilir. *Eh* (*redoks potansiyeli, yükseltgenme-indirgenme potansiyeli, pE*): Bir kimyasal bileşiğin elektron alma veya indirgenme durumunu belirten bir ölçümdür. Redoks potansiyeli birimi volt (V) ya da mili volttur (mV). Bir bileşiğe ait bu değerin yüksek pozitif olması söz konusu bileşiğin elektron alma veya indirgenme eğiliminde olduğunu gösterir. *pH*: Hidrojen iyonunun aktivitesinin negatif logaritmasıdır ( $pH = -\log a_{H^+}$ ).

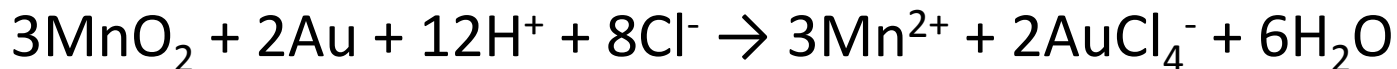
Yükseltgenme elektron kaybı indirgenme ise elektron kazanımını işaret eder. Örneğin, bakır sülfat çözeltisinde çinko bakırın yerini alırken, çinko yükseltgenir (0'dan +2'ye) bakır ise indirgenir (+2'den 0'a).



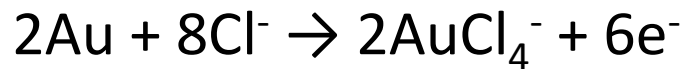
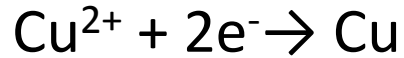
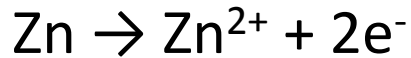
Benzer şekilde, klor bromun yerini aldığı anda, klor indirgenir (0'dan -1'e) brom ise yükseltgenir (-1'den 0'a).



Altın  $\text{MnO}_2$  eşliğinde hidroklorik asit içinde çözüldüğünde, manganez indirgenir (+4'den +2'ye) altın ise yükseltgenir (0'dan +3'e).

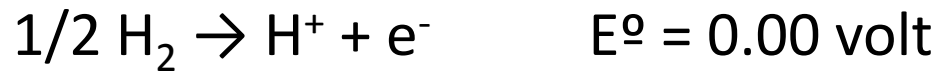


Yukarıda bahsedilen Cu ve Zn reaksiyonlarının her biri yarı tepkime (veya elektrot tepkimesi) şeklinde düşünülebilir:



## **Standart potansiyel**

Bazı yarı tepkimeler standart olarak seçilerek potansiyeli 0 (sıfır) olarak tanımlanır ve diğer tepkimelerin potansiyeli bu değere göre ölçülür. Hidrojen çifti en uygun standarttır.



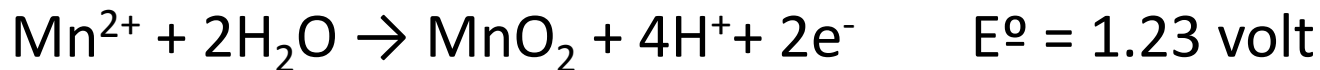
Çinko ve hidrojeni iki farklı elektrot olarak düzenlenirse, 1M H<sup>+</sup> ve 1M Zn<sup>2+</sup> içeren çözelti için tepkime potansiyeli:



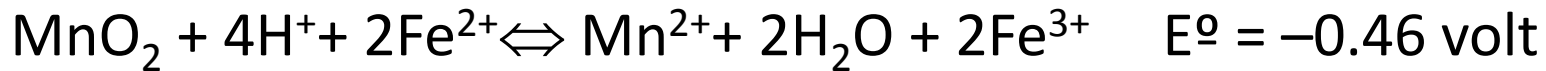
ve bu değer çinko elektrot reaksiyonunun potansiyeli olarak kullanılabilir.



Fe<sup>2+</sup>'nin asidik bir çözeltide MnO<sub>2</sub> tarafından yükseltgenme potansiyeli iki elektrot reaksiyonu ile bulunur:



Elektron yük dengesini sağlamak üzere, demir yarı tepkimesini 2 ile çarparak manganez yarı tepkimesinden (yarı tepkime potansiyellerini 2 ile çarpmaksızın) çıkarmak gerekir.



Standart yükseltgenme potansiyeli ( $E^\circ$ ) ile Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) arasındaki ilişki şu şekildedir:

$$\Delta G = n F E^\circ = -RT \ln K$$

n: reaksiyondaki elektron sayısı

F: Faraday sabiti (23061 kal/volt veya 23.061 kkal/volt)

R: Gaz sabiti (1.987 kkal/°mol veya 8.3147 J/°mol)

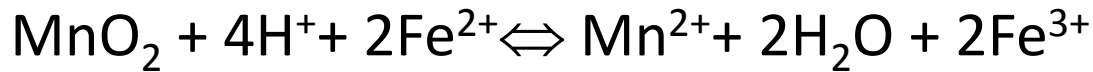
T: Mutlak sıcaklık (K)

K: Reaksiyon denge sabiti

Söz konusu manganez-demir tepkimesinin serbest enerjisi ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = n F E^{\circ} = 2 \times 23,06 \times (-0.46) = \underline{\underline{-21.21 \text{ kkal/mol}}}$$

Bu tepkimenin serbest enerjisi geleneksel yoldan hesaplandığında da benzer sonuç elde edilmelidir:



$$\Delta G_R = \sum \Delta G_{f, \text{ ürünler}} - \Delta G_{f, \text{ girenler}}$$

$$\Delta G_R = [(-54.5) + 2 \times (-56.69) + 2 \times (-1.1)] - [(-111.2) + 4 \times (0) + 2 \times (-18.9)] = \underline{\underline{-21.08 \text{ kkal/mol}}}$$

$$\Delta G^\circ_R = -RT \ln K$$

$$\Delta G = n F E^\circ$$

$$E = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_B^b a_D^d}$$

$$E = E^\circ + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_B^b a_D^d}$$

T = 25 °C için

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_B^b a_D^d}$$

Manganez-demir tepkimesi için; pH=3 ve su ile diğer iyonların aktiviteleri 1 (bir) alındığında;

$$E = -0.46 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Mn^{2+}} a_{Fe^{3+}}^2}{a_{H^+}^4 a_{Fe^{2+}}^2}$$

$$E = -0.46 + 0.03 \log \frac{1}{(10^{-3})^4}$$



$$E = -0.46 + 0.03 \times 12 = -0.10 \text{ volt}$$

E için bulunan küçük negatif değer tepkimenin gerçekleşme eğiliminin oldukça düşük olduğunu gösterir.

$$\Delta G^\circ_R = -RT \ln K$$

$$\Delta G = n F E^\circ \quad \text{olduğuna göre,}$$

Yükseltgenme potansiyeli ile denge sabiti arasında ilişki şu şekildedir:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{2.303 RT \log K}{nF} = -\frac{0.059}{n} \log K$$

## Doğada pH ve Eh limitleri

Jeolojik süreçlere yönelik tahminler yapabilmek için doğal Eh ve pH aralıklarının kabaca bilinmesi gerekir. Yüksek asit derecesine sahip sular ( $7 \gg \text{pH}$ ) volkanik gazların çözüldüğü sular veya pirit gibi metalik sülfid cevherlerinin ayrışmasından kaynaklanan çözeltiler olabilir. Bu derecede asit karakterli olan çözeltilerin pH'ı yan kayaçlarla girdikleri reaksiyonlara ile düşer, bu nedenle, fumarol, sıcak su kaynakları ve piritik cevher yatakları çevresindeki kayaçlar oldukça bozunmuşlardır. Yeterli zaman sağlandığında, normal silikat ve karbonat kayaları bu çözeltileri nötr karakterli yapar. Ancak atmosferik  $\text{CO}_2$  ve organik asitlerin prosese dahil olmasıyla tam anlamıyla nötrleşme hiçbir zaman sağlanamaz. Bu iki faktör doğal suların pH değerinin 5-6 arasında kalmasına neden olur. Diğer taraftan, karbonatlar ile tepkimeye giren serbest- $\text{CO}_2$  barındırmayan suların pH değeri 10'a silikatlar ile tepkiyenlerin pH değeri ise 12'ye kadar yükselebilir. Doğada rastlanabilecek en şiddetli yükseltgen atmosferik oksijendir. Bu nedenle redoks potansiyellerinin üst sınırı aşağıdaki tepkime ile belirlenir:

## Suyun üst duraylılık (stabilite) sınırı: (suyun yükseltgenmesi)



Bu yarı tepkimenin potansiyeli pH'a bağlıdır:

$$E = +1.23 + 0.03 \log[\text{O}_2]^{1/2}[\text{H}^+]^2$$

O<sub>2</sub> konsantrasyonu için 1atm alınabilir:

$$E = +1.23 + 0.03 \log[1]^{1/2} + 0.059 \log[\text{H}^+]$$

$$\mathbf{Eh = 1.23 - 0.059 \text{ pH}}$$

Yükseltgenme potansiyelini serbest enerjiyi göz önüne alarak yapsaydık:



Tepkimenin standart serbest enerjisi

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = \left[ \left( \frac{1}{2} \Delta G_{\text{O}_2} \right) + (2\Delta G_{\text{H}^+}) + (2\Delta G_{\text{e}^-}) \right] - [\Delta G_{\text{Su}}]$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = \left[ \left( \frac{1}{2} \times 0 \right) + (2 \times 0) + (2 \times 0) \right] - [-56.69] = +56.69 \text{ kkal/mol}$$

( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  kabul edilirse)

$$\log K = -41.56$$

( $-\text{pH} = \log a_{\text{H}^+}$ ) olduğundan ( $-\text{pe} = \log a_{\text{e}^-}$ )

$\text{O}_2$  konsantrasyonu ( $P_{\text{O}_2}$ ) için 1 atm alınabilir:

$$-41.56 = \frac{1}{2} \log P_{\text{O}_2} - 2 \text{pH} - 2 \text{pe}$$

$$-41.56 = -2 \text{pH} - 2 \text{pe}$$

$$20.78 = \text{pH} + \text{pe}$$

$$\mathbf{pe = 20.78 - pH}$$

## Suyun alt duraylılık sınırı: (suyun indirgenmesi)



$$E = 0.00 + 0.03 \log[\text{H}^+]^2 - 0.03 \log[\text{H}_2]$$

$$E = -0.059 \text{ pH} - 0.03 \log[\text{H}_2]$$

Yüzeye yakın koşullarda hidrojen gaz basıncı 1 atm' i aşamayacağı düşünülürse,

$$E_h = -0.059 \text{ pH} - 0.03 \log[1] = -0.059 \text{ pH}$$

$$\mathbf{E_h = -0.059 \text{ pH}}$$

Yükseltgenme potansiyelini serbest enerjiyi göz önüne alarak yapsaydık:



Tepkimenin standart serbest enerjisi

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = [ (2\Delta G_{\text{H}^+}) + (2\Delta G_{\text{e}^-}) ] - [\Delta G_{\text{H}_2}]$$

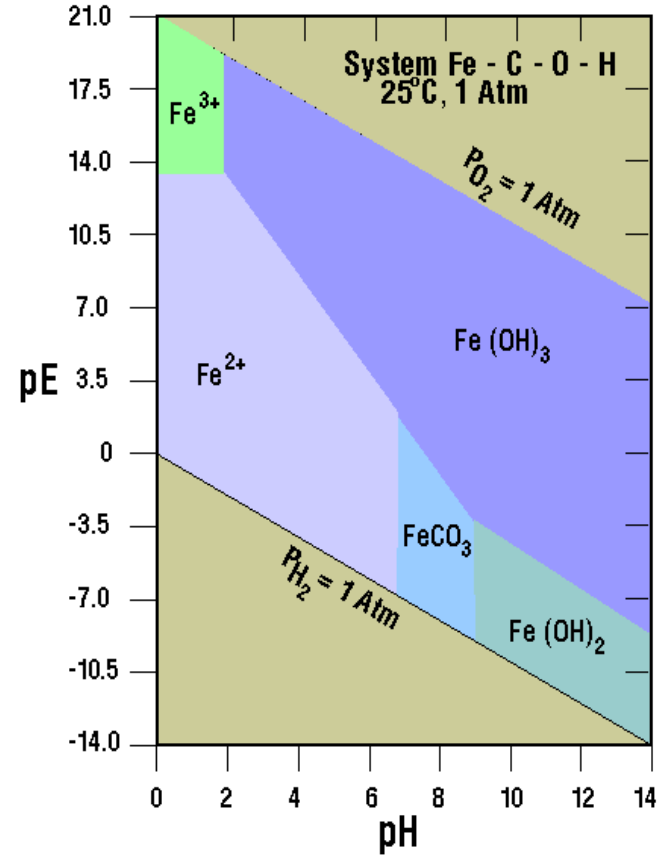
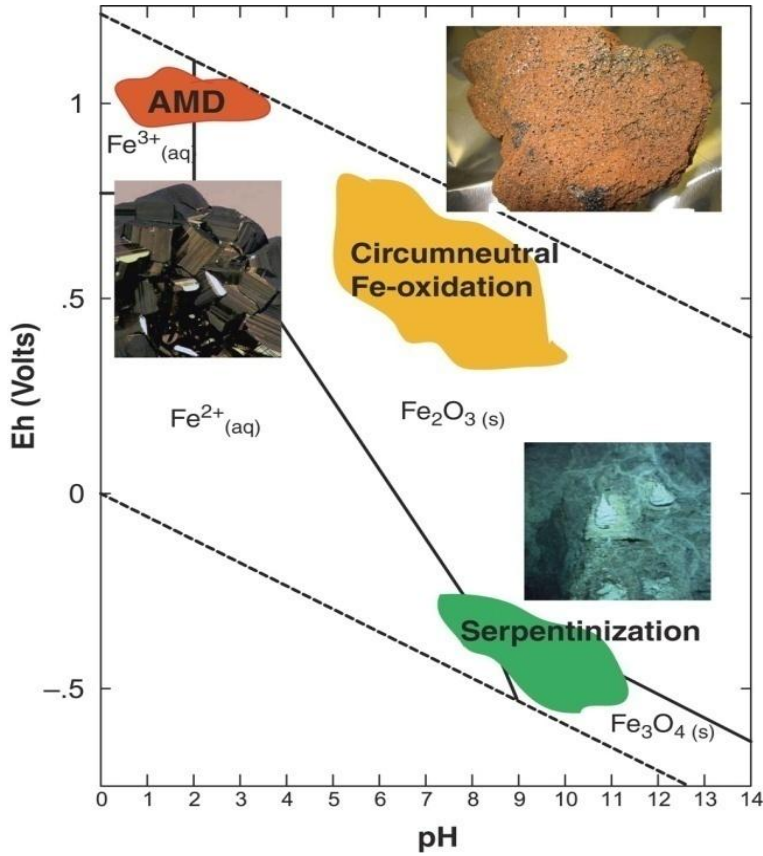
$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = [ (2 \times 0) + (2 \times 0) ] - [0] = 0 \text{ kkal/mol} \quad \log K = 0$$

$$K = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{e}^-}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

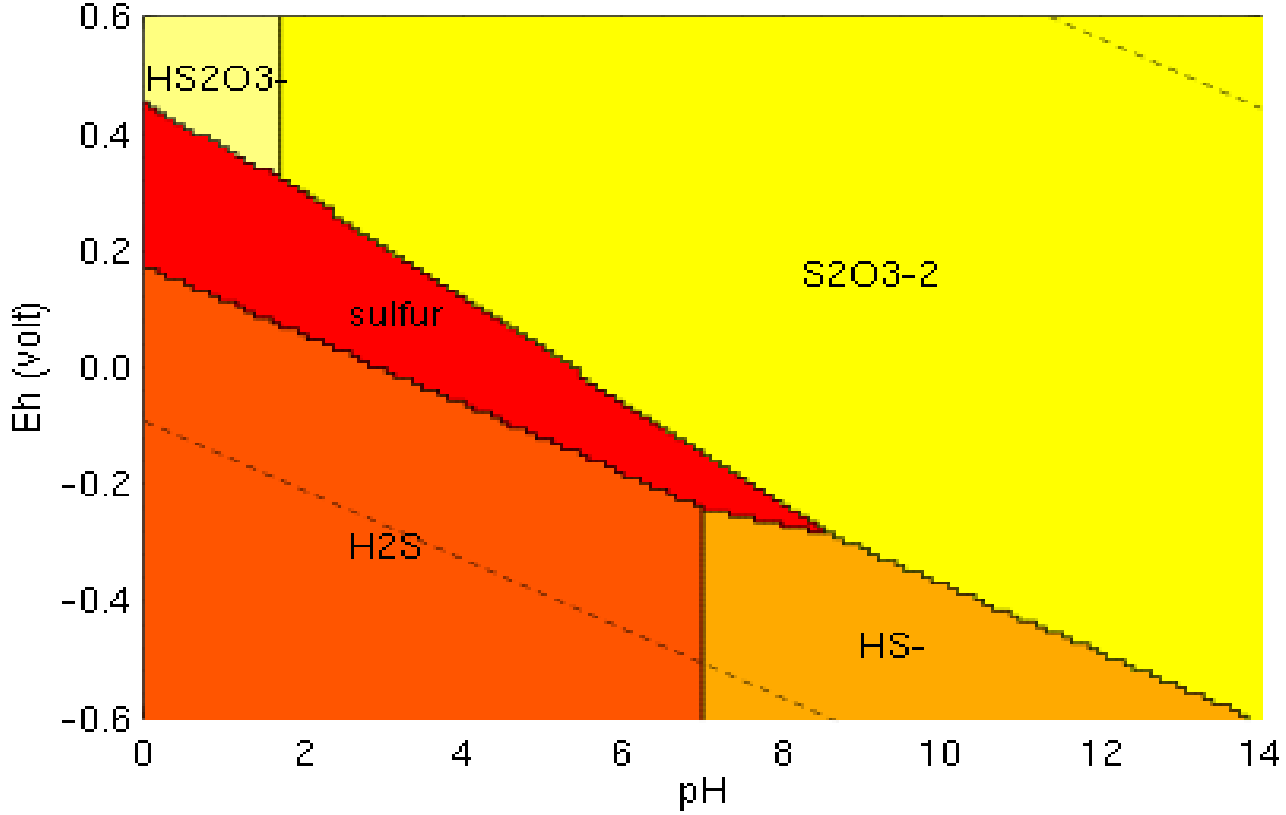
H<sub>2</sub> konsantrasyonu (P<sub>H<sub>2</sub></sub>) için 1 atm alınabilir:

$$\log K = 0 = 2 \text{ pH} + 2 \text{ pe}$$

$$\mathbf{pH = -pe}$$



Suyun alt ve üst stabilite sınırlarının Eh-pH ve pE-pH diyagramlarında gösterimi  
**Not:** her iki diyagramda da elde edilen sınırlar aynıdır.



**Kükürt bileşikleri için Eh-pH(pE-pH) diyagramlarının oluşturulması:**

P = 1 atm ve T = 25 °C