

## 5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için

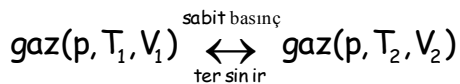
<http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

### ENTALPİ $H(T, p)$ $H \equiv U + pV$

Kimyasal tepkimeler ve biyolojik işlemler genellikle sabit basınç altında tersinir

bir  $pV$  işiyle cereyan eder. İşte entalpi bu şartlar altında son derece kullanışlı bir

hal fonksiyonudur.



$$\Delta U = q + w = q_p - p\Delta V$$

$$\Delta U + p\Delta V = q_p$$

$$\Delta U + \Delta(pV) = q_p \Rightarrow \Delta \underbrace{(U + pV)}_{\text{H olarak tanımlanır}} = q_p$$

Sabit basınç altında tersinir bir işlem için  $H = U + pV \Rightarrow \Delta H = q_p$

$$H(T, p) \Rightarrow dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Peki  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$  ve  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$  nedir?

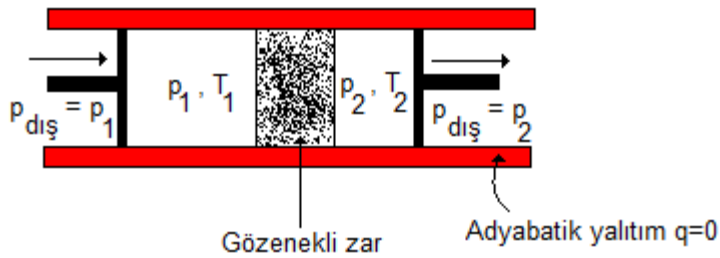
$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Rightarrow$  Sabit basınç altında ( $dp=0$ ) tersinir bir işlem için

$$dH = \delta q_p \Rightarrow dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\Rightarrow \delta q_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \text{ ancak } \delta q_p = C_p dT$$

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

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \text{Joule-Thompson genişleşmesi}$$



$$w_{\text{net}} = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow \Delta U = q + w = p_1 V_1 - p_2 V_2 = -\Delta(pV)$$

$$\therefore \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(U + pV) = 0$$

$$\therefore \Delta H = 0$$

Joule -Thompson genişleşmesi sabit entalpili (izentalpik) bir olaydır

$$dH = C_p (\partial T)_H + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T (\partial p)_H = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -C_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \leftarrow \text{bunu ölçebiliriz} \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H$$

$$\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \mu_{JT} \text{ Joule-Thompson katsayısı olarak tanımlanır}$$

$$\therefore \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -C_p \mu_{JT} \text{ ve } dH = C_p dT - C_p \mu_{JT} dp$$

İdeal bir gaz için  $U(T)$ ,  $pV = nRT$

$$H \equiv U(T) + pV = \underbrace{U(T) + nRT}_{\text{Sadece T'ye bağılıdır, p'ye bağılı değildir}}$$

$$\text{İdeal gazlar için } H(T) \Rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \mu_{JT} = 0$$

Van der Waals denkleminde uyan bir gaz için

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \approx b - \frac{a}{RT} \Rightarrow \mu_{JT} \approx \frac{a}{RT} - b = 0$$

Buradan

$$T = T_{inv} = \frac{a}{Rb}$$

$$1. \text{Eğer } \frac{a}{RT} < b \Rightarrow T > \frac{a}{Rb} = T_{inv}$$

$$\text{Buradan } \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H < 0$$

Dolayısıyla  $\Delta p < 0$  ( $p_2 < p_1$ ) ise  $\Delta T > 0$  olur ve genişleme sonunda gaz ısınır

$$1. \text{Eğer } \frac{a}{Rb} > b \Rightarrow T < \frac{a}{Rb} = T_{inv}$$

$$\text{Buradan } \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H > 0$$

Dolayısıyla  $\Delta p < 0$  ( $p_2 < p_1$ ) ise  $\Delta T < 0$  olur ve genişleme sonunda gaz soğur

Çoğu gerçek gazlar için  $T_{inv} \gg 300K$

J-T genişmesi gazların sıvılaştırılmasında kullanılır.

İdeal bir gaz için  $\bar{C}_p = \bar{C}_v + R$  olduğunun ispatı

$$\bar{C}_p = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p \quad \text{ve} \quad \bar{C}_v = \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v$$

$$\bar{H} = \bar{U} + p\bar{V} \quad \text{ve} \quad p\bar{V} = RT$$

Bu ilk ifadenin sabit basınç altında T'ye göre türevini alırsak

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p &= \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p \\ \Rightarrow \bar{C}_p &= \bar{C}_v + p \left( \frac{R}{p} \right) = \bar{C}_v + R \end{aligned}$$

(B) Termodinamik çevrim

$$\begin{array}{ccc} \text{gaz}(p, \bar{V}, T) & \xleftrightarrow[\text{(1)}]{\text{Sab.}\bar{V}} & \text{gaz}(p + dp, \bar{V}, T + dT) \\ \text{Ter, sbt. p} \backslash \text{(2)} & & \text{(3)} // \text{izotermal} \\ & & \text{gaz}(p, \bar{V} + d\bar{V}, T + dT) \end{array}$$

$$(1) \quad d\bar{U}_1 = \delta q + \delta w_0 = \bar{C}_v dT$$

$$(2) \quad d\bar{U}_2 = \delta q + \delta w = \bar{C}_p dT - p d\bar{V}_p$$

Ancak  $d\bar{V}_p = \frac{RdT}{p}$  buradan  $d\bar{U}_2 = \bar{C}_p dT - RdT = (\bar{C}_p - R)dT$

$$(3) \quad d\bar{U}_3 = 0 \quad \text{izotermal}$$

U bir hal fonksiyonu olduğundan  $d\bar{U}_1 = d\bar{U}_2 + d\bar{U}_3$

Dolayısıyla  $\bar{C}_v dT = (\bar{C}_p - R)dT \Rightarrow \bar{C}_p = \bar{C}_v + R$