

Mühendislik Fakültesi



Kimya Mühendisliği Bölümü

KMB201-Fizikokimya

Dr. Öğr. Üyesi, İsa DEĞİRMENCI

Termodinamiğin 1. Yasası

KMB201-Fizikokimya

Hafta-3



Termodinamik ile ilgili temel videolar

- Enerji Temelleri
- İç Enerji Kavramı, ΔU
- Termodinamiğin 1. Yasası, $\Delta U = q + w$



Termodinamik



ISI



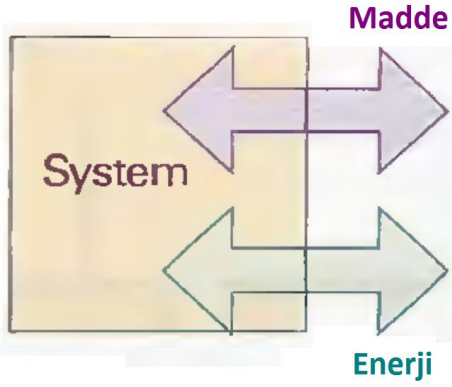
HAREKET

Sistem

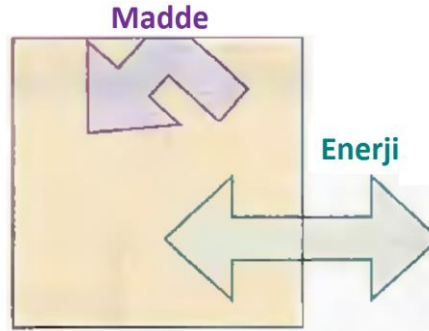


Çevre

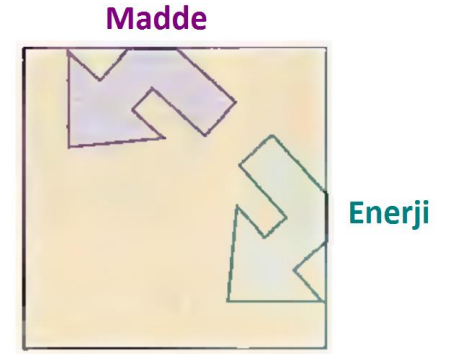
Sistem çeşitleri



Açık sistem



Kapalı sistem

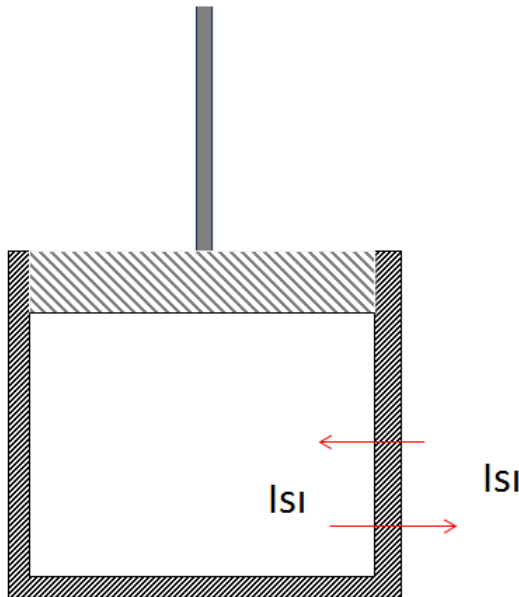


İzole sistem

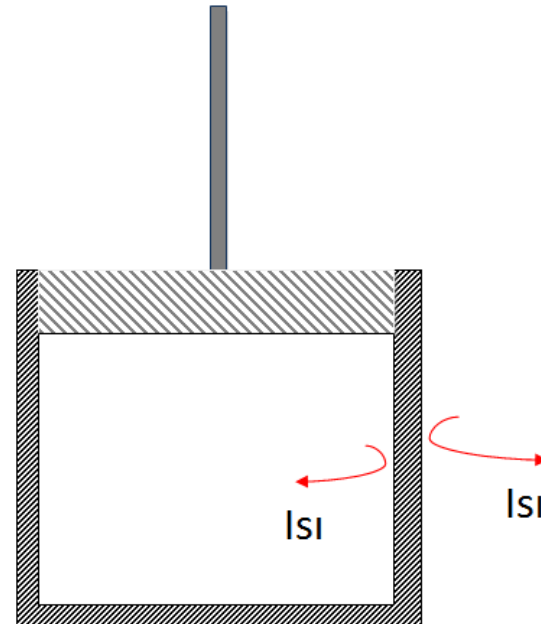


Diatermik: Isı ile enerji transferine izin veren

Adiabatik: Isı ile enerji transferine izin vermeyen



Diatermik



Adyabatik

İş - Enerji - Isı

İş (w): Bir nesnenin bir kuvvete karşı hareket ettirilmesi olayıdır.

Enerji (E): Sistemin iş yapabilme kapasitesi.

Isı (q): Sistemi oluşturan moleküllerin ortalama kinetik enerjisi. Bir sistem ile çevresi arasındaki sıcaklık farkından dolayı sistemin enerji değişimi gerçekleşirse, transfer olan enerjiye ısı denir.



İç enerji (U): Bir sistemdeki, kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamı.

$$\Delta U = U_s - U_i$$

Enerjinin korunumu

- Bir **sistem çevresinden izole** edilmiş ise sistemin **iç enerjisi**nde bir değişiklik olmaz.
- **Bir izole sistemin iç enerjisi sabittir.**

$$\Delta U = q + w$$

Kapalı bir sistemin iç enerjisindeki değişim o sistemin yapmış olduğu iş ile çevresinden aldığı yada verdiği ısının toplamına eşittir.

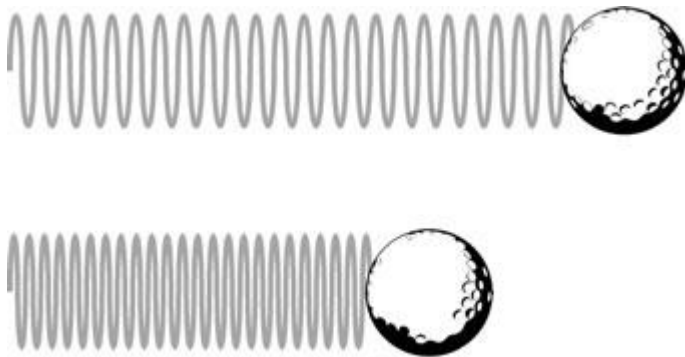


$$\Delta U = q + w$$



Bir elektrik motoru 15 kJ'lük iş üretiyor ve bu esnada çevreye 2 kJ ısı veriyorsa motorun iç enerji değişimi:

$$\Delta U = -2\text{kJ} - 15\text{kJ} = -17\text{kJ}$$



Bir yay sıkıştırıldığında 100 J'lük iş yapıldığını ve bu esnada 20 J'lük ısıнын etrafa yayıldığını var sayalım. Yayın iç enerji değişimi:

$$\Delta U = -20\text{J} + 100\text{J} = 80\text{J}$$

$$\Delta U = q + w$$



ISI



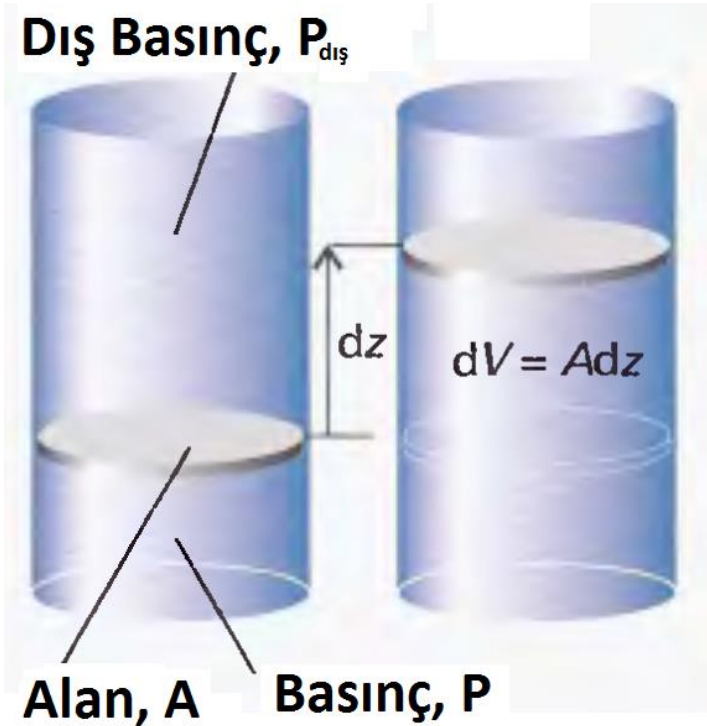
iş

İş

İşin genel ifadesi:

$$\begin{aligned}dw &= -Fdz \\ &= -P_{dış} Adz \\ &= -P_{dış} dV\end{aligned}$$

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{dış} dV$$

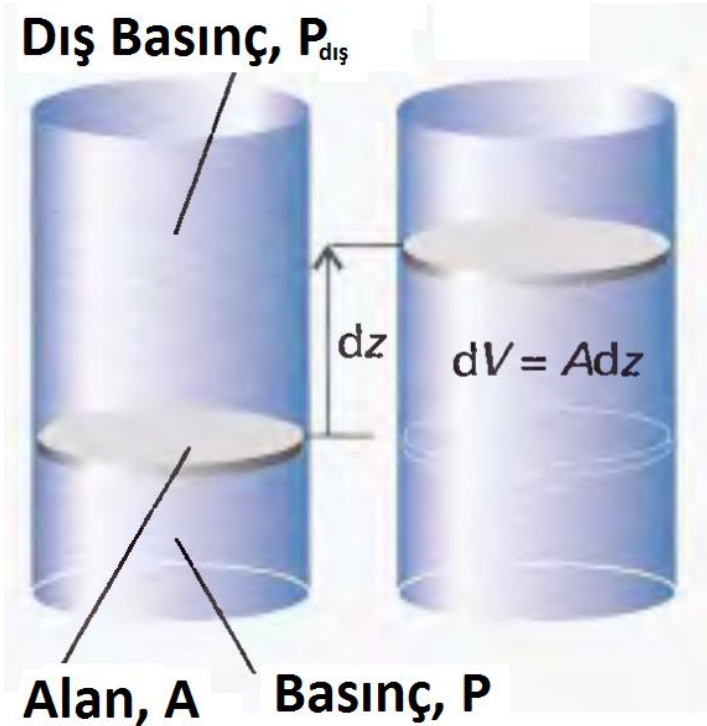


İş

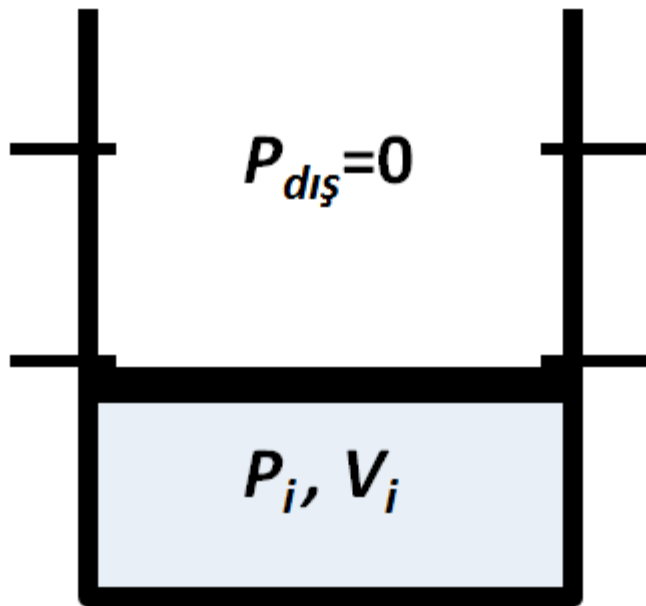
İşin genel ifadesi:

$$\begin{aligned}dw &= -Fdz \\ &= -P_{dış} Adz \\ &= -P_{dış} dV\end{aligned}$$

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{dış} dV$$



1-) Vakuma karşı yapılan genişleme işi



$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{dış} dV$$

$$= -P_{dış}(V_f - V_i)$$

$$w = -P_{dış}\Delta V$$

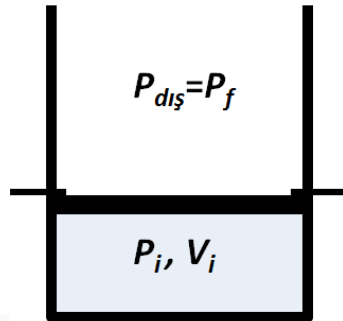
$$w = 0$$

Tersinir ne demek?

- Dış basınç iç basınçtan ciddi ölçüde farklı ise genleşme tersinmez gerçekleşir.
- Sistemlerden birisi yavaşça soğutulduğunda, soğuk olana enerji transferi gerçekleşir. Aksine sistemlerden biri yavaşça ısıtıldığında sıcak sistemden enerji akışı gerçekleşir. Bu durum, basıncın yavaşça değiştirilmesi ile de aynı sonucu verir. Verilen bu örneklerin hepsinde de değişim tersinirdir.



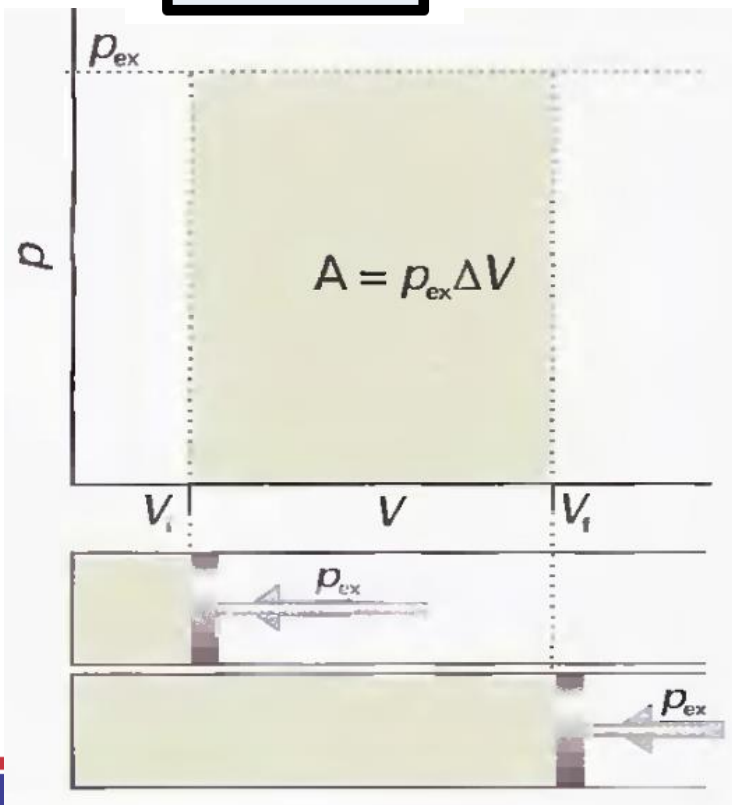
2-) Sabit basınca karşı yapılan tersinmez genişleme işi:



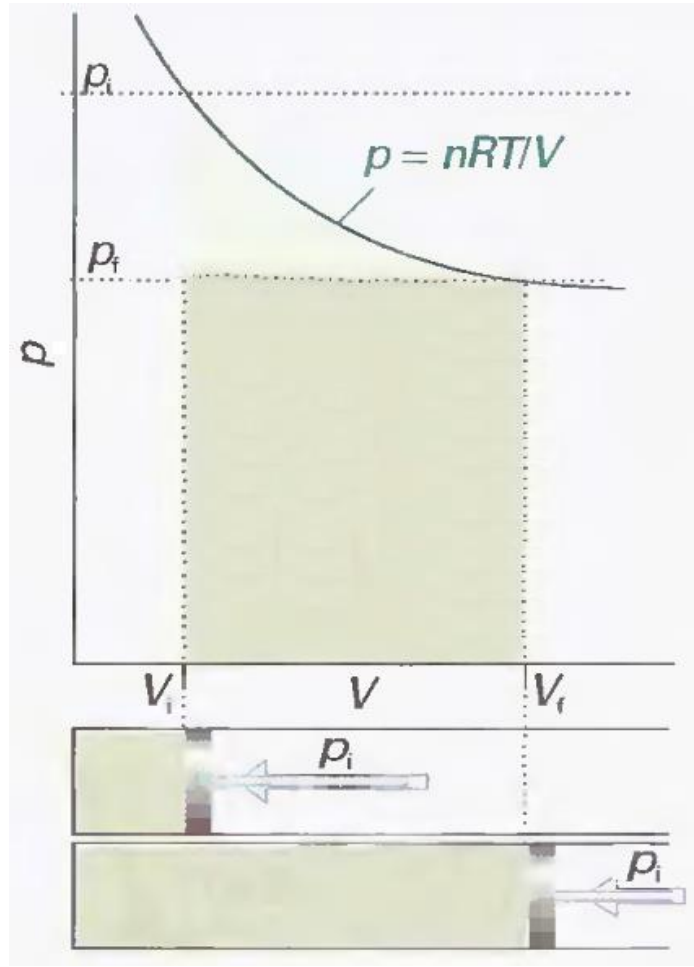
$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{dış} dV$$

$$= -P_{dış} (V_f - V_i)$$

$$W = -P_{dış} \Delta V$$



3) İzotermal tersinir genişleme işi:



$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{dış} dV$$

$$PV = nRT \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$= -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

ISI

$$dU = dq + dw_{gen}$$

Sabit hacimde:

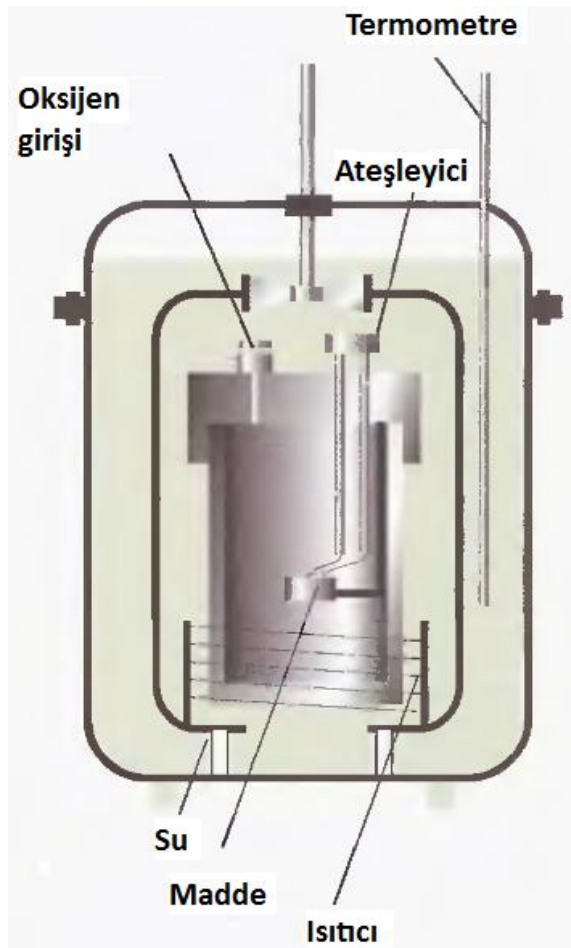
$$dw_{gen} = 0$$

$$dU = dq$$

$$\Delta U = q_v$$



Kalorimetre



Isı transferini (ΔU) ölçen alet, adyabatik kalorimetre bombası.

$q = C\Delta T$, C kalorimetre sabiti.

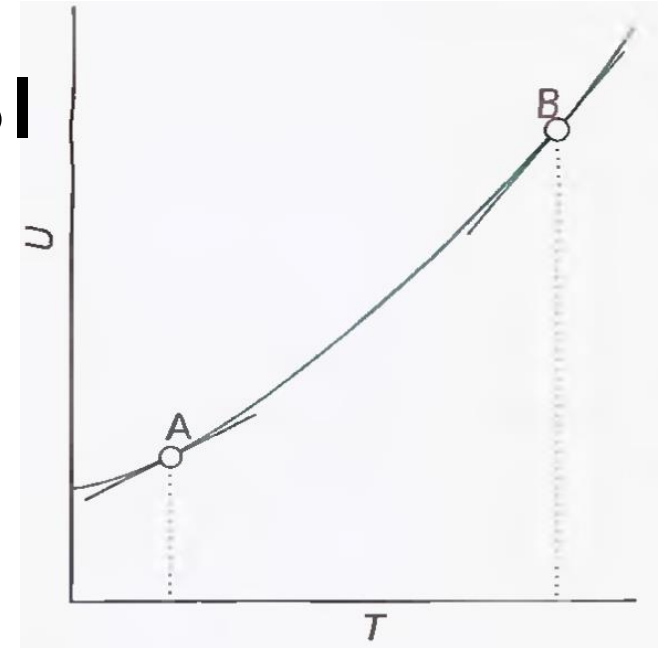
$q = IVt$, I akım (Amper, A), V voltaj (Volt), t akımın uygulandığı zaman süresi (saniye, s).

$$1AVs = 1J$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Isı Sığası

$$dU = C_V dT = dq + dw$$



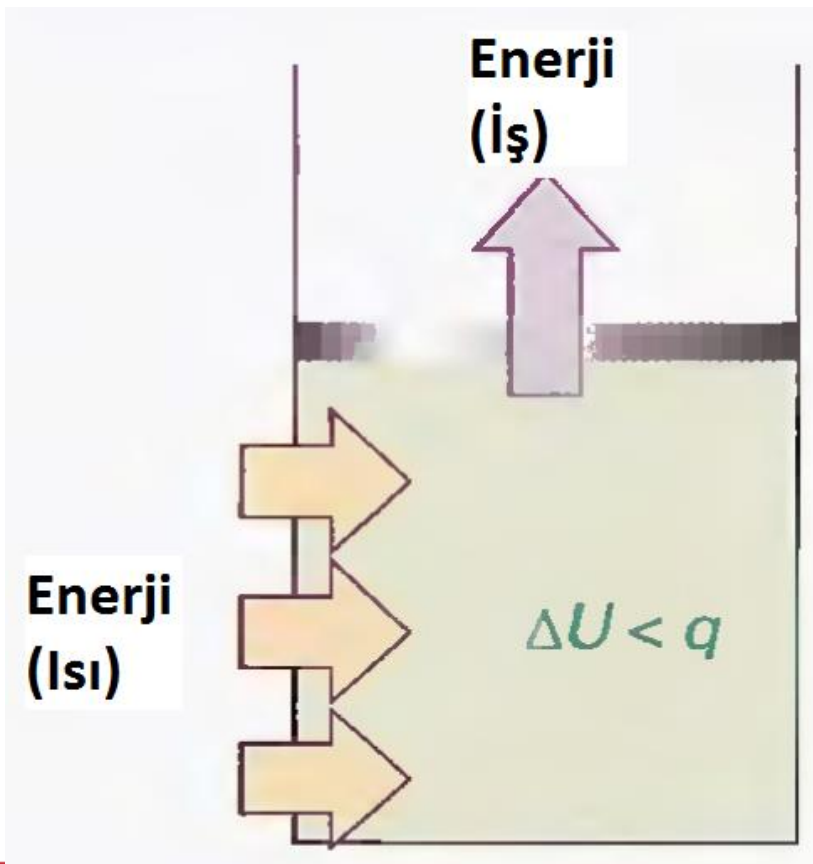
Hacim sabit olduğundan $dw = 0$

$$q_V = C_V \Delta T$$

Faz geçişleri esnasında ısı kapasitesi sonsuz büyüklüktedir. Bu nedenle faz geçişi esnasında sıcaklık sabit kalır.

Entalpi

$$H = U + PV$$

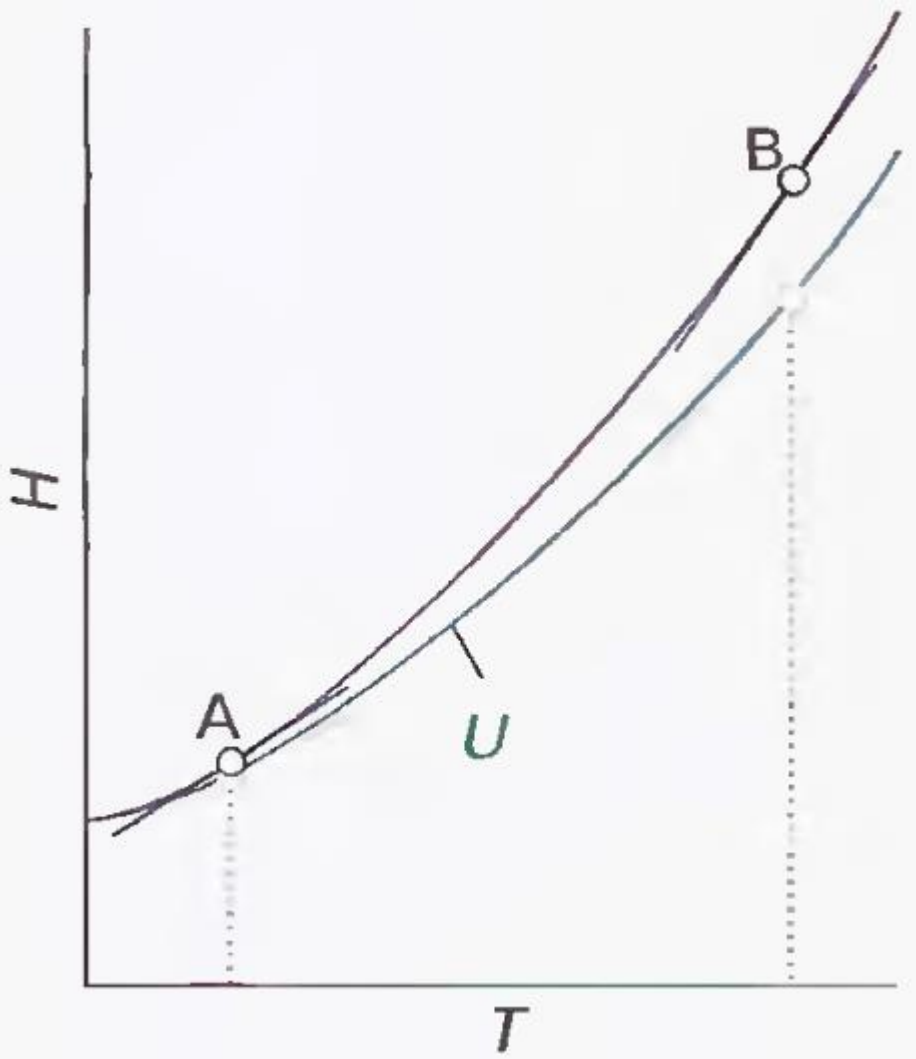


- Sabit basınçta

$$dH = dq$$

$$\Delta H = q_P$$

Entalpinin Sıcaklıkla değişimi



$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$dH = C_P dT$$

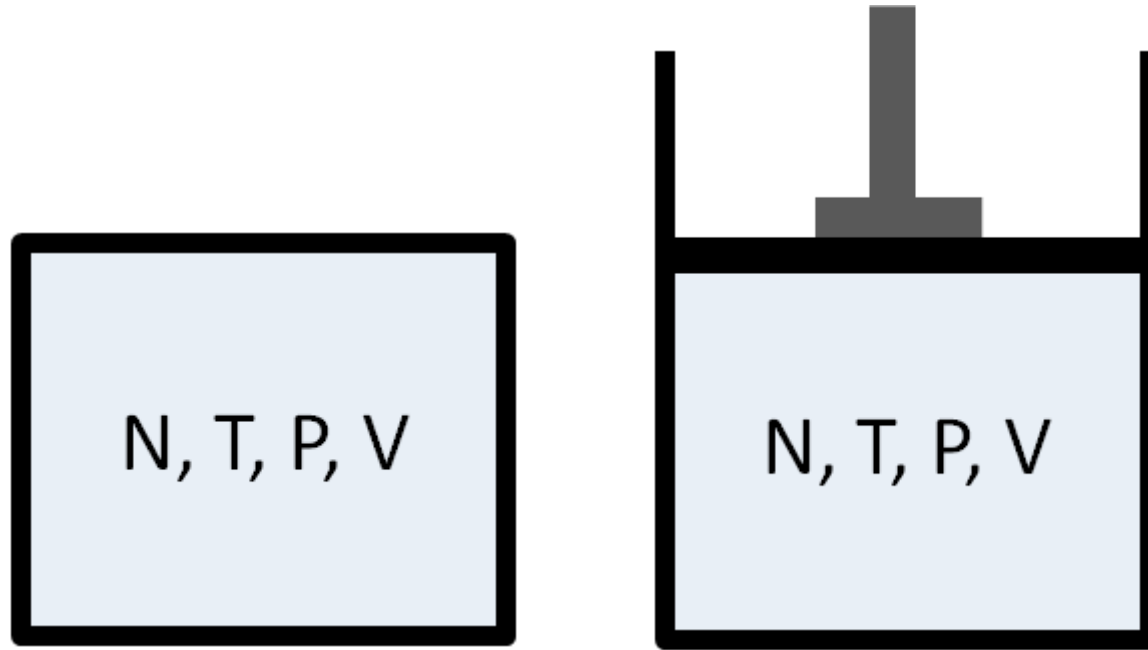
Eğer belirli bir sıcaklık aralığında ısı kapasitesi sabitse

$$\Delta H = C_P \Delta T$$

$$q_P = C_P \Delta T$$

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Isı kapasiteleri arasındaki ilişki (ideal gazlar için)



$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$



$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$



Isı kapasiteleri arasındaki ilişki (ideal gazlar için)

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$$

$$C_P - C_V = nR$$



Adyabatik Genleşme

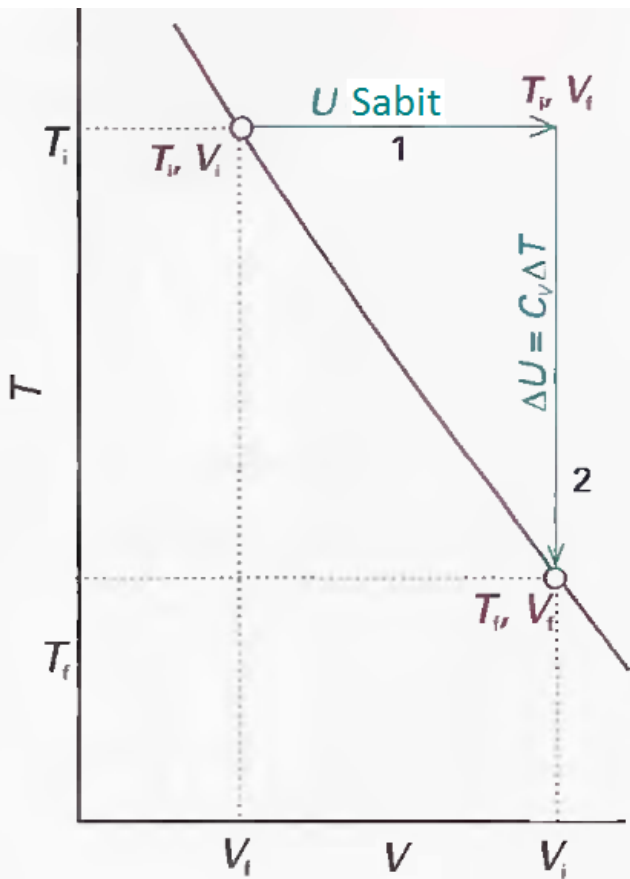
adyabatik genleşme $dq = 0$

*tersinir genleşme işi $dw = -p_{dış}dV$
 $= -pdV$*

ideal gazlar için $dU = C_V dT$

$$-pdV = C_V dT$$

$$-\frac{nRdV}{V} = \frac{C_V dT}{T}$$



$$-nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^c = \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)$$

$$c = \frac{C_{V,m}}{R}$$

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

$$PV = nRT \quad \frac{P_i V_i}{P_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}}$$

$$\boxed{P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma}$$

