

ÜN TE 5

TERMODİNAMİK KİNETİK YASASI

Giriş

Termodinamiğin ikinci yasası, hal değişimlerinin hangi yönde gerçekleşebileceklerini belirler ve enerjinin niceliği (miktar) yanında niteliğinin (kalite) de olduğunu vurgular. Birinci yasa hal değişimlerinin yönü üzerinde herhangi bir kısıtlama koymaz. Bir hal değişiminin gerçekleşebilmesi için birinci yasanın sağlanması zorunludur fakat birinci yasanın sağlanması hal değişiminin gerçekleşebilmesi için yeterli değildir. Hal değişimleri belirli bir yönde gerçekleşirken, tersi olan yönde gerçekleşemez. Kolaylıkla diğer enerji biçimlerine dönüşümlü olabilir, fakat diğer enerji biçimlerini (ısı) iye dönüştürmek o kadar kolay değildir. Isı geçişi yüksek sıcaklıktaki ortamdan düşük sıcaklıktaki ortama olur, bu doğal bir olgudur. Bu olgunun tersi kendiliğinden gerçekleşemez. Bir hal değişiminin olup olmayacağı konusunda birinci yasanın yetersizliği, ikinci yasayla kapatılır. Birinci yasa enerjinin niceliği üzerinde durur ve enerjinin bir biçimden diğerine dönüşümü sırasında değişimleri sayısal değerlerle belirler. İkinci yasa ise hal değişimlerinin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini, sistemlerin verimlerinin üst sınırlarını belirler.

Isı Makineleri

Isıl enerjinin iye dönüşümü ısı makineleri aracılığıyla olur. Isı makineleri şu özellikleriyle tanırlar: yüksek sıcaklıktaki bir ısı enerji deposundan (kaynak: güneş enerjisi, kazan, nükleer reaktör, jeotermal vb) ısı enerji alırlar. (Bu arada, ısı enerji deposu, sonlu miktarda ısı enerjisi sıcaklığı değişiminden alabilen veya verebilen ortamlara verilen addır.) Alınan ısı enerjinin bir bölümünü döner miline (mekanik enerji) dönüşümlü ederler. Isıl enerjinin geri kalan bölümü kuyu denilen akarsu, çevre hava gibi düşük sıcaklıkta bir ısı enerji deposuna verirler. Ayrıca, genellikle en bu hal değişimleri bir çevrim oluşturur. Isı makinesi adı, genellikle termodinamik bir çevrim oluşturur veya oluşturmasını ısı enerji kaynağı ile çalışan tüm iş yapan makineleri kapsar (gaz türbinleri, içten yanmalı motorlar, buharlı güç santralleri vb).

Bu tür makineleri çevrim oluştururan bir dizi hal değişiminden geçen kapalı bir sistem olarak ele alabiliriz, bu durumda $U=0$ olur.

$$W_{\text{net}} = Q_g - Q_{\text{ç}}$$

Mühendislik uygulamalarında çok önemli bir yer tutan ısı makineleri, soğutma makineleri ve ısı pompaları, T_H sıcaklığında bir ortam (kaynak: yüksek sıcaklıktaki ısı enerji deposu) ile T_L sıcaklığında bir ortam arasında (kuyu: düşük sıcaklıktaki ısı enerji deposu) bir çevrim oluşturacak şekilde çalışırlar. T_H ve T_L sıcaklıklarındaki kaynak ve kuyuların ısı enerjileri ise sırasıyla Q_H ve Q_L diye gösterilir. Bu durumda,

$$W_{\text{net}} = Q_H - Q_L$$

$Q_{\text{ç}}$ çevrimi tamamlamak için dışarı atılması gereken ısı enerjisi göstermektedir. Fakat $Q_{\text{ç}}$ hiçbir zaman sıfır olmaz, bu nedenle bir ısı makinesinin net işi her zaman giren ısı enerjiden azdır yani ısı enerjinin sadece bir bölümü iye dönüşümlü. Bir ısı makinesine giren ısı enerjinin net iye

dönü ebilen bölümü, ısı makinesinin etkinli inin bir ölçüsüdür ve **ısıl verim** η olarak tanımlanır.

$$\text{verim} = \text{çıkan} / \text{giren veya elde edilen} / \text{harcanan}$$

Bu durumda ısı makineleri için verim = çıkan net i / giren ısıl enerji

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Isıl enerji ile i üreten makinelerin ısıl verimleri a ılacak derecede dü üktür. Benzinli otomobil motorlarının ısıl verimleri yüzde 20, dizel motorları ve gaz türbinleri için yakla ık 30 ve buharlı güç santralleri için de yakla ık yüzde 40 kadardır. Görüldü ü gibi bugün kullandı ımız en verimli ısı makineleri bile aldıkları enerjinin yarıdan ço unu akarsulara, göllere veya çevre havaya atık veya kullanılamaz ısı olarak vermektedirler. Hiçbir ısı makinesi aldı ı ısıl enerjinin tümünü i e dönü türemez, çevrimin tamamlanabilmesi için dü ük sıcaklıktaki ısıl enerji deposuna ısı geçi i olması zorunludur. Bu olgu termodinami in ikinci yasasının temel dayanaklarından ve ikinci yasanın **Kelvin-Planck** ifadesine göre, hiçbir ısı makinesi sadece bir ısıl enerji deposuyla ısı alı veri inde bulunarak net i üretemez. Termodinamik bir çevrim gerçekte tirerek çalı an bir makinenin, sadece bir kaynaktan ısı alıp, net i üretmesi olanaksızdır. Bu olgu termodinami in ikinci yasasıyla belirlenen enerji dönü ümlerinin yönü ile ilgilidir, yani ikinci yasa ayrıca ısı makinesinin yüzde 100 verime sahip olamamasının sadece sürtünme veya di er kayıplardan kaynaklanmadı ını da ortaya koyar.

So utma Makineleri ve Isı Pompaları

Isı geçi inin yüksek sıcaklıktaki ortamdan dü ük sıcaklıktaki ortama oldu u bilinen bir gerçektir. Bu do al bir olgudur. Bu olgunun tersi kendili inden gerçekte mez. kinici yasanın **Clausius** ifadesine göre, so uk bir cisimden daha sıcak bir cisme çevreden i almadan ısıl enerji aktaran bir makine yapılamaz. Dü ük sıcaklıktaki bir ortamdan yüksek sıcaklıktaki bir ortama ısı geçi i ancak so utma makinelerinin kullanımıyla mümkündür. So utma makineleri de bir çevrim olu turarak çalı ırlar. En yaygın kullanılan so utma çevrimi, buhar sıkı tırmalı so utma çevrimidir ve dört temel elemandan olu ur: kompresör, yo u turucu, kısıtlama vanası ve buharla tırıcı, akı kan olarak ise so utucu akı kanlar (amonyak, R12, R22, R134 vb) kullanılır.

Termodinami in ikinci yasası gere ince yüksek sıcaklıktaki bir ısı kayna ının, ısı makinesinde oldu u gibi, ısıl enerjisinin tümünü i e dönü türemeyece ini açıklamı tık, fakat bu i lem tersine dü ünüldü ünde i enerjisinden daha büyük oranda ısıl enerji elde edilebilir, yine termodinami in ikinci yasası gere ince. Bu yüzden bir so utma makinesinin verimi, verimin tanımına ters dü memesi için etkinlik katsayısı ile ifade edilir. Verim, hiçbir zaman yüzde 100 veya yüzde 100'den büyük olamaz, yani sisteme verilen kadar veya daha fazlası alınamaz. Bu tanıma ters dü memesi için so utma makineleri ve ısı pompaları için verim yerine etkinlik katsayısı **COP** kullanılır. **Bir so utma makinesinin etkinlik katsayısı:**

$$COP = \frac{Q_L}{W_{net}} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}$$

COP de eri 1'den büyük olabilir, yani so utulan ortamdan çekilen ısı, bunu sa lamak için yapılması gereken i ten daha büyük olabilir.

Dü ük sıcaklıkta bir ortamdan yüksek sıcaklıktaki bir ortama ısı enerji aktaran bir di er makine de ısı pompasıdır. So utma makineleri ve ısı pompaları aynı çevrimle çalı ırlar, fakat kullanım amaçları farklıdır. So utma makinesinin kullanım amacı ortamdan ısı çekerek çevre sıcaklı ının altında tutmak, yani so utmaktır, ısı pompasında ise ortama ısı pompalayarak ısıtmaktır. **Isı pompasının etkinlik katsayısı** da:

$$COP = \frac{Q_H}{W_{net}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{Q_H}}$$

Bir iklimlendirme cihazı yani klima da so utma makinesi ve ısı pompasından farklı de ildir. Yazın so utma makinesi gibi çalı arak ortamı so uturken, kış ın da ısı pompası gibi çalı arak ısıtır. Buna olanak sa layacak ilave kontrol elemanlarına sahiptir. Bu sayede çevrimin yönü de i tirilerek ısı de i tiriciler de i imli olarak amaca göre yo u turucu ve buharla tırıcı olarak kullanılırlar.

Tersinir ve Tersinmez Hal De iimleri

Termodinami in ikinci yasasına göre hiçbir ısı makinesinin verimi yüzde 100 olamaz, öyleyse bir ısı makinesinin sahip olabilece i en yüksek verim nedir veya bir so utma makinesinin etkinlik katsayısı en fazla ne kadar olabilir? Bu soruya cevap vermek için önce mükemmel bir hal de iiminin tanımını yapmak gerekir. En iyi veya mükemmel bir hal de i imi tersinir bir hal de i imi olarak adlandırılır. **Tersinir** hal de i imi, bir yönde gerçekte tikten sonra, çevre üzerinde hiçbir iz bırakmadan ters yönde de gerçekte ebilen hal de i imi diye tanımlanır. Hal de iimleri gerçekte tikten sonra, sistemin çevreyle aynı etkileimleri ters yönde gerçekte tirerek yeniden ilk haline dönmesi olanaksızdır. Bu tür hal de iimleri **tersinmez** hal de iimleri diye tanımlanır. Bir sistem, ister tersinir olsun ister tersinmez olsun, bir dizi hal de iiminde geçerek yeniden ilk haline dönebilir. Burada dikkat edilmesi gereken husus, çevrimin tersinir hal de iimlerinden oluşması yani sistemin tersinir olması durumunda, çevrede net bir de iimin olmamasıdır. Do ada yani gerçekte tersinir hal de iimlerine rastlanmaz. Bu durum sadece kuramsal olarak bir anlam ta ır. Faydaları: (1) çözümlemeyi kolayla tırır, (2) tersinir hal de i imi gerçekte hal de iimlerinin kar ıla tırılabilce i bir model olu turarak tersinmez hal de iimlerinin eri ebilecekleri bir üst sınır belirlenmesini sa lar. Tersinir hal de iimine ne kadar çok yakla ılırsa bir makineden alınan verim veya makinenin performansı o kadar yüksek olur. Aynı amaç için tasarlanmı makinelerin kar ıla tırılmasında, daha iyi olan tasarım tersinmezliklerin daha az olanıdır.

Bir hal de iiminin tersinmez olmasına neden olan etkenler, tersinmezlikler: Sürtünme, dengesiz veya hızlı genleşme ve sıkıştırma, iki gazın karış tırılması, sonlu sıcaklık farkında ısı geçi i, elektrik direnci, katıların elastik olmayan ekleme ve ayrış tırmaları ve kimyasal reaksiyonlar. Bunlardan herhangi birinin varlığı hal de iimini tersinmez yapar. Tersinir bir hal de iiminde bunlardan hiçbirisi yok kabul edilir fakat gerçekte bunlardan birinin bile olmadı ı bir durum söz konusu de ildir.

Hal de i imi hem sistem içinde hem de sistemle çevresi arasında bir etkile im doğ urur. Tersinir bir hal de i imi sırasında gerek sistem gerekse çevreyle ilgili bir tersinmezlik yok demektir. E er sadece sistem sınırları içinde bir tersinmezlik yoksa, hal de i imi **içten tersinir** diye adlandırılır.

Carnot Çevrimi

Bir sistemin veya bir makinenin sahip olabileceği en yüksek verimi veya performansını gerçekte en tüm halde imlerini tersinir kabul ederek bulabiliriz. Sadi Carnot'ın 1824 yılında ortaya koyduğu kuramsal Carnot çevrimi ile bu mümkündür. **Carnot çevrimi**, ikisi sabit sıcaklıkta, ikisi adyabatik dört tersinir halde iminden oluşan tersinir bir çevrimdir. Carnot çevrimini oluşturan 4 tersinir halde imi: (1) sabit sıcaklıkta genişleme (2) adyabatik genişleme (3) sabit sıcaklıkta sıkıştırma (4) adyabatik sıkıştırma.

Tersinir bir makinenin aldığı ve verdiği ısı oranları ısı depolarının Kelvin ölçeğindeki (mutlak) sıcaklıkların oranıyla aynıdır ve herhangi bir maddenin fiziksel özelliklerinden bağımsızdır.

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

Bu durumda Carnot çevrimiyle çalışan bir ısı makinesinin ısı verimi:

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Bu değer T_H ve T_L sıcaklıklarındaki ısı depoları arasında çalışan bir ısı makinesinin sahip olabileceği en yüksek verimdir. Gerçek bir ısı makinesi bu verimi veremez, fakat T_H yükseldikçe veya T_L düştükçe artacaktır açıkça görülmektedir. Bu durum gerçek makineler için de geçerlidir. Gerçek ısı makinelerinin verimi, makineye ısıyı mümkün olan en yüksek sıcaklıkta vererek (bu tabii malzemenin dayanıklılığıyla sınırlı) ve makineden ısıyı mümkün olan en düşük sıcaklıkta atarak (bu da akarsu, göl, veya çevre hava sıcaklığıyla sınırlı) artırılabilir.

Günümüzde kullanılan ısı makinelerin büyük çoğunluğunun ısı verimi yüzde 40'ın altındadır, bu değer yüzde 100 ile karşılaştırıldığında zamanla küçükmüş görünmektedir. Fakat gerçek makineleri değerlendirirken ısı verimlerini yüzde 100 ile değil, o sıcaklık sınırları arasında çalışan tersinir makinenin verimiyle karşılaştırmak gerekir. Kuramsal olarak erişilebilecek üst sınır budur çünkü.

Enerjinin niceliğinin (miktarının) yanı sıra ikinci yasa ile niteliği de sahip olduğu ortaya konmuştur. Yüksek sıcaklıktaki enerjinin daha büyük bir bölümü geri dönüştürülebilir. Bu nedenle daha yüksek sıcaklık daha nitelikli enerji anlamına gelir. Bir birim yüksek nitelikli enerji, üç birim düşük nitelikli enerjiden daha değerli olabilir.

Artan nüfus ve kaynakların giderek azalması ile enerji açıkları gün geçtikçe artmaktadır. Kaynakları verimli kullanmak adına enerji tasarrufu ve/veya verimliliği çok sık tartışılan ve üzerinde durulan bir konudur. Enerji verimliliği dendiğinde enerjinin niceliğinden çok niteliği ön plana çıkarılmalıdır. Çünkü, enerjinin niceliği kolayca gözetilebilir, gözetilmeyen enerjinin niteliği yani geri dönüştürülebilir yeteneğidir. Burada önemli olan nokta istenilen artarlardan yani konfordan taviz vermeden aynı konforu ve artları daha verimli daha az enerji tüketen yani düşük entropili sistemlerle sağlamak olmalıdır. Geleneksel olarak nicelik, nitelikten daha çok ilgi uyandırmıştır, fakat sadece niceliği göz önüne almak ve niteliği göz ardı etmek, azımsamak

bizi yanlış sonuçlara sürükleyebilir. Hem niceliği hem de niteliği göz önünde bulundurmak en iyisidir, ve zorunlu olmalıdır.

Carnot çevrimiyle çalışan bir soğutma makinesinin etkinlik katsayısı:

$$COP = \frac{Q_L}{W_{net}} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1}$$

Carnot çevrimiyle çalışan bir ısı pompasının etkinlik katsayısı ise:

$$COP = \frac{Q_H}{W_{net}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{Q_H}} = \frac{1}{1 - \frac{T_L}{T_H}}$$

Tersinir bir soğutma makinesinin veya ısı pompasının COP'si, verilen sıcaklık sınırları arasında olabilecek en yüksek kuramsal değerlerdir. Gerçek soğutma makinelerinin veya ısı pompalarının tasarımı geliştikçe bu değerlere yaklaşılabılır, fakat bu değerlerin üzerine çıkılması olanaksızdır.