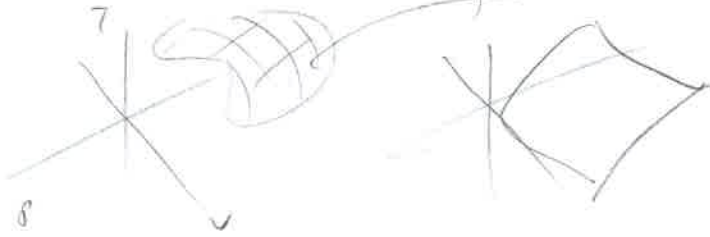


A - TERMODİNAMİK VE KİNETİK TEORİ

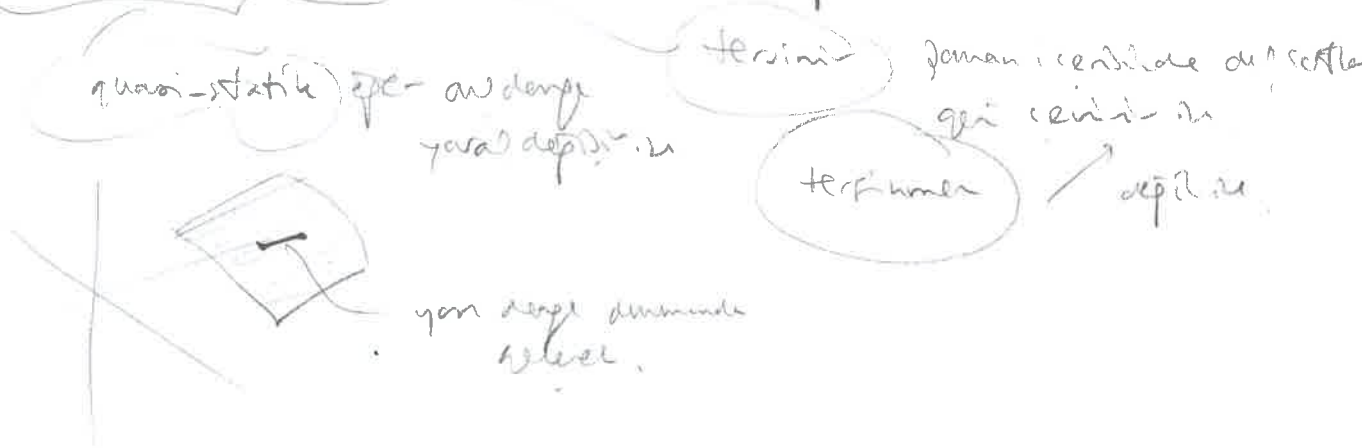
BÖLÜM 1 - TERMODİNAMİĞİN YASALARI

Termodinamik maddenin fenomenolojik bir teorisidir. Bazı kavramlar şunlardır:

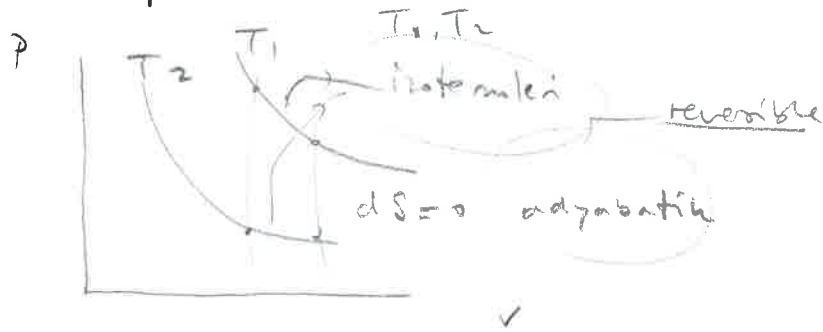
- (a) termodinamik sist: $\rightarrow$ makroskopik sist.
- (b) termodinamik parametreler: sistinle ilgili ölçülebilen makroskopik parametreler. $(P, V, T; \bar{H}, \bar{E})$
- (c) termodinamik durum: sistin termodinamik parametrelerin kümesi ile belirlenir.
- (d) termodinamik denge: termodinamik durum zamanla değişmez.
- (e) Durum denklemleri: $f(P, V, T) = 0, f(\bar{H}, \bar{P}, T) = 0, f(\bar{E}, \bar{P}, T) = 0$



- (f) termodinamik dönüşüm: durumun değişimi.



(g) P-V diyagramı: denklemler PV ve $\frac{P}{V}$ ile



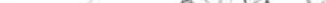
(h) 1.5 kavram : $dW = P dV$, $\vec{P} \cdot d\vec{E}$, $\vec{F} \cdot d\vec{m}$

dv keder hain nithuloch sonu With dñ. septm.

i) Is $\mathbb{R}$ is yagultmazken statiklik ntervalı $\mathbb{R}$ zaman homojen bir sistem tarafından separat sey.

$$\Delta Q = C \Delta T \rightarrow \text{for system}$$

(j) Isi harzani : (ya da harne) sonuwa ba miltan iri'um (20),
sist. in socialgum depretivemendpi sist.

(k) Insal isole:  trade is always $\uparrow$



M V ^{internal} E C S do. cat

(2) termodinamik nicelikler

- genleşme (maddelerin hacim artışı)
- yığılma (maddelerin hacim azalması)

γ_m ideal gas

$PV/N = \text{st}$ st st Boyle gas.

✓ n) dann doch $PV = NkT$ $k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/deg.}$

$$PV = nRT$$

for net = 8.315 joules / deg.

1. Yasa : (iç enerji)

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

sist. tarafından sağlanan net ısı,

sist. tarafından yapılan net iş.

sonuç hâzâk değışimle öz konomu $\Rightarrow dU = dQ - dW$ tam.

(#) tam denek def.'i de elen bir U vardır, ya da $\int dU$ yoldan bağımsızdır ve sadece ist. durumlarına bağlıdır.

tot. $df = g(A,B) dA + h(A,B) dB$ verilmek olu, df tam şartı $\partial g / \partial B = \partial h / \partial A$ denek. ğimdi dU 'un tamliğini bari sonuclama bekledim.

(P, V, T) par. li sist. alalım. herhangi bir istedi çifti alalım

$$U = U(P, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV$$

tam 'lık şartı : $\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \right]_P = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P \right]_V$ bunu ğibi 2 denek daha yazabiliriz.

Ayrıca denklemler sonu hâzâk terimle bir dönüşüm ($dW = PdV$ olduğu dnu) esnasında sist. tarafından sağlanu net işi ifade eden denklemlerdir; (P, V) (P, T) ve (V, T) seçeriz

$$dQ = dU + dW = PdV$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P \right] dV$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

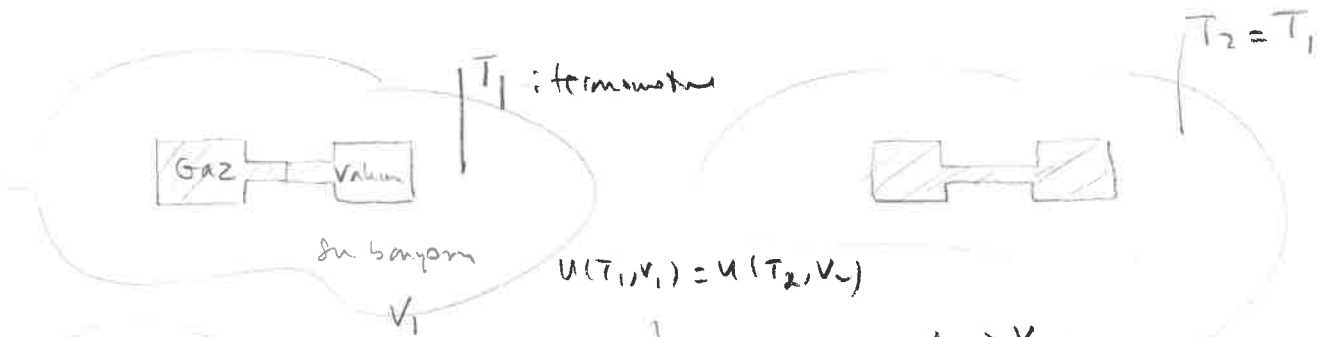
Özellikler ise :

$$\begin{cases} C_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\Delta u}{\Delta T} \right)_v \\ C_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\Delta h}{\Delta T} \right)_p \end{cases}$$

$H = U + PV$ entalpi

1. yasa ile ilgili Joule'ün serbest genleşme deneyi

(a)



$\Delta W = 0$

$\Delta Q = 0$

$\Delta T = 0$

1. yasa

$\Delta U = 0$

kapalı sistem

ısı iletim yok

bu sistem

ısı iletim yok

ısı enerjisi dışarıya

gas etrafına yayılır.

(b) ideal gazın iç enerjisi $U = U(T)$ ise

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT}$$

$$du = C_v dT$$

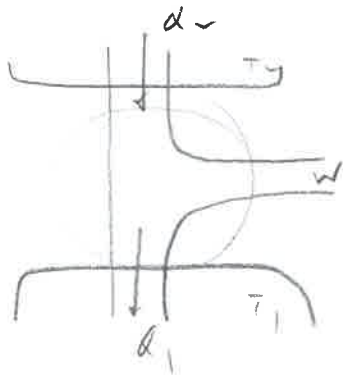
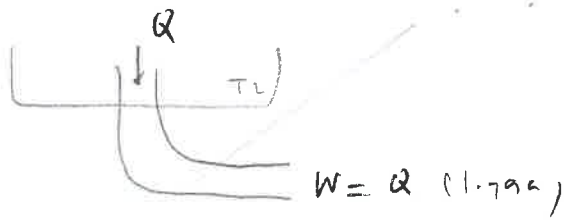
$$u = C_v T + \text{const} = 0 \text{ sabit}$$

(c) ideal gaz için

$$h = u + PV = C_v T + NkT = (C_v + Nk)T$$

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT} = C_v + Nk \quad \boxed{C_p - C_v = Nk}$$

2. Yasa : (Kelvin) ^{~1848} Bir ısı kaynağında ısı alıp bütünüyle işe çevirmek mümkün değildir.

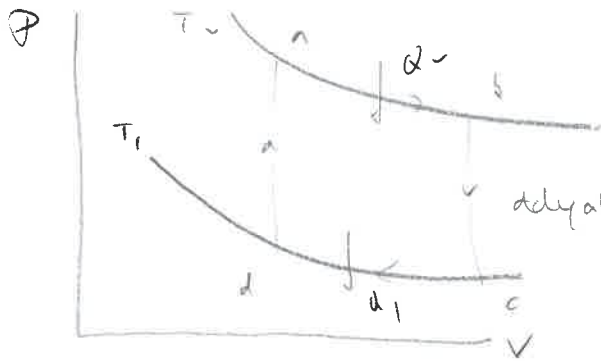


Carnot mak.

$$W = Q_2 - Q_1$$

denizel bir döngüde $\Delta U = 0$ olduğu için

$$\text{verim} = \eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$



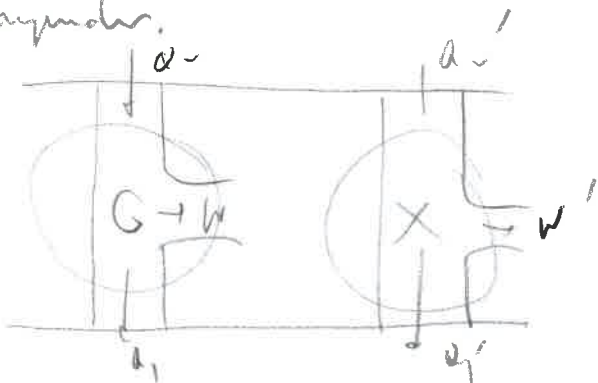
$$(a) \quad W > 0 \Rightarrow Q_1, Q_2 > 0$$

$$(b) \quad W < 0 \Rightarrow Q_1, Q_2 < 0$$

iş yapar.

Carnot teoremi: İki sıcaklık arasında çalışan makine Carnot makinesinde daha verimli değildir.

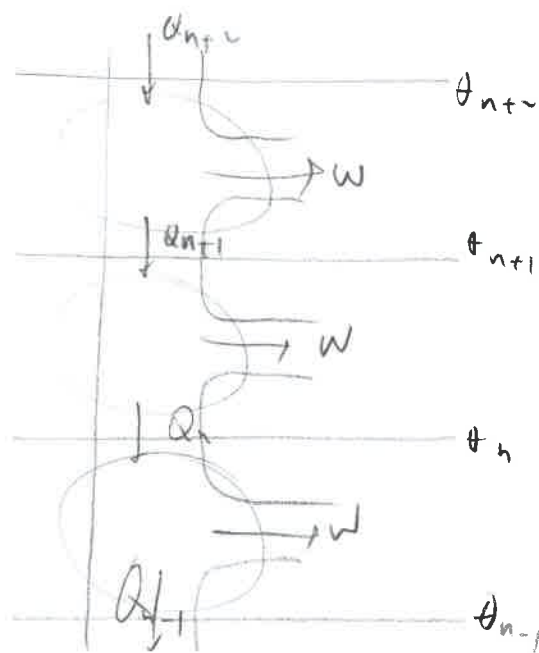
Yani iki sıcaklık arasında çalışan tüm Carnot makinelerine verim eşittir.



$$\frac{Q}{Q'} = \frac{N}{N'} \quad \text{transmisi}$$

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} \geq 1 - \frac{Q'_1}{Q'_2}$$

Must sein realisierbar:



$$Q_{n+1} - Q_n = W$$

$$\frac{Q_n}{Q_{n+1}} = \frac{\theta_n}{\theta_{n+1}} \quad \text{ispathe!}$$

by the way sein Carnot oder mittels realisierbarer Zustandsänderungen

$$\frac{\theta_n}{Q_n} = \frac{\theta_{n+1}}{Q_{n+1}} = x \quad (x \text{ den bestimmen})$$

$\theta_{n+1} - \theta_n = x W$ bei der x den bestimmen. x ist realisierbar bei realisierbaren Zustandsänderungen
 $= 1 \text{ K}$ stückweise Kolben & Zylinder schrittweise.

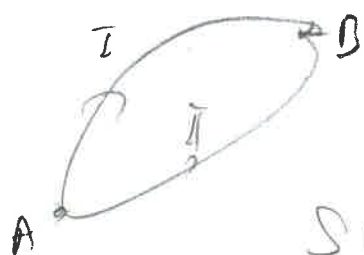
1.4. Entropie:

Clausius' Theorem: Verhängt bei reversibel durchgeführten

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{ispathe!}$$

terreiner bei durchgeführten $\oint \frac{dQ}{T}$ gegeben bestimmbar, sodass durchzuführen

in ich ist von thermischen Zuständen.



$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dQ}{T}$$

$$S(A) = \int_0^A \frac{dQ}{T}$$

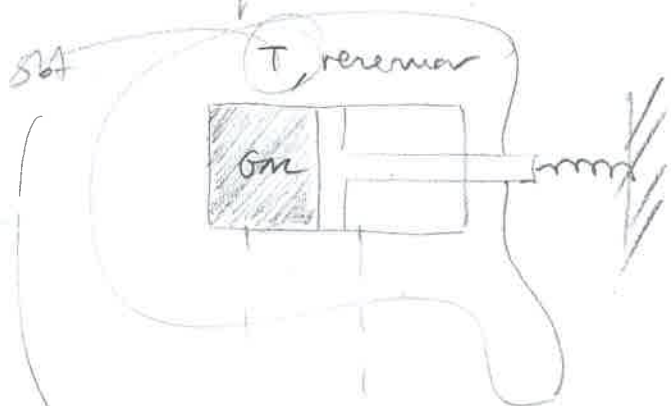
terreiner von thermischen Zuständen $S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{dQ}{T} \Rightarrow \boxed{dS = \frac{dQ}{T}}$

(a) herhangi bir adanım için $\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$

(b) ısıal olarak izole bir sist in entropisi her s ier zaman azalmaz

$$S(B) - S(A) \geq 0$$

• ısoal qaz terimel izotermal genleşme



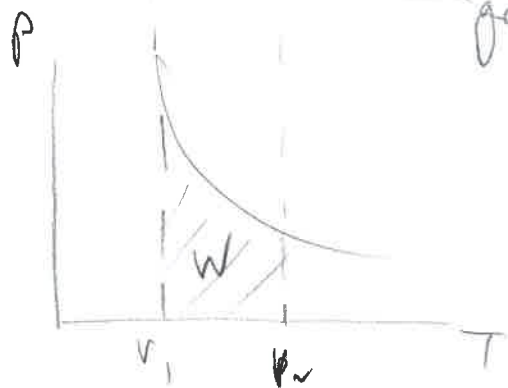
$$U = U(T) = \text{const}$$

$$\Delta U = 0$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta Q = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

gaz ın işi.



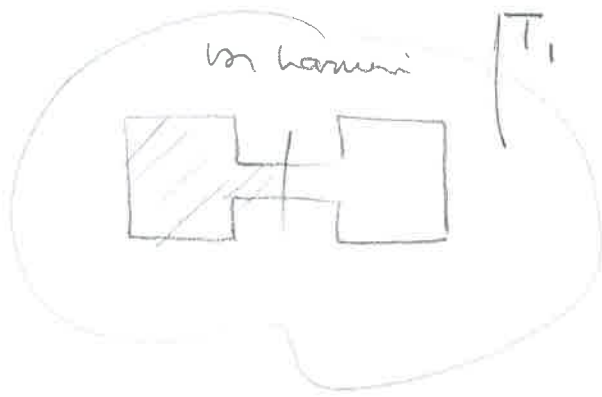
$$(\Delta S)_{\text{gaz}} = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Her ne gazda ΔQ ın ver, tersinde $= \Delta Q$ alımla olur

$$(\Delta S)_{\text{ortam}} = - \frac{\Delta Q}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$(\Delta S)_T = 0 \quad | \quad \text{tersinde}$$

• Serbest genleşme



$$(\Delta S)_{\text{om}} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$(\Delta Q)_{\text{d}} = 0 \quad \text{her. tarafta serbest genleşme}$$

$$(\Delta S)_T = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

bir emvelli serbest genleşmede $W = T(\Delta S)$ iş yapılır.

1.5. 2. yarıdan bazı sonuçlar.

$$dQ = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad 1.7$$

$$dQ = T dS$$

$$\Rightarrow dS = \left(\frac{C_V}{T} \right) dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (1.10)$$

bu tam dif. alma kuralından $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + P \right) \right]$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial T} \right) = - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right) - \frac{1}{T^2} P$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (1.11)$$

ideal gaz durumunda $(P = NkT/V)$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$1.12 \rightarrow 1.10 \Rightarrow TdS = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv$$

$- T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

1.6 daha da 12. aynı adımları yaparsak $TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$

Lemma: $f(x, y, z) = 0$ olsun $\Rightarrow x, y, z$ 'nin herhangi 2'si bağımsızdır

(a) $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_w$ (b) $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$

(c) $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$ ziksal bağıntı.

$\alpha \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ termal genişleme katsayısı

$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ izotermal sıkıştırılabilirlik

$\kappa_S \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S$ adiabatik

deneyel olarak ölçülen
millerin formülleri.

lemma kullanarak $\left\{ \begin{aligned} C_p - C_v &= \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \\ C_p / C_v &= \frac{(\partial v / \partial p)_T}{(\partial v / \partial p)_S} \end{aligned} \right.$

1.6. Termodinamik Potansiyeller:

$$A = U - TS \quad \text{Helmholtz} \quad \text{term pot}$$

$$G = A + PV \quad \text{Gibbs} \quad 4$$

izotermal bir süreçte serbest enerjinin değişimi sistem tarafından yapılan maksimum mükül işin - kisine eşittir, i.e.,

$$W \leq -\Delta A$$

tersinir.

teorem: Sabit sıcaklıkta tutulan izole bir sistem için A asla artmaz. $W \leq 0$

Sonuç: Sabit sıcaklıkta tutulan mekanik izole bir sistem için denge durumu Helmholtz serbest enerjisinin minimum durumudur.

Sabit basınçta $\rightarrow$ Gibbs

sonuç için terim bir değişim için

$$dA = -P dV - S dT$$

$$= \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

teorem: Sabit T ve V 'de tutulan bir sistem için Gibbs pot. i asla artmaz.

Sonuç: Sabit T ve V 'de tutulan bir sistem için denge durumu minimum G 'nin durumudur. $\Delta G \leq 0$ tersinir.

$$dG = -SdT + VdP$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$



1.7. Thermodynamik 3. Yasan

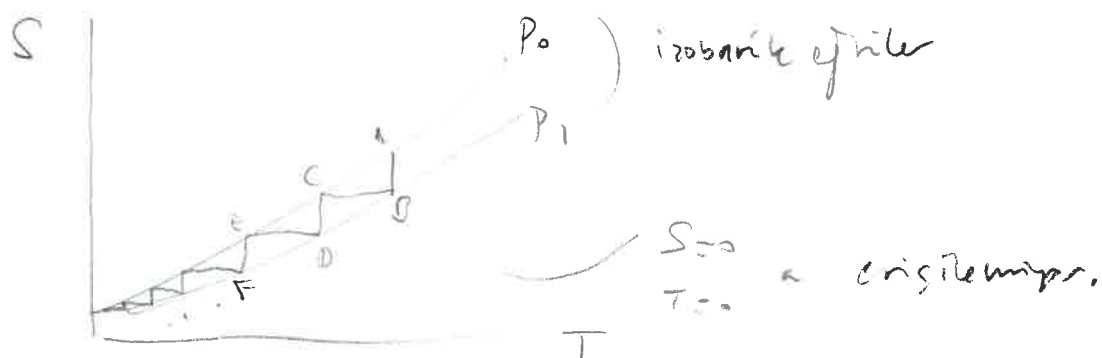
Mutlak sıfırda bir sist. in entropisi evrensel bir sabittir ve sıfır olarak alınabilir.

$$S(T) = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int C_p(T) \frac{dT}{T}$$

$$S(T) \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0) \quad (\Leftrightarrow) \quad C_p(T) \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0)$$

$$\alpha \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0) \quad \Rightarrow \quad \frac{V_\alpha}{C_p} \rightarrow \text{sabit}$$

$$dT = \left(\frac{V_\alpha}{C_p} \right) T dP$$



Prb.1.1. İdeal bir gaz için adiabatik dönüşümü veren denklemleri bulunuz.

$$dQ=0 \quad (dQ = C_V dT + P dV = 0)$$

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} C_V dT + nRT \frac{dV}{V} &= 0 \\ PV &= nRT \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0$$

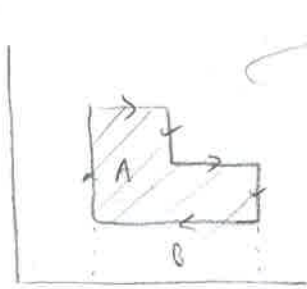
$$C_V \ln T + nR \ln V = 0$$

$$C_p - C_V = nR \text{ i.e.} \Rightarrow \ln T + \frac{C_p - C_V}{C_V} \ln V = 0 \quad \left(\frac{C_p}{C_V} = \gamma \text{ yazalım} \right)$$

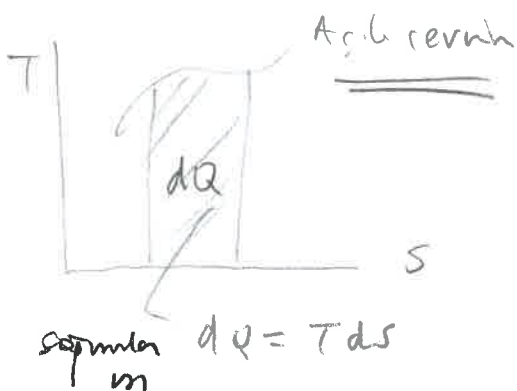
$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

diğerlerinden $\Rightarrow \begin{cases} TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const.} \\ PV^\gamma = \text{const.} \end{cases}$ bulunuz.

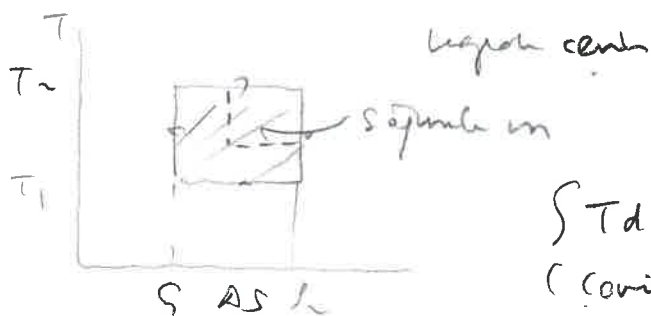
Prb.1.2.



makina bu döngü için 1'e dönüşebilir. Bu makinanın ağırlıkta ağır en yüksek ve en düşük sıcaklıklar arasında çalışması Carnot makinasından daha verimli olduğunu gösterir.



şekilde $dQ = T dS$



$$\int T dS = W$$

(Çevrim boyunca yapılan net iş)

$$T_2 \text{ de } \text{şek. 1.1: } Q_2 = T_2 \Delta S$$

$$\text{i.e. } W = (T_2 - T_1) \Delta S$$

$$\text{verim } \eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\eta = \frac{A}{A+B} < \frac{A+C}{A+B+C} = \eta' \quad \text{Carnot}$$

Prob 1.5. Bir maddede aşağıdaki özellikleri taşıyor. (i) η T_0 sıcaklığında $V_0 + V$ ye genişlemesi ile yapılan iş $W = RT_0 \ln \frac{V}{V_0}$ dir (ii) Entropi $S = R \frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0} \right)^a$ ile verilir (a) Helmholtz serbest enerjisi bulunur (b) basınç bulunur (c) T sıcaklığı da yapulan işi bulunur.

$$(a) \quad dA = -P dV - S dT \quad ; \quad -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$A = - \int S dT + f(V)$$

$$= -R \frac{V_0}{V} \frac{1}{T_0^a} \int T^a dT + f(V) = -R \frac{V_0}{V} \frac{T^{a+1}}{T_0^a} \frac{1}{a+1} + f(V)$$

$$T = T_0 \text{ da } A = -W \Rightarrow -R \frac{V_0}{V} \frac{T^{a+1}}{T_0^a} \frac{1}{a+1} + f(V) = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0}$$

$$f(V) = R \frac{V_0 T_0}{V} \frac{1}{a+1} - RT_0 \ln \frac{V}{V_0}$$

$$A = -R \frac{V_0}{V} \frac{T^{a+1}}{T_0^a} \frac{1}{a+1} + \frac{R}{a+1} \frac{V_0 T_0}{V} - RT_0 \ln \frac{V}{V_0} \text{ olur.}$$

$$(b) \quad -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = R \frac{V_0}{V^2} \frac{T^{a+1}}{T_0^a} \frac{1}{a+1} - \frac{R}{a+1} \frac{V_0 T_0}{V^2} - \frac{RT_0}{V}$$

$$PV = \frac{R V_0 T_0}{(a+1)V} + RT_0 - \frac{R V_0}{V} \frac{T^{a+1}}{T_0^a} \frac{1}{a+1} = RT_0 + RT_0 \frac{V_0}{V} \frac{1}{a+1} - RT_0 \frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0} \right)^a$$

$$(c) \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \left\{ -R \frac{V_0}{V} \frac{T^{a+1}}{T_0^a} \frac{1}{a+1} + \frac{R}{a+1} \frac{V_0 T_0}{V} - RT_0 \ln V \right\}_{V_1}^{V_2} \times \frac{1}{T_0}$$