KMU 202

TERMODİNAMİK

BÖLÜM VI

AKıŞKANLARıN TERMODINAMIK ÖZELLIKLERI

- Faz kuralından değişken sayıları belirlenir, ancak diğer niceliklerin nasıl hesaplandığı hakkında bilgi edininilemez.
- Termodinamik özelikler ilişkilendirilerek eşitlikler türetilir. Bunun için I. ve II. Yasalar ışığında matematiksel ifadelerden yararlanılır.
- Örneğin PVT ve ısı kapasiteleri verilerinden entalpi ve entropi değerlerini hesaplamaya olanak sağlayan eşitlikler türetilebilir.

AKIŞKANLARIN TERMODINAMIK ÖZELLIKLERI

Homojen Fazlar için Özelik Bağıntıları:

Daha önce verildiği gibi;

$d(nU) = dQ + dW$, Eğer proses tersinir ise;

$d(nU) = dQ_{rev} + dW_{rev}$

Daha önce gösteridiği gibi;

$dW_{rev} = -P\, d(nV)$, ve $dQ_{rev} = T\, d(nS)$

Bu üç eşitliğin kombinasyonu (I. Yasa ile II. Yasanın) sonucu;

$d(nU) = T\, d(nS) - P\, d(nV)$ elde edilir.

AKıŞKANLARıN TERMODINAMIK ÖZELLIKLERI

Homojen Fazlar için Özelik Bağıntıları:

Benzer şekilde

$d(nH) = T\, d(nS) + (nV)\, dP$

$d(nA) = -P\, d(nV) – (nS)\, dT$

$d(nG) = (nV)\, dP – (nS)\, dT$

Eşitlikler basitleştirildiğinde;

$dU = T\, dS – P\, dV$ **$dH = T\, dS + V\, dP$** **$dA = -P\, dV – S\, dT$** **$dG = V\, dP – S\, dT$**	Homojen akışkanlar için temel özelik eşitlikleri (bağıntıları).

AKIŞKANLARıN TERMODINAMIK ÖZELLIKLERI

Homojen Fazlar için Özelik Bağıntıları:

F = F(x, y) ise, F in toplam (tam) diferansiyeli;

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

dF = M dx + N dy burada;

$$M = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \qquad N = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$$ buradan $$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$$ ve $$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$$

yazılabilir. İfadelerin sağ tarafları aynı olduğundan,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$ elde edilir.

Homojen akışkanlar için temel özelik eşitliklerinden yola çıkılarak;

AKIŞKANLARıN TERMODINAMIK ÖZELLIKLERI

dF = M dx + N dy → $$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

Ör. dU = T dS – P dV → $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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

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

Bu ifadeler **Maxwell** eşitlikleri olarak bilinirler.

AKıŞKANLARıN TERMODINAMIK ÖZELLIKLERI

Temel özelik eşitlikleri ve Maxwell ilişkilerini kullanarak çok yararlı ifadeler türetilebilir.

Ör. Homojen bir fazın entalpi ve entropi ilişkilerini T ve P’nin fonksiyonu olarak vermek son derece yararlıdır.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$dH = TdS + VdP$$

Sabit basınçta dT'ye bölünmesi sonucu;

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_p} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

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

elde edilir.

AKıŞKANLARıN TERMODINAMIK ÖZELLIKLERI

Benzer şekilde sabit sıcaklıkta dP'ye bölünmesi sonucu;

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

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

elde edilir.

H=H(T,P) → $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ → $dH = C_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP$

S=S(T,P) → $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$ → $dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$

PVT özelikleri bakımından, ideal gaz için;

$$\boxed{\begin{aligned} &PV^{ig} = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial V^{ig}}{\partial T}\right) = \frac{R}{P} \\ &dH^{ig} = C_P^{ig} dT \\ &dS^{ig} = C_P^{ig} \frac{dT}{T} - \frac{R}{P} dP \end{aligned}}$$

yazılabilir.

KAYNAKLAR

Ders kitabı: J. M. Smith, C. Van Ness, M. M. Abbott, **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics,** Fifth Edition, McGraw-Hill International Editions, 1996.

Diğer Kaynaklar:

Stanley I. Sandler, **Chemical and Engineering Thermodynamics, Third** edition **John Wiley & Sons Inc, 1998.**

M. David Burghardt, **Engineering Thermodynamics with Application**, Third Ed. Harper & Row Inc, 1986.

G. J. Van Wylen, R. E. Sonntag, **Fundamentals of Classical Thermodynamics**, Third Ed. John Wiley & Sons Inc, 1985

Y. A. Çengel, Michael A.Boles, **Thermodynamics: An Engineering Approach**,ISE Edition, McGraw-Hill, 1997.