|  |
| --- |
| **KİM 313 dersi “”Fizikokimya, Prof. Dr. Yüksel Sarıkaya, Gazi Kitabevi, 2008” kitabından bire bir anlatılmaktadır.****Uygulama dersleri ise “Fizikokimya Problem Çözümleri; Yüksel Sarıkaya, Gazi Kitabevi, 2005” kitabındaki sorulardan hazırlanmaktadır.** **Sınav soruları kitabın içindeki çözümlü sorular ve her konu sonunda bulunan sorular ile çözümleri yapılmış sorulardan esas alınarak hazırlanmaktadır.** |

**Joule Olayı**

İdeal gazlar için (dU/dV)T =0 olduğunu Joule bir deneyle göstermiştir. Birbirine bir muslukla bağlı aynı hacim ce sıacklıktaki iki kap su banyosu içine daldırıldıktan sonra kaplardan birinin içinde hava kalmayacak şekilde boşaltılmış, diğer kaba 22 atm basınçta hava doldurulmuştur. Aradaki musluk açıldıktan sonra gaz iki kap içine dağılmış ve böylece hacim ilk hacmin iki katına dek tersinmez olarak genleşmiştir. Genleşme sırasında sua banyosunun sıcaklığı değişmediğinden ısı alışverişi olmadığı sonucuna varılarak dq=0 alınmıştır. Genleşme boşluğa karşı olduğundan iş yapılmadığı için dW=0 alınmıştır. Termodinamiğin birinci yasasından

dU=dq+dW=dq-portdv=0-0xdv=0

olarak bulunur. Joule olayı sabit iç enerjide yürüyen tersinmez bir olaydır.

U=f(T,V) alındığında, diferensiyelinden

dU=(dU/dV)T+(dU/dT)v=0

(dU/dV)T-= -(dU/dT)v /(dV/dT)u=- Cv(dT/dV)u

Eşitliği elde edilir.Joule genleşmesi sırasında ideal gazlarda sıcaklık değişimi olmadığından (dT/dV)u=0 ve dolayısıyla

(dU/dV)T=-Cvx0=0 elde edilir.

Gerçek gaz ve buharların Joule genleşmesi sırasında ısı akışına karşı yalıtılmış ve bir duvar ile iki bölmeye ayrılmış bir silindirin sol bölmesine bir gerçek gaz veya buhar konulmuş ve sıcaklığı T1 olarak ölçülmüştür. İkinci bölme boştur. Bölmeler arasındaki duvar kaldırılarak akışkanın adyabatik ve tersinmez olarak genleşmesi sağlanmıştır. Termik denge kurulduktan sonra akışkanın T2 sıcaklığı ölçülmüş ve bunun T1 den farklı olduğu görülmüştür. Bir akışkanın iç enerjisi sabit kalarak adyabatik ve tersinmez genleşmesi sırasında sıcaklığın değişmesi olgusuna **Joule olayı** adı verilir. Buna göre yalnızca ideal gazlar Joule olayı vermez. Sabit iç enerjide yürüyen Joule genleşmesi sırasında sıcaklığın hacimle değişme hızı **Joule katsayısı** olarak adlandırılır, µ ile gösterilir ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

µ=(dT/dV)U= -1/Cv.(dT/dV)T =-1/Cv[T(dp/dT)v-p]

yazılabilir. Joule olayı genellikle soğutma işlemlerinde kullanılır.

**Joule Thomson olayı**

Ortamdan adyabatik olarak yalıtılmış bir silindir borunun ortasına zor geçirici bir tıkaç yerleştirilip borunun her iki tarafı yine adyabatik yalıtılmış birer pistonla kapatılırsa Jolue Thomson düzeneği ortaya çıkar. Tıkacın sol tarafında T1 sıcaklığında p1 basıncında V1 hacminde akışkan bulunsun. Bu sdırada dış basıncı p2 olan sağ bölmedeki piston yarı geçirici tıkaca değmektedir. Sol bölmedeki gazın tümğünü sağa geçirebilmek için p1>p2 olmalıdır. Δp=p2-p1 farkı olay sırasında daima eksi ve sabittir. Gazın sağ bölmedeki basıncı p2, hacmi V2 ve sıcaklığı T2 dir.Olay sonunda T2 sıcaklığı T1 den büyük, küçük veya eşit olabilir. Yani gaz ısınabilir, soğuyabilir veya sıcaklığı değişmeyebilir. Gazın sıcaklığındaki değişme Joule Thomson olayının varlığını, değişmeme ise yokluğunu göstermektedir. Joule Thomson olayını verenler gerçek gazlar, vermeyenler ise ideal gazlardır.

Jolu Thomson olayı da gazların soğutulmasında kullanılır. Jolu Thomson genleşmesi ile kritik sıcaklığının altına kadar soğutulan hava daha sonra basınç uygulanarak sıvılaştırılır. Sıvılaşan hava içindeki azot ve oksijen damıtma ile birbirinden ayrılır.

Jolue Thomson genleşmesi izentalpik bir olaydır. Genleşme sırasında q=0 dır. Termodinamiğin birinci yasasına göre

ΔU=q+W=0+W=W=p1V2 – p2V2

U2-U1= p1V2 – p2V2

U2+p2V2=U1+p1V1

H2=H1

şeklinde işlemin izentalpik olduğu gösterilir.

İzentalpik bir olayda sıcaklığın basınçla değişme hızı **µJT** şeklinde simgelenir ve **Joukle Thomson katsayısı** olarak adlandırılır.

µJT=(dT/dp)H= -1/Cp(dH/dp)T=1/Cp[T(dV/dT)P-v]

Joule Thomson katsayısının sıfır olduğu sıcaklığa **dönüşüm sıcaklığı** denir.

Gaz veya buharın uyduğu gerçek gaz denklemi yukarıdaki bağıntıda yerine konularak Joule Thomson katsayısının basınç ve sıcaklığa bağlılığını veren eşitlikler bulunabilir.