

2. İDEAL GAZ VE GERÇEK GAZLAR

([Ref. e makaleleri](#))

İdeal Bir Gazın Hal Denklemi

P, V, T değişkenlerinden herhangi iki tanesi, belirli miktardaki bir gazın halini tanımlar ve üçüncü değişkeni de sabit tutar. Denklem(11) sabit T de P nin V ile, Denklem(14) de sabit P de V nin T ile olan değişikliklerini göstermektedir.

$$PV = \text{sabit} \quad (T = \text{sabit}) \quad \frac{V}{T} = \text{sabit} \quad (P = \text{sabit})$$

Bu iki eşitlik birleştirilebilir; şöyle ki, gazın ilk bulunduğu hal P_0, V_0, T_0 ile, ikinci hal de P, V, T ile gösterilsin. Gaz ilk haldeyken T_0 sabit tutularak basınç P ye yükseltilir; bu durumda hacim V_x gibi bir değere değişir. Sonraki aşamada P sabit tutulur ve sıcaklık T_0 dan T değerine çıkarılır, hacim ise V değerine gelir.

$$\begin{aligned} P_0 V_0 &= P V_x & (T = \text{sabit}) \\ \frac{V_x}{T_0} &= \frac{V}{T} & (P = \text{sabit}) & \quad V_x = \frac{V T_0}{T} \\ P_0 V_0 &= P \frac{V T_0}{T} \\ \frac{P V}{T} &= \text{sabit} & (15) \end{aligned}$$

İdeal bir mol gaz için $P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 273.15 \text{ K}$ dir. Bu koşullarda $V_0 = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (V_0/n) dür. Avagadro Kanununa göre bu hacim tüm ideal gazlar için geçerlidir. n mol ideal gaz için,

$$\begin{aligned} \frac{P V}{T} &= \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \text{ atm} \cdot n \times 22414 \text{ cm}^3}{273.15 \text{ K}} \\ &= 82.057 \times n \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} / \text{K} = n R \\ P V &= n R T & (16) \end{aligned}$$

R ye "her mol için gaz sabiti" denir. Bu eşitlik "ideal bir gazın hal denklemi" olarak bilinir. Denklem üç kanunu birarada içermektedir; Boyle, Gay-Lussac, ve

Avagadro kanunları. İdeal gaz sabiti R çeşitli birimlerle verilebilir, bazıları Tablo-1'de gösterilmiştir.

Denklem(16), bir gazın yoğunluğundan molar kütesinin(M) hesaplanmasına olanak verir. Hacmi V olan bir gazın kütlesi m ise, ρ yoğunluğu ve n miktarından, Denklem(16) kullanılarak M değeri bulunur.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad m = \rho V$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} \quad PV = nRT = \frac{\rho V}{M}RT \quad M = \frac{RT\rho}{P}$$

Tablo-1: İdeal Gaz Sabiti R'nin Çeşitli Birimlere Göre Değerleri

Birim, SI	R	Birim (SI)	R
J / K mol	4.31431	cm ³ . atm / K mol	82.0575
kal / K mol	1.98717	l. atm / K mol	0.0820575

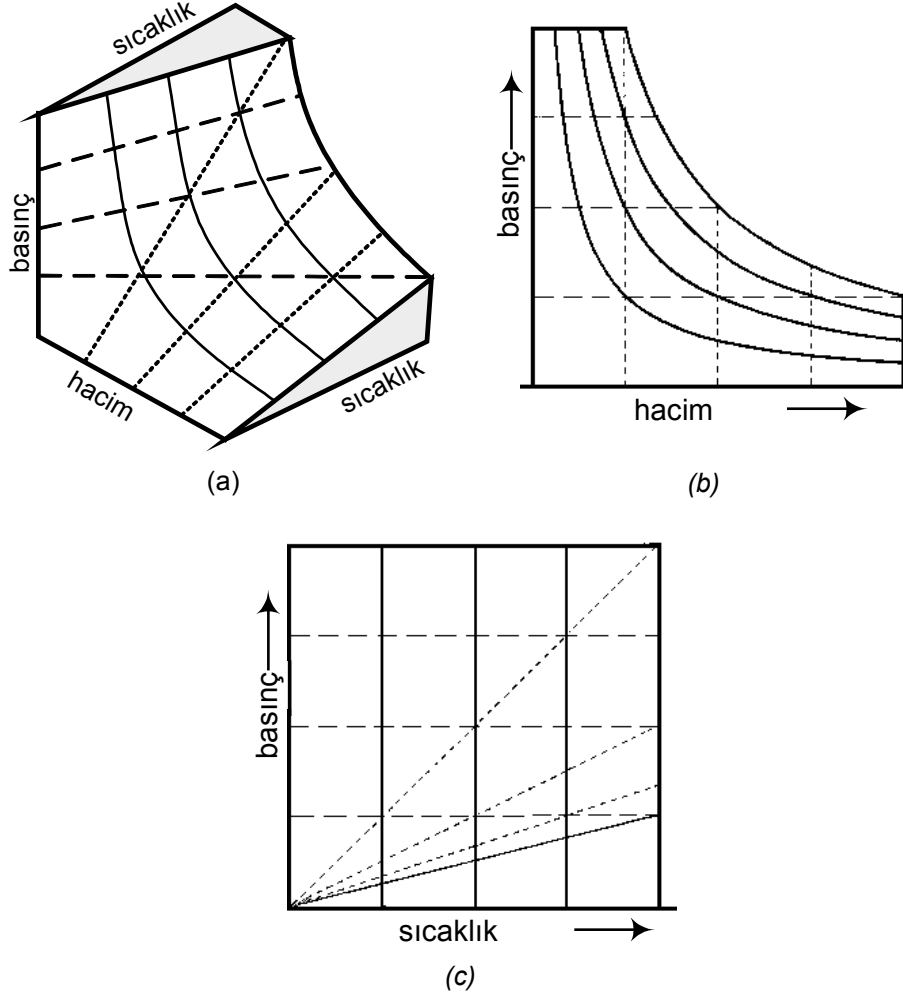
Hal Denklemi ve PVT İlişkileri

Bağımsız değişkenler olarak P ve V seçildiğinde, n miktardaki saf bir maddenin sıcaklığı P ve V nin fonksiyonu olur. $V_m = V/n$ ise,

$$T = f(P, V_m) \quad (17)$$

T nin sabit bir değeri için, bu eşitlik bir izotermi tarif eder. Isıl dengede, bir maddenin hali, üç değişken olan basınç, molar hacim ve sıcaklıktan herhangi ikisinin belirlenmesiyle sabitleştirilir; sonra üçüncü değişken, Denklem(17) nin çözülmesiyle bulunur. Denklem(17) "hal denklemi"nin genel ifadesidir ve özel bir bağımsız değişken olmadığına, $(P, V_m, T) = 0$; örneğin, $(P V - n RT) = 0$

Geometrik olarak düşünüldüğünde, denge halindeki saf bir sıvı P, V, T ile gösterilen üç boyutlu bir yüzeydir. Şekil-6(a)'da ideal bir gaz için böyle bir PVT yüzeyi görülmektedir. Sabit sıcaklıktaki noktaların birleştirilmesiyle elde edilen izotermal hatlar PV düzleminde bulunur (Şekil-6b). Sabit hacim hatları PT düzleminde ve "izokorlar" veya "izometrikler" adını alır (Şekil-6c). İdeal olmayan bir gazda bu hatlar düz değildir. Sabit basınç hatlarına "izobarlar" denir.



Şekil-6: (a) Bir ideal gaz için PVT yüzeyi; kesiksiz çizgiler izomerler, kesikli çizgiler izobarlar, noktalı çizgiler izometriklerdir. (b) PVT yüzeyinin PV düzlemindeki görünümü; izotermi gösterir. (c) PVT yüzeyinin PT düzlemindeki görünümü; izometrikleri gösterir.

İzobarik bir eğrinin eğimi, seçilen sabit bir basınçta sıcaklıkla hacmin değişme hızını verir. Bu nedenle eğim $(\partial V / \partial T)_p$ şeklinde gösterilir. Burada kısmi türev alınmasının nedeni, V nin T ve P nin fonksiyonu olmasıdır. V nin T ile değişme fonksiyonu α ile gösterilir ve "ısı genleşme" olarak tanımlanır, birimi $1/T$ dir.

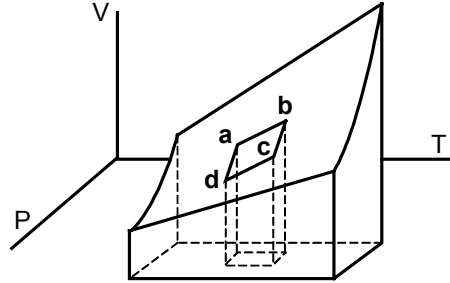
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

Benzer şekilde izotermal bir eğrinin eğimi, sabit sıcaklıkta basınçla hacmin değişmesini verir. Bu değişiklik β terimi ile gösterilir ve bir maddenin "izotermal sıkıştırılabilirliği"ni tanımlar. Negatif işaret, basınç artmasının hacim azalmasına neden olmasından dolayıdır; bu durumda $(\partial V / \partial T)_T$ negatif olur; β birimi $1/P$ dir.

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (19)$$

Hacim hem T nin hem de P nin fonksiyonu olduğundan, diferensiyel bir değişiklik (dv) aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (20)$$



Şekil-7: Kısmi türevler $(\partial V / \partial T)_p$ ve $(\partial V / \partial P)_T$ 'yi gösteren $V(P, T)$ yüzeyi.

Denklem(20), Şekil-7'deki grafikte gösterilir; burada dikey eksen V dir ve PVT yüzeyinin bir kısmı verilmiştir. abcd alanı, yüzey alanının bölünemeyecek kadar küçük bir parçasıdır; VT ve VP düzlemlerine paralel düzlemlerle yüzeyden kesilerek elde edilmiştir. Gaz a noktasındayken hal değişkenleri V_a, P_a, T_a dir. P ve T

bölünemeyecek kadar küçük miktarlarda değiştirilerek $P + dP$ ve $T + dT$ yapıldığında sistem c noktasıyla gösterilen hale gelir ve V deki değişiklik dV ,

$$dV = V_c - V_a = (V_b - V_a) + (V_c - V_b)$$

$V_b - V_a$, P nin sabit olduğu ve sadece sıcaklığın değiştirildiği durumda V deki değişikliktir. Bu nedenle ab nin eğimi ($P = \text{sabit}$),

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{V_b - V_a}{T_b - T_a} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

şeklinde yazılır.

$V_b - V_a$ nın bölünemeyecek kadar küçük miktarda değişmesi $(\partial V / \partial T)_P dT$ dir. Aynı şekilde $V_c - V_b$, $(\partial V / \partial P)_T dP$ dir. V deki toplam değişiklik, Denklem(20)de görüldüğü gibi bu iki kısmi değişikliğin toplamıdır.

Kısmi diferansiyel katsayılar (α ve β) arasında ilginç bağıntılar elde edilebilir. Denklem(20)nin çözümüyle dP bağıntısı çıkarılır.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dP = \left(\frac{1}{(\partial V / \partial P)_T} \right) dV + \frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T} dT$$

Keza, Denklem(20) ye benzer olarak dP için aşağıdaki genel eşitlik de geçerlidir

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

$$\frac{1}{(\partial V / \partial P)_T} dV - \frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T} dT - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT$$

dT nin katsayıları birbirine eşit olacağından,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{-(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (21)$$

$(\partial P / \partial T)_V$ nin α / β 'ya eşit olduğu görülür.

ÖRNEK

Laboratuvarlarda çok karşılaşılan bir olay, civalı cam termometrelerin aşırı ısınma halinde kırılmasıdır. Bir termometre 50 °C de civa ile tamamen doldurulmuşsa, 52 °C ye ısıtıldığında ne kadar basınç meydana gelir? Bu koşullardaki civa için $\alpha = 1.8 \times 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, $\beta = 3.9 \times 10^{-6} \text{ 1/atm}$ dir.

Çözüm:

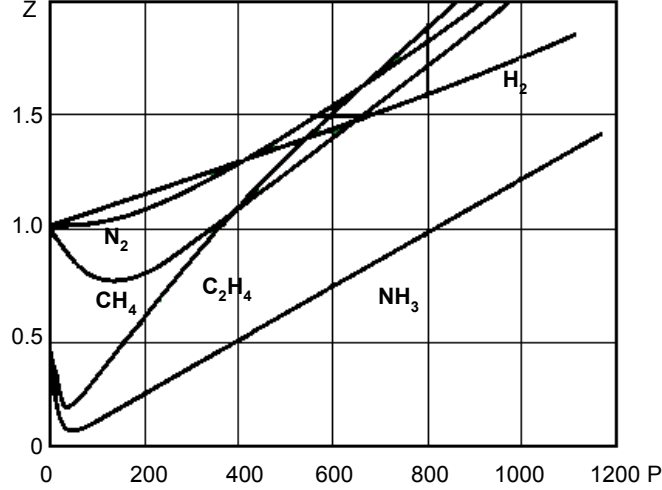
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1.8 \times 10^{-4}}{3.9 \times 10^{-8}} = 46 \text{ atm/}^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 52 - 50 = 2 \quad \Delta P = 46 \times 2 = 92 \text{ atm}$$

Görülüyor ki 46 atmosfere dayanabilen cam boru, 92 atmosfer gibi bir basınçla karşılaşmaktadır. Bu durumda termometrenin kırılması sürpriz olmamalıdır.

Gerçek Gazların PVT Davranışı

Gazlar, sıvılar ve katıların basınç, hacim, sıcaklık (PVT) ilişkileri genel olarak Denklem(17) ile tarif edilir. Ancak, sadece gazlar için önemli hal denklemleri çıkarılabilmektedir.



Şekil-8: Sıkıştırılabilirlik faktörleri; $z = PV / n RT$, °C'de, $P = \text{basınç}$

İdeal gaz denklemleri $PV = nRT$, bir yaklaştırma yapılarak gerçek gazlara da uygulanabilir. Bir gazın ideallikten sapmasını gösteren uygun bir yol, ideal gaz denklemlerine "sıkıştırılabilirlik faktörü" denilen bir z faktörü konulmasıdır.

$$PV = z nRT \quad (22)$$

z faktörüne "sıkıştırılabilirlik faktörü" denir.

İdeal bir gaz için $z = 1$ dir. Gaz ideallikten ayrıldıkça z değeri 1 den sapar. İdeallikten sapma sıcaklık ve basınca bağlıdır; yani z , T ve P nin bir fonksiyonudur. Şekil-8 de bazı sıkıştırılabilirlik faktörü ($T = 0^\circ\text{C}$ de) eğrileri görülmektedir; bunlar değişik basınçlarda maddelerin hacimlerinin ölçülmesiyle yapılan verilere göre çizilmiştir. (NH_3 ve C_2H_4 , yüksek basınçlarda sıvı maddelerdir.)

Uygun Haller Kanunu

Belirli bir sıcaklık ve basınçta, buharı ile dengede olan bir sıvının denge basıncına, bu sıvının "buhar basıncı" denir. Sıvı buhardan daha yoğundur.

Böyle bir sistem kapalı ve şeffaf bir tüp içinde ise, sıvı ve buharı arasında iki fazın varlığını gösteren bir menisküs gözlenir. Ancak, her maddeye özgü olan ve kritik sıcaklık (T_c) denilen bir sıcaklığın üstünde sisteme ne kadar basınç uygulanırsa uygulansın tek faz bulunur. T_c değerinin üstündeki sıcaklıklarda madde "akışkan (mayi) halde"dir. Akışkan T_c de sıvılaştırma basıncı "kritik basınç (P_c)" tır. Madde nin T_c ve P_c de kapladığı molar hacim de "kritik hacim", V_c dir. Bazı maddelerin kritik değerleri Tablo-2 de görülmektedir.

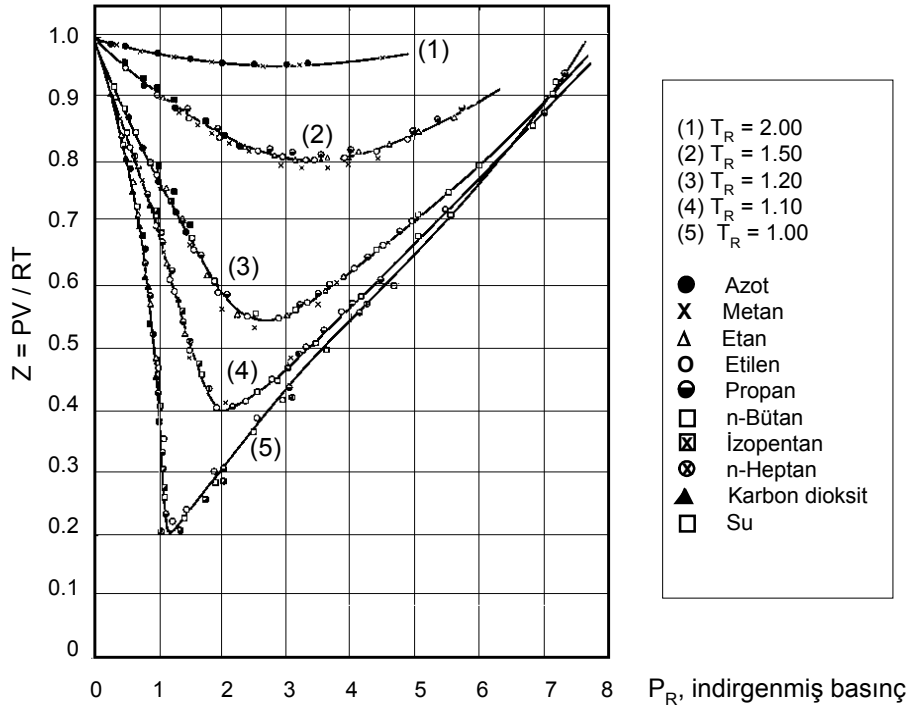
P , V , T değerleri P_c , V_c , T_c kritik değerlerine bölündüğünde "indirgenmiş" basınç, hacim, sıcaklık değerleri elde edilir.

$$P_R = \frac{P}{P_c}, \quad V_R = \frac{V}{V_c}, \quad T_R = \frac{T}{T_c} \quad (23)$$

van der Waals, özellikle orta basınçlarda, hal değişkenleri P_R , V_R , T_R ile tanımlandığında [$V_R = f(P_R; T_R)$ gibi] tüm gazların aynı hal denklemlerine uygunluk gösterdiğini ileri sürmüştü ve bu kurala "Uygun Haller Kanunu" adını vermiştir. Bu kanun doğru ise, tüm gazların kritik oranı $P_c V_c / RT_c$ nin aynı olması gerekir Gerçekten de Tablo-2 deki değerlerden hesaplandığında bu oranın sadece 3-5 gibi bir aralıkta değiştiği görülür.

Tablo-2: Kritik Nokta Verileri ve van der Waals Sabitleri

Formül	T_c , K	P_c , atm	V_c , cm^3/mol	$10^{-4} a$, cm^6/atm^2	b , cm^3/mol
He	5.3	2.26	61.6	3.41	23.7
H ₂	33.3	12.8	69.7	24.4	26.6
N ₂	126.1	33.5	90.0	139	39.1
CO	134.0	34.6	90.0	149	39.9
O ₂	154.3	49.7	74.4	136	31.8
C ₂ H ₄	282.9	50.9	127.5	447	57.1
CO ₂	304.2	72.8	94.2	350	42.2
NH ₃	405.6	112.2	72.0	417	37.1
H ₂ O	647.2	217.7	55.44	546	30.0
Hg	1735.0	1036.0	40.1	809	17.0



Şekil-9: İndirgenmiş hal değişkenlerinin fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik faktörleri

Sıkıştırılabilirlik faktörü z ile indirgenmiş P_R ve T_R değerleri arasında, yüksek basınçlarda bile, ilginç bir bağıntı bulunur; z , P_R ve T_R nin bir fonksiyonudur.

$$Z = f(P_R; T_R) \quad (24)$$

z nin P ve T ile değişimi ($z = PV/RT$), PV ye karşı grafiğe alındığında Şekil-9'daki eğriler elde edilir. Kimya mühendisleri ve araştırmacılar gazların yüksek basınçlardaki özelliklerini incelerken bu grafiklerden yararlanırlar.

Gazların Hal Denklemleri

Hal denklemi indirgenmiş değişkenlerle yazılırsa, $F(P_R, V_R) = T_R$ gibi, en az iki bağımsız sabit içerecektir; örneğin P_c ve V_c gibi. İdeal gaz denkleminde daha doğru PVT verilerinin elde edildiği çok sayıda hal denklemi vardır. Bunlardan en çok bilinen ikisi aşağıda verilmiştir.

Örneğin, van der Waals denklemi

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - n b) = n RT \quad (25)$$

D. Bertholet denklemi

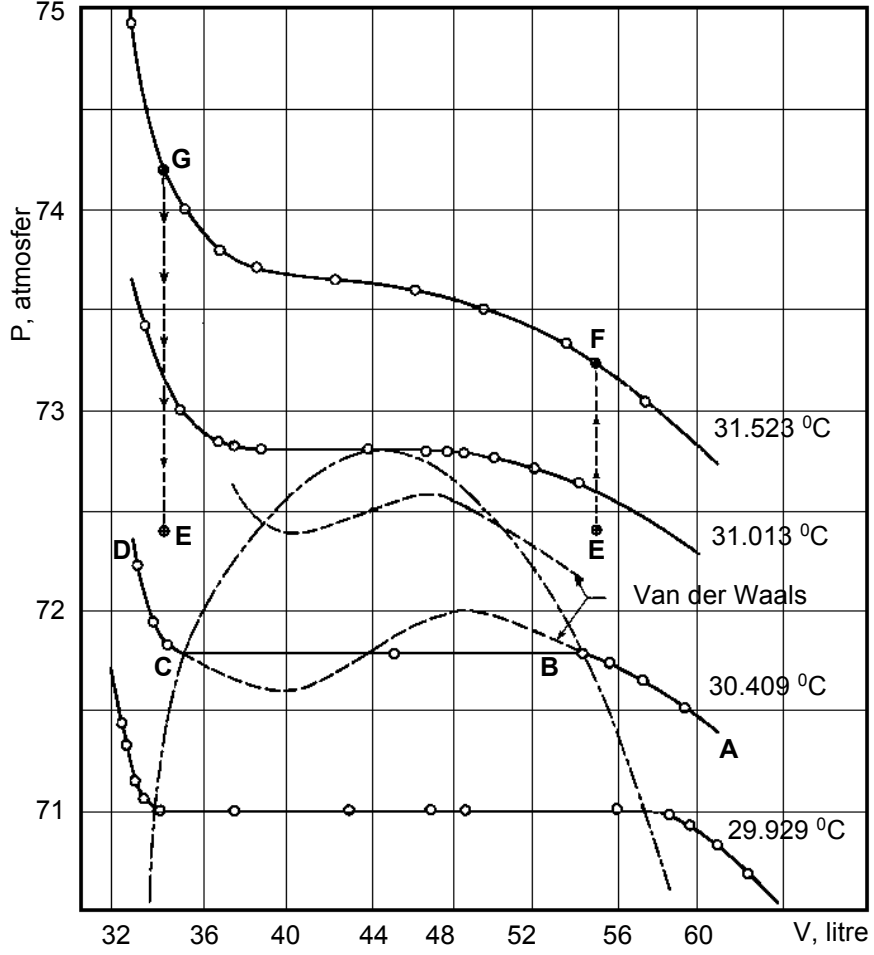
$$\left(P + \frac{n^2 a}{TV^2}\right)(V - n b) = n RT \quad (26)$$

van der Waals denklemiyle, ideallikten orta derecedeki sapmalarda doğruya çok yakın PVT verileri elde edilir.

Kritik Bölge

Bir gazın kritik bölge yakınındaki davranışı, ilk defa Thomas Andrews tarafından incelenmiştir (1869). Andrews karbon dioksit ile bir dizi deneyler yapmıştır. 1937 de A. Michels ve arkadaşları karbon dioksitin kritik sıcaklık 31.01°C dolayındaki PV izotermelerini içeren bir yayın çıkarmışlardır (Şekil-10).

Şekil-10'daki 30.4°C izoterminde (T_c den düşüktür) PV eğrisi Önce AB yolunu izler, bu yaklaşık olarak bir Boyle kanunu izotermidir. B noktasına ulaşıldığında bir menisküs meydana gelir ve sıvı oluşumu başlar. C noktasına kadar sabit basınçta sıkışma devam eder; bu noktada tüm gaz sıvı hale dönüşmüştür. CD eğrisi sıvı karbon dioksitin izotermidir; eğrinin dikliği sıvının sıkıştırılabilirlik özelliğinin düşük olduğunu gösterir.



Şekil-10: Karbon dioksitin kritik bölge yakınındaki izotermi

Daha yüksek sıcaklıklardaki izotermelere doğru gidildiğinde, 31.01 °C izotermine ulaşıncaya kadar B ve C noktalarının birbirine yaklaştığı görülür. 31.01 °C izotermi, karbon dioksitin kritik sıcaklıktaki izotermidir. Bu sıcaklığın üstündeki izotermi, ne kadar yüksek basınç uygulanırsa uygulansın ikinci bir faz oluşumu göstermezler.

Kritik sıcaklığın üstünde tam bir "devamlı haller" bulunduğundan, sıvı ve gaz arasında herhangi bir ayırım yapılamaz. Bu durum EFGH yolunu izleyerek gösterilebilir. Sıcaklığı T_c den daha düşük olan E noktasındaki gaz sabit hacimde ısıtıldığında, T_c den daha yüksek sıcaklıktaki F noktasına gelir. Sonra FG izotermi boyunca sıkıştırılır ve sabit hacimde GH yoluyla soğutulur H noktasına getirilir; bu noktanın sıcaklığı T_c den düşüktür. Karbon dioksit H de sıvı haldedir, fakat izlenen bu yol boyunca hiç bir zaman iki faz (sıvı ve gaz) bir arada bulunamaz. Gaz halinden sıvı haline geçiş düzgün ve sürekli dir.

Van Der Waals Denklemi ve Gazların Sıvılaştırılması

van der Waals denklemi, ideal halden sadece orta derecelerde sapmalar gösteren gazlar için oldukça doğru PVT verileri verir. Şekil-10'da kesikli çizgilerle gösterilen eğriler ideal halden sapmaları, yani van der Waals izotermelerini göstermektedir. van der Waals denklemi homojen gazlar ve hatta homojen sıvılar için bile daha iyi sonuçlar verir. van der Waals izotermi sıvılaştırma süreci boyunca sabit bir basınç göstermez, bir maksimum ve bir minimum verir. Sıcaklığın kritik değere doğru yükselmesi bu maksimum ve minimumun birbirine yaklaşmasına yol açar. Kritik değerde bu iki nokta PV eğrisinin dönüm noktası halini alır.

Bir maksimum için analitik koşul:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ve} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T < 0$$

Bir minimum için analitik koşul:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ve} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T > 0$$

van der Waals denklemine göre, 1 mol ($n = 1$) gaz için, kritik noktada ($T = T_c$, $V = V_c$, $P = P_c$) aşağıdaki üç denklem aynı anda geçerlidir.

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 = \frac{-RT}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 = \frac{-2RT}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4}$$

Eşitlikler kritik sabitleri içerecek şekilde çözüldüğünde, T_c , V_c , P_c bulunur.

$$T_c = \frac{8a}{27 bR} \quad V_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27 b^2} \quad (27)$$

R tüm gazlar için sadece a ve b ye bağlıdır ve aşağıdaki denklem çıkarılır.

$$\frac{P_c V_c}{T_c} = \frac{3R}{8}$$

İndirgenmiş hal değişkenleri P_R , V_R , T_R kullanılarak da van der Waals denklemi yazılabilir. Şöyle ki,

$$T = \frac{8a}{27 bR} T_R \quad V = 3 bV_R \quad P = \frac{a}{27 b^2} P_R$$

$$\left(P_R + \frac{3}{V_R^2}\right) \left(V_R - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_R \quad (28)$$

Bertholet denklemi 1 atm basınçta, aşağıdaki şekliyle kullanılır.

$$(P_R V_R = n R T_R \left[1 + \frac{9}{128} \frac{P_R}{T_R} \left(1 - \frac{6}{T_R^2}\right)\right]) \quad (29)$$

İdeal Gaz Karışımları

Bir karışım $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_c$ miktarlarda maddeler içeriyorsa, toplam miktar,

$$n = \sum_{j=1}^c n_j$$

denklemleri ile verilir. Karışımın bileşimi, her bir maddenin mol kesrinin belirtilmesiyle tarif edilir; örneğin j maddesinin mol kesri,

$$X_j = \frac{n_j}{n} = \frac{n_j}{\sum n_j} \quad (30)$$

Karışımın bileşimini tanımlayan diğer bir kavram da konsantrasyondur.

$$c_j = \frac{n_j}{V} \text{ (mol/m}^3\text{)} \quad (31)$$

İncelenen sistem bir gaz karışımı ise, karışımda bulunan her bir bileşenin "kısmi basınç"ından söz edilir; $P_1, P_2, \dots, P_j, \dots$ gibi. Bileşenin konsantrasyonu bilinirse, PVT verilerinden veya hal denkleminde kısmi basıncı bulunabilir.

Her bir bileşenin ideal bir gaz gibi davrandığı,

$$P_j = c_j R T \quad (32)$$

durumunda bile birbirine benzemeyen gazlar arasındaki etkileşim ΣP_j nin P den biraz farklı olmasına yol açar. Bu nedenle "ideal gaz karışımı",

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_c = \Sigma P_j \quad (33)$$

Bu denkleme "Dalton Kısmi Basınçlar Kanunu" denir.

Her gazın ideal bir gaz gibi davrandığı karışım, "ideal gazların ideal bir karışımı"dır.

$$\begin{aligned} P &= RT(c_1 + c_2 + \dots + c_c) = RT \Sigma c_j \\ c_j &= \frac{n_j}{V} \quad P = RT \Sigma \frac{n_j}{V} \quad P = \frac{RT}{V} \Sigma n_j \quad \text{oysa,} \\ P_j &= c_j RT = \frac{RT}{V} n_j \quad n_j = X_j \Sigma n_j \\ P_j &= \frac{RT}{V} X_j \Sigma n_j \quad \Sigma n_j = P_j \frac{V}{RT \Sigma X_j} = X_j P \end{aligned} \quad (34)$$

eşitliği bulunur. Buna göre, ideal bir gaz karışımındaki her bir gazın kısmi basıncı, kendi mol kesri ile karışımın toplam basıncının çarpımına eşittir. Sabit bileşimdeki bir gaz karışımının PVT davranışı, karışımın saf ve tek bir madde olduğu varsayılarak tayin edilir. Elde edilen veriler bir hal denklemine uygulanarak parametreler hesaplanır. Bulunan değerler karışımın bileşimine bağlı parametre değerleridir.

Isı ve Isı Kapasitesi Kavramları

"Sıcaklık" olayını açıklayan deneysel gözlemler aynı zamanda "ısı" kavramını da açıklar. Fakat çoğu zaman bu iki kavram birbirine karıştırılmaktadır. "Sıcaklık" yoğun (intensive), "ısı miktarı" yaygın (extensive) özelliklerdir. Yaygın özellikler toplanabilir, yoğun özellikler ise toplanamazlar (sıcaklık, basınç).

Joseph Black "kalorimetre" ile yaptığı ve 1803 te yayınladığı çalışmasında, ısının bir madde gibi davrandığını, bir ortamdan bir diğerine geçebildiğini, fakat toplamı-

nın daima sabit kaldığını kabul etmiştir. Bu görüş diğer araştırmacılar tarafından da benimsenmiştir. Tipik bir örnekle konu daha iyi anlaşılabilir. Kütlesi m_2 , sıcaklığı T_2 olan küçük bir kütle, içinde kütlesi m_1 , sıcaklığı T_1 olan su bulunan bir kap içine konulsun. Bu durumda bulunması gereken koşullar: (1) sistem çevresinden izole edilmiştir, (2) kap içinde herhangi bir değişiklik olmayacağı varsayılmıştır, (3) buharlaşma, ergime, çözünme veya kimyasal reaksiyonların bulunmadığı kabul edilmiştir. Bu koşullarda, sistem T gibi yeni bir sıcaklığına ulaşır; T, T_1 ve T_2 arasında bir değerdir ve sıcaklıklar arasında aşağıdaki denklemle verilen bir eşitlik bulunur.

$$c_2 m_2 (T_2 - T) = c_1 m_1 (T - T_1) \quad (35)$$

Burada c_2 metalin "öz (spesifik) ısı"sı, $C_2 = c_2 m_2$ deneyde kullanılan metalin "ısı kapasitesi"dir. Aynı şekilde, suyun öz ısısı c_1 , kullanılan suyun ısı kapasitesi $C_1 = c_1 m_1$ dir. Öz ısı, birim kütlenin ısı kapasitesidir. Denklem(36), Denklem(10)'dakine benzer bir korunma denklemidir. Yapılan deney koşullarında ısının korunduğu ve sıcaklıkları eşitleninceye kadar daha sıcak ortamdaki daha soğuk olana doğru aktığı düşünülebilir. Akan ısı q ,

$$Q = C_2 (T_2 - T) = C_1 (T - T_1) \quad (36)$$

"Isı birimi" gram kalordir (g kal) ve bir gram suyun sıcaklığını 1°C yükseltmek için absorblanması gereken ısı miktarı olarak tarif edilir. Öz ısı sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bu durumda kalordinin, sıcaklık ta belirtilerek daha hassas bir tarifi yapılmıştır. Standart olarak 15°C deki kalori alınmıştır; 1 kalori, 1 g suyun sıcaklığını 14.5°C den 15.5°C ye çıkarmak için verilmesi gereken ısı miktarıdır. Isı kapasitesi sıcaklığın bir fonksiyonu olduğundan, diferensiyel bir ısı akışı dq ve sıcaklık değişimi dt ile hassas olarak tarif edilir.

$$dq = C dt \text{ veya, } C = dq / dt \quad (37)$$

Hacim Değişmesinde Yapılan İş

Isı transfer deneyinde sistemin tamamen izole olduğu ve çevresiyle herhangi bir mekanik etkileşimde bulunmadığı kabul edilmişti. Bu sınırlamalar olmadığında, sistem ya çevresinde veya kendinde iş yapar. Her iki durumda da bir maddeye ilave edilen ısının sadece bir kısmı onun sıcaklığını yükseltirken, kalan kısım maddenin yaptığı işe harcanır.

Diferensiyel iş Denklem(3)de $dw = F dr$ şeklinde tarif edilmişti. İş, kuvvet ile kuvvetin uygulandığı noktanın kuvvet yönündeki yer değiştirmesinin çarpımıdır. Şekil-

3 deki sistem sürtünmesiz hareket eden bir pistonun bulunduğu ve bir sıvı içeren termodinamik bir sistemdir. Alanı A olan piston üzerindeki dış basınç $P_{ex} = F/A$ dır. Piston F kuvveti yönünde dr kadar hareket ettiğinde yapılan iş

$$dw = \frac{F}{A} \cdot A dr = P_{ex} A dr = P_{ex} dV$$

Buradaki iş, kuvvet tarafından yapılan iştir. Mekanik olaylarda iş daima kuvvetle ilişkilidir. Kuvvetin bir kütle noktasına, bir kütle noktaları toplamına, sürekli bir ortama veya sisteme uygulanması önem taşımaz, uygulandığı noktanın yer değiştirmesi işin hesaplanması için yeterlidir. Termodinamikte sistem ve çevresi önemlidir. "Sistemde" ve "sistemden" yapılan işler vardır. Sistemde yapılan iş (+), sistemden çevreye yapılan iş ise (-) işaretle gösterilir; sistemde yapılan iş,

$$dw = - P_{ex} dV \quad (38)$$

dir. Buradaki negatif işaret, sıkıştırmada dV nin negatif olmasındandır. P_{ex} , sistemde iş yapılabilmesi için uygulanan dış basınçtır. Sistemin bu dış basınçla dengede olması gerekmez. Sistem V_1 den V_2 ye kadar sıkıştırıldığında basınç sabit tutulursa, sıvı üzerinde yapılan iş Denklem(38)den hesaplanır.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} - P_{ex} dV = - P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$W = - P_{ex} (V_2 - V_1) = - P_{ex} \Delta V \quad (39)$$

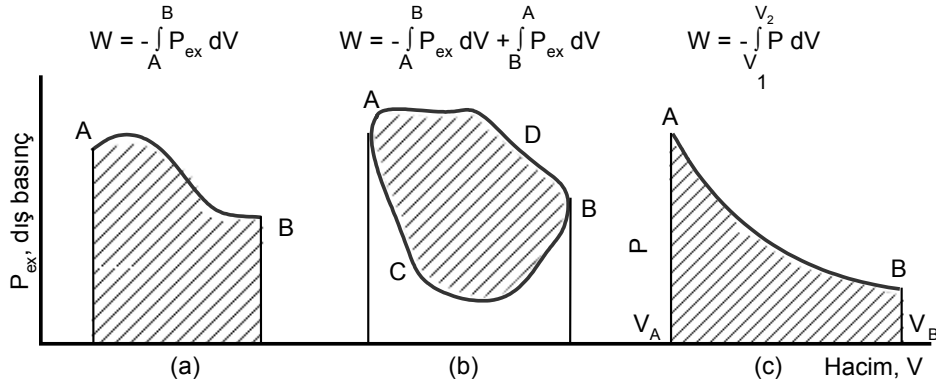
Dış basıncın ardarda gelen her noktada (genişleme veya sıkışma) bulunduğu bir hacim değişikliğinde, P_{ex} değerleri V değerlerine karşı grafiğe alınabilir. Böyle bir grafiğe "indikatör diyagramı" denir. Şekil-11(a) da görülen örnekte sistem tarafından yapılan iş eğrinin altındaki alana eşittir.

A noktasından B noktasına gidilirken yapılan iş geçiş yoluna bağlıdır. Örneğin, A dan B ye Şekil-11(b)'deki gibi iki değişik yoldan gidilsin. ADB yolunda, ACB yolunun izlenmesinde olduğundan daha fazla iş yapılır; çünkü ADB nin altındaki alan ACB nin altındakinden daha büyüktür. Eğer ADB yoluyla B ye ulaşıp, buradan da BCA yoluyla tekrar A ya dönülürse tamamlanmış bir "halkalı işlem" yapılmış olur; sistemin yaptığı net iş, eğrilerin altındaki alanların farkına eşittir.

Termodinamik yorumlarda, sistemden veya çevresinden sözcüklerini kullanırken neyin tarif edilmek istendiğinin çok iyi bilinmesi gerekir. Şekil-3'deki örnekte pistonun ağırlığının olmadığı ve sürtünmesiz çalıştığı varsayılmıştı. Bu durumda, sis-

tem gazdır, piston ve silindir ise gazı çevreleyen ideal sınırlardır. Gerçek bir silindir ve sürtünmeli bir pistonun olduğu halde ise piston ve silindirin sistemin bir parçası mı yoksa çevrenin bir parçası mı olduğunun dikkatli bir şekilde belirtilmesi gerekir. Pistonda çok fazla iş yapılırken bunun sadece bir kısmı gaza iletilir, kalan kısım piston tarafından sürtünme ısısı olarak harcanır.

P_{ex} - V eğrisi boyunca ardarda gelen her nokta sistemin bir denge hali ise, çok özel bir durum olan $P_{ex} = P$ eşitliği gerçekleşir; P sıvının kendi basıncıdır. İndikatör eğri, bu durumda sistemin denge eğrisi olur. Böyle bir durum Şekil-11 (c)'de görülmektedir. Sadece denge hali devam ettiğinde, işin hesabı maddenin kendi hal fonksiyonlarından (P ve V) yapılabilir.



Şekil-11: PV işi için indikatör diyagramı; (a) A'dan B'ye giden genel bir işlem, (b) bir ADBCA halkalı sistem. (c) Dengele bir mayi içeren bir sistemde yapılan işin indikatör diyagramı; $P_{ex} = P$

Tablo-3: Çeşitli İş Tanımları

Yoğun faktör	Yaygın faktör	dw işi	Yoğun faktör	Yaygın faktör	dw işi
gerilme, f	mesafe, l	f dl	emf, E	yük, Q	E dQ
yüzey gerilim, ν	alan, A	ν dA	magnetik alan, H	magnetiklik, M	H dM
basınç, P	hacim, V	- P dV			

Genel İş Kavramı

Mekanik sistemlerde iş daima iki terimin çarpımı olarak verilir; yoğun bir faktör olan kuvvet ve yaygın bir faktör olan yer değiştirme (Tablo-3). Mekanik olmayan iş tanımlarında da böyle bir formülasyon uygulanır.

Fizikokimyada elektrik hücrelerinde oluşan değişiklikler geniş bir inceleme konusudur. Elektriksel iş de kuvvet hücrenin elektromotor kuvvetidir (emf) ve E ile gösterilir. Yer değiştirme de hücre deşarj olurken ($dQ < 0$) dış devre boyunca transfer olan şarjdır (dQ). Magnetik bir durumda ise yoğun faktör magnetik alan kuvveti, H dir. Bu alan bir maddeye etki ederek alan yönünde bir dM magnetikliği yarattığında madde üzerinde yapılan iş $H \cdot dM$ ye eşit olur.

Tersinir İşlemler (Prosesler)

Şekil-11(c)'de görülen PV diyagramında izlenen yol özel bir durumu belirtir ve termodinamik anlamda çok önemlidir; buna "tersinir yol" denir. Tersinir bir yol, denge halindeki tüm ara halleri bağlayan tek yoldur. Böyle bir denge yolu boyunca ilerleyen işlem "tersinir işlem"dir. Örneğin, bir gazın tersinir genişleşmesinde piston üzerindeki basınç sonsuz derecede yavaş kalkmalıdır. Bu durumda gaz hacminin her yerindeki basınç daima aynı ve piston üzerindeki zıt basınca eşit olur. Sadece böyle bir koşuldaki gazın hali P ve V hal değişkenleriyle tanımlanabilir. (Tersinmez hal, indikatör diyagramında P_{ex} in V ye karşı grafiğe alınmasıyla gösterilir. Sadece tersinir durumda $P_{ex} = P$ dir, bu hal maddenin kendi özelliğinden kaynaklanır.) Geometrik terimlerle ifade edildiğinde gazın hali PV düzlemindeki bir nokta ile gösterilir. Böyle noktaları birleştiren hat, bir denge noktaları birleştirme hattıdır. Piston aniden geri çekildiğinde gaz hızla boş yerleri doldurmaya çabalar, gaz hacmi boyunca basınç farkları oluşur, hatta türbülens bir hal meydana gelir. Bu koşuldaki bir gazın hali P ve V değişkenleri ile tanımlanamaz.

Çeşitli noktalarda çeşitli basınçlar bulunacağından çok sayıda değişken bulunur. Bu tür bir hızlı genişleme tipik bir "tersinmez işlem"dir; ara haller dengede değildir.

Tersinir işlemler sonsuz yavaş ilerleyebilen işlemler olduğundan gerçekleşemezler. Bu nedenle doğal işlemlerin tümü tersinmezdir. Tersinir yol, tersinmez bir işlemin denge koşullarına çok yakın koşullarda yapılması halinde ulaşılan sınır yoldur. Gerçek bir tersinirlik sağlanamamasına rağmen tersinir yol tam olarak tanımlanabilir ve bu yol boyunca yapılan iş hesaplanır. Ancak, tersinirlik koşullarında yine de deneylerde yaklaşımlar yapılır.

Şekil-11 (c) de A dan B ye giden bir yol gösterilmiş olmasına rağmen, B ye farklı yollardan da ulaşılır. Çünkü hacim V , basınç P nin olduğu gibi sıcaklık T 'nin de bir fonksiyonudur. İşlem boyunca tek bir sıcaklık seçilir ve sabit tutulursa sadece bir tersinir yol olasıdır. Böyle bir "izotermal koşul"da A dan B ye tersinir bir yol ile giden sistem üzerinde yapılan iş, seçilen sıcaklık için "minimum iş" olarak tarif edilir. Bu yorum doğrudur, çünkü tersinir durumda genişleme en yüksek zıt kuvvete karşıdır; zıt kuvvet ise itme kuvveti ile dengededir.