5.60 Thermodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Gibbs Serbest Enerjisi

Helmholtz serbest enerjisi A = U - TS

ve

Gibbs serbest enerjisi G = H - TS

tüm hal fonksiyonlarını tanıtmış olduk. Kapalı bir sistem için olan temel denklemler

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - pdV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dp = TdS + Vdp$$

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

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = -SdT + Vdp$$

Şeklindedir.Buradan

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

bulunur

Maxwell denklemleri

df=gdx + hdy

şeklindeki bir fonksiyonda f'in hal fonksiyonu veya df'in tam diferansiyel olması için

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x}$$

veya

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

olmalıdır.

Temel denklemleri kullanmak suretiyle

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p}$$

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}$$

Bu ifadeler **Maxwell denklemleri** olarak bilinir

Ayrıca yine temel denklemleri ve Maxwell denklemlerini kullanmak suretiyle T ve H'ı p-V-T verilerine bağlayabiliriz

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

İdeal bir gaz için pV=nRT

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T - p = T\frac{nR}{V} - p = T\frac{p}{T} - p = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - T\frac{nR}{p} = V - T\frac{V}{T} = 0$$

Buna göre ideal gazlar için U(T) ve H(T)'nin yalnızca T'ye bağlıdır.Joule-Thompson genleşmesini anlatırken bunun böyle olduğunu farz etmiştik. Artık bunun kesinlikle doğru olduğunu biliyoruz

Van der Waals denklemine uyan bir gaz için

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

$$p = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{\overline{V} - b} - p = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \left(\frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2}\right) = \frac{a}{\overline{V}^2} \neq 0 \Rightarrow U(T,V)$$

•G(T,p)'nin özel rolü:Eğer G(T,p)'yi biliyorsanız her şeyi biliyorsunuz demektir

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p} \qquad \boxed{V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}$$

Temel denklemleri kullanarak

$$H = G + TS \Rightarrow \boxed{H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}$$

$$U = H - pV \Rightarrow \boxed{U = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}$$

$$A = U - TS \Rightarrow \boxed{A = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \boxed{C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p}$$

G(T,p) 'den tüm termodinamik fonksiyonları bulabiliriz

- Sıvı,katı ve gazlar için $G(T,p)$(ideal)

$V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ 'den

$$\Rightarrow \overline{G}(T,p_2)=\overline{G}(T,p_1)+\int_{p_1}^{p_2}\overline{V}dp$$

Katı ve sıvılarda $\overline{V}$ küçüktür

$$\Rightarrow \overline{G}(T,p_2)=\overline{G}(T,p_1)+\overline{V}(p_2-p_1)\approx\overline{G}(T,p_1)\Rightarrow\overline{G}(T)$$

<u>İdeal gazlar</u>

$$\overline{G}(T,p_2)=\overline{G}(T,p_1)+\int_{p_1}^{p_2}\frac{RT}{p}dp=\overline{G}(T,p_1)+RT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$p_1=p^\circ=1$bar olsun

$\overline{G}(T,p)=\overline{G}^0(T)+RT\ln\frac{p}{p^\circ}$ veya $\overline{G}(T,p)=\overline{G}^\circ(T)+RT\ln p$

$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ 'den $\overline{S}(T,p)=\overline{S}^\circ(T)-R\ln p$