

4. ENTROPİ VE SERBEST ENERJİ

[\(Ref. e makaleleri\)](#)

Joule 'ün deneyleri, mekanik iş ile oluşması nedeniyle ısının fiziksel işlemlerde korunmadığını gösterir. Tersine ısının işe dönüşümü mühendisler için oldukça ilginç sonuçlar yaratmıştır; James Watt 1769 da buhar makinesini bu bakış açısıyla keşfetmiştir. Böyle bir makinede, bir "çalışan madde (buhar gibi)" ile bunu ısıtan bir ısı kaynağı bulunur. Isınan madde genişleyerek bir valf yoluyla pistonlu bir silindire geçer ve piston ileri itilir; bu hareket uygun bağlantılarla iletilerek makineden mekanik iş alınır. Genişlediğinden dolayı soğuyan madde yine bir valf yoluyla silindirden geri çekilir. Bir volan sistemi pistonu orijinal konumuna getirerek bir sonraki genişleme strokuna hazırlar. İşlem basitçe ifade edilirse, herhangi bir ısı makinesi sıcak bir rezervuardan ısı alır, bir kısmını işe çevirir ve kalanını soğuk bir rezervuara gönderir. Pratikte, makinenin çeşitli hareketli parçalarında sürtünme işi kayıpları olur.

On dokuzuncu yüzyıl İngiltere'sinde, endüstri devrimi kapsamında buhar makineleri üzerinde çok çalışıldı ve önemli gelişmeler oldu. Her buhar makinesinin, elde edilen işin tüketilen kömüre oranını gösteren bir değeri vardır. Teknolojideki her temel ilerleme bu oranı yükselttiğinden makinelerin verimi için herhangi bir sınır verilememektedir. Verim ε ,

$$\varepsilon = \frac{-w}{q_2} \quad (1)$$

eşitliği ile tarif edilir; $-w$ çıkan işi, q_2 giren ısıyı gösterir. 1824 de bu "İngiliz makinesi"nin teorisini genç bir Fransız mühendis, Sadi Carnot model bir ısı makinesine uyarlandı.

Carnot Çevrimi

Carnot ideal bir makinenin bir çevrimle çalışabileceğini ileri sürdü: Carnot'a göre ideal bir makinede " θ_2 sıcaklığındaki sıcak bir rezervuardan alınan ısının bir kısmı işe dönüştürülür, kalanı θ_1 sıcaklığındaki daha soğuk bir rezervuara gönderilir (Şekil-17); çalışan madde (buhar gibi) işlemin sonunda ilk haline döner, yani tüm proses tam bir çevrim oluşturur."

Çevrimdeki çeşitli kademeler tersinirdir. İşlemi daha iyi anlayabilmek için çalışan maddenin bir gaz (ideal olmayan) olduğunu düşünelim; çevrim işlemi Şekil-18'deki indikatör diyagramıyla gösterilebilir. Tam bir çevrim için makinenin çalışmasındaki kademeler:

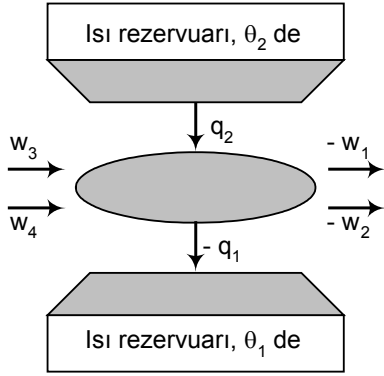
(1) Gaz, θ_2 sıcaklığındaki sıcak ısı rezervuarına konulur; θ_2 de izotermal ve tersinir olarak genişleyerek V_1 hacminden V_2 ye yükselir ve q_2 ısını absorblar: çevresine yaptığı iş $-w_1$ dir.

(2) Gaz sıcak rezervuardan uzaklaştırılır; adyabatik ($q = 0$) ve tersinir olarak genişleyerek hacmi V_2 den V_3 e yükselir: sıcaklığı θ_2 den θ_1 e düştüğünden çevresine yaptığı iş $-w_2$ dir.

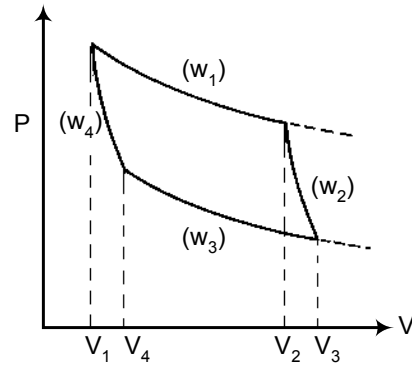
(3) Gaz, θ_1 sıcaklığındaki soğuk ısı rezervuarına konulur; θ_1 de izotermal ve tersinir olarak sıkıştırılarak V_3 hacminden V_4 hacmine getirilir: rezervuara $-q_1$ ısını verir ve kendinde yaptığı iş w_3 tür.

(4) Gaz soğuk ısı rezervuarından uzaklaştırılır; adyabatik ($q = 0$) ve tersinir olarak sıkıştırılarak V_4 hacminden, başlangıçtaki V_1 hacmine getirilir: sıcaklığı θ_1 den θ_2 ye yükseldiğinden kendine yaptığı iş w_4 tür.

Termodinamiğin Birinci Kanununa göre çevrimsel bir proseste $\Delta U = 0$ dir. ΔU , gaza eklenen ısıların tümü ($q = q_2 + q_1$) ile gazda yapılan tüm işlerin ($w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$) toplamıdır.



Şekil-17: Carnot ısı makinesinin şematik görünümü



Şekil-18: Carnot çevriminin indikatör diyagramı

$$\Delta U = q + w = q_1 + q_2 + w = 0$$

Makinenin yaptığı iş (çevreye), sıcak rezervuardan alınan ısı ile soğuk rezervuara dönen ısı arasındaki farka eşittir.

$$-w = q_2 - (-q_1) = (q_2 + q_1)$$

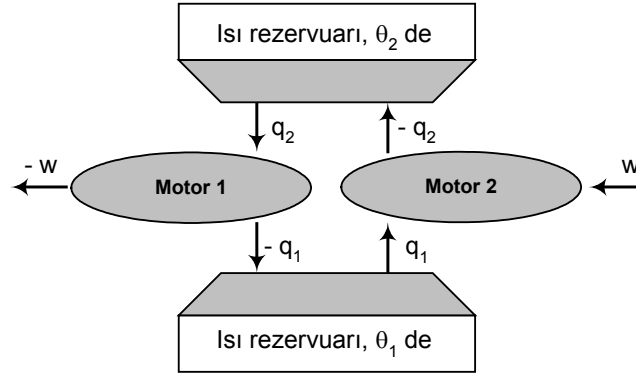
Bu durumda makinenin verimi, ε ,

$$\varepsilon = \frac{-w}{q_2} = \frac{q_2 + q_1}{q_2} \quad (2)$$

Bu çevrimdeki her kademe tersinir olduğundan seçilen bir gaz (çalışan madde) ve sıcaklıklar için olabilecek en yüksek iş elde edilir (izotermal kademelerde gazın genişlemesiyle en yüksek iş elde edilirken, sıkıştırılmasıyla da en düşük iş yapılır. Adyabatik kademelerde $\Delta U = w$ dır ve işi başlangıç ve son haller belirler).

Farklı bir çalışan maddeyle işleyen ikinci bir makine bulunsun. Bu ikinci makinenin da aynı θ_2 ve θ_1 sıcaklıklarında çalıştığını ve birinci makineden daha verimli olduğunu kabul edelim; yani ikinci makine sıcak rezervuardan aldığı aynı q_2 miktarındaki ısıdan daha fazla miktarda iş üretmektedir (Şekil-19). Bu durum sadece soğuk rezervuara daha az ısı vermekle sağlanabilir.

İkinci makinenin bir çevrimi tamamlamasından sonra, orijinal (birinci) makinenin ters yönde çalıştığını varsayalım. Yani birinci makine, bu durumda bir "ısı pompası" gibi davranır.



Şekil-19: İki makineli bir sistemin şematik diyagramı; İkinci makine normal (ileri) yönde çalışırken, birinci makine zıt yönde (bir ısı pompası gibi) çalışmaktadır.

Orijinal Carnot çevrimi tersinir olduğundan, tüm ısı ve iş terimlerinin işareti değişir, fakat büyüklükleri aynı kalır. Isı pompası soğuk rezervuardan q_1 ısıyı alır, pompaya dış bir kaynaktan w işi verilir, pompadan sıcak rezervuara $-q_2$ ısıyı verir.

$$\text{normal proses için (2. makine):} \quad -w' = q_2 + q_1'$$

$$\text{ters proses için (1. makine):} \quad w + q_1 = -q_2$$

$$\text{net sonuç:} \quad -w' + w = -q_1 + q_1'$$

$w' > w$ ve $q_1' < q_1$ olduğundan, makinenin ve ısı pompasının beraber çalışmasındaki net sonuç sistemde bir değişiklik olmadan, sabit θ_1 sıcaklığındaki bir rezervuardan alınan $q'' = q_1' - q_1$ ısıyı ve elde edilen $w'' = w - w'$ işidir.

Bu sonuçta termodinamiğin Birinci Kanununa aykırı bir durum yoktur; enerji ne yok olmuştur, ne de yoktan yaratılmıştır. Yapılan iş, rezervuardan alınan ısıya eşdeğerdir. Yine de sistemde, herhangi bir yardımcı değişiklik olmadan, izotermal olarak ısının işe dönüşmesi gözlemlenememiştir. Bunun anlamı ne olabilir? Bir gemi yakıtı olmadan, okyanustan ısı alarak gidebilir. Çevre ısısından sürekli bir iş almaya "ikinci tip sürekli hareket", çevrede herhangi bir değişiklik olmaksızın çevrimsel bir proses ile iş üretilmesine "birinci tip sürekli hareket" denir. Birinci tip sürekli hareketin olanaksızlığı Termodinamiğin Birinci Kanunu ile, ikinci tipinki de Termodinamiğin İkinci Kanunu ile açıklanır.

Verimli bir Carnot çevrimiyle birinci makine ile aynı miktarda iş ($-w$) elde edilebilseydi, sıcak rezervuardan daha az ısı ($q_2' < q_2$) ısı çekilirdi. Bu durumda:

$$\text{normal proses için (2. makine):} \quad -w = q_2' + q_1'$$

$$\text{ters proses için (1. makine):} \quad w + q_1 = -q_2$$

$$\text{net sonuç:} \quad q_2 - q_2' = q_1' - q_1 = q$$

Bu sonuç, sistemde başka bir değişiklik olmaksızın θ_1 sıcaklığındaki soğuk rezervuardan, θ_2 sıcaklığındaki sıcak rezervuara aktarılan q ısını gösterir. Bu durumda da Birinci Kanuna aykırılık yoktur; ikinci tip sürekli harekete uyan fakat tecrübelerle uymayan bir hal vardır. Biliyoruz ki ısı daima daha sıcak bir ortamdan daha soğuk olanına doğru akar. Sıcak ve soğuk iki madde yanyana konulduğunda, sıcak olan asla daha sıcak, soğuk olan da daha soğuk olamaz.

Termodinamiğin İkinci Kanunu

Termodinamiğin İkinci Kanunu, birbiri ile eşdeğer olan çeşitli şekillerde tanımlanır.

Thomson İlkesi: "Bir çevrimde çalışan" bir makine, bir rezervuardan ısı olarak eşit miktarda iş üretmenin dışında bir şey yapamaz.

Clausius İlkesi: "Bir çevrimde çalışan" bir makine daha soğuk bir kısımdan daha sıcak bir kısma ısı taşımanın dışında bir şey yapamaz.

Bu tanımlarda "bir çevrimde çalışan" sözcüğü çok önemlidir. Çevrim, çalışan maddenin başlangıç haline geri döndüğünü belirtir; bu durumda proses tekrarlanabilir niteliktedir. Çevrimsel bir proses olmaması halinde ısının işe dönüştürülmesi kolaydır; örneğin, bir ısı rezervuarına konulan bir gazın genişleyerek iş yapması gibi.

Aynı sıcaklık aralıklarında çalışan fakat bir diğerinden daha verimli olan tersinir bir çevrim olduğunun düşünülmesi Termodinamiğin İkinci Kanununa aykırıdır. "Tüm tersinir çevrimsel işlemler, aynı başlangıç ve son sıcaklıklar arasında ilerliyorsa, aynı verimde olmak zorundadırlar". Çevrimler tersinir olduğundan, elde edilen verim en yüksek düzeydedir; verim çalışan maddeye bağlı değildir, sadece çalışma sıcaklıklarının bir fonksiyonudur.

$$\varepsilon = g(\theta_1, \theta_2) \quad (3)$$

Entropi

Kelvin skalasında iki farklı sıcaklığın oranı, tersinir bir Carnot çevrimiyle yapılan işde absorblanan ve verilen ısıların oranı olarak tarif edilir.

$$\frac{q_2}{-q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4)$$

Çevrimin verimi Denklem(2)den hesaplanır.

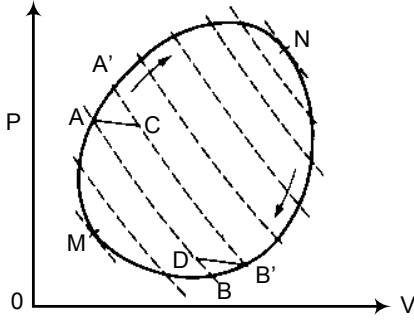
$$\varepsilon = \frac{q_2 + q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (5)$$

Carnot'un teoremi (Denklem-5), T_2 ve T_1 arasında çalışan tersinir bir Carnot çevrimi için,

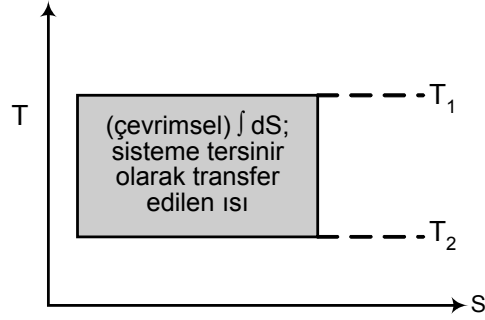
$$\frac{q_2}{T_2} = \frac{q_1}{T_1} \quad (6)$$

şeklinde yazılır. Bu teorem genişletilerek herhangi bir çevrime uygulandığında, ikinci kanundan yeni bir hal fonksiyonu olan entropi kavramı çıkar.

Şekil-20'de genel bir çevrimsel işlem görülmektedir; bir PV diyagramında ANA prosesi. Çevrim üzerinde bir seri adyabatik işlem vardır. Bu adyabatikler istenildiği kadar sık çizilebilir ve böylece genel çevrim AA' ve BB' gibi sonsuz derecede küçük kısımlar içeren birçok çevrime bölünür.



Şekil-20: Genel bir çevrimsel proses; bir PV diyagramında, kesikli çizgilerle gösterildiği gibi, bir seri adyabatikler yoluyla gerçekleşen ANA prosesi



Şekil-21: Bir TS diyagramında Carnot çevrimi

Bu durumda birbirinden sonsuz küçük farklı ardarda sıcaklıklarda çok sayıda ısı rezervuarı olduğu düşünülmelidir; çalışan madde çevrimi geçerken peşpeşe bu rezervuarlara girer ve ısı taşınmasını gerçekleştirir.

AC, T_2 de sonsuz küçük bir izotermi gösterir. AA' boyunca transfer edilen gerçek ısı dq_2 ile, izotermal parça AC boyunca olan da dq_2' ile gösterilsin. Sonsuz küçük AA'CA çevrimine Termodinamiğin Birinci Kanunu uygulandığında,

$$-dw = dq_2 - dq_2'$$

yazılır. dw , küçük çevrimin alanı ile verildiğinden $dq_2 = dq_2'$ ile kıyaslandığında ihmal edilebilir bir düzeydedir. Yani çevrimin her şeridinde (bu, bir çift adyabatikle tanımlanır), çalışan maddeye transfer edilen ısı, izotermal bir prosesteki karşılığı olan transfere eşit yapılabilir. Aynı yorum, adyabatiklerin diğer ucunda dq_1 ve dq_1' için de geçerlidir.

$$\frac{dq_2}{T_2} + \frac{dq_1}{T_1} = 0$$

Genel çevrimi oluşturan her şerit için aynı formül uygulanır; tüm çevrim için,

$$(\text{çevrimsel}) \int \frac{dq_2}{T_2} + \frac{dq_1}{T_1} = 0 \quad (\text{tersinir}) \quad (7)$$

Bu eşitlik "herhangi bir çevrimsel proses"i gösterir. Çevrimsel integrali, sistemin bazı hal fonksiyonlarının en mükemmel bir diferensiyali şeklinde açıklayabiliriz. Bu durumda yeni bir hal fonksiyonu, S tarif edilebilir. Tersinir bir proses için,

$$ds = \frac{dq}{T} \quad (8)$$

A halinden B haline bir değişiklik olduğunda,

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dq}{T}$$

Çevrimsel:

$$\Delta S = \int_A^B dS + \int_B^A dS = S_B - S_A + S_A - S_B = 0$$

S fonksiyonu ilk defa 1850 de Clasius tarafından çıkarılmış ve "entropi" adı verilmiştir. Denklem(8)deki 1/T "integrasyon faktörü"dür.

$$\int_A^B dq_{\text{ter}} \quad \text{yola bağlıdır}$$

$$\int_A^B \frac{dq_{\text{ter}}}{T} \quad \text{yola bağlı değildir}$$

Bu yorum, Termodinamiğin İkinci Kanununun başka bir ifadesidir.

Şekil-21'deki TS diyagramı, Şekil-18'deki PV diyagramının benzeridir. Eğrinin altındaki alan, PV diyagramında belirlenen yolu geçerken yapılan işin, TS diyagramında ise sisteme ilave edilen ısının bir ölçüsüdür.

Sıcaklık ve basınç yoğun faktörler, entropi ve hacim kapasite faktörleridir.

Birinci Ve İkinci Kanunların Birleştirilmesi

$dS = dq/T$ ve $dU = dq + dw$ denklemlerinden, "birleştirilmiş Birinci ve İkinci Kanunlar" adı verilen aşağıdaki önemli eşitlik elde edilir.

$$dU = T dS - P dV \quad (9)$$

Bu bağıntı, sadece PV işinin dikkate alındığı sabit bileşimdeki bir sisteme uygulanabilir. U nun, S ve V nin bir fonksiyonu olduğu düşünülürse, $U(S, V)$,

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

Denklem(9) ile kıyaslanarak sıcaklık ve basınç için yani eşitlikler çıkarılır.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (10a,b)$$

Bu eşitliklerle yoğun değişkenler (P,T), yaygın değişkenlerle (U,S) tanımlanmıştır.

İdeal Bir Gazda Entropi Değişiklikleri

İdeal bir gazda $(\partial U / \partial V)_T = 0$ olduğundan ve kohezif kuvvetlerden dolayı enerji terimleri bulunmadığından, entropi değişikliğinin hesaplanması oldukça kolaydır. İdeal bir gazda tersinir bir işlem için Birinci Kanun koşulu,

$$dq = du + P dV = C_V dt + \frac{n RT dV}{V}$$

Bu durumda ds ve integrasyonu ΔS aşağıdaki eşitliklerle verilir.

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{n R dV}{V} \quad (11)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 C_V d \ln T + \int_1^2 n R d \ln V$$

C_V sıcaklığa bağlı değilse,

$$S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (12)$$

Sabit hacimdeki bir sıcaklık değişikliği için, sıcaklığın artmasıyla entropi artışı ΔS ,

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (13)$$

olur. $C_V = 12.5 \text{ J / K mol}$ olan 1 mol ideal gazın sıcaklığı iki katına çıkarıldığında, entropisi $12.5 \ln 2 = 8.63 \text{ J / K}$ kadar artar.

İzotermal bir genişleme için entropi artışı,

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (14)$$

dir. 1 mol ideal bir gaz orijinal hacminin iki katı olacak şekilde genişletildiğinde entropisi $R \ln 2 = 5.74 \text{ J / K}$ kadar artar.

Agregasyon Halinin Değişmesindeki Entropi Değişikliği

Agregasyon halindeki bir değişikliğe örnek olarak bir katının erimesini gösterebiliriz. Sabit basınçta erime noktası (T_m), katı ve sıvının dengede olduğu bir sıcaklıktır. Katının bir kısmını sıvıya çevirmek için sisteme ısı verilmesi gerekir. Katı ve sıvının bir arada bulunduğu süre boyunca verilen ısı sistemin sıcaklığını değiştirmez, fakat katının "iç erime ısısı, (ΔH_m)" şeklinde absorblanır.

Değişiklik sabit basınçta olduğundan iç ısı ($\Delta H = H_2 - H_1 = q_P$), sıvı ve katı arasındaki entalpi farkına eşittir. Her mol madde için,

$$\Delta H_m = H_{(sıvı)} - H_{(katı)}$$

Erime noktasında, sıvı ve katı dengede birarada bulunur. Az miktarda ısı ilavesi katının bir kısmını eritirken, ısı alınması bir miktar sıvının katılaşmasına yol açar; fakat katı ve sıvı arasındaki denge devam eder.

Erime noktasında iç ısı tersinir bir ısıdır, çünkü erime işlemi peşpeşe denge hallerinden oluşan bir yol izler. Bu nedenle erime noktasındaki erime entropisi ΔS_m , herhangi bir tersinir izotermal işleme uygulanan $\Delta S = q_{\text{ter}} / T$ bağıntısı ile yazılır.

$$S_{(sıvı)} - S_{(katı)} = \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (15)$$

Örneğin, buz için $\Delta H_m = 5980 \text{ J / mol}$, $\Delta S_m = 5980/273.2 = 21.90 \text{ J / K}$ dir.

Benzer bir yorumla, buharlaşma entropisi ΔS_v , buharlaşma iç ısısı ΔH_v ve kaynama noktası T_b arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

$$S_{(buh)} - S_{(sivi)} = \Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T_b} \quad (16)$$

Polimerik bir katının bir T ve P de morfolojik bir şekil değişikliğinde, iki morfolojik halin dengede olması ve değişimle ilgili bir iç ısının varlığı halinde, benzer bir eşitlik yazılabilir. Örneğin, 268 K ve 1atm de,

$$\begin{array}{ccc} & \text{denge} & \\ \text{kalay}_{(gri)} & \longleftrightarrow & \text{kalay}_{(beyaz)} \end{array} \quad \Delta H_t = 2090 \text{ J / mol}$$

$$\Delta S_T = \frac{2090}{286} = 7.31 \text{ J / K mol}$$

İzole Sistemlerde Entropi Değişiklikleri

Bir A denge halinden bir B denge haline gidişteki entropi değişikliği daima aynıdır ve A ve B arasındaki yola bağlı değildir; çünkü entropi sadece sistemin halinin bir fonksiyonudur. Yolun tersinir veya tersinmez olması durumu etkilemez. Yine de sadece yolun tersinir olduğu haldeki entropi değişikliği

$\int dq / T$ ile verilir:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq}{T} \quad (\text{tersinir}) \quad (17)$$

Tersinmez bir prostedeki entropi değişikliğini bulmak için, aynı başlangıç halinden aynı son hale ulaşabilecek tersinir bir yöntem saptandıktan sonra Denklem(17) uygulanabilir. Entropi sadece denge hallerine özgü bir özelliktir. Bu nedenle entropideki bir değişikliği bulmak için, peş peşe denge hallerinden oluşan bir proses geliştirmek gerekir.

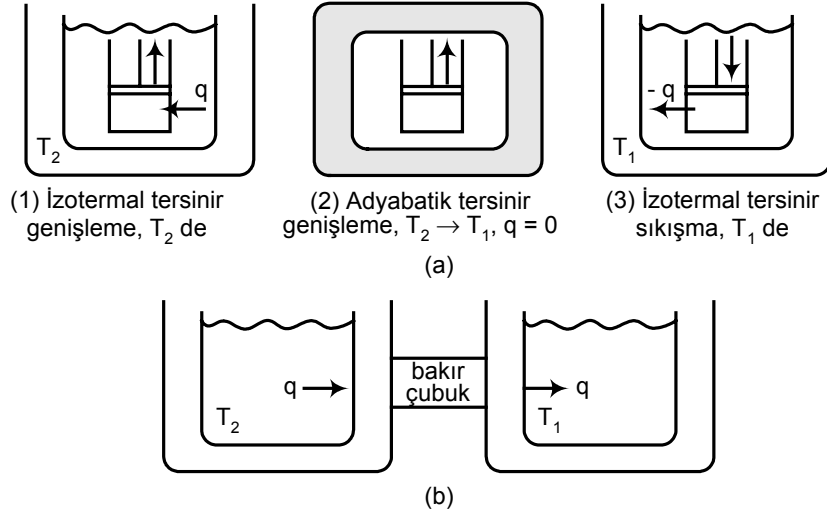
Tam olarak izole edilmiş bir sistemde, herhangi bir ısı girişi veya çıkışı olamayacağından, adyabatik prosesler engellenir. Böyle bir sistemde tersinir bir proses için $dS = dq / T = 0 / T = 0$ dır ve integrasyonda S = sabit elde edilir. Sistemin bir kısmında entropi artışı oluyorsa, kalan kısımda eşit miktarda entropi azalması olmalıdır.

Tersinmez bir prosese en iyi örnek daha sıcak bir ortamdan daha soğuk olanına ısı transferidir. Transferde ideal bir gaz kullanarak entropi değişikliği hesaplanabilir. İşlem Şekil-22'de şematik olarak gösterilmiştir:

(1) Bir silindir içindeki gaz T_2 sıcaklığındaki sıcak rezervuara konulur ve q ısıyı alıncaya kadar tersinir ve izotermal genişletilir (Rezervuarların ısı kapasitesinin çok büyük olduğu ve q miktarda ısı alış verişinin sıcaklıkları değiştirmedeği varsayılıyor.), (2) gaz rezervuardan çıkarılır, sıcaklığı T_1 dereceye düşünceye kadar tersinir ve adyabatik genişlemeye bırakılır, (3) T_1 sıcaklığındaki soğuk rezervuara konulur ve q ısıyı verinceye kadar tersinir ve izotermal olarak sıkıştırılır.

Sıcak rezervuar q / T_2 ye eşit bir entropi kaybederken, soğuk rezervuar q / T_1 e eşit bir entropi kazanır. Rezervuarların net entropi değişikliği ΔS dir.

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2}$$



Şekil-22: T_2 den T_1 e ısıнын, (a) tersinir, (b) tersinmez taşınması.

$T_2 > T_1$ olduğundan $\Delta S > 0$ dir; sistemin entropisi artmış buna karşılık ideal gazın entropisi tam eşit miktarda azalmıştır. Tüm izole sistemin entropisi ise (ideal gaz+ısı rezervuarları), tersinir proses için $\Delta S = 0$ dir. Isı transferi T_2 ve T_1 sıcaklıklarındaki iki rezervuarın doğrudan temasta buldukları ve sıcak olandan soğuğa q ısıнын akması gibi tersinmez bir işlemle yapıldığında, sistemin entropi artışını karşılayacak bir entropi azalması bulunmaz; proses süresince izole sistemin

entropisi $\Delta S = qT_1 - qT_2$ kadar artar. "İzole bir sistemin entropisi, tersinmez bir süreçte daima artar.

Kapalı Sistemlerde Denge Koşulları

Fizikokimyasal sistemlerin denge konumuna çekilmelerini iki faktör belirler. Bunlar sistemin, (1) potansiyel enerji eğrisinin tabanı olan en düşük enerjiye ve, (2) en yüksek entropiye eğimli olmasıdır. Sadece U nun sabit olduğu hallerde S maksimumdur; sadece S nin sabit olduğu hallerde de U minimumdur. U ve S nin bu koşulları karşılamasının anlamı nedir?

Kimyasal reaksiyonlar nadiren sabit entropi veya sabit enerjide gerçekleştirilir. Kimyacılara çoğu kez reaksiyonları sabit sıcaklık ve basınçta yaparlar ve bunun için de sistemlerini termostatlar içinde incelerler. Sabit hacim ve sıcaklıktaki değişiklikler üzerinde çalışıldığında bomba kalorimetrelerinden yararlanılır. Termodinamik denge kriterlerinin bu gibi pratik koşullarda incelenmesi önerilir. Böyle sistemlere "kapalı sistemler" denir; sisteme enerji transferi yapılabildiği halde, sistemden kütle transferi olmaz. Sabit hacim ve sabit sıcaklıkta kapalı bir sistemi inceleyelim. Böyle bir sistem koruyucu duvarlarla çevrilmiştir ve sistemde herhangi bir PdV işi yapılamaz. Sistem, sabit T sıcaklığındaki

ısı kapasitesi sonsuz olan bir su banyosu içindedir; bu durumda sistem ile banyo arasındaki ısı alışverişinde, banyonun ısısı değişmez. Dengeye sistemin sıcaklığı sabittir ve T dir. Helmholtz, sabit T ve V deki sistemi yeni bir hal fonksiyonu ile tanımlamıştır. Bu fonksiyon A ile gösterilir ve "Helmholtz serbest enerjisi" olarak bilinir.

$$A = U - T S \quad (18)$$

bu ifadenin diferensiyali,

$$dA = dU - T dS - SdT \quad (19)$$

Birinci Kanundan

$$dU = dq + dw \text{ olduğundan,}$$

$$dA = dq - T dS + dw - S dT \quad (20)$$

sadece P dV işi yapıldığında,

$$dA = dq - T dS - P dV - S dT \quad (21)$$

sabit T ve V de,

$$dA = dq - T dS$$

sabit T ve PV de, sistemin değişkenlerinde olabilecek herhangi bir değişiklik için,

$$dA \leq 0$$

dir. Bu durumda denge koşulu, dengeden sapma (yer değiştirme) terimleriyle aşağıdaki gibi verilir.

$$\delta A = \geq 0 \quad (\text{sabit T ve V de, iş yok}) \quad (22)$$

T ve V nin sabit olduğu kapalı bir sistemde, sistem üzerinde iş yapılmıyorsa dengede, Helmholtz fonksiyonu A minimum değerdedir.

Gibbs Fonksiyonu – Sabit T ve P de Denge

Kapalı bir sistemde en çok karşılaşılan koşul sabit sıcaklık ve sabit basınçtır. En iyi örnek, atmosferik basınçtaki bir termostat içinde yapılan çalışmalardır. Termostatın ısı kapasitesi sonsuz, sıcaklığı T ve basıncı P olsun.

J. Willard Gibbs "Gibbs serbest enerjisi (G)" adında bir fonksiyon tarif etmiştir.

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$G = A + PV \quad (23)$$

$$dG = dU + P dV - T dS - S dT \quad \text{sabit T ve P de,}$$

$$dG = dq + dw + P dV - T dS$$

Sabit T ve P de sistemin bağımsız değişkenlerinde olabilecek herhangi bir değişiklik için, $dG \leq 0$, bu durumda denge koşulu, G deki (dengede) değişiklik terimleriyle verilebilir.

$$\partial G \geq 0 \quad (\text{sabit T ve P de}) \quad (24)$$

A ve G'de İzotermal Değişiklikler

Şekil-23'de görülen bir sistemde, sabit sıcaklıkta 1 den 2 ye değişik proseslerle gidebilir; değişme sırasında, sonsuz sayıda izotermal yol vardır, fakat bunlardan sadece bir tanesi tersinirdir. A bir hal fonksiyonu olduğundan, $\Delta A = A_2 - A_1$ gidilen yola bağlı değildir. İzotermal bir değişiklik için Denklem(18)den,

$$A_2 - A_1 = U_2 - U_1 - TS_2 + TS_1 \quad (25)$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (T \text{ sabit})$$

Denklem(20)den, izotermal tersinir yol için,

$$dA = -P dV \quad \text{ve} \quad \Delta A = w_{\text{ter}}$$

ΔA , sistemde yapılan tersinir iştir. Sistem 1 den 2 ye geçerken çevrede yaptığı iş,

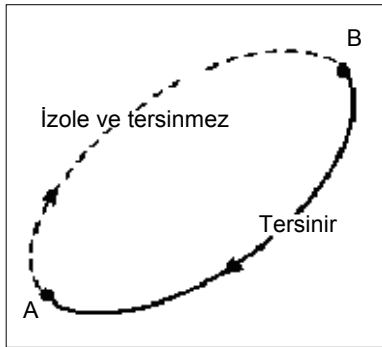
$$-\Delta A = -w_{\text{ter}} \text{ dir.}$$

Bir sistem, izotermal bir prosesle 1 den 2 ye geçtiğinde Gibbs serbest enerjisinindeki değişiklik, Denklem(23)ten çıkarılır.

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 - T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots (T=\text{sabit}) \quad (26)$$

Sabit basıncıdaki bir proses için Denklem(23) ten,



Şekil-23: Sabit sıcaklıkta tersinir ve tersinmez yollar

$$\Delta G = \Delta A + P \Delta V \quad (P=\text{sabit})$$

Denklemlerden, dH , dA , dG termodinamik potansiyel eşitlikleri çıkarılabilir; böylece aşağıdaki dört önemli bağıntı elde edilir.

$$dU = -P dV + T dS$$

$$dH = V dP + T dS \quad (27)$$

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

$$dG = V dP - S dT$$

Termodinamik Potansiyeller

İç enerji (U), entalpi (H), Helmholtz serbest enerjisi (A), Gibbs serbest enerjisi (G) termodinamik fonksiyonlardır. Bunların diferensiyallerinden kısmi diferensiyel katsayılar arasındaki ilişkiler çıkarılabilir.

Termodinamiğin Birinci Kanununa göre, $\Delta U = U_B - U_A = q + w$ dir. Tersinir bir proses için $dS = dq / T$ olduğundan, Denklem(9)la verilen $dU = T dS - P dV$ "Birinci ve İkinci Kanunların birleşim" denklemi bulunmuştur.

U, H, A, G sembollerini, değişkenlerine göre U(S, V), H(S, P), A(T,V), G(T,P) fonksiyonları şeklinde gösterilebilirler. Değişkenlere göre diferensiyaller,

$$\begin{aligned}
 dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \\
 dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS \\
 dA &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \\
 dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT
 \end{aligned} \tag{28}$$

(27) ve (28) deki diferensiyallerin katsayıları eşitlenerek P, V, T, S çıkarılır.:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T \\
 \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V & \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P &= T \\
 \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T &= -P & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P &= -S \\
 \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S
 \end{aligned} \tag{29}$$

Bu ifadelerin bir kısmı daha önce görülmüştü; burada hepsi bir araya toplanmıştır. "Euler ters çevirme ilişkisi" uygulandığında, "Maxwell denklemleri" elde edilir.

$$\begin{aligned}
 dU &= -P dV + T dS & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\
 dH &= V dP + T dS & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\
 dA &= -P dV - S dT & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\
 dG &= V dP - S dT & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T
 \end{aligned} \tag{30}$$

"Termodinamik hal denklemleri" denilen U ve H yi, P, V, T cinsinden veren iki önemli eşitlik daha çıkarılabilir. Denklem(18) ($A = U - TS$) den yararlanılarak,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{d(A + TS)}{\partial V}\right]_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \text{Denklem(29), (30) dan,}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (31)$$

Denklem(23) ten ($G = H - TS = U + PV - TS$), H için

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{d(G + TS)}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Denklem(29) ve (30) dan,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (32)$$

Gibbs Fonksiyonunun Basınç ve Sıcaklığa Bağlılığı

Gibbs fonksiyonunun sabit sıcaklıkta basınca bağlılığı Denklem(27) den çıkarılır.

$$dG = V dP - S dT$$

T = sabit olduğundan, $dT = 0$ ve,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (33)$$

1 den 2 haline izotermal bir geçişte, $dG = V dP$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_1^2 V dP \quad (T=\text{sabit}) \quad (34)$$

$$\Delta G = \int_1^2 V n RT \frac{dp}{P} = n RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (T=\text{sabit}) \quad (35)$$

Örneğin, 1 mol ideal gaz 300 K de izotermal olarak orijinal basıncının iki katına sıkıştırıldığında, G deki değişiklik ne olur?

$$\Delta G = 1 \times 8.314 \times 300 \times 2.303 \log 2 = 1730 \text{ J}$$

Basınç sabit tutulduğunda, G nin sıcaklıkla değişimi (29) eşitliklerinde verilmiştir.

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

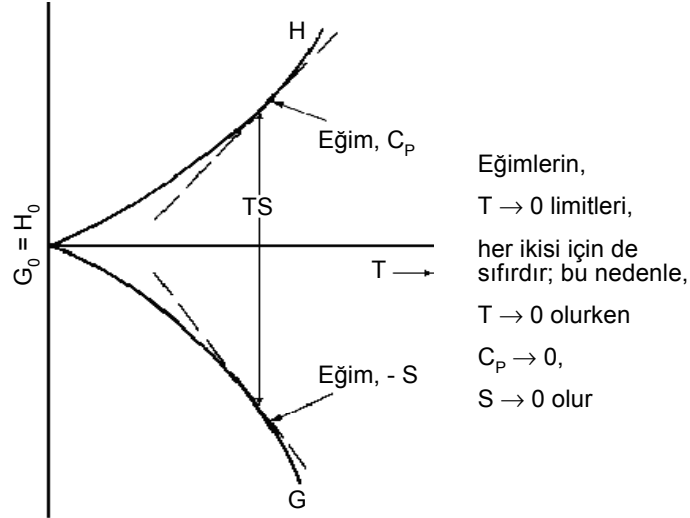
$G = H - TS$ olduğundan,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S = \frac{G - H}{T} \quad (36)$$

Bu eşitlik Gibbs-Helmholtz denklemdir (Şekil-24) ve aşağıdaki gibi de yazılabilir.

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (37)$$

Örneğin, 1 mol azotun 2 atm basınçta, sıcaklığı 298 K den 348 K e çıkarıldığında, G deki değişiklik ne kadar olur?



Şekil-24: Saf bir maddenin serbest entalpisi G ve entalpisi H nin sabit P ve T ile eğişi

N_2 nin entropisi,

$$S = A + B \ln T \quad A = 25.1, B = 29.3 \text{ J/K dir}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S = -(A + \ln T)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = - \int_{298}^{348} (A + B \ln T) dT$$

$$\Delta G = -(A - B) \Delta T - B (T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) = 210 - 9960 = 9750 \text{ J}$$

Entropinin Basınç ve Sıcaklıkla Değişimi

(30) daki Maxwell eşitliklerinden biri, entropinin basınca bağlılığını gösterir:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (38)$$

$(\partial V / \partial T)_P$, ısı genleşme ile ilişkilidir ve daha önce görüldüğü gibi α ile verilir.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Denklem(38)in sabit sıcaklıktaki integrasyonu, Denklem(39) elde edilir.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP \quad (39)$$

İdeal bir gaz için, $PV = n RT$ ve

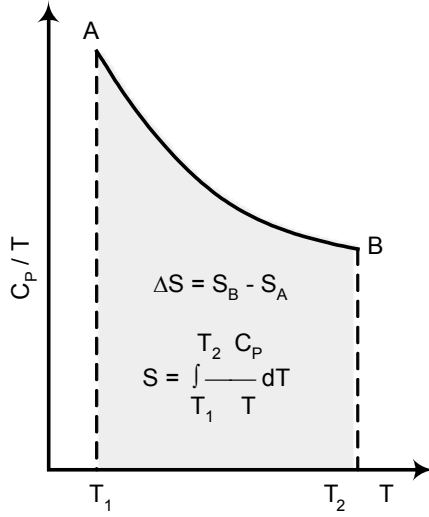
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V = \frac{n R}{P} \quad \text{olduğundan, } \Delta S,$$

$$\Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} n R \frac{dp}{P} = n R \ln \frac{P_1}{P_2} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

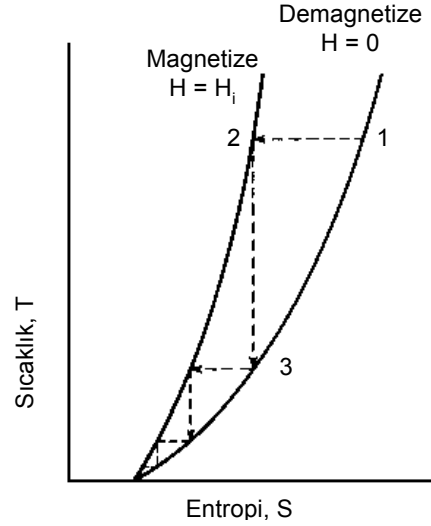
Sabit V veya P de S nin T ile değişimi, (29) daki bağıntılarla hesaplanır. Sıcaklığın fonksiyonu olarak ısı kapasiteleri bilinirse, entropinin sıcaklıkla değişimi, bulunur.

| | | |
|---|---|------|
| Sabit hacimde | Sabit basınçta | |
| $dS = C_V \frac{dT}{T}$ | $dS = C_P \frac{dT}{T}$ | |
| $S = \int \frac{C_V}{T} dT$ | $S = \int \frac{C_P}{T} dT$ | (40) |
| $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \ln T$ | $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \ln T$ | |

Bu integrasyonlar Şekil-25'deki grafiği verirler. Grafikte C_p/T nin T ile değişimi görülmektedir. Eğrinin altındaki alan, ilk ve son haller arasındaki ΔS dir. Bir faz geçişi olduğunda, uygun $\Delta S_t = \Delta H_t / T_t$ değerinin de dahil edilmesi gerekir.



Şekil-25: Entropinin sıcaklıkla değişiminin grafikte gösterilmesi.



Şekil-26: Peter Debye'nin adyabatik demagnetizasyon deneyinde elde ettiği verilerin $T - S$ diyagramında gösterilmesi.

Termodinamiğin Üçüncü Kanunu

Çok düşük sıcaklıklara gidildiğinde entropi nasıl bir davranış gösterir? Maddenin bazı özellikleri sadece mutlak sıfıra birkaç derece aralıklarda açığa çıkar; örneğin, metallerin aşırı iletkenlikleri, helyumun aşırı akışkan hali gibi. Ancak, 2×10^{-5} K kadar yaklaşıldığında bile hala mutlak sıfır noktasına gilememiştir ve bu nokta "mutlak olarak erişilemeyecek" bir noktadır.

Bu durum Şekil-26 ile açıklanabilir. Peşpeşe yapılan izotermal magnetizasyon ve adyabatik demagnetizasyonla her kademedeki yapılan fraksiyonlu soğutma, düzenli olarak azalır. Hatta fevkalade bir tersinirlik sağlandığında bile mutlak sıfıra, ancak sonsuz sayıda kademelerin limitiyle ulaşılabilir. Burada Termodinamiğin Üçüncü Kanunu ortaya çıkar. Bir sistemin sıcaklığını, ideal koşullar uygulandığı halde, sonlu sayıda işlemlerle mutlak sıfıra düşürmek olanaksızdır.

Şekil-26'da görüldüğü gibi, mutlak sıfıra ulaşılamama, $T \rightarrow 0$ a giderken magnetize ve demagnetize hallerin birbirine yaklaşımlarıyla ilgilidir. İzotermal magnetizasyon için $T \rightarrow 0$ limitinde, $\Delta S \rightarrow 0$ olmalıdır. Bu durum magnetik bir hale özgü değildir; herhangi bir soğuma işlemi de aynı TS diyagramını izler.

a \rightarrow b izotermal tersinir proses için,

Üçüncü kanuna göre,

$T \rightarrow 0$ limitinde,

$S_0^a \rightarrow S_0^b$ veya,

$$S_0^a - S_0^b = \Delta S_0 = 0 \quad (41)$$

olmalıdır. Üçüncü Kanunun bu yorumu, 1906 da Walter Nerst'in ileri sürdüğü meşhur ısı teoremine benzer.

Termodinamiğin Üçüncü Kanununun yeterli tanımı, ilk defa 1923 yılında G.N.Lewis ve M.Randall tarafından yapılmıştır: "Her elementin kristal haldeki entropisinin mutlak sıfır sıcaklığında safır kabul edilmesi halinde, her maddenin sonlu sayıda positif bir entropisi bulunur; fakat mutlak sıfır noktasında, entropi de sıfır olacağından, maddeler mükemmel kristal haldedirler".

Sadece entropi değişmesinin veya entropi farkının termodinamik bir anlamı vardır. Bir maddenin herhangi bir sıcaklıktaki entropisinden söz edildiğinde, bunun belirtilen sıcaklıkla bir diğer sıcaklıktaki (çoğu kez 0 K) entropileri arasındaki fark kastedilir. Kimyasal elementler fizikokimyasal işlemlerle değişmediğinden, 0 K deki S_0 entropilerinin sıfır olduğu kabul edilmiştir (Max Planck, Lewis ve Randall, 1912). Bu kabulü, "0 K de kararlı halde bulunan tüm kimyasal bileşiklerin S_0 entropileri de sıfırdır, çünkü elementlerden oluşurken bileşikler için $\Delta S_0 = 0$ (Denklemler-43 den) olur" yorumu izlemiştir.

Örnek olarak Üçüncü Kanunu elementel kükürde uygulayalım. Rombik kükürt için $S_0 = 0$ olsun ve monoklinik kükürdün S_0 değeri deneysel yöntemlerle saptansın.

$$S_{(\text{rombik})} \rightarrow S_{(\text{monoklinik})}$$

geçiş, 368.5 K de gerçekleşir ve geçiş iç ısı 401.7 J/mol dür. Bir maddenin 0 K deki entropisi S_0 , bir T sıcaklığındaki entropisi de S ise,

$$S = \int_0^T \left(\frac{C_p}{T} \right) dT + S_0$$

dır. Sıcaklık sınırları arasında maddenin halinde herhangi bir değişiklik oluyorsa, karşılığı olan entropi değişiminin S'ye eklenmesi gerekir. T sıcaklığındaki bir gaz için entropinin genel ifadesi aşağıdaki şekli alır.

$$S = \int_0^{T_m} \frac{C_{P(\text{krist.})}}{T} dT + \frac{\Delta H_m}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_{P(\text{sıvı})}}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{P(\text{gaz})}}{T} dT + S_0$$

Bu eşitlik, rombik ve monoklinik kükürlere uygulanabilir:

$$S_{368.5}^{\text{rh}} = S_0^{\text{rh}} + \int_0^{368.5} \frac{C_p}{T} dT$$

$$S_{368.5}^{\text{mono}} = S_0^{\text{mono}} + \int_0^{368.5} \frac{C_p}{T} dT$$

S_{mono}^0 değerini bulmak için, 0 dan 368.5 K e aşırı soğumuş kükürt için ısı kapasitelerini gereksinim vardır. Bu ölçüm kolaylıkla yapılır, çünkü monoklinik kükürtün rombik kükürte dönüşüm hızı, düşük sıcaklıklarda fevkalade düşüktür. $C_p/T-T$ eğrilerinin (Şekil-25) integrasyonu ile aşağıdaki bağıntılar elde edilir.

$$S_{368.5}^{\text{rh}} = S_0^{\text{rh}} + 36.86 (\pm 0.20) \text{ J/K.mol}$$

$$S_{368.5}^{\text{mono}} = S_0^{\text{mono}} + 37.82 (\pm 0.40) \text{ J/K.mol}$$

$$S_{368.5}^{\text{rh}} - S_{368.5}^{\text{mono}} = S_0^{\text{rh}} - S_0^{\text{mono}} - 0.96 \pm 0.65 \text{ J/K.mol}$$

$$S_{368.5}^{\text{rh}} - S_{368.5}^{\text{mono}} = \frac{-401.7}{368.5} = -1.09 \pm 0.01 \text{ J/K.mol}$$

$$S_0^{\text{rh}} - S_0^{\text{mono}} = -0.15 \pm 0.65 \text{ J/K.mol}$$

Bu değer, deneysel hatalar dikkate alındığında sıfırdır. $S_0^{\text{rh}} = 0$ ise, $S_0^{\text{mono}} = 0$ olur.