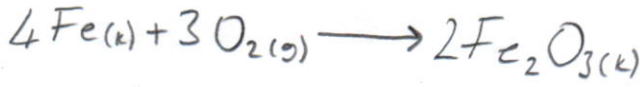


İstemli Değişme

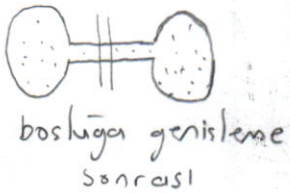
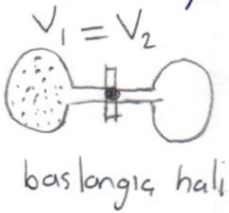
Entropi ve Serbest Enerji

Kendiliğinden olan (istemli) bir değişim için dışarıdan bir etki gerekli değildir. Diğer yandan kendiliğinden olmayan istemsiz bir işlem dışarıdan sürekli bir etki uygulanmadıkça oluşmaz.



Demir havada oksitlenir ve pas oluşur. Reaksiyon kendiliğinden olur. Reaksiyonun tersi kendiliğinden olmaz. Bir işlem istemli ise buna zıt olan işlem istemsizdir. Hem istemli hemde istemsiz işlemler olasıdır. Ancak doğal olaylar istemli olaylardır. İstemsiz işlemlerin olabilmesi için sisteme belli yönde etki yapılmalıdır. Berthelot ve J. Thomson istemli bir değişimde sistemin entalpisinin azaldığını ileri sürmüşlerdir. Sistem çevreye ısı vermiştir. Ekzotermik tepkimeler istemlidir demişlerdir. Daha sonra bazı endotermik tepkimelerinde istemli olduğu görülmüştür. Oda sıcaklığında buzun erimesi, sıvı dietil eterin açık bir beherde buharlaşması amonyum nitratın suda çözünmesi endotermik olup istemli tepkimelerdir. O zaman istemli bir değişime için entalpinin dışında başka terimlerde ihtiyaç vardır.

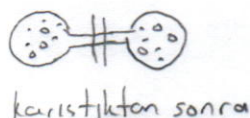
Entropi Kavramı:



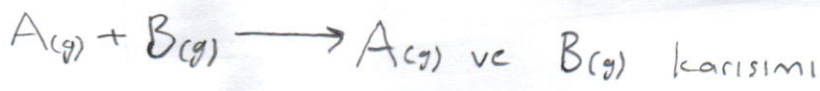
Musluk açılınca gaz genişler. Hacim iki katına çıkıp basıncı yarıya düşer. Bunun nedeni bir sistemin enerjisinin mevcut mikroskopik enerji seviyelerine dağılma eğilimidir.

Gaz molekülleri daima düşük basıncıdaki daha büyük hacme yayılma eğilimindedir (Bu genişleme ΔU ve $\Delta H = 0$ olur).

Bir sistemin enerjisinin mevcut mikroskopik enerji seviyelerine dağılması ile ilgili termodinamik özelliklere entropi adı verilir. Belirli bir halde bulunan bir sistemde mikroskopik parçacıkların (atomlar, iyonlar, moleküller) enerji seviyeleri arasındaki dağılımı arttıkça sistemin entropisi de artar. Entropi S ile, entropi değişimi ΔS ile gösterilir. Bir hal fonksiyonudur.



- A gazı
- B gazı



2

$$\Delta S = S_{\text{gaz karışımı}} - [S_{A(g)} + S_{B(g)}] > 0$$

İstekli okylerde entropi artar.

Entropi için Boltzmann Esitliği:

Gazların karışması gibi makroskopik değişimlerle maddenin mikroskopik doğası arasındaki bağıntı Ludwig Boltzmann tarafından incelenmiştir.

Boltzmann'a göre; sistemdeki enerji seviyeleri sayıları ile parçacıkların (atomlar iyonlar ve moleküller) bu seviyelere yerleşmesi arasında bir bağıntı vardır. Bu mikroskopik enerji seviyeleri "hal" olarak adlandırılır. Bu haller arasında dağılan parçacıkların özel durumuna mikrohal denir. Verilen belli sayıda parçacık çok hale yerleştirilirse sistemin mikrohal sayısında çoğalır ve entropide artar.

$$S = k \cdot \ln w$$

S: entropi

k: Boltzmann sabiti $k = \frac{R}{N_A}$

w: mikrohal sayısı

w mevcut haller atom ve moleküllerin toplam enerji değişmeden yerleştirilebilme sayısıdır.

Kutuda parçacık modeli: Düşük sıcaklıklarda moleküller düşük enerjiye sahip olacaktırlar ve gaz molekülleri az sayıda enerji seviyesini doldurur. w küçük olur. Entropi az olur. Sıcaklık arttıkça moleküllerin enerjisi artar ve moleküller çok sayıda enerji seviyesine sahip olur. w yükselir.

Entropi Değişimi:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{ter}}}{T}$$

q_{ter} : tersinir ısı J/K

T: sıcaklık K

ΔS , q_{ter} ve T'ye bağlıdır. Bu faktörlerin her ikisinde sistemin mikroskopik parçacıklarının enerji seviyelerinin sayısını etkiler. Bu faktörlere bağlı olarak entropi değişimi yukarıdaki eşitlikle verilir. q yol fonksiyonudur yola bağlıdır bu yüzden burada $q = q_{\text{ter}}$ olmalıdır (çünkü ΔS büyüklüğüne bağlıdır).

yoldan bağımsız olmalıdır)

Tersinir İşlem: Bir sistemin bazı özelliklerinde sonsuz küçük bir değişime olduğunda tersine dönen işlemlere denir.

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{ter}}}{T} \quad T = \text{sb} \quad \Delta S = \frac{1}{T} \int dq_{\text{ter}} = \frac{q_{\text{ter}}}{T}$$

Buzun Erimesi: Katılarda sadece kristal yapıda titreşim hareketi vardır. Sıvı yapı daha hareketlidir. Moleküller öteleme ve dönme hareketi kazanırlar. Böylece kullanılabilir mikroskobik enerji seviyesi artar dolayısıyla entropide artar.

Entropi Artışı Beklenen Durumlar

- 1) Katılardan saf sıvılar ya da sıvı çözeltilerin oluşması
- 2) Katı ya da sıvılardan gazların meydana gelmesi
- 3) Bir kimyasal tepkimede gaz moleküllerinin sayısının artması
- 4) Bir maddenin sıcaklığının artması

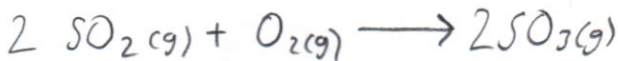
Örnek: Aşağıdaki reaksiyonlardan hangisinin entropisi artar, azalır ve ya değişmez?

a) amonyum nitratın bozunması



Katıdan gaz oluşmaktadır. Entropi artar

b) SO_2 'nin SO_3 'e dönüşmesi (Sülfirik asit üretiminde anahtar basamak)



3 mol gazdan 2 mol gaz oluşur. Entropi azalır.

c) Şeker kamışı serbetinden şeker ekstraksiyonu



çözeltiliden katı hale gelir. Entropi azalır.

d) Su gazı dönüşümü



2 mol gazdan 2 mol gaz oluşmuş. Belirsizdir.

Entropi ve Entropi Değişiminin Belirlenmesi

4

Faz Dönüşümleri:

İki faz arasındaki dengede, ısı alışverişi tersinirdir. ve ayrıca faz dönüşümü sırasındaki ısı miktarı entalpi değişimi $\Delta H_{dön}$ 'e eşittir.

$$\Delta S_{dön} = \frac{\Delta H_{dön}}{T_{dön}} \quad \text{Eğer standart koşullarda ise (bu durumda } 1 \text{ bar} \cong 1 \text{ atm alınır) } ^\circ \text{ isareti kayarız.}$$

Örnek:



$$\Delta S_{eri}^\circ = \frac{\Delta H_{eri}^\circ}{T_{eri}} = \frac{6,02 \text{ kJ/mol}}{273,15 \text{ K}} = 2,20 \cdot 10^{-2} \text{ kJ/mol.K}$$

Örnek:



$$\Delta S_{buh}^\circ = \frac{\Delta H_{buh}^\circ}{T_{buh}} = \frac{40,7 \text{ kJ/mol}}{373,2 \text{ K}} = 109 \text{ kJ/mol.K}$$

Trouton Kuralı:

Bu kurala göre pek çok sıvının normal kaynama noktasında standart molar buharlaşma entropisi yaklaşık 87 J/mol.K dir.

$$\Delta S_{buh}^\circ = \frac{\Delta H_{buh}^\circ}{T_{k.n}} \approx 87 \text{ J/mol.K}$$

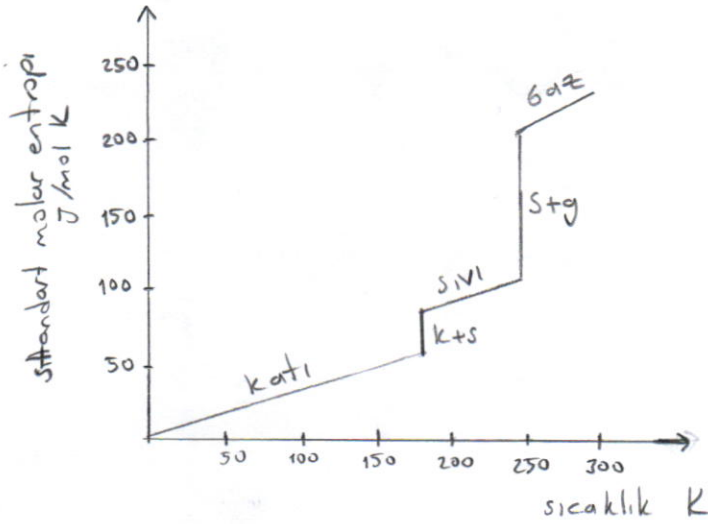
Sıvı su ve etanol gibi bileşiklerde hidrojen bağlarından dolayı ΔS_{buh}° 87 J/mol.K den büyüktür.

Mutlak Entropiler

Bir maddenin entropisinin mutlak değerini bulmak için, o maddenin en düşük mümkün olan enerji seviyesini bulmak gerekir. Buna sıfır noktası enerjisi denir. Bu hale karşılık gelen entropide sıfırdır. Sonradan sıcaklığın ve bu sıvının değiştiği başka bir koşula getirilen maddenin entropisindeki değişimler hesaplanabilir. Bu entropi değişimleri toplandığında, entropinin sayısal değeri elde edilir. Bu termodinamiğin üçüncü yasasıdır.

Saf kusursuz bir kristalin OK'deki entropisi sıfırdır.

Grafikte metil klorür, CHCl_3 'ün standart molar entropisi 0-300K 5 arasındaki sıcaklıklar için çizilmiştir.



Bir tepkimenin entropisi

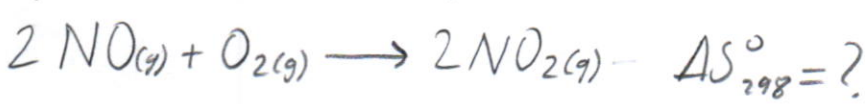
$$\Delta S^\circ = [\sum \nu_i S^\circ(\text{ürünler}) - \sum \nu_j S^\circ(\text{tepkenler})]$$



$$(cS_c^\circ + dS_d^\circ) - (aS_a^\circ + bS_b^\circ)$$

Örnek:

Aşağıdaki reaksiyonun standart molar entropi değişimini hesaplayın.



Genel olarak daha karmaşık (daha çok atomlu) maddelerin molar entropileri daha büyüktür.

$$\Delta S^\circ = (2 \times 240,1) - (2 \times 210,8) - 205,1 = -146,5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{NO}: 210,8 \quad \text{NO}_2: 240,1 \quad \text{O}_2: 205,1$$

İstenli Değişme Ökütleri (Termodinamiğin İkinci Yasası)

İstenli değişimlerde entropi artar. Evrenin entropisi sistem ve çevrenin toplamı olarak düşünülür.

$$\Delta S_{\text{top}} = \Delta S_{\text{evren}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{çevre}}$$

$$\Delta S_{\text{evren}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{çevre}} > 0$$

Bütün istenli olaylarda evrenin entropisinde artma olur. Bu termodinamiğin ikinci yasasıdır.

$$\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{gev}} > 0$$

$$+ \quad + \quad > 0 \quad \text{değişme istenli}$$

$$- \quad - \quad < 0 \quad \text{istemsiz}$$

$$- \quad + \quad > 0 \quad \text{istenli}$$