

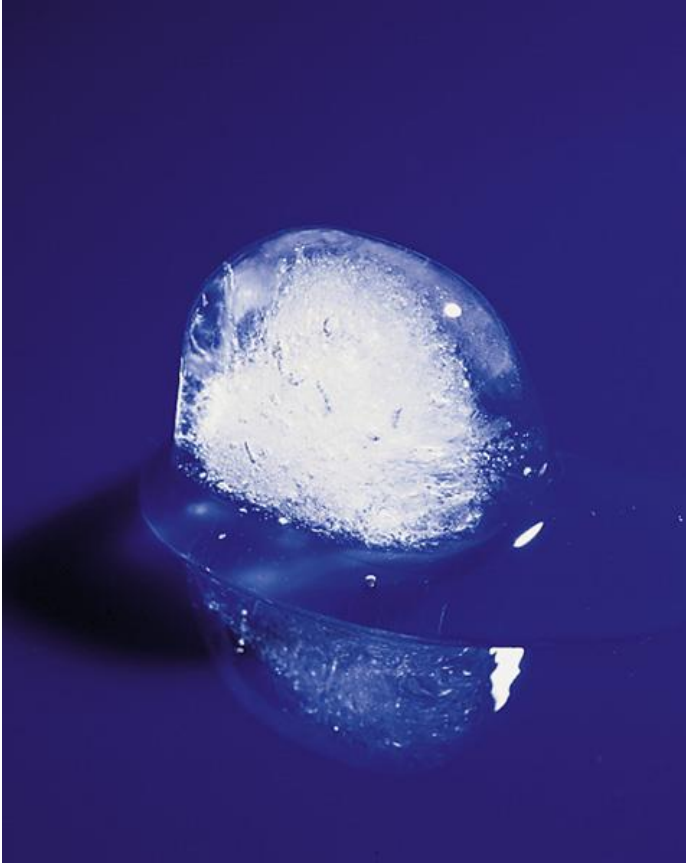


İSTEMLİ DEĞİŞME: ENTROPİ VE SERBEST ENERJİ

İçindekiler

- 20-1 İsteklilik: **Kendiliğinden Olan Değişmenin Anlamı**
- 20-2 Entropi Kavramı
- 20-3 Entropinin ve Entropi Değişiminin Belirlenmesi
- 20-4 İstekli Değişme Ölçütleri:
Termodinamiğin İkinci Yasası
- 20-5 Standart Serbest Enerji Değişimi: ΔG°
- 20-6 Serbest Enerji Değişimi ve Denge
- 20-7 ΔG° ve K 'nin Sıcaklıkla Değişimi
- 20-8 Çiftlenimli Tepkimeler

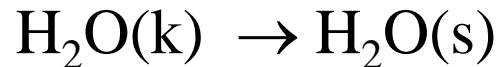
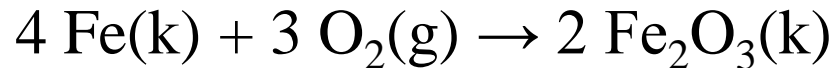
İstemplilik: Kendiliğinden Olan Değişmenin Anlamı



0°C sıcaklığın üstünde küp şeklindeki buzun erimesi istemplidir.

Kendiliğinden Olan İşlemler

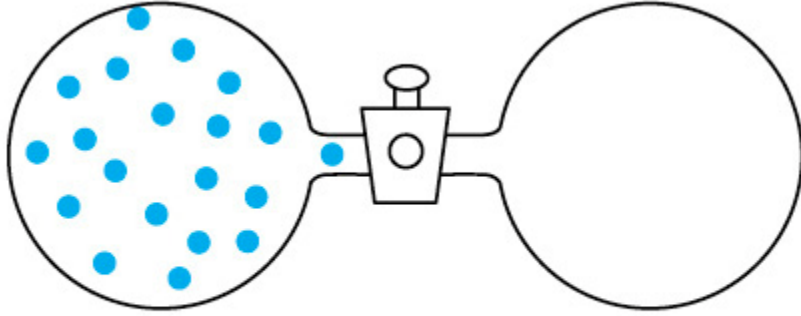
- **Kendiliğinden olan (istemli) bir işlem,** yalnız başına kalan bir sistemde olur.
 - Başladıktan sonra, işlemin devam etmesi için dışarıdan bir etki (dış etki) gerekli değildir.
- **Kendiliğinden olmayan (istemsiz) bir işlem,** dışardan sürekli bir etki uygulanmadıkça oluşmaz.



Kendiliğinden Olan İşlemler

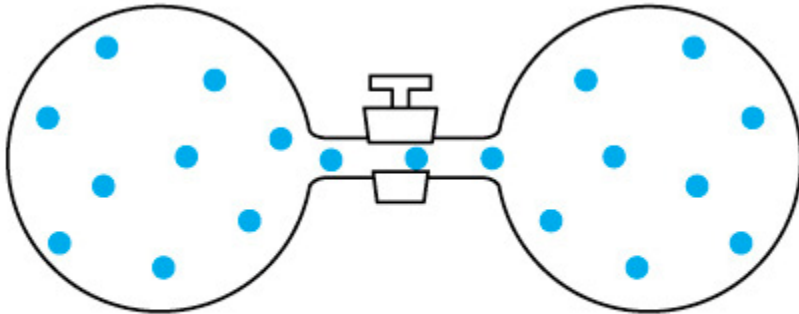
- Bu işlemlerin ortak özelliği potansiyel enerjinin azalmasıdır.
- Mekanik sistemlerdeki potansiyel enerjinin benzeri, kimyasal sistemlerde *iç enerji (U)* ya da iç enerji ile yakından ilgili olan *entalpi (H)*'dir.
- 1870'li yıllarda, Berthelot ve Thomsen istemli bir değişimde,
 - Sistemin entalpisinin azaldığını ileri sürmüşlerdir,
 - Ekzotermik tepkimelerin istemli olması gerektiğine karar vermişlerdir.

20-2 Entropi Kavramı



(a) Başlangıç hali

$$\Delta U = \Delta H = 0$$



(b) Boşluğa genleşme sonrası

- Entropi, S

- Bir sistemin enerjisinin mevcut mikroskopik enerji seviyelerine dağılması ile ilgili termodinamik özelliğe entropi denir.

- $\Delta S > 0$ istemli değişme

Entropi İçin Boltzmann Eşitliği

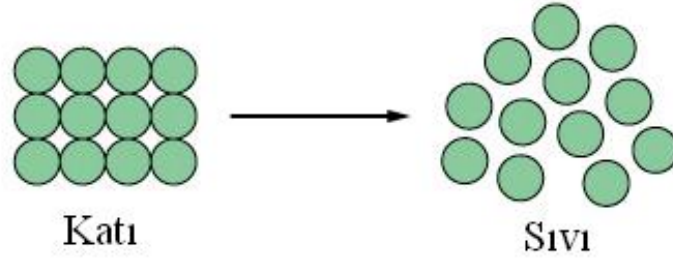
$$S = k \ln W$$

- Hal, S
 - Mikroskopik enerji seviyeleri hal olarak da adlandırılır.
- Mikrohal, W
 - Bu haller arasına dağılan parçacıkların özel bir durumuna *mikrohal* adı verilir. W , *mikrohal sayısıdır*.
- Boltzmann Sabiti, k
 - Bir molekül başına gaz sabiti olarak düşünülebilir; yani $k = R/N_A$.

Boltzmann Dağılımı

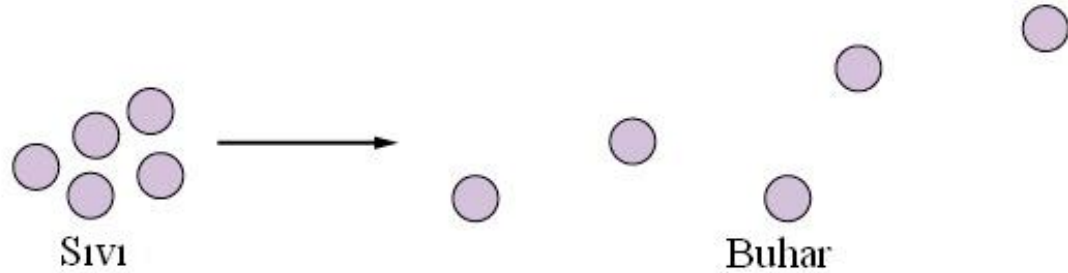
- a) Bir kutudaki parçacık için enerji seviyeleri kutunun boyu arttıkça çok sayıda artar ve birbirlerine yaklaşır. Isısal olarak enerji seviyelerinin sınırı sürekli çizgi ile gösterilmiştir. Siyah daireler 15 parçacıktan oluşan sistemi göstermektedir. Her çizim sistemin tek bir mikrohaline karşılıktır. Kutu boyutu büyüdükçe parçacıklar için kullanılabilir daha çok mikrohal oluştuğunu görebiliyor musunuz? Verilen toplam bir enerji için mikrohal sayısı arttıkça, entropi de artar.
- b) Sabit boyutlu kutuda sıcaklık arttıkça, atlanabilen enerji seviyesi artar. Parçacıkların ortalama enerjileri de arttığından, sıcaklık arttıkça hem iç enerji hem de entropi artar.

Entropi Değişimi

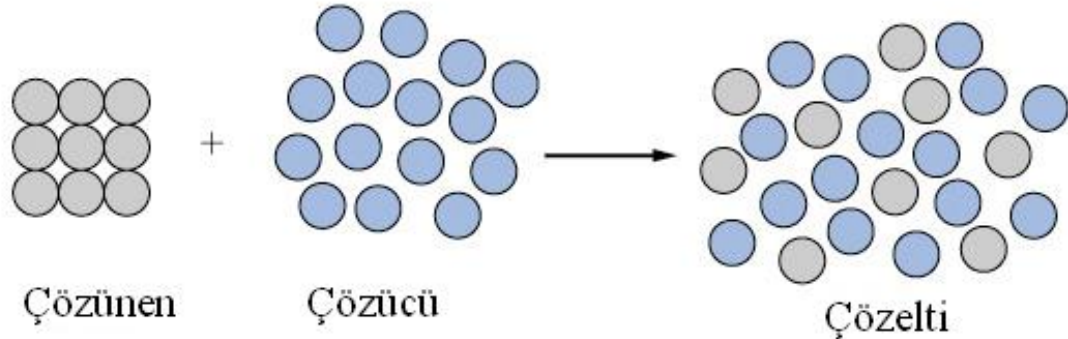


(a) Erime: $S_{\text{sıvı}} > S_{\text{katı}}$

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



(b) Buharlaşıma: $S_{\text{buhar}} > S_{\text{sıvı}}$



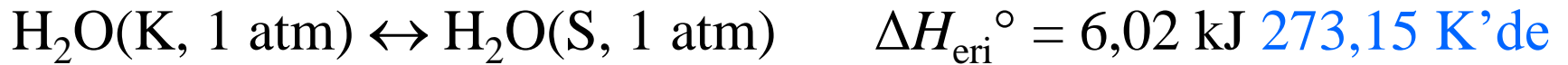
(c) Çözünme: $S_{\text{çözelti}} > (S_{\text{çözücü}} + S_{\text{çözünen}})$

20-3 Entropinin ve Entropi Değişiminin Belirlenmesi

- Faz Dönüşümleri

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

$$\Delta S_{\text{dön}} = \frac{\Delta H_{\text{dön}}}{T_{\text{dön}}}$$



$$\Delta S_{\text{eri}} = \frac{\Delta H_{\text{eri}}^{\circ}}{T_{\text{eri}}} = \frac{6,02 \text{ kJ mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}} = 2,20 \times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Trouton Kuralı

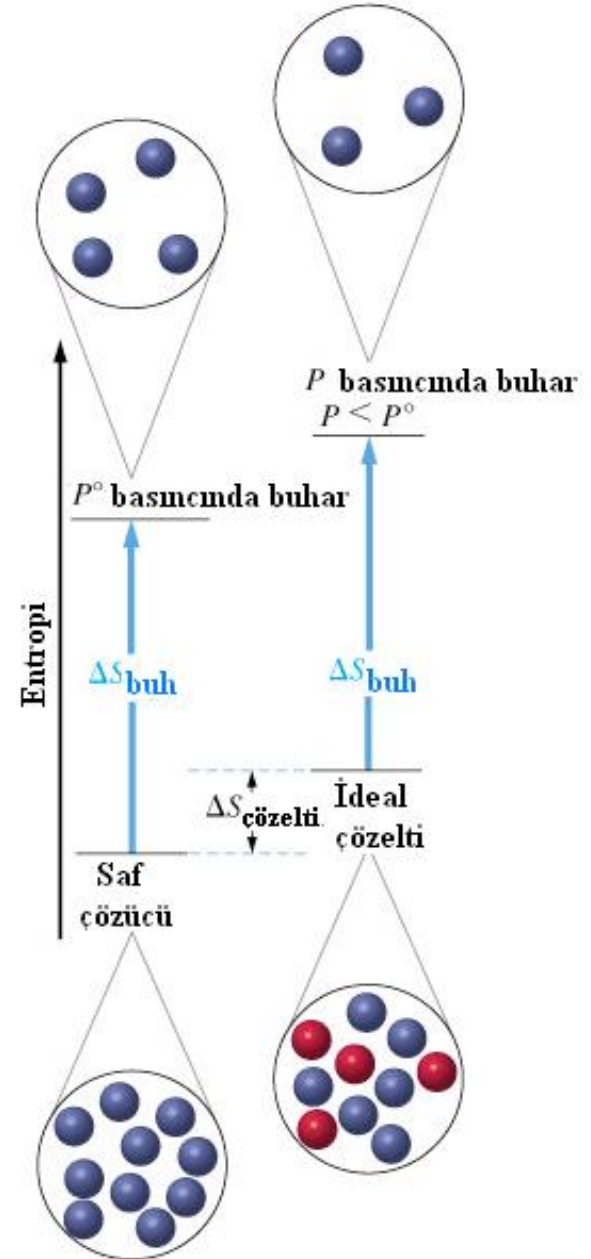
- **Trouton kuralı**, pek çok sıvının normal kaynama noktasında standart molar buharlaşma entropisinin yaklaşık $87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değerine sahip olma durumudur.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{buh}}}{T_{\text{k.n.}}} \approx 87 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Raoult Yasası

$$P_A = \chi_A P_A^o$$

Saf çözücünden ve ideal çözeltilen buharlaşmada ΔS_{buh} değeri aynı ise, çözelti üzerindeki denge buhar basıncı azalır $P < P^o$



Mutlak Entropiler

- Termodinamiğin Üçüncü Yasası
 - Saf kusursuz bir kristalin 0 K'deki entropisi *sıfırdır*.
- Standart Molar Entropisi
 - Standart haldeki bir mol maddenin mutlak entropisine o maddenin *standart molar entropisi* denir. Çok sayıda madde için 25°C'deki standart molar entropiler Ek-D'de verilmiştir.

$$\Delta S = [\sum v_{\text{ü}} S^{\circ}(\text{ürünler}) - \sum v_{\text{t}} S^{\circ}(\text{tepkenler})]$$

20-4 İstemli Değişme Ölçütleri: Termodinamiğin İkinci Yasası

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

Termodinamiğin İkinci Yasası:

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

Bütün istemli olaylar evrenin entropisinde artmaya neden olurlar.

Serbest Enerji ve Serbest Enerji Değişimi

- Çevredeki ısı değişimi sistemdeki ısı değişimi ile *ters işaretlidir*:

$$q_{\text{çevre}} = -q_p = -\Delta H_{\text{sistem}}$$

- Eğer hayali çevre yeterince büyükse, çevreye giren ya da çevreden çıkan ısının yolu tersinir yapılabilir. Bu da çevrenin sıcaklığında sonsuz küçük miktarda değişme yapabilecek ısı miktarıdır.
- Bu şartlarda entropiyi hesaplayabiliriz.

Sabit Sıcaklık (T) ve Basıncıta (P) Meydana Gelen Bir Değişmede

$\Delta G_{\text{sistem}} < 0$ (negatif) ise, *değişme istemlidir.*

$\Delta G_{\text{sistem}} = 0$ (sıfır) ise, *sistem dengededir.*

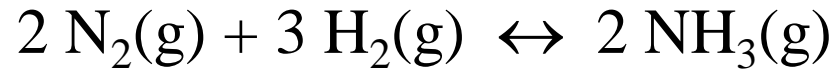
$\Delta G_{\text{sistem}} > 0$ (pozitif) ise, *değişme istemsizdir.*

20-5 Standart Serbest Enerji Değişimi: ΔG°

- Bir bileşiğin en kararlı standart haldeki elementlerinden oluşma tepkimesindeki serbest enerji değişmesine “**standart oluşma serbest enerjisi, ΔG°_{ol}** ” adı verilir. Elementlerin en kararlı hallerinde ve 1 atm basınçta sıfır serbest enerjiye sahip olduklarını varsayabiliriz.
- **Serbest Enerji Değişimi;**
 - i) İşlemin yönü değişirse, ΔG 'nin de işareti değişir;
 - ii) Bir toplam ya da net tepkimenin ΔG değeri, tepkime basamaklarının ΔG değerlerinin toplamına eşittir.

$$\Delta G^\circ = [\sum v_{\ddot{u}} \Delta G_{ol}^\circ(\ddot{u}r\ddot{u}nler) - \sum v_t \Delta G_{ol}^\circ(tepk\ddot{e}nler)]$$

Standart Olmayan Koşullarda ΔG° ve ΔG Arasındaki İlişki



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

İdeal gazlar için $\Delta H = \Delta H^\circ$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S$$

S ve S° Arasındaki İlişki

$$q_{\text{ter}} = -w = RT \ln \frac{V_{\text{son}}}{V_{\text{ilk}}}$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{ter}}}{T} = R \ln \frac{V_{\text{son}}}{V_{\text{ilk}}}$$

$$\Delta S = S_{\text{son}} - S_{\text{ilk}} = R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{P_{\text{ilk}}}{P_{\text{son}}} = -R \ln \frac{P_{\text{son}}}{P_{\text{ilk}}}$$

$$S = S^\circ - R \ln \frac{P}{P^\circ} = S^\circ - R \ln \frac{P}{1} = S^\circ - R \ln P$$



$$S_{\text{N}_2}^{\text{red}} = S_{\text{N}_2} - R \ln P_{\text{N}_2}$$

$$S_{\text{H}_2}^{\text{red}} = S_{\text{H}_2} - R \ln P_{\text{H}_2}$$

$$S_{\text{NH}_3}^{\text{red}} = S_{\text{NH}_3} - R \ln P_{\text{NH}_3}$$

$$\Delta S_{\text{tep}} = 2(S_{\text{NH}_3} - R \ln P_{\text{NH}_3}) - 2(S_{\text{N}_2} - R \ln P_{\text{N}_2}) - 3(S_{\text{H}_2} - R \ln P_{\text{H}_2})$$

$$\Delta S_{\text{tep}} = 2 S_{\text{NH}_3} - 2S_{\text{N}_2} - 3S_{\text{H}_2} + R \ln \frac{P_{\text{N}_2}^2 P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

$$\Delta S_{\text{tep}} = \Delta S_{\text{tep}}^{\circ} + R \ln \frac{P_{\text{N}_2}^2 P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

Standart Olmayan Koşullarda ΔG

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S \qquad \Delta S_{\text{tep}} = \Delta S^\circ_{\text{tep}} + R \ln \frac{P_{\text{N}_2}^2 P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ_{\text{tep}} - TR \ln \frac{P_{\text{N}_2}^2 P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}^2 P_{\text{H}_2}^3}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

ΔG° ile Denge Sabiti (K) Arasındaki İlişki

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Eğer tepkime dengede ise:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

ΔG° ve ΔG : Kimyasal Değişmenin Yönünün Belirlenmesi

- $\Delta G < 0$ ise; ileri yöndeki (sağa doğru) tepkime veya işlem istemlidir.
- $\Delta G^\circ < 0$ ise; tepkenler ve ürünler kendi standart hallerinde iseler, ileri yöndeki tepkime istemlidir. Bu da tepkenlerin ve ürünlerin başlangıç derişimleri ve basınçları ne olursa olsun $K > 1$ olduğunu gösterir.
- $\Delta G = 0$ ise; belirtilen koşullarda tepkime dengededir.
- $\Delta G^\circ = 0$ ise; tepkenler ve ürünler kendi standart hallerinde iseler tepkime dengededir. Bu da belirli bir sıcaklıkta $K = 1$ olduğunu gösterir.

ΔG° ve ΔG : Kimyasal Değişmenin Yönünün Belirlenmesi

- $\Delta G > 0$ ise; tepkime veya işlem ileri yönde, verilen koşullarda istemsizdir.
- $\Delta G^\circ > 0$ ise; tepkenler ve ürünler standart hallerinde iseler ileri yöndeki tepkime istemsizdir. Tepkenler ve ürünlerin başlangıç derişimleri veya basınçları ne olursa olsun $K_{\text{den}} < 1$ dir.
- Bütün tepkenler ve ürünler standart hallerinde iseler $\Delta G = \Delta G^\circ$ 'dir. Aksi halde $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ 'dir.

Termodinamik Denge Sabiti: Aktiflikler

1,0 bar 'da ideal gazlar için :

$$S = S^\circ - R \ln \frac{P}{P^\circ} = S^\circ - R \ln \frac{P}{1}$$

$PV=nRT$ veya $P=(n/V)RT$, basınç etkin derişimidir

Bu yüzden, çözeltide:

$$S = S^\circ - R \ln \frac{c}{c^\circ} = S^\circ - R \ln a$$

İdeal bir çözelti için, standart haldeki etkin derişim $c^\circ = 1 \text{ M}$ 'dir.

Aktiflikler

- Saf katı ve sıvılar için:

$$\gg a = 1$$

- İdeal gazlar için:

$$\gg a = P \quad (\text{bar olarak, } 1 \text{ bar} = 0,987 \text{ atm})$$

- Sulu çözeltilerdeki çözünenler için:

$$\gg a = c \quad (\text{mol L}^{-1})$$

Termodinamik Denge Sabiti, K_{den}

- Aktiflik cinsinden bir denge ifadesi yazdığımızda, K 'nın değerine “*termodinamik denge sabiti*” adı verilir. Termodinamik denge sabiti *boyutsuzdur*.
- Termodinamik denge sabitleri, K , bazen $K_{\text{ç}}$ ve K_{p} değerleri ile aynıdır.
- ΔG 'yi belirlemek için kullanılmalıdır.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_{\text{g}} a_{\text{h}} \dots}{a_{\text{a}} a_{\text{b}} \dots}$$

20-7 ΔG° ve K_{den} 'nin Sıcaklıkla Değişimi

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{den}}$$

$$\ln K_{\text{den}} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{T\Delta S^\circ}{RT}$$

$$\ln K_{\text{den}} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln \frac{K_{\text{den}2}}{K_{\text{den}1}} = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

K_{den} 'nin Sıcaklıkla Değişimi

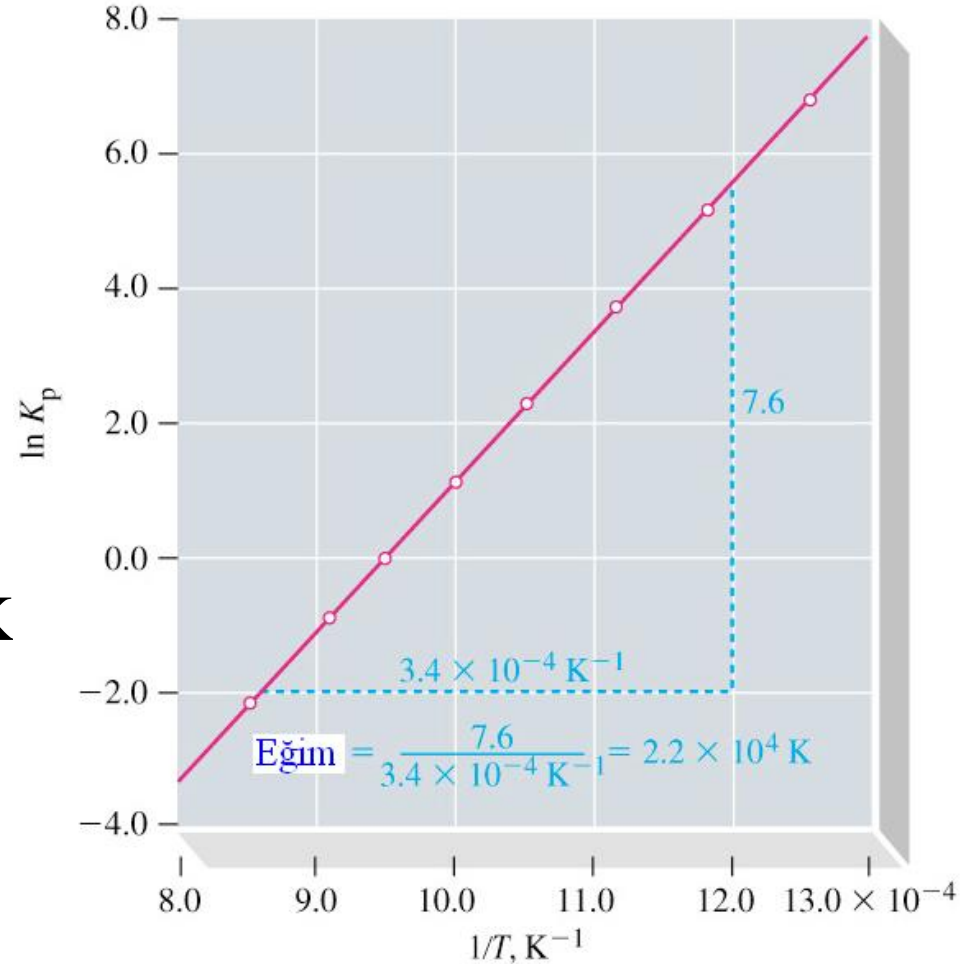
$$\ln K_{\text{den}} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$eğim = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

$$-\Delta H^\circ = R \times eğim$$

$$= -8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2,2 \times 10^4 \text{ K}$$

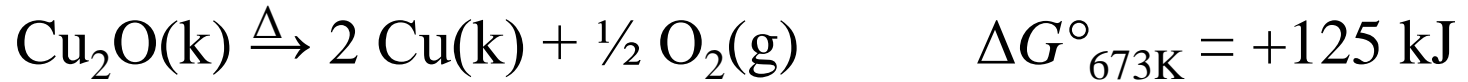
$$= -1,8 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



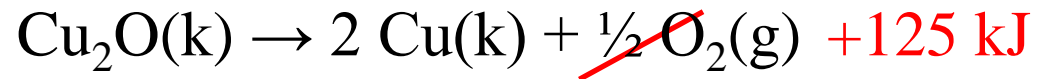
20-8 Çiftlenimli Tepkimeler

- İstemsiz çiftlenimli bir tepkimeden iki yolla ürün elde edilebilir:
 - Tepkimenin koşullarını tepkime istemli oluşabilecek şekilde değiştirmek (genellikle sıcaklığı değiştirerek),
 - Tepkimeyi elektrolizle gerçekleştirmek.
- Ancak bir üçüncü yol daha vardır. Birisi pozitif ΔG 'li, diğeri negatif ΔG 'li bir çift tepkimeyi birleştirerek kendiliğinden oluşan net bir tepkime elde edilebilir.

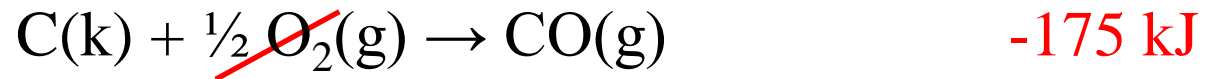
Bir Metalin Kendi Oksidinden Özütlenmesi



İstemsiz Tepkime:



İstemli Tepkime:



İstemli Tepkime!