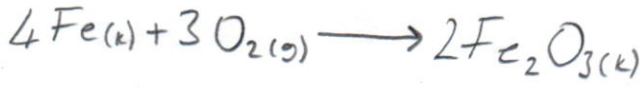


İstemli Değişme

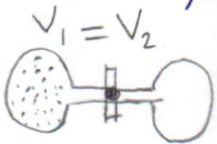
Entropi ve Serbest Enerji

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

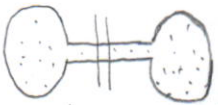


Demir havada oksitlenir ve pas oluşur. Reaksiyon kendiliğinden olur. Reaksiyonun tersi kendiliğinden olmaz. Bir işlem istemli ise buna zıt olan işlem istemsizdir. Hem istemli hemde istemsiz işlemler vardır. Ancak doğal olaylar istemli olaylardır. İstemsiz işlemlerin olabilmesi için sisteme belli yönde 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 acık 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:



başlangıç hali



boşluğa genişleme sonrası

Mustuk 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.

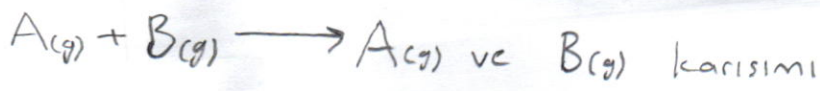


karışmadan önce



karıştıktan sonra

- A gazı
- B gazı



2

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

İstekli okullarda entropi artar.

Entropi için Boltzmann Esitliği:

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

Boltzmann'a göre; sistemdeki enerji seviyeleri sayıları ile parçacıkların (atomlar, iyonlar ve moleküller) bu seviyelere yerleşmesi arasında bir bağlantı 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 hallerde 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

