

5.60 Termodinamik ve Kinetik

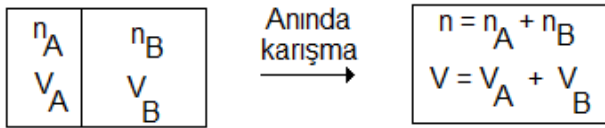
Bahar 2008

Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

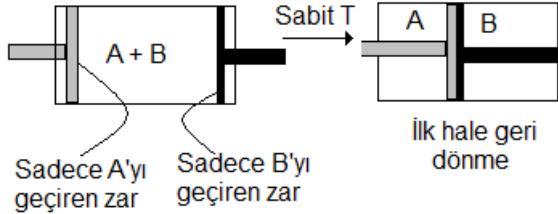
Entropi ve düzensizlik

Sabit basınç ve sıcaklık altında ideal gazları karıştırılalım

$$n_A(g, V_A, T) + n_B(g, V_B, T) = n(n_A + n_B)(g, V, T)$$



$\Delta S_{\text{karışma}}$ 'yı hesap etmek için bu iki hal arasında bir tersinir yol bulmalıyız



ΔS bir hal fonksiyonu olduğundan $\Delta S_{\text{ayırma}} = -\Delta S_{\text{karışma}}$

Ayırma işlemi için $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow q_{\text{ter}} = -w_{\text{ter}} = p_A dV_A + p_B dV_B$ her gazın sıkıştırılma işi

$$\therefore \Delta S_{\text{ayır}} = \int \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T} = \int_V^{V_A} \frac{p_A dV_A}{T} + \int_V^{V_B} \frac{p_B dV_B}{T} = n_A R \ln \frac{V_A}{V} + n_B R \ln \frac{V_B}{V}$$

Bunu mol kesirleri $x_A = \frac{n_A}{n}$; $x_B = \frac{n_B}{n}$ cinsinden yazarsak

$$\text{İdeal gazlarda } x_A = \frac{V_A}{V}; x_B = \frac{V_B}{V}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{ayırma}} = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\therefore \Delta S_{\text{kar}} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

x_A ve x_B daima 1'den küçük olduğundan $\Delta S_{\text{kar}} > 0$ olurki buda karışma olayının kendiliğinden cereyan ettiğini gösterir

Karışmış hal ayrılmış halden çok daha düzensiz veya gelişigüzel bir hal olduğundan

$$\Delta S_{\text{kar}} > \Delta S_{\text{ayırma}}$$

Bu genel bir sonuç olduğundan entropi sistemin düzensizliğinin bir ölçütüdür

\therefore İzole bir sistem (veya evren) için

$\Delta S > 0$ ise olay kendiliğinden olur ve düzensizlik artar

$\Delta S = 0$ ise olay tersinirdir ve düzensizlik değişmez

$\Delta S < 0$ ise olay izole bir ortamda mümkün değildir

Kainatın maksimum düzensiz bir hale gitmek için tükenmez bir isteği vardır

ΔS hesaplamalarıyla ilgili bazı örnekler

Her durumda $\int \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T}$ hesaplamak için tersinir bir yol bulmalıyız

a) Sabit T ve p'de ideal gazların karışması

$$n_A(g, V_A, T) + n_B(g, V_B, T) = n(n_A + n_B)(g, V = V_A + V_B, T)$$

$$\therefore \Delta S_{\text{kar}} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

b) Sabit V'de ısıtma (veya soğutma)

$$A(T_1, V) = A(T_2, V)$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (C_V \text{ T'den bağımsız ise})$$

Not: $T_2 > T_1$ ise $\Delta S > 0$

c) sabit basınç ve sıcaklık altında tersinir faz değişimi

örnek $H_2O(s, 100^\circ C, 1\text{bar}) = H_2O(g, 100^\circ C, 1\text{bar})$

$$q_p = \Delta H_{\text{buh}}$$

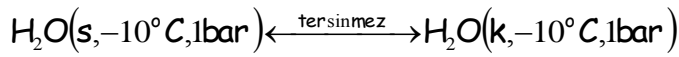
$$\Delta S_{\text{buh}}(100^\circ C) = \frac{q_p^{\text{buh}}}{T_k} = \frac{\Delta H_{\text{buh}}}{T_k} \quad (T_k \text{ 1 bar basınç altındaki kaynama noktası})$$

c) sabit basınç ve sıcaklık altında tersinmez faz değişimi

örnek $H_2O(s, -10^\circ C, 1\text{bar}) = H_2O(k, -10^\circ C, 1\text{bar})$

Bu kendiliğinden olan ve tersinmez bir olaydır

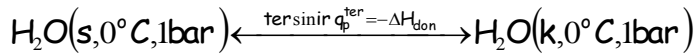
ΔS 'i bulmak için bu iki hal arasında tersinir bir yol bulmalıyız



$$\left\| \delta q_{\text{ter}} = C_p(s) dT \right\|$$

$$\left\| \right\|$$

$$\delta q_{\text{ter}} = C_p(k) dT$$



$$\Delta S = \Delta S_{\text{ısıtma}} + \Delta S_{\text{don}} + \Delta S_{\text{soğotma}}$$

$$= \int_{T_1}^{T_{\text{don}}} \frac{C_p(s) dT}{T} - \frac{\Delta H_{\text{don}}}{T_{\text{don}}} + \int_{T_{\text{don}}}^{T_1} \frac{C_p(k) dT}{T}$$

$$= -\frac{\Delta H_{\text{don}}}{T_{\text{don}}} + \int_{T_1}^{T_{\text{don}}} [C_p(s) - C_p(k)] \frac{dT}{T}$$

Burada C_p değerlerinin sıcaklığa bağlı olmadığı farz edilmiştir ki sıvı ve katılar için bu büyük oranda doğrudur