

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

Temel Denklemler, Mutlak Entropi ve Termodinamiğin Üçüncü Yasası

Temel denklemler termodinamiğin birinci ve ikinci kanunlarını kullanmak suretiyle hal fonksiyonlarını birbirine bağlar

Birinci yasa genişleme işi kullanılarak

$$dU = \delta q - p_{dış} dV$$

şeklinde verilir. Burada δq yola bağımlı olduğundan bunun hal değişkenleri cinsinden ifade edilmesi gerekir.

İkinci yasaya göre: $\delta q_{ter} = TdS$

Tersinir bir işlem için $p_{dış} = p$ ve $\delta q = \delta q_{ter} = TdS$

Dolayısıyla... **** $dU = TdS - pdV$ ****

Bu temel denklem sadece hal değişkenleri içerir

Bu ifade tersinir işlem için çıkarılmış olsa da, tersinmez bir işlem mevcut olsa bile kapalı sistemlerde (kütle transferinin olmadığı) daima doğru ve geçerlidir. Çünkü U, T, S, p ve V hal fonksiyonları olup gidilen yoldan bağımsızdır.

U için doğal değişkenler S ve V'dir

**** $U(S, V)$ ****

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

Buradan

$$** \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \right] **$$

Entalpi için de benzer denklemler yazabiliriz

$$H = U + pV \Rightarrow dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

Dolayısıyla H için doğal değişkenler S ve p'dir

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp = TdS + Vdp$$

$$** \left[\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \right] **$$

Bu denklemleri kullanmak suretiyle S'in sıcaklığa bağıllığını da bulabiliriz

$$dU = TdS - pdV \text{ ifadesinden } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$dH = TdS + Vdp \text{ ifadesinden } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

Mutlak Entropiler

İdeal bir gazın mutlak entropisi

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$T \text{ sabit ise } dU=0 \Rightarrow dS_T = \frac{pdV}{T}$$

$$\text{İdeal bir gaz için } pV=nRT \Rightarrow dS_T = \frac{nRdV}{V}$$

$$\text{Sabit } T \text{ değerlerinde } d(pV) = d(nRT) = 0 \Rightarrow pdV = -Vdp$$

Buradan
$$dS_T = -\frac{nRdp}{p}$$

Gelişigüzel bir p değerinde

$$S(p, T) = S(p^\circ, T) - \int_{p^\circ}^p \frac{nRdp}{p} = S(p^\circ, T) - nR \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

Burada p° bir referans basıncı olup 1 bar olarak alınır

$$\Rightarrow S(p, T) = S^\circ(T) - nR \ln p \quad (p \text{ bar cinsinden})$$

Bunu molar değerler cinsinden yazarsak

$$\bar{S}(p, T) = \bar{S}^\circ(T) - R \ln p$$

Ancak işimizin bitmesi için $\bar{S}^\circ(T)$ 'nin bilinmesi gerekir

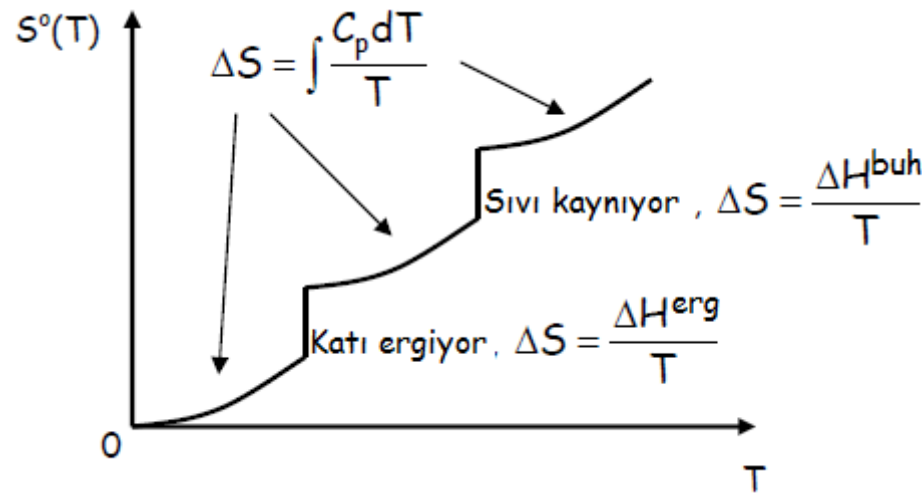
$\bar{S}^\circ(0K)$ değerini bildiğimizi farz edelim (OK'de standart molar entalpi)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \text{ denklemini kullanarak } \bar{S}^\circ(T) \text{ değerini elde edebilmeliyiz}$$

A maddesinin aşağıdaki değişikliklerden geçtiğini farz edelim

$$A(k, 0K, 1bar) = A(k, T_{er}, 1bar) = A(s, T_{er}, 1bar) = A(s, T_k, 1bar) = A(g, T_k, 1bar) = A(g, T, 1bar)$$

$$\bar{S}(T, 1bar) = \bar{S}(0K) + \int_0^{T_{er}} \frac{\bar{C}_p(k)dT}{T} + \frac{\Delta H_{er}}{T_{er}} + \int_{T_{er}}^{T_k} \frac{\bar{C}_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_{buh}}{T_k} + \int_{T_k}^T \frac{\bar{C}_p(g)dT}{T}$$



Bu işlemlerin her birinin ΔS° değeri pozitif olduğundan entropi 0K'de en küçük değerini almalıdır. Eğer saf maddelerin kristalleşmiş katı halleri için $\bar{S}^\circ(0K)$ değerini sıfır alırsak her hangi bir sıcaklık için entropi değerini hesaplayabiliriz.

Bu da ÜÇÜNCÜ YASA'ya götürür

ÜÇÜNCÜ YASA

İlk olarak Nernst'in ısı teoremi ile ifade edilmiştir

•Nernst(1905): Yoğun halde tüm izotermal işlemler için $T \rightarrow 0K$ iken $\Delta S \rightarrow 0K$ olur

M.Plank daha kullanışlı ve genel bir açıklama getirmiştir

•Planck(1911): $T \rightarrow 0K$ ve $S \rightarrow 0K$ iken her kimyasal olarak homojen madde mükemmel kristallenmiş bir haldedir

İspatı

1)İşe yaramaktadır

2)İstatistik mekanik(5.62) entropiyi hesaplamamızı ve $\bar{S}^\circ(0K) = 0$ olduğunu tahmin etmemize olanak sağlar.

Buradan aşağıdaki ilginç sonuca varabiliriz

Herhangi maddenin sıcaklığını belli sayıdaki basamaktan geçerek 0K'e düşürmek mümkün değildir

Bu ifadeyi nasıl kanıtlarız

$dU = TdS - pdV$ temel denklemini hatırlayalım

$dU = C_V dT$ ve 1 mol ideal gaz içinde $p = RT/V$ idi

Dolayısıyla

$$C_v dT = T dS - \left(\frac{RT}{V} \right) dV$$

$$dS = C_v d(\ln T) + R d(\ln V)$$

Sistemi T_1 sıcaklığından daha düşük bir T_2 sıcaklığına götüren kendiliğinden olan adyabatik bir işlem için

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \geq 0$$

Burada $T_2 = 0K$ alınırsa $C_v \ln(T_2 / T_1)$ değeri $-\infty$ olur .

Bu durumda $R \ln(V_2 / V_1)$ değeri $+\infty$ 'dan büyük olmalıdır ki bu mümkün değildir. Dolayısıyla hiçbir yolla $T_2 = 0K$ yapılamaz.

Ancak buna çok çok yaklaşabiliriz

Prof.W. Ketterle'nin "Bose Einstein Condensates" (MIT Nobel ödülü) atomlar nano Kelvin sıcaklıklara ($T=10^{-9}K$) kadar soğutulmalarına rağmen $0K$ 'e erişilememiştir.

Buna göre üçüncü yasanın bir başka sonucu da

OK'e erişmenin mümkün
olmadığıdır

Alternatif bir ifade çıkarmaya çalışalım

$0K$ 'den başlamak suretiyle S 'i hesaplayalım

$$S(k, T, 1bar) = \int_0^T \frac{C_p(k)}{T} dT$$

DeneySEL olarak $C_p = \gamma T + AT^3 + \dots$ olduğu gözlenmiştir

Dolayısıyla $T \rightarrow 0K$ iken $C_p \rightarrow 0K$

Başka bir deyişle T sıfıra yaklaştıkça saf maddelerin ısı kapasiteleri sıfıra gider ve bu olay deneysel olarak ta gözlenmiştir.

Yukarıda söylediklerimizi $dT = \delta q_p / C_p$ ifadesi ile birleştirirsek, $T=0K$ iken sonsuz küçük bir ısının bile sıcaklıkta büyük artışlara sebep olacağı görülür.

Başka bir deyişle $T \rightarrow 0K$ iken $C_p \rightarrow 0K$ olmasından dolayı sıcaklığın dT kadar artması için gerekli olan $\delta q_p (= C_p dT)$ ısı da sıfıra gider. Eğer herhangi bir şekilde $0K$ 'e erişseniz bile bu sıcaklığı muhafaza etmeniz mümkün olmayacaktır çünkü eğer mükemmel bir yalıtımınız yoksa ki bu mümkün değildir daha sıcak bir nesneden gelen herhangi bir ısı sıcaklığı $0K$ 'nin üstüne çıkarır.

•Üçüncü yasanın bazı görünür ihlalleri(ki değiller!)

$T=0$ iken olan herhangi bir düzensizlik $S > 0$ 'e çıkarır

•Örneğin karışık kristallerde

$$\Delta S_{kar} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) > 0 \text{ Daimal!!!} 0K'de \text{ bile..}$$

Ancak karışık kristaller saf maddeler değildir dolayısıyla 3.yasa ihlal edilmemektedir.

•Kristalde herhangi bir safsızlık veya bozukluk ta $S > 0$ olmasına sebep olur

•Moleküler kristallerde olabilecek herhangi bir yönelme veya yapısal bozuklukta $0K$ 'de $S > 0$ olmasına sebep olur.Örneğin karbon monoksit kristalinde iki tip yönelme mümkündür:

CO CO CO CO CO CO CO

CO CO CO CO CO **OC** CO

CO CO CO **OC** CO CO CO

CO CO CO CO CO CO CO