

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

Kendiliğinden olan değişimlerin kıstasları

İkinci kanuna göre kendiliğinden olan olaylar için olan Clausius eşitsizliği

$$dS > \delta q / T_{\text{çevre}} \text{ şeklinde veriliyordu}$$

Ayrıca yine 1.kanuna göre $dU = \delta q + \delta w$

Bunları birleştirir ve sadece pV işinin olduğunu farz etmek suretiyle kendiliğinden olan bir olay için aşağıdaki genel kıstas veya kriter çıkarılmıştır:

$$dU + p_{\text{dış}} dV - T_{\text{çevre}} dS < 0$$

Bu eşitsizliği sağlayacak herhangi bir hal kalmadığında sistem dengeye gelmiş demektir.

Şimdi artık bu genel kıstası özel durumlar için kullanmaya geçebiliriz

• İlk önce izole bir sistemi göz önüne alalım($q = w = 0, \Delta V = 0, \Delta U = 0$)

$dU=0$ ve $dV =0$ olduğundan yukarıdaki kıstas

$$(dS)_{U,V} > 0$$

şekline dönüşür ki bu izole sistemler için olan kendiliğinden olma kıstasıdır.

Entropi maksimum olunca izole sistem dengeye erişir. Maksimum entropide kendiliğinden olan hiçbir olay gerçekleşemez

• Şimdi de S ve V'nin sabit olduğunu farz edelim. Bu durumda da

$$(dU)_{S,V} < 0$$

Bu izole sistemler için kendiliğinden olma kistasıdır

Sabit S ve V durumunda enerji minimum olduğu zaman denge durumuna erişilir

•Şimdi de S ve $p=p_{dış}$ değerlerinin sabit olduğunu farz edelim.Bu durumda

$$dU + pdV < 0 \Rightarrow d(\underbrace{U + pV}_H) < 0$$

$$(dH)_{S,p_{dış}} < 0$$

Bu da sabit S ve $p=p_{dış}$ durumu için olan kendiliğinden olma kistasıdır

•Şimdi de H ve $p=p_{dış}$ değerlerinin sabit olduğunu farz edelim.Bu durumda

$$dU + pdV - T_{çevre} dS < 0$$

Ancak

$$dU + pdV = dH = 0 \text{ (H sabit)}$$

Dolayısıyla

$$(dS)_{H,p=p_{dış}} < 0$$

Bu sabit H ve $p=p_{dış}$ 'de kendiliğinden olma kistasıdır

Şimdi de deneysel olarak çok daha rahat kontrol edilebilen durumları göz önüne alalım

•Şimdi de $T=T_{çevre}$ ve V değerlerinin sabit olduğunu farz edelim.Bu durumda

$$dU - TdS = d(U - TS) < 0$$

Burada $A = U - TS$ "Helmholtz Serbest Enerjisi" olarak bilinir

$$(dA)_{V,T=T_{çevre}} < 0$$

Bu da $T=T_{çevre}$ ve V değerlerinin sabit olduğu sistemler için kendiliğinden olma kistasıdır

$T=T_{çevre}$ ve V değerlerinin sabit olması durumunda Helmholtz Serbest Enerjisinin minimum olduğu zaman denge durumuna erişilir

Son olarak ta en önemli ve pratik önemi olan bir sınırlamadan bahsedelim

- $T = T_{\text{çevre}}$ ve $p = p_{\text{dış}}$ değerlerinin sabit olduğu bir sistemi alalım

$$(dU + pdV - TdS) < 0 \Rightarrow d(U + pV - TS) < 0$$

$G = U + pV - TS$ "Gibbs Serbest Enerjisi" olarak tanımlayalım

(bu ayrıca $G = A + pV$ ve $G = H - TS$ şeklinde de yazılabilir)

$T = T_{\text{çevre}}$ ve $p = p_{\text{dış}}$ değerlerinin sabit olması durumunda Gibbs Serbest Enerjisinin minimum olduğu zaman denge durumuna erişilir

$A(p, T) \rightarrow B(p, T)$ (p ve T sabit tutuldu)

$T = T_{\text{çevre}}$ ve $p = p_{\text{dış}}$ değerlerinin sabit olması durumunda

$\Delta G < 0$ ise $A \rightarrow B$ kendiliğinden olur

$\Delta G = 0$ ise A ve B dengede

$\Delta G > 0$ ise $B \rightarrow A$ kendiliğinden olur