

## 5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

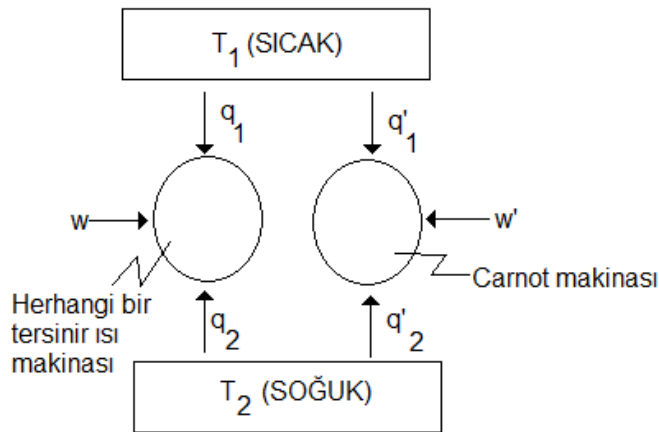
### **ENTROPI**

Tersinir bir ideal gaz Carnot çevriminde

$$\text{Verim } \varepsilon = \frac{-w}{q_{\text{ter}}} = 1 + \frac{q_2^{\text{ter}}}{q_1^{\text{ter}}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T} = 0$$

Tersinir çalışan tüm ısı makinelerinin verimleri Carnot verimine eşit olmak zorundadır .Bunu gösterelim



Burada

$$\varepsilon = \frac{(-w)}{q_1} \quad \text{ve} \quad \varepsilon' = \frac{(-w')}{q_1'}$$

Soldaki makinenin Carnot makinesinden daha az verimli olduğunu farz edelim ( $\varepsilon' > \varepsilon$ ).

Bu makine tersinir olduğundan bunu ters olarak çalıştırabiliriz. Bunu yapmak içinde Carnot makinesinden elde ettiğimiz işi kullanalım.

∴ Elde edilen toplam iş=0 ( $-w=w>0$ )

$$\text{Ancak } \varepsilon' > \varepsilon \Rightarrow \frac{-w'}{q_1'} > \frac{-w}{q_1} \Rightarrow \frac{w'}{q_1'} > \frac{-w}{q_1} = \frac{w}{-q_1} \Rightarrow q_1 < -q_1'$$

$$q_1 < 0, q_1' > 0 \text{ olduğundan } -(q_1' + q_1) > 0$$

Bu durum ikinci yasa ile çelişmektedir(Clausius). Buna göre sıcak ısı deposuna net bir ısı akışı olmasına rağmen hiçbir iş yapılmamaktadır!

Dolayısıyla herhangi bir tersinir ısı makinesinin verimi

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

şeklindedir

• Bir seri adyabat ve izoterm uygulamak suretiyle çevrimsel işleme yaklaşalım

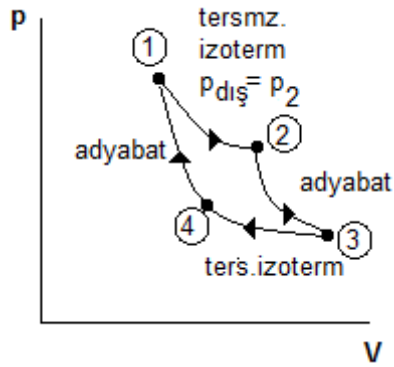
• Herhangi bir tersinir bir işlem için  $\oint \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T} = 0$

• Bu da yeni bir hal fonksiyonu olan **entropi** olarak bilinir

$$dS = \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T} \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T}$$

Not :Entropi bir hal fonksiyonu olmasına rağmen entropi hesabı daima tersinir bir yol üzerinden yapılır

Tersinmez makinelerin verimleri daima tersinir makinelerinkinden daha düşüktür



1→2

$$-(w)_{\text{termz}} < -(w)_{\text{ter}} \Rightarrow w_{\text{ter}} > w_{\text{termz}}$$

$$\Delta U = q_{\text{termz}} + w_{\text{termz}} = q_{\text{ters}} + w_{\text{ters}}$$

$$\therefore q_{\text{ters}} > q_{\text{termz}}$$

\*\*Tersinmez bir izotermal genişleme tersinir genişmeden daha az ısı gerektirir

$$\varepsilon_{\text{termz}} = 1 + \frac{q_2^{\text{ter}}}{q_1^{\text{termz}}} < 1 + \frac{q_2^{\text{ter}}}{q_1^{\text{ter}}} = \varepsilon_{\text{ter}} \quad (q_2 < 0)$$

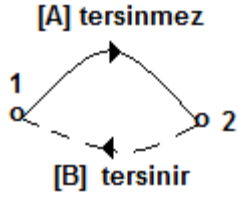
Ayrıca

$$\frac{\delta q_{\text{termz}}}{T} < \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T} \Rightarrow \oint \frac{\delta q_{\text{termz}}}{T} < 0$$

Buradan Clausius eşitsizliğine geçilir

$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \Rightarrow \begin{cases} \oint \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0 \\ \oint \frac{\delta q_{\text{termz}}}{T} < 0 \end{cases}$$

İzole bir sistemin entropisi asla azalmaz



[A]: sistem izole olup tersinmez (kendiliğinden) bir şekilde 1'den 2'ye gider

[B]: Sistem bir ısı deposuyla temasa getirilir ve tersinir bir şekilde 2'den 1'e geri döndürülür

[A] yolu sistem izole olduğundan

$$q_{\text{termz}} = 0$$

Clausius

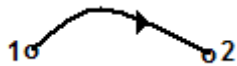
$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \Rightarrow \underbrace{\int_1^2 \frac{\delta q_{\text{termz}}}{T}}_{=0} + \int_2^1 \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T} \leq 0$$

$$\Rightarrow \int_2^1 \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T} = S_1 - S_2 = -\Delta S \leq 0$$

$$\therefore \boxed{\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0}$$

Bu bize kendiliğinden olan bir olayın yönünü gösterir

İzole sistemler için	$\Delta S > 0$ Olay kendilinden ve tersinmez
	$\Delta S = 0$ Olay tersinir
	$\Delta S < 0$ Olay mümkün değil



$\Delta S = S_2 - S_1$  gidilen yoldan bağımsızdır

Ancak !  $\Delta S_{\text{çevre}}$  olayın tersinir olup olmadığına bağlıdır

a) Tersinmez olaylar

Evreni hem bizim sistemimizi hem de çevresini kapsayan izole bir sistem farz edelim

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

$$\therefore \Delta S_{\text{çevre}} > -\Delta S_{\text{sistem}}$$

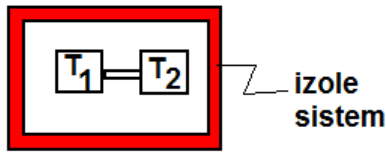
b) Tersinir olaylar

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

$$\therefore \Delta S_{\text{çevre}} = -\Delta S_{\text{sistem}}$$

Kendiliğinden olan olaylara örnekler

Sıcaklıkları farklı iki metal bloğu izole bir sistem içinde termal temasa getirelim



Başlangıçta

$$T_1 \neq T_2$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta q_1}{T_1} - \frac{\delta q_2}{T_2} = \delta q_1 \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (\delta q_1 = -\delta q_2)$$

Kendiliğinden olan bir olayda  $dS > 0$

Eğer

$$T_1 < T_2 \Rightarrow \delta q_1 > 0$$

$$T_1 > T_2 \Rightarrow \delta q_1 < 0 \quad \text{Her iki durumda da ısı sıcak depodan soğuk depoya akar}$$

İdeal bir gazın Joule genişmesi

V gaz	V vakum
----------	------------

1 mol gaz(V.T)  $\xrightarrow{\text{Adyabatik}}$  1 mol gaz(2V.T)

$$\Delta U = 0 \quad q = 0 \quad w = 0$$

Genleşen bu gazı izotermal ve tersinir olarak tekrar eski haline sıkıştıralım

$$\Delta S = -\Delta S_{\text{geri}} \quad q_{\text{ter}} \neq 0$$

1 mol gaz(2V.T)  $\rightarrow$  1 mol gaz(V.T)

$$\Delta S_{\text{geri}} = \int \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T} = -\int \frac{\delta w}{T} = \int_{2V}^V \frac{RdV}{V} = R \ln \frac{1}{2}$$

Dolayısıyla

$$\boxed{\Delta S = R \ln 2 > 0}$$
 olay kendiliğinden olur

Buradan da görüldüğü üzere tersinmez bir işlemin  $\Delta S$  değerini hesaplamak için

$\delta q_{\text{ter}}$  ve  $\int \frac{\delta q_{\text{ter}}}{T}$  değerlerini hesaplayacağımız tersinir bir yola ihtiyacımız vardır