Mutlak sıfır noktasında saf kristallerin mutlak entropileri sıfır alınabilir. Bu prensip çözeltiler ve aşırı doymuş sıvılar için geçerli değildir. Buna göre



daha önceden gördüğümüz üzere bir sistemin düzensizliği ile mutlak entropisi arasında

ile



Mutlak entropinin hesabı

Cp belirlendikten sonra



ifadesine göre

Pratikte Cp 20K’e kadar ölçülebilir . 20K’nin altında ektrapolasyon yapılması gerekir . Bu ektrapolasyon Debye’nin katılar için vermiş olduğu

CP=AT3

Kanunu ile yapılır



bunun ile T1 arasında integralini alırsak



Bir sistemin ilgili CP değerleri biliniyorsa aşağıdaki integralleri çözmek sureti ile T=0K’deki entropisi bulunabilir. Bir madde Tf sıcaklığında eriyor ve Tb sıcaklığında kaynıyor ise 0K ile Tb sıcaklığından daha yüksek olan Tx sıcaklığı arasındaki entropi değişimi aşağıdaki gibi bulunur .



Dolayısı ile toplam entropi değişimi



Bazı moleküllerin mutlak entropilerine bakıldığında aşağıdaki sonuçları çıkarmak mümkündür .

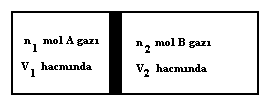
1. gazların entropileri sıvılarınkinden , sıvılarınki de katılarınkinden büyüktür
2. gazların entropileri kütleleri ile logaritmik olarak değişir.
3. Aynı kütleye sahip Ne, HF ve H2O gibi gazlarda dönme modunun ısı kapasitesi üzerindeki etkisi ortaya çıkar . İki dönme serbestisinde (Ne’den HF’ye geçerken) entropiye 3/2 R = 7,45 JK-1 eklenir . Aynı kütle ve ısı kapasitesine sahip olan moleküllerde daha simetrik olan daha düşük entropiye sahiptir.
4. Tek be basit bir birimden oluşan katıların entropileri tamamen titreşimden kaynaklanır. Sıkı bağlı bir sistemin ısı kapasitesi dolaysısı ile entropisi düşüktür.
5. İki, üç, dört ve beş basit birimden oluşan katıların entropileri tek birimden oluşanların yaklaşık iki, üç, dört ve beş katıdır .
6. Eğer tek bir kompleks birim varsa katıyı Van der Waals kuvvetleri bağlar ve entropileri epey yüksektir.
7. Eğer kristalde kompleks bir birim varsa entropi epey yüksektir . Çünkü bu birimlerden kaynaklanan ek serbestlik derecesinden dolayı ısı kapasiteleri epey yüksektir.

**Bazı Değişimlerin Entropi Değişimi**

İdeal gazların entropi değişimlerini daha önceden görmüş idik

Karışmanın Entropisi

Aşağıdaki gibi bir sistem göz önüne alalım



Aradaki engel kaldırıldığında

1 ) A gazı V1→V1 + V2’ye genişler



1 ) B gazı V2→V1 + V2’ye genişler



 ve 



Bu ifadeyi toplam mol sayısı n1 + n2’ye bölersek





Hal fonksiyonlarının değişimi



buradan

 (1)

U=U(S,V)

 (2)

Bu iki eşitlikten



Şimdide

U=U(T,V)





ayrıca birinci kanundan





 (3)

ayrıca

S=S(T,V)

 (4)

(3) =(4)



 değerinin V’ye göre türevini alalım

 (5)

Aynı şekilde ’ninde T’ye göre türevini alalım



S bir hal fonksiyonu olduğuna göre (5) =(6)



Ayrıca



Buradan







Alternatif olarak bu ifade bağımlılık koşulundan da türetilebilir



Bu ifadeyi x,y,z olarak V,S,T almak sureti ile U’ya uygulayalım



Daha sonra göreceğimiz üzere



buradan



Bunu ideal gazlara uygulayalım



Gerçek gazlarda





Buradan





benzer olarak

dH= TdS + VdP (4)

H=H(S,P)



Bu iki denklemden



Ayrıca

H=H(T,P)



(7)denkleminden



Buradan

S=S(T,P)

 (9)

(8) = (9) olduğundan



Şimdide ’nin P’ye göre türevini alalım

 (10)

daha sonrada ’nin T’ye göre türevini alalım





S bir hal fonksiyonu olduğundan (10) =(11)

Ayrıca



Dolaysıyla



Gerekli sadeleştirmeleri yapınca



bulunur