**Tersinir ve Tersinmez İş**

**Şimdide a halinden b haline tersinmez , b halinden a haline tersinir bir proses alalım**

****

****

**İkinci integralin sınırlarını tersine çevirelim**

****

****

**Dolayısıyla a→b şeklindeki sonsuz küçük bir değişim için**

****

**bulunur .**

****

**idi**

****

**Bu iki ifadeyi birbirinden çıkarırsak**

****

**yani δwtersinir, δwtersinmez’den daha yüksek bir değere sahiptir**

**Maksimum kullanılabilir iş**

**A→B şeklinde bir değişim göz önüne alalım ç.Eğer bu sabit basınç altında yapılırsa bir PdV işi ortaya çıkan . Bu işe genleşme işi adı verilir. Bu iş boşa yapılan bir iş olarak değerlendirilir. Dolayısı ile toplma işi ,**

**Wtop = wkullanılabilir +wgenleşme**

**Şeklinde yazabiliriz**

**Sabit hacım altında yapılan iş iş de ise PdV=0 olur . Dolaysıyla tüm iş kullanılabilir işe dönüşür. Bu iş mekanik, elektriksel olabilir.**

**Sabit s ve V’de maksimum kullanılabilir iş : İç enerji U**

**Termodinamiğin I kanunu**

**dU = δq + δw = δq + δwkullanılabilir +δwgenleşme**

**=δq + δwkullanılabilir –PdV = TdS + δwkullanılabilir –PdV**

**Buradan görüldüğü üzere**

**V sabit dV=0**

**S sabit dS=0**

**İse**

**dU = δwkullanılabilir**

**Dolayısı ile hacım ve entropinin sabit olması durumunda elde edilen maksimum iş sistemin iç enerji değişimi ile verilir.Sistem yapılan iş negatif alındığından ve sistem ortama iş yaptığı zaman sistemin iç enerjisi azalır . Dolaysıyla S ve V sabit iken elde edilen maxsimum iş**

**δwkullanılabilir = -dU**

**olur .**

**Sabit s ve P’de Maksimum Kullanılabilir İş : Entalpi (H)**

**dH = dU + d(PV)= dU + PdV + VdP**

**= δq + δwkullanılabilir –PdV+ PdV + VdP**

**= TdS + δwkullanılabilir + VdP**

**dS =0**

**dP=0**

**ise**

****

**Ayrıca**

**dU = δwkull + TdS –PdV**

**S sabit ise**

**δwkull = dU + PdV**

****

**Sabit T ve V’de maksimum kullanılabilir iş : Helmholtz enerjisi (A)**

**dU=TdS + δwkull –PdV idi**

**V sabit ise**

**dU=TdS + δwkull**

**dolayısıyla**

****

**Buna Helmholtz enerjisi denir ve sabit T ve V’de elde edilebilecek maksimum işi gösterir.**

**Sabit T ve P’de maksimum Kullanılabilir İş : Serbest Enerji (G)**

**Sabit T ve P’de**

**dU=TdS + δwkull –PdV idi**

**δwkull =dU-TdS +PdV idi**

****

**Burada G’ye Gibbs fonksiyonu , Gibbs potansiyeli , serbest enerji veya serbest entalpi denmektedir.Biz burada serbest enerji terimini tercih edeceğiz**

**Yukarıdaki ifadeyi integralini alarak yazarsak**

**G=U-TS+PV=H-TS=A+PV**

**şeklinde verilir**

**ANA DENKLEMLER**

**H=U+PV**

**A=U-TS**

**G=U-TS+PV**

**Şimdide bunların türevini alalım**

**dU=δq+δw=TdS-PdV**

**dH=dU+PdV+VdP**

**dA=dU-TdS-SdT**

**dG=dU-Tds-SdT+PdV+VdP**

**Bu ifadelerde dU’nun değerini yerine koyarsak**

**dU=δq+δw=*TdS-PdV* (I.kanun) (1)**

**dH= TdS-PdV +PdV+VdP = *TdS+VdP* (2)**

**dA= TdS-PdV -TdS-SdT= *-SdT-PdV* (3)**

**dG= TdS-PdV -TdS-SdT+PdV+VdP = *-SdT+VdP* (4)**

**Bu son denklemlerdeki hal fonksiyonlarını sabit alırsak yani**

**dU=dH=dA=dG =0**

****

**elde edilir**

**Yukarıdaki ifadelerden**

**U=U(S,V)
H=H(S,P)**

**A=A(T,V)**

**G=G(T,P)**

**Olduğundan**

****

**Bu ifadeleri (1)-(4) ifadelerine eşitlersek**

****

**Buradan da**

****

**olduğu görülmektedir**

**Maxwell Denklemleri**

**Bildiğimiz gibi**

**df=gdx + hdy**

**şeklinde bir fonksiyon için f’in bir hal fonksiyonu olması durumunda**

****

**Bunu**

**dU= TdS –PdV’ye uygulayalım**

****

**dH= TdS +VdP’ye uygulayalım**

****

**dA= -SdT -PdV’ye uygulayalım**

****

**dG= -SdT - VdP’ye uygulayalım**

****

**temel denklemelere bakınca**

**S ve V sabitse dU=0**

**S ve P sabitse dH=0**

**T ve V sabitse dA=0**

**T ve P sabitse dG=0**

**Bu dört ifade bu fonksiyonların bir dönüm noktası gösterdiklerini göstermektedir. Bunlar gerçekte minimumdur . Bunun böyle olduğunu ispat etmek için bunların ikinci türevlerinin sıfır olduklarını göstermek gerekmektedir.**

**Basit olarak ifade etmek istersek sistem denge halinden saparsa dengeye dönmek için bir iş yapar . Daha önceden bir sistemden elde edilebilecek maksimum işin sınır şartlarına bağlı olarak iç enerji, entalpi, Helmholtz enerjisi veya serbest enerji değişimlerine eşit olduğu görmüş idik.Eğer sistemin dengeye dönmesi için bu fonksiyonlar azalıyorsa dengeden sapması durumunda için artmalıdır . Bu da ancak sistemin bir minimum göstermesi durumunda mümkündür**

**Bunu ispat edelim .**

**G=U+PV-TS**

**dG=dU+PdV+VdP-TdS-SdT**

**dU= δq- PdV =TdS-PdV idi**

**T ve P sabit olduğuna göre**

**dG=dU+PdV –TdS**

**dG= δq- PdV +PdV –TdS=δq–TdS**

**δq≤TdS olduğundan**

**dS≥δq/T**

**Bu durumda**

**dG≤ 0 olur**

**Eşitlik denge durumunu göstermektedir . Dolayısı ile dengeye giderken serbest enerji sıfıra gider.**