**15 KİMYASAL TERMODİNAMİK**

15.1 Sistem ve Sistem Değişkenleri

15.2 Termodiamiğin Sıfırıncı Yasası

15.3 Termodinamiğin Birinci Yasası. Enerjinin Korunumu

15.4 Entalpi

15.5 Hess Yasası

15.6 Termodinamiğin İkinci Yasası, Entropi ve Mutlak Sıcaklık

15.7 Entropi Değişimi ve Kendiğinden Olma Eğilimi

15.8 Termodinamiğin Üçüncü Yasası: Mutlak Entropi

**15.1 SİSTEM VE SİSTEM DEĞİŞKENLERİ**

Termodinamik sistemler çoğunlukla n madde miktarı, v hacim, p basınç ve T sıcaklık değişkenlerinden herhangi üçünün verilmesiyle tanımlanırlar. Sistem ile ortamın basınç ve sıcaklıklarını kıyaslayarak sırayla iş ve ısı tanımları yapılabilir.

**İş :** Sistem ile ortam arasındaki basınç farkından doğan enerji akışına iş adı verilir.

**Isı :** Sistem ile ortam arasındaki sıcaklık farkından doğan enerji akışına ısı adı verilir.

Sistemler madde ve enerji alışverişlerine göre üç ana grupta toplanır.

1. İzole sistem
2. Açık sistem
3. Kapalı sistem.

Açık ve kapalı sistemler: izotermik, izokorik, izobarik, adyabatik ve politropik sistemler olarak sınıflandırılırlar.

**15.2 TERMODİNAMİĞİN SIFIRINCI YASASI**

Bu yasaya göre, eğer bir sistem ile birbirinden farklı iki ayrı sistem ayrı ayrı sıcaklık denkliği içinde ise bu iki sistem de birbiri ile sıcaklık denkliği içindedir. En son ortaya konulan bu çok basit yasa, dördüncü yasa olacak kadar önemli bulunmadından sıfırıncı yasa olarak adlandırılmıştır.

**15.3 TERMODİNAMİĞİN BİRİNCİ YASASI. ENERJİNİN KORUNUMU**

Bu yasaya göre, çeşitli enerji şekilleri birbirine dönüştürülebilir ve enerji korunumludur. Enerjinin korunumu yasası termodinamiğin birinci yasası olarak alınmıştır. Bu yasaya göre, enerji ancak bir şeklinden diğer bir şekline dönüştürülebilir ama asla yoktan yaratılamadığı gibi varken de yok edilemez. Bir sistemin alması olası enerji şekillerinin toplamı o sistemin **iç enerjisi** olarak tanımlanır ve u harfi simgelenir. Bir sistemin mutlak iç enerjisi için, sistemin içerdiği tüm taneciklerin sahip olabileceği enerji türleri toplanabilir. Buna göre, bir sistemin u toplam iç enerjisi

u = u o + utit + uöte + udön + uelek + uçek

şeklinde yazılabilir.

Bir termodinamik sistemin iç enerjisindeki değişme sistem ile ortam arasındaki ısı ve iş alışverişlerinin cebirsel toplamına eşit olup

Δu = q + w

Şeklinde yazılır. Bir mol madde için bağıntı büyük harfler kullanılarak yazılırsa

ΔU = Q + W

Şeklini alır. Bu bağıntı termodinamiğin birinci yasasının matematiksel ifadesidir.

Bir sistemin iç enerjisindeki değişme sabit hacim altında qv ısı alışverişine eşit olarak yazılabilir. Buna göre sistemde hacim değişimi olmadığından w mekaniksel işi sıfırdır. İç enerjideki değişme

Δu = qv = nCv(T2 - T1) = nCv ΔT

Şeklinde yazılabilir. Burada n, sistemde bulunan ve ideal varsayılan bir gazın mol sayısı, Cv sabit hacim altındaki molar ısınma ısısı, T1 ve T2 ise ilk ve son halin sıcaklıklarıdır.

**15.4 ENTALPİ**

Entalpi, sabit basınç altında yürüyen olaylardaki ısı alışverişidir. Termodinamiğin birinci yasasından

Δu = qp - p Δv

qp = Δu + p Δv

A ve B arasında sabit basınçta yürüyen bir olay için

qp = (uB - uA) + p(vB – vA)

veya

qp = (uB+ pvB) -(uA + pvA)

eşitliğinden

h = u + pv

şeklinde yeni hal fonksiyonuna **entalpi** adı verilir. Buradan

qp = hB - hA = Δh

Δh = Δu + p Δv

1 mol için

ΔH = ΔU + p ΔV

şeklini alır.

**15.5 HESS YASASI**

Bileşiklerin oluşum entalpileri ve reaksiyon entalpileri sıcaklık ve basınca bağlıdır. Bunun için aynı koşullarda ölçülen ΔH değerleri birbiri ile kıyaslanabilir. Bazı

ΔH değerleri özel adlarla verilir. Örneğin yanma entalpisi gibi.

-Çinko metalkinin bakır(II) iyonları ve bakır metalinin gümüş iyonları ile verdiği reaksiyonlar ve bu reaksiyonların standart reaksiyon entalpileri sırayla

(1) Zn(k) + Cu2+(sulu) → Cu2+(sulu) + Cu (k) ΔH1o = -216 kJ

(2) Cu (k) + Ag+(sulu) → Cu2+(sulu) + 2 Ag(k) ΔH2o = -147 kJ

Olarak verilmektedir. Buna göre

(3) Zn(k) + 2 Ag+(sulu) → Zn2+(sulu) + 2 Ag(k) ΔH3o = ?

Reaksiyonunun standart reaksiyon entalpisini hesaplayınız.

Çözüm : Reaksiyonlar arasında yapılan (3) = (1) + (2) işlemi ile üçüncü reaksiyon elde edilebileceğinden, bu reaksiyonun standart reaksiyon entalpisi de aynı yoldan

ΔH3o = ΔH1o + ΔH2o = -216 kJ - 147 kJ = - 363 kJ

Olarak hesaplanır.

**15.6 TERMODİNAMİĞİN İKİNCİ YASASI, ENTROPİ VE MUTLAK SICAKLIK**

Isının işe dönüştürülmesi için geliştirilmiş bir yasadır. Diğer enerji türleri ve iş doğal olarak ısıya dönüşme meylinde olduğu halde, ısının diğer enerji türleri ve işe dönüşme meyli hiçbir doğal olayda gözlenmemiştir.

**Isının işe dönüştürülmesi için, sıcaklığı her tarafında aynı olan bir ısı deposunun ısısını alarak dışarıya iş vermek üzere sürekli olarak çalışan bir makina yapılamaz: böyle bir makinanın yapılabilmesi için sıcaklığı farklı ikinci bir ısı deposuna gerek vardır.** Bu genelleme termodinamiğin sözel tanımlarından biri ve en çok kullanılanıdır. Bu amaçla Carnot makinası geliştirilmiştir. Carnot makinası ve daha sonra geliştirilen benzer makinaların hiçbiri ile ısının tümü işe dönüştürülememiştir. **Isının tümü işe dönüştürülemez**  tümcesi termodinamiğin ikinci yasasının bir başka sözel tanımıdır.

ds = δqter/T

Δs = qter/T

Eğer yukarıdaki diferansiyel denklemin integrali bir döngü boyunca alınırsa ikinci yasanın matematiksel tanımı elde edilir.

**15.7 ENTROPİ DEĞİŞİMİ VE KENDİLİĞİNDEN OLMA EĞİLİMİ**

Bir sistemin düzensizliğinin ölçüsü olan entropi, düzensizlik artttıkça artar . Entropi değişimi ile kendiliğinden olma eğilimi birbirine bağımlıdır. Kendiliğinden düzensiz bir durum, kendiliğinden düzenli bir duruma göre daha olasıdır.

Çoğu olaylar sırasında sistem ile ortam arasındaki ısı alışverişinden dolayı ortamın entropisi de değişir. Sistemin Δss entropi değişimi ile ortamın Δso entropi değişiminin

Δst = Δss + Δso

şeklinde cebirsel olarak toplamı ile evrendeki entropi değişimi Δst hesaplanır. Yalnızca sistemin ya da yalnızca ortamın entropisindeki değişme bir olayın kendiliğinden yürüyüp yürüyemiyeceğini belirlemediği halde, evrendeki Δst entropi değişimi kendiliğinden olma eğilimi için bir göstergedir. Öyleyse bir olayın kendiliğinden yürüyüp yürüyemeyeceğini anlamak için sistemdeeki entropi değişimi ile ortamdaki entropi değişiminin cebrik toplamına bakmak gerekmektedir. B u cebrik toplam artı işaretli ise, yani evrenin entropisi artmış ise olay kendiliğinden, aksi halde olayın tersi kendiliğinden oluyor demektir.

**15.8 TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI VE MUTLAK ENTROPİ**

Entropi sistemin düzensizliğine bağımlıdır. Bir sistemin düzensizliği, o sistemi oluşturmak için olası yolların sayısına eşittir. Bu olası yolların sayısı sıcaklığa bağımlı olduğundan entropi de sıcaklığa bağımlıdır. Gaz halindeki bir maddenin soğutulmasıyla entropisi azalmaya başlar. Yoğunlaşma ve donma gibi hal değişimleri sırasında da taneciklerin daha düzenli hale geçmesinden dolayı entropide büyük ölçüde azalmalar olur. Bir başka deyişle, sıcaklık düştükçe bir sistemi oluşturmak için olası yolların sayısı gitgide azalmaktadır. Sıcaklık mutlak sıfıra doğru düştükçe Ω ile simgelenen bu olası yolların sayısı 1’e yaklaşmaktadır. Bir matematik ve fizikçi olan L.Boltzman’ın 19.yüzyılın ikinci yarısında yaptığı kuramsal çalışmalar sonucu S ile Ω arasında

S = k ln Ω

bağıntısının geçerli olduğunu ortaya koymuştur. Buradaki k Boltzmann sabiti olup, gaz sabitinin Avogadro değişmezine oranlanmasıyla R/L şeklinde tanımlanır. Mutlak sıfıra doğru soğutulan saf ve hatasız kristalleri gerçekleştirmek için olası yolların sayısı yalnızca 1 bolduğundan ln 1 = 2,303 log 1 = 0 olur. Bu koşullarda Boltzmann denkleminden mutlak entropi de sıfır olarak bulunur. Bu durum Nernst tarafından termodinamiğin üçüncü yasası olarak ileri sürülmüştür. Buna göre üçüncü yasa “ **Mutlak sıfır sıcaklığında saf ve hatasız kristallerin mutlak entropileri sıfırdır”** şeklinde özetlenebilir. Bu yasa matematiksel yoldan

T → 0 , S (saf ve hatasız kristaller) = 0

şeklinde tanımlanır.

İç enerji ve entalpi gibi hal fopnksiyonu olarak kullanılan entropi, mutlak değeri ölçülebildiğinden dolayı hacim, basınç ve sıcaklık gibi bir hal değişkeni olarak da kullanılır.