

Aynı maddenin farklı fiziksel hâllerinin entropilerinin de farklı olabileceği kolayca tahmin edilebilir. Katı hâldeki su moleküllerinin düzenli bir yapısı vardır. Bu katı ısıtılıp erimeye başladığı zaman moleküller, hareket etmek için daha fazla serbestliğe sahip olursa daha düzensiz bir yapıya ulaşır. Buharlaştırma, erime, çözünme ve ısıtma gibi olaylar da entropideki artışa ($\Delta S > 0$) sebep olurken; yoğunlaşma, donma, çökme ve sıcaklık düşmesi ise entropide azalmaya ($\Delta S < 0$) neden olur. Entropideki değişim ΔS ile gösterilir. Su ile dolu bir kabın içine mürekkep damlatıldığında, mürekkep molekülleri başlangıçta kısa bir süre bir arada kaldıktan sonra su içinde dağılmaya başlar. Tanecik sayısının fazla olması ve mürekkebin içinde dağıldığı hacmin çok büyük olması mürekkep moleküllerinin kabın herhangi bir bölgesinde bulunma olasılıklarını da neredeyse imkânsız hâle getirecektir. Bu gelişigüzelliği sayısal olarak ifade etmenin bir yolu olasılık hesabı yapmaktır. Avogadro sayısı kadar tanecik içeren gazın bir molündeki molekül sayısı $6,02 \times 10^{23}$ mertebesinde olduğuna göre, olasılık $(1 / 2)^{6.02 \times 10^{23}}$ olur ve bu sayı pratikte sıfırdır. Buna göre entropinin olasılık fonksiyonu olduğunu söylenebilir. Bütün bunları göz önüne alarak, düzensiz bir hâlin yüksek bir olasılığa ve büyük bir entropiye; düzenli bir hâlin küçük bir olasılığa ve küçük bir entropiye sahip olduğu çıkarımını yapabiliriz.

Aşağıdaki olaylar için entropi değişiminin sıfırdan büyük ya da küçük olduğunu tahmin ederek nedenini açıklayınız.

- a) *Glikozun suda çözünmesi* (çözeltideki glikoz moleküllerinin hareket serbestliği artar. Bu durumda $\Delta S > 0$ 'dır.
- b) *Etanolun donması* (Etanol moleküllerinin hareket serbestliğinin azalarak daha düzenli bir yapıya geçmesinden dolayı $\Delta S < 0$ 'dır. Kullanılmayan termal enerji artmıştır)
- c) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(k)} + \text{ısı} \rightarrow \text{NH}_3_{(g)} + \text{HCl}_{(g)}$ (Katı bir madde iki gaz ürüne dönüşürken moleküllerdeki hareket serbestliğinin artmasından dolayı $\Delta S > 0$ dır)
- d) $2\text{H}_2_{(g)} + \text{O}_2_{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{ısı}$ (Mol sayısındaki azalma ve ürünün sıvı olması moleküllerdeki hareket serbestliğini azaltacağından $\Delta S < 0$ 'dır).

İş, tam olarak ısı şeklinde harcanabildiği hâlde, ısının tam olarak kendiliğinden işe dönüşmemesi doğanın tek yönlülüğünü gösterir. Isının sıcak bir cisimden soğuk bir cisme akması, gazların ve sıvıların kendi içinde karışmaya çalışması, demirin paslanması, kayaların parçalanarak ufalanması, insanların yaşlanması istemli ve tek yönlü olaylardır. Doğanın bu yönde ilerlemesinin gerçeğinde yatan sebep entropinin artmasıdır. Doğadaki olaylarda, sadece sistemin entropisinde değişiklik meydana gelmez. Olaylar sırasında sistem ile ortam arasındaki ısı alışverişinden dolayı sistemin (ΔS_{Sis}) ve ortamın entropisi (ΔS_{Ort}) değişirken evrendeki toplam entropi (ΔS_{Top}) de değişir. Toplam entropinin > 0 olması bir olayın istemli olduğunu gösterir. Evrendeki entropi değişimi, bir olayın kendiliğinden oluşup oluşamayacağını göstergesidir. Evrendeki toplam entropi değişimi, sistemin ve ortamın entropi değişimlerinin toplamına eşittir.

$$\Delta S_{\text{Top}} = \Delta S_{\text{Sis}} + \Delta S_{\text{Ort}}$$

Sıcaklığı 70 °C olan bir mol su sıcaklıkları 50 ve 0 °C olan iki farklı ortama konulduğunda, su her iki ortamda da soğuyacaktır. Dolayısıyla ortamlara ısı aktarılacak ve bu ortamların düzensizliği artacaktır. Ancak ortam ile sistem arasında sıcaklık farkı fazla ise sistemin ortamın düzensizliğine etkisi daha çok olacaktır. Bu durumda, ortamın entropisindeki artışın ortam sıcaklığı ile ters orantılı olduğu sonucu çıkar. Buna göre, sabit T ve P altında, ortamın entropisi şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta S_{\text{Ort}} = - \frac{\Delta H_{\text{Sis}}}{T}$$

Örnek: $\text{CaCO}_{3\text{k}} \rightarrow \text{CaO}_{\text{k}} + \text{CO}_{2\text{g}}$ $(\Delta H_{\text{Sis}}) = +178,32 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tepkimesinin 25 °C deki $\Delta S_{\text{Sis}} = 160,05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ dir. Bu tepkime istemli midir?

$$\Delta S_{\text{Top}} = \Delta S_{\text{Sis}} + \Delta S_{\text{Ort}}$$

$$\Delta S_{\text{Ort}} = - \frac{\Delta H_{\text{Sis}}}{T} = - \frac{178.32 \times 1000}{298} = - 598,38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{Top}} = 160,05 + (- 598,38) = - 437,88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{Top}} < 0$ için tepkime kendiliğinden gerçekleşemez (enerji verilmesi gerekir)

Bir değişimin entropisi ve istemliliği arasındaki ilişkiyi **Termodinamięin II.**

Kanunu řu şekilde ifade eder: **“Her istemli olayda evrenin toplam entropisi artar ve evren zaman geğtikçe bir denge hâline yaklaşır.”** Sıcaklık, moleküllerdeki hareket serbestliliğini artırarak entropinin yükselmesini sağlar. Sıcaklığı yüksek olan maddelerin entropileri de yüksektir. Entropisi en düşük maddenin sıcaklığı mutlak sıfır (-273,15 °C) sıcaklığıdır. O hâlde mutlak sıfır sıcaklığında en düzenli yapı, entropi için bir başlangıç noktası olarak kabul edilebilir.

Gazlardan sıvı ve katılara doğru gidildikçe düzenlilik artar. Birçok katı maddenin tanecikleri belirli bir geometrik düzen içinde bulunur ve entropileri sıvı ve gazlara göre en düşüktür. Kristalin düzenli yapısı hiç bozulmaya uğramasaydı; yani her atom düzenli, yerinde ve minimum enerjili olsaydı o zaman entropi sıfır olacaktı. Böyle bir durum ancak mükemmel bir kristalde tüm titreşim hareketlerinin bittiği mutlak sıfır sıcaklığında olabilir. Bunu **Termodinamięin III. Kanunu** açıklar. Bu kanuna göre **“Mutlak sıfır noktasında bütün saf maddelerin(element ve bileşiklerin) kristalleri sıfır entropiye sahiptir.”**

Bir sistemin mutlak enerjisi ya da mutlak entalpisi ölçülemezken mutlak entropi değerini belirlemek mümkündür. Bu değer, 1 mol maddenin 1 atm ve 25 °C’de standart mutlak entropisi (S°) olarak adlandırılır. Bu şekilde maddelerin standart mutlak entropi değerlerini gösteren tablolar oluşturulur.

Bir reaksiyonun ΔS° değeri; $aA + bB \rightarrow cC + dD$ genel tepkime ifadesine göre ürünlerin standart entropileri toplamından reaksiyona giren maddelerin standart entropileri toplamı çıkarılarak bulunur.

$$\Delta S^\circ_{\text{Reak}} = \sum n S^\circ_{\text{ürünler}} - \sum n S^\circ_{\text{girenler}}$$
$$\Delta S^\circ_{\text{Reak}} = [c S^\circ_{(C)} + d S^\circ_{(D)}] - [a S^\circ_{(A)} + b S^\circ_{(B)}]$$

Biraz daha matematik

Gibbs Serbest Enerjisi:

$$\Delta U = Q - w$$

$$P V = w \quad \text{olduğundan;}$$

$$\Delta U = Q - PV \quad \text{yazılabilir.}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{olduğundan}$$

$$\Delta U = TS - PV \quad \text{yazılabilir.}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{olduğundan}$$

$$H = T \times S \quad \text{ve}$$

$$H = U + PV \quad \text{yazılabilir.}$$

$$G = U - TS + PV \quad \text{Gibbs serbest enerjisi (G) tüm enerji terimlerini içermektedir.}$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (\text{türevleri alınır})$$

Sabit P ve T kabul edildiğinde

$$dU = TdS - PdV$$

$$dG = TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{olur}$$

Sabit P ve T kabul edildiğinde;

dG = 0 olur. Bu durumda, tepkimeye giren ve tepkimedenden çıkan maddelerin Gibbs serbest enerjileri toplamı eşit olacaktır.



$$\Delta G_R = (c G_{fC} + d G_{fD}) - (a G_{fA} + b G_{fB}) = 0$$

$\Delta G_R < 0$ ise, tepkime soldan sağa (yazıldığı şekilde) gerçekleşir. Tepkime sonucu oluşan ürünler tepkimeye giren maddelerden daha duraylıdır.

$\Delta G_R > 0$ ise, tepkimeye giren maddeler ürünlerden daha duraylıdır. Bu durumda, ortam koşulları değiştirilmedikçe tepkime soldan sağa doğru gerçekleşemez. Bu ilişkiler doğadaki minerallerin duraylılıklarını incelemeye oldukça yararlıdır.