ÖNCEKİ HAFTADAN DEVAM

Buradan görüldüğü üzere bloklardan birinin sıcaklığı 600C’ye çıkarken diğerininki 400C’ye inmiştir. Gazları tekrar eski haline döndürmek için bir iş yapmak gerekir ki bu da bize Clausius prensibini getirir.

Bu prensibe göre “*Soğuk bir depodan sıcak bir depoya ısı aktarımı dışında başka bir etki oluşturmadan çalışan dönüşümlü bir makina yapmak mümkün değildir”.*

Isının kendiliğinden yayılma prensibinin tersine döndürülmesinde termodinamiğin I. Kanunu açısından bir sakınca yoktur .Ancak buradaki tüm sorun sistemin bazı kısımlarında ve çevresinde bir değişiklik yapmaksızın ısının eşdeğer miktarda işe döndürülememesidir.

II. kanunu ilk olarak Lord Kelvin tanımlamıştır .Buna göre *“Sıcak bir ısı deposundan ısı alıp onun bir kısmını soğuk bir ısı deposuna aktarmadan tamamını eşdeğer işe döndürmek mümkün değildir”* Alınan ısının işe döndürülen bu kısmına makinanın verimi adı verilir. bu tanıma göre verimi %100 olan bir makina yapılamaz.

Bir başka örnek alalım

Zn + CuSO4⇔ ZnSO4 +Cu + Q

reaksiyonunu alalım .

Burada ZnSO4 çözeltisine bir Cu çubuk daldırılınca olay tersine döner . Ancak bunun termodinamik açıdan tersinir olması için Q ısısının hiç bir değişiklik olmadan elektrik enerjisine döndürülmesi gerekir. Bu ise doğaya aykırıdır.

Kendiliğinden olan olayları ilk inceleyen bilim adamı Joule dur . Termodinamiğin II. Kanunu büyük ölçüde onun gözlemlerine dayanır . Joule aşağıdaki A→B olaylarını incelemiş ve bunların tersi olan B→A proseslerinin mümkün olamadığını bulmuştur

Kısacası tabiatta kendiliğinden cereyan eden olaylar tersinmez bir şekilde olur . Zaten birinci kanundan bildiğimiz üzere tersinir olaylar sonsuz uzun bir süreç alır. Tüm bu yukarıda söylediklerimizden şu sonuç çıkmaktadır : “ *kendiliğinden yürüyen olayları herhangi bir dış katkı olmaksızın tersine döndürmek mümkün değildir* " .Buda termodinamiğin ikinci kanununun bir başka şekilde ifade edilmesidir.

**Entropi Kavramı**

Kendiliğinden yürüyen olayların(örneğin yukarıdaki A→B proseslerinin) termodinamik açıdan *tersinmez* olduklarını belirledikten sonra sıra bu kendiliğinden olma prensibini açıklayan bir fonksiyonun tanımlanmasına geldi Bu fonksiyona *entropi* adı verilir ve S ile simgelenir . Entropi tanım olarak



şeklinde verilir.

Önce ortamın entropi değişimi dS’’yü tanımlayalım. Ortamı T sıcaklığında büyük bir ısı deposu olarak tanımlayalım . Bu depoya ısıyı işe çeviren bir makina ve bu makinaya da bir ağırlık bağlayalım

Ağırlık düşünce depoya bir δq′ ısısı aktarılır . Depoya ne kadar fazla ısı aktarılırsa depo içinde olan termal harekette o kadar fazla olur . Bu durumda yaratılan entropi de o denli yüksektir :

Buradan

dS′ ∝ δq′

Isıyı sıcak bir ısı deposu yerine daha soğuk bir depoya aktarırsak ( yanı soğuk depodan daha soğuk bir depoya ) yaratılan entropi de o kadar düşük olur .Buradan



şeklinde verilir

Adyabatik olaylarda q’ = 0 ve ΔS’=0



İzobarik olaylarda



İzotermal olaylarda

İlgilenilen değişim olduğu zaman sistem entropisindeki değişim dS olsun (bizde bunu belirlemek istiyoruz ) . Bu iki hali birbirine bağlayan bir yol bulalım. Örneğin sistemi izotermal tersinir olarak genleştirdikten sonra yine izotermal ve tersinir olarak sıkıştıralım . S bir hal fonksiyonu olduğundan (ki bunu sonra ispatlayacağız) dS her iki yolda da aynıdır .Sistemin tersinir olarak sıkıştırılmasındaki entropi değişimi -dS verilmesi gereken ısıda -δqter olur . Bu enerji çevreden gelme zorunda olduğundan -δq′=δqter ve dS′=δqter/T olur . Sistem tersinir bir çevrime tabi tutulduğundan



şeklinde bulunur

Şimdide tersinmez bir sistem alalım . Sistem ile ortamın termal dengede olmasını sağlayalım ( Bunların mekanik dengede olmaları şart değildir . Örneğin bir gaz çevresinden daha yüksek basınca sahip olabilir ) Bu durumda herhangi bir değişim sistemin entropisinde dS , ortamın entropisinde de dS′ değişime sebep olur Sistem tersinmez bir değişime tabi tutulursa toplam entropide değişimi sıfırdan daha büyük olur .

dS+dS′≥0 veya dS≥-dS′ olur



 idi

 δqter= sisteme verilen ısı

Buradan

|  |  |
| --- | --- |
|  | bulunur . Bu ifade *Clausius eşitsizliği* olarak bilinir . |

Buradan iki sonuç çıkar

Tersinir olaylarda toplam entropi sıfır olup

Tersinmez olaylarda ise toplam entropi>0 olur

Bilindiği gibi entropide U ve H gibi bir hal fonksiyonudur .

İdeal gazlarda



Dolayısıyla

Buradan

|  |
| --- |
|  |

Dolayısıyla ideal gazlarda entropi değişimi sıcaklık ve hacımın fonksiyonundur



olduğundan





İzotermal olaylarda T1= T2



İzobarik olaylarda P1= P2



İzokorik olaylarda V1= V2



Dolayısıyla sabit basınç altındaki entropi değişimi grafiksel olarak kolaylıkla bulunabilir.



Bu yöntem özellikle katı ve sıvılar için uygundur . Çünkü bunlarda CP genellikle sıcaklığın karmaşık bir fonksiyonudur .