

## TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ YASASI: MUTLAK ENTROPİ

Element ya da her türden bileşiğin saf ve hatasız kristallerinin mutlak sıfırdaki mutlak entropileri sıfır olarak varsayılmıştır.

$$T \rightarrow 0, S_{T \rightarrow 0}^0 \text{ (saf ve hatasız kristaller)} = 0$$

Mutlak sıfırdaki değeri sıfır olan entropinin herhangi bir sıcaklıktaki mutlak değeri, mutlak sıfır ile bu herhangi bir sıcaklık arasındaki entropi artışına eşittir.

$$T \rightarrow 0 \quad S = k \ln \Omega = 0 \quad \Omega : \text{olasılık, sistemin düzensizliğinin sayısal ölçüsüne olasılık denir.}$$

entropi      boltzman sabiti      olasılık

Bir sistemi gerçekleştirmek için olası yolların sayısı olasılığa eşittir.

$T \rightarrow 0$  iken tam ve hatasız kristalleri oluşturmak için olası yolların sayısı  $\Omega = 1$

$$T \rightarrow 0 \quad S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$$

### Entropinin mutlak değerinin hesaplanması

$$dS = \frac{\delta q_{tr}}{T} = \frac{c_p dT}{T} \quad (2. \text{ yasa})$$

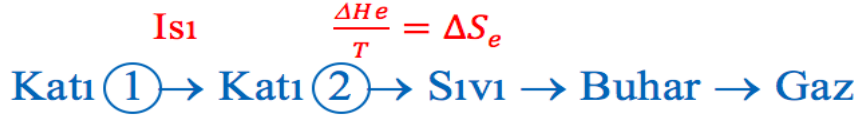
$$\int_{S_0}^S dS = S - S_0 = S - 0 = S \quad \text{mutlak sıcaklık sıfır iken } S_0 \text{ mutlak entropi sıfırdır.}$$

$$S = \int_0^T \frac{c_p dT}{T} \text{ integral alınarak bulunur.}$$

(Mutlak sıfır ile yaklaşık 20 K sıcaklıkları arasında katıların ısınma ısısının sıcaklığa bağıllığı Debye denklemi ile verilir.)

Örneğin 20 K'deki  $c_p = aT^3$  şeklindeki Debye denklemi ile verilen kristallerin mutlak molar entropileri  $T_1 < 20$  K olmak üzere

$$S = \int_0^{T_1} \frac{c_p dT}{T} = \int_0^{T_1} \frac{aT^3 dT}{T} = a \int_0^{T_1} T^2 dT = \frac{aT_1^3}{3} = \frac{c_p}{3} \text{ eşitliğinden hesaplanır.}$$



Mutlak sıfırdan itibaren ısınan katı herhangi bir ya da birden fazla  $T_f$  sıcaklığında faz değiştirilebilir.

$$\Delta S_1 = 0 - 15 \text{ K}$$

$$\Delta S_2 = 15 - T_k, T_k: \text{ kristal dönüşüm sıcaklığı}$$

$$\Delta S_3 = \text{ kristal dönüşümüne karşılık gelen entropi değişimi}$$

$$\text{Kاتی 1} \rightarrow \text{Kاتی 2} \quad \frac{\Delta H_k}{T_k}$$

$$\Delta S_4 = T_k - T_e$$

$$\Delta S_5 = \frac{\Delta H_e}{T_e} \text{ erime sıcaklığındaki entropi değişimi}$$

$$\Delta S_6 = T_e - T_b$$

$$\Delta S_7 = \frac{\Delta H_b}{T_b}$$

$$\Delta S_8 = T_b - T$$

$$S_T^0 = \underbrace{\frac{c_p}{3}}_{\Delta S_1 = 0 - 15 \text{ K}} + \underbrace{\int_{15}^{T_k} c_{pk1} \frac{dT}{T}}_{\Delta S_2} + \underbrace{\frac{\Delta H_k}{T_k}}_{\Delta S_3} + \underbrace{\int_{T_k}^{T_e} c_{pk2} \frac{dT}{T}}_{\Delta S_4} + \underbrace{\frac{\Delta H_e}{T_e}}_{\Delta S_5} + \underbrace{\int_{T_e}^{T_b} c_{ps} \frac{dT}{T}}_{\Delta S_6} + \underbrace{\frac{\Delta H_b}{T_b}}_{\Delta S_7} + \underbrace{\int_{T_b}^T c_{pb} \frac{dT}{T}}_{\Delta S_8}$$

Serbest iç enerji fonksiyonu:

T, V SABİT ise

$$\Delta S_{evren} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ort}$$

$$dS_{evren} = dS_{sis} + dS_{ort}$$

Tersinir bir olayda  $dS_{evren} = 0$

$$dS_{evren} = dS_{sis} + dS_{ort} = dS_{sis} - \frac{\delta q_{tr}}{T}$$

$$dS_{evr} = dS - \frac{dU}{T}$$

$$T dS_{evr} = T dS - dU \quad / \quad d(TS) = S dT + T dS = T dS$$

$$-T dS_{evr} = d(\underbrace{U - TS}_A)$$

$$-T dS_{evr} = dA$$

$$(-)(+)(+) \quad (-)$$

$$dS_{evr} > 0, dA < 0 \quad (tz)$$

$$dS_{evr} = 0, dA = 0 \quad (tr)$$

$$dS_{evr} < 0, dA > 0$$

A: serbest iç enerji fonksiyonu, Helmholtz enerjisi

T, P SABİT ise

$$dS_e = dS_s + dS_o$$

$$dS_e = dS_s - \frac{dH}{T}$$

$$TdS_{evr} = TdS - dH$$

$$-TdS_{evr} = dH - TdS$$

$$-TdS_{evr} = d(\underbrace{H - TS}_G)$$

$$d(TS) = SdT + TdS = TdS$$

G = H - TS serbest entalpi fonksiyonu

**Gibbs Enerjisi**

$$-TdS_e = dG$$

$$(-)(+)(+) \quad (-)$$

$$dS_{evr} > 0, dG < 0 \quad (tz)$$

$$dS_{evr} = 0, dG = 0 \quad (tr)$$

$$dS_{evr} < 0, dG > 0$$