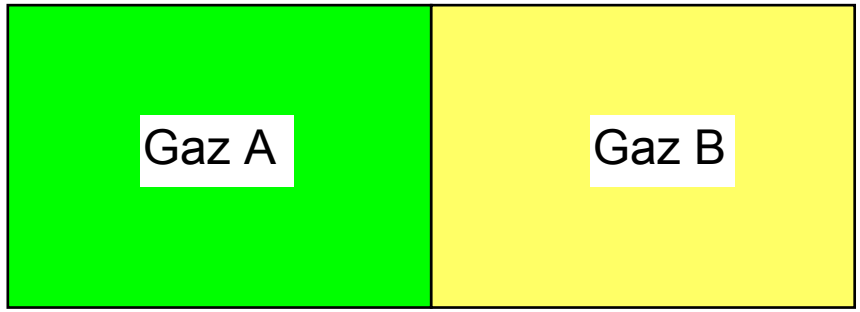
Entropinin İstatiksel Mekanik Anlamı

A ve B gaz kutuları arasındaki diyaframı kalkarsa;

A Gazı B yönüne,

B Gazı A yönüne hareket eder.



Karışım için herhangi bir iş yapılmasına ve herhangi bir ısı alışverişine gerek yok. Dolayısıyla iç enerji değişimi yok

Termodinamiğin birinci kanunu - enerjinin korunumu kanununa uygun;

$$dE = dQ + dW \qquad (2.22)$$

dE = 0

dQ = Sistem (gazlar) tarafından alınan ısı

dE = Sistemin (gazların) iç enerjilerindeki değişim

dW = Sistem (gazlar) için dışarıdan yapılan iş

Karışmış olan gaz atomları tekrar birbirlerinden ayrılamaz.
(Spontene dönüşümsüz (irreversible) reaksiyon)

Sistemin G' si karışımdan sonra azalmalıdır;

$$dG = dE - TdS \qquad (2.23)$$

İç enerji değişimi dE = 0

$$dG = -TdS \qquad (2.24)$$

$$dS > 0 \qquad (2.25)$$

Durumunda G azalır. Yani (-) olur.
Entropi = düzensizlik
Gazların karışmasından önce sistemde bir düzen vardı.
Karışımı sonucu düzensizlik sistemin entropisi artar.

A ve B gazlarının karışma olasılığı çok çok yüksek
İki gazın birlikte olup karışmamış olması olasılığı çok düşük

Karışmış olma olasılığı ve sistemin entropisi arasında yakın ilişki var.
Probabilite (olabilirlik) Boltzmann tarafından ifade edilmiş;

$$S = k \log_e P \qquad (2.26)$$

S = Sistemin entropisi, P = Durumun probabilitesi (olabilirliği)
k = Boltzmann sabiti (1.38 x 10^{-16} erg/K)

A ve B gazlarının karışımı sonucu entropi değişimi;

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \log_e P_2 - k \log_e P_1 \qquad \Delta S = k \log_e \frac{P_2}{P_1} \qquad (2.27)$$

S_1 = Gazların karışmamış, haldeki entropisi

S_2 = Gazların karışmış haldeki entropisi

P_1 = Gazların karışmamış hal olasılığı,

P_2 = Gazların karışmış hal olasılığı

Karışmamış hal olasılığı (P_1) hesaplanmalı.

V_A = A gazı atomlarının başlangıç durumda kapladığı hacim
V_B = B gazı atomlarının başlangıç durumda kapladığı hacim
V = Kutunun toplam hacmi

1. Kutu A **2. Kutu B**

A ve B atom ilavesi

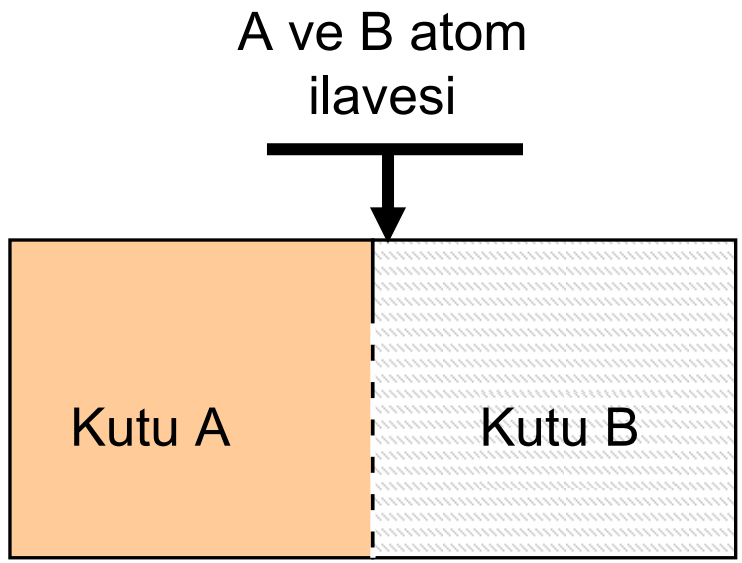
Bölme kaldırılıp A atomu ilavesinde;

Bir A atomunun V_A kısmında bulunma olasılığı = **(V_A/V).**

İkinci A atomunun VA kısmında bulunma olasılığı = **$(V_A/V)x(V_A/V)$.**

Üçüncü A atomunun V_A kısmında bulunma olasılığı

= **$(V_A/V)x(V_A/V)x(V_A/V) = (V_A/V)^3$**



Sonuçta:

n_A sayıdaki A gazı atomlarının V_A kısmında bulunma olasılığı

$$= \left(\frac{V_A}{V}\right)^{n_A}$$ dır.

Benzer şekilde B atomu ilavesi;

nB sayıdaki B atomlarının tümünün V_B de bulunma olasılığı

$$= \left(\frac{V_B}{V}\right)^{n_B}$$

Tüm A gazı atomlarının V_A da ve tüm B gazı atomlarının da V_B 'de olması olasılığı;

$P_1 = \left(\frac{V_A}{V}\right)^{n_A} . \left(\frac{V_B}{V}\right)^{n_B}$	(2.28)

Tamamen karışmış homojen yapı olasılığı çok yüksek = 1 kabul edilebilir. Boltzmann eşitliğine dönüldüğünde (P2 = 1);

$\Delta S = k \log_e \frac{1}{P_1}$	(2.29)

(2.28) de P1 eşitliği de bu denklemde yerine konduğunda;

$\Delta S = -k \log_e \left(\frac{V_A}{V}\right)^{n_A} . \left(\frac{V_B}{V}\right)^{n_B}$ $\Delta S = -k \log_e \left(\frac{V_A}{V}\right)^{n_A} - k \log_e \left(\frac{V_B}{V}\right)^{n_B}$ $\Delta S = -kn_A \log_e \left(\frac{V_A}{V}\right) - kn_B \log_e \left(\frac{V_B}{V}\right)$	(2.30)

İdeal gazlarda aynı sıcaklık ve basınçta hacim, atom sayıları ile orantılı

$\frac{n_A}{n} = \frac{V_A}{V}$ $\frac{n_B}{n} = \frac{V_B}{V}$ n = A ve B atomlarının toplam sayısı.	(2.31)

Aynı zamanda n_A/n ve n_B/n, sistemdeki A ve B' nin kimyasal bileşimleridir,

$$\frac{n_A}{n} = \frac{V_A}{V} = C$$

$$\frac{n_B}{n} = \frac{V_B}{V} = (1 - C) \qquad (2.32)$$

C= A' nın bileşimi, (1-C) = B' nin kimyasal bileşimi

Karışımın entropisi kimyasal bileşimlerin fonksiyonu olarak;

$$\Delta S = -kn\left(\frac{n_A}{n}\right)\log_e C - kn\left(\frac{n_B}{n}\right)\log_e(1 - C)$$

$$= -knC\log_e C - kn(1 - C)\log_e(1 - C) \qquad (2.33)$$

Bir mol gaz için atom sayısı = Avagadro Sayısı (N)

Boltzman sabiti = bir atom için gaz sabiti;

$$k = \frac{R}{N}$$	(2.34)

R = gaz sabiti (2kal./ mol), N = Avagadro sayısı

$$kn = kN = R$$	(2.35)

Sonuç olarak karışımın entropi eşitliği;

$$\Delta S = -R\left[C\log_e C + (1-C)\log_e(1-C)\right]$$	(2.36)