

MIT Açık Ders Malzemeleri

<http://ocw.mit.edu>

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği  
2007 Güz

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için

<http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr>

sitesini ziyaret ediniz.

# I. Termodinamik

## I.A Temel Tanımlar

- **Termodinamik** *makroskopik sistemlerin denge özelliklerinin olgusal bir tarifidir.*
- \* *Olgusal* bir tarif olarak, termodinamik, yasalarıyla özetlenen bir takım deneysel gözlemlere dayanır. Bu gözlemler temel alınarak oluşturulan tutarlı bir mantıksal ve matematiksel yapı ile çeşitli yararlı kavramlara ve çeşitli nicelikler arasında sınanabilir bağıntılara ulaşılır. Termodinamiğin yasaları ancak doğanın daha temel (mikroskopik) bir teorisiyle doğrulanabilir. Örneğin, istatistiksel mekanik, çok sayıda parçacığın hareketi için yazılmış klasik veya kuantum mekaniksel denklemlerden başlayarak bu yasaları elde etmeye çabalar.
- \* Çalışılan bir sistemin özellikleri, zamana göre ilgilenilen süreler boyunca (gözlem zamanı) kayda değer ölçüde değişmediğinde *dengede* olduğu söylenir. Gözlem zamanına bağımlı oluşu denge kavramını öznel kılar. Örneğin, pencere camı onlarca yıl bir katı olarak denge durumunda sayılabilirken, binlerce yıllık bir zaman ölçeğinde bir akışkan gibi davranır. Diğer uçta, evrenin büyük patlamadan sonraki ilk dakikalarında, madde ve ışınımın dengede olduğunu addetmek tamamen yerindedir.
- \* Dengedeki bir makroskopik sistem birtakım *termodinamik koordinatlar veya durum fonksiyonları* ile tanımlanır. Bu tip koordinatlara örnek olarak, basınç ve hacim (akışkan için), yüzey gerilimi ve alan (film için), gerilme ve uzunluk (tel için), elektrik alan ve polarizasyon (dielektrik için), ..., verilebilir. *Kapalı* bir sistem, mekanikteki noktasal parçacığa benzer bir idealleştirilmiştir, öyle ki, sistemin çevresiyle ısı alışverişine izin vermeyen *adyabatik duvarlarla* tamamen yalıtıldığı varsayılır. Buna karşın, *açık* sistemlerde *diatermik duvarlar* ısı alışverişine izin verirler. Yukarıdaki mekanik koordinatlara ek olarak, ilerideki bölümlerde tanımlanacağı gibi, termodinamiğin yasaları, başka denge durum fonksiyonlarının varlığını da gerektirmektedir.

## I.B Sıfırıncı yasa

Termodinamiğin sıfırıncı yasası termal dengenin geçişken doğasını tanımlar:

- *Eğer iki sistem, A ve B, üçüncü bir C sistemiyle ayrı ayrı dengedeyse, o zaman A ve B sistemleri kendi aralarında da dengededir.*

Görünürdeki basitliğine rağmen, sıfırıncı yasa, önemli bir durum fonksiyonu olarak gözlemsel sıcaklık  $\Theta$ 'nin varlığını gerektirir, öyle ki dengedeki sistemler aynı sıcaklıktadırlar.

**İspat:** A, B ve C sistemlerinin denge durumları sırasıyla  $\{A_1, A_2, \dots\}$ ,  $\{B_1, B_2, \dots\}$  ve  $\{C_1, C_2, \dots\}$  koordinatlarıyla tanımlanmış olsun. A ve C'nin dengede olduğu varsayımı, A ve C'nin koordinatları arasında bir kısıtı gerektirir, örneğin  $A_1$ 'deki bir değişime  $\{A_2, \dots; C_1, C_2, \dots\}$  kümesindeki bazı değişimler eşlik etmelidir ki A ve C arasındaki denge korunabilsin. Bu kısıtı

$$f_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0 \quad (I.1)$$

olarak gösterelim. B ve C arasındaki denge benzer bir kısıtı gerektirir,

$$f_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0 \quad (I.2)$$

Bu denklemlerin herbiri  $C_1$  için çözülebilir,

$$\begin{aligned} C_1 &= F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, \dots), \\ C_1 &= F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, \dots). \end{aligned} \quad (I.3)$$

Dolayısıyla, eğer C ayrı ayrı A ve B ile dengede ise

$$F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, \dots) = F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, \dots). \quad (I.4)$$

olmalıdır. Bununla birlikte, sıfırıncı yasa gereğince,

$$f_{AB}(A_1, A_2, \dots; B_1, B_2, \dots) = 0. \quad (I.5)$$

kısıtını gerektiren, A ve B arasında da denge vardır. Dolayısıyla (I.4) denklemini C'nin koordinatlarını yok ederek sadeleştirmek mümkün olmalıdır. Bu yüzden, A ve B'nin denge koşulu, (I.5),

$$\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta_B(B_1, B_2, \dots), \quad (I.6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Yani denge, termodinamik koordinatların bir  $\Theta$  fonksiyonuyla tanımlanır. Bu fonksiyon durum denklemini belirtir, ve A'nın eşsıcaklık eğrileri  $\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta$  koşulu ile belirlenir.

**Örnek:** Şu üç sistemi ele alalım: (A)  $F$  gerilimine sahip  $L$  uzunluğunda bir tel, (B)  $B$  manyetik alanı altında  $M$  mıknatıslanmasına sahip bir paramıknatis, ve (C)  $P$  basıncında hacmi  $V$  olan bir gaz. Bu sistemler dengedeysen, koordinatları arasında şu kısıtların sağlandığını gözlemler göstermektedir:

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)(L - L_0) - cF - K(L - L_0) &= 0, \\ \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)M - dB &= 0. \end{aligned} \quad (I.7)$$

Şüphesiz bu kısıtlar üç ayrı deneysel sıcaklık fonksiyonu olarak düzenlenebilirler:

$$\Theta \propto \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = c \left(\frac{F}{L - L_0} - K\right) = d \frac{B}{M}. \quad (I.8)$$

Bunlar aşağıdaki sistemlerin bilinen durum denklemleridir:

$$\begin{cases} (P + a/V^2)(V - b) = Nk_B T & \text{(van der Waals gazı)} \\ M = (N\mu_B^2 B)/(3k_B T) & \text{(Curie paramıknatisi)} \\ F = (K + DT)(L - L_0) & \text{(lastik için Hook yasası)} \end{cases} \quad (I.9)$$

*İdeal gaz sıcaklık ölçeği:* Yukarıdaki örneğin işaret ettiği gibi sıfırıncı yasa sadece eşsıcaklıkların varlığını belirtir. Bu aşamada pratik bir sıcaklık ölçeği tanımlamak için bir referans sistemi gereklidir. Termodinamikte *ideal gaz* önemli bir yer tutar ve bu referansı bize sağlar. Deneysel gözlemler basınç ve hacim çarpımının, yeterince seyreltik olan her gazın eşsıcaklık eğrileri boyunca sabit olduğunu gösterir. İdeal gaz olarak adlandırılan işte bu gerçek gazların *seyreltik* limiti olup ideal gazın sıcaklığı basınç hacim çarpımıyla orantılıdır. Oran sabiti de buz-su-buhar sisteminin üçlü noktasının sıcaklığı referans alınarak, 1954'te yapılan 10. Ağırlıklar ve Ölçüler Genel Konferansı'nda 273.16 derece Kelvin ( $^{\circ}K$ ) olarak belirlenmiştir. Seyreltik bir gazı (yani  $P \rightarrow 0$ ) termometre olarak kullanarak bir sistemin sıcaklığı şöyle bulunur:

$$T(^{\circ}K) \equiv 273.16 \times \left( \lim_{P \rightarrow 0} (PV)_{\text{sistem}} / (PV)_{\text{buz-su-buhar}} \right) \quad (I.10)$$

## I.C Birinci yasa

Şimdi farklı denge durumları arasındaki dönüşümleri inceleyelim. Bu tip dönüşümler sistem üzerinde *iş* yaparak veya sisteme *ısı* vererek elde edilebilir. Birinci

yasa, iş ve ısının her ikisinin *enerji* biçimleri olduğunu ve toplam enerjinin korunduğunu ifade eder. Bu ifadeyi aşağıdaki şekilde biçimlendireceğiz:

- *Aksi taktirde adiyabatik olarak izole edilmiş bir sistemin durumunu değiştirmek için gereken iş miktarı, sadece ilk ve son durumlara bağlı olup işin hangi yolla yapıldığı veya sistemin içinden geçtiği ara evrelere bağlı değildir.*

Bunun sonucu olarak, bir başka durum fonksiyonunun, yani içsel enerji  $E(\mathbf{X})$ 'in varlığına hükmederiz.  $E(\mathbf{X})$ , ilk durum  $\mathbf{X}_i$ 'den son durum  $\mathbf{X}_f$ 'ye *adyabatik* bir dönüşüm için gereken iş miktarı  $\Delta W$ 'dan, belirsiz bir sabite kadar, elde edilebilir:

$$\Delta W = E(\mathbf{X}_f) - E(\mathbf{X}_i). \quad (\text{I.11})$$

Genel (adyabatik olmayan) bir dönüşümde iş miktarı içsel enerjideki değişime eşit değildir. Aradaki fark,  $\Delta Q = \Delta E - \Delta W$ , sistemin çevresinden aldığı ısı miktarı olarak tanımlanır. Bariz olarak bu tip dönüşümlerde  $\Delta Q$  ve  $\Delta W$  birbirinden bağımsız olarak durumun fonksiyonları değildir, şöyle ki, sadece sistemin son durumlarına değil, işin uygulama yolu gibi dış etkenlere bağlıdırlar. Bunu vurgulamak üzere diferansiyel bir dönüşüm için

$$dQ = dE - dW \quad (\text{I.12})$$

yazarız. Burada  $dE = \sum_i \partial_i E dX_i$  türevleyerek elde edilebilirken,  $dQ$  ve  $dW$  genel olarak elde edilemez. Ayrıca, iş ve ısı terimlerinin işaretlerinin sisteme *eklenen* enerjiyi göstermek üzere seçildiğine dikkat ediniz.

*Durağanımsı* (quasi-static) dönüşüm, yeterince yavaş uygulanan, dolayısıyla sistemin her zaman dengede kaldığı bir dönüşümdür. Yani, dönüşümün tüm aşamalarında sistemin termodinamik koordinatları tanımlı ve ilkesel olarak hesaplanabilir. Bu gibi dönüşümler için, sistem üzerinde yapılan iş (yada aynı büyüklükte ama ters işaretli olarak sistem tarafından yapılan iş) bu koordinatlardaki değişimlere bağlanabilir. Tipik olarak  $\{\mathbf{X}\}$  durum fonksiyonları, bir *genelleştirilmiş yerdeğiştirmeler* kümesi  $\{x\}$  ve bunlarla eşlenik *genelleştirilmiş kuvvetler*  $\{\mathbf{J}\}$  olarak bölünüp, bir sonsuzküçük durağanımsı dönüşüm için

$$dW = \sum_i J_i dx_i. \quad (\text{I.13})$$

yazılabilir. Tablo [1]'de bu tip koordinatların bazı yaygın örnekleri verilmiştir. Dikkat etmek gerekir ki, yerdeğiştirme genellikle *kapsamsal* (extensive) bir niceliktir, yani

sistemin büyüklüğüyle orantılıdır. Öte yandan, kuvvet, *yoğun* (intensive) bir nicelik olup sistem büyüklüğünden bağımsızdır. Ayrıca, basınç geleneksel olarak bir yayı geren kuvvet gibi değil, tersine, sistem tarafından duvarlara uygulanan kuvvetten hesaplanır. Hidrostatik iş teriminde genellikle yer alan eksi işaretinin kaynağı budur.

Sistem	Kuvvet	Yerdeğiştirme
Tel	Gerilim $F$	Uzunluk $L$
Film	Yüzey Gerilimi $S$	Alan $A$
Akışkan	Basınç $-P$	Hacim $V$
Mıknatıs	Manyetik Alan $H$	Mıknatıslanma $M$
Dielektrik	Elektrik Alan $E$	Kutuplaşma $P$
Kimyasal Tepkime	Kimyasal Potansiyel $\mu$	Parçacık Sayısı $N$

**Tablo 1:** Genelleştirilmiş Kuvvetler ve Yerdeğiştirmeler

*Joule'ün Serbest Genleşme Deneyi:* İdeal gazın bir başka önemli özelliği içsel enerjisinin davranışdır. Gözlemler, böyle bir gaz adyabatik olarak (durağanımsı olması şart değil)  $V_i$  hacminden  $V_f$  'ye genleştiğinde, ilk ve son sıcaklığının aynı olduğunu gösterir. Dönüşüm adyabatik olduğundan ( $\Delta Q = 0$ ) ve sistem üzerinde dışarıdan yapılan bir iş olmadığından ( $\Delta W = 0$ ) gazın içsel enerjisi değişmez. Genleşme süreci boyunca gazın basınç ve hacmi değişip sıcaklığı değişmediğinden, içsel enerjinin sadece sıcaklığa bağlı olduğu sonucunu çıkarırız, yani  $E(V,T) = E(T)$ . İdeal gazın bu özelliği, 1. sınav değerlendirme problemlerinde gösterileceği gibi aslında durum denkleminin biçiminin bir sonucudur.

*Tepki fonksiyonları* bir sistemin makroskopik davranışını betimlemek için kullanılan olağan araçlardır. Bu fonksiyonlar deneysel olarak, termodinamik koordinatların değişiminden dış algılayıcılarla ölçülürler. Sıkça kullanılan bazı tepki fonksiyonları şunlardır:

Isı sığaları sisteme ısı eklendiğinde sıcaklığındaki değişimden elde edilir. Isı bir durum fonksiyonu olmadığından, hangi yolla ısının sağlandığı da belirtilmelidir. Örneğin, bir gaz için ısı sığalarını sabit hacim veya sabit basınçta hesaplayabiliriz, sırasıyla  $C_V = dQ/dT|_V$  ve  $C_P = dQ/dT|_P$ . Bunlardan ikincisi daha büyüktür çünkü verilen ısının bir kısmı hacim değişikliğinde yapılan işte kullanılır:

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE - dW}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE + PdV}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V, \\
 C_P &= \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \left. \frac{dE - dW}{dT} \right|_P = \left. \frac{dE + PdV}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P.
 \end{aligned} \tag{I.14}$$

Kuvvet sabitleri (sonsuzküçük) yerdeğiştirmenin kuvvete oranının ölçüsüdür ve yay sabitlerinin genelleştirilmiş halidir. Örnek olarak, bir gazın eşisil sıkıştırılabilirliği  $\kappa_T = -\partial V / \partial P|_T / V$ , ve bir mıknatısın alınganlığı  $\chi_T = -\partial M / \partial B|_T / V$  verilebilir. İdeal gazın durum denkleminde  $PV \propto T$  olduğundan,  $\kappa_T = 1/P$  elde ederiz.

Isıl Tepkiler termodinamik koordinatlardaki sıcaklığa göre değişimi gösterirler. Örneğin, bir gazın genleşebilirliği  $\alpha_P = \partial V / \partial T|_P / V$  olup, ideal gaz için  $1/T$ 'ye eşittir.

İdeal gazın içsel enerjisi sadece sıcaklığına bağlı olduğundan,  $\partial E / \partial T|_V = \partial E / \partial T|_P = dE / dT$ , ve denklem (I.14) kullanılarak

$$C_P - C_V = P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = PV \alpha_P = \frac{PV}{T} \equiv Nk_B. \tag{I.15}$$

yazılabilir. Son eşitlik kapsamsallığın bir sonucudur: verili bir miktar ideal gazda  $PV/T$  sabiti gazdaki parçacık sayısı  $N$  ile orantılıdır; ve bu oran, değeri  $k_B \approx 1.4 \times 10^{-23} J^\circ K^{-1}$  olan Boltzman sabitidir.