MIT Açık Ders Malzemeleri

http://ocw.mit.edu

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği

2007 Güz

I.D İkinci Yasa

Termodinamiğin tarihsel gelişimi, 19. yüzyıldaki endüstriyel devrimi ve ısı makinelerinin ortaya çıkışını takip eder. Makinelerin verimliliği gibi pratik kaygıların, nasıl entropi gibi soyut kavramlara öncülük edebildiğini görmek ilginçtir.

İdealize edilmiş bir *ısı makinesi*, ısı kayanağından (örneğin kömür ateşi) belli bir miktar ısı (Q_H) alıp, bunun bir miktarını (W) işe çevirip, geri kalan ısıyı (Q_C) ısı emen bir sisteme (atmosfer gibi) boşaltarak çalışır. Bu makinenin verimliliği şu şekilde hesaplanır:

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} \leq 1. \tag{I.16}$$

İdeal bir *soğutucu*, tersine çalışan bir makine gibidir, yani W işini kullanarak, soğuk bir sistemden Q_C ısısını alıp daha yüksek sıcaklıktaki bir sisteme Q_H ısısını boşaltır. Bir soğutucunun performansının ölçüsünü benzer şekilde tanımlayabiliriz:

$$\omega = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}. \tag{I.17}$$

Termodinamiğin birinci yasası, \`birinci türden devridaim makineleri' denilen, yani hiç enerji harcamadan iş üreten makinelere imkan vermez. Ancak, suyu buza çevirerek iş üreten bir makine, enerjinin korunumunu ihlal etmez. Böyle bir \`ikinci türden devridaim makinesi' dünyanın enerji problemini kesinlikle çözebilirdi, fakat termodinamiğin ikinci yasası da buna imkan vermez. Isı akışının doğal yönünün sıcak cisimden soğuk olana doğru olduğu gözlemi termodinamiğin ikinci yasasının özünü oluşturur. İkinci yasanın başka bazı farklı formülasyonları da vardır. Bunlardan iki tanesi şöyledir:

- **Kelvin'in ifadesiyle**: *Tek sonucu, ısının tamamen işe çevrilmesi olan bir işlem, mümkün değildir.*
- **Clausius'un ifadesiyle**: *Tek sonucu, soğuk bir cisimden daha sıcak bir cisme ısı transferi olan bir işlem, mümkün değildir.*

Mükemmel bir makine birinci ifadeyle, mükemmel bir soğutucu ise ikinci ifadeyle imkansız kılınır. Aslında bu iki ifade, aşağıda gösterileceği gibi, denktir.

Kelvin ve Clausius'un ifadelerinin denkliğini kanıtlamak için önce bu ifadelerden biri geçersiz ise diğerinin de geçersiz olması gerektiğini gösterelim.

(a) Düşük bir sıcaklık T_C'den, yüksek bir sıcaklık T_H'ye, Q ısısını taşıyarak Clausius'un ifadesini ihlal eden bir makine olduğunu varsayalım. Bu iki sıcaklık arasında çalışan bir başka makine daha düşünelim, öyle ki T_H 'den Q_H ısısını alsın ve T_C'ye Q_C ısısını versin. İkisi birlikte, T_H'den $Q_H - Q$ ısısını alır, $Q_H - Q_C$'ye eşit bir iş yapar, ve T_C 'ye $Q_C - Q$ ısısını aktarır. İkinci makinenin çıktısını $Q_C = Q$ olacak şekilde ayarlarsak, net sonuç %100 verimli bir makine olur ki, bu Kelvin'in ifadesinin ihlali olur.

(b) Diğer durumda, Q ısısını alıp tamamiyle işe çevirerek Kelvin yasasını ihlal eden bir makine varsayalım. Bu makinenin iş çıktısı, bir soğutucuyu çalıştırmak için kullanılabilir, ki bunun net sonucu Clausius'un ifadesini ihlal ederek soğuk bir cisimden daha sıcak olana ısı transferi yapmaktır.

Bu ifadeler, oldukça bariz ve niteliksel tanımlamalar olarak görülebilirse de, sonraki bölümlerde gösterileceği gibi bunların önemli niceliksel gerektirmeleri vardır.

I.E Carnot Makineleri ve Termodinamik Sıcaklık

- *Carnot makinesi, tersinir olan, bir çevrimde çalışan, tüm ısı alışverişleri bir kaynak sıcaklığı T_H ve çıkış sıcaklığı T_C'de olan her makinedir*.

Tersinir işlem, sadece giriş ve çıkışları yer değiştirilerek zamanda ters yönde yürütülebilen bir işlemdir. Mekanikteki sürtünmesiz hareketin termodinamikteki karşılığıdır. Zamandaki tersinirlik dengeyi gerektirdiğinden, tersinir bir dönüşüm durağanımsı olmak zorundadır, ama tersi doğru olmak zorunda değildir (örneğin sürtünmeden dolayı enerji kaybı varsa). Bir *çevrim*de çalışan makine, işlemin sonunda başlangıçtaki içsel durumuna geri döner. Carnot makinesinin ayırıcı özelliği, çevreyle ısı alışverişinin sadece iki sıcaklık değerinde olmasıdır. Sıfırıncı yasa bize, bu ısı alışverişleri için T_H ve T_C'de iki eşsıcaklık eğrisi seçebilmeyi sağlar. Carnot çevrimini tamamlamak için bu iki eşsıcaklık eğrisini, koordinat uzayında *adyabatik* yollarla birleştirmemiz gerekir. Isı, bir durum fonksiyonu olmadığından, bu yolları nasıl kuracağımızı genel olarak bilemeyiz. Neyse ki, bu aşamada, içinde ideal gaz kullanarak çalışan bir Carnot makinesi tasarlamak için yeterli bilgimiz var. Uygulama amacıyla, içsel enerjisi

$$E = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} PV$$

olan, tek atomlu bir ideal gaz için adyabatik eğrileri hesaplayalım. Durağanımsı bir yol boyunca

$$đQ = dE - đW = d(\frac{3}{2}PV) + PdV = \frac{5}{2}PdV + \frac{3}{2}VdP. \qquad (I.18)$$

Adyabatik olma koşulu, yani $đQ = 0$, şöyle bir yol gerektirir

$$\frac{dP}{P} + \frac{5}{3}\frac{dV}{V} = 0, \quad \Longrightarrow \quad PV^{\gamma} = \text{sabit}, \quad , \qquad (I.19)$$

$\gamma = 5/3$ olmak üzere. Adyabatik eğriler eşsıcaklık eğrilerinden açıkça ayrıktırlar, ve Carnot çevrimini tamamlamak üzere bu eğrilerden iki tanesini seçip eşsıcaklık eğrilerimizle kesiştirebiliriz. $E \propto T$ varsayımı gerekli değildir, 1. sınav değerlendirme sorularında herhangi bir $E(T)$ için adyabatik eğrileri oluşturacaksınız. Aslında, benzer yapılandırmalar, $E(J,x)$ şeklinde iki parametreli tüm sistemlerde mümkündür.

- **Carnot Teoremi:** *İki rezervuar (sıcaklıkları T_H ve T_C olan) arasında çalışan hiçbir makine Carnot makinesinden daha verimli değildir.*

İspat: Carnot makinesi tersinir olduğundan, bir soğutucu olarak ters yönde çalıştırılabilir. Carnot olmayan makinesyi, Carnot makinesini ters yönde çalıştırmak için kullanalım. Canot olmayan ve Carnot makinelerinin ısı alışverişlerini sırasıyla, Q_H, Q_C ve Q'_H, Q'_C olarak gösterelim. İki makinenin net etkisi T_H'den T_C'ye $Q_H - Q'_H = Q_C - Q'_C$ kadar ısı aktarmaktır. Clausius'un ifadesine göre, aktarılan ısı miktarı eksi olamaz, yani $Q_H \geq Q'_H$. İşlem sırasında makineler aynı miktarda, W kadar iş yaptığından,

$$\frac{W}{Q_H} \leq \frac{W}{Q'_H}, \quad \Longrightarrow \quad \eta_{\text{Carnot}} \geq \eta_{\text{Carnot olmayan}} \qquad (I.20)$$

Sonuç: Tüm tersinir (Carnot) makineler aynı *evrensel* verimlilik $\eta(T_H, T_C)$'ye sahiptir, çünkü her biri diğerini ters yönde çalıştırmakta kullanılabilir.

Termodinamik Sıcaklık Ölçeği: Önceden gördüğümüz gibi, en azından teorik olarak, ideal gaz (veya iki parametreli başka bir sistem) temelinde çalışan bir Carnot makinesi yapmak mümkündür. Şimdi de görüyoruz ki, kullanılan malzeme, tasarım ve yapımdan bağımsız olarak, tüm çevrimsel ve tersinir makineler aynı teorik maksimum verimliliğe sahiptir. Maksimum verimlilik sadece iki sıcaklık değerine bağlı olduğundan, bir sıcaklık ölçeği olarak kullanılabilir. Böyle bir sıcaklık ölçeğinin cazip özelliği, kullanılan malzemenin özelliklerinden bağımsız olmasıdır (örneğin ideal gaz). Bu ölçeği oluşturmak için, önce $\eta(T_H, T_C)$'nın bu iki sıcaklığa nasıl bağlı olduğunu bulalım. Seri bağlanmış olarak çalışan iki Carnot makinesi düşünelim; biri T_1 ve T_2, diğeri T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında çalışsın ($T_1 > T_2 > T_3$). Bu iki makinenin ısı alışverişlerini ve iş çıktılarını sırasıyla Q_1, Q_2, W_{12} ve Q_2, Q_3, W_{23} ile gösterelim. Dikkat edilirse, birinci makine tarafından verilen ısı ikinci tarafından alınır ve birleşik etkisi, ısı alışverişleri Q_1, Q_3 ve iş çıktısı $W_{13} = W_{12} + W_{23}$ olan, yine bir Carnot makinesidir (her bir bileşen tersinir olduğundan). Bu üç ısı değeri arasındaki bağıntılar şöyledir:

$$Q_2 = Q_1 - W_{12} = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)],$$

$$Q_3 = Q_2 - W_{23} = Q_2[1 - \eta(T_2, T_3)] = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)][1 - \eta(T_2, T_3)],$$

$$Q_3 = Q_1 - W_{13} = Q_2[1 - \eta(T_1, T_3)].$$

Son iki ifadenin karşılaştırılmasıyla

$$[1 - \eta(T_1, T_3)] = [1 - \eta(T_1, T_2)][1 - \eta(T_2, T_3)]. \tag{I.21}$$

bulunur. Bu özellik, $1 - \eta(T_1, T_2)$'nin $f(T_2)/f(T_1)$ biçiminde bir oran olarak yazılabilmesini sağlar. Bu oran alışılageldiği üzere T_2/T_1 alınırsa,

$$\begin{aligned} 1 - \eta(T_1, T_2) &= \frac{Q_2}{Q_1} \equiv \frac{T_2}{T_1}, \\ \longrightarrow \eta(T_H, T_C) &= \frac{T_H - T_C}{T_H}. \end{aligned} \tag{I.22}$$

Denklem (I.22), sıcaklığı bir oran sabiti dışında belirler. Sabitin değeri, su, buz ve buhar üçlü noktasının sıcaklığı olarak $273.16°K$ seçilerek bulunur. Bu bölüm boyunca Θ ve T simgelerini birbirlerinin yerine kullandım. Gerçekten de kusursuz bir gaz için Carnot çevrimini çalıştırarak (bkz. 1. sınav değerlendirme problemleri), ideal gaz ve termodinamik sıcaklık ölçeklerinin birbirine denk olduğu gösterilebilir. Açıkçası, termodinamik ölçek pratik anlamda kullanışlı değildir; avantajı, malzeme özelliklerinden bağımsız oluşuyla kavramsal açıdandır. Tüm termodinamik sıcaklıklar sıfırdan büyüktür, çünkü denklem (I.22) gereğince T sıcaklığından alınabilecek ısı T ile orantılıdır. Eksi sıcaklıklar mümkün olsaydı, eksi ve artı sıcaklıklar arasında çalışan bir makine her iki rezervuardan da ısı alıp toplamını işe çevirebilir, ve Kelvin'in ikinci yasayla ilgili ifadesini ihlal ederdi.

I.F Entropi

Aşağıdaki teorem, ikinci yasayı kullanarak bir başka durum fonksiyonu tanımlamamızı sağlar.

- **Clausius Teoremi**: Tüm çevrimsel dönüşümler için (tersinir olsun veya olmasın), $đQ$ sisteme T sıcaklığında sağlanan ısı artışı olmak üzere, $\oint đQ/T \leq 0$.

İspat: Çevrimi, sistemin ısı ($đQ$) veya iş ($đW$) biçiminde enerji aldığı, bir dizi sonsuzküçük dönüşüme bölebiliriz. Sistemin her bir aralıkta dengede olması gerekmez. Sistem tüm ısı alışverişlerini, rezervuarlarından biri sabit T_0 sıcaklığında olan bir Carnot makinesinin diğer bağlantısı üzerinden yapsın. $đQ$'nun işareti belirtilmediğinden, Carno makinesi her iki yönde bir dizi sonsuzküçük çevrimler yapmalıdır. Herhangi bir aşamada sisteme $đQ$ ısısını vermek için makine sabit rezervuardan $đQ$ ısısını çekmelidir. Eğer ısı sistemin yerel olarak T sıcaklığındaki bir parçasına verilirse, denklem (I.22) gereğince,

$$đQ_R = T_0 \frac{đQ}{T}. \tag{I.23}$$

Çevrim tamamlandıktan sonra, sistem ve Carnot makinesi ilk durumlarına geri dönerler. Toplam işlemin net sonucu, rezervuardan $Q_R = \oint đQ_R$ ısısını alıp, W işine çevirmektir. $W = Q_R$ işi, Carnot makinesince yapılan iş elemanlarının *ve* tüm çevrimde sistem tarafından yapılan işin toplamıdır. İkinci yasanın Kelvin'in ifadesi gereğince, $Q_R = W \leq 0$, yani,

$$T_0 \oint \frac{đQ}{T} \leq 0, \quad \Longrightarrow \quad \oint \frac{đQ}{T} \leq 0, \tag{I.24}$$

çünkü $T_0 > 0$. Dikkat etmek gerekir ki, denklem (I.24)'teki T, çevrim boyunca kesin tanımlanabildiği, sadece durağanımsı işlemlerde, tüm sistemin sıcaklığını ifade eder. Aksi halde, sadece, Carnot makinesinin ısı elemanlarını aktardığı bölgenin (mesela sistemin sınırlarının) yerel sıcaklığıdır.

Calusius teoreminin **sonuçları**:

(1) *Tersinir bir çevrim* için $\oint đQ_{\text{rev}}/T = 0$, çünkü çevrimi ters yönde çalıştırdığımızda $đQ_{\text{rev}} \to -đQ_{\text{rev}}$, ve yukarıdaki teorem uyarınca $đQ_{\text{rev}}/T$ hem eksi değil, hem artı değil, dolayısıyla sıfırdır. Bu sonuç, $đQ_{\text{rev}}/T$ teriminin herhangi A ve B noktaları arasındaki integralinin yoldan bağımsız olmasını gerektirir, çünkü (1) ve (2) yolları için

$$\int_A^B \frac{đQ_{\text{rev}}^{(1)}}{T_1} + \int_B^A \frac{đQ_{\text{rev}}^{(2)}}{T_2} = 0, \quad \Longrightarrow \int_A^B \frac{đQ_{\text{rev}}^{(1)}}{T_1} = \int_A^B \frac{đQ_{\text{rev}}^{(2)}}{T_2}. \qquad (\text{I.25})$$

(2) Denklem (I.25)'i kullanarak, bir başka durum fonksiyonu daha tanımlayabiliriz: *entropi* S. İntegral yoldan bağımsız, ve sadece iki uç noktaya bağlı olduğundan

$$S(B) - S(A) \equiv \int_A^B \frac{đQ_{\text{rev}}}{T}. \qquad (\text{I.26})$$

Tersinir işlemler için, ısıyı artık $đQ_{\text{rev}} = TdS$ ifadesinden hesaplayabiliriz. Bu bize, sabit S koşulunu kullanarak, genel (çok değişkenli) bir sistem için adyabatik eğrileri oluşturma olanağını verir. Dikkat edilmelidir ki, denklem (I.26) entropiyi bir genel sabit haricinde tanımlar.

(3) A'dan B'ye tersinmez bir değişimi ele alalım. B'den A'ya tersinir bir yol kullanarak çevrimi tamamlayalım. O zaman

$$\int_A^B \frac{đQ}{T} + \int_B^A \frac{đQ_{\text{rev}}}{T} \leq 0, \quad \Longrightarrow \quad \int_A^B \frac{đQ}{T} \leq S(B) - S(A). \qquad (\text{I.27})$$

Bu sonuç, diferansiyel biçimde, tüm dönüşümler için $dS \geq đQ\ /\mathrm{T}$ olmasını gerektirir. Özellikle, herbiri ayrı ayrı dengede olan birtakım altsistemlerin adyabatik olarak yalıtılmasını düşünelim. Bir ortak denge durumuna gelirlerken, net $đQ = 0$ olduğundan $\delta S \geq 0$ olmalıdır. Dolayısıyla, adyabatik bir sistem, maksimum entropi değerine dengede ulaşır, çünkü kendiliğinden içsel değişimler S'yi sadece artırabilirler. Artan entropinin yönü, dolayısıyla, zaman okunun yönünü ve dengeye giden yolu gösterir.

(4) Tersinir (dolayısıyla durağanımsı) bir dönüşüm için, $đQ = TdS$ ve $đW = \sum_i J_i dx_i$ olup, birinci yasa gereğince

$$dE = đQ + đW = TdS + \sum_i J_i dx_i \,. \tag{I.28}$$

Denklem (I.28) tersinir bir dönüşüm için elde edilmesine rağmen, durum fonksiyonları arasında bir bağıntı olarak, termodinamikte genel anlamda geçerli bir eşitliktir. Ayrıca, dikkat edilirse, bu denklemde S ve T eşlenik değişkenler olarak görünür. Burada S yerdeğiştirme rolünü oynarken, T ise ona karşılık gelen kuvvettir.

(5) Bir termodinamik sistemi tanımlamak için gerekli *bağımsız değişkenlerin* sayısı da denklem (I.28)'den anlaşılabilir. Eğer bir sistem üzerinde iş yapmanın n yöntemi varsa, ki bu durumda sistem n tane eşlenik çift (J_i, x_i) ile temsil edilir, sistemi tarif edebilmek için $n+1$ tane bağımsız koordinat gerekir (mekanik koordinatlar arasındaki olası kısıtları ihmal ediyoruz). Örneğin, koordinatları $(E, \{x_i\})$ seçersek, denklem (I.28) gereğince,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{\mathbf{x}} = \frac{1}{T}, \quad \text{and} \quad \left.\frac{\partial S}{\partial x_i}\right|_{E, x_{j \neq i}} = -\frac{J_i}{T}. \tag{I.29}$$

($\mathbf{x}$ ve $\mathbf{J}$ kısaltma gösterimleri $\{x_i\}$ ve $\{J_i\}$ parametre kümeleri için kullanılacaktır.)