

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.G Dengeye Yaklaşma ve Termodinamik Potansiyeller

Denge dışı sistemlerin dengeye doğru evrimi termodinamiğin ikinci yasası uyarınca olur. Örneğin, önceki bölümde gösterdik ki adyabatik olarak yalıtılmış bir sistemde, entropi her ani değişimde artmak zorundadır ve denge durumunda en yüksek değerine erişir. Peki ya adyabatik olarak yalıtılmamış ve dış mekanik işe maruz kalabilecek denge dışı sistemler? Bu durumda, sistem dengeye ulaştığında uçdeğerine erişen başka termodinamik potansiyeller tanımlamak genellikle mümkündür.

Isı alışverişi olmadığına ($dQ=0$), **entalpi** uygun olan fonksiyondur, ve sistem mekanik dengeye bir *sabit dış kuvvetle* gelir. Minimum entalpi ilkesi, sadece, kararlı mekanik dengenin sistemin net potansiyel enerjisinin dış etmenle birlikte minimizasyonu ile elde edildiği gözlemi ifade eder. Örneğin, doğal uzunluğu L_0 ve yay sabiti K olan bir yay alalım ve bu yay, kütlesi m olan bir parçacığın uyguladığı kuvvete maruz kalsın. Yay $x = L - L_0$ kadar uzadığında, parçacığın potansiyel enerjisi $-mgx$ kadar değişirken, yayın içsel enerjisi $Kx^2/2$ olur. Mekanik denge, $Kx^2/2 - mgx$ ifadesinin $x_{eq} = mg/K$ uzama değerinde minimize edilmesiyle bulunur. Uzamanın herhangi bir başka değeri için, yay başlangıçta salınımlar yaparak, sürtünmeden dolayı x_{eq} noktasında durgunluğa erişir. Sabit genelleştirilmiş kuvvetler \mathbf{J} altında genelleştirilmiş yer değiştirme \mathbf{x} için sistem üzerinde yapılan iş $dW \leq \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}$ olarak yazılır (eşitlik tersinir bir değişim için geçerlidir, ama genellikle yapılan dış işte sürtünmeye kayıplar vardır). $dQ = 0$ olduğundan, birinci yasa, yani $\delta E \leq \mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x}$, kullanılarak

$$H = E - \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} \text{ olmak üzere, } \delta H \leq 0 \quad (\text{I.30})$$

elde edilir. Burada H entalpidir. H 'nin dengedeki değişimleri şu şekilde yazılabilir:

$$dH = dE - d(\mathbf{J} \cdot \mathbf{x}) = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} = TdS - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J}. \quad (\text{I.31})$$

Denklem (I.31)'deki eşitlik ve denklem (I.30)'daki eşitsizlik kafa karışıklığına yolaçabilir. Dikkat edilirse, denklem (I.30), durumun fonksiyonu olmayan bir parametre (yukarıdaki örnekte yaya bağlanan parçacığın hızı gibi) değiştirilirken H 'nin dengeye ulaşırken nasıl değiştiğini gösterir. Buna karşın, denklem (I.31) denge koordinatları arasında bir bağıntıyı tanımlar. Bu iki durumu ayırdetmek için, ilk bahsedilen denge dışı değişimleri δ ile göstereceğim.

Entalpiyi tanımlamak için (S, \mathbf{J}) koordinat kümesi doğal tercihtir, ve denklem (I.31) gereği

$$x_i = - \left. \frac{\partial H}{\partial J_i} \right|_{S, J_{j \neq i}} \quad (\text{I.32})_{tr}$$

Entalpinin sıcaklıkla değişimleri sabit kuvvet altındaki ısı sığalarıyla ilişkilidir. Örneğin, Yalnız, dikkat edilirse, H 'yi daha doğal değişkeni olan S yerine T cinsinden ifade edecek bir değişken dönüşümü gereklidir.

$$C_P = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \left. \frac{dE + PdV}{dT} \right|_P = \left. \frac{d(E + PV)}{dT} \right|_P = \left. \frac{dH}{dT} \right|_P. \quad (I.33)$$

Helmholtz Serbest enerjisi, mekanik işin olmadığı durumlarda ($dW = 0$), eşisıl dönüşümler için kullanışlıdır. Clausius teoreminden, bir sistemin sabit sıcaklık T 'de ısı alımı, $dQ \leq T\delta S$ ilişkisini sağlar. Dolayısıyla, $\delta E = dQ + dW \leq T\delta S$, ve

$$\delta F \leq 0. \quad \text{Burada} \quad F = E - TS \quad (I.34)$$

Helmholtz serbest enerjisidir. Aşağıdaki eşitlikler gereğince

$$dF = dE - d(TS) = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - SdT - TdS = -SdT + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}, \quad (I.35)$$

(T, \mathbf{x}) koordinat kümesi (iş yapılmayan eşisıl dönüşüm sırasında sabit tutulan nicelikler) serbest enerjiyi ifade etmekte en uygundur. Denge kuvvetleri ve entropi şöyle elde edilebilir

$$J_i = \left. \frac{\partial F}{\partial x_i} \right|_{T, x_{j \neq i}}, \quad S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{\mathbf{x}}. \quad (I.36)$$

İşsel enerji de F 'den hesaplanabilir:

$$E = F + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{\mathbf{x}} = -T^2 \left. \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right|_{\mathbf{x}}. \quad (I.37)$$

Gibbs Serbest Enerjisi, sabit kuvvet altında mekanik iş içeren eşisıl dönüşümlerinde uygun düşer. İş ve sisteme ısı girişleri için doğal eşitsizlikler şunlardır: $dW \leq \mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x}$ ve $dQ \leq T\delta S$. Dolayısıyla, $\delta E \leq T\delta S + \mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x}$ olup,

$$\delta G \leq 0 \quad \text{elde edilir. Burada} \quad G = E - TS - \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} \quad (I.38)$$

Gibbs serbest enerjisidir. G 'nin değişimleri

$$dG = dE - d(TS) - d(\mathbf{J} \cdot \mathbf{x}) = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - SdT - TdS - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} = -SdT - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J}, \quad (I.39)$$

olarak yazılır ve en kolay (T, \mathbf{J}) cinsinden ifade edilir.

	$dQ = 0$	Constant T
$dW = 0$	$\delta S \geq 0$	$\delta F \leq 0$
Sabit \mathbf{J}	$\delta H \leq 0$	$\delta G \leq 0$

Tablo 2: Termodinamik potansiyellerce sağlanan eşitsizlikler.

Tablo (2), termodinamik fonksiyonlar üzerine yukarıda elde ettiğimiz sonuçları özetliyor. Denklem (I.30), (I.34), ve (I.38) özel bir durumu tarif etmek için değişkenleri en doğal koordinat kümesine çeviren Legendre dönüşümlerinin örnekleridir. Şimdiye kadar, sistemdeki parçacık sayısının sabit olduğunu örtülü olarak varsaydık. Kimyasal tepkimelerde ve iki faz arasındaki dengelerde, bir unsurdaki parçacık sayısı değişebilir. Parçacık sayısındaki değişim, zorunlu olarak içsel enerjide değişimleri gerektirir, ki bu da kimyasal iş, $dW = \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N}$, ile ifade edilir. Burada, $\mathbf{N} = \{N_1, N_2, \dots\}$ her bileşen için parçacık sayısını, $\boldsymbol{\mu} = \{\mu_1, \mu_2, \dots\}$ ise buna karşılık gelen, sisteme ek parçacık katmak için gereken işin ölçüsü olan *kimyasal potansiyellerin* listesidir. Geleneksel olarak, kimyasal iş, mekanik işten farklı ele alınır ve denklem (I.38)'deki Gibbs serbest enerjisinde E 'den çıkarılmaz. Mekanik iş gerektirmeyen durumlarda kimyasal denge için uygun durum fonksiyonu **Büyük Potansiyeldir** ve şöyle tanımlanır:

$$G = E - TS - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N} . \quad (\text{I.40})$$

$G(T, \boldsymbol{\mu}, \mathbf{x})$ kimyasal denge durumunda en küçük değerini alır, ve değişimleri

$$dG = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - \mathbf{N} \cdot d\boldsymbol{\mu} . \quad (\text{I.41})$$

bağıntısını sağlar.

Örnek: Bu bölümde tanımladığımız kavramları açıklamak için, V hacimli bir kapta, T sıcaklığında, N adet parçacık içeren aşırı doymuş buharı ele alalım. Buharın, N_w parçacığının sıvı, N_s parçacığının gaz fazında olduğu bir denge karışımına ulaşmasını nasıl tarif edebiliriz? Bu sistemi tanımlayan sabit koordinatlar V , T ve N 'dir. Tablo (2)'de bu duruma uygun termodinamik potansiyel Helmholtz serbest enerjisi $F(V, T, N)$ olup, değişimleri

$$dF = d(E - TS) = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (\text{I.42})$$

ifadesini sağlar. Sistem belli bir N_w değerinde dengeye ulaşıncaya kadar bir dizi, daha az miktarda su içeren, denge dışı durumdan geçer. Eğer süreç yeterince yavaşsa, F 'nin denge dışı değeri için, N_w . ek değişkenine bağlı olarak

$$F(V, T, N|N_w) = F_w(T, N_w) + F_s(V, T, N - N_w), \quad (I.43)$$

yazabiliriz (suyun kapladığı hacmin küçük ve önemsiz olduğu varsayımıyla). Denklem (I.34) uyarınca denge noktası, F 'nin bu değişkene göre minimize edilmesiyle bulunur. F 'nin değişimi,

$$\delta F = \left. \frac{\partial F_w}{\partial N_w} \right|_{T,V} \delta N_w - \left. \frac{\partial F_s}{\partial N_s} \right|_{T,V} \delta N_w, \quad (I.44)$$

ve denklem (I.42)'den $\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \mu$ olduğundan, denge koşulu kimyasal potansiyelleri eşitleyerek elde edilir, yani, $\mu_w(V, T) = \mu_s(V, T)$. Kimyasal potansiyellerin eşitliği, kimyasal dengenin koşuludur. Doğal olarak, daha fazla ilerleyebilmek için μ_w ve μ_s ifadelerini bilmemiz gerekir.

I.H Yararlı Matematiksel Sonuçlar

(1) Kapsamsallık: Kimyasal işi dahil ederek, sistemin *kapsamsal* koordinatlarının değişimleri şu şekilde ilişkilidir (denklem (I.28)'i genelleştirerek)

$$dE = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N}. \quad (I.45)$$

Yoğun koordinatlar sabit olduğunda, kapsamsal nicelikler, basitçe sistem boyutu veya parçacık sayısı ile orantılıdır. Bu orantılılık matematiksel olarak

$$E(\lambda S, \lambda \mathbf{x}, \lambda \mathbf{N}) = \lambda E(S, \mathbf{x}, \mathbf{N}). \quad (I.46)$$

ile gösterilir. Yukarıdaki denklemin λ 'ya göre türevini $\lambda = 1$ noktasında aldığımızda sonuç:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{\mathbf{x}, \mathbf{N}} S + \sum_i \left. \frac{\partial E}{\partial x_i} \right|_{S, x_j \neq i, \mathbf{N}} x_i + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right|_{S, \mathbf{x}, N_{\beta \neq \alpha}} N_{\alpha} = E(S, \mathbf{x}, \mathbf{N}). \quad (I.47)$$

Yukarıdaki denklemdeki kısmi türevler, denklem (I.45) kullanılarak sırasıyla, T , J_i , ve μ_{α} olarak tanımlanır. Bu değerleri denklem (I.47)'ye koyarak, termodinamiğin temel denklemini elde ederiz.

$$E = TS + \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N}. \quad (I.48)$$

Denklem (I.48) ve (I.45)'teki ifadelerin değişimlerini birleştirdiğimizde yoğun koordinatların değişimleri arasında bir kısıt elde ederiz;

$$SdT + \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} + \mathbf{N} \cdot d\boldsymbol{\mu} = 0, \quad (\text{I.49})$$

ki bu, *Gibbs–Duhem* bağıntısı olarak bilinir.

Örnek: Sabit miktarda bir gaz için ($dN = 0$), bir eşsıl eğrisi boyunca kimyasal potansiyelin değişimi şu şekilde hesaplanabilir: $dT = 0$ olduğundan, Gibbs-Duhem bağıntısı $-VdP + Nd\mu = 0$ verir, ve

$$d\mu = \frac{V}{N} dP = k_B T \frac{dP}{P}, \quad (\text{I.50})$$

bulunur. Burada ideal gaz durum denklemi olarak $PV = Nk_B T$ kullandık. Yukarıdaki denklemin integralini alırsak

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln \frac{P}{P_0} = \mu_0 - k_B T \ln \frac{V}{V_0}, \quad (\text{I.51})$$

elde edilir. Burada (P_0, V_0, μ_0) bir referans noktasının koordinatlarıdır.

(2) Maxwell Bağıntıları: Türevlemenin matematiksel kurallarıyla termodinamik bağıntıları birleştirildiğinde çeşitli kullanışlı sonuçlar bulunur. Bunlar arasında en önemlileri türevin yer değiştirme özelliğinden gelen, $[\partial_x \partial_y f(x,y) = \partial_y \partial_x f(x,y)]$, Maxwell bağıntılarıdır. Örneğin, denklem (I.45) kullanıldığında

$$\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{\mathbf{x}, \mathbf{N}} \quad \text{ve} \quad \text{and} \quad \left. \frac{\partial E}{\partial x_i} \right|_{S, x_j \neq i, \mathbf{N}} = J_i. \quad (\text{I.52})$$

elde edilir. Bu durumda, E 'nin birleşik ikinci türevi şu şekildedir:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial x_i} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial S} = \left. \frac{\partial T}{\partial x_i} \right|_S = \left. \frac{\partial J_i}{\partial S} \right|_{x_i}. \quad (\text{I.53})$$

$(\partial y / \partial x) = (\partial x / \partial y)^{-1}$ olduğundan, yukarıdaki denklemin tersi alınarak

$$\left. \frac{\partial S}{\partial J_i} \right|_{x_i} = \left. \frac{\partial x_i}{\partial T} \right|_S. \quad (\text{I.54})$$

Benzer özdeşlikler, diğer durum fonksiyonlarının değişimlerinden elde edilebilir. Varsayalım içinde $\partial S / \partial x|_T$ olan bir özdeşlik bulmak istiyoruz. Değişimleri

SdT ve Jdx terimlerini içeren bir durum fonksiyonu bulmalıyız. Doğru seçenek $dF = d(E-TS) = -SdT + Jdx$ dir. F 'nin ikinci türevi alındığında aranan Maxwell bağıntısı elde edilir:

$$-\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_T = \left.\frac{\partial J}{\partial T}\right|_x. \quad (I.55)$$

$\partial S/\partial J|_T$, terimini hesaplamak için, $d(E-TS-Jx) = -SdT - x dJ$ ifadesi bizi aradığımız özdeşliğe götürür,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial J}\right|_T = \left.\frac{\partial x}{\partial T}\right|_J. \quad (I.56)$$

Maxwell bağıntılarını oluşturmak ve hatırlamayı kolaylaştırmak için önerilen çeşitli anımsatma yöntemleri bulunmaktadır, Sihirli Kareler, Jacobiyenler, gibi. Kişisel olarak ben bu yöntemlerden hiçbirini öğrenmeye değer bulmuyorum. Bu konuda en mantıklı yaklaşım, termodinamiğin yasalarını ve dolayısıyla denklem (I.28)'i hatırlamak, ve onu işleyerek, türevlemenin kurallarını kullanıp uygun türevleri bulmaktır.

Örnek: İdeal gazda $\partial\mu/\partial P|_{N,T}$ terimini elde etmek için, $d(E-TS+PV) = -SdT + VdP + \mu dN$ ifadesinden başlanır. Denklem (I.50)'deki gibi, açıkça

$$\left.\frac{\partial\mu}{\partial P}\right|_{N,T} = \left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{T,P} = \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P}, \quad (I.57)$$

bulunur. Ayrıca, denklem (I.28) kullanılarak,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} = \frac{P}{T} = -\frac{\partial E/\partial V|_{S,N}}{\partial E/\partial S|_{V,N}}, \quad (I.58)$$

elde edilir. Burada son özdeşlik için denklem (I.45)'i kullandık. Yukarıdaki denklem yeniden düzenlenerek

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} \left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_{V,N} \left.\frac{\partial V}{\partial E}\right|_{S,N} = -1, \quad (I.59)$$

yazılabilir. Bu sonuç, türevlemenin *zincir kuralına* bir örnektir.