

TEORİK FİZİK DERSLERİ

Dizinin Yöneticisi : AHMED YÜKSEL ÖZEMRE

"Teorik Fizik Dersleri" şimdilik 6 s 1 Lisans ve 6 s 1 da Lisansüstü düzeyinde 12 cild metin kitabı ile 15 cild de çözümlü problem kitabından oluşan bir dizi olarak plânlanmış bulunmaktadır.

METİN KİTAPLARI :

Lisans Düzeyinde

1. Fizikte Matematik Metotlar; A. Y. Özemre (1. baskısı İTÜ Yayınları No. 826, 1971; genişletilmiş 2. baskısı hazırlanıyor).
2. Klâsik Teorik Mekanik; A. Y. Özemre (İst. Üniv. Fen Fak. Yay. No. 132, 1976).
- 3/B. Kuantum Mekanikinin Temel İlkeleri; A. Ferendeci (İst. Üniv. Fen. Fak. Yay., BASKIDA).
4. Elektromagnetik Teori.
5. Isı Teorisi; A. Y. Özemre (İst. Üniv. Fen Fak. Yay. No. 140, 1977).
6. Özel Rölâtivite Teorisi; A. Y. Özemre ve E. M. Rıza (HAZIRLANIYOR).

Lisansüstü Düzeyinde

7. Gravitasyonun Rölâtivist Teorileri; A. Y. Özemre (İlk versiyonu BASKIDA).
8. Kozmoloji; A. Y. Özemre (İlk versiyonu BASKIDA).
9. İleri Kuantum Mekanik
10. Çekirdek Teorisi; Ç. Cansoy (İst. Üniv. Fen Fak. Yay., BASKIDA).
11. Alan Teorilerine Giriş
12. Temel Tâncikler Teorisi; F. Kortel (HAZIRLANIYOR).

ÇÖZÜMLÜ PROBLEM KİTAPLARI :

Dizinin tasarlanan 15 adet Çözümlü Problem Kitabından hâlen baskıda ya da hazırlanmakta olanlar şunlardır:

- 1/I Fizikte Matematik Metotlar Çözümlü Problem Kitabı, Cild : I; E. M. Rıza ve K. G. Akdeniz (HAZIRLANIYOR).
- 1/III Fizikte Matematik Metotlar Çözümlü Problem Kitabı, Cild : III; K. G. Akdeniz ve E. M. Rıza (HAZIRLANIYOR)
- 2/I Klâsik Teorik Mekanik Çözümlü Problem Kitabı; A. Y. Özemre ve Ş. Zebitayan (HAZIRLANIYOR).
- 3/I Kuantum Mekanik Çözümlü Problem Kitabı; E. M. Rıza (BASKIDA).
- 5/I Isı Teorisi Çözümlü Problem Kitabı; A. Y. Özemre ve E. M. Rıza (BASKIDA).
- 7/I Gravitasyonun Rölâtivist Teorileri Çözümlü Problem Kitabı; Ş. Zebitayan ve A. Y. Özemre (HAZIRLANIYOR).
- 10/I. Çekirdek Teorisi Çözümlü Problem Kitabı; Ç. Cansoy (HAZIRLANIYOR).

TEORİK FİZİK DERSLERİ

CİLD 5

ISI TEORİSİ

Prof. Dr. AHMED YÜKSEL ÖZEMRE

**İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi
Teorik Fizik Kürsüsü Başkanı**

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN FAKÜLTESİ**

==== 1977 =====

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
YAYINLARINDAN
Sayı : 2350
— — — — —
FEN FAKÜLTESİ
Sayı : 140
— — — — —
TEORİK FİZİK KÜRSÜSÜ
Sayı : 4

© 1977 - Her hakkı İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesine aittir.

Bu Kitabımı
Azîz ve Muhterem Hocam
Prof. Dr. FİKRET KORTEL'e
Saygılarımla İthaf Ediyorum

Y A Z A R I N E S E R L E R İ

- * Çözülmüş Atom ve Reaktör Fiziği Problemleri; İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1962 (Çeviri).
- * Nötronların Difüzyon Teorisi, 1. Cild; İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1963.
- * Nötronların Difüzyon Teorisi, 2. Cild; İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1963.
- * Geometrik Eşitsizlikler; Türk Matematik Derneği, 1963 (Çeviri).
- * Contributions à la Théorie de la Diffusion des Neutrons Dépendant du Temps; İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1964.
- * Kuantum Mekanığı Matematiğine Giriş; İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1965 (Çeviri).
- * Reaktör Kritikliğinin Nötronların Difüzyon Teorisine Göre Analitik Vecheleri; İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1966 (Çeviri).
- * Hızlı Reaktörlerin Fiziksel Analizine Giriş; İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1966 (Çeviri).
- * Nötronların Difüzyon Teorisi, 1. Cild (düzeltilmiş ikinci baskı); İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1969.
- * Nükleer Reaktörler Fiziğinin Temelleri; İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1969 (Çeviri).
- * Çağdaş Fiziğe Giriş Çözümlü Problem Kitabı (*Şehsuvar Zebitayan ile birlikte*); İTÜ Elektrik Fakültesi, 1970.
- * Nükleer Reaktörler Fiziğinin Matematik Temelleri; İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü, 1969 (Çeviri).
- * Çağdaş Fiziğe Giriş Ders Kitabı, 1. Cild; İTÜ Elektrik Fakültesi, 1970.
- * Fizikte Matematik Metotlar Ders Kitabı; İTÜ Elektrik Fakültesi, 1971.
- * Klâsik Teorik Mekanik; İst. Üniv. Fen Fakültesi, 1976.
- * Isı Teorisi, İst. Üniv. Fen Fakültesi, 1977.
- * Isı Teorisi Çözümlü Problem Kitabı (*Emine Rıza ile birlikte*), (Baskıda).
- * Gravitasyonun Rölâivist Teorileri (Baskıda).
- * Kozmoloji (Baskıda).

HAZIRLANMAKTA OLANLAR

- * Klâsik Teorik Mekanik Çözümlü Problem Kitabı (*Şehsuvar Zebitayan ile birlikte*).
- * Gravitasyonun Rölâivist Teorileri Çözümlü Problem Kitabı (*Şehsuvar Zebitayan ile birlikte*).
- * Özel Rölâivite Teorisi, (*Emine Rıza ile birlikte*).
- * Fizikte Matematik Metotlar; genişletilmiş 2. baskı (*G. Akdeniz, Ç. Cansoy, E. Rıza ve Ş. Zebitayan ile birlikte*).
- * Çağdaş Fiziğe Giriş; genişletilmiş 2. baskı, (*Şehsuvar Zebitayan ile birlikte*).

ÖNSÖZ

Bu kitap 1973-1976 yılları arasında her yıl, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Teorik Fizik Kürsüsünde son yarıyıl lisans öğrencilerine haftada 4 saat ders ve 2 saat de tatbikat olmak üzere okutmuş olduğum bir yarıyılık "Isı Teorisi" dersinin notlarının bir kısmının derlenip toparlanmasıyla meydana gelmiş olan bir ders kitabıdır.

Fen Fakültesinde 1977-1978 ders yılından itibaren yürürlüğe girecek olan yeni Lisans Yönetmeliği dolayısıyla derslerde ve müfredat programlarında yapılan düzenlemeler sonucu, bazı yıllarda Isı Teorisi çerçevesi içinde son kısım olarak okutmuş olduğum **İşinimli Aktarım** (*Radyatif Transfer*) bahsi bu kitaba ilâve edilmemiştir. Yeni programlarımıza göre lisansüstü düzeyinde okutulacak olan bu bahis daha sonra çok daha ayrıntılı bir biçimde bir monografi konusu olabilecektir.

Entropi kavramını ve bu kavramın farklı yaklaşımlardaki yorumlarını anlaşılabilir bir biçimde yansıtmayı da amaçlayan bu kitap **Klâsik Termodinamik, Kinetik Teori, Isı İletimi ve İstatistiksel Mekanikler** diye dört kısımda dokuz bölüm, ve her bölümün sonunda yer alan toplam 105 alıştırmaya ve problem ihtivâ etmektedir. Bunların ayrıntılı çözümlerini kapsayan ve Dr. Emine M. Rıza ile birlikte hazırlamış olduğum "Teorik Fizik Dersleri, Cild: 5/I; Isı Teorisi Çözümlü Problem Kitabı" hâlen baskıdadır.

Bu kitabı yazmamı lütfeden **CENÂB-I HAK**'ka hamd ve şükrederim.

Aziz eşim ve kızıma da müşfik sabırları için; Bn. Mansûre Altıngiray'a manüskrinin daktilo edilmesinde göstermiş olduğu gayret ve dikkat için; Öğr. Gör. Dr. Emine M. Rıza'ya manüskriyi dikkatle okuyup bir takım düzeltmelere ve bazı vuzuhsuzlukların izâlesine yol açan yapıcı eleştirileri ve provaların tashihiindeki titiz yardımı için, ve nihâyet, başta mürettip Metin Çetinkaya olmak üzere kitabın dizgi ve baskısında büyük emekleri geçmiş olan İstanbul Üniversitesi

Fen Fakültesi Basımevinin güler yüzlü ve titiz bütün elemanlarına ve Basımevi Müdürü Mehmet Mardinligil'e samimî teşekkürlerimi burada ifâde etmeyi bir borç bilirim.

Isı Teorisi dersi Kürsümüzde 1958-1973 arasında sürekli olarak sayın hocam Prof. Dr. Fikret Kortel tarafından okutulmuştur. Bu kitap Kürsümüzde onun bu konuda tesis ettiği öğretim tradisyonunun evrim çizgisindedir. Bu kitabımı, 1956 dan 1977 ye kadar 21 yıl İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Teorik Fizik Kürsüsüne olağanüstü hizmet etmiş ve bu yıl tekaütlüğünü alarak kürsümüzden ayrılmış olan azîz ve muhterem hocam Fikret beye, şükrânımın bir ifâdesi olarak, en hâlis dileklerle ithaf ediyorum.

Kadıköy, 1977 Yazı

Ahmed Yüksel Özemre

BİRİNCİ KISIM

**KLÂSİK
TERMODİNAMİK**

I. BÖLÜM

TEMEL KAVRAMLAR VE TERMODİNAMİĞİN BİRİNCİ İLKESİ

(I.1) GİRİŞ

Termodinamik, maddeye etkiyen fiziksel ve kimyasel değişimler esnâsında açığa çıkan (veyâ gizli kalan) enerjinin dönüşüm şartlarını ve kurallarını saptayan bir bilim dalıdır. Uğraşı alanına giren kavramlar doğrudan doğruya deney ve gözlemlerden esinlenerek oluşturuldukları için klâsik termodinamik, maddenin **fenomenolojik** bir teorisidir. Buna karşılık Dördüncü Kısımda inceleyeceğimiz İstatistiksel Mekanikler, maddenin makroskopik özelliklerini, maddenin makroskopik görünümü altındaki mikroskopik yapısından ve özelliklerinden hareket ederek çıkarmayı ve açıklamayı amaçladıklarından maddenin, epistemoloji (bilgi teorisi) yönünden daha üst düzeydeki bir teorisini, **temel** bir teorisini, oluştururlar.

Maddeye etkiyen söz konusu bu değişimlerin, civarından tamamen yalıtılmış bir **termodinamik sistem** içinde oluştuklarını varsayacağız. Böyle bir sistemin evrimini ise **termodinamik değişkenler** denilen ve sistemin fiziksel özelliklerinin termodinamik açısından belirlenmesine yarayan bir takım parametreler aracılığıyla inceleyeceğiz. Sistemin bir **termodinamik hâli** sistemin evrimini belirleyen termodinamik değişkenlerin belirli bir değer takımı aracılığıyla saptanır. Termodinamik değişkenler genellikle iki sınıfa ayrılırlar : 1) göz önüne alınan maddenin miktarıyla orantılı olan, meselâ sistemin V hacmi veyâ U iç enerjisi gibi **dışadönük** (ekstensif) değişkenler; ve 2) maddenin miktarından bağımsız olan, meselâ P iç basıncı veyâ T iç sıcaklığı gibi **içedönük** (intensif) değişkenler.

Deney, belirli bir termodinamik sistem göz önüne alındığında, tanımlanmış olan bütün termodinamik değişkenlerin birbirlerinden bağımsız olarak değişmediklerini; ve özellikle, sistemin termodinamik hâlinin zamana bağlı olarak değişmediği **termodinamik denge hâli** için, sistemin termodinamik değişkenleri (veyâ başka bir deyimle, **hâl değişkenleri**) arasında çok önemli fonksiyonel bir bağıntının var olduğunu ortaya koymuştur.

Buna somut bir örnek, meselâ, bir **ideal gazın hâl denklemi** (ya da karakteristik denklemi) olan ve

$$PV = NkT \quad (I.1.1)$$

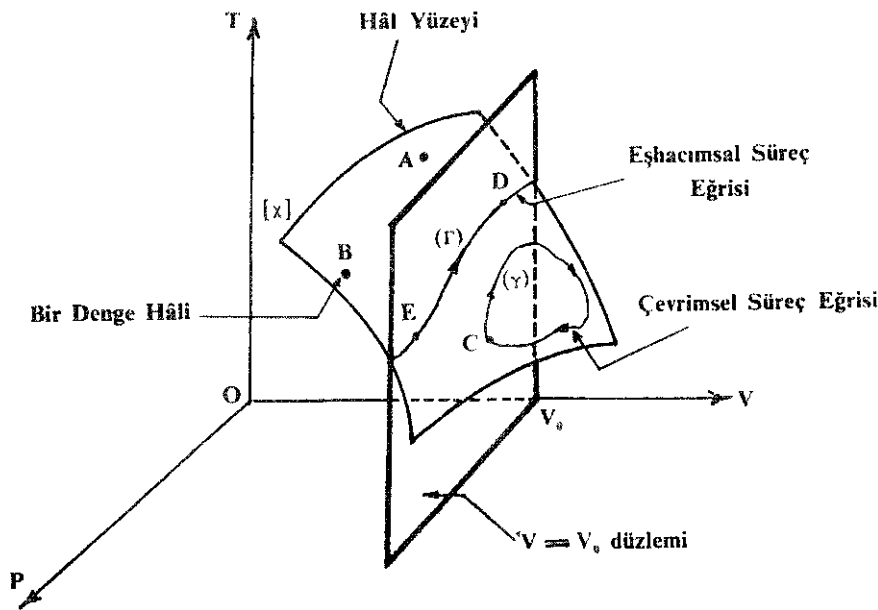
ifâdesiyle verilen **BOYLE-MARIOTTE kaanûmudur**. Bu ifâde şüphesiz ki ideal bir gazın P basıncı, V hacmi ve T sıcaklığı arasında

$$f(P, V, T) = 0 \quad (I.1.2)$$

şeklinde bir fonksiyonel bağıntının varlığı demektir. (N : gazdaki moleküllerin sayısı, $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/°K: BOLTZMANN sâbiti). (I.1.2) deki üç hâl değişkeninden herhangi bir çiftin değerinin verilmiş olması üçüncü hâl değişkeninin değerinin de derhâl belirlenmesini mümkün kılmaktadır.

Matematik açısından bir hâl denklemi genellikle çok değişkenli, sürekli ve sürekli türetilen reel bir fonksiyondur. Şu hâlde, hâl denklemi verilmiş bir termodinamik sistemi incelemek için tek değişkenli fonksiyonların soyut incelenmesinde kullanılan kısmî türev, tam diferansiyel, eğrisel integral gibi kavramların ve bunlara ilişkin işlem ve yöntemlerin termodinamikte ne önemli bir merkezî rol oynadıklarını kestirmek zor değildir.

Bir termodinamik sistemin bir hâlden bir başka hâle **geçişinin** önemli vecdeleri olabilir. Şimdi kısaca bunlara bir göz atalım.



Şekil: I.1 — Termodinamik hâl denkleminin ve ilgili süreçlerin geometrik temsillerine bir misâl olarak ideal gaz hâl denkleminin temsili.

Bununla ilgili olarak ve somut bir örnek olmak üzere (I.1.2) hâl denkleminin geometrik bir temsili ele alacak olursak bu bize Şekil: I.1 deki gibi, her bir noktası sistemin bir denge hâline tekaabül eden bir $[\chi]$ hâl yüzeyi verir. $[\chi]$ üzerindeki her bir nokta P , V ve T nin belirli değerlerine tekaabül eden koordinat düzlemlerinin arakesitinde bulunur.

Hâl denkleminin genel bir yüzey aracılığıyla temsil edilebilme olanağı termodinamiğe soyut geometrik bir bilim olarak yaklaşabilmeye de zemin hazırlar. Bu görüş açısından hareketle bütün klâsik termodinamiği genel yüzeyler ve bunlar üzerinde diferansiyel formlardan oluşan bir içeriği haiz aksiyomatik bir temele de oturtmak mümkündür. Ancak biz lisans düzeyindeki bu derslerimizde geometrik temsile, bu gibi bir amaç için değil de bazı kavramları geometrik bir içerikle pekiştirmek için, ancak bir araç olarak baş vuracağız.

Termodinamik sistem bir hâlden bir başka hâle geçerken bu geçişe sebep olan dış etkenler eğer çok yavaş değişiyorlarsa bu takdirde sistemin her an **yaklaşık olarak** termodinamik dengede bulunduğu düşünülebilir. Böyle bir hâl değişimine **durgunumsu** (*kuvazistatik*) **hâl değişimi** denir.

Bundan başka, bir sistemin hâl değişimi eğer hacmi hiç değişmeden (sâbit hacimde) vukuu buluyorsa, buna **eşhacımlı hâl değişimi**; eğer sıcaklığı hiç değişmeden (sâbit sıcaklıkta) vukuu buluyorsa, buna **eşsıcaklıklı hâl değişimi**; eğer basıncı hiç değişmeden (sâbit basınçta) vukuu buluyorsa buna **eşbasıncılı hâl değişimi** adı verilir. Benzer tanımlar **eşısıllı** (veyâ *adyabatik*) **hâl değişimi**; **eşentropili hâl değişimi** ilh... için de verilir.

Eşhacımlı hâl değişiminde	$\delta V = 0$ olur.
Eşbasıncılı hâl değişiminde	$\delta P = 0$ olur.
Eşsıcaklıklı hâl değişiminde	$\delta T = 0$ olur.
Eşısıllı veyâ <i>adyabatik</i> hâl değişiminde	$\delta Q = 0$ olur.
Eşentropili hâl değişiminde	$\delta S = 0$ olur.

Şekil : I.1 de $[\chi]$ hâl düzlemi ile $V = V_0$ sâbit düzleminin (Γ) arakesit eğrisi üzerindeki her nokta için $V = V_0$ olduğundan hâl değişim süreci (Γ) ile temsil olunan bir sistemin eşhacımlı bir hâl değişim sürecine tâbî olacağı açıktır. Kezâ $P = P_0 = \text{sâbit}$ veyâ $T = T_0 = \text{sâbit}$ düzlemleriyle $[\chi]$ hâl yüzeyinin arakesit eğrileri de, benzer nedenlerle, sırasıyla eşbasıncılı ve eşsıcaklıklı hâl değişim süreçlerini temsil ederler.

Termodinamik hâl değişkenlerinden yalnızca biri sâbit kalarak vukuu bulan hâl değişimleri çok özel değişimlerdir. Aslında gerçek hâl değişimleri, genellikle, çok daha karmaşık bir biçimde oluşurlar. Bir hâl değişiminde termodinamik sistemin peşpeşe hallere geçişinde hâl değişkenlerinin değişimlerinin tümü **sistemin hâl değişim sürecini** oluşturur.

Bir termodinamik sisteme etkiyen dış parametrelerin belirli bir zaman aralığı içindeki değişimleri tersindiğinde eğer bu durum sistemin hâl değişim sürecini de tersindirirse buna **tersinir hâl değişimi**; aksine ise **tersinmez hâl değişimi** denir.

Önemli hâl değişimi süreçlerinden birisi de **çevrimsel süreçtir**. Böyle bir süreç boyunca sistemin termodinamik hâli genellikle değişmekle beraber sürecin sonundaki hâl ile başındaki hâl özdeşir. Şekil: I.1 de $(\gamma) \subset [\chi]$ kapalı eğrisi böyle bir çevrimsel süreci temsil etmektedir.

(I.2) ISI VE İŞ; TERMODİNAMİĞİN BİRİNCİ İLKESİ

JOULE'un (1819-1889) deneylerinin ısının işe eşdeğerliğini açıkça ortaya koymuş olduğunu biliyoruz. Buna göre 1 kalorilik bir ısı 4,18 *Joule*'luk bir işe eşdeğer olmaktadır.

Isı diye, bir sıcaklık farkı dolayısıyla iletilmiş olan enerjiye ve iş diye de herhangi başka bir şekilde iletilen enerjiye denir. Başka bir deyimle, ısı ve iş kavramlarının eşdeğerliği ancak bir enerji değiş-tokuşu söz konusu olduğunda anlamlıdır.

Cıvarıyla termodinamik dengede olan (yâni başka bir deyimle: oldukça geniş bir zaman aralığında, sistemin dışındaki parametrelerin etkisine dayalı herhangi bir evrim süreci içinde bulunmayan) bir sistemin belirli bir anda hâlinin değiştiğini varsayalım. Bu hâl değişimi ancak, sistemin cıvarıyla bir **etkileşmesi** sonucu oluşur. Bu etkileşme, genellikle, sistem ve cıvarı arasında iş ya da ısı, ve yâhut da her ikisinin değiş-tokuş edilmesidir. Bu değiş-tokuştan belirli bir süre sonra sistem cıvarıyla gene termodinamik dengede bulunma durumuna geçer.

Bir kabul olmak üzere, bir sisteme dışarıdan ithâl edilen ısı miktarı daimâ (+), sistemin dışarıya ilettiği ısı miktarı daimâ (—) olarak alınacak; eğer sistem bir iş yapıyorsa bu daimâ (+) ve eğer sistem üzerinde bir iş yapılıyorsa bu da daimâ (—) olacaktır.

Enerjinin korunumu ilkesi uyarınca, bir sisteme bir miktar enerji ithâl edilecek olursa sistemin kendi iç enerjisi bu miktar kadar artar. Eğer sistemin, cıvarıyla herhangi bir etkileşmesi olmadan haiz olduğu iç enerjisinin değeri U_1 ve etkileşme sonucu ulaştığı iç enerji düzeyinin değeri de U_2 ise, Q bu hâl değişimi süresince giren ısı miktarını ve W de gene aynı sürede sistemin yaptığı işi göstermek üzere sistemin iç enerjisindeki net $U_2 - U_1$ artışı

$$\boxed{U_2 - U_1 = Q - W} \quad (\text{I.2.1})$$

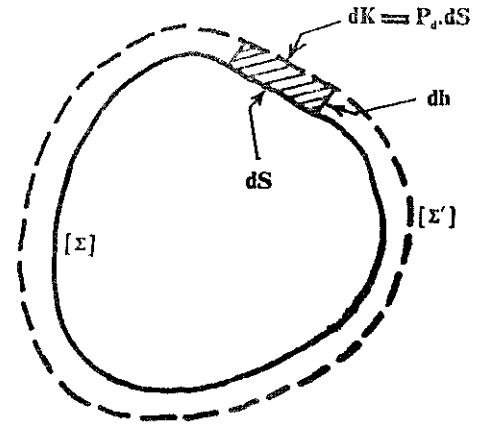
olacaktır.

Enerjinin korunumu ilkesinin bir sonucu olarak ortaya çıkan (I.2.1) ifâdesi termodinamiğin birinci ilkesinin ifâde şekillerinden birisidir. Bu ifâdede dikkat edilecek olan husus gerek U_1 ve gerekse U_2 iç enerji değerlerinin sistemin belirli iki andaki hâlini karakterize etmelerine karşılık, bu iki an ile sınırlı termodinamik

süreç boyunca sisteme intikaal etmiş olan ısının net toplam miktarı olan Q ile sistemin gene bu süreç boyunca geliştirmiş olduğu W işinin sistemin herhangi bir hâlini karakterize etmeğe yeterli olmadıkları keyfîyettir.

Gerçekten de U_1 ve U_2 , bir sürecin başında ve sonunda sistemin iç enerjisinin haiz olduğu değerlerdir. Bunların, sistemin (1) hâlinden (2) hâline geçişini sağlayan sürece bağlı olmadıkları âşikârdır. Hâlbuki (1) \rightarrow (2) geçişini sağlayan süreçlerin hepsini göz önüne alırsak bunların hepsi için başlangıç ve son hallerin ortak olmasına karşılık süreç boyunca sisteme iletilen Q ısı miktarının her süreç için alacağı değerin farklı olabileceği açıktır. Yâni belirli bir termodinamik süreç süresince sisteme intikaal edebilecek ısı miktarını tek bir şekilde belirlemek ve ifâde etmek mümkün değildir.

Aynı şey sistemin bir süreç boyunca yapmış olduğu iş için de söylenebilir. Bunun için bir tek örnek vermek yeterlidir. Bu itibarla Şekil: I.2 deki gibi tamâmen keyfî bir şekli haiz bir sistem göz önüne alalım. Sistemin dh kadar



Şekil : I.2 — Hidrostatik termodinamik sistemlerde işin ifâdesi : $\Delta W = P_d \cdot (dS \cdot dh)$.

genişlediğini varsayalım. Eğer sisteme dışardan etkiyen basınç P_d ise sonsuz küçük bir dS alanı üzerine P_d basıncı dolayısıyla uygulanmış olan dK kuvveti : $dK = P_d dS$, ve yapılmış olan kısmî ΔW işi de

$$\Delta W = dK \cdot dh = P_d (dS \cdot dh)$$

olur. Bu ifâdenin sistemin bütün $[\Sigma]$ sınır yüzeyi üzerinden integralinin alınmasıyla, dh lık bir sonsuz küçük radyal genişleme sonucu sistemin yapmış olduğu sonsuz küçük toplam δW işi için

$$\int_{[\Sigma]} \Delta W = \delta W = P_d (S \cdot dh) = P_d \cdot dV$$

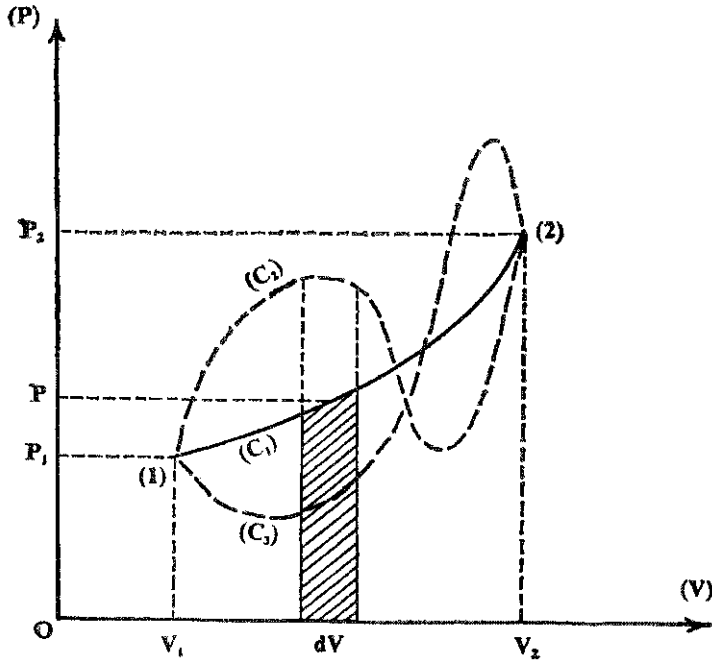
değeri bulunur. Termodinamik denge hâlinde P_d dış basıncıyla sistemin P iç basıncı birbirlerini dengeleyeceklerinden ($P_d = P$)

$$\delta W = P \cdot dV$$

olur. Böyle bir sisteme **hidrostatik sistem** adı verilir. Şimdi sistemin mümkün (1)→(2) termodinamik değişim süreçlerinde δW nasıl davranacaktır, onu araştıralım. Şekil: I.3 den $\delta W = P \cdot dV$ nin anlamının, taranmış sonsuz küçük endeki şeridin alanı olacağı açıktır. Ayrıca

$$\int_{(1)}^{(2)} \delta W$$

integralinin de (1) hâlini (2) hâline birleştiren sistemin evrim eğrisi ile V eksenindeki alanı verdiği aşîkârdır. Ancak bu alan, hiç şüphesiz ki, (1)→(2) geçişini sağlayan termodinamik sürece yâni (1) i (2) ye bağlayan evrim eğrisine sıkı sıkıya bağlıdır. Bu ise δW nin genellikle bir tam diferansiyel olarak alınamayacağına kanıttır.



Şekil : 1.3 — $\delta W = P \cdot dV$ nin bir tam diferansiyel olmadığı hakkında.

Eğer termodinamiğin birinci ilkesini sonsuz küçük bir süreç sonunda erişilen bir hâl değişimi için yazarsak, $dU = U_2 - U_1$ vazederek

$$dU = \delta Q - \delta W$$

(I.2.2)

olur.

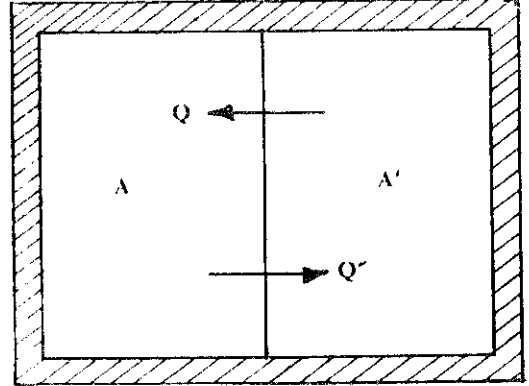
Böylelikle, bu ifâdede δQ ve δW nin birer tam diferansiyel olmamalarına karşılık artık sistemin bir hâl değişkeni olduğunu ifâde edeceğimiz U iç enerjisine

tekaabül eden dU bir tam diferansiyeldir. (I.2.2) formülü klâsik termodinamiğin birinci temel ilkesinin bir başka ifâde biçimini oluşturur.

Termodinamik bir sistemin iç enerjisindeki değişim bir tam diferansiyel olarak ifâde edilebildiğine göre eğer sistemin çevrimsel bir süreç uyarınca uğradığı hâl değişikliklerini göz önüne alacak olursak (I.2.2) den, her çevrim sonunda,

$$\oint dU = \oint (\delta Q - \delta W) = 0 \Rightarrow \oint \delta Q = \oint \delta W \quad (I.2.3)$$

olacağı derhâl görülür ; bu da bize çevrimsel bir süreçte ancak ısının işe, ya da işin ısıya dönüşebileceğini kanıtlamaktadır. Başka bir deyimle, (I.2.3) ifâdesi bize, hiçten ısı ya da iş üretebilen periyodik çevrimli bir makine yapmanın tümüyle olanak dışı olduğunu bildirmektedir. Böyle bir makineye, yâni dışarıdan hiç enerji almaksızın sonsuzadek çalışarak iş yapacağı düşünülen makineye **birinci cins Sürekli döngü makinası** (*devr-i dâim makinasi, perpetuum mobile*) adı verilmiştir.



Şekil : I.4 — Eşısı duvarlarla yalıtılmış, ısıl temash iki termodinamik sistemin ısı alış-verişi.

Şimdi, Şekil: I.4 deki gibi civarlarından eşısı (*adyabatik*) duvarlarla yalıtılmış fakat birbirleriyle ısıl temasta bulunan iki termodinamik sistem göz önüne alalım. Bunlardan A sisteminin soğurduğu Q ısı miktarı için

$$Q = (U_2 - U_1) + W$$

ve A' sisteminin soğurduğu Q' ısı miktarı için de

$$Q' = (U_2' - U_1') + W'$$

yazabiliriz. Taraf tarafa toplayarak

$$Q + Q' = [(U_2 + U_2') - (U_1 + U_1')] + (W + W')$$

bulunur. Bu son ifâdenin sağ yanında köşeli parantez ($A + A'$) bileşik sisteminin iç enerjisindeki değişimi, son terim ise ($A + A'$) bileşik sistemi tarafından yapılan işi göstermektedir. Buradan $Q + Q'$ nün de ($A + A'$) sistemi içindeki toplam

ısı değişim miktarı olduğu anlaşılmaktadır. Fakat bileşik sistem civarından eşısıllı duvarlarla yalıtılmış olduğundan

$$\delta Q = Q + Q' = 0$$

ya da

$$Q = -Q'$$

demektir. Bu da bize eşısıllı şartlar altında A nın kaybettiği (ya da kazandığı) ısı-
nın A' nün kazandığı (ya da kaybettiği) ısıya eşit olacağını göstermektedir.

Çoğu kere termodinamik problemlerinde sistemin parametrelerinin değeri, sistemin bütün kütlesi göz önünde tutulacak yerde birim kütlesi ya da birim molekül-gramı (mol'ü) başına verilir. m ile sistemin kütlesi ve N_0 AVOGADRO sayısı olmak üzere $\mu = N/N_0$ ile de sistemin mol sayısını göstererek meselâ ideal gazler denkleminde

$$PV = Nk \frac{N_0}{N_0} T \rightarrow PV = \mu RT \rightarrow Pv = RT \quad (R = N_0 k : \text{gazlar sâbiti})$$

yazılır. Burada mol başına hacim (*moler özgül hacim*) olarak $v = V/\mu$ vazedilmiştir. Benzer şekilde (I.2.2) nin her iki yanını da m veyâ μ ile bölerek özgül iç enerji için

$$du = \delta q - \delta w \quad (\text{I.2.4})$$

yazılır.

(I.3) ENERJİ DENKLEMİ

Bir sistemin enerji denklemi sistemin U toplam iç enerjisini ya da u özgül iç enerjisini hâl değişkenleri cinsinden ifâde eden bağıntıdır. Bağımsız iki hâl değişkeni aracılığıyla ifâde edilebilen basit bir termodinamik sistem için enerji denklemi

$$\begin{aligned} U &= U(T, V) & u &= u(T, v) \\ U &= U(T, P) & u &= u(T, P) \\ U &= U(P, V) & u &= u(P, v) \end{aligned} \quad (\text{I.3.1})$$

şekillerinden birini haiz olacaktır.

Aslında, bir sistemin hâl denkleminde enerji denklemini çıkarmak olanağı genellikle yoktur. Fakat sistemin iç enerjisinin hangi bağımsız termodinamik değişkenlere bağlı olduğu bilinirse enerji denkleminin tam diferansiyelinin analitik ifâdesindeki katsayıları ve bunların değişimlerini denel olarak tâyin etmek ve bu bilgilerin ışığı altında integrasyon yapmak sûretiyle enerji denklemini bulmak mümkün olur.

(I.3.1) enerji denklemlerini ve bunlardan çıkarılan sonuçları incelemek üzere sistematik bir biçimde hareket edeceğiz.

A) T ve v nin bağımsız değişkenler olmaları hâli.

Enerji denklemi eğer yalnızca T ve v bağımsız değişkenleriyle $u = u(T, v)$ şeklinde ifâde edilebiliyorsa, buradan tam diferansiyel olarak

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (I.3.2)$$

olur. Eğer yalnızca hidrostatik bir sistem göz önüne alırsak, $\delta w = P dv$ olduğundan, bu son bağıntıyı da hesaba katarak (I.3.2) ve (I.2.4) den

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad (I.3.3)$$

bulunur. Sâbit hacimde gelişen bir termodinamik süreç için $dv = 0$ olacağından

$$\delta Q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT_v$$

olur. Bu ise, bir sistemin hacminin sâbit tutulması şartıyla, sıcaklığının dT_v kadar artmasıyla sisteme ne miktarda bir ısının intikaal etmiş olacağını göstermektedir. Bu, aynı zamanda, $(\partial u / \partial T)_v$ katsayısının sayısal belirlenmesi için işlemsel bir yöntemin de tanımı demektir. Buna göre

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v \quad , \quad \boxed{\delta q_v = c_v dT_v} \quad (I.3.4)$$

ile tanımlanan ve T ye olan bağılılığı deneyle saptanan c_v büyüklüğüne sistemin sâbit hacimde özgül ısı adı verilir. Buna göre (I.3.3) için de

$$\delta q = c_v dT + \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad (I.3.5)$$

olur.

Benzer şekilde bir de sâbit basınçta özgül ısı tanımlanabilir ;

$$\boxed{\delta q_P = c_P dT_P} \quad (I.3.6)$$

olarak tanımlanan bu büyüklük gene dene olarak ölçülebilir.

Şimdi eşbasıncılı bir hâl değişim süreci göz önüne alalım. Bu takdirde (I.3.5) ve (I.3.6) dan

$$\delta q_P = c_P dT_P = c_v dT_P + \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv_P$$

ve bu ifâdeyi de dT_P ile bölerek

$$c_P = c_v + \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I.3.7})$$

olur.

Sistemin **sâbit basınçtaki hacımsal genişleme katsayısı** olarak

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P} \quad (\text{I.3.8})$$

vazedilecek olursa (I.3.7) den

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{c_P - c_v}{\alpha v} - P \quad (\text{I.3.9})$$

bulunur.

c_P , c_v , α , v ve P denel olarak değişimleri ölçülebilen büyüklükler olduklarından (I.3.4) ve (I.3.9) aracılığıyla u nun

$$du = c_v dT + \left(\frac{c_P - c_v}{\alpha v} - P \right) dv \quad (\text{I.3.10})$$

şeklinde değişimi saptanmış olur. Buradan da integrasyon yoluyla $u = u(T, v)$ özgül iç enerjisi denkleminde yükselmiş oluruz.

B) T ve P nin bağımsız değişkenler olmaları hâli.

Şimdi de sistemin özgül iç enerjisinin $u = u(T, P)$ şeklinde ifâde edildiği hâli göz önüne alalım. Buna göre

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{I.3.11})$$

olur. Sistemin $f(P, v, T) = 0$ şeklindeki hâl denklemini v ye göre çözerek $v = v(T, P)$, ve buradan da tam diferansiyel olarak

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{I.3.12})$$

yazılır. Hidrostatik nitelikteki bir sistem için $\delta w = P dv$ olduğundan, (I.3.11) ve (I.3.12) aracılığıyla, böyle bir termodinamik sistem için termodinamiğin birinci temel ilkesi

$$\delta q = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (\text{I.3.13})$$

şekline girer. Eşbasıncılı bir termodinamik hâl değişimi sürecinde

$$dP = 0 \quad , \quad \delta q = c_p dT_P$$

olacağından (I.3.12) den

$$\boxed{c_p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]} \quad (\text{I.3.14})$$

bulunur. $c_v = (\partial u / \partial T)_v$ olmasına karşılık c_p nin $(\partial u / \partial T)_p$ ile değil de (I.3.14) ifâdesiyle verilmiş olduğuna dikkat edilmelidir.

(I.3.14) ifâdesi eğer (I.3.13) e yerleştirilirse

$$\delta q = c_p dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (\text{I.3.15})$$

olur.

Şimdi, eşhacımlı bir termodinamik süreç için $\delta q = c_v dT_v$ olduğuna da işâret ederek (I.3.15)

$$c_v dT_v = c_p dT_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \right] dP_v$$

veyâ

$$c_v = c_p + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (\text{I.3.16})$$

bulunur. Eğer

$$\boxed{\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v} \quad (\text{I.3.17})$$

ile sistemin sâbit hacımdaki **basınç artışı katsayısı** ve

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (I.3.18)$$

ile de sistemin sâbit sıcaklıktaki sıkıştırılabilirlik katsayısı gösterilirse (I.3.14) ve (I.3.16) den

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P = c_P - P \alpha v, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T = P \kappa_T v - \frac{c_P - c_v}{\beta P} \quad (I.3.19)$$

bulunur. Bu son ifâdelerin sağ yanlarındaki terimler denel olarak saptanabildiklerinden sol yandaki fonksiyonların değişimleri de böylece elde edilmiş olur. Bu bilgilerin ışığı altında da (I.3.11) ve (I.3.19) aracılığıyla integrasyon yoluyla $u = u(P, T)$ özgül iç enerji denkleminin ifâdesi saptanmış olur.

C) P ve v nin bağımsız değişkenler olmaları hâli.

Sistemin özgül iç enerjisinin $u = u(P, v)$ şeklinde yalnızca P ve v değişkenlerine bağlı olması hâli de yukarıdaki iki farklı hâle benzer şekilde işleme tâbi tutulur. $u = u(P, v)$ enerji denkleminde

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P dv \quad (I.3.20)$$

yazılabilir. Bundan sonra da termodinamiğin birinci ilkesinin matematik ifâdesi ile (I.3.20) birlikte göz önüne alınıp sisteme eşısı, eşhacımlı, eşbasıncılı *ilh...* termodinamik değişim süreçleri uygulanmak sûretiyle, ortaya çıkan kısmî türevlerin ifâdeleri saptanır ve buradan da gene integrasyon yoluyla $u = u(P, v)$ denkleminin açık şekline yükselinir. Bu hâlin açık çözümü, gösterilmiş olan yolun ışığı altında okuyucuya bir alıştırma olarak bırakılmıştır.

(I.4) DİFERANSİYEL TERMOELÂSTİK (ISİLESNEK) KATSAYILAR

Bir önceki paragrafta hidrostatik termodinamik sistemler için tanımlanmış olan α sâbit basınçtaki hacımsal genişleme katsayısına; β sâbit hacımdaki basınç artışı katsayısına ve bir de κ_T sâbit sıcaklıktaki sıkıştırılabilirlik katsayısına sistemin **diferansiyel termoelâstik (ısilesnek) katsayıları** adı verilir. Bu üç katsayı da birbirlerinden bağımsız değildirler. Bunlar arasındaki ilişkiyi ortaya koymak üzere sistemin

$$f(P, v, T) = 0$$

şeklindeki hâl denkleminde hareket edeceğiz. Hâl denklemi P ve v ye göre çözümlürse, sırasıyla, $P = P(v, T)$ ve $v = v(P, T)$ şeklinde yazılabilir. Bunların tam diferansiyelleri de

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dT$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT$$

dir. Bunlardan sonuncu ifâde ilkinine yerleştirilirse

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left[\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT \right] + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dT$$

$$= \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dT$$

olur. P , v ve T den ancak ikisi bağımsız olabileceğine göre meselâ P ve T yi bağımsız değişkenler olarak seçmek sûretiyle bu son ifâde bütün dP ve dT değer takımları için sağlanmalıdır. Şu hâlde, meselâ, eğer $dP \neq 0$, fakat $dT = 0$ ise buradan

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = 1,$$

yâni

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T}, \quad (\text{I.4.1})$$

ve eğer $dP = 0$, fakat $dT \neq 0$ ise

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

ya da

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = -1 \quad (\text{I.4.2})$$

bulunur.

Diferansiyel termoelâstik katsayıların (I.3.8), (I.3.17) ve (I.3.18) ile verilmiş olan tanımları (I.4.2) özelliği ile karşılaştırılacak olursa, buradan

$$\left(-\frac{1}{\kappa_T v} \right) \cdot (\alpha v) \cdot \left(\frac{1}{\beta P} \right) = -1$$

ya da

$$\boxed{\alpha = \beta \kappa_T P} \quad (\text{I.4.3})$$

bağıntısının geçerli olacağı saptanmış olur.

(I.5) İDEAL GAZLARA UYGULAMA

Deney gerçek gazların U iç enerjilerinin, genellikle, hem P basıncının ve hem de T sıcaklığının $U = U(P, T)$ şeklinde bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir.

İdeal gaz ise, bir yandan, iç enerjisi sâbit sıcaklıkta basınca bağlı olmayan; diğer yandan da hâl denklemi $Pv = RT$ şeklinde olan bir gazdır. Gerçek gazlar ancak çok yüksek sıcaklıklarda ve çok büyük mol hacimleri için ideal gazlarmış gibi davranmaktadırlar.

Şu hâlde ideal bir gaz, genellikle,

$$\boxed{\begin{array}{l} Pv = RT \\ \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = 0 \end{array}} \quad (I.5.1)$$

denklemleriyle tamâmen belirlenmiştir. **Gazlar sâbiti** denilen $R = 8,3149 \cdot 10^7$ erg/g. mol. $^{\circ}K$ dir.

(I.5.1) bağıntılarının ikincisinden, hâl denklemini de göz önünde bulundurarak

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(-\frac{RT}{P^2}\right) \\ &= \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(-\frac{v}{P}\right) \end{aligned}$$

bulunur ki buradan da ideal bir gaz için zorunlu olarak

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (I.5.2)$$

olduğu sonucu çıkar. (I.5.1) in ikinci bağıntısı ile (I.5.2), bir ideal gazın u iç enerjisinin ne P basıncına ve ne de v hacmine bağlı olabileceğini göstermektedir; **bir ideal gaz için u iç enerjisi ancak ve ancak T sıcaklığının fonksiyonudur:**

$$\boxed{u = u(T)} \quad (I.5.3)$$

Hidrostatik bir termodinamik sistemde vukuu bulan bir ısı alış-verişinde ısı değişiminin $\delta Q = dU + P dV$, ya da Q , U ve V yi mol birimi cinsinden ifade ederek, yani μ mol sayısı olmak üzere $q = Q/\mu$, $u = U/\mu$ ve $v = V/\mu$ vazederek,

$$\delta q = du + P dv$$

şeklinde yazılabildiğini bilmekteyiz. Öte yandan sâbit hacımdaki c_v özgül ısı da (I.3.4) bağıntısı aracılığıyla tanımlanmıştır. Ancak, ideal bir gaz için iç enerji $u = u(T)$ şeklinde olduğundan

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} = f(T) \quad (\text{I.5.4})$$

yazılabilecek; yâni c_v olsa olsa yalnızca T sıcaklığının bir fonksiyonu olacaktır. Buna göre bir ideal gaz için

$$\boxed{\delta q = c_v dT + P dv} \quad (\text{I.5.5})$$

şeklinde olacaktır. Durgunumsu sonsuz küçük bir süreçte sistemin hâl değişkenlerinin değişimi, hâl denkleminde diferansiyel olarak

$$P dv + v dP = R dT$$

şeklinde olacağından bu ifâde ile (I.5.5) arasında dv yi elemek sûretiyle

$$q = (c_v + R) dT - v dP \quad (\text{I.5.6})$$

ve bunu da dT ile bölerek

$$\frac{\delta q}{dT} = (c_v + R) - v \frac{dP}{dT}$$

olur. Sâbit basınçta bu ifâdenin sol yanı (I.3.6) tanım bağıntısı uyarınca sâbit basınçtaki c_p özgül ısını verecek ve $dP/dT \equiv 0$ olacağı için de sonuç olarak

$$\boxed{c_p - c_v = R = \frac{Pv}{T}} \quad (\text{I.5.7})$$

şeklinde bir bağıntı bulunmuş olacaktır. İdeal gazlar için geçerli olan bu önemli bağıntıya *MAYER* (1814-1878) *bağıntısı* adı verilir.

Bu son bağıntı, aynı zamanda, bir ideal gaz için her zaman $c_p > c_v$ olduğuna da işâret etmektedir.

(I.5.7) nin ışığı altında (I.5.6) bağıntısı da

$$\boxed{\delta q = c_p dT - v dP} \quad (\text{I.5.8})$$

şekline girmiş olur.

Bir ideal gazın c_v si eğer (I.5.4) e binâen yalnızca T nin bir fonksiyonu ise (I.5.7) dolayısıyla c_p si de muhakkak yalnızca T nin fonksiyonu olacaktır: $c_v = c_v(T) \Rightarrow c_p = c_p(T)$.

Böyle bir gaz durgunumsu eşısıli bir termodinamik sürece tâbî tutulursa bunun sonucu $\delta q = 0$ olacağından (I.5.8) ve (I.5.5) den

$$v dP = c_p dT$$

$$P dv = -c_v dT,$$

ya da her iki bağıntıyı taraf tarafa bölerek

$$\frac{dP}{P} = -\frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} = -\gamma \frac{dv}{v} \quad (\text{I.5.9})$$

diferansiyel denklemini elde edilir. Bu denklem, eğer

$$\gamma = \frac{c_p(T)}{c_v(T)} = \gamma(T) \quad (\text{I.5.10})$$

fonksiyonunun T ye olan bağıllığı açık olarak verilirse kolayca çözülür. Ancak, göz önüne aldığımız termodinamik sürecin durgunumsu eşısıli bir süreç olması, sistemin tâbî olacağı sonsuz küçük hâl değişimleri boyunca, γ nın sâbit olarak kabul edilebilmesini mümkün kılar. Buna göre (I.5.9) dan

$$\ln P = -\gamma \ln v + \ln (\text{sâbit})$$

veyâ

$$\boxed{Pv^\gamma = \text{sâbit}} \quad (\text{I.5.11})$$

bulunur.

Şimdi de bir ideal gazın eşısıli hâl değişimi esnâsında yaptığı (dolayısıyla pozitif) işi hesaplayalım. A ile (I.5.11) da işaret olunan sâbiti göstererek

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P dv = A \int_{v_1}^{v_2} v^{-\gamma} dv = \frac{A}{1-\gamma} \left[v^{1-\gamma} \right]_{v_1}^{v_2}$$

olur. Ancak, (I.5.10) dan $P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma = A$ olduğu anlaşılmaktadır. Bu itibarla

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{1-\gamma} (P_2 v_2 - P_1 v_1) = \frac{1}{1-\frac{c_p}{c_v}} (RT_2 - RT_1) \\ &= \frac{c_v R}{c_v - c_p} (T_2 - T_1) = c_v (T_1 - T_2) \end{aligned} \quad (\text{I.5.13})$$

sonucu çıkar.

Kezâ bir ideal gaz için (I.3.17) ile tanımlanmış bulunan sâbit hacımdaki basınç artışı katsayısının da

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \quad (\text{I.5.13})$$

den ibâret olduğu hâl denklemini göz önünde tutmak sûretiyle hemen hesaplanır.

Bir ideal gazın eşsıcaklıklı hâl değişmesinde yapılan iş ise, T' ile bu dönüşümde sâbit kalan sıcaklığı göstermek üzere

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P dv = RT' \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT' \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (\text{I.5.14})$$

dir. Eğer bu iş basınç cinsinden ifâde edilmek istenirse integralde, hâl denklemi aracılığıyla bir değişken dönüşümü yaparak

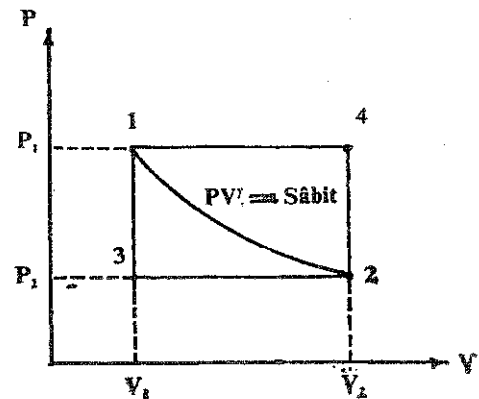
$$w = \int_{v_1}^{v_2} P dv = \int_{P_1}^{P_2} P \cdot \left(-\frac{RT'}{P^2} dP \right) = RT' \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{I.5.15})$$

bulunur.

ALİŞTIRMALAR VE PROBLEMLER

I.1. Sâbit kütleli bir gazın eşsıcaklı termodinamik dönüşümlerinin, γ ile gazın karakteristik sâbitini göstermek üzere $PV^\gamma = \text{sâbit}$ bağıntısına uydukları saptanmış olsun. (P_1, V_1) ve (P_2, V_2) ile aynı bir eşsıcak eğri üzerindeki iki hâli göstererek bunların arasındaki $U(2) - U(1)$ iç enerji farkını; $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ ve $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2$ dönüşümlerinde sistemin kazandığı iş ve ısıyı hesaplayınız.

Sayısal uygulama : $\gamma = 5/3$, $V_1 = 1$ litre, $P_1 = 32$ atm, $V_2 = 8$ litre.



Şekil : 1.5

I.2. Bir önceki alıştırmadaki söz konusu gazın iç enerjisi, A ile bir sâbiti göstermek üzere, $U = APV$ şeklindedir. Bu alıştırmının sayısal verilerini de göz önünde tutarak 1) A sâbitinin değerini, 2) $1 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 4$ ve $4 \rightarrow 2$ süreçlerinde sisteme verilmiş olan ısı miktarlarını hesaplayınız.

1.3. Eşsılı eğrileri $Pv = \text{sâbit}$ şeklinde olan bir mol'lük bir gazın u iç enerjisinin P ve v ye bağlılığının genel şeklini tesis ediniz.

1.4. 1 gramlık bir ideal gaz P_1, v_1 ve $T_1 = 300^\circ\text{K}$ başlangıç şartlarında bulunmaktadır. Bu, eşsılı bir biçimde hacmi $v_2 = v_1/12$ oluncaya kadar sıkıştırılmaktadır; bu takdirde basıncı da P_2 ye yükselmiştir. Bu verilere dayanarak a) T_2 nihaî sıcaklığını, b) yapılan w_1 işini hesaplayınız.

P_2 basıncı sâbit tutularak gaz T_1 e kadar soğutulmakta ve bunun sonucu olarak da hacmi v_3 olmaktadır. Buna göre a) v_3 ü ve b) ortaya çıkan q_2 ısı miktarını hesaplayınız.

Bundan sonra gaz eşsıcaklıklı bir genişlemeye tâbi tutularak v_1 hacmine sâhib olmaktadır. Buna göre a) nihaî basıncı, b) bu son dönüşümde ortaya çıkan w_3 işi ile q_3 ısını hesaplayınız.

Bütün bu dönüşümler sırasında istemin iç enerjisinin toplam değişimini hesaplayınız. ($c_P = 1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$).

1.5. Sâbit basınçtaki ve sâbit hacimdaki özgül ısıları sırasıyla c_P ve c_v olan, $Pv = RT$ hâl denklemini haiz bir ideal gazın tersinir bir dönüşümünde ortaya çıkan ısı miktarı $\delta q = A dP + B dv$ şeklindedir.

a) A ve B yi c_P, c_v, R, P ve v cinsinden hesaplayınız.

b) c_P ve c_v nin sıcaklığa bağlı olmadıkları kabul olunmaktadır. Bu takdirde ve $\gamma = c_P/c_v$ vazederek bu gazın basıncıyla hacmini birbirlerine γ aracılığıyla bağlayan $f(P, v, \gamma) = 0$ şeklinde bir bağıntı tesis ediniz.

c) c_P ve c_v nin sıcaklığa bağlı oldukları ve bu bağlılığı

$$\gamma = \gamma_0 - aT$$

bağıntısının yansıttığını varsayarak v yi T ye bağlayan bir bağıntı tesis ediniz.

1.6. $V = 250 \text{ cm}^3$ hacımlı bir balon $P = 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ basıncı altında ve 27°C sıcaklıkta, sâbit hacimdaki özgül ısı $c_v = 0,25 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ olan ideal bir gaz ihtivâ etmektedir. Bu balon dik kesiti $S = 1 \text{ cm}^2$ olan ve bu şartlar altında her iki kolundaki su aynı seviyede bulunan bir de sulu manometre ile donatılmıştır. Balona $W = 1,5 \text{ J}$ luk bir ısı ithâl edilerek içindeki gazın serbestçe genişlemesi sağlanmaktadır. $\Delta V, \Delta P$ ve ΔT değişimlerinin de hesaplarda diferansiyel miktarlar gibi telâkki edilecek kadar küçük oldukları varsayıldığında, manometrenin açık ucunda vukuu bulan x su seviyesi yükselmesini ve ΔT ısı farkını hesaplayınız. (Suyun hacımsal kütlesi: $\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ve yerçekimi ivmesi de $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ olarak alınacaktır).

I.7. İdeal bir gazın eşsılı sıkıştırılmasında yapılan W işinin gazın iç enerjisindeki ΔU değişimine eşit olduğunu gösteriniz ve buradan W nin ifâdesini c_v sâbit hacımdaki özgül ısı, T_0 başlangıç ve T_1 nihaî sıcaklıkları cinsinden tesis edip ayrıca W yi $a = V_0/V_1$ sıkıştırma oranı cinsinden ifâde ediniz.

I.8. Kısmen şişirilmiş ve cidarları ısı geçirmeyen bir balonun toplam kütlesi M kg olsun; m ile de, gene kg cinsinden, balon içindeki havanın kütlesini gösterelim. Balonun içindeki havanın sıcaklığı T °K ve dışındaki havanın sıcaklığı da T' °K olsun.

a) Bu balonun yükselmesinin eğer $M/m = T/T'$ ise tersinir olacağını gösteriniz.

b) Bu şartlarda, eğer uygun miktarda ısı ithâliyle T sıcaklığı sâbit tutulacak olursa yükselme işinin balon içindeki havanın basınç kuvvetinin işine eşit olacağını ispatlayınız.

c) Eğer belirli bir andan itibâren b) şıkında sözü edilen ısı ithâli kesilirse yükselmenin tersinir bir biçimde sürüp gitmesi için T' sıcaklığının değişim kaanûnunun ne biçimde olması gerektiğini saptayınız.

I.9. Yerdeyken kısmen şişirilmiş olan bir sonda balonu V_0 hacmini ve $m = 80$ kg kütlesini haizdir. Havanın yer düzeyindeki özgül kütlesi $\rho = 1,2$ kg.m⁻³ olup yerçekimi ivmesi de yaklaşık olarak $g = 10$ m.s⁻² dir.

a) Yer düzeyindeki K_0 yükselme kuvvetini hesaplayınız.

b) Atmosferin eşsıcaklıklı dengede olduğunu varsayarak, z yüksekliğinin fonksiyonu olarak P atmosfer basıncını hesaplayınız. Yer düzeyindeki basınç $P_0 = 10^5$ N.m⁻² olarak verilmektedir. Bu takdirde havanın ρ özgül kütlesini de z nin fonksiyonu olarak belirleyiniz.

c) Balon yükseldikçe hacmi da artmaktadır. Balon cidarlarının ısı geçirmez olduğu ve dolayısıyla da hacim artışının eşsılı olduğu varsayımı altında z yüksekliğinde balonun V hacminin ve K yükselme kuvvetinin ifâdelerini tesis ediniz. Eğer $V = 8V_0$ olursa balonun erişeceği en büyük Z yüksekliği ne olur? V_0 in değeri nedir?

I.10. Arz atmosferinin incelenmesi — Havanın ideal gazlar kaanûnuna uyduğu ve yerçekimi ivmesinin de yüksekliğe bağlı olmadan sâbit $g = 10$ m.s⁻² değerini haiz olduğu kabul edilmektedir.

1) Atmosferin T sıcaklığının sâbit olduğu varsayılmaktadır. Bu takdirde N ve N_0 ile z ve z_0 yüksekliklerinde hacim birimi başına hava moleküllerinin sayısını gösterelim.

a) N molekül yoğunluğu ve P basıncının değişim kaanûnlarını z yüksekliğinin fonksiyonu olarak tesis ediniz. (Bir molekülün ortalama kütesini m ile gösteriniz).

b) Hangi yükseklikteki basınç yerdeki P_0 basıncının yarısına eşit olur?

2) Şimdi de T sıcaklığının N molekül yoğunluğu sâbit kalacak biçimde z nin fonksiyonu olarak değiştiği varsayılmaktadır.

a) Bu varsayımı kısaca doğrulayınız.

b) Sıcaklık ve basıncın değişim kaanûnlarını tesis ediniz.

c) Basınç hangi yükseklikte yerdekinin yarısına erişir? Bu takdirde sıcaklık ne olur ?

(Yerdeki sıcaklık: 17°C , yerdeki basınç: $P_0 = 10^5 \text{ N.m}^2$, havanın moleküler kütesi: $M = 29 \text{ g}$ ve gazlar sâbiti de: $R = 8,32 \text{ J/mol/}^\circ\text{K}$ olarak alınacaktır).

I.11. Moleküler kütesi M olan ideal bir gazdan N molekül, dik kesiti S olan ve kotları sırasıyla z_1 ve z_2 olan hareketli iki pistonla sınırlandırılmış bir dik silindir içinde bulunmaktadır. Moleküller sâbit bir T sıcaklığında olup yukarıdan aşağıya doğru yönelik birbiçim bir g gravitasyon alanına tâbî bulunmaktadır.

1) Bu şartlar altında basınç ve gaz yoğunluğunun

$$P = P_0 \exp \left[-\frac{Mgz}{RT} \right], \quad \rho = \rho_0 \exp \left[-\frac{Mgz}{RT} \right]$$

ile verildiği bilindiğinde P_0 büyüklüğünü verilerin fonksiyonu olarak belirleyip gazın ağırlık merkezinin Z kotunu hesaplayınız.

2) Alt piston sâbit tutularak üst piston durgunumsu bir biçimde z_2 kotundan z_2' kotuna geçtiğinde bu dönüşüm süreci içinde gaza intikaal ettirilen W_2 işini hesaplayınız.

3) Üst piston z_2' kotunda sâbit tutularak alt pistonun durgunumsu bir biçimde $z_2' - z_1' = z_2 - z_1$ olacak şekilde bir z_1' kotuna geçmesi hâlinde sisteme intikaal ettirilecek olan W_1 işini hesaplayınız. $|W_1|$ ile $|W_2|$ arasındaki farkın kökenini yorumlayınız.

I.12.a) Güneşin küresel simetriyi haiz bir gaz kütesi olduğunu ve ρ özgül kütesi, P basıncı ile T mutlak sıcaklığının da yalnızca r radyal uzaklığının fonksiyonu olduklarını varsayarak r yarıçaplı küre içindeki $M = M(r)$ kütesi ile $P = P(r)$ basıncının radyal değişimlerinin ölçüsü olan dM/dr ve dP/dr büyüklüklerini hesaplayınız. Ayrıca bütün Güneş küresi içinde ρ özgül kütesinin sâbit olduğunu varsayarak Güneşin merkezindeki P_0 basıncının ifâdesini tesis edip hesaplayınız.

b) Güneşin ρ özgül kütlelerinin gene sâbit olduğunu; gazın, atom çekirdekleriyle elektronların global olarak nötr olan bir karışımından teşekkül etmiş olduğunu; ve çekirdeklerin de büyük bir sayıda proton ve aynı sayıda nötrondan oluşmuş olduklarını kabul ederek her şeyin sanki göz önüne alınan, moleküler kütlesi $\mu = 2$ olan bir gazmış gibi cereyan edeceğini gösteriniz.

c) Bu şartlar altında Güneşin merkezindeki mutlak sıcaklığı hesaplayınız. İdeal gazların sâbiti: $R = 8,32 \text{ J.}^\circ\text{C}^{-1}$; Güneşin kütlesi $M = 2.10^{30} \text{ kg}$; ortalama özgül kütlesi: $\rho = 1,4 \text{ g. cm}^{-3}$ ve evrensel gravitasyon sâbiti de: $G = 6,64.10^{-11} \text{ MKSA}$ alınacaktır.

1.13. Bir mol'lük karbon gazı

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

şeklindeki *VAN DER WAALS* hâl denkleminin uyar.

1) Bağımsız v hacim ve T sıcaklık değişkenlerinin fonksiyonu olarak sâbit basınçtaki α genişleme katsayısı ile sâbit hacimdeki β basınç artışı katsayısını hesaplayınız.

2) Sâbit sıcaklıktaki κ_T sıkıştırılabilirlik katsayısı ile α, β ve P arasında genel bir bağıntının var olduğunu gösteriniz.

3) Gazın iç basıncının ihmâl edilebildiği hallerde $\kappa_T = v\alpha^2/\beta R$ olduğunu gösteriniz.

1.14. Hâl denklemi *VAN DER WAALS* denklemi olan gerçek bir gaz için $Pv = RT$ şeklindeki ideal gazlar denklemini gerçekleyen (P, T) hâllerinin geometrik yerini tâyin ediniz ve $P \rightarrow 0$ için gazın ideal gazlar hâl denkleminin uydugu T_0 sıcaklığını hesaplayınız.

1.15. Azotun 0 ilâ 40 atmosfer basınç altında basıncının diferansiyelinin, bir mol'e indirgenmiş

$$dP = -\frac{RT}{v^2} \left(1 + \frac{2A}{v}\right) dv + \frac{R}{v} \left(1 + \frac{A}{v}\right) dT$$

ifâdesiyle temsil edilebileceği saptanmıştır.

Göz önüne alınan bu basınç aralığı içinde azotun hâl denklemini tesis ediniz.

1.16. Deneyler belirli bir gazın bir mol'ü için α ve κ_T katsayılarının

$$\alpha = \frac{R}{RT + bP}, \quad \kappa_T = \frac{RT}{P(RT + bP)}$$

şeklinde olduğunu telkin etmişler ise acaba bu gazın bir mol için hâl denklemi nasıl olur? (R ve b ile iki sâbit büyüklük gösterilmektedir.)

I.17. Bir mol'e nisbet edilmiş gerçek bir gazın hâl denklemi Pv çarpımının seri şeklinde bir açılımı ile ya v cinsinden

$$Pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)$$

ya da P cinsinden

$$Pv = A(1 + B'P + C'P^2 + \dots)$$

şeklinde yazılabilir.

VAN DER WAALS hâl denklemini ikinci mertebeden terimlere kadar (bunlar da dâhil olmak üzere) önce v , sonra da P cinsinden seriye açıncıdırıp A , B , C , B' , C' viriyel katsayılarını T sıcaklığı ve gazın a , b ve R sâbitleri cinsinden hesaplayınız.

I.18. Sâbit sıcaklıktaki sıkıştırılabilme katsayısı κ_T ve sâbit basınçtaki genleşme katsayısı da α olan v_0 hacimli bir katı cisim

— $A_0(P_0, T_0)$ hâlimden $A(P_0, T_1 = kT_0)$ hâlinde geçmesini sağlayan eşbasıncılı tersinir bir ısıtmaya,

— Sonra da A hâlimden $A_1(P_1, T_1)$ hâline geçmesini sağlayan eşsıcaklıklı bir sıkıştırılmaya mâruz kalmaktadır.

v_0 , α ve κ_T sâbit olmak üzere (P, T) diyagramında:

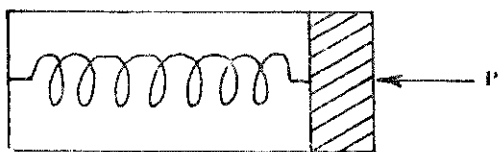
1) A_0AA_1 yolunu izleyerek, ve

2) A_0A_1 yolunu izleyerek

A_0 hâlinde A_1 hâline geçerken sistem üzerinde yapılmış olan işin P_0, v_0, T_0, k, α ve κ_T nin fonksiyonu olarak ifâdesini tesis ediniz.

I.19. $dP/P = \alpha \cdot dv/v$ bağıntısıyla tanımlanan bir dönüşüm göz önüne alınmaktadır. İdeal bir gaz için bu dönüşüme tekaabül eden c_α özgül ısısını hesaplayınız. $\alpha = 0$ ya da $\alpha = \infty$ olursa bu ifâde ne olur? Buradan $Pv^\gamma = \text{sâbit}$ denklemiyle belirlenen bir eşsıcaklı dönüşümde c_α nın değerini çıkarınız.

I.20. Yay sâbiti k olan bir yayla şekilde görüldüğü gibi bağı S dik kesitli bir pistonla kapatılmış bir silindir içinde bir mol'lük bir ideal gaz bulunmaktadır.



Şekil 1.6

a) Gazın basıncı dıştaki P_0 basıncına eşit olduğunda yayın uzaması ne kadar olur? Bu denge hâline tekaabül eden gaz hacmi v_0 olsun. Yayın x kadar uzaması hâlinde gazın P basıncı ve v hacmini hesaplayınız.

b) Yayın uzamasında dx lik değişim söz konusu olduğunda sıcaklığın dT değişimini hesaplayınız.

c) Buna tekaabül eden iç enerji değişimi nedir? Ortaya çıkan ısı miktarı, $c(x)$ ile bir özgül ısıyı göstermek üzere, $\delta q = c(x) dT$ şeklindedir. c_v ile sâbit hacimdeki özgül ısıyı göstererek $[c(x) - c_v]$ farkını hesaplayınız.

I.21. Toplam ısı sığası $\Gamma = 400$ g olan $\theta_0 = 15^\circ\text{C}$ taki bir kalorimetrenin içine ısı sığası ihmâl edilebilen ve $k = 1$ g.s⁻¹ lik bir debi ile içinden $c = 0,4$ cal.g⁻¹ °C⁻¹ lik bir özgül ısıyı haiz bir sıvı geçen bir serpantin daldırılmaktadır. Bu sıvı kalorimetreye $\theta_1 = 80^\circ\text{C}$ da girmekte, ve θ sıcaklığını haiz olarak kalorimetreyi terk etmektedir. Sistemdeki ısı kaçakları da ihmâl edilebilir bir düzeydedir.

1) Kalorimetrenin θ sıcaklığını t zamanının fonksiyonu olarak veren bağıntıyı tesis ediniz.

2) Bu sıvıdan 100 g kadarı serpantinden geçtiği an kalorimetrenin sıcaklığı ne olacaktır?

3) Serpantin boş olmak şartıyla eğer θ_1 sıcaklığındaki 100 g sıvı doğrudan doğruya kalorimetrenin içine boşaltılmış olsaydı, başlangıç sıcaklığı θ_0 olan kalorimetrenin denge hâline tekaabül eden sıcaklığı ne olurdu?

4) Şimdi serpantinden, $\theta_1 = 80^\circ\text{C}$ başlangıç sıcaklığını, ve θ çıkış sıcaklığını haiz hidrojen geçmekte olsun. Kalorimetrenin başlangıç sıcaklığının $\theta_0 = 15^\circ\text{C}$, toplam ısı sığasının $\Gamma = 400$ g olduğu göz önünde bulundurulmak ve $t = 100$ s sonunda $\theta = 52^\circ\text{C}$ olduğu kaydedilmek şartıyla, eğer debisi gene $k = 1$ g.s⁻¹ ise, hidrojenin özgül ısısının değerinin ne olacağını saptayınız.

I.22. *VAN DER WAALS* hâl denkleminin uyan bir mol'lük CO_2 gazı göz önüne alınıyor. ($a = 0,36$, $b = 42,7$, $R = 8,32$)

1) v_1 ve v_2 hacimleri arasında sâbit bir T sıcaklığında vukuu bulan eşsıcaklıklı tersinir bir sıkıştırma esnâsında gaza intikaal ettirilen W işinin ifâdesini tesis ediniz.

2) Bu işin ifâdesi alçak basınçlarda ($b \ll v$) ne olur?

3) Bu takdirde, a , b ve R nin fonksiyonu olarak ifâde edilecek olan belirli bir T_1 sıcaklığı için gazın tıpkı ideal gaz gibi davranacağını gösteriniz. Bu T_1 sıcaklığı için eşsıcaklık eğrisinin $Pv = f(P)$ şekline konulacak olan hâl denkleminin göz önünde tutulup da çizilen diyagramında (*AMAGAT* diyagramında) $P \rightarrow 0$ hâli için yatay bir teğeti olacağını gösteriniz. CO_2 için T_1 in değerini hesaplayınız.

I.23. P , v ve T değişkenleriyle tasvir edilen bir sistem için bu değişkenlerin gerçekledikleri hâl denkleminin diferansiyeli

$$\frac{dv}{v} = \alpha dT - \frac{dP}{B}$$

ifâdesiyle verilmektedir.

$$1) \quad \alpha = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{vT^2} \right) \quad \text{ve} \quad \beta = \frac{P}{1 + \frac{a}{vT^2}}$$

olarak verildiği takdirde bu bağıntıların kendi aralarında uyumlu olup olmadıklarını araştırınız.

2) Sistemin hâl denklemi nasıldır? Buradan hareketle ideal gazlar denklemini bulmak mümkün müdür? Bu takdirde α ve β nin değerleri nedir?

3) Pekçok katı cismin hâl denklemini

$$Pv + g(v) = \Gamma u$$

şeklinde ifâde etmek mümkündür. Buradaki Γ ya *GRUNEISEN* sâbiti adı verilir; u da sistemin iç enerjisidir.

c_v ile sâbit hacimdeki özgül ısıyı göstermek üzere $\alpha\beta/c_v = \Gamma$ olduğunu gösteriniz.

II. BÖLÜM

TERMODİNAMİĞİN İKİNCİ İLKESİ VE ENTROPİ KAVRAMI

(II.1) TERSİNMEZ SÜREÇLER

Şu dört termodinamik süreç misâlini göz önüne alalım:

1) İdeal bir gaz, sıcaklığı sâbit kalmak şartıyla ve bir musluk aracılığıyla, içinde bulunduğu bir kabdan havası boşaltılmış olan bir kaba doğru genişsin. Sürecin sonunda sıcaklık aynı olmakla beraber gazın basıncı başlangıçtaki basınçtan daha düşük, hacmi ise başlangıçtaki hacimden daha büyük olur.

2) Eşsılı cidarlı bir kab içine uygun oranda konulmuş oksijen ve hidrojen gazları kab içinde çaktırılan bir kıvılcım aracılığıyla kimyasal bir reaksiyona mâruz bırakılsın. Sürecin sonunda, yüksek sıcaklık ve basınçta su buharı elde edilmiş olur.

3) Civarından eşsılı cidarlarla yalıtılmış bulunan farklı sıcaklıklardaki iki mâdenî çubuk birbirleriyle temas etsinler. Bir müddet sonra her iki çubuğun da aynı bir sıcaklığa eriştikleri görülür. Bu süreçte sıcak çubuğu terkeden ısı miktarı soğuk çubuğa intikaal edene eşit olur.

4) Hızla dönmekte olan bir volanın miline bir fren düzeni aracılığıyla tesir edilerek volan durdurulsun. Bu takdirde volanın ve milinin sıcaklıkları artar; ve sistemin iç enerjisindeki artış miktarı da volanın başlangıçtaki kinetik enerjisi kadardır.

İncelenirse bu dört termodinamik sürecin her biri için göz önüne alınmış olan sistemin toplam enerjisinin termodinamiğin birinci temel ilkesi uyarınca sâbit kaldığı görülür. Ayrıca, her bir sistem için söz konusu başlangıç şartları verildiğinde sürecin sonundaki şartların neler olacakları da bilinmektedir.

Şimdi de bu dört sürecin son hallerini göz önüne alıp buradan başlayarak süreçlerin tamâmen ters yönde, yâni başlangıçtaki hallerine doğru gelişmelerini

tasarlayalım. Buna göre, ilk misâl için gazın söz konusu musluktan ilk kaba doğru kendi kendine emilerek kendini sıkıştırması; ikinci misâl için kızgın su buharının soğuyarak kendiliğinden oksijen ve hidrojene ayrışması; üçüncü misâl için aynı sıcaklıkta bulunan iki mâdenî çubuktan birisinin birdenbire kendiliğinden soğuması ve diğerinin ısınması; dördüncü misâlde ise volan ile milinin sükûnette iken soğuyarak volanın kinetik enerji kazanması ve kendiliğinden dönmeye başlaması beklenecektir. Bu olaylardan hiç birinin gerçekleşmediğini, yâni göz önüne alınmış olan süreçlerin tümünün **tersinmez süreçler** olduklarını deney ve gözlemler göstermektedir. Oysa ki göz önüne alınan süreçlerin her birisi için (bu süreç ister orijinal akışında olsun, ister ters yönde aktığı varsayılın) termodinamiğin birinci temel ilkesi geçerli olmaya devâm etmektedir.

Buradan, termodinamiğin birinci temel ilkesinden tamâmen bağımsız fakat yalıtılmış termodinamik sistemlerdeki bu tür süreçlerin akış yönlerini önceden saptayan bir başka doğal ilkenin daha geçerli olması gerektiği hissedilmektedir.

Bu öyle bir ilke olmalıdır ki, yalıtılmış bir termodinamik sistemin aynı iç enerjiyi haiz iki hâli verildiğinde, sistemin oluşan bir süreç için bunlardan hangisinin muhtemel bir başlangıç hâli ve hangisinin muhtemel bir sonuç hâli olduğunun ölçütünü (kriteriyumunu) versin ; ayrıca da, sistemde herhangi bir sürecin vukuu bulmama şartlarını, yâni sistemin dengede bulunma şartlarını da temin etsin.

Böyle bir ölçütün, muhtemel bir süreç için, sistemin sürecin başındaki ve sonundaki hâllerine bağlı bir fonksiyon aracılığıyla ortaya konabileceğini sezinlemek zor değildir.

Yalıtılmış bir sistemdeki termodinamik süreçlerin akış yönlerini belirleyen böyle bir hâl fonksiyonunu tanımlamak gerçekten de mümkündür. Bunu ilk defa tanımlamayı başarmış olan *CLAUSIUS* (1822-1888) bu hâl fonksiyonuna **entropi** adını vermiştir.

Entropi kavramı aracılığıyla termodinamiğin ikinci temel ilkesinin nasıl ifâde edilebileceğine geçmeden önce bu ilkenin gözleme dayanan bir biçimde nasıl ifâde edilmiş olduğuna değineceğiz.

(II.2) TERMODİNAMİĞİN İKİNCİ TEMEL İLKESİ

Termodinamiğin ikinci temel ilkesi için, birbirlerine eşdeğer olduklarını göstereceğimiz ve her ikisi de gözleme dayanan iki ayrı ifâde vardır:

(C) *CLAUSIUS*'a göre: Sonucu, yalnızca, belirli bir sıcaklıktaki bir ısı deposundan çekilmiş olan ısının daha yüksek sıcaklıktaki bir depo tarafından soğurulması olan hiç bir süreç gerçekleştirilemez.

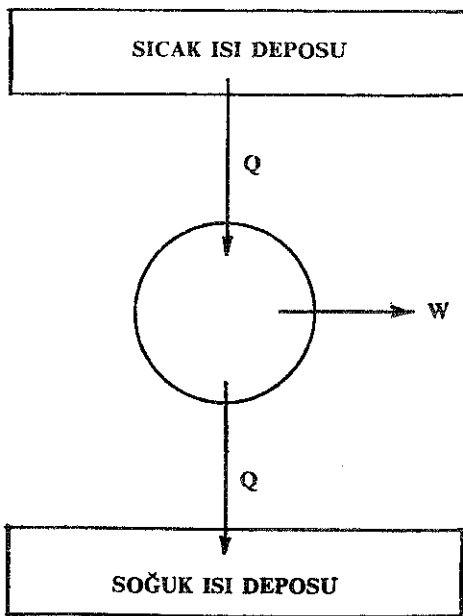
Isı iletimi sürecinin varlığının da ortaya koyduğu gibi, yukarıdaki ifâdede değinilmiş olan sürecin (ancak) tersi mümkündür.

(K) *KELVIN*'e (1824-1907) göre: **Sonucu, yalnızca, tek bir ısı deposundan çekilmiş olan ısının tümünün işe dönüştürülmesi olan hiç biri süreç gerçekleştirilemez.**

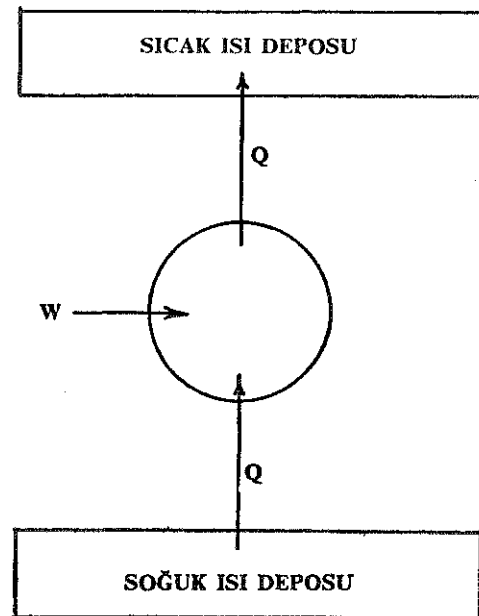
Bu son ifâde tarzına göre meselâ sâdece bir ısı deposundan yararlanarak ve dışarıdan hiç biri iş geliştirmeksizin bu depodaki ısının tümünün işe ve dolayısıyla, meselâ, kinetik enerjiye dönüşmesi mümkün değildir.

Tek ısı deposundan sürekli olarak çektiği ısıyı tümüyle mekanik işe dönürmesi ümit edilen çevrimsel (periyodik) bir makinaya **ikinci cins sürekli döngü** makinası (devr-i dâim, perpetuum mobile) adı verilir. Eğer termodinamiğin ikinci temel ilkesi geçerli olmasaydı denizler veyâ atmosfer gibi büyük ısı depolarındaki ısıyı sürekli olarak, ve dışarıdan, denizler ve atmosfer üzerinde hiç bir fiziksel iş geliştirmeksizin, bedâvadan mekanik işe dönüştürmek mümkün olacaktı.

Şimdi termodinamiğin ikinci temel ilkesinin *CLAUSIUS* ve *KELVİN* tarafından verilmiş olan (C) ve (K) ifâdelerinin birbirlerine eşdeğer olduklarını göstermek istiyoruz. Bunun için Modern Mantık yöntemlerinden de yararlanacak ve, (C) ve (K) ifâdelerinin doğruluklarını (C) ve (K) ile, ve değillemelerini de $\sim C$ ve $\sim K$ ile göstereceğiz. Buna göre $K \equiv C$ olması için $K \supset C$ ve $C \supset K$ olması ya da $\sim K \supset \sim C$ ve $\sim C \supset \sim K$ olması gereklidir; yâni $K \equiv C$



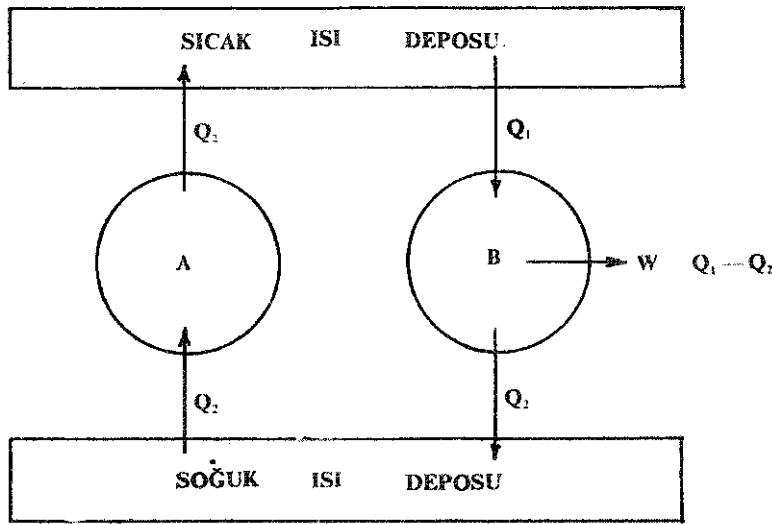
Şekil : II.1 — Isı makinasının termodinamik modeli



Şekil : II.2 — Soğutma makinasının termodinamik modeli

olduğunu göstermek için bu ifâdelerden birinin yanlış olmasının diğerinin de yanlış olmasını içerdiğini göstermek kâfîdir.

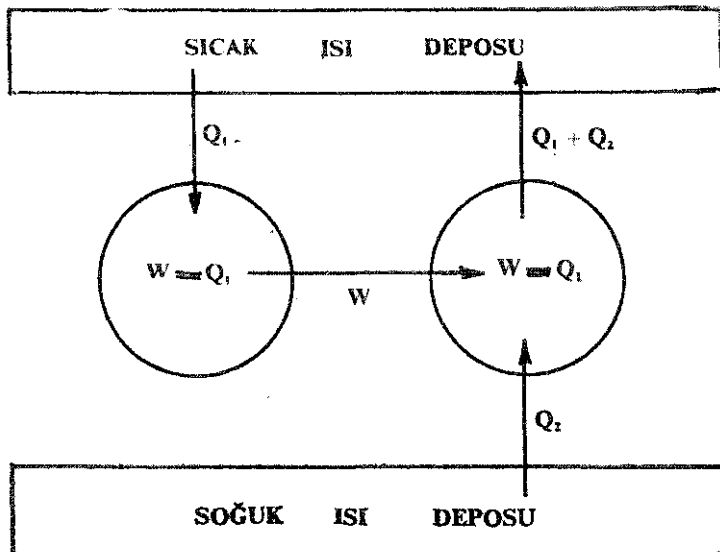
1. $\sim C \supset \sim K$ olduğunu göstermek için önce $\sim C$ olduğunu, yâni Şekil: II.3 deki gibi soğuk bir ısı deposundan hiç bir fiziksel iş yapılmaksızın sıcak bir ısı deposuna bir Q_2 ısının naklinin mümkün olduğunu varsayalım. Ayrıca, aynı depolar arasında bir de bir ısı makinasının çalışmakta olduğunu ve bu ısı makinası



Şekil : I.3

aracılığıyla soğuk ısı deposuna Q_2 kadar bir ısı miktarının intikaal ettiğini varsayalım. Şekil: II.3 ün temsil ettiği termodinamik süreci tümüyle göz önüne alırsak sonuç olarak sanki sıcak ısı deposundan $Q_1 - Q_2$ ısısı alınmış da bu, tümüyle işe çevrilmiş gibi bir durum ortaya çıkmaktadır ki bu da K ya tamamen zıt bir sonuçtur ; yâni $\sim C \supset \sim K$ geçerlidir.

2. $\sim K \supset \sim C$ olduğunu göstermek için önce $\sim K$ olduğunu yâni Şekil: II.4 deki gibi sıcak bir ısı deposundan çekilmiş bir Q_1 ısısının tümünün $W = Q_1$ işine



Şekil : I.4

dönüşmesinin mümkün olduğunu varsayalım. Ayrıca, aynı depolar arasında bir de bir soğutma makinasının çalışmakta olduğunu ve bu makinenin söz konusu $W = Q_1$ işinin tümünü soğutmakta olduğunu varsayalım. Soğutma makinasının herhangi bir ilkeyi ihlâl etmemesine rağmen sistemin tümünün ortaya koymuş olduğu sonuç dışarıdan hiç bir iş yaptırılmaksızın, sistemin, Q_2 ısını soğuk ısı deposundan daha sıcak ısı deposuna intikaal ettirmesi şeklinde tecellî etmektedir ki bu da C ye tamâmen zıt bir sonuçtur ; yâni $\sim K \supset \sim C$ geçerlidir.

Böylelikle termodinamiğin ikinci temel ilkesinin gerek *CLAUSIUS* gerekse *KELVIN* tarafından verilmiş olan ifâdelerinin eşdeğer ifâdeler olduğu sonucunu elde etmiş olmaktadır.

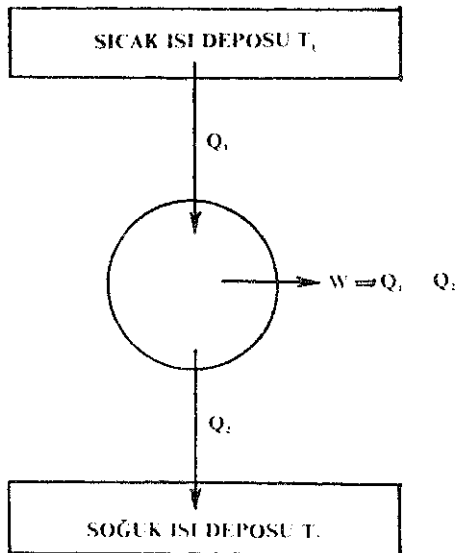
(II.3) ISI MAKİNALARININ VERİMİ; CARNOT TEOREMİ

Biri belirli bir T_1 sıcaklığında bulunan sıcak bir ısı deposu, diğeri ise belirli bir $T_2 < T_1$ sıcaklığında bulunan soğuk bir ısı deposu olmak üzere yalnızca iki ısı kaynağıyla ısı alış-verişi yaparak çalışan makinalara **çiftısıllı makinalar** diyeceğiz.

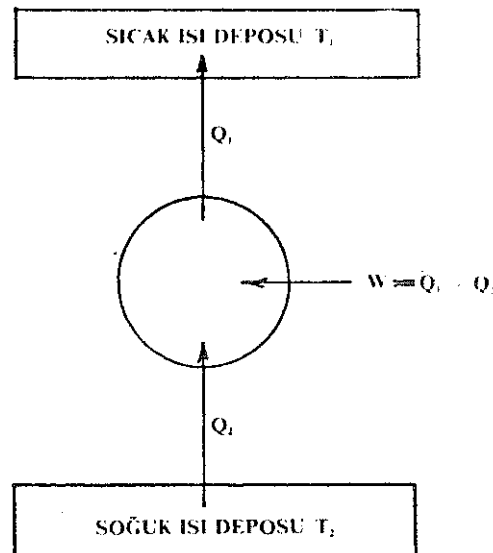
Çevrimsel bir termodinamik dönüşüme tâbî olarak çalışan bir ısı makinası sürekli olarak sıcak ısı deposundan Q_1 ısını alır ve soğuk ısı deposuna da Q_2 ısını verir, bir çevrim sonunda sistemin iç enerji artışı sıfır olacağından, termodinamiğin birinci temel ilkesi uyarınca, yapılmış olan iş de yalnızca

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (\text{II.3.1})$$

olacaktır. Eğer bir makina soğutucu olarak çalışıyorsa termodinamiğin birinci temel ilkesine göre kendisine dışarıdan iş yapmak gereklidir.



Şekil : II.5 — Isı makinası



Şekil ; II.6 — Soğutucu

Çevrimsel bir süreç uyarınca işleyen bir ısı makinasının (ya da bir soğutucunun) **verimi**

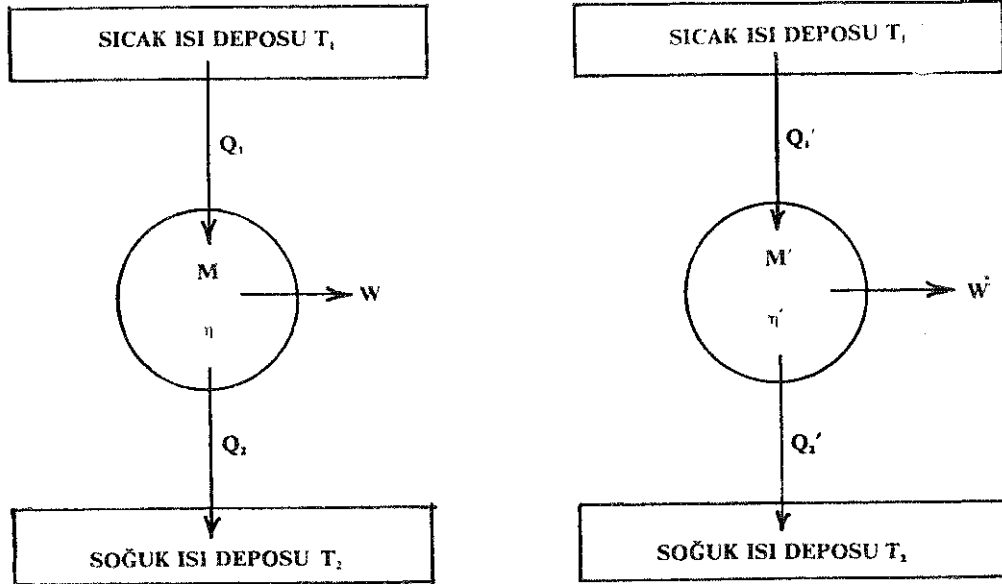
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (\text{II.3.2})$$

olarak tanımlanır.

Şimdi bir ısı makinasının veriminin maksimum değeri hakkında bir değerlendirme yapabilmek amacıyla her ikisi de aynı T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında çalışan fakat biri **tersinir**, ötekisi ise **tersinmez** termodinamik sürece tâbî, sırasıyla, M ve M' diye iki makina göz önüne alalım. Gerek M makinasının gerekse M' makinasının aynı bir W işini temin edebilmek üzere ısı depolarıyla değiş-tokuş ettikleri ısı miktarları da sırasıyla Q_1 ile Q_2 ve Q_1' ile Q_2' olsun. Bu verilere ve verimin (II.3.2) tanımına göre, her iki makinanın verimleri

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad , \quad \eta' = \frac{W}{Q_1'}$$

dür. M ve M' nün çalışma modelleri Şekil: II.7 de gösterilmiştir.

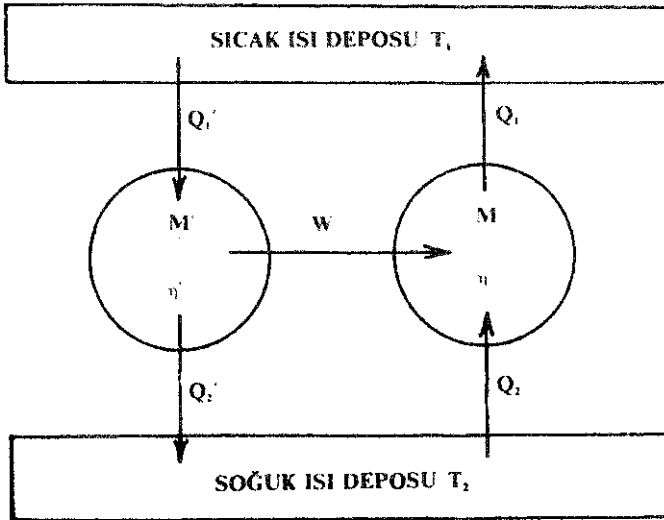


Şekil : II.7

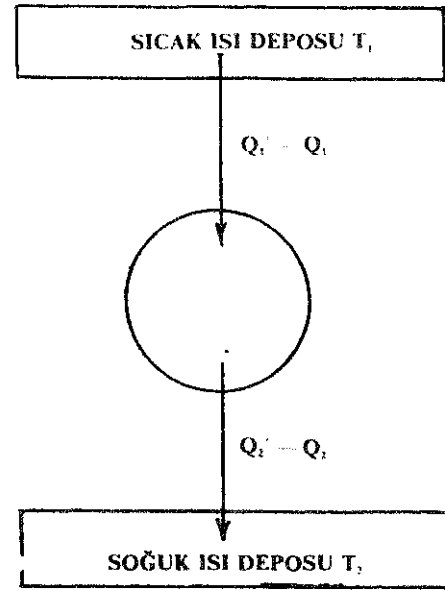
Şimdi tersinir M makinasının tâbî olduğu termodinamik sürecin akışını tersine çevirir de tersinmez M' makinasının geliştirdiği W işini M ye ithâl edersek ortaya, her iki makinanın bu şartlar altındaki kuplâjından doğan ve termodinamik modeli Şekil: II.8 de tasvir olunan bileşik bir sistem çıkmış olur.

Termodinamik modeli şematik bir biçimde Şekil: II.8 de tasvir edilmiş olan bu bileşik sistemin dışarıyla hiç bir iş alış-verişi olmadığı âşikârdır. Bileşik sistem dışarıyla sâdece ısı alış-verişinde bulunmaktadır. Bu ısı alış-verişinin akış yönü ise

termodinamiğin ikinci temel ilkesi aracılığıyla kolaylıkla saptanabilir. Gerçekten de bu ilke hiç bir iş geliştirilmeksizin bir ısı deposundan çekilen ısının daha yüksek sıcaklıktaki bir ısı deposu tarafından soğutulmasının olanaksız olduğunu,



Şekil : II. 8 — Tersinmez bir sistem ile tersinir bir sistemin koplajı.



Şekil : II. 9 — Şekil : II. 8 deki bileşik sistemin modellendirilmesi.

yâni mükemmel bir soğutucu gerçekleştirimin olanaksızlığını ifâde eder. Buna göre Şekil : II.8 deki bileşik sistemin T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki depolarla ısı alış verşi ancak ve ancak Şekil : II.9 da modellendirilmiş olduğu gibi olabilecektir.

Buna binâen

$$Q_1' - Q_1 \geq 0 \text{ ya da } \boxed{Q_1' \geq Q_1}$$

olacaktır. Bu ise tanım dolayısıyla

$$\left. \begin{aligned} \eta_{tr} &= \frac{W}{Q_1} \\ \eta_{tz} &= \frac{W}{Q_1'} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\eta_{tr} \geq \eta_{tz}} \quad (\text{II.3.3})$$

olacağına, yâni T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında çalışan tersinir bir makinenin veriminin aynı sıcaklıklar arasında çalışan tersinmez bir makinanınkinden daha büyük olacağına işaret etmektedir.

Şimdi eğer M' nün de tersinir olduğu kabul edilirse, benzer bir muhakemeye, bu sefer de,

$$\eta' \cong \eta \quad (\text{II.3.4})$$

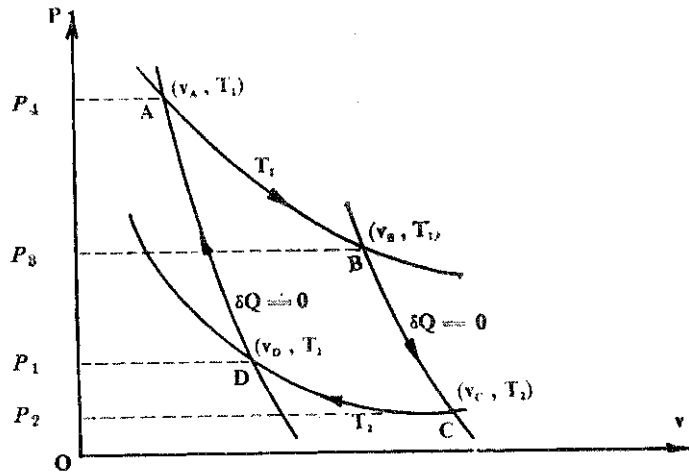
olması gerektiği gösterilebilir. (II.3.3) ve (II.3.4) den tersinir herhangi bir makina için

$$\eta = \eta' \quad (\text{II.3.5})$$

olduğuna hükmedilir. Böylelikle aynı sıcaklıklar arasında çalışan herhangi iki tersinir makinanın verimlerinin aynı oldukları saptanmış olmaktadır. Bu, **CARNOT** (1796-1832) **teoremi** diye bilinen ilginç bir özelliktir. Buna göre özel bir tersinir ısı makinasının verimi hesaplandı mıydı, aynı sıcaklıklar arasında çalışan bütün tersinir ısı makinalarının verimi de saptanmış olur.

(II.4) CARNOT ÇEVİRİMİ

CARNOT çevrimi, Şekil: II.10 da gösterildiği gibi, iki eşsılı ($\delta Q=0$) eğri ile iki de eşsıcaklıklı ($\delta T=0$) eğriden oluşan ve durgunumsu (yâni olağanüstü yavaş değiştiği varsayılan) kapalı bir termodinamik süreçtir. Durgunumsu bütün süreçlerin tersinir olmaları hasebiyle **CARNOT** çevrimi de tersinir bir çevrimdir.



Şekil : II.10 — CARNOT çevrimi

Şimdi bir **CARNOT** çevrimine tâbî bir mol'luk ideal bir gaz ile işleyen bir makinanın verimini hesaplamak istiyoruz.

I. Bölümdeki bilgilerimize göre böyle bir gaz için

$$\delta q = c_v dT + dw = c_v dT + P dv \quad (\text{II.4.1})$$

olduğunu bilmekteyiz. Gazın **AB** eşsıcaklık eğrisi boyunca mâruz kaldığı durgunumsu hâl değişimleri sonucu kazandığı Q_1 ısı miktarının, (II.4.1) de $dT=0$ yapmak ve **AB** boyunca $Pv=RT_1$ olduğunu da göz önünde bulundurmak sûretiyle,

$$Q_1 = \int_A^B \delta q = \int_A^B dw = \int_{v_A}^{v_B} P dv = RT_1 \int_{v_A}^{v_B} \frac{dv}{v} = RT_1 \ln \frac{v_B}{v_A} \quad (\text{II.4.2})$$

olacağı görülmektedir. Gazın CD eşsıcaklık eğrisi boyunca geri vereceği Q_2 ısı miktarı da

$$Q_2 = - \int_C^D \delta q = - RT_2 \ln \frac{v_D}{v_C} = RT_2 \ln \frac{v_C}{v_D} \quad (\text{II.4.3})$$

olacaktır. Buna göre

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{v_C}{v_D}}{\ln \frac{v_B}{v_A}} \quad (\text{II.4.4})$$

olur. Öte yandan da AB ve CD dönüşümleri eşsıcaklıklı olduklarından

$$P_A v_A = P_B v_B = R T_1 \quad (\text{II.4.5})$$

$$P_C v_C = P_D v_D = R T_2 \quad (\text{II.4.6})$$

ve BC ile DA dönüşümleri de tersinir eşsıcaklı ($\delta q = 0$) dönüşümler olduklarından (I.5.10) bağıntısı dolayısıyla

$$P_B v_B^\gamma = P_C v_C^\gamma \quad (\text{II.4.7})$$

$$P_D v_D^\gamma = P_A v_A^\gamma \quad (\text{II.4.8})$$

bağıntıları geçerli olacaktır. Bu son dört eşitliği taraf tarafa çarparsak

$$(v_B v_D)^{\gamma-1} = (v_A v_C)^{\gamma-1}$$

ya da

$$\frac{v_B}{v_A} = \frac{v_C}{v_D} \quad (\text{II.4.9})$$

bulunur. Buna göre, (II.4.4). ve (II.4.9) dan, bir *CARNOT* çevrimi için

$$\boxed{\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}} \quad (\text{II.4.10})$$

bağıntısının geçerli olacağı sonucu çıkar. Şu hâlde, göz önüne alınmış olan tersinir ısı makinasının verimi de

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{II.4.11})$$

bağıntısıyla belirlenecektir.

CARNOT teoremi gereğince, (II.4.11) ile verilmiş olan η verim ifâdesi de bütün tersinir ısı makinaları için geçerlidir.

Bu (II.4.11) ifâdesi, T_2 ne kadar küçük ve T_1 de ne kadar büyük olursa, ya da başka bir deyimle ısı makinasının ısı aldığı ve verdiği ısı depolarının sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar büyük olursa, makinanın veriminin de o kadar büyük olacağını göstermektedir.

(II.5) TERMODİNAMİK SICAKLIK ÖLÇEĞİ

Sıcaklığın ölçülmesi için kullanılan her cins maddeden bağımsız bir sıcaklık ölçeğinin tesis edilebilmesinin yararı açıktır. Böyle bir ölçeği gerçekleştirmek acaba nasıl mümkün olabilir? *CARNOT* çevrimi uyarınca çalışan tersinir ısı makinalarının veriminin makinanın şeklinden de, yapısından da, makinayı çalıştıran maddeden de bağımsız olduğunu fakat yalnızca sıcaklığa bağlı olduğunu yukarıda görmüş bulunuyoruz. İşte bu keyfiyet mutlak bir sıcaklık ölçeğinin tanımlanabilmesi için sağlam bir zemin teşkil edebilir.

Nitekim (II.4.11) bağıntısı bize belirli iki sâbit sıcaklıklı ısı deposu arasında çalışan bir *CARNOT* çevriminin verimi bilindiğinde iki mutlak sıcaklığın oranının da tesbit edilmiş olacağını göstermektedir. Ancak, böyle bir mutlak sıcaklık ölçeğini tanımlıyabilmek için bu oranın değerinden başka hiç değilse bir referans noktasının değerinin belirlenmiş olması gerekir. Bunun için de öyle bir *CARNOT* çevrimi tasarlayalım ki bu, sıcaklığı suyun kaynama noktası olan bir ısı deposundan ısı alsın ve sıcaklığı suyun donma noktası olan bir depoya ısı versin. Bu takdirde bu ideal çevrimin verimi ölçüldüğünde bunun 0,268 olacağı hesaplanmıştır. Şu hâlde

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{don}}}{T_{\text{kay}}} = 0,268$$

den

$$\frac{T_{\text{don}}}{T_{\text{kay}}} = 0,732 \quad (\text{II.5.1})$$

bulunur. Ayrıca her iki sıcaklık noktasının arasını da keyfî olarak bölebilir ve her çeşit bölüme "derece" diyebiliriz. Eğer her iki sıcaklık noktasının arasını 100

dereceye bölersek bu izafi bölüm işlemine *CELSIUS* (1822-1888) *izafi sıcaklık ölçeği* adı verilir ve böylece °C ile mutlak sıcaklık dereceleri arasında bir bağıntı kurulmuş olur. Şu hâlde, eğer

$$T_{\text{kay}} - T_{\text{don}} = 100 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{II.5.2})$$

vazedilirse (II.5.1) ve (II.5.2) den mutlak sıcaklık ölçeğinde

$$T_{\text{kay}} = 373,15 \quad , \quad T_{\text{don}} = 273,15 \quad (\text{II.5.3})$$

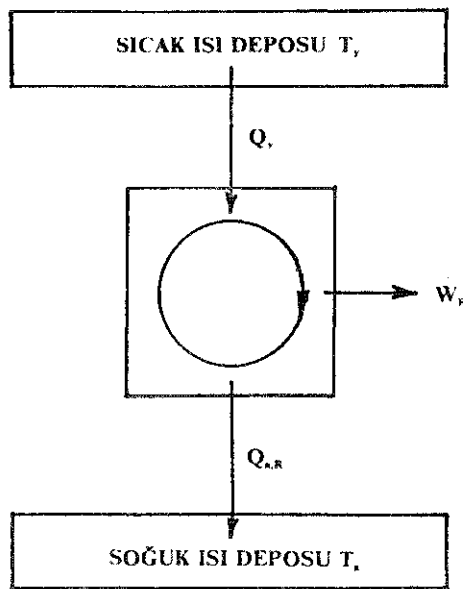
bulunur. Bu mutlak sıcaklık ölçeğine termodinamik sıcaklık ölçeği ya da *KELVIN ölçeği* denir. Bu ölçeğin birimi °K olup bunun °C ile arasındaki bağıntının (II.5.3) den dolayı

$$T(^{\circ}\text{C}) + 273,15 = T(^{\circ}\text{K}) \quad (\text{II.5.4})$$

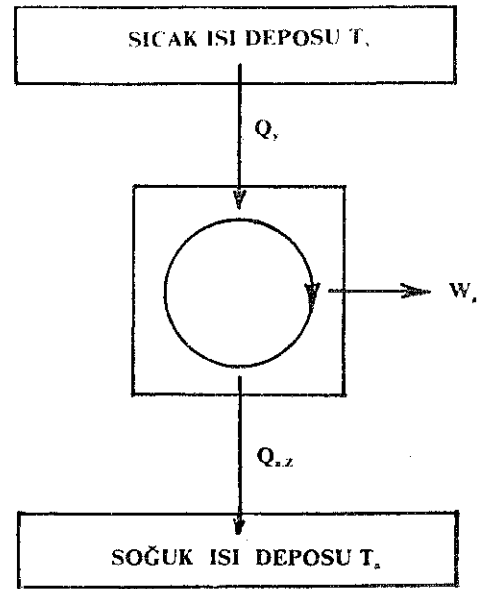
şeklinde olacağı anlaşılmaktadır.

(II.6) CLAUSIUS EŞİTSİZLİĞİ

Şekil : II.11 deki gibi tersinir bir çevrim tasarlayalım. Her tersinir çevrim belirli bir *CARNOT* çevrimiyle temsil edilebildiğinden bu da bir *CARNOT*



Şekil II.11



Sekil : II.12

çevrimi olsun. Yüksek T_y sıcaklığındaki ısı deposundan alınan ısı Q_y ; alçak T_a sıcaklığındaki ısı deposuna verilen ısı $Q_{a,R}$ olsun ve

$$W_R = Q_y - Q_{a,R} > 0$$

da bu tersinir çevrimde ısı makinasının yapmış olduğu işi gösterebiliriz.

Böyle bir çevrim için ısının δQ değişiminin çevresel integrali, yâni toplam ısı değişimi için, şüphesiz ki

$$\oint_{RC} \delta Q = Q_y - Q_{a,R} > 0 \quad (\text{II.6.1})$$

olacaktır. (RC) ile tersinir çevrim yoluna işâret edilmektedir.

Öte yandan gerek T_y gerekse T_a sâbit sıcaklıklar olduklarından, mutlak sıcaklık tanımına göre,

$$\frac{Q_y}{Q_{a,R}} = \frac{T_y}{T_a} \quad \text{veyâ} \quad \frac{Q_y}{T_y} - \frac{Q_{a,R}}{T_a} = 0 \quad (\text{II.6.2})$$

yazılabilir. Eğer $\delta Q/T$ nin tersinir bir çevrim boyunca değişimini göz önüne alacak olursak, şu hâlde (II.6.2) uyarınca bu

$$\oint_{(RC)} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_y}{T_y} - \frac{Q_{a,R}}{T_a} = 0 \quad (\text{II.6.3})$$

olacaktır.

Eğer, çevrim gene tersinir bir çevrim olmakla beraber, $T_y \rightarrow T_a$ yaparak $\delta Q \rightarrow 0$ olması sağlanırsa (II.6.1) ifâdesinin de sifıra gideceği kolaylıkla görülür. Şu hâlde kısaca özetlersek

Tersinir Bir Çevrim için :

$$\oint_{(RC)} \delta Q \geq 0$$

$$\oint_{(RC)} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

(II.6.4)

olur.

Şimdi gene aynı T_y ve T_a sıcaklığındaki ısı depoları arasında çalışan ve kezâ sıcak ısı deposundan aynı Q_y ısını alan fakat tersinmez bir çevrim uyarınca işleyen bir ısı makinası göz önüne alalım. Böyle bir makinanın soğuk ısı deposuna saldığı ısı mikdarı $Q_{a,Z}$ ve yaptığı iş de W_Z olsun.

Gerek tersinir gerekse tersinmez çevrim boyunca çalışan bu her iki ısı makinasının verimleri arasında, (II.3.3) e göre,

$$\eta_R = \frac{W_R}{Q_y} > \eta_Z = \frac{W_Z}{Q_y}$$

bağıntısı olduğundan

$$W_R > W_Z \quad (\text{II.6.5})$$

olması gerektiği anlaşılır. Öte yandan ise

$$\left. \begin{aligned} W_R &= Q_y - Q_{a,R} \\ W_Z &= Q_y - Q_{a,Z} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.6.6})$$

olduğundan (II.6.5) ve (II.6.6) dan

$$Q_{a,Z} > Q_{a,R} \quad (\text{II.6.7})$$

olduğu, yâni aynı sıcaklıktaki ısı depoları arasında ve yüksek sıcaklıktaki ısı deposundan aynı miktar ısı çekerek çalışmakta olan biri tersinir, diğeri ise tersinmez iki ısı makinası göz önüne alındığında tersinmez olanın dışarı attığı ısı miktarının tersinir olana nisbetle daha büyük olacağı anlaşılabilir. Bunun sonucu olarak da tersinmez bir ısı makinesi için, ve (ZÇ) ile tersinmez bir çevrim yoluna işaret ederek

$$\oint_{(ZÇ)} \delta Q = Q_y - Q_{a,Z} > 0 \quad (\text{II.6.8})$$

$$\oint_{(ZÇ)} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_y}{T_y} - \frac{Q_{a,Z}}{T_a} < 0 \quad (\text{II.6.9})$$

bağıntılarının geçerli olacağı görülmektedir. Q_y , T_y ve T_a sâbit tutulmak şartıyla ısı makinasının gitgide daha tersinmez olduğunu, yâni $Q_{a,Z}$ nin daha da arttığını varsayalım. En sonunda $Q_y = Q_{a,Z}$ olduğunda, $T_y > T_a$ olduğunu da göz önünde tutarak, (II.6.8) ve (II.6.9) dan

$$\lim_{Q_{a,Z} \rightarrow Q_y} \oint_{(ZÇ)} \delta Q = 0$$

$$\lim_{Q_{a,Z} \rightarrow Q_y} \oint_{(ZÇ)} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

olur. Şu hâlde

Tersinmez Bir Çevrim İçin :

$$\oint_{(ZÇ)} \delta Q \geq 0$$

$$\oint_{(ZÇ)} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

(II.6.10)

olacağı tesbit edilmiş olmaktadır.

Aynı düşünce tarzı tersinir ve tersinmez çevrimli soğutucu makinalara da uygulansa

$$\oint \delta Q$$

integralinin bu sefer sıfırdan küçük veyâ sıfıra eşit olmasına karşılık

$$S = \oint \frac{\delta Q}{T}$$

integralinin değerinin gene (II.6.4) ve (II.6.10) daki gibi sıfıra eşit veyâ sıfırdan küçük olacağı ortaya çıkar. Buna göre ister tersinir bir çevrim, isterse tersinmez bir çevrim söz konusu olsun daima ve her çeşit çevrim için

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0} \quad (\text{II.6.11})$$

olduğunu tesbit etmiş bulunmaktayız. $\delta Q/T$ nin kapalı bir çevre üzerinden integralinin değerinin hiç bir zaman pozitif olamayacağını ifade eden bu (II.6.11) eşitsizliğine **CLAUSIUS eşitsizliği** adı verilir.

(II.7) ENTROPİ

Tersinir bir hâl değişimi süreci göz önüne alalım. Bunun başlangıç hâli A ve son hâli de B olsun. (1) ve (2), A yı B ye bağlayan herhangi iki tersinir evrim yolunu gösterebilirler. Bu takdirde, ve (II.6.4) e göre

$$\oint_{(1+2)} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

veyâ

$$Q = \oint_{(1+2)} \frac{\delta Q}{T} = (1) \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + (2) \int_B^A \frac{\delta Q}{T}$$

yâni

$$\oint_{(1)} \frac{\delta Q}{T} = - \oint_{(2)} \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow (1) \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = (2) \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

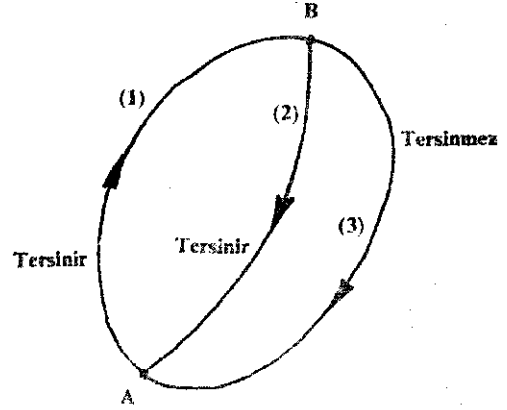
olduğu, kısacası

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

integrali göz önüne alındığında, bunun tersinir bir hâl değişiminde çevrime değil de sistemin başlangıç ve sonuç hallerine bağlı olacağı ortaya konmuş olur. Bu, başka bir deyimle,

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (\text{II.7.1})$$

diferansiyelinin bir tam diferansiyel olduğunun da kanıtıdır.



Şekil : II. 13 — İki termodinamik hâl arasındaki mümkün süreçler.

Tam diferansiyeli (II.7.1) ile verilmiş olan S fonksiyonu, adına **entropi** denilen, bir hâl fonksiyonunu tanımlar. Sâbit kalan bir O hâli başlangıç referans noktası olarak seçilirse O ya tersinir bir hâl değişim süreci ile bağlı olan bir A hâlinin entropisi

$$S(A) = \int_0^A \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{II.7.2})$$

ile tanımlanabilir. Buna göre bir termodinamik sistemin entropisi ancak bir sâbit yaklaşıklıkla belirlenebilecektir demektir. Ancak birbirlerine tersinir bir hâl süreci aracılığıyla bağlı olan A ve B gibi iki hâl arasındaki ΔS_{AB} entropi farkının kesin bir anlamı var gözükmemektedir, çünkü

$$\Delta S_{AB} = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

dir.

Şimdi tersinmez bir süreç tasarlayalım. Bunun için Şekil: II.13 deki tersinmez sürece tekaabül eden (3) yolunu göz önüne alalım. Buna göre, tümüyle alınacak olursa, (1 + 3) yolu tersinmez bir sürece tekaabül edeceğinden buna (II.6.11) CLAUSIUS eşitsizliğini uygularsak

$$\oint_{(1+3)} \frac{\delta Q}{T} = (1) \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + (3) \int_B^A \frac{\delta Q}{T} < 0$$

olur. Buradan ve (II.7.1) tanımından

$$(1) \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = (1) \int_A^B dS > (3) \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

ve buradan da

$$S(B) - S(A) > \oint_{\text{tersinmez}} \frac{\delta Q}{T}$$

bulunur. Son iki bağıntı, kezâ

$$\boxed{dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_Z} \quad (\text{II.7.3})$$

olduğuna da delâlet etmektedir.

Eğer eşısıllı cidarlarla yalıtılmış yâni dışarıyla hiç bir ısı alış-verişi olmayan ($\delta Q = 0$) termodinamik bir sistem göz önüne alınacak olursa bu hâl için (II.7.1) ve (II.7.3) ü tek bir formül hâlinde birleştirerek, her ne tür çevrim söz konusu olursa olsun, daima

$$\boxed{dS \geq 0 \quad \text{veyâ} \quad S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}} \quad (\text{II.7.4})$$

olacağı, yâni dışarıyla hiç bir ısı alış-verişinde bulunmayan yalıtılmış termodinamik sistemlerde entropinin asla azalmayacağı anlaşılmış olur. Buna "entropinin artışı ilkesi" adı verilir. Bu ilke, aynı zamanda, termodinamiğin ikinci temel ilkesinin eşdeğeri olarak da telâkki olunabilir.

(II.8) İDEAL BİR GAZIN ENTROPİSİ

Bir mol'lük ideal bir gaz göz önüne alalım: $Pv = RT$. Böyle bir gazın iç enerjisinin, tersinir bir süreç için

$$du = c_v dT = \delta q - P dv \quad (\text{II.8.1})$$

şeklinde olduğunu (I.5.4) ve (I.5.5) den bilmekteyiz. Bir taraftan mol başına entropi için $ds = \delta q/T$ yazarak, diğer taraftan da ideal gazın $Pv = RT$ şeklindeki hâl denklemini göz önünde tutarak (II.8.1) den

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (\text{II.8.2})$$

ifâdesi yazılır. Öte yandan da (I.5.10) dolayısıyla

$$R = c_p - c_v = c_v (\gamma - 1) \quad (\text{II.8.3})$$

olduğundan

$$ds = c_v \left[\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dv}{v} \right] \quad (\text{II.8.4})$$

bulunur. (II.8.4) integre edilirse, s_0 ile bir integrasyon sâbitini göstermek üzere ideal gazın mol başına entropisi olarak

$$s(v, T) = c_v \ln (Tv^{\gamma-1}) + s_0 \quad (\text{II.8.5})$$

ifâdesi elde edilmiş olur.

Tersinir eşışılı bir hâl dönüşüm sürecinde $\delta q = 0$ olmak hasebiyle $ds = 0$ olacağından, böyle bir durum için (II.8.5) ifâdesinden

$$\ln (Tv^{\gamma-1}) = \text{sâbit} \Rightarrow Tv^{\gamma-1} = \text{sâbit},$$

yâhut da ideal gazın hâl denklemini de göz önünde tutarak

$$Pv^\gamma = \text{sâbit}$$

bulunur ki bu da zâten entropiyi hiç hesaba katmadan başka bir yöntemle evvelce bulmuş olduğumuz (I.5.11) ifâdesinin aynısıdır.

(II.9) İKİ İDEAL GAZIN KARIŞIMININ ENTROPİSİ

Eşışılı cidarlarla çevrili bir V_0 hacminin bir diyafragma ile ikiye ayrılmış olduğunu ve böylece oluşan hacimlerin da, $0 < \alpha < 1$ olmak üzere, αV_0 ve $(1-\alpha)V_0$ olduğunu varsayalım. αV_0 hacminde $\alpha \mu$ mol'lük bir ideal gaz (meselâ helyum gazı), ve $(1-\alpha)V_0$ hacminde da $(1-\alpha)\mu$ mol'lük bir başka ideal gaz (meselâ oksijen gazı) bulunsun. Ayrıca her iki gaz da aynı T_0 sıcaklığı ve aynı P_0 basıncını haiz olsunlar. Bu şartların aynı anda gerçekleşmesinin pekâlâ mümkün olabildiği her iki gaz için de hâl denklemlerinin açıkça yazılmasıyla derhâl görülür. Nitekim

$$1. \text{ gaz için : } P_0 \alpha V_0 = \alpha \mu RT_0 \quad \rightarrow \quad P_0 V_0 = \mu RT_0$$

$$2. \text{ gaz için : } P_0 (1 - \alpha) V_0 = (1 - \alpha) \mu RT_0 \quad \rightarrow \quad P_0 V_0 = \mu RT_0$$

dır. Şu hâlde P, V, T termodinamik değişkenlerinin bu özel P_0, V_0, T_0 değer takımı için her iki gaz da uyumludur.

Şimdi, eğer bu iki hacmi birbirinden ayırmakta olan diyafragma ortadan kaldırılırsa bu iki ideal gaz birbirlerine karışırlar ve bu karışım sonunda tüm sistemin entropisindeki artış da

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{\alpha V_0}^{V_0} dS + \int_{(1-\alpha)V_0}^{V_0} dS \quad (\text{II.9.1})$$

den ibâret olur. Seçilen gazlar birbirlerine karıştıklarında herhangi bir kimyasal reaksiyona yol açmayacak biçimde seçilmiş olduklarından, sistemin başlangıçtaki iç enerjisi ne ise gazların karışmasından sonraki iç enerji de odur. O hâlde

$$dU = T dS - P dV = 0 \quad (\text{II.9.2})$$

olacaktır. αV_0 hacmindeki $\alpha \mu$ mol'lük hâl denklemi $PV = \alpha \mu RT$ ve $(1-\alpha)V_0$ hacmindeki $(1-\alpha)\mu$ mol'lük gazın hâl denklemi de $PV = (1-\alpha)\mu RT$ olduğundan bunların ve (II.9.2) ifâdesinin ışığı altında (II.9.1) hesaplanırsa karışımın entropi artışı olarak

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{\alpha V_0}^{V_0} dS + \int_{(1-\alpha)V_0}^{V_0} dS \\ &= \alpha \mu R \int_{\alpha V_0}^{V_0} \frac{dV}{V} + (1-\alpha)\mu R \int_{(1-\alpha)V_0}^{V_0} \frac{dV}{V} \\ &= \mu R \left[\alpha \ln \left(\frac{1}{\alpha} \right) + (1-\alpha) \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] \end{aligned}$$

bulunur. ΔS nin $\alpha=1/2$ için yâni aynı miktarda iki gaz karıştırıldığı zaman maksimum olacağı buradan kolaylıkla saptanır.

Gazlar karıştırılmadan önce sistemin belirli bir **düzen** içinde bulunmasına yâni meselâ helyum atomlarının hep aynı bir hacim içinde ve oksijen moleküllerinin de hep aynı bir başka hacim içinde bulunmalarına karşılık diyafragmanın ortadan kaldırılarak gazların birbirlerine karışmasından sonra sistemdeki o eski düzenin (artık bir daha yeniden tesisi mümkün olmayacak şekilde) yerini bir karmaşıklığa, bir düzensizliğe bıraktığı ve buna paralel olarak da tüm sistemin

entropisinin artmış bulunduğu görülmektedir. Böylelikle entropi artışlarının daima, sistemin, düzenli bir hâlden daha düzensiz bir hâle geçmesine delâlet edeceğini sezinlemek mümkündür.

Burada sezgisel bir biçimde ithâl etmiş olduğumuz **düzensizlik** kavramının şimdilik kesin olarak tanımlanmamış olduğu gözden kaçmayacaktır. Bunun kesin bir tanımını ancak İstatistiksel Mekanikler kısmında görebileceğiz.

Yukarıda değinmiş olduğumuz görüş açısından entropi, bir bakıma, dışarıyla ısı alış-verişi olmayan ve iç enerjisi sâbit kalan yalıtılmış termodinamik sistemlerin düzenlilikten düzensizliğe geçiş eğilimlerinin bir çeşit ölçüsü olarak da telâkki olunabilir.

(II.10) ENTROPİNİN İSTATİSTİKSEL ANLAMINA GİRİŞ

Şimdi μ mol'lük ideal bir gazın bir V_1 hacminden bir $V_2 > V_1$ hacmine genişmesi göz önüne alınacak olursa, (II.9) paragrafındakine benzer hesaplarla, gazın bu hâl değişimi sonucunda entropisinin değişiminin

$$\begin{aligned} \Delta S &= \mu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \mu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \mu N k \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\mu N_0} \end{aligned} \quad (\text{II.10.1})$$

ile verileceği kolaylıkla hesaplanır. Burada k : *BOLTZMANN* sâbiti ve N_0 : *AVOGADRO* sayısı olup $R = kN_0$ olmasından yararlanılmıştır.

Eğer göz önüne alınmış olan gazın bir molekülünün, içinde bulunabilmesi mümkün olan bütün hacmi V_E ile gösterirsek molekülün V_1 gibi bir hacimde bulunması ihtimâli V_1/V_E , ve V_2 gibi bir başka hacimde bulunması ihtimâli de V_2/V_E olacaktır. Birbirlerinden tamâmen bağımsız iki gaz molekülünün aynı anda V_1 hacmi içinde bulunmaları ihtimâli de $(V_1/V_E)^2$ dir.

Buna göre birbirlerinden tamâmen bağımsız μN_0 adet molekülün aynı anda aynı bir V_1 hacmi içinde bulunmaları ihtimâli ve aynı anda aynı bir V_2 hacmi içinde bulunmaları ihtimâli, sırasıyla,

$$\omega_1 = \left(\frac{V_1}{V_E} \right)^{\mu N_0}, \quad \omega_2 = \left(\frac{V_2}{V_E} \right)^{\mu N_0} \quad (\text{II.10.2})$$

ile verilmiş olacaktır. Buradan, derhâl,

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\mu N_0} \quad (\text{II.10.3})$$

olduğu görülmektedir. Buna ve (II.10.1) e binâen, genişen ideal bir gazın entropisindeki artışın da

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\mu N_0} = k \ln \frac{\omega_2}{\omega_1} \quad (\text{II.10.4})$$

ile ifâde edilebileceği anlaşılmaktadır. Bu son ifâde, entropi için

$$S = k \ln \omega$$

şeklinde bir bağıntının geçerli olacağını telkin eder mâhiyettir. Ancak, $S \geq 0$ olmak gerektiğinden $\omega \geq 1$ olmalıdır. Bunu temin etmek için de V_0 ile, ölçülebilen en küçük hacmi ve $\omega_0 = (V_0/V_E)^{\mu N_0}$ ile de gözlenebilen en küçük ihtimâliyeti göstererek

$$\Omega = \frac{\omega}{\omega_0} \geq 1$$

ile, adına **izafi ihtimâliyet** ya da **termodinamik ihtimâliyet** diyeceğimiz bir büyüklüğü ithâl edecek ve entropiyi de buna uygun olarak

$$S = k \ln \Omega \geq 0 \quad (\text{II.10.5})$$

bağıntısı aracılığıyla tanımlayacağız.

(II.10.5) de tanımlanmış olduğu şekliyle S entropi fonksiyonunun Ω termodinamik ihtimâliyetinin monoton artan bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. Bu fonksiyonun belirli bir termodinamik hâlin gerçekleşebilme ihtimâlinin bir ölçüsü olduğu âşikârdır; meselâ bir gazın moleküllerinin dağılımının düzeni ne kadar yüksekse bu hâlin gerçekleşebilmesi ihtimâli de o kadar küçük olacaktır. Entropinin tersinmez süreçlerde daima artacağı, bu gibi süreçlerde Ω nın ve dolayısıyla düzensizliğin artmasından ötürüdür. Entropi artışı negatif olan süreçlerin asla mevcûd olmaması, aslında, hiç bir zaman $\Delta\Omega < 0$ olmamasından ve kezâ bir sistemin düzen derecesinin kendiliğinden asla artmamasından ötürüdür.

ALİŞTIRMALAR VE PROBLEMLER

II.1. K ile sâbiti göstermek üzere: V_1 hacmini, U_1 iç enerjisini haiz, N_1 mol'lük saf bir cisimden oluşan bir (Σ_1) sisteminin entropisi

$$S = K(N_1 V_1 U_1)^{1/3}$$

ve V_2 hacmini, U_2 iç enerjisini haiz, N_2 mol'lük aynı saf cisimden oluşan bir (Σ_2) sisteminin entropisi de

$$S_2 = K(N_2 V_2 U_2)^{1/3}$$

olsun. Bu takdirde

1) K sâbitinin boyutları nedir?

2) (Σ_1) ve (Σ_2) sistemleri aynı bir cidar aracılığıyla temâs hâlinde olduklarında bunların oluşturdukları tüm sistem de cıvardan yalıtılmış ise termik denge teessüs ettiği takdirde U_1 ve U_2 iç enerjisi değerlerini hesaplayınız.

II.2. Bir mol'lük ideal bir gazın

$$Pv = RT$$

hâl denkleminde başka iç enerjisinin

$$u = \frac{3}{2} RT$$

ile verildiği gazların kinetik teorisi bahsinde gösterilir (*bk.* VII. Bölüm). Bu verilere dayanarak $1/T$ ve P/T yi u ve v nin fonksiyonu olarak hesaplayıp bunlardan bir mol'lün s ve N mol'lün S entropisini çıkarınız.

II.3. Bir önceki alıştırmamızın sonuçlarına dayanarak tek atomlu bir ideal gazın eşısı eğrilerinin genel denklemini P nin ve v nin fonksiyonu olarak tesis ediniz.

II.4. Bir mol'lük tek atomlu ideal bir gaz göz önüne alındığında II.2 numaralı alıştırmadaki bağıntılara dayanarak ve entropi kavramına değinmeksizin eşısı eğrilerinin denklemini tesis ediniz.

II.5. Bir mol'lük tek atomlu ideal bir gazın eşısı eğrilerini karakterize eden T ve v arasındaki bağıntıdan

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{P}{T}$$

bağıntısını tesis ediniz.

II.6. C_1 ve C_2 diye sâbit ısı sığılarını haiz iki cisim önce T_1 ve T_2 sıcaklıklarındayken aralarında termik denge teessüs edinceye kadar sâbit hacimde ısı alışverişinde bulunurlarsa T_d nihaî termik denge sıcaklığı ne olur? Entropinin ΔS artışı ne kadardır? Buradan, x ve y ile pozitif kalan iki değişkeni, α ve β ile de toplamları bire eşit olan iki parametreyi göstermek üzere

$$\alpha x + \beta y \geq x^\alpha, y^\beta$$

eşitsizliğini tesis ediniz.

II.7. Bir akışkanın hâl denklemi, α bir sâbiti göstermek üzere, $PV = \alpha U(T, V)$ şeklinde olsun. Akışkanın U iç enerjisi ile S entropisi de

$$U = V^{-\alpha} \Phi(TV^\alpha) \quad \text{ve} \quad S = \Psi(TV^\alpha)$$

şeklinde olsun.

1) α nın boyutları nedir? 2) Φ ile Ψ fonksiyonları arasında ne gibi bir bağıntı vardır? 3) Kara cismin ışıması hâlinde

$$\frac{U}{V} = \sigma T^4$$

şeklinde olup burada σ bir sâbittir. Bu hâl için α yı belirleyiniz.

II.8. Aynı P basıncında aynı N sayısında molekül ihtivâ eden aynı iki ideal gaz farklı sıcaklıklarda ve sırasıyla V_1 ve V_2 hacimlerinde bulunmaktadırlar. Bu iki hacim birbirleriyle irtibat hâline getirilip de gazların birbirlerine karışmalarından sonra denge hâli teessüs edince sistemin entropi değişiminin ne olmuş olacağını hesaplayınız.

II.9. dm kütlesini haiz bir akışkanın belirli bir (1) hâlden başka bir (2) hâline geçişte ortaya çıkan ısının

$$dQ = c dT + L dm$$

şeklinde olduğu bilinmektedir.

1) u_1 ve u_2 ile akışkanın (1) ve (2) hâllerindeki 1 ve 2 hâllerindeki özgül hacimleri gösterilirse dm yi $\Delta u = u_2 - u_1$ in ve (1) \rightarrow (2) dönüşümü esnâsında sistemin hacminin dV değişiminin fonksiyonu olarak ifâde ediniz.

2) İç enerjinin dU değişimi ile entropinin dS değişimini yazınız.

3) dU ve dS nin tam diferansiyel olduklarını ifâde etmek sûretiyle

$$L = T \cdot \Delta u \frac{P}{T}$$

CLAPEYRON (1799-1864) bağıntısını tesis ediniz.

II.10. Sâbit hacimli, ve başlangıç sıcaklıkları sırasıyla T_1 ve T_2 olan iki K_1 ve K_2 cisimleri dış ortamdaki yalıtılmış olarak birbirleriyle temas hâlinde bulunmaktadırlar. K_1 in ısı sığası bilinen bir C_1 değerini haiz olduğunda

1) K_2 nin bir C_2 ısı sığasına sâhip olması hâlinde,

2) K_2 nin T_2 sıcaklığında bir ısı kaynağı olması hâlinde bu iki cisim arasında termik dengeye erişildiği vakit cisimlerin entropilerinin ne kadar değişmiş olacağını hesaplayınız. Her iki hâlde de her iki değişimin toplamının işaretini tahkik ediniz.

II.11. Bir mol'lük bir ideal gazın entropisinin diferansiyel ifâdesini: T sıcaklığı, v hacmi ve gazın u iç enerjisinin kısmî türevleri cinsinden ifâde ediniz. Buradan, ideal bir gazın iç enerjisinin yalnızca sıcaklığa bağlı olacağını gösteriniz (*JOULE* kaanûnu).

II.12. Bir ideal gazın elemanter entropi değişimini bağımsız T ve v değişkenleri cinsinden ifâde ediniz. Bir mol'lük bir ideal gazın sıcaklığı ve hacmi aynı anda başlangıç değerlerinin üç misline yükseltildiğinde gazın entropi değişiminin ifâdesini iki ayrı yöntem aracılığıyla tesis ediniz. (Sayısal uygulama: özgül ısıların oranı: $\gamma = 7/5$, gazlar sâbiti: $R = 8,32$).

II.13. Kütlesi $m = 1$ kg, sâbit basınçtaki özgül ısı $c = 880$ J/kg ve sıcaklığı da $T_0 = 27^\circ\text{C}$ olan bir metal $T_1 = 100^\circ\text{C}$ lik bir ısı kaynağıyla temasa geçirilmektedir. Belirli bir zaman sonra metal ısı kaynağıyla termik dengede olur. Bu takdirde metalin entropi değişimini ve metal ile kaynağın oluşturdukları sistemin entropi değişimini belirleyiniz.

II.14. Molekül kütlesi M olan bir gazın sâbit basınçtaki özgül ısı, göz önüne alınan belirli bir sıcaklık aralığında T sıcaklığının: $c_p = a + bT$ şeklinde lineer bir fonksiyonu ise buradan, bu gazdan bir mol'lük bir miktar T_1 sıcaklığından T_2 sıcaklığına kadar sâbit basınç altında ve tersinir bir biçimde ısıtıldığı zaman entropinin ΔS değişiminin ifâdesini çıkarınız.

Uygulama: N_2 azot gazı göz önüne alınırsa denel ölçüler $a = 1,04$ $b = 1,1 \cdot 10^{-5}$ vermektedir; azotun, sâbit basınçta, sıcaklığı 300°K den 600°K e yükselirse ΔS_n in değeri ne olur? (Azotun moleküler ağırlığı 28 g dır).

II.15. Tekatomlu ($\gamma = 5/3$), bir mol'lük ideal bir gaz $T_0 = 450^\circ\text{K}$ sıcaklıkta $P_0 = 1$ atm basınçtan $P_1 = 10$ atm basınca kadar tersinir bir şekilde sıkıştırılmakta; sonra da eşsılı biçimde gene P_0 basıncına kadar genişletilmekte ve bu işlem N kere sürdürülmektedir.

1) Bir işlem boyunca entropinin ΔS_1 ve peşpeşe N işlem sonra entropinin ΔS_N değişimlerini, ve

2) N işlem sonundaki T_N sıcaklığı ile iç enerjisinin ΔU_N değişimini hesaplayınız.

Sayısal uygulama: Her iki soruyu da $N = 5$ hâli için çözünüz.

II.16. Tamamen yalıtılmış bir silindir düşük ısı iletkenliğini haiz ve sürtünmesiz hareket eden bir pistonla ikiye ayrılmış bulunmaktadır. A ve B diye isimlendireceğimiz her iki bölüm de iki atomlu ($\gamma = 7/5$) bir mol'lük ideal bir gaz ihtivâ etmektedir.

1) Sistemin her an mekanik dengede bulunduğu varsayılmaktadır. Başlangıçta, B bölümündeki gazın sıcaklığı, A bölümündeki gazın T_0 sıcaklığının iki mislidir. Sistem (hem mekanik ve hem de termik) denge hâline kadar evrimleşmektedir.

İki mol gazdan oluşan sistemin tümünün entropi değişimini belirleyiniz.

2) B bölümünden A bölümüne ısı iletiminin tersinir bir biçimde yapıldığını varsayarak dengedeki nihaî sıcaklığı hesaplayınız; buradan iç enerjinin değişimini ve gazlı sistemin geliştirmiş olduğu işi çıkarınız.

$$(T_0 = 300^\circ\text{K} \quad \text{ve} \quad R = 8,32)$$

II.17. Sâbit basınçta $T_1 = 77^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $m_1 = 0,5$ kg petrol ile $T_2 = 17^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $m_2 = 2$ kg petrol birbiriyle karıştırıldığında sistemin entropi değişimi ne olur, hesaplayınız. ($c_p = 2,1$ J/g/ $^\circ\text{C}$ = sâbit dir).

II.18. Atmosferik basınç altında $T_1 = 27^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $m_1 = 10$ kg su ile $T_2 = -10^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $m_2 = 1$ kg buz karıştırılmaktadır. T denge sıcaklığı ile entropi artışı belirleyiniz.

Suyun özgül ısısı : $c_1 = 4,2$ J/g/ $^\circ\text{C}$; buzun özgül ısısı $c_2 = 2,15$ J/g/ $^\circ\text{C}$; buzun $T_0 = 273$ °K sıcaklığındaki gizli erime ısısı : $L = 336$ J/g.

II.19. Atmosferik basınç altında (10^5 N/m²), $n = 1/2$ mol'lük oksijen ihtivâ eden $V_1 = 10$ litrelik bir kap gene atmosferik basınç altında $n = 1/2$ mol'lük oksijen ihtivâ eden $V_2 = 15$ litrelik bir başka kap birleştirilmektedir. Her iki kabın da iyice yalıtılmış olduğu ve ihtivâ ettikleri gazların da ideal gaz olarak davrandıkları varsayılmaktadır. Termik denge teessüs ettiğinde her iki gazdan oluşan sistemin entropi değişimini her bir kaptaki oksijenin T_1 ve T_2 başlangıç sıcaklıklarının fonksiyonu olarak belirleyiniz.

$$\left(c_p = \frac{7}{2} R \quad \text{ve} \quad R = 8,32 \right)$$

II.20. $T_A = 300$ °K sıcaklığında bir ısı kaynağı olsun. Bir A başlangıç hâlinde : hacmi $V_A = 10$ l, basıncı $P_A = 1$ atm ve sıcaklığı da $T_A = 300$ °K olan (ve ideal bir gaz olarak varsayılan) helyum gazını göz önüne alıp şu işlemlerin yapıldığını düşünelim :

— eşsılı ve tersinir bir AB dönüşümü (B hâlinde gazın hacmi $V_B = 20$ l olsun) ;

— gazı T_A sıcaklığına ve $P_C < P_B$ basıncına götüren eşhacımlı bir BC dönüşümü ;

— ve nihâyet gazı tekrâr başlangıç şartlarına ulaştıran eşsıcaklıklı bir CA dönüşümü.

1) Her bir dönüşüm süresince ortaya çıkmış olan iş ve ısı alışverişlerini *Joule* (J) cinsinden hesaplayınız.

2) Böylelikle, tek sıcaklıklı termodinamik dönüşümler için termodinamiğin ikinci temel ilkesini tahkik ediniz.

(Helyum için $\gamma = 5/3 = \text{sâbit}$, $R = 8,33 \text{ J/mol. } ^\circ\text{K}$).

II.21. İdeal bir gaz gibi telâkkî olunan 1 kg hava bir $ABCD$ CARNOT çevrimine tâbî tutulmaktadır ; burada AB ile CD eşsıcaklık eğrilerini ve BC ile DA da eşısı eğrilerini göstermekte olup termodinamik süreçlerin hepsinin de tersinin oldukları kabul edilmektedir.

A daki sıcaklık $T_1 = 300^\circ\text{K}$ dir. A , B ve C deki basınçlar da sırasıyla $P_1 = 1 \text{ atm}$, $P_2 = 3 \text{ atm}$ ve $P_3 = 9 \text{ atm}$ dir. $C_p = 10^3 \text{ J/kg. } ^\circ\text{K}$ ve $\gamma = C_p/C_v = 7/5$ olarak verilmektedir.

1) Çevrimin termodinamik verimini

a) çevrimin ısı bilânçosunu yaparak, ve

b) çevrimin uç sıcaklıklarından hareket ederek iki ayrı şekilde hesaplayınız.

2) Çevrimdeki dört dönüşüm süresince havanın entropi değişimlerini hesaplayınız.

$(1/3)^{2/7} = 0,75$ alınacaktır.

III. BÖLÜM

TERMODİNAMIĞIN ÜÇÜNCÜ İLKESİ

(III.1) SERBEST ENERJİ YA DA HELMHOLTZ FONKSİYONU

Termodinamiğin birinci ilkesinin ifâdesindeki δQ ısı miktarı yerine bunun ikinci ilke uyarınca eşdeğeri olan $T dS$ yi vazederek, tersinir hâl değişimlerine tâbî hidrostatik bir termodinamik sistemin iç enerjisi olarak

$$dU = \delta Q - \delta W = T dS - P dV \quad (III.1.1)$$

yazabiliriz. Buna göre, bu gibi termodinamik sistemlerin sâbit hacimde veyâ sâbit entropide vukuu bulan hâl değişimleri için iç enerji değişimleri, sırasıyla,

$$dU_v = T dS = \delta Q, \quad dU_s = -\delta W \quad (III.1.2)$$

olacaktır.

Buna dayanarak sistemin iç enerjisindeki değişimi eşhacımlı bir hâl değişiminde sisteme ithâl edilen ısı, veyâ eşentropili bir hâl değişiminde sisteme intikaal ettirilen iş olarak yorumlamak mümkündür.

Öte yandan

$$H = U + PV \quad (III.1.3)$$

ile tanımlanan **entalpi** kavramını ithâl edersek

$$\begin{aligned} dH &= d(U + PV) = (dU + P dV) + V dP \\ &= T dS + v dP = \delta Q + V dP \end{aligned} \quad (III.1.4)$$

yazılabilmesi dolayısıyla eşbasınçlı bir hâl değişiminde

$$dH_p = \delta Q \quad (\text{III.1.5})$$

olması dolayısıyla entalpi değişimini, eşbasınçlı bir hâl değişiminde sisteme ithâl olunan ısı miktarı olarak da yorumlamak mümkündür.

Entalpinin tanımına benzer şekilde, ancak P ve V yerine T ve S almak sûretiyle tanımlanan

$$F = U - TS \quad (\text{III.1.6})$$

büyükluğüne **serbest enerji** veyâ **HELMHOLTZ** (1821-1894) **fonksiyonu** adı verilir. (III.1.6) dan, derhâl,

$$\begin{aligned} dF &= (dU - T dS) - S dT = -S dT - P dV \\ &= -S dT - \delta W \end{aligned} \quad (\text{III.1.7})$$

olduğu görölmektedir. Şu hâlde

$$dF_T = -\delta W, \quad (\text{III.1.8})$$

olacağı, yâni sistemin serbest enerjisindeki değişimin eşsıcaklıklı bir hâl değişiminde sisteme yapılan işten ibâret olduğu anlaşılmaktadır.

(III.1.7) den serbest enerjinin $F = F(T, V)$ şeklinde yazılabileceği görölmektedir. Buradan tam diferansiyel olarak

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT$$

olur ; bu ifâde (III.1.7) ile karşılaştırıldığında

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad (\text{III.1.9})$$

olduğu görölr.

Yalıtılmış bir termodinamik sistemde, daha önce de görmüş olduğumuz gibi, entropi daima maksimum olma eğilimindedir. (III.1.9) un ikinci formülü de bize yalıtılmış termodinamik sistemlerde sâbit hacimde sistemin serbest enerjisinin de daima bir minimuma gideceğini göstermektedir.

(III.2) NERNST KAAŖUNU ; TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ TEMEL İLKESİ

Oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda hemen hemen bütün kimyasal reaksiyonlar ısı vericidirler. Buna göre eğer kimyasal reaksiyonların vukuu bulduğu

bir sistemin başlangıçtaki iç enerjisi U_1 , ve sonra herhangi bir andaki, meselâ reaksiyonun sonundaki iç enerjisi de U_2 ise

$$U_2 - U_1 \equiv \Delta U < 0 \quad (\text{III.2.1})$$

olacak demektir. Bu yalnızca gözleme dayanan bir ilke olup *BERTHELOT* (1827-1907) *ilkesi* adını alır. Ancak bu ilkenin istisnâları da vardır.

Aslına bakılacak olursa kimyasal reaksiyonlar, hiç bir zaman, ortaya konan maddenin tümü reaksiyona mâruz kalıncaya kadar sürmez; reaksiyon son bulduğu zaman hem reaksiyona giren maddeler ve hem de reaksiyon ürünleri beraberce belirli bir denge hâlinde bulunurlar. *VAN'T HOFF*'un (1852-1911) incelemeleri, reaksiyonlar esnâsında (III.2.1) uyarınca U iç enerjisinin değil de daha ziyâde F serbest enerjisinin

$$F_2 - F_1 \equiv \Delta F < 0 \quad (\text{III.2.2})$$

uyarınca azaldığını ortaya koymuştur. Gerçekten de kimyasal reaksiyonlar tersinmez hâl değişimleri olduklarından, bir önceki paragrafın sonunda (III.1.9) formülüne dayanarak çıkardığımız sonuç da (III.2.2) yi doğrulamaktadır.

(III.2.1) şartının özellikle yüksek sıcaklıklarda geçerli olmamasının gözlenmiş bir vâkıa oluşu *NERNST*'i (1864-1941), ΔU ve ΔF arasındaki farkın çok alçak sıcaklıklarda gitgide azalacağı ve $T \rightarrow 0$ için $\Delta U(T)$ ve $\Delta F(T)$ eğrilerinin

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta U - \Delta F) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta U - \Delta F}{T} = 0 \quad (\text{III.2.3})$$

bağıntıları uyarınca kesişecekleri ümidini beslemeğe sevketmiştir.

PLANCK (1858-1947), daha sonra, bu kesişme noktası için daha genel şartların geçerli olduğunu; sâdece ΔU ve ΔF farkları için değil fakat $T \rightarrow 0$ için bizzat U ve F fonksiyonları için de, hangi madde söz konusu olursa olsun,

$$\boxed{\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} (U - F) &= 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{U - F}{T} \right) &= 0 \end{aligned}} \quad (\text{III.2.4})$$

şeklindeki şartların geçerli olacağı ümidini savunmuştur.

Bütün bu bağıntıların, fenomenolojik bir teori olan termodinamik çerçevesi içinde ispatlanması olanağı yoktur. Bu bağıntıların geçerliliği ancak kuvantum mekaniğine de dayanarak istatistiksel mekanik çerçevesi içinde ispatlanabilmiştir.

(II.2.4) bağıntıları termodinamiğin üçüncü temel ilkesi ya da NERNST kaanûnu diye bilinmektedir.

(III.3) HÂL DEĞİŞKENLERİNİN MUTLAK SIFIR CIVARINDAKİ DAVRANIŞLARI

Termodinamiğin üçüncü temel ilkesinin matematiksel ifâdesi olan (III.2.4) bağıntılarının diğer termodinamik hâl değişkenlerinin $T \rightarrow 0$ için davranışlarına muhtemel etkileri ne olabilir, şimdi kısaca buna değinmek istiyoruz.

Serbest enerjiyi tanımlayan (III.1.6) bağıntısından entropi için

$$S = \frac{U - F}{T}$$

yazılabilmesi dolayısıyla (III.2.4) den $T \rightarrow 0$ için entropinin de sıfır olacağı görülür. II. Bölümde entropinin yalnızca toplamsal bir sâbit yaklaşıklığıyla belirlenebildiğini görmüştük. Şimdi termodinamiğin üçüncü temel ilkesine dayanarak $T \rightarrow 0$ için $S \rightarrow 0$ olduğu husûsu, söz konusu toplamsal sâbitin değerinin saptanması için bir sınır-değer problemi olarak da yorumlanabilir. Görüldüğü gibi bu sâbit sıfır olmalıdır.

Entropiyi $S = S(V, T)$ veyâ $S = S(P, T)$ şeklinde yazmak mümkündür. Buna, ve NERNST kaanûnunun doğal sonucu olan ve çok kere de termodinamiğin üçüncü temel ilkesine eşdeğer bir ifâde olarak kabul edilen

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (III.3.1)$$

bağıntısına göre bir sistemin bütün V ve P değerleri için

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(V, T) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} S(P, T) = 0 \quad (III.3.2)$$

olacaktır. Yâni entropi, $T \rightarrow 0$ için V ye (veyâ P ye) bağlı olmayacaktır. Şu hâlde bunlara tekaabül eden türevlerde

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = 0 \quad (III.3.3)$$

olacaktır.

Şimdi entropi ile iç enerjinin $S = S(T, V)$ ve $U = U(T, V)$ şeklinde T sıcaklığı ile V hacminin fonksiyonları olarak belirlenebildiklerini varsayıp entropinin tanım bağıntısını da göz önünde bulundurursak

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + P dV}{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \right\} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned} \quad (\text{III.3.4})$$

yazılabilir. Öte yandan tam diferansiyelin karakteristik özelliği dolayısıyla

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

olacağından

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \right]_V$$

bağıntısı geçerli olmalıdır. Buradan

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]$$

ve dolayısıyla da

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \quad (\text{III.3.5})$$

bulunur. Buna göre (III.3.4) yeniden yazılırsa

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (\text{III.3.6})$$

olur. (III.3.3) ve (III.3.6) beraberce göz önünde bulundurulduğunda

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V = 0 \quad (\text{III.3.7})$$

olduğu görülmektedir.

Diğer taraftan (III.1.9) ifâdelerinin ikincisini termodinamiğin üçüncü ilkesinin (III.3.1) şeklindeki ifâdesiyle karşılaştıralım; buna göre

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (\text{III.3.8})$$

olacaktır. Şimdi S nin (III.1.6) ile verilen ifâdesini mutlak sıfır civarında seriye açındıralım :

$$S = \frac{1}{T} (U - F) = \frac{1}{T} \left\{ U_0 - F_0 + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right] T + \dots \right\}. \quad (\text{III.3.9})$$

Burada U_0 ve F_0 , kolayca anlaşılacağı vechile, sırasıyla iç enerji ile serbest enerjinin mutlak sıfırdaki değerlerine işâret etmektedirler. Hâlbuki (III.2.4) e göre $T \rightarrow 0$ için $(U_0 - F_0) = 0$ dır. Şu hâlde, bu sonuca binâen ve ikinci mertebeden terimleri de ihmâl ederek

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right] = 0$$

olur. Bu ifâdenin sağ yanındaki ikinci terim (III.3.8) dolayısıyla zâten sıfır olduğundan ve (I.3.4) tanımını da göz önünde tutarak

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \quad (\text{III.3.10})$$

bulunur; yâni sistemin C_V ısı sığası **mutlak sıfırda sıfırdır**.

(I.3.7) formülü $(C_P - C_V)$ farkını vermekteydi. Şimdi (III.3.5) i de göz önünde tutarak bunu bir kere daha yazalım :

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

veyâ

$$\frac{C_P - C_V}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{III.3.11})$$

olur. (III.3.7) ye binâen $T \rightarrow 0$ için $(\partial P / \partial T)_V = 0$ dır ; $(\partial V / \partial T)_P$ ye gelince bu sonsuz olamayacağına, göre, şu hâlde

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_P - C_V}{T} = 0 \quad (\text{III.3.12})$$

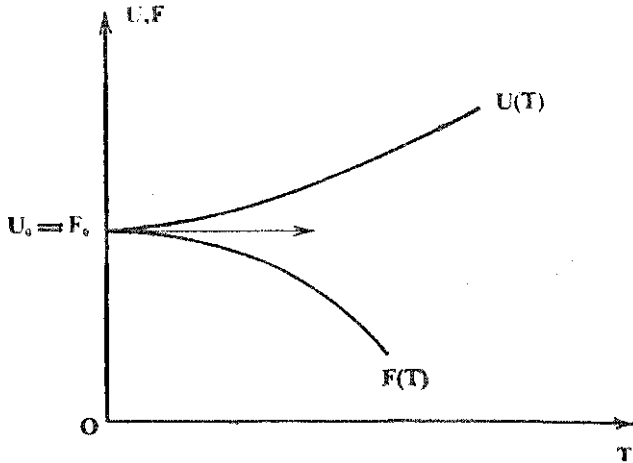
olur. (III.3.10) ve (III.3.12) nin karşılaştırılması mutlak sıfırda C_P ısı sığasının da sıfır olacağını ortaya koymaktadır:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$$

(III.3.13)

Şu hâlde, herhangi bir maddenin özgül ısıları mutlak sıfırda sıfırdır.

Şimdi $U(T)$ ve $F(T)$ fonksiyonlarının $T \rightarrow 0$ civarındaki davranışlarına bir göz atalım. (III.3.8) ve (III.3.10) a binâen gerek $(\partial F/\partial T)_V$ nin gerekse $(\partial U/\partial T)_V$ nin $T = 0$ için sıfır oldukları görülmektedir. Diğer yandan da (III.1.5) tanımına göre $T = 0$ için $F_0 = U_0$ olduğu ve kezâ $T > 0$ için de, $S > 0$ olduğundan, zorunlu olarak $F < U$ olacağı açıktır. $U(T)$ ve $F(T)$ nin $T \rightarrow 0$ civarındaki değişimleri niteliksel olarak Şekil : III.1 de gösterilmiştir.



Şekil : III. 1 — İç enerji ile serbest enerjinin $T \rightarrow 0$ için değişimleri.

Akla gelen ilginç bir soru da mutlak sıfırın erişilebilir olup olmadığıdır. Mutlak sıfıra erişmek için yegâne çârenin eşısıli bir süreç izlemek olduğu âşikârdır. Eğer izlenecek olan süreç eşısıli olmazsa, soğutulacak termodinamik sistemden çekilecek olan ısının, sıcaklığı 0°K den daha düşük sıcaklıktaki bir ısı deposuna aktarılmasını zorunlu kılar ki mutlak sıcaklık ölçeğinde 0°K den daha düşük bir sıcaklık olmadığından bu mümkün değildir.

Eşısıli bir termodinamik süreçte entropinin değişmediği bilinmektedir : $dS = \partial Q/T = 0$; yâni, böyle bir süreçte

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

ve buradan da

$$dT = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} dV \quad (\text{III.3.14})$$

bağıntısının geçerli olacağı görülmektedir. Fakat (III.3.3) den bilindiği üzere

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$$

olduğundan eşsılı bir hacim değişimi ile $T = 0^\circ\text{K}$ civarında herhangi bir sıcaklık değişimi ($dT \neq 0$) elde etmenin imkânsız olduğu (III.3.14) den derhâl görülmektedir. Buna göre, mutlak sıcaklık civarında sonlu bir sıcaklık azalması gerçekleştirmek için yapılması gerekli işin de sonsuz olması gerekirdi. Buna göre, mutlak sifıra kesinlikle erişilemeyeceği anlaşılmaktadır.

ALİŞTIRMALAR VE PROBLEMLER

III.1. İdeal bir gaz için $f = F/m$ özgül serbest enerjisinin

$$f = \int_{T_0}^T c_v dT - \int_{T_0}^T c_v \frac{dT}{T} - RT \ln \frac{v}{v_0} - s_0 T + u_0$$

ile verildiğini ve

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s$$

olduğunu gösteriniz. s_0 ve u_0 ile (P_0, v_0, T_0) referans hâline tekaabül eden entropi ve enerji değerleri gösterilmektedir.

III.2. Tekatomlu bir ideal gazın serbest enerjisinin temel denklemini tesis ediniz.

III.3. Saf bir cismin sâbit hacimdeki C_v ısı sığasını, T sıcaklığının ve F serbest enerjisinin T ye göre ikinci mertebeden kısmî türevinin fonksiyonu olarak ifâde ediniz.

III.4. $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$ olduğunu gösterip ideal gazlar söz konusu olduğunda C_v nin hacimden bağımsız olduğunu ispatlayınız.

III.5. Bir termodinamik sistemde mol başına f serbest enerjisinin, v pozitif bir sâbit ve φ de herhangi bir fonksiyon olmak üzere,

$$f(T, v) = T \cdot \varphi(T \cdot v^v)$$

ifâdesiyle verildiği varsayılmaktadır. Buna göre :

1) Basıncı, entropiyi ve iç enerjii T ve v nin fonksiyonu olarak hesaplayınız ;

2) u/v oranının yalnızca T ye bağlı olduğu varsayılmaktadır. Bu takdirde φ fonksiyonunu ve u/v nin T ye nasıl bağlı olduğunu belirleyiniz.

III.6. Moleküler yapıyı haiz bir katı cismin f özgül serbest enerjisi (v ile molekül başına atom sayısı, R ile gazlar sâbiti ve M ile de moleküler kütle gösterilmek sûretiyle) özgül v hacmi ve T sıcaklığının

$$f(v, T) = f(v, 0) - \frac{3v RT}{M} \varphi(v, T)$$

şeklinde bir fonksiyonudur.

1) Düşük sıcaklıklarda $\varphi(v, T)$ fonksiyonu

$$\varphi(v, T) = \frac{\pi^4}{15} \left[\frac{T}{\theta_1(v)} \right]^3$$

ve yüksek sıcaklıklarda da

$$\varphi(v, T) = \ln \left[\frac{T}{\theta_2(v)} \right]$$

asimtotik şekillerine bürünmekte olup bu ifâdelerdeki $\theta_1(v)$ ve $\theta_2(v)$, yalnızca v ye bağlı iki fonksiyonu göstermektedir.

Katı cismin düşük ve yüksek sıcaklıklarda sâbit hacimdeki $c_v(v, T)$ özgül ısısının asimtotik şekilleri ne olur?

2) θ_1 ile yukarıdaki fıkrada söz konusu edilmiş olan fonksiyonu göstermek üzere, $\varphi(v, T)$ fonksiyonunun pekçok eleman ve bazı bileşik cisimler için her sıcaklık için geçerli iyi bir yaklaşık ifâdesi

$$\varphi(v, T) \approx \left(\frac{T}{\theta_1} \right)^3 \int_0^{\theta_1/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_1}{T}} \right)$$

dir.

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

olduğunu kaydederek, bu yaklaşım sâyesinde 1) fıkrasındaki sonuçları yeniden elde ediniz.

Yüksek sıcaklıklar söz konusu olduğunda T nin fonksiyonu olarak

$$\Delta(v, T) = C_p(v, T) - C(v, \infty)$$

ifâdesinin nasıl değiştiğini inceleyiniz.

III.7. Tekatomlu bir mol'lük bir ideal gaz T_0 sıcaklığını koruyarak eşsıcaklıklı bir süreç izlemekte ve $P_0=1$ atm lik bir basınçtan $P_1=50$ atm bir basınca erişinceye kadar sıkıştırıldıktan sonra eşentropili bir süreçte tekrar $P_0 = 1$ atm lik basınca kadar genişletilmektedir. Bu takdirde gazın T sıcaklığı ne olur? Bu dönüşüm boyunca gazın Δs_1 entropi değişimi ne kadardır?

Aynı işlem bir önceki işlemin sonunda erişilen sıcaklıktan başlayarak n kere tekrarlanmaktadır. n işlem sonunda erişilen T_n sıcaklığı ve Δs_n entropi değişimi ne olurlar?

Elde edilen sonuç termodinamiğin üçüncü temel ilkesiyle çelişikmiş gibi görünmektedir. Bu takdirde düşük sıcaklıklarda ideal gaz varsayımının geçerli olup olmadığını tartışınız.

III.8. Bilindiği gibi termodinamiğin üçüncü temel ilkesi: "bir sistemi sonlu sayıda işlem sonucu 0°K e eriştirmek imkânsızdır" diye de ifâde edilebilir. Buna eşdeğer bir ifâde de *NERNST kaanûnu* olup buna göre de $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ için termodinamik bir sistemin ΔS entropi değişimi sifıra gider.

Şimdi $a \rightarrow b$ şeklinde T' sıcaklığındaki bir sistemi eşsıcak ve tersinir bir biçimde T'' sıcaklığındaki bir sisteme dönüştüren bir süreç göz önüne alalım. Her iki sisteme tekaabül eden $S_a(T')$ ve $S_b(T'')$ entropileri arasında ne gibi bir bağıntı vardır?

$T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ için ısı sığasının da sifıra gideceğini göz önünde tutarak hangi şartlar altında $T'' = 0^\circ\text{K}$ olacaktır? a ve b sistemlerinin 0°K deki S_{0a} ve S_{0b} entropileri için, buna dayanarak, ne söylenebilir? Bu takdirde termodinamiğin üçüncü temel ilkesinin zorunlu kıldığı eşitsizliği tesis ediniz. Ters olayı düşünerek aynı muhakemeyi bir kere daha yürütüp sonuç olarak zorunlu bir şekilde $S_{0a} = S_{0b}$ olduğunu gösteriniz.

III.9. İdeal bir gaz için

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_P$$

nin değerlerini belirleyiniz.

III.10. (P, v, T) hâlinde bulunan bir mol'lük bir gaz göz önüne alınıyor. f ile de bu gazın özgül serbest enerjisi gösterilmiş olsun.

1) Gazın basıncının

$$P = - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$$

olduğunu gösteriniz.

2) Buradan :

- gazın ideal bir gaz olması,
- veyâ

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

VAN DER WAALS hâl denkleminin uyan bir gaz olması hâlleri için f hâl fonksiyonunun ifâdesini tesis ediniz.

3) Gazı v hacminden v' hacmine indirgeyen eşsıcaklıklı bir sıkıştırma gerçekleştiriliyor.

a) İdeal bir gaz ve bir *VAN DER WAALS* gazı için serbest enerjinin değişimini ifâde ediniz.

b) Bunu, tersinir eşsıcaklıklı bir sıkıştırma esnâsında gaz üzerine yapılan işle mukayese ediniz.

III.11. Boşlukta buharlaştırılan belirli bir miktar gümüş, μ magnetik momentini haiz N adet gümüş atomundan oluşan bir fıskiye yayınlamaktadır. Bir B magnetik indüksiyonuna tâbî tutulan T sıcaklığındaki bu paramagnetik atomlar topluluğunun keşmekeşliği, $x = \mu B/kT$ olmak üzere

$$S = kN \left[\ln (e^{-x} + e^x) + x \frac{e^{-2x} - 1}{e^{2x} + 1} \right]$$

entropisiyle ölçülmektedir. (k : *BOLTZMANN* sâbiti). Atom fıskıyesinin mutlak sıcaklığı çok düşük bir sıcaklıktan sonsuz yüksek bir sıcaklığa geçtiği vakit bir mol'lük bir atom topluluğunun entropisindeki değişimi tâyin ediniz ($R = 8,31 \text{ J/}^\circ\text{K. mol.}$).

IV. BÖLÜM

TERMODİNAMİK POTANSİYELLER

(IV.1) SERBEST ENTALPİ YA DA GİBBS FONKSİYONU

Serbest entalpi ya da GİBBS (1839-1903) fonksiyonu

$$G = U + PV - TS = H - TS = F + PV \quad (IV.1.1)$$

şeklinde tanımlanır.

G fonksiyonunun da tıpkı H ve F fonksiyonları gibi enerji boyutunu haiz olduğu kolaylıkla tahkik edilir. (IV.1.1) den tam diferansiyel alınır ve (III.1.3) göz önünde tutulursa

$$\begin{aligned} dG &= dH - T dS - S dT \\ &= -S dT + V dP \end{aligned} \quad (IV.1.2)$$

olduğu bulunur. Buna göre eşsıcaklıklı ve eşbasıncılı tersinir bir termodinamik süreçte

$$dG_{P,T} = 0 \longrightarrow G_{P,T} = \text{sâbit} \quad (IV.1.3)$$

olacaktır. Eğer süblimasyon, ergime ve buharlaşmanın eşsıcaklıklı ve eşbasıncılı bir biçimde vukuu buldukları düşünülecek olursa GİBBS fonksiyonunun bu gibi faz değişimleri için ne büyük bir önemi haiz olacağını kestirmek güç değildir. Şu hâlde bu biçim termodinamik hâl değişimlerinde sistemin GİBBS fonksiyonu sâbit kalacaktır.

Hemen hemen bütün kimyasal reaksiyonlar hep sâbit sıcaklık ve basınçta vukuu bulduklarından GİBBS fonksiyonu kimyasal reaksiyonların termodinamiği açısından da olağanüstü önemi haizdir.

(IV.2) HELMHOLTZ VE GIBBS FONKSİYONLARININ FİZİKSEL ANLAMLARI

Eşsıcaklıklı bir hâl değişiminde sistemin belirli bir (1) başlangıç hâline bir (2) sonuç hâline dönüşmüş olduğunu tasarlayalım. Termodinamiğin birinci temel ilkesine göre

$$U_2 - U_1 = Q - W \quad (\text{IV.2.1})$$

ve ikinci temel ilkesine göre de

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} \leq S_2 - S_1 \quad (\text{IV.2.2})$$

ya da

$$Q \leq TS_2 - TS_1 \quad (\text{IV.2.3})$$

olur. (IV.2.1) ve (IV.2.3) den ise

$$W \leq - [(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)]$$

veyâ

$$\boxed{W \leq - (F_2 - F_1) = - \Delta F} \quad (\text{IV.2.4})$$

bulunur. Bu ifâdelerde eşitliğin ancak tersinir süreçlerde gerçekleştiğini önceden görmüştük. (IV.2.4) sonucu bize: bir sistem eğer eşsıcaklıklı bir hâl değişimine tâbî tutulursa sistemin yapacağı W işinin sistemin serbest enerjisinin $-\Delta F$ azalmasını aşamayacağını ve ancak tersinir süreçler için bu azalmaya eşit olabileceğini göstermektedir.

Eğer göz önüne almış olduğumuz sistem tamâmen yalıtılmış, yâni dışarıyla alış-verişi olmayan ($W = 0$) bir sistem ise bu takdirde (IV.2.4) den

$$F_2 \leq F_1 \quad (\text{IV.2.5})$$

olacağı, yâni böyle bir hâlde sistemin serbest enerjisinin gitgide azalacağı görülür. Toplam iç enerjinin korunmasına karşılık serbest enerjinin gitgide azalması sistemin toplam enerjisinin gitgide daha az kullanılabilir olduğunu gösterir. Bu takdirde **enerjinin değersizleşmesinden** söz edilir.

Şimdi ise eşsıcaklıklı ve eşbasıncılı bir hâl değişimi düşünelim. Bu takdirde sistemin yapmış olduğu işi iki kısma ayırabiliriz; bunlardan biri, hacim değişimi dolayısıyla meydana gelen $P(V_2 - V_1)$ işidir; diğeri ise W' ile göstereceğimiz ve sistemin yaptığı herhangi başka bir kökenli iş olsun. Buna göre ortaya çıkan tüm iş

$$W = W' + P(V_2 - V_1) \quad (IV.2.6)$$

den ibâret olacaktır. Göz önüne almış olduğumuz süreç eşsıcaklıklı da olduğundan buna, eşsıcaklıklı bir süreç için geçerliliğini ortaya koymuş olduğumuz (IV.2.4) bağıntısını uygulayabiliriz. Buna binâen

$$W' + P(V_2 - V_1) \leq F_1 - F_2$$

veyâ

$$W' \leq (F_1 + PV_1) - (F_2 + PV_2)$$

ve *GİBBS* fonksiyonunun (IV.1.1) tanım bağıntısını da göz önünde tutarak

$$\boxed{W' \leq G_1 - G_2 = -\Delta G} \quad (IV.2.7)$$

bulunur. Burada da eşitlik ancak tersinir süreçlerde geçerlidir. (IV.2.7) sonucunu şöyle de ifade etmek mümkündür: "eşsıcaklıklı ve eşbaşınçlı bir hâl değişiminde serbest entalpinin azalması, bu hâl değişmesinden elde edilebilecek, hacim değişimi kökenli olmayan işin maksimumunu gösterir".

(IV.3) TERMODİNAMİK POTANSİYEL KAVRAMI VE GENEL DENGE ŞARTLARI

Bilindiği gibi mekanikte bir sistemin evrimi ve denge şartları çok kere bir potansiyel fonksiyonu aracılığıyla tartışılır. Termodinamikte de bazı sistemlere, daima aynı yönde değişen bir fonksiyon tekaabül ettirmek mümkün olur. Sistemin evrim yönü bu gibi hallerde bu fonksiyonun değişiminin pozitif ya da negatif olmasıyla karakterize edilir. Meselâ böyle bir X fonksiyonu belirli bir hâl için bir ekstremum değere erişirse bu hâl kararlı bir denge hâli olur. Mekanikte kine benzetimle böyle bir X fonksiyonuna **termodinamik potansiyel** adı verilir. Meselâ yalıtılmış bir sistemin **entropisi** sâdece artan bir fonksiyondur: $\Delta S > 0$. Entropinin bir maksimumu sistemin termodinamik bir denge durumuna tekaabül eder. Kezâ sabit sıcaklıklı ve sâbit basınçlı bir sistemin tersinmez bir süreçte **HELMHOLTZ fonksiyonunun** da yalnız azalabileceğini, yâni böyle bir sistem için $\Delta F < 0$ olacağını (IV.2.4) den bilmekteyiz. Sâbit sıcaklık ve basınç şartları altında sistemin **GİBBS fonksiyonunun** da sâdece azalabileceğini (IV.2.7) den bilmekteyiz. İşte bu sebeplerden ötürü S entropisinin, F serbest enerjisinin ve G serbest entalpisinin bu gibi termodinamik sistemlerin **termodinamik potansiyel fonksiyonlarını** oluşturdukları söylenir.

Bazı sistemlerin tersinir ve tersinmez termodinamik süreçlerdeki denge durumlarını kısaca şu şekilde özetlemek mümkündür :

	Tersinir süreç için	Tersinmez süreç için	
Yalıtılmış Sistem	$\Delta S = 0$	$\text{Ext}(S)$	} (IV.3.1)
$T = \text{sâbit} ; V = \text{sâbit}$	$\Delta F = 0$	$\text{Ext}(F)$	
$T = \text{sâbit} ; P = \text{sâbit}$	$\Delta G = 0$	$\text{Ext}(G)$	

(IV.4) KARAKTERİSTİK FONKSİYON

Şimdi göz önünde tutacağımız termodinamik sistemlerde mekanik işin yalnızca hacim değişimleri yoluyla geliştiğini varsayacağız.

Bilindiği gibi P basıncı, V hacmi, T sıcaklığı ve S entropisi bir sistemi belirlemek ve evrimini incelemek bakımından çok büyük önemi haizdirler. Eğer bu dört değişkenden, birbirlerinden bağımsız oldukları addedilen ikisinin bir fonksiyonu aracılığıyla diğer iki değişkeni saptamak kaabil ise bu fonksiyona **karakteristik fonksiyon** adı verilir. Aşağıda bunlara ait önemli dört misâli kısaca ele almak istiyoruz :

1) $U = U(V, S)$ karakteristik fonksiyonu hâli :

Tam diferansiyel aldığımızda

$$dU = T dS - P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

olduğundan buradan T ve P nin

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V , \quad P \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (\text{IV.4.1})$$

formülleriyle tanımlanabilecekleri sonucu çıkar.

2) $H = H(P, S)$ karakteristik fonksiyonu hâli :

$$dH = T dS + V dP = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

den

$$T \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P , \quad V \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (\text{IV.4.2})$$

olduğu bulunur.

3) $F = F(V, T)$ karakteristik fonksiyonu hâli :

$$F = U - TS$$

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT = T dS - P dV - T dS - S dT \\ &= -P dV - S dT = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \end{aligned}$$

olduğundan

$$P \equiv - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S \equiv - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (\text{IV.4.3})$$

olur.

4) $G = G(P, T)$ karakteristik fonksiyonu hâli :

$$G = H - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dH - T dS - S dT = T dS + V dP - T dS - S dT \\ &= V dP - S dT = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \end{aligned}$$

olduğundan

$$V \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad S \equiv - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (\text{IV.4.4})$$

olduğu saptanmış olur.

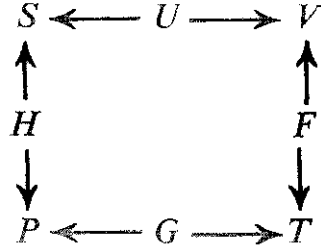
Dikkat edilecek olursa bu karakteristik fonksiyonlardan her biri mekanik bir değişken ile termik bir değişkenin fonksiyonudur. Bundan başka (IV.4.1-4) formüllerinden kolaylıkla

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &\equiv - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & ; & \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &\equiv - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T & ; & \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \end{aligned}$$

(IV.4.5)

özdeşlikleri bulunur. Bunlara **MAXWELL** (1831-1879) **bağıntıları** adı verilir.

Karakteristik fonksiyonlar ve tâbî oldukları termodinamik değişkenler ile bunlara göre kısmî türevlerin işâretlerini kolayca hatırla tutmak için GUGGEN-HEİM şemasından yararlanılır.



şeklindeki bu şemada mütekaabil termodinamik değişkenler karakteristik fonksiyonların her iki yanında bulunmaktadır. Karakteristik bir fonksiyonun, değişkenlerinden birisine göre türevi bu değişkenin üzerinde bulunduğu köşegenin diğer ucundaki değişkeni vermektedir. Türevin işâreti de, eğer söz konusu değişkenin katedilme yönü soldan sağa ise (+), aksi ise (—) olmaktadır.

(IV.5) KALORİMETRİK KATSAYILAR

Durgunumsu bir termodinamik dönüşüm esnâsında basit bir sistemin aldığı δQ ısı miktarının bağımsız parametrelerin mümkün kombinezonları cinsinden ifâdelerini yazalım :

$$\left. \begin{array}{l}
 P \text{ ve } T \text{ değişkenleri için : } \delta Q = C_P dT + h dP \\
 V \text{ ve } T \text{ değişkenleri için : } \delta Q = C_V dT + l dV \\
 P \text{ ve } V \text{ değişkenleri için : } \delta Q = \lambda dP + \mu dV
 \end{array} \right\} \quad (\text{IV.5.1})$$

Buradaki C_P ve C_V katsayıları, sırasıyla, sâbit basınçta ve sâbit hacimdeki ısı sığaları olup h , l , λ ve μ ye de **kalorimetrik katsayılar** adı verilir.

Böylelikle

$$dU = \delta Q - P dV = C_V dT + (l - P) dV$$

ve buradan da

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad l - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

bulunur. dU nun bir tam diferansiyel olduğu ifâde edilirse :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \cdot \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \cdot \partial T} \rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial(l-P)}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

olur. Öte yandan da entropi için

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

yazılacağından, dS nin bir tam diferansiyel olduğu şartından

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \cdot \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \cdot \partial V} &\rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T} \right) \\ &= -\frac{l}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

bulunur. Bu iki bağıntının mukaaayesesinden

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \equiv \frac{\alpha T}{\chi_T}$$

(IV.5.2)

özdeşliği bulunur. Benzer şekilde (Bk. Aış. ve Prob. IV.5)

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \equiv -\alpha TV$$

$$\lambda = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \equiv \frac{C_V}{\beta P}$$

$$\mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \equiv \frac{C_P}{\alpha V}$$

(IV.5.3)

özdeşlikleri de tesis edilebilir.

ALIŞTIRMALAR VE PROBLEMLER

IV.1. MAXWELL bağıntılarının birinden yararlanarak, ve c_V sâbit hacımdaki özgül ısının da sıcaklığa bağılı olmadığını varsayarak

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

VAN DER WAALS denkleminin uyan bir mol'lük bir gazın entropisinin

$$S = c_v \ln T + R \ln (v - b) + \text{sâbit}$$

şeklinde olduğunu gösterip bu ifâdeden *VAN DER WAALS* gazı için eşsılı eğri-
nin denklemini çıkarınız.

IV.2. İdeal bir gaz için

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V$$

ifâdelerini hesaplayınız.

IV.3. Sâbit hacimde kalarak $T_0 = 600^\circ\text{K}$ den oda sıcaklığı olan $T = 300^\circ\text{K}$ e soğuduğu zaman iki atomlu ideal bir gazın ($\gamma = 7/5$) bir mol'lünden çekilebilecek W_{\max} maksimum işi ne kadardır, hesaplayınız.

IV.4. Bir gaz, yavaşça, gözenekli bir cidarı katetmektedir; basıncı da P değerinden azalarak $P + dP$ değerine düşmektedir. Bu tersinmez genişleme (*JOULE-THOMPSON* genişlemesi) esnâsında gazın entalpisi sâbit kalmaktadır.

1) *MAXWELL*'in $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ bağıntısından hareketle gazın C_P ısı sığasının, T sıcaklığının ve $(\partial V/\partial T)_P$ diferansiyel oranının fonksiyonu olarak

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

ile tanımlanan *JOULE-THOMPSON* katsayısının ifâdesini tesis ediniz.

2) Bir mol'lük bir gazın

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

VAN DER WAALS hâl denklemine uyduğu varsayılmaktadır. Bu gazın *JOULE-THOMPSON* katsayısının değerini alçak basınçlar için ifâde ediniz. (Bununla ilgili olarak gazın a/v^2 iç basıncının gazın P basıncına nisbetle çok küçük bir düzeltme terimi olduğu kabul edilecektir).

3) Bir gazı *JOULE-THOMPSON* genişlemesiyle soğutma için gazın T sıcaklığının tersinme sıcaklığı denilen belirli bir T_i değerinden düşük olması gerektiğini gösteriniz.

4) Başlangıç sıcaklığı 273°K olan bir gazın basıncı bir *JOULE-THOMPSON* genişlemesinde 2 atmosfer düşürülürse acaba gazın sıcaklığı ne kadar düşer?

IV.5. h , λ ve μ kalorimetrik katsayılarını termodinamik değişkenlerle termodinamik katsayılar cinsinden ifade ediniz.

IV.6. $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$ olmak üzere $\kappa_S = \kappa_T \frac{C_V}{C_P}$ ile ifade edilen *REECH* bağıntısını tesis ediniz.

IV.7. $\gamma = 5/3$ olmak üzere tekatomlu ideal gazlar için κ_T , κ_S , α , β , C_P ve C_V yi hesaplayınız.

V. BÖLÜM

FAZ DEĞİŞİMLERİ

(V.1) HÂL DEĞİŞİMLERİ

Bir termodinamik sistemi karakterize eden termodinamik değişkenlerin belirli bir değer takımının sistemin bir hâlini simgelediğini biliyoruz. Bu değişkenlerin haiz olduğu belirli bir değer takımından farklı bir değer takımına geçiş, sistemin belirli bir hâlden başka bir hâle geçişi demek olur.

Hâl değişimleri arasında bazıları, göz önünde bulundurulmuş termodinamik sistemin görünümünde de açık ve kesin bir farklılaşma doğurmalarından ötürü büyük bir önem arzederler. Bunlar: **erime**, **katılaşma**, **buharlaşma**, **sıvılaşma**, **süblimleşme (uçunum)** ve **allotrop dönüşümüdür**.

Erime katı hâlden sıvı hâline geçiş olup bunun tersi katılaşmadır. Buharlaşma sıvı hâlden buhar hâline geçiş olup bunun da tersi sıvılaşmadır. Süblimleşme ise katı hâlden doğrudan doğruya buhar hâline geçiştir. Allotrop hâl değişimi ise aynı bir maddeyi oluşturan moleküllerin farklı sayıda atom ihtivâ etmeleri hâline ya da farklı kristal oluşturmaları hâline tekaabül eder. Meselâ beyaz fosfor ile kırmızı fosfor için olduğu gibi. Beyaz fosforun mum yumuşaklığında, reaksiyon yeteneği çok fazla ve 50°C da havada kendiliğinden ateş alan bir cisim olmasına karşılık kırmızı fosfor (isminden de anlaşılacağı vechile) farklı rengi haiz, buharlaşmayan, 50°C nin çok ötesinde sıcaklıklarda ateş alan, reaksiyon yeteneği az olan bir tozdur. Kezâ grafit ile elmas da karbonun, farklı kristalleşmesi sonucu ortaya çıkan iki allotrop hâlidir.

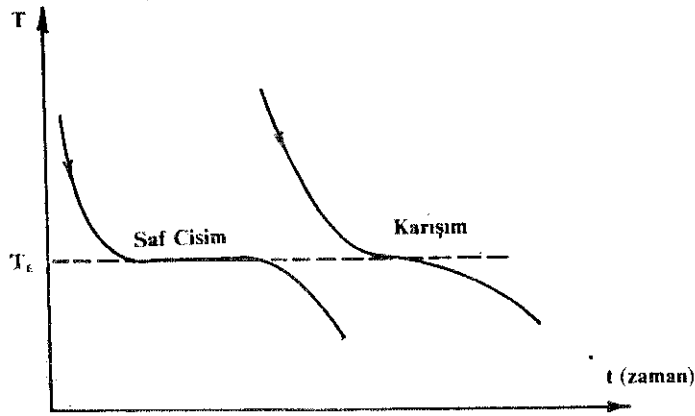
Yukarıda söz konusu edilen ve bir cismin görünümünde açık ve kesin bir farklılaştırma oluşturmaları bakımından büyük önem arzettiklerini söylediğimiz bu hâllere geçişe **faz değişimi** adı verilir.

Söz konusu hâl değişimlerinin faz dönüşümü merhalesinde, çoğu kere, iki faz arasındaki dengeden söz etmek mümkün olur. Meselâ normal atmosfer basıncı altında ve 0°C da buz ile su arasında bir denge teessüs eder. Gene normal atmosfer basıncında fakat 100°C da da buhar ile su arasında bir denge teessüs eder.

Bir fazdan diğerine geçiş **sâbit basınç** ve **sâbit sıcaklık** altında vukuu bulan tamâmen tersinir bir süreçtir. İki faz arasında denge teessüs ettiği vakit yâ P denge basıncını ya da T denge sıcaklığını keyfî olarak seçmek olanağı vardır. Yâni durum yalnızca bir tek bağımsız değişkenle tasvir olunabilir ve

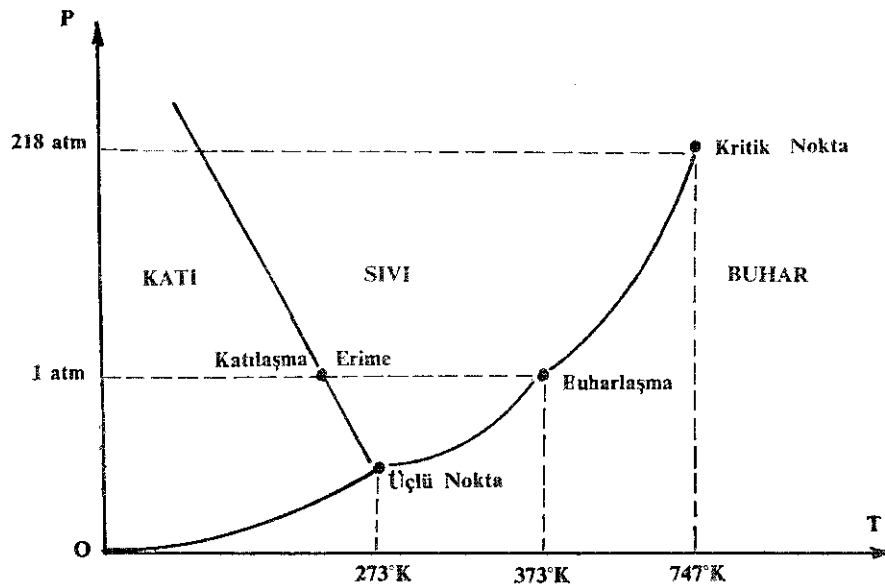
$$P = f(T) \quad \text{ya da} \quad T = k(P) \quad (\text{V.1.1})$$

şeklinde bir bağıntı geçerli olur. Bu bağıntıyı temsil eden eğri de duruma göre: erime eğrisi, buharlaşma eğrisi, süblimleşme eğrisi: ilh... diye isimlendirilir. Şu hâlde bu eğriler iki faz arasındaki **denge eğrileridirler**.



Şekil : V. 1 — Saf ve karışık cisimlerin faz değişim eğrilerine misâl.

Saf bir cisim, yâni yalnızca aynı bir cinsten moleküllerin oluşturmuş olduğu bir cisim, göz önüne alınırsa faz değişimi iyice belirli bir sıcaklıkta vukuu bulur. Cismin sıcaklığı her iki faz da mevcûd oldukları sürece sâbit kalır. Fakat birçok



Şekil : V 2 — Suyun faz değişimi diyagramı.

saf cisimden oluşan bir **karışım** için durum farklı olur. Faz değişimi, belirli bir sıcaklıkta fazlardan biri yerini diğerine bıraktığı sürece değişir.

Katı fazından gaz fazına geçişte ise hem katı fazının, hem sıvı fazının ve hem de gaz fazının denge hâlinde bir arada buldukları bir tek nokta vardır. Eğer bir cisim için erime, buharlaşma (gazlaşma) ve süblimleşme eğrilerini $P=f(T)$ bağıntısı uyarınca çizersek bu üç eğrinin tek bir ortak noktaları olduğu görülür: buna cismin faz değişimi diyagramının **üçlü noktası** adı verilir. Su söz konusu olduğunda üçlü noktayı belirleyen sıcaklık $273,16^\circ\text{K} = 0^\circ\text{C}$ dır. Üçlü noktadaki su buharının basıncı ise 6 milibar $\approx 4,6$ mm Hg (tor) civarında olup, görüldüğü gibi, hayli düşük bir basınçtır.

(V.2) GİZLİ FAZ DEĞİŞİM ISISI

Her faz değişimi cismi oluşturan atom ya da moleküllerin uzaysal konumlarının yeniden bir düzenlenmesine tekaabül etmekte olup ayrıca cismin iç enerjisinde önemli bir değişimi de zorunlu kılar. Bu iç enerji değişimi, cismin mâruz kaldığı faz değişiminin karakteristik bir büyüklüğü olan ve bu sebeple de **faz değişiminin gizli ısı** diye isimlendirilen ısıнын ortaya çıkması ya da soğutulmasıyla vukuu bulur. Meselâ su için gizli erime ısı $L_e = 80$ cal/g ve gizli buharlaşma ısı $L_b = 600$ cal/g dır.

Faz değişimleri hep sâbit basınçta vukuu bulan termodinamik dönüşümler olduklarından böyle bir dönüşümde sistemin δQ_P ısı değişimi için, ve 1 ve 2 indisleri ile farklı iki hâle işâret ederek,

$L_{12} = \delta Q_P = \Delta U + \Delta W = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$ yazılabilir. Öte yandan entalpinin (III.1.3) tanımını da göz önünde tutarak bu son bağıntı

$$L_{12} = \delta Q_P = H_2 - H_1 = \delta H \quad (\text{V.2.1})$$

olur. Şu hâlde gizli faz değişim ısı sistemi içindeki entalpi değişim miktarından ibâret olmaktadır.

Faz değişimleri tersinir dönüşümler olduklarından ve bu esnâda sistemin T sıcaklığı da sâbit kaldığından sistemin entropi değişimi de, (V.2.1) i de göz önünde bulundurarak,

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{L_{12}}{T}$$

veyâ

$$L_{12} = T(S_2 - S_1) \quad (\text{V.2.2})$$

olur.

(V.3) CLAPEYRON BAĞINTISI

Termodinamiğin genel temel ilkelerinden hareketle (1) ve (2) fazlarının denge eğrisinin eğimi ile L_{12} gizli faz değişim ısısı arasında genel bir bağıntı olduğunu göstermek mümkündür.

Şimdi s_1 , u_1 ve v_1 ile (1) fazındaki bir cismin bir molekül-gramının sırasıyla entropisini, iç enerjisini ve hacmini gösterelim. s_2 , u_2 ve v_2 de (2) fazına tekaabül eden aynı cins büyüklükleri göstereceğiz. Her iki fazın P basıncı ve T sıcaklığında dengede olduklarını varsaymaktayız. μ_1 ile (1) fazındaki ve μ_2 ile de (2) fazındaki mol sayısını gösterelim. Bu takdirde, sistemde (1) fazına ait GIBBS fonksiyonunu

$$G_1 = \mu_1 g_1 = \mu_1 (u_1 + Pv_1 - Ts_1), \quad (\text{V.3.1})$$

(2) fazına ait olanını da

$$G_2 = \mu_2 g_2 = \mu_2 (u_2 + Pv_2 - Ts_2) \quad (\text{V.3.2})$$

ile gösterirsek âşikâr olarak sistemin toplam termodinamik potansiyeli

$$G = G_1 + G_2$$

olacaktır. Buradaki g_1 ve g_2 kolayca anlaşılacağı vechile (1) ve (2) fazlarındaki mol başına termodinamik potansiyellere işâret etmektedirler. Gerek g_1 gerekse g_2 verilmiş olan P ve T değerleriyle belirlenmiş olurlar. Şu hâlde sistemdeki yegâne değişken μ_1/μ_2 oranıdır. Ancak : $\mu_1 + \mu_2 = \text{sâbit}$ olduğunu, yâni bütün faz değişimi esnasında sistemdeki toplam maddenin değişmediğini de kabul ediyoruz.

Denge hâlinde, önceden de görmüş olduğumuz gibi, termodinamik potansiyelin değeri μ_1 ve μ_2 nin değişimleri ne olursa olsun minimumdur. Şu hâlde (IV.3.1) de göz önünde tutarak

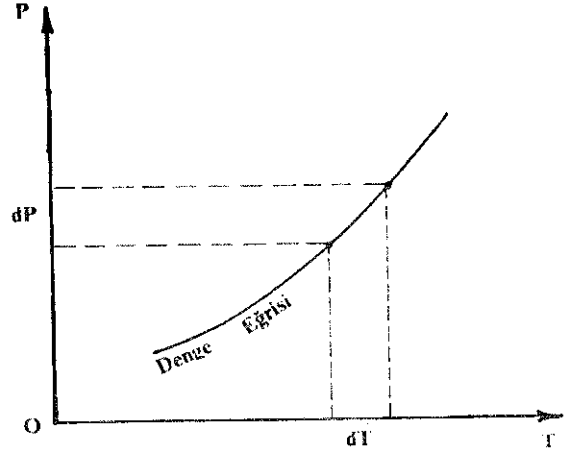
$$\left. \begin{aligned} d\mu_1 + d\mu_2 &= 0 \\ dG = g_1 d\mu_1 + g_2 d\mu_2 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

olmalıdır. Bu iki şarttan ise

$$g_1 = g_2 \quad (\text{V.3.3})$$

olması gerektiği ortaya çıkmaktadır. (V.3.3) şartının μ_1/μ_2 oranından bağımsız olduğuna dikkat edilmelidir. (V.3.3) bağıntısı aynı zaman da (1 \leftrightarrow 2) faz değişiminin denge eğrisini de karakterize etmektedir. Gerçekten de bu denge eğrisi, (V.3.3) şartının gerçekleştiği noktalardan geçen eğri olarak da tanımlanabilir.

Şimdi, dengenin bu eğri boyunca bir "dT ve dP bileşenli vektör" uyarınca ötelendiğini farzedelim (Bk. Şekil : V.3). Buna göre P ve T nin belli bir değer takımıyla değerlendirilmiş olan g_1 ve g_2 termodinamik potansiyelleri de



Şekil : V. 3 — Faz değişiminin denge eğrisine misâl.

değişeceklerdir. (V.2.3) e göre $dg_1 = du_1 + P dv_1 + v_1 dP - T ds_1 - s_1 dT$ olur. Ancak, tanımı gereği

$$T ds_1 = dq_1 = du_1 + P dv_1$$

olduğundan dg_1 ve dg_2 , en sonunda,

$$\left. \begin{aligned} dg_1 &= v_1 dP - s_1 dT \\ dg_2 &= v_2 dP - s_2 dT \end{aligned} \right\} \quad (V.3.4)$$

şekline girerler. Dengenin korunması için ise

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2$$

yâni

$$dg_1 = dg_2 \quad (V.3.5)$$

olması zorunludur. (V.3.5) şartı altında (V.3.4) bağıntılarından derhâl

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (V.3.6)$$

yazılır. Hâlbuki $(s_2 - s_1)$ farkı (V.2.2) bağıntısı dolayısıyla, ve l_{12} ile de bundan böyle mol başına faz gizli dönüşüm ısısına işâret ederek, kolayca hesaplanır ve neticede

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{l_{12}}{T(v_2 - v_1)}} \quad (V.3.7)$$

bağıntısı elde edilmiş olur. Buna *CLAPEYRON* (1799-1864) *bağıntısı* adı verilir.

Sıvı-buhar dengesine uygulama : Buharlaşmada sıvı fazın moleküler hacmi buharının önünde ihmâl edilecek kadar küçüktür. Buhar fazı, ayrıca, ideal bir gaz olarak da telâkkî edilebilir. Buna göre

$$v_2 - v_1 \approx v_2 = \frac{RT}{P}$$

yazmak mümkündür. Ayrıca l gizli buharlaşma ısısı da sıcaklıkla pek değişmediğinden bunu ilk yaklaşıklıkta sâbit kabul etmek de büyük bir hatâyâ yol açmaz. Bu şartlar altında *CLAPEYRON* bağıntısı

$$\frac{dP}{dT} = \frac{lP}{RT^2}$$

şekline girmiş olur. Buradan, değişkenleri

$$\frac{dP}{P} = \frac{l}{R} \frac{dT}{T^2}$$

şeklinde ayırarak denklemini hemen integre etmek mümkündür. Sonuç olarak

$$\ln P = -\frac{l}{RT} + \text{sâbit}$$

yâni

$$\boxed{P = P_0 e^{-l/RT}} \quad (\text{V.3.8})$$

bulunur.

ALİŞTIRMALAR VE PROBLEMLER

V.1. Buharlaşma esnâsında mol başına iç enerji artışının

$$\Delta u = l \left[1 - \frac{d(\ln T)}{d(\ln P)} \right]$$

olduğunu gösteriniz.

V.2. a ve b iki sâbit ve T de °K cinsinden ifâde edilen sıcaklık olmak üzere molekül ağırlığı M olan saf bir cismin buharlaşma gizli ısısı $L = a - bT$ şeklinde verilmekte olsun. Buna göre

1) buharlaşma eğrisinin $\alpha = dP/dT$ eğimini a, b, M, T ve R gazlar sâbiti cinsinden hesaplayınız ;

2) buharlaşma eğrisinin belirli bir A noktasından hareket ederek hafif bir eşitsiz genleşme aracılığıyla eğrinin bir B noktasına gelindiğinde acaba sıvılaşma olur mu? Bu imkânı, göz önüne alınan akışkanın A noktasındaki T_0 başlangıç sıcaklığının fonksiyonu olarak belirtiniz.

V.3. Sıvı suyun $^{\circ}\text{C}$ daki entropisi entropi ölçeğinin orijini olarak alınmakta ve buna 0 değeri tekaabül ettirilmektedir.

1) $P_0 = 2300 \text{ N/m}^2$ lik basınç altında 50°C daki 1 kg su buharının haiz olacağı entropiyi hesaplayınız.

2) Bu su buharının 50°C den 150°C ye taşındığında, ve 150°C daki doymuş su buharının basıncının da $P_1 = 4,78 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ olduğunu bilerek, entropisini hesaplayınız.

Sâbit basınçta su buharının özgül ısı $c' = 1,97 \text{ kJ/kg } ^{\circ}\text{C}$ olup suyun 50°C daki buharlaşma gizli ısı $l = 2395 \text{ kJ/kg}$ olarak verilmektedir.

V.4. Cidarları ısı geçirmeyen, bir muslukla mücehhez 10 cm^3 lük bir kap $P_0 = 80 \text{ atm}$ lik bir basınç altında (ideal bir gaz olarak düşünülen) helyum gazı ihtivâ etmektedir. Musluk yavaşça açılarak kabın içinde $P = 1 \text{ atm}$ lik bir basınç, ve helyumun bu basınçtaki sıvı-buhar dengesine tekaabül eden $T_0 = 4,22^{\circ}\text{K}$ sıcaklığı hüküm sürünceye kadar helyumun ağır kabı terketmesi sağlanmaktadır.

1) Deneyin sonunda kabın içinde yalnızca sıvı helyum kalabilmesi için acaba helyumun T_0 başlangıç sıcaklığı ne olmalıdır?

2) Buradan kabın içindeki, başlangıçtaki helyumun kütlesini çıkarınız.

Helyumun atom ağırlığı 4 olup gaz hâlindeki helyumun özgül ısılarının sâbit olduğu varsayılan oranı da $\gamma = 5/3$ dür ; ayrıca $4,22^{\circ}\text{K}$ deki helyumun buharlaşma gizli ısı $20,8 \text{ J/g}$ dir. ($R = 8,32 \text{ J/mol.}^{\circ}\text{K}$)

V.5. Suyun 0°C daki erime ve buharlaşma gizli ısıları sırasıyla: $L_e = 335 \text{ kJ/kg}$, $L_b = 2375 \text{ kJ/kg}$ dir. Üçlü noktadaki sıcaklık ve basınç da : $\theta = 0,01^{\circ}\text{C} \# 0^{\circ}\text{C}$ ve $P_0 = 4,6 \text{ mm Hg}$ dir. Suyun özgül kütlesi : $\rho_1 = 1 \text{ kg/l}$; buzun yoğunluğu : $d = 0,915$; su buharının yoğunluğu : $d' = 0,625$; havanın özgül kütlesi de : $a_0 = 1,3 \text{ g/l}$ olarak verilmektedir.

1) Suyun erime, buharlaşma ve süblimleşme eğrilerinin üçlü noktadaki eğimlerini $\text{atm}/^{\circ}\text{K}$ cinsinden hesaplayınız.

2) Bir doğru olan erime eğrisi ile $P = a \cdot \exp(-b/T)$ şeklindeki buharlaşma eğrisinin açık ifâdelerini yazınız. 100°C da suyun doyma buharının basıncının 1 atm olduğu hatırlatılmaktadır. Suyun haiz olduğu denge durumlarını (P, T) diyagramında gösteriniz.

3) 100 mm Hg basınçta $-0,5^{\circ}\text{C}$ daki buza eşsılı bir sıkıştırma uygulanmaktadır. Buzun erimeye başlayacağı basıncın değerini hesaplayınız.

4) 100 Hg basınçta ve $-0,5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki buz eşbasıncılı bir biçimde ısıtıldığında erime ve buharlaşmanın hangi sıcaklıklarda vukuu bulacaklarını tesbit ediniz. Eğer söz konusu eşbasıncılı ısıtma P_0 dan daha düşük bir basınçta vukuu bulsa ne olurdu?

V.6. Atmosferde bulunan su buharının 0°C ilâ 130°C arasındaki maksimal basıncı T mutlak sıcaklığının fonksiyonu olarak %1 lik bir duyarlılıkla empirik bir formül olan

$$\ln P = A - \frac{5120}{T}$$

RANKİNE (1820-1872) formülü aracılığıyla ifâde edilir. Burada A ile bir sâbit gösterilmektedir.

Suyun buharlaşma gizli ısısı da, kJ/kg cinsinden olmak üzere

$$L = 3335 - 2,91 T$$

REGNAULT formülüyle verilir.

1) Atmosfer basıncında 100°C daki doymuş buharın özgül hacmini hesaplayınız. Sonucu, su buharını ideal bir gaz varsayarak elde edilenle karşılaştırınız.

2) Başlangıçta boş olan 1 litrelik bir kap içine 1 gram su ithâl edilmektedir. Acaba 50°C da sıvı ile buharın oranları ne olur?

V.7. Cidarları ısı geçirmeyen bir kap başlangıçta özgül ısısı $C = 4185 \text{ J/kg}^{\circ}\text{K}$ olan $T_0 = 345^{\circ}\text{K}$ sıcaklığında $m_0 = 20$ gram sıvı su ihtivâ etmektedir. Buharlaşma esnâsında oluşan buhar bir pompa aracılığıyla yavaşça emilerek elenmektedir. Göz önüne alınan sıcaklık aralığında buharlaşma gizli ısısı sıcaklığın fonksiyonu olarak $L = A - BT$ şeklinde değişmekte olup $^{\circ}\text{K}$ başına $2,9 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$ kadar azalmaktadır.

dm kadar bir su kütesinin buharlaşması kabın içinde dT kadar bir sıcaklık değişimi hâsil etmektedir.

1) dm yi dT ye bağlayan diferansiyel denklemi tesis ediniz.

2) Buharlaşmış suyun oranı $1/10$ olduğunda kap içindeki sıcaklık $T = 284^{\circ}\text{K}$ olmaktadır. Bu takdirde $L = L(T)$ bağıntısındaki A ve B sâbitlerini belirleyiniz.

3) Kap içinde 0°C da yalnızca sıvı fazı kaldığında buharlaşmış suyun oranı ne olur? Bütün sıvı kaybolduğu zaman buzun m' kütlesi ne olur? Buzun erime gizli ısı $L_e = 335 \text{ kJ/kg}$ olup buzun süblimleşmesinin ihmâl edilebilir olduğu varsayılmaktadır.

4) Başka bir deneyde $T_0 = 345^{\circ}\text{K}$ sıcaklıktaki $m_0 = 20$ gram kütleli su, su cinsinden değeri $\mu = 1 \text{ kg}$ olan bir kalorimetreye bir ampul içinde yerleştirilmiş bulunmaktadır. Ampul boş bir kapla da irtibat hâindedir. Suyun buharlaşması bir soğuma hâsil etmektedir. Kalorimetre içindeki nihaî T_1 sıcaklığını tâyin ediniz. Bunun için $L = A - BT$ bağıntısından yararlanınız.

V.8. Buhar oranını x ile göstereceğimiz T sıcaklığında bir sıvı-buhar karışımı göz önüne alınıyor. Doymuş sıvının özgül ısı m , ve T sıcaklığında buharlaşma gizli ısı L ile gösterilmektedir. Bu karışımın doyma sıvısından hareketle ve x in fonksiyonu olarak ifâde edilecek olan bir ısı miktarının ve bir işin soğurulmasıyla elde edilmiş olduğu varsayılmaktadır ; buradan, sıvı-buhar karışımının eşısı eğrilerinin denkleminin

$$m \ln T + \frac{Lx}{T} = \text{sâbit}$$

şeklinde olduğunu gösteriniz ve karışımın iç enerjisinin ifâdesini tesis ediniz.

V.9. Saf bir cismin T sıcaklığında dengedeki sıvı-buhar karışımı göz önüne alınıyor. Karışımdaki buharın oranı x ile gösterilecektir. m_s ve m_b ile doymuş sıvının ve doymuş buharın özgül ısıları v_s ve v_b ile de özgül hacimlerine işâret edilmektedir. T sıcaklığındaki buharlaşma gizli ısı L dir.

Termodinamiğin ikinci temel ilkesini kullanarak

$$m_b - m_s = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$$

olduğunu gösteriniz; ve buradan da sıvı-buhar karışımının eşısı eğrilerinin denklemini çıkarınız.

VI. BÖLÜM

ÖZEL TERMODİNAMİK SİSTEMLER

Buraya kadar göz önüne aldığımız termodinamik sistemler, genellikle, hep $|dW| = P dV$ şeklinde bir işin ortaya çıkmasına sahne olan hidrostatik tipli sistemlerdi. Bu bölümde ise mekanik enerjinin değişik biçimlerde ifâde edildiği bazı özel sistemlerin termodinamiğini kısaca incelemek istiyoruz.

(VI.1) IŞINIMIN TERMODİNAMIĞINA GİRİŞ

İç cidarları üzerine düşen elektromagnetik ışınımı mükemmel bir biçimde yansıtan ve bir pistonla mücehhez bulunan bir silindirin içinde bir miktar ışınımın hapsedilmiş olduğunu varsayalım. Bu ışınım silindirin içinde dengede olsun ve denge sıcaklığını da T ile gösterelim. Işınımın gerek klâsik teorisi gerekse kuantum teorisi bu takdirde silindirin cidarları üzerindeki ışınım basıncının elektromagnetik enerji yoğunluğunun $1/3$ üne eşit olduğunu ifâde etmektedirler. Şu hâlde silindirdeki ışınımın u iç enerji yoğunluğu, V ile silindir hacmini göstererek, $u = U/V$ ve ışınımın basıncı da

$$P = \frac{u}{3}$$

olacaktır [Bk. (VII.5.1)]. Silindirin pistonunun sonsuz küçük bir sıkıştırma hareketiyle ışınım üzerinde geliştirilen iş miktarı

$$\delta W = P dV = \frac{u}{3} dV \quad (\text{VI.1.1})$$

ve elemanter bir dönüşüm sırasında ışınımın iç enerjisindeki değişim de

$$dU = d(uV) = u dV + V du \quad (\text{VI.1.2})$$

olacağından sistemin ısısındaki değişim de (VI.1.1) ve (VI.1.2) yi göz önünde tutarak, termodinamiğin birinci temel ilkesine göre,

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + \delta W = u dV + V du + \frac{u}{3} dV \\ &= \frac{4u}{3} dV + V du = \frac{4}{3} u dV + V \frac{du}{dT} dT\end{aligned}$$

yazılabilir. Termodinamiğin ikinci temel ilkesine göre $dS = \delta Q/T$ bir tam diferansiyel olduğundan

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{4}{3} \frac{u}{T} \right) dV + \left(\frac{V}{T} \frac{du}{dT} \right) dT \quad (\text{VI.1.3})$$

de bir tam diferansiyel olmalı, yâni

$$\frac{\partial \left(\frac{4}{3} \frac{u}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{V}{T} \frac{du}{dT} \right)}{\partial V}$$

bağıntıları geçerli olmalıdır ; bu son ifâde ise

$$\frac{4}{3} \left(\frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{u}{T^2} \right) = \frac{1}{T} \frac{du}{dT}$$

ya da

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \quad (\text{VI.1.4})$$

demektir. σ ile bir integrasyon sâbitini göstermek sûretiyle (VI.1.4) ün integrasyonunun sonucu

$$\boxed{u(T) = \sigma T^4} \quad (\text{VI.1.5})$$

dür. Buna göre: **ışınım enerjisi yoğunluğu ışınımın mutlak sıcaklığının dördüncü kuvvetiyle orantılıdır.** Buna *STEFAN* (1835-1893) kaanûnu adı verilir.

Silindirin cidarları ve piston mükemmel yansıtıcı olduklarından ışınımı hiç soğurmuyorlar demektir. Şu hâlde sıkıştırma işlemi esnâsında ışınım ile dışarı arasındaki yegâne enerji alış verişi ışınımın basıncına karşı pistonun yapmış olduğu işten ibârettir. Bu ise hiç bir ısının değiş tokuş edilmemiş olması, yâni ışınımın eşısı ve de tersinir bir sıkıştırmaya tâbî tutulmuş olması demektir. Şu hâlde dönüşüm aynı zamanda eşentropilidir de.

Öte yandan (VI.1.4) bağıntısı

$$\frac{du}{dT} = 4 \frac{u}{T}$$

yazılabildiğinden (VI.1.3) ü yeniden

$$dS = \frac{4u}{3T} dV + \frac{4u}{T^2} dT = \frac{4u}{T} \left(\frac{dV}{3} + \frac{VdT}{T} \right)$$

şeklinde de yazabiliriz. Söz konusu sıkıştırmanın eşentropili ($dS = 0$) olduğunu tesbit etmiş olduğumuzdan son ifade

$$\frac{dT}{T} + \frac{1}{3} \frac{dV}{V} = 0$$

a indirgenmiş olur. C bir integrasyon sâbiti olmak üzere eşentropi eğrilerinin

$$TV^{1/3} = C$$

(VI.1.6)

şeklinde olduğu anlaşılır.

(VI.2) GERİLİM ALTINDAKİ BİR ÇUBUĞUN TERMODİNAMİĞİ

Uzunluğu l ve dik kesitinin alanı a olan mâdenî bir çubuğun uzunluğu boyunca bir K kuvvetiyle gerilim altında tutulduğunu düşünelim. Çubuğun hâlinin, bu takdirde yalnızca T sıcaklığı ile K kuvvetinin şiddeti aracılığıyla meselâ $l = l(T, K)$ şeklinde bir fonksiyonla belirleneceğini düşünmek mâkûldür.

T ve K nın δT ve δK değişimleri dolayısıyla çubuğun uzunluğunda vukuu bulacak olan uzamayı δl ile gösterelim. Bu takdirde K kuvvetinin çubuk üzerinde yapmış olduğu iş için

$$\delta W = K \cdot \delta l = K \left[\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K \delta T + \left(\frac{\partial l}{\partial K} \right)_T \delta K \right]$$

yazılabilir. Çubuğun ısısındaki δQ değişimi için de

$$\delta Q = A(T, K) \delta T + B(T, K) \delta K$$

yazılabilir. A ve B ile T ve K ya bağlı uygun iki fonksiyon gösterilmektedir.

Termodinamiğin birinci temel ilkesi uyarınca çubuğun iç enerjisindeki değişimi

$$dU = \delta Q - \delta W = \left[A - K \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K \right] \delta T + \left[B - K \left(\frac{\partial l}{\partial K} \right)_T \right] \delta K .$$

ve entropi değişimi de

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{A}{T} \delta T + \frac{B}{T} \delta K$$

şeklindedir. dU iç enerji değişiminin bir tam diferansiyel olduğunu ifade edersek

$$\left\{ \frac{\partial \left[A - K \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K \right]}{\partial K} \right\}_T = \left\{ \frac{\partial \left[B - K \left(\frac{\partial l}{\partial K} \right)_T \right]}{\partial T} \right\}_K$$

veyâ

$$\left(\frac{\partial A}{\partial K} \right)_T - K \frac{\partial^2 l}{\partial K \partial T} - \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K = \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_K - K \frac{\partial^2 l}{\partial T \partial K}$$

yâni

$$\boxed{\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_K = \left(\frac{\partial A}{\partial K} \right)_T - \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K} \quad (\text{VI.2.1})$$

olur. Öte yandan dS nin de bir tam diferansiyel olduğunu yazarsak

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{B}{T} \right)}{\partial T} \right]_K = \left[\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial K} \right]_T$$

veyâ

$$-\frac{B}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_K = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial K} \right)_T$$

yâni

$$\boxed{\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_K = \left(\frac{\partial A}{\partial K} \right)_T + \frac{B}{T}} \quad (\text{VI.2.2})$$

bulunur. (VI.2.1) ve (VI.2.2) yi karşılaştırmak ve çubuğun λ lineer genleşme katsayısını da $\lambda = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K$ ile göstererek

$$B = -T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K = -\lambda l T \quad (\text{VI.2.3})$$

olduğu tesbit edilmiş olur. Bu son bağıntı göz önünde tutulmak sûretiyle (VI.2.1) bağıntısı

$$-\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K - T \left(\frac{\partial^2 l}{\partial T^2} \right)_K = \left(\frac{\partial A}{\partial K} \right)_T - \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K$$

yâni

$$\left(\frac{\partial A}{\partial K} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 l}{\partial T^2} \right)_K \quad (\text{VI.2.4})$$

şekline girmiş olur.

Şimdi çubuğun ısıtılması hâlinde uzunluğunun değişmemesi için uygulanan kuvvetin ne olması gerektiğini araştıralım. Bir δT sıcaklık artışında $dl = 0$ olmasını sağlayan kuvvet artışını δK ile gösterirsek

$$dl = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K \delta T + \left(\frac{\partial l}{\partial K} \right)_T \delta K = 0$$

dan

$$\delta K = -\frac{\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K}{\left(\frac{\partial l}{\partial K} \right)_T} \delta T \quad (\text{VI.2.5})$$

olur. Öte yandan esnek bir cismin sâbit sıcaklıkta haiz olduğu esneklik **modülü**, tanımı gereği

$$E_T = \frac{l}{a \left(\frac{\partial l}{\partial K} \right)_T} \quad (\text{VI.2.6})$$

dir. λ lineer genleşme katsayısının tanımını da göz önünde tutarak (VI.2.5) bağıntısı

$$\boxed{\frac{\delta K}{\delta T} = -\lambda a E_T} \quad (\text{VI.2.7})$$

şeklini alır.

(VI.3) PARAMAGNETİK BİR CİSMİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

Bir cisme dışarıdan uygulanan bir \mathbf{H} magnetik alanından ötürü cismin içinde oluşan magnetik alan (ve dolayısıyla da cismin sâhip olacağı \mathbf{M} magnetik momenti) eğer \mathbf{H} ya paralel olursa böyle bir cisme **paramagnetik** bir cisim denir. İçine yerleştirilmiş olduğu magnetik alandaki $d\mathbf{H}$ lık bir değişim dolayısıyla cisim tarafından yapılan makroskopik **magnetik işin**

$$\delta W_{\text{mag}} = \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} = M dH$$

şeklinde olacağı gösterilir. Buna göre termodinamiğin birinci temel ilkesi

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - \delta W = \delta Q - (\delta W_{\text{mek}} + \delta W_{\text{mag}}) \\ &= T dS - P dV - M dH \end{aligned} \quad (\text{VI.3.1})$$

şeklinde yazılacaktır.

Eğer tâbî olduğu termodinamik süreç paramagnetik cismin hacmine etki yapmıyorsa yalnızca magnetik kökenli işin ortaya çıkacağı ve cismin makroskopik hâlini belirlemek için de T ve H bağımsız değişkenlerinin yeterli olacağı âşikârdır. Şu hâlde cismin entropisi $S = S(T, H)$ ve entropi değişimi de

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (\text{VI.3.2})$$

şeklinde olacaktır. Bu bağıntıyı göz önünde bulundurarak sâbit magnetik alan hâli için

$$\frac{\delta Q_H}{T} = dS_H = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT_H$$

veyâ $C_H(T, H)$ ile sâbit magnetik alanda paramagnetik cismin ısı sığasını göstererek,

$$C_H(T, H) = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (\text{VI.3.3})$$

olur. Şimdi eğer paramagnetik cismi bir *eşışıl miknatıssızlaştırmaya* tâbî tutarsak ne olacağını araştıralım. Bu takdirde $dS = 0$ olacağından (VI.3.2) den

$$\frac{dT}{dH} = \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H} \quad (\text{VI.3.4})$$

bulunur. Öte yandan cismin serbest enerjisi (III.1.6) tanımına göre $F = U - TS$ olduğundan bunun tam diferansiyeli eşitliği bir dönüşümde

$$dF = dU - T dS - S dT = dU - S dT$$

şeklini alacaktır. Oysa ki, $dV = 0$ varsayıldığı için, (VI.3.1) den de

$$dU = T dS - M dH$$

olacağından bu son iki bağıntıdan

$$dF = - S dT - M dH \quad (\text{VI.3.5})$$

olduğu, yani serbest enerjinin yalnızca T ve H nin fonksiyonu olarak $F = F(T, H)$ şeklinde belirlendiği anlaşılmaktadır. Bu ise

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T dH \quad (\text{VI.3.6})$$

olması demektir. dF nin bir tam diferansiyel olması (VI.3.6) nin katsayıları arasında

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_H \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T \right\}_H \quad (\text{VI.3.7})$$

şeklinde temel bir bağıntının varlığını gerektirir. Buna göre, (VI.3.5) ile (VI.3.6) dan elde edilen

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_H \equiv - S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T \equiv - M \quad (\text{VI.3.8})$$

özdeşliklerine (VI.3.7) şartı uygulanırsa

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (\text{VI.3.9})$$

şeklinde bir bağıntı elde edilmiş olur.

Göz önüne alınan paramagnetik cismin **magnetik duyarlılığı** $\chi = \chi(T, H)$ olduğunda, cismin M toplam magnetik momenti

$$M = V \chi H \quad (\text{VI.3.10})$$

den ibâret olacağından (VI.3.3), (VI.3.9) ve bir de bu son bağıntıdan

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{VTH}{C_H} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H \quad (\text{VI.3.11})$$

bulunur. Şu hâlde $\chi = \chi(T, H)$ ifâdesi (yâni sistemin magnetik hâl denklemi) ile $C_H = C_H(T, H)$ ısı sığasının ifâdesi bilinirse $(\partial T/\partial H)_S$ yi hesaplamak mümkün olmaktadır. Aslına bakılırsa C_H nın H ya olan bağıllığını $\chi(T, H)$ cinsinden ifâde etmek mümkündür. Nitekim (VI.3.3), sâbit T için H ya göre türetilirse

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T &= \left\{ \frac{\partial}{\partial H} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \right] \right\}_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial H} = T \frac{\partial^2 S}{\partial H \partial T} = \\ &= T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \right\}_H \end{aligned}$$

olur ve bu bağıntı, (VI.3.9) da göz önünde tutularak

$$\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\right)_H = VTH \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2}\right)_H$$

şekline girer. Bu son ifâde sâbit bir T değeri için H üzerinden integre edilirse

$$C_H(T, H) = C_H(T, 0) + \int_0^H \left(\frac{\partial^2 \chi(T, H')}{\partial T^2}\right)_{H'} H' dH' \quad (\text{VI.3.12})$$

bulunmuş olur ki bu da sıfır magnetik alanındaki $C_H(T, 0)$ ısı sığasının sıcaklığa olan bağıllığı ile $\chi(T, H)$ nın bilinmesinin bütün H alanları için $C_H(T, H)$ nın hesaplanmasını ve üstelik de (VI.3.12) aracılığıyla $(\partial T/\partial H)_S$ nin hesaplanmasını mümkün kıldığını göstermektedir.

Belli bir sıcaklık ve magnetik alan aralığı için paramagnetik cisimlerin χ magnetik duyarlılığı yaklaşık olarak, ve α bir sâbiti göstermek üzere,

$$\chi = \frac{\alpha}{T}$$

şeklindeki *P. CURIE* (1859-1906) empirik kaanûnuna uyar. Deney de, magnetik alan uygulanmadığı zaman ve β ile de bir başka sâbiti göstererek, cismin ısı sığasının

$$C_H(T, 0) = \frac{\beta V}{T^2}$$

şeklinde olduğunu telkîn etmektedir. Bu ifâdeler (VI.3.12) de yerlerine yerleştirildiklerinde

$$C_H(T, H) = \frac{\beta V}{T^2} + VT \int_0^H \left(\frac{2\alpha}{T^3} \right) H' dH' = \frac{V}{T^2} (\beta + \alpha H^2)$$

bulunur. Öte yandan (VI.3.9) ve (VI.3.10) dolayısıyla

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(VH \frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_H = - \frac{\alpha VH}{T^2}$$

olduğundan eşısıllı (dolayısıyla eşentropili) bir dönüşümde (VI.3.2) den

$$dS = 0 = \frac{V}{T^3} (\beta + \alpha H^2) dT - \frac{\alpha VH}{T^2} dH$$

ve buradan da

$$\frac{dT}{T} = \frac{\alpha H}{\beta + \alpha H^2} dH = \frac{1}{2} d[\ln(\beta + \alpha H^2)]$$

sonucu çıkar. Bu diferansiyel denklemi bir (b) başlangıç hâli ile bir (s) sonuç hâli arasında integre edersek başlangıç hâline tekaabül eden termodinamik büyüklükleri T_b ve H_b , ve sonuç hâline tekaabül edenleri de T_s ve H_s ile göstermek üzere neticede

$$T_s = T_b \sqrt{\frac{\beta + \alpha H_s^2}{\beta + \alpha H_b^2}} \quad (\text{VI.3.13})$$

bulunur.

Eğer $H_s < H_b$ ise (VI.3.13) den $T_s < T_b$ olması gerektiği görüldüğünden, paramagnetik bir cismin, eşısıllı dönüşümlerle miknatıslığının azaltılması yoluyla sıcaklığının da azalacağı ortaya konmuş olur.

(VI.4) ÜSTÜNİLETKEN BİR METALİN HÂL DEĞİŞİMİ

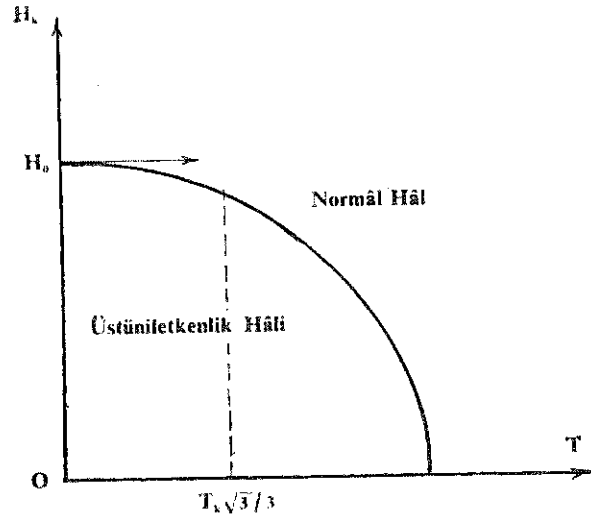
Bir metalin sıcaklığı belirli bir T_k sıcaklığının altına düşerse direnci de birdenbire sıfıra düşer; bu hâle üstüniletkenlik hâli denir. Normal hâlden ($T > T_k$) üstüniletkenlik hâline ($T < T_k$) geçişi karakterize eden T_k sıcaklığına kritik sıcaklık adı verilir.

Metale $T < T_k$ sıcaklığında, belli bir H_k değerinden büyük bir H magnetik uyarılması uygulanırsa metalin üstüniletkenlik vasfı yok olup metal cıvarıyla belirli bir L ısı miktarı alış-verişinde bulunarak tekrar normâl hâline döner. Metalin hacim birimi başına magnetik momentini M ile göstererek, H magnetik

uyartılması ile B indüksiyonu arasında $B = \mu_0 (H + M)$ bağıntısı vardır. Normâl magnetik momentin hemen hemen sıfır olmasına karşılık üstüniletkenlik hâlinde ise B indüksiyonu sıfır olur. H_0 ile sâbit bir değere işâret ederek metalin normal fazı ile üstüniletkenlik fazı arasındaki ayrışımı gösteren eğri

$$H_k = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right] \quad (\text{VI.4.1})$$

şeklindedir.



Şekil : VI. 1 — Üstüniletken bir metalin hâl değişimi

Normâl hâlden üstüniletkenlik hâline geçişte metalin hacminde bir değişme olmadığı varsayılırsa metalin G serbest entalpisindeki değişim

$$dG = -S dT - M dH \quad (\text{VI.4.2})$$

dan ibâret olacaktır. Normal hâlden üstüniletkenlik hâline geçişi simgeleyen ve bir denge hâline tekaabül eden (VI.4.1) eğrisi üzerinde serbest entalpinin her iki yöndeki yâni normal hâle doğru ve üstüniletkenlik hâline doğru değişimleri birbirlerine eşit olacaktır; n indisi ile normal hâl ve \bar{u} indisi ile de üstüniletkenlik hâline işâret edilirse :

$$dG_n = dG_{\bar{u}}$$

veyâ (VI.4.2) ye binâen

$$-S_n dT - M_n dH_k = -S_{\bar{u}} dT - M_{\bar{u}} dH_k$$

ve buradan da entropi değişimi

$$S_n - S_{\bar{u}} = - (M_n - M_{\bar{u}}) \frac{dH_k}{dT} \quad (\text{VI.4.3})$$

olacaktır.

Üstüniletkenlik hâlerinden normâl hâle geçişe tekaabül eden L gizli ısı $L = T(S_n - S_u)$ ile tanımlandığından, bu tanım bağıntısı ile (VI.4.3) den

$$L = -T(M_n - M_u) \frac{dH_k}{dT} \quad (\text{VI.4.4})$$

şeklinde *CLAPEYRON* denklemini anımsatan bir bağıntı elde edilir.

Normâl hâlde $M_n \neq 0$ ve üstüniletkenlik hâlinde de $B = \mu_0(H_k + M_u) = 0$ olduğundan $M_u = -H_k$ olduğu ve hacim birimi başına magnetik moment sıçramasının da

$$M_n - M_u = K_k = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right] \quad (\text{VI.4.5})$$

olduğu anlaşılmaktadır. Diğer yandan (VI.4.1) den

$$\frac{dH_k}{dT} = -\frac{2H_0T}{T_k^2}$$

olduğundan bu ifâde ile (VI.4.5) ifâdesi (VI.4.4) deki gizli ısı ifâdesine vaz edilirse sonuç olarak

$$L = 2H^2 \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right] \quad (\text{VI.4.6})$$

elde edilir.

Sâbit basınçtaki elemanter entropi değişimi, özgül ısıyı C ile göstererek,

$$dS = C \frac{dT}{T}$$

olduğundan

$$C = T \frac{dS}{dT}$$

yazılabilir. Şu hâlde metalin göz önüne alınan faz değişiminde, özgül ısısında hâsil olacak olan sıçrama için de

$$C_n - C_u = T \frac{dS_n}{dT} - T \frac{dS_u}{dT} = T \frac{d(S_n - S_u)}{dT}$$

yazabiliriz. Hâlbuki $L = T(S_n - S_u)$ olduğundan

$$S_n - S_{\bar{u}} = \frac{L}{T} = \frac{2H_0^2 T}{T_k^2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right]$$

ve dolayısıyla da

$$\frac{d(S_n - S_{\bar{u}})}{dT} = \frac{2H_0^2}{T_k^2} \left[1 - 3 \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right]$$

olur. Buna göre söz konusu faz değişimindeki özgül ısı sıçraması da

$$C_n - C_{\bar{u}} = \frac{2H_0^2 T}{T_k^2} \left[1 - 3 \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right] \quad (\text{VI.4.7})$$

olacaktır. Buradan kolaylıkla görüleceği üzere ancak

$$1 - 3 \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 = 0$$

olmasını sağlayan tek bir

$$T' = \frac{T_k \sqrt{3}}{3} < T_k \quad (\text{VI.4.8})$$

sıcaklığında vukuu bulacak bir faz dönüşümünde özgül ısı sürekli olarak değişecektir. Bu sıcaklık için gizli ısının değeri ise

$$L = \frac{4}{9} H_0^2 \quad (\text{VI.4.9})$$

olacaktır.

ALİŞTIRMALAR VE PROBLEMLER

VI.1. Çeşitli oranlarda N adet saf cisimden homogen karışımlar oluşturuluyor. P basıncıyla T sıcaklığının fonksiyonları olan ve çeşitli mümkün karışımlara tekaabül eden hâl fonksiyonları P ve T ile, $i = 1, 2, \dots, N$ olmak üzere n_i mol sayılarının fonksiyonları cinsinden yeniden gruplaştırılabilmektedirler; meselâ entropi ve hacim için :

$$S_{[n_i; i=1,2,\dots,N]}(P, T) = S(P, T, [n_i; i=1, 2, \dots, N])$$

$$V_{[n_i; i=1,2,\dots,N]}(P, T) = V(P, T, [n_i; i=1, 2, \dots, N])$$

olacaktır. Böylelikle ithâl olunan S ve V fonksiyonlarının n_i değişkenlerine göre sürekli ve türetilbilir oldukları da varsayılmaktadır.

1) Her karışımın $U_{[n_i; i=1, \dots, N]}$ iç enerjisi toplamsal bir U_0 sâbiti yaklaşıklığıyla tanımlanmaktadır. Karşıma giren N saf cisim eğer birbirlerine kimyasal yönden nötr kalırlarsa toplamsal U_0 sâbitini

$$U_{[n_i; i=1, \dots, N]}(P, T) = U(P, T, [n_i; 1 = i, \dots, N])$$

ifâdesi, n_i değişkenlerinin birinci dereceden homogen ve sürekli bir fonksiyonu olacak şekilde seçmenin mümkün olduğunu gösteriniz. Problemin bundan sonraki bölümlerinde bu seçim muhafaza edilecektir.

2) H entalpisi, F serbest enerjisi ve G serbest entalpisi P, T ve n_i lerin fonksiyonları olup U ve S aracılığıyla bilinen şekilde tanımlanırlar. Bu takdirde:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, [n_j; j \neq i]} &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, [n_j; j \neq i]} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, [n_j; j \neq i]} = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, [n_j; j \neq i]} \end{aligned}$$

olduğunu gösteriniz.

3) Karışımdaki her bir *saf cismin kimyasal potansiyeli* diye yukarıdaki bu kısmî türevlerin ortak μ_i değerine denir. Bu takdirde :

$$U = T \cdot S - P \cdot V + \sum_{i=1}^N \mu_i n_i$$

olduğunu gösteriniz.

4) Kimyasal potansiyellerin

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = -S dT + V dP$$

diferansiyel bağıntısını gerçeklediklerini gösteriniz.

VI.2. Burulmalı bir sarkaç düşey bir mâdenî tele ortasından asılı yatay bir çubuktan ibârettir. Burulma teli sâbit varsayılan a ısı sığasıyla ve, C_0 ile k iki sâbit olmak üzere, $C = C_0 - kT$ şeklindeki burulma sâbitiyle karakterize edilmektedir. Âlet T sıcaklığında dengede iken yatay çubuğa çok yavaş ve tersinir biçimde, ve çevreyle hiç bir ısı alış verişi olmaksızın bir α burulması verilsin. Sâdece sistemi karakterize eden büyüklükler bağımsız T ve α değişkenlerinin fonksiyonları olacaklardır. Elemanter ve tersinir bir dönüşüm süresince sisteme dışarıdan temin edilen δQ ısı miktarı $\delta Q = a dT + b d\alpha$ şeklindedir.

1) b katsayısını T , ve k nın fonksiyonu olarak ifâde ediniz.

2) dT nin T önünde küçük olduğu varsayımına dayanarak burulma sırasında telin sıcaklığının değişimini hesaplayınız.

3) Sistemin iç enerjisinin değişimi ne olur?

Sayısal uygulama : $a = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ J/}^\circ\text{K}$; $\alpha = \frac{3\pi}{2} \text{ rad}$; $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ ve $C = 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-8} T \text{ (N.m/rad)}$ olarak verilmektedir.

VI.3. Belirli bir ince sıvı tabakası için A ile yüzey gerilim sâbitini, σ ile yüzeyi ve C ile de bir sâbiti göstermek üzere,

$$A = C \frac{T}{\sigma}$$

"hâl denklemi" geçerlidir. İnce sıvı tabakasının iç enerjisinin yalnızca sıcaklığa tâbî olduğunu gösteriniz.

VI.4. Belirli bir dielektriğin yalıtkanlık sâbitinin $\epsilon = \epsilon(T)$ şeklinde yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu saptanmış olsun.

1) $\delta Q = C_E dT + \alpha dE$ vazedildiğinde α yı $d\epsilon/dT$ cinsinden hesaplayınız.

2) $U(T, E) - U(T, 0)$ farkını değerlendiriniz.

3) Bir dış elektrik alanın sıfır değerinden bir E değerine geçişine tekaabül eden eşsıcaklıklı bir dönüşümde dielektriğe intikaal eden W işi ile Q ısısını hesaplayınız.

VI.5. Tersinir bir sulu pil göz önüne alınmaktadır. Pilde vukuu bulan kimyasal reaksiyonun da yalnızca V hacimleri ve P basınçları bütün pilin çalışması sırasında sâbit kaldıkları varsayılan katı ya da sıvı cisimleri etkilemekte olduğu kabul edilmektedir.

Bu pilin hâli üç parametre aracılığıyla tasvir olunabilir: E elektromotor kuvveti, T sıcaklığı ve q depolanmış elektrik miktarı. E elektromotor kuvvetinin

$$E = E_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

kaanûnu uyarınca değişmekte olduğu ve E_0 in da T_0 sıcaklığındaki elektromotor kuvveti gösterdiği kabûl edilecektir.

C_q ile pilin ısı sığası ve $a = \left(\frac{dQ}{dq} \right)_T$ ile de gizli ısını gösterelim. Pil eğer boşalmakta ise $dq < 0$ ve doldurulmakta ise de $dq > 0$ olmak üzere elementer iş $\delta W = E dq$ dur.

1) Pilin iç enerjisi ve entropisinin elementer değişimlerine tekaabül eden dU ve dS diferansiyellerini C_q, E_0, α, T_0, T ve q nun fonksiyonları olarak ifade ediniz.

2) T ve q değişkenleri aracılığıyla serbest entalpinin diferansiyelini yazıp buradan

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)_{T,P} = - E_0 \alpha$$

bağıntısını tesis ediniz.

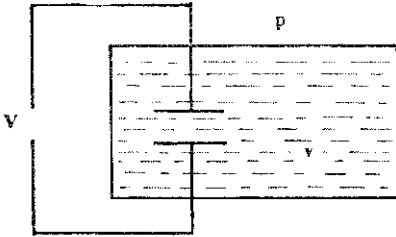
3) 50 saniye zarfında 2 A lik bir akım geçirmek sùretiyle pil eşsıcaklıklı bir şekilde doldurulmaktadır. Pilin yükü Δq kadar değiştiğinde ΔU_T iç enerji değişimini, ΔS_T entropi değişimini, ΔH_T entalpi değişimini, ortaya çıkan Q_T ısını ve pile intikaal eden W_T işin hesaplayınız.

$E_0 = 1,2 \text{ V}$, $\alpha = 0,004 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$; $T_0 = 300 \text{ } ^\circ\text{K}$ olması hâlinde Δq , ΔU_T , ΔS_T , ΔH_T , Q_T ve W_T yi hesaplayınız.

4) Pil eşsılı bir biçimde 50 saniye süreyle 2 A lik bir akım temin etmektedir. Pilin ΔT sıcaklık değişimini hesaplayınız.

($C_q = 418 \text{ J/}^\circ\text{K}$ ve $T_0 = 300 \text{ } ^\circ\text{K}$ olarak verilmektedir).

VI.6. Sâbit armatürlü bir kondansatör yalıtkan bir sıvı içine daldırılmış bulunmaktadır. v ile sıvının hacmini ve p ile de yüzeyindeki basıncı gösterelim. Sıvının ağırlığı dolayısıyla kendi içindeki basınç değişimi ihmâl edilmektedir.



Kondansatör ile sıvıdan oluşan sistemin tersinir bir biçimde evrim göstermesini sağlamak üzere kondansatörün armatürleri arasına tadrîcen bir V potansiyel farkı uygulanmakta ve böylece bir Q yükü oluşmaktadır. Sistemin sıcaklığı T , entropisi de S dir.

1.a) Tanımlanan büyüklükleri kullanarak sistemin iç enerjisinin diferansiyelini ifade ediniz.

b) $G = U + pv - VQ - TS$ vaz edilmektedir. G nin diferansiyelini yazınız. v nin, S nin ve Q nun kısmî türevleri arasında ne gibi bağıntılar vardır?

2.a) Sıvı var iken kondansatörün sığası $C = \epsilon_r C_0$ olup burada C_0 ile kondansatörün boşluktaki sığası gösterilmektedir. ϵ_r ise p ve T ye bağlı bir büyüklüktür. Sâbit basınç ve sıcaklıkta sıvının Δv hacim değişiminin ne olacağını ve sisteme in-tikaal eden Q_e ısı mikdarını hesaplayınız. W_e ile kondansatörün elektrostatik enerjisi gösterilmek üzere, Δv ve Q_e yi $T, \epsilon_r, (\partial\epsilon/\partial T)_p, (\partial\epsilon_r/\partial p)_T$ ve W nin fonksiyonu olarak ifâde ediniz.

b) ϵ_r — 1 yaklaşık olarak sıvının özgül kütlesiyle orantılıdır. Δv yi ϵ_r, W_e ve sıvının $\chi = (1/\rho) (\partial\rho/\partial p)_T$ şeklinde tanımlanan eşsıcaklıktaki sıkıştırılma katsayısının fonksiyonu olarak ifâde ediniz.

3. Sıvının işgal ettiği hacim, biri armatürlerin dışında ve E elektrik alanının sıfır olduğu, diğeri ise armatürlerin arasında kalan v_0 hacimli ve E elektrik alanının birbiçim varsayılacağı iki kısım olarak telâkki edilmektedir. $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ şeklinde bir dielektrik sâbitinin karakterize ettiği boş olmayan bir ortamdaki hacim birimi başına elektrik alanı enerjisinin $W = \frac{1}{2} \epsilon E^2$ olduğu bilindiğine göre sıvının $\Delta v/v_0$ izafî hacim değişimini $\chi, \epsilon_r, \epsilon_0$ ve E nin fonksiyonu olarak hesaplayınız ve ϵ_r nin p basıncının azalan bir fonksiyonu olduğunu gösteriniz.

VI.7. Karşılıklı iki yüzü düz, s yüzeyini haiz ve mâdenî olan l kalınlığında bir piezoelektrik levha göz önüne alınıyor. l kalınlığı ile levhanın q yükü (p ile bir yüzün üzerine uygulanan basınç, T ile levhanın sıcaklığı ve V ile de levhanın uçlarına uygulanan potansiyel farkını göstererek) $q = q(p, T, V)$ şeklinde bağımsız üç değişkenin fonksiyonudur. p basıncı bir germe kuvveti için pozitif, bir sıkıştırma kuvveti için de negatif olarak hesaplanacaktır. Ayrıca, sistem yalnızca eş-sılı bir dönüşüm için piezoelektrik levhanın karakteristik katsayılarından

$$\text{— sâbit gerilimdeki esneklik modülü : } E = l \left(\frac{\partial p}{\partial l} \right)_V ;$$

$$\text{— sâbit basınçtaki piezoelektrik katsayısı : } K = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial V} \right)_p ;$$

$$\text{— piroelektrik katsayısı : } \Pi = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_{p,V} ;$$

$$\text{— lineer genleşme katsayısı : } \lambda = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{p,V} ; \text{ ve}$$

— sâbit gerilimde yük artışı katsayısı : $a = \left(\frac{\partial q}{\partial l} \right)_V$ şeklinde tanımlanırlar.

1) Termodinamiğin temel ilkelerini diferansiyel şekilleriyle uygulayarak gerilim, eşısı ve tersinir bir biçimde ΔV kadar değiştiğinde levhanın l kalınlığını sâbit tutmak için basıncı (a nın, s nin ve ΔV nin fonksiyonu olarak ifâde edilecek olan) bir Δp miktarı kadar değiştirmek gerektiğini gösteriniz. $a = 0,21$ ile tanımlanan bir piezoelektrik levha üzerine, gerilim $200 V$ arttığında fazladan uygulanması gereken kuvvetin şiddeti ve yönü ne olacaktır?

2) Piezoelektrik levhanın katsayıları arasında $a = K E S$ şeklinde bir bağıntı olduğunu gösteriniz.

3) Kalınlığın dl/l izâfî artışını değişkenlerin dp , dT ve elemanter değişimlerinin ve E , λ , K karakteristik katsayılarının fonksiyonu olarak ifâde ediniz.

4) $G = U - qV - psl - TS$ termodinamik potansiyelinin diferansiyelini yazıp buradan levhanın karakteristik katsayılarının ve C_p ısı sığasının fonksiyonu olarak $S(p, V, T)$ entropisinin diferansiyelini çıkarınız.

5) dl/l yi 3) ve 4) fıkralarında elde edilen ifâdelerin ışığında $A dT + B dp$ şeklinde ifâde ediniz.

İKİNCİ KISIM

KİNETİK TEORİ



VII. BÖLÜM

GAZLARIN KINETİK TEORİSİ

(VII.1) BOLTZMANN TRANSPORT DENKLEMİ

İstatistiksel Mekanikleri incelerken bir termodinamik sistemi oluşturan mikroskopik tâneçiklerin (atomlar, moleküller, v.s.) mikrofiziksel özelliklerinden hareketle sistemin makroskopik denge durumlarının nasıl açıklanabileceğini göreceğiz.

Kinetik Teori ya da başka bir isimlendirmeye **Transport Teorisi** özellikle akışkanlar dinamiği, ısı iletimi ve difüzyon gibi termodinamik yönden dengesizlik durumları aksettiren bir takım makroskopik olayları, tâneçiklerin aralarındaki mikroskopik etkileşmeye dayanarak modellendirip açıklamak amacını güder. Bu teori, özellikle, seyrelmiş gazlardaki dengesizlik olaylarının mikroskopik analizinde büyük başarı sağlamış ve gerek difüzyonda gerekse ısı akımında olduğu gibi enerjinin ya da maddenin naklini, sistemi oluşturan tâneçiklerin mekaniğine bağlamayı başarmıştır.

Gazların kinetik teorisinde makroskopik fiziksel büyüklükler çok sayıda gaz molekülünün hareketi üzerinden alınmış ortalama değerler olarak elde edilirler. Molekülsel düzeydeki her bir olayın, mikroskopik ölçekte, bir zaman aralığı içinde vukuu bulduğu kabul edilir. Buna göre makroskopik ölçekteki bir zaman aralığı içinde yapılan bir ölçüm, şu hâlde, çok büyük bir sayıda molekülün katkısını ortaya koymuş olacaktır. Bu bakımdan, aşağıda da daha açık bir biçimde göreceğimiz gibi, gazların kinetik tasviri ihtimalî bir şemaya dayanır.

Gazların kinetik teorisinde üç eksenli \mathbf{r} yervektörünün bileşenleriyle, geri kalan üç eksenli de \mathbf{p} impulsunun (veyâ \mathbf{v} hızının) bileşenleriyle karakterize edilen 6 boyutlu özel bir dik kartezyen faz uzayı göz önüne alınır. Bu uzaya μ -uzayı adı verilmektedir. Böyle bir uzayın hacim elemanı

$$d\gamma = d^3\mathbf{r} \cdot d^3\mathbf{p} = dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{VII.1.1})$$

şeklinindedir.

Şimdi r noktasını çevreleyen (âdî anlamdaki) d^3r hacim elemanı içinde, impulsları t ânında \mathbf{p} yi çevreleyen $d^3\mathbf{p}$ aralığına düşen moleküllerin dn ile göstereceğimiz sayısı için

$$dn = f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d\gamma \quad (\text{VII.1.2})$$

vaz edeceğiz. Buradaki $f = f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ fonksiyonuna **dağılım fonksiyonu** adı verilir. Buna göre eğer (VII.1.2) ifâdesi $-\infty \leq p_x \leq \infty$, $-\infty \leq p_y \leq \infty$, $-\infty \leq p_z \leq \infty$ arasında integre edilirse

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d^3\mathbf{p} \quad (\text{VII.1.3})$$

ifâdesi, veyâhut da eğer \mathbf{p} yerine değişken olarak \mathbf{v} alınıyor ve dolayısıyla elemanter hacim: $d\gamma = d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{r}$ ise ve integrasyon aralığı da \mathbf{v} nin bileşenleri aracılığıyla tanımlanmışsa

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) d^3\mathbf{v} \quad (\text{VII.1.3'})$$

ifâdesi \mathbf{r} yi çevreleyen birim hacimde t ânındaki bütün moleküllerin sayısını simgeleyecektir.

Gazların kinetik teorisinde göz önüne alınan gazı oluşturan moleküller arasındaki etkileşme yalnızca ikili esnek çarpışmalarla ortaya çıkar. Kinetik teorianın amacı da zâten söz konusu etkileşmenin şekli bilindiğinde $f = f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ dağılım fonksiyonunu belirlemektir.

Biri \mathbf{p}_1 , diğeri \mathbf{p}_2 impulsunu haiz iki molekül belirli bir \mathbf{r} fiziksel uzay noktasında esnek bir çarpışma yaptıklarında bu moleküllerden birisi eğer bir \mathbf{p} impulsunu kazanmış olursa bu molekül μ -uzayında $d\gamma = d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r}$ hacim elemanına girmiş olur. Tersine, eğer esnek bir çarpışma yapmış olan iki molekülden birinin çarpışma öncesi haiz olduğu impuls \mathbf{p} iken çarpışma dolayısıyla bu molekül \mathbf{p} den farklı bir impuls kazanmış olursa bu takdirde de söz konusu molekül μ -uzayının $d\gamma = d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r}$ hacim elemanını terketmiş olur.

Esnek çarpışmalar sonucu 1 sâniye içinde μ -uzayının $d\gamma$ hacim elemanına giren bütün moleküllerin sayısını $G d\gamma$ ile ve $d\gamma$ yi aynı süre içinde terketmiş olan bütün moleküllerin sayısını da $T d\gamma$ ile gösterirsek $d\gamma$ hacim elemanındaki moleküllerin sayısında zaman birimi başına vukuu bulacak net değişimin bilânçosu

$$\frac{df(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{dt} d\gamma = (G - T) d\gamma \quad (\text{VII.1.4})$$

dan ibâret olacaktır. Şu hâlde

$$\frac{df}{dt} = G - T \quad (\text{VII.1.5})$$

dir. $f = f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ dağılım fonksiyonunun t ye göre tam türevi

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \left(\frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{dz}{dt} \right) + \left(\frac{\partial f}{\partial p_x} \frac{dp_x}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_y} \frac{dp_y}{dt} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial f}{\partial p_z} \frac{dp_z}{dt} \right) = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + \mathbf{K} \cdot \text{grad}_{\mathbf{p}} f \end{aligned} \quad (\text{VII.1.6})$$

şeklindedir. Burada, kolayca anlaşılacağı gibi, m moleküllerin ortak kütlelerini ve \mathbf{K} da μ -uzayının (\mathbf{p}, \mathbf{r}) noktasındaki molekül üzerine etkiyen kuvvet vektörünü göstermektedir.

Gaz içinde moleküller arasındaki etkileşmenin yalnızca ikili çarpışmalar hâlinde vukuu bulduklarını varsaymakla gazın yoğunluğuna kesin bir üst sınır koymuş bulunmaktayız. Bu, inceleme konusu olan gazın yeteri kadar seyrelmiş bir gaz olması demektir. Öte yandan, çarpışmaların esnek olması şartı da moleküllerin katı kürecikler gibi telâkki edilebilmelerini ve gerek impuls gerekse kinetik enerjinin korunduklarını içerir. İki molekül arasında eğer $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \rightarrow (\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)$ şeklinde bir esnek çarpışma göz önüne alırsak impuls ve enerji korunumları

$$\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 \quad (\text{VII.1.7})$$

$$p^2 + p_1^2 = p_2^2 + p_3^2 \quad (\text{VII.1.8})$$

şeklinde ifâde olunacaklardır.

Moleküller arasındaki bu esnek çarpışma bir $d\Omega$ katı açısı içine saçılma diferansiyel tesir kesiti aracılığıyla karakterize edilebilir. Şimdi $d^3\mathbf{r}$ fiziksel uzay elemanı içinde, yukarıda açıklanmış bulunan şartlar altında, moleküller arasında vukuu bulan çarpışmaların sayısını hesaplamaya çalışalım. Çarpışmalar \mathbf{r} noktası civarındaki $d^3\mathbf{r}$ hacim elemanı içinde ve \mathbf{p} impulsunu haiz moleküllerle \mathbf{p}_1 impulsunu haiz olan moleküller arasında vukuu bulsun ve biz birim zaman başına vukuu bulan çarpışmalardan yalnızca belirli bir $d\Omega$ sonsuz küçük katı açısı içine saçılmış olmaya yol açanları göz önüne alalım. Bu tür çarpışmaların sayılarının $d\Omega$ ile ; impulsları belirli bir \mathbf{p} impulsunu çevreleyen $d^3\mathbf{p}$ aralığında, kendileri ise \mathbf{r} noktasında bulunan moleküllerin $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ $d^3\mathbf{p}$ sayısı ile ; impulsları belirli bir \mathbf{p}_1 impulsunu çevreleyen $d^3\mathbf{p}_1$ aralığında, kendileri ise \mathbf{r} noktasında bulunan moleküllerin $f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t)$ $d^3\mathbf{p}_1$ sayısı ile ; \mathbf{r} yi çevreleyen $d^3\mathbf{r}$ hacim elemanı ile ; ve nihâyet her iki grup molekül arasındaki $v_g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ görel hızıyla orantılı olacakları âşikârdır.

Bu orantı katsayısını σ ile göstererek d^3r de $d\Omega$ katı açısı içine saçılmaya yol açan, birim zaman zarfındaki çarpışmaların sayısı şu hâlde

$$\sigma \cdot |v - v_1| f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d^3\mathbf{p} f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t) d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{r} d\Omega \quad (\text{VII.1.9})$$

olur. Bu σ orantı katsayısının kendisi de, muhtemelen, her iki molekülün kütle merkezlerini birleştiren doğru ile $v_g = v - v_1$ görel hızı arasındaki $\Omega = \Omega(v, v_1)$ sıçılma açısına ve v_g görel hızına bağlı olacaktır. σ nın Ω ya bağlı olacağı, meselâ, kafa kafaya tokuşan moleküllerin sayılarının, limit hâlde birbirlerini sıyırmak sûretiyle çarpışmış olanlarınkinden farklı olacağı düşüncesinden hareketle anlaşılmalıdır.

Buna göre, söz konusu bu $\sigma = \sigma(v_g, \Omega)$ orantı katsayısından hareketle tanımlanan

$$d\sigma = \sigma(v_g, \Omega) d\Omega \quad (\text{VII.1.10})$$

büyüküklüğüne v hızlı bir molekülün $d\Omega$ katı açısı içine saçılma diferansiyel tesir kesidi adı verilir.

Bu açıklamaların ışığı altında μ -uzayının $d\gamma = d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r}$ hacim elemanını esnek bir çarpışma sonucu terkeden moleküllerin sayısının, $d\gamma$ da vukuu bulan tüm esnek çarpışmaların sayısına eşit olduğundan,

$$T d\gamma = d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r} \iint v_g \sigma(v_g, \Omega) f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t) d^3\mathbf{p}_1 d\Omega \quad (\text{VII.1.11})$$

dan ibâret olacağı anlaşılmaktadır. Buradaki integrasyonun, $d^3\mathbf{p}_1$ in temsil ettiği 3 ve $d\Omega$ nın da temsil ettiği 2 bağımsız değişken üzerinden yapılmış olan 5 katlı bir integral alma işlemi olduğu gözden kaçırılmamalıdır.

Bu düşüncelere benzer düşüncelerle molekülleri μ -uzayında temsil eden noktaların $d\gamma = d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r}$ hacim elemanına intikaline yol açan çarpışmaların sayısı da tesbit edilebilir. Bunlar

$$(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) \rightarrow (\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$$

şeklindeki çarpışmalardır. Sırasıyla, \mathbf{p}_2 ve \mathbf{p}_3 impulslarını haiz moleküller göz önüne alındığında bunlar arasında aynı bir $d\Omega$ katı açısı içine saçılmış olmaya imkân veren esnek çarpışmaların birim zaman başına sayısı da, $v'_g = |v_2 - v_3|$ vaz etmek sûretiyle,

$$v'_g \sigma(v'_g, \Omega) d\Omega f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t) d^3\mathbf{p}_2 d^3\mathbf{p}_3 d^3\mathbf{r} \quad (\text{VII.1.12})$$

olacaktır. Buna göre $d\gamma$ ya intikaal eden moleküllerin sayısı da (VII.1.7) ve (VII.1.8) şartlarını sağlayan bütün \mathbf{p}_2 ve \mathbf{p}_3 ler üzerinden integral almakla elde edilecektir.

$$G d\gamma = d^3\mathbf{r} \iiint v_g' \sigma(v_g', \Omega) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t) d^3\mathbf{p}_3 d^3\mathbf{p}_2 d\Omega. \quad (\text{VII.1.13})$$

Esnek saçılmanın kuralları $v_g' = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_3|$ ü $v_g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ cinsinden, ve $d^3\mathbf{p}_2 d^3\mathbf{p}_3$ ü de $d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}_1$ cinsinden hesaplamayı mümkün kılarlar. Nitekim çarpışmadan sonraki $v_g' = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_3|$ göreli hız büyüklüğü çarpışmadan önceki $v_g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ göreli hız büyüklüğünün aynıdır. Gerçekten de çarpışan iki molekülün oluşturduğu sistemin kütle merkezinin çarpışmasından önceki \mathbf{V} hızı

$$\mathbf{V} = \frac{m\mathbf{v} + m\mathbf{v}_1}{2m} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \mathbf{p}_1), \quad (\text{VII.1.14})$$

ve çarpışmadan sonraki \mathbf{V}' hızı da

$$\mathbf{V}' = \frac{m\mathbf{v}_2 + m\mathbf{v}_3}{2m} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)$$

olduğundan (VII.1.7) impuls korunumu ifâdesinden

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}' \quad (\text{VII.1.15})$$

olduğu bulunur. Diğer taraftan da $v_g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ olduğu göz önünde tutulacak olursa (VII.1.14) aracılığıyla

$$\mathbf{v} = \mathbf{V} + \frac{1}{2} \mathbf{v}_g, \quad \mathbf{v}_1 = \mathbf{V} - \frac{1}{2} \mathbf{v}_g$$

olduğu görülür. Buna göre çarpışma öncesi sistemin kinetik enerjisi de V ve v_g cinsinden

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} m v_1^2 = m V^2 + \frac{m}{4} v_g^2$$

yazılacaktır. Enerjinin korunumu ilkesi dolayısıyla

$$E = m V^2 + \frac{m}{4} v_g^2 = E' = m V'^2 + \frac{m}{4} v_g'^2 \quad (\text{VII.1.16})$$

olacaktır. (VII.1.15) in ışığı altında (VII.1.16) dan

$$v_g = v_g' \quad (\text{VII.1.17})$$

olduğu ortaya çıkar.

Diğer taraftan da (VII.1.13) de $d^3\mathbf{p}_2 d^3\mathbf{p}_3$ üzerinden integrasyonu $d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}_1$ e dönüştürürsek

$$d^3\mathbf{p}_2 d^3\mathbf{p}_3 = \left| \frac{\partial(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)}{\partial(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)} \right| d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}_1$$

olacaktır. Eğer bu dönüşümün JACOBI katsayısını \mathbf{p} yi x -ekseni boyunca seçerek hesaplırsak

$$\left| \frac{\partial(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)}{\partial(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)} \right| = 1$$

olduğu yâni

$$d^3\mathbf{p}_2 d^3\mathbf{p}_3 = d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}_1 \quad (\text{VII.1.18})$$

olduğu ortaya çıkar. Bu sonuncu ifâde eğer (VII.1.13) e vaz edilirse

$$G = \iint v_g \sigma(v_g, \Omega) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t) d^3\mathbf{p}_1 d\Omega \quad (\text{VII.1.19})$$

olur. Burada integral alırken $f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t)$ ve $f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t)$ deki \mathbf{p}_2 ve \mathbf{p}_3 ün de artık \mathbf{p} ve \mathbf{p}_1 cinsinden ifâde edilmeleri gerekir.

(VII.1.6), (VII.1.11) ve (VII.1.19) ifâdeleri aracılığıyla (VII.1.5) bilânçosu, artık

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \iint v_g \sigma(v_g, \Omega) \cdot \{ f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t) - f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t) \} d^3\mathbf{p}_1 d\Omega \quad (\text{VII.1.20})$$

şekline girmiş olur. Kısalığı sağlamak amacıyla $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = f$, $f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t) = f_1$, $f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t) = f_2$ ve $f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t) = f_3$ vaz edecek; ayrıca $\sigma(v_g, \Omega)$ yerine de yalnızca σ yazacağız. Bu notasyonla (VII.1.20) denklemi

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \iint v_g \sigma [f_2 f_3 - f f_1] d^3\mathbf{p}_1 d\Omega \quad (\text{VII.1.21})$$

şekline girer.

Bundan sonraki hesaplar için \mathbf{p} impuls değişkenleri yerine \mathbf{v} hız değişkenlerini kullanmak bazan daha uygun olacaktır. \mathbf{v} değişkenleri cinsinden (VII.1.21) denklemi

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{1}{m} \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \iint v_g \sigma [f_2 f_3 - f f_1] d^3 \mathbf{v}_1 d\Omega \quad (\text{VII.1.22})$$

şeklindedir.

İster (VII.1.21) isterse (VII.1.22) şekliyle verilmiş olsun bu integrodiferansiyel denkleme **BOLTZMANN** (1844-1906) **transport denklemi** adı verilir.

(VII.2) ENSKOG TRANSPORT DENKLEMİ

Şimdi bir gazın, bütünüyle, \mathbf{u} ortalama hızını haiz bir hareket yaptığını varsayalım. Görel hareketin hızı

$$\mathbf{V} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$$

olmak üzere \mathbf{V} nin $\psi = \psi(\mathbf{V}) = (\mathbf{v} - \mathbf{u})$ şeklinde keyfî bir fonksiyonunun $\langle \psi \rangle = \bar{\psi}$ ortalama değeri tarafından gerçekleştirilecek genel bir denklem bulmak istiyoruz. Bu fonksiyonun ortalama değeri, tanım gereği ve (VII.1.3) e binâen

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}, t) = \frac{\int \psi(\mathbf{v} - \mathbf{u}) f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{v}}{\int f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{v}} = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int \psi(\mathbf{V}) f d^3 \mathbf{v}$$

dir. Buradan $(\bar{\psi}n)$ nin zamana göre türevini alacak olursak

$$\bar{\psi} \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = \int \psi(\mathbf{V}) \frac{\partial f}{\partial t} d^3 \mathbf{v}$$

veyâ (VII.1.21) dolayısıyla

$$\begin{aligned} \bar{\psi} \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = & - \int \psi(\mathbf{V}) \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f d^3 \mathbf{v} - \int \psi(\mathbf{V}) \cdot \frac{\mathbf{K}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f d^3 \mathbf{v} \\ & + \int \psi(\mathbf{V}) [G - T] d^3 \mathbf{v} \end{aligned}$$

ya da

$$\begin{aligned} \bar{\psi} \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = & - \int \psi(\mathbf{v}) \sum_{k=1}^3 v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} d^3\mathbf{v} - \int \psi(\mathbf{v}) \sum_{k=1}^3 \frac{K_k}{m} \frac{\partial f}{\partial v_k} d^3\mathbf{v} \\ & + \int \psi(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \iint v_g \sigma [f_2 f_3 - f f_1] d^3\mathbf{v}_1 d\Omega \end{aligned} \quad (\text{VII.2.1})$$

olur. Bu son ifâdenin sağ yanındaki birinci ve ikinci terimlerdeki integraller, f dağılım fonksiyonunun hızın mutlak büyüklüğünün artan değerleri için gerektiği kadar çabuk azaldığı yâni

$$\lim_{|\mathbf{v}| \rightarrow \infty} (\psi f) \rightarrow 0$$

olduğu kabul edilirse, kolaylıkla hesaplanır ve \mathbf{K} nın \mathbf{v} ye tâbî olmaması hâlinde

$$\int \psi v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} d^3\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial x_k} \int \psi v_k f d^3\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial x_k} [n \cdot (\overline{v_k \psi})] \quad (\text{VII.2.2})$$

$$\begin{aligned} \int \psi \frac{K_k}{m} \frac{\partial f}{\partial v_k} d^3\mathbf{v} &= \left[\frac{K_k}{m} (\psi f) \right]_{|\mathbf{v}| \rightarrow \infty} - \frac{K_k}{m} \int f \frac{\partial \psi}{\partial v_k} d^3\mathbf{v} \\ &= - \frac{K_k}{m} \int f \frac{\partial \psi}{\partial v_k} d^3\mathbf{v} = - \frac{K_k}{m} n \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial v_k} \right) \end{aligned} \quad (\text{VII.2.3})$$

bulunur. Bu (VII.2.2) ve (VII.2.3) sonuçlarına dayanarak (VII.2.1) denklemi

$$\begin{aligned} \bar{\psi} \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} [n \cdot (\overline{v_k \psi})] - \sum_{k=1}^3 n \frac{K_k}{m} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial v_k} \right) \\ = \iiint \psi(\mathbf{v}) v_g \sigma \cdot [f_2 f_3 - f f_1] d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 d\Omega \end{aligned} \quad (\text{VII.2.4})$$

şekline girer. Buna **ENSKOG denklemi**, ya da **genelleştirilmiş transport denklemi** adı verilir.

ENSKOG denkleminin sağındaki integral çok yararlı ve ilginç bir özelliği haizdir. Bu integrali R ile gösterelim :

$$R = \iiint \psi(\mathbf{v}) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \cdot \sigma \cdot [f_2 f_3 - f f_1] d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}_1 d\Omega .$$

Bu ifâdenin değerinin $\{\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}\}$ dönüşümüne göre aynı olduğu aşikârdır :

$$R_1 = \iiint \psi_1 \cdot \sigma \cdot |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \cdot [f_2 f_3 - f f_1] d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v} d\Omega = R.$$

Öte yandan çarpışma öncesi hızlarla çarpışma sonrası hızları değiş tokuş edersek (VII.1.17) ile de göstermiş olduğumuz gibi görel hızların mutlak değerlerinin invariant olması nedeniyle

$$(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3) \text{ ve } (\mathbf{v}_2, \mathbf{v}) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \text{ için } |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_3|$$

yazılacaktır. Buna göre de

$$R_2 = \iiint \psi_2 \cdot \sigma \cdot |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_3| \cdot [f f_1 - f_2 f_3] d^3 \mathbf{v}_2 d^3 \mathbf{v}_3 d\Omega = -R_1$$

$$R_3 = \iiint \psi_3 \cdot \sigma \cdot |\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_2| \cdot [f_1 f - f_3 f_2] d^3 \mathbf{v}_3 d^3 \mathbf{v}_2 d\Omega = -R_1$$

olur. Bu duruma göre $(R_2 + R_3 - R_1 - R)$ yi teşkil edelim :

$$\begin{aligned} R_2 + R_3 - R_1 - R &= -4R = -4 \iiint \psi \cdot \sigma \cdot |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| [f_2 f_3 - f f_1] d^3 \mathbf{v} d^3 \mathbf{v}_1 d\Omega \\ &= (\psi_2 + \psi_3 - \psi_1 - \psi) \sigma \cdot v_g \cdot [f_2 f_3 - f f_1] d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_1 d\Omega \end{aligned} \quad (\text{VII.2.5a})$$

olur. Bu ifade göz önünde tutulursa (VII.2.4) ENSKOG denklemi de

$$\begin{aligned} \bar{\psi} \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} [n \cdot (\bar{v}_k \bar{\psi})] - \sum_{k=1}^3 n \frac{K_k}{m} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial v_k} \right) &= \\ = -\frac{1}{4} \iiint (\psi_2 + \psi_3 - \psi_1 - \psi) \sigma v_g [f_2 f_3 - f f_1] d^3 \mathbf{v} d^3 \mathbf{v}_1 d\Omega \end{aligned} \quad (\text{VII.2.5b})$$

şekline girer. Şimdi ψ yi

$$\psi = m, \quad \psi = m v_i \quad (i = 1, 2, 3), \quad \text{ve} \quad \psi = \frac{1}{2} m V^2 \quad (\text{VII.2.6})$$

şeklinde hareketin sâbitlerinden biri olarak alalım. Bu takdirde, çarpışmada

$$\begin{aligned} m_2 + m_3 &= m_1 + m \\ m_2 v_{2i} + m_3 v_{3i} &= m_1 v_{1i} + m v_i \quad (i = 1, 2, 3) \\ \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \frac{1}{2} m_3 v_3^2 &= \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m v^2 \end{aligned}$$

olduğundan bu beş korunum denkleminin herbiri için de

$$\psi_2 + \psi_3 = \psi_1 + \psi$$

olduğu kolaylıkla tahkik olunur. Bu ise, $\psi_2 + \psi_3 - \psi_1 - \psi \equiv 0$ olması demek olduğundan, ψ fonksiyonlarının (VII.2.6) daki gibi çarpışma sâbitleri olarak seçilmiş olmaları hâlinde (VII.2.5) in sağ yanının da sıfır olmasını gerektirir ve bu (VII.2.6) özel hâlleri için *ENSKOG* transport denklemi de

$$\bar{\psi} \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} [n(v_k \bar{\psi})] - \sum_{k=1}^3 n \frac{K_k}{m} \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial v_k} \right) = 0 \quad (\text{VII.2.7})$$

basit şekline indirgenmiş olur.

(VII.3) H-TEOREMİ

(VII.1.22) *BOLTZMANN* transport denkleminin zamandan bağımsız çözümüne **denge hâline tekaabül eden dağılım fonksiyonu** adı verilir. Bu paragrafta denge hâline tekaabül eden dağılım fonksiyonunun, aynı zamanda, dağılım fonksiyonunun $t \rightarrow \infty$ için sınır hâli olduğunu da göstereceğiz.

Şimdi göz önüne alınan gaza etkiyen dış kuvvetler olmadığını ($\mathbf{K} \equiv 0$) ve dağılım fonksiyonunun da \mathbf{r} ye bağlı olmadığını varsayalım: $f = f(\mathbf{v}, t)$. Denge hâline tekaabül eden dağılım fonksiyonunu da $f_0 = f_0(\mathbf{v})$ ile göstereceğiz. Denge şartı altında (VII.1.21) transport denklemi

$$\frac{\partial f_0(\mathbf{v})}{\partial t} \equiv 0 \equiv \iint \sigma v_g [f_0(\mathbf{v}_2) f_0(\mathbf{v}_3) - f_0(\mathbf{v}) f_0(\mathbf{v}_1)] d^3 \mathbf{v}_1 d\Omega \quad (\text{VII.3.1})$$

şeklinde yazılacaktır. $f_0 = f_0(\mathbf{v})$ nin bu denklemin bir çözümü olmasının **yeter şartı** âşikâr olarak

$$f_0(\mathbf{v}_2) f_0(\mathbf{v}_3) - f_0(\mathbf{v}) f_0(\mathbf{v}) = 0 \quad (\text{VII.3.2})$$

dır. Bu şartın aynı zamanda **gerek şart** olduğunu ve dolayısıyla da $\sigma \neq 0$ ise $f_0 = f_0(\mathbf{v})$ denge dağılımı fonksiyonunun σ çarpışma tesir kesitine bağlı olmadığını göstereceğiz.

(VII.3.2) nin gerek şart olduğunu göstermek için

$$H(t) \equiv \int f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t) d^3 \mathbf{v} \quad (\text{VII.3.3})$$

ile tanımlanan *BOLTZMANN* fonksiyoneliinden hareket edeceğiz. (VII.3.3) deki $f(\mathbf{v}, t)$ fonksiyonu ise

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \iint \sigma \cdot v_g \cdot [f_2 f_3 - f f_1] d^3 v_1 d\Omega \quad (\text{VII.3.4})$$

denklemini gerçekleyen dağılım fonksiyonudur.

(VII.3.3) ü t ye göre türeterek

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int \frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} [1 + \ln f(\mathbf{v}, t)] d^3 \mathbf{v} \quad (\text{VII.3.5})$$

bulunur ki bu, $\partial f/\partial t = 0$ olursa kezâ $dH/dt = 0$ olacağını, yâni $dH/dt = 0$ ın $\partial f/\partial t = 0$ olması için **gerek şartı** oluşturduğunu göstermektedir. Şimdi

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad (\text{VII.3.6})$$

şartının (VII.3.2) şartına denk olduğunu göstermek istiyoruz. Bunu tesbit ettikten sonra bundan (VII.3.2) nin (VII.3.1) denkleminin çözümü için gerek şart olduğu da ortaya çıkmış olacaktır. Bunu ispatlayabilmek için (VII.3.4) ü (VII.3.5) ifâdesine vaz edelim :

$$\frac{H}{t} = \iiint \sigma \cdot v_g \cdot [1 + \ln f(\mathbf{v}, t)] [f_2 f_3 - f f_1] d^3 \mathbf{v} d^3 v_1 d\Omega \quad (\text{VII.3.7})$$

olı

mdi : $1 + \ln f = \psi$ vaz edersek (VII.2.5a) ve (VII.3.7) den

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \iiint \sigma \cdot v_g \cdot [1 + \ln f] [f_2 f_3 - f f_1] d^3 \mathbf{v} d^3 v_1 d\Omega \\ &= -\frac{1}{4} \iiint \sigma \cdot v_g \cdot [1 + \ln f_2 + 1 + \ln f_3 - 1 - \ln f_1 - 1 - \ln f] \times \\ &\quad \times [f_2 f_3 - f f_1] d^3 \mathbf{v} d^3 v_1 d\Omega \\ &= -\frac{1}{4} \iiint \sigma \cdot v_g \cdot [\ln f_2 f_3 - \ln f f_1] [f_2 f_3 - f f_1] d^3 \mathbf{v} d^3 v_1 d\Omega \quad (\text{VII.3.8}) \end{aligned}$$

bulunur. Bu sonuncu ifâdenin integrantında $\sigma \geq 0$ ve $v_g \geq 0$ dir. Öte yandan $(x-y)$ ve $(\ln x - \ln y)$ fonksiyonları x ve y nin hangi değerleri olursa olsun ya beraberce artarlar ya da beraberce azalırlar. Bu itibarla (VII.3.8) in integrantında daima

$$(\ln f_2 f_3 - \ln f f_1) (f_2 f_3 - f f_1) \geq 0$$

olacaktır. Söz konusu integral ise integrantının hiç bir zaman negatif olmaması nedeniyle ya pozitifdir, ya da sıfırdır. Buna göre de demek ki daima

$$\boxed{\frac{dH(t)}{dt} \leq 0} \quad (\text{VII.3.9})$$

olacaktır. Şu hâlde: $f=f(v, t)$ eğer (VII.3.4) **BOLTZMANN** transport denklemini gerçekliorsa bu takdirde $dH/dt=0$ dir. (**BOLTZMANN**'ın H -teoremi).

$H=H(t)$ fonksiyonunun zamana göre türevinin sıfırdan küçük ya da sıfıra eşit olmasını sağlayan şartları kısaca

$$\frac{dH}{dt} \begin{cases} < 0 & \text{eğer } f_2 f_3 \geq f_1 f \text{ ise} \\ = 0 & \text{eğer } f_2 f_3 = f_1 f \text{ ise} \end{cases} \quad (\text{VII.3.10})$$

şeklinde özetleyebiliriz. Eşitlik hâlinin (VII.3.2) şartlarının gerçekleşmesine bağlı olduğu görülmektedir.

Hız uzayında f nin sıfıra ve dolayısıyla da $\ln f$ nin de $-\infty$ a gittiği bölgelerde $f \ln f$ çarpımı da sıfıra gidecektir; bu ise $H=H(t)$ fonksiyonunun sınırlı olduğunun kanıtıdır. Şu hâlde (VII.3.10) şartlarından bu bilginin ışığı altında çıkartılabilecek yegâne sonuç şu olmaktadır: $H=H(t)$ fonksiyonu bir $t=t_0$ başlangıç ânında belirli sonlu bir H_0 değerinden hareket ederek t arttıkça gitgide azalır ve $f_2 f_3 = f f_1$ denge şartı sağlandığı zaman da $dH/dt = 0$ olduğundan $H = H(t)$ de artık sâbit kalır. Buna göre başlangıçta herhangi bir değeri haiz olabilen $f = f(v, t)$ dağılım fonksiyonu için

$$\boxed{\lim_{t \rightarrow \infty} f(v, t) = f_0(v)} \quad (\text{VII.3.11})$$

sınır şartının geçerli olacağı böylelikle anlaşılmış olur.

(VII.4) MAXWELL-BOLTZMANN DAĞILIM FONKSİYONU

Bir önceki paragrafta denge hâline tekaabül eden $f_0=f_0(v)$ dağılım fonksiyonunun (VII.1.22) **BOLTZMANN** transport denkleminin bir çözümü olduğunu gösterdik. Şimdi ise, bundan böyle **MAXWELL-BOLTZMANN** dağılım fonksiyonu diye isimlendireceğimiz $f_0(v)$ nin açık ifâdesini tesis etmek istiyoruz.

(VII.3.2) den

$$\ln f_0(v_2) + \ln f_0(v_3) = \ln f_0(v_1) + \ln f_0(v) \quad (\text{VII.4.1})$$

yazılabilir. $\{v_2, v_3\}$ ve $\{v_1, v\}$ vektör çiftleri herhangi bir esnek çarpışmada iki molekülün sırasıyla başlangıç ve sonuç hızlarını gösterdiklerinden

(VII.4.1) bağıntısı, çarpışma öncesi bir büyüklük olan $[\ln f_0(v_2) + \ln f_0(v_3)]$ ün çarpışma sonrası bir büyüklük olan $[\ln f_0(v_1) + \ln f_0(v)]$ ye eşit olduğunu ifâde etmekle, aslında, bir **korunum kuralının** ifâdesini yansıtmış olmaktadır. Ancak, bilindiği gibi esnek bir çarpışmada korunan büyüklükler bellidir. Bunlar

- 1) çarpışan moleküllerin sayısı,
- 2) impulslar, ve
- 3) kinetik enerjilerdir.

Esnek bir çarpışma için başka herhangi bir **yalın** korunum kuralı söz konusu değildir. Bu itibarla, bir korunum kuralı görünümündeki (VII.4.1) ifâdesi ancak bu bilinen korunum kurallarının ifâdelerinin **lineer bir kombinezonu** olabilir. Şu hâlde eğer $\ln f_0(v)$ ifâdesi (VII.4.1) in bir çözümü ise bunu, en genel hâlde: 1) bir sâbitin, 2) $p = mv$ impulsunun üç bileşeninin, ve 3) $E = \frac{1}{2} mv^2$ kinetik enerjisinin lineer bir kombinezonu olarak ifâde edebiliriz. Bu takdirde, C pozitif bir sâbit olmak üzere, $\ln f_0(v)$ fonksiyonu

$$\ln f_0(v) = \ln C + C' \cdot mv + C'' \cdot \frac{1}{2} mv^2 \quad (\text{VII.4.2})$$

şeklinde ifâde edilebilir. Şimdi

$$-A = \frac{1}{2} m C'' \quad \text{ve} \quad v_0 \cdot (v_0 - 2v) = \frac{m}{A} C' \cdot v$$

olacak şekilde C' ve C'' yü v_0 ve A gibi yeni iki sâbit aracılığıyla ifâde edersek (VII.4.2) yi

$$\ln f_0(v) = \ln C - A (v - v_0)^2$$

ya da

$$f_0(v) = C \exp [-A (v - v_0)^2] \quad (\text{VII.4.3})$$

şekline sokmak mümkün olur. Buradaki C , A ve v_0 sâbitlerinin değerlerini ve fiziksel anlamlarını tesbit etmemiz gerekir.

Birim hacimdeki molekül sayısını bulmak için (VII.1.3) bağıntısından hareketle ve bütün mümkün hız değerleri üzerinden integral olarak

$$\begin{aligned} n &= \int f_0(v) d^3v = C \int e^{-A(v-v_0)^2} d^3v = C \int e^{-Av'^2} d^3v' \\ &= C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Av_x'^2} dv_x' \int_0^{\infty} e^{-Av_y'^2} dv_y' \int_0^{\infty} e^{-Av_z'^2} dv_z' = C \left(\frac{\pi}{A} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{VII.4.4})$$

bulunur. Bu sonuç, $n > 0$ olduğundan, ayrıca $A > 0$ olması gerektiğini de göstermektedir. Şu hâlde C nin değeri

$$C = n \left(\frac{A}{\pi} \right)^{3/2} \quad (\text{VII.4.5})$$

dir. Öte yandan v_0 vektörünün fiziksel anlamını açıkça ortaya koyabilmek için bir gaz molekülünün ortalama hızının, tanım gereği

$$\langle \mathbf{v} \rangle \equiv \frac{\int \mathbf{v} f_0(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}}{\int f_0(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}} \quad (\text{VII.4.6}) \quad (\text{VII.4.6})$$

ile belirleneceğine dikkati çekelim. Buna göre, ve (VII.4.3) ile (VII.4.5) in ışığı altında, ve ayrıntılı hesaplardan sarf-ı nazar ederek,

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \bar{\mathbf{v}} = \frac{C}{n} \int \mathbf{v} e^{-A(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2} d^3\mathbf{v} = \frac{C}{n} \int (\mathbf{v}' + \mathbf{v}_0) e^{-Av'^2} d^3\mathbf{v}' = v_0 \quad (\text{VII.4.7})$$

olduğu ortaya çıkar. Eğer $v_0 \neq 0$ ise bütün gaz bir öteleme hareketi yapıyor demektir.

Şimdi ise bir gaz molekülünün ε ortalama kinetik enerjisini hesaplayalım; $v_0 = 0$ varsayarak

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle &= \varepsilon = \frac{\int \frac{1}{2} m v^2 f_0(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}}{\int f_0(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}} = \frac{mC}{2n} \int v^2 e^{-Av^2} d^3\mathbf{v} \\ &= \frac{2\pi mC}{n} \int_0^\infty v^4 e^{-Av^2} dv = \frac{3}{4} \frac{m}{A} \end{aligned}$$

ve dolayısıyla

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2}{m} \varepsilon \quad (\text{VII.4.8})$$

olur. Şu hâlde A sâbiti de

$$A = \frac{3}{4} \frac{m}{\varepsilon} \quad (\text{VII.4.9})$$

dır. Buna göre C sâbitininin değeri de

$$C = n \left(\frac{3m}{4\pi\varepsilon} \right)^{3/2} \quad (\text{VII.4.10})$$

olur. Buna göre (VII.4.3) dağılımı

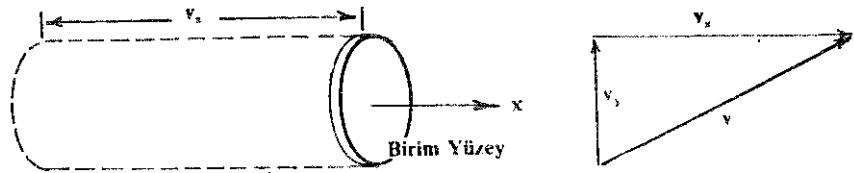
$$f_0(\mathbf{v}) = n \left(\frac{3m}{4\pi\epsilon} \right)^{3/2} e^{-3m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2/4\epsilon} \quad (\text{VII.4.11})$$

şeklını alır.

Bir gaz molekülünün haiz olduğu ϵ ortalama kinetik enerjisi ile gazın tümünü karakterize eden makroskopik bir büyüklük arasında bir bağıntı kurabilmek için, göz önüne alınan gazın denge durumuna tekaabül eden hâl denklemini tesis etmeye çalışacağız.

Bunun için önce gazın, yüzey birimi başına uygulanan kuvvet olarak tanımlanan P basıncını hesaplayalım. Şekil: VII.1 deki gibi x -eksenine dik olarak seçeceğimiz mükemmel yansıtıcı dairesel bir yüzey birimi göz önüne alalım. Bir gaz molekülünün v hızının v_x bileşeni eğer pozitif ise molekül söz konusu yüzey üzerine çarpınca bunun mükemmel bir yansıtıcı olmasından ötürü $2mv_x$ değerinde bir impuls değişimine mâruz kalacaktır. Bir saniye zarfında bu birim zaman aralığı içinde x -ekseni boyunca hareket ederek söz konusu yüzeye erişecek olan mo-

Şekil : VII. 1 — Gazın basıncının hesaplanması hakkında.



leküllerin sayısı kadar olacaktır. Hâlbuki gaz molekülleri $x > 0$ yönünde saniyede v_x kadar bir hızla ilerlediklerinden, bir saniye içinde söz konusu birim yüzeye çarpan moleküllerin sayısı tabanı bu yüzey ve yüksekliği de v_x e eşit olan bir silindir içindeki moleküllerin sayısına eşit olacaktır. Şu hâlde bu sayı $v_x f_0(\mathbf{v}) d^3v$ dir. Buna göre söz konusu yüzey üzerindeki basınç da

$$\begin{aligned} P &= \int_{v_x > 0} (2mv_x) v_x f_0(\mathbf{v}) d^3v \\ &= 2mC \int_0^{\infty} v_x^2 e^{-Av_x^2} dv_x \int_0^{\infty} e^{-Av_y^2} dv_y \int_0^{\infty} e^{-Av_z^2} dv_z \\ &= mC \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-Av_x^2} d^3v = \frac{1}{3} mC \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-Av^2} d^3v \end{aligned}$$

$$= \frac{2}{3} C \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) e^{-A v^2} d^3 v = \frac{2}{3} n \epsilon \quad (\text{VII.4.12})$$

bulunur. n nin birim hacim başına molekül sayısı olduğu göz önünde tutulacak olursa (VII.4.12) nin

$$\frac{NkT}{V} = P = \frac{2}{3} n \epsilon \quad (\text{VII.4.13})$$

biçiminde bir hâl denkleminde başka bir şey olmadığı anlaşılmaktadır. Buna göre ve $n=N/V$ olduğuna göre bir gaz molekülünün ϵ ortalama kinetik enerjisinin gazın makroskopik bir özelliği olan T sıcaklığına

$$\epsilon = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k T \quad (\text{VII.4.14})$$

şeklinde bağlı olduğu görülmektedir. Buna binâen bir mol'lük bir gazın u iç enerjisi, de N_0 ile *AVOGADRO* sayısını göstermek üzere

$$u = N_0 \epsilon = \frac{3}{2} (k N_0) T = \frac{3}{2} RT \quad (\text{VII.4.15})$$

olur.

(VII.4.14) sonucu göz önünde tutulmak sûretiyle dışarıdan herhangi bir kuvvetin etkemediği seyrelmiş bir gazın denge durumuna tekaabül eden (VII.4.11) *MAXWELL-BOLTZMANN* dağılımının ifâdesinin

$$f_0(v) = n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-m(v-v_0)^2/2k T} \quad (\text{VII.4.16})$$

şeklinde olacağı görülmektedir.

Gazların kinetik teorisinin (VII.4.15) ile tesbit edilmiş olan sonucundan hareketle ideal gazların özgül ısıları hakkında ilginç sonuçlar elde etmek mümkündür. Gerçekten de, tanım gereği,

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

olduğundan derhâl (VII.4.15) den

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

olduğu saptanmış olur. Öte yandan (I.5.7) ye göre $C_P - C_V = R$ olduğundan (VII.4.17) yi de göz önünde tutarak

$$C_P = \frac{5}{2} R \quad (\text{VII.4.18})$$

ve

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \quad (\text{VII.4.19})$$

sonuçları elde edilmiş olur.

(VII.5) BİR FOTON GAZININ BASINCI

Bir önceki paragrafın sonuçlarından yararlanarak kapalı bir V hacmindeki bir foton gazının basıncını hesaplamak mümkündür. Bilindiği gibi fotonların sükûnet kütleleri sıfırdır. Hepsi de c ışık hızıyla hareket eden ve ν frekanslı bir elektromagnetik dalgaya refakat eden fotonların hareket kütlelerinin ise $mc^2 = h\nu$ enerji bağıntısından

$$m = \frac{h\nu}{c^2}$$

olduğu tesbit edilir. $n = N/V$ olduğunu ve ν frekanslı fotonlar için de

$$\varepsilon_\nu = \left\langle \frac{1}{2} m\nu^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \frac{h\nu}{c^2} c^2 \right\rangle = \frac{h\nu}{2}$$

yazılacağını göz önünde tutarak ν frekanslı fotonların V hacimli kapalı bir kabın cidarlarına yaptıkları P_ν basıncının (VII.4.13) e göre

$$P_\nu = \frac{2}{3} n \varepsilon_\nu = \frac{2}{3} \frac{N_\nu}{V} \frac{h\nu}{2} = \frac{1}{3} \frac{N_\nu (h\nu)}{V} = \frac{1}{3} u_\nu$$

olduğu görülür. u_ν ile V hacmindeki N_ν adet ν frekanslı fotonun haiz olduğu enerji yoğunluğu gösterilmiş bulunmaktadır.

Kabın içindeki bütün fotonların icrâ ettikleri basınç ise

$$P = \sum_{\nu} P_{\nu} = \frac{1}{3} \sum_{\nu} u_{\nu}$$

ya da

$$\boxed{P = \frac{u}{3}} \quad (\text{VIII.5.1})$$

olur ki bu da bir foton gazının (yâni elektromagnetik bir ışınımın) basıncının gazın iç enerji yoğunluğunun $1/3$ ü olduğunu göstermektedir.

(VII.6) H FONKSİYONU İLE S ENTROPİSİ ARASINDAKİ İLİŞKİ

Şimdi, önce, V hacimli bir kapta bulunan N adet molekülden oluşmuş bir gazın denge hâli için *BOLTZMANN* fonksiyonunun değerini hesaplayalım. Bunu $\mathcal{H} = VH$ ile göstereceğiz. Gazın bir kapta bir öteleme hareketinden söz edilemeyeceği cihetle $v_0 \equiv 0$ olur ve *MAXWELL-BOLTZMANN* dağılımı da

$$f_0(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \quad (\text{VII.6.1})$$

olur. Bu ifâde ile (VII.3.3) tanım bağıntısından hareketle

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= VH = V \int_0^{\infty} f_0(\mathbf{v}) \cdot \ln f_0(\mathbf{v}) \, dv \\ &= V \int_0^{\infty} f_0(\mathbf{v}) \left[\ln n - \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi k} - \frac{m}{2kT} v^2 \right] dv \\ &= V n \left[\ln n - \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi k} - \frac{m}{2kT} \langle v^2 \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{VII.6.2})$$

bulunur. Bir yandan $V = N/n$ olduğu, diğer yandan da (VII.4.14) göz önünde tutulursa buradan

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= N \left[\ln n - \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi k} - \frac{3}{2} \right] \\ &= N \left[\ln n - \frac{3}{2} \ln T \right] + \text{sâbit} \end{aligned} \quad (\text{VII.6.3})$$

sonucu elde edilir.

Aynı gazın bir kere de S entropisini hesaplayalım. (II.8.2) den bir mol'lük bir gazın entropisinin diferansiyelinin, v ile mol başına hacmi göstererek,

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

ile verildiğini bilmekteyiz. Eğer göz önüne alınan gaz μ mol'lük ise bunun entropi diferansiyeli de

$$dS = \mu ds = \mu c_v \frac{dT}{T} + \mu R \frac{dV}{V} \quad (\text{VII.6.4})$$

olur. (VII.4.17) bağıntısından ötürü de

$$dS = \mu R \left(\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$$

yazabiliriz. Bir yandan $V = N/n$, diğer yandan da $\mu R = kN$ olduğuna dikkati çekerek bu ifâdeyi integre edersek

$$\begin{aligned} S &= \mu R \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln V \right] + S_0 = -kN \left[-\frac{3}{2} \ln T - \ln \frac{N}{n} \right] + S_0 \\ &= -kN \left[\ln n - \frac{3}{2} \ln T \right] + \text{sâbit} \end{aligned} \quad (\text{VII.6.5})$$

bulunur.

(VII.6.3) ile (VII.6.5) ifâdelerinin karşılaştırılması, göz önüne alınmış olan hâl için

$$\boxed{S = -k\mathcal{H} + \text{sâbit}} \quad (\text{VII.6.6})$$

olduğunu ortaya koymaktadır.

Böylelikle hiç değilse seyrelmiş gazların klâsik termodinamiğinin kinetik teo-riden elde edilebileceğini göstermiş bulunmaktayız. Ancak, termodinamiğin üçüncü temel ilkesini gazların kinetik teorisinden hareketle çıkarmanın mümkün olmadığını da kaydetmemiz gerekir.

(VII.7) KORUNUM DENKLEMLERİ

(VII.2.7) ile verilmiş olan *ENSKOG* transport denklemini

$$\frac{\partial \langle n\psi \rangle}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \langle n\psi v_k \rangle}{\partial x_k} + \sum_{k=1}^3 n \frac{K_k}{m} \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial v_k} \right\rangle = 0 \quad (\text{VII.7.1})$$

şeklinde de yazmak mümkündür. Şimdi $\psi = m$ vazedelim. Bu takdirde

$$\frac{\partial(nm)}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \langle n m v_k \rangle}{\partial x_k} = 0 \quad (\text{VII.7.2})$$

denklemini elde edilir. $n = n(\mathbf{r}, t)$ birim hacimdeki molekül sayısını ve m de bir molekülün kütlesini gösterdiğine göre

$$m n(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)$$

de âşikâr olarak gazın kütleli yoğunluğu olacaktır. Buna göre (VII.7.2) ifâdesi de kısaca

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0} \quad (\text{VII.7.3})$$

şekline girmiş olur. Buna **süreklilik denklemi** adı verilir. Bu, kütlenin korunduğunu beyân eden makroskopik şartın ifâdesini teşkil eder.

Şimdi de $\psi = m v_i$ vaz edelim. Buna göre (VII.7.1) denklemi

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n m v_i \rangle + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \langle n m v_i v_k \rangle - \sum_{k=1}^3 n \frac{K_k}{m} \delta_{ik} = 0, \quad (i=1, 2, 3)$$

şekline girer. ρ yoğunluğunun tanımını ve $\langle v \rangle = v_0 = u$ olmasını göz önünde tutarsak bu denklemi

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho \langle v_i v_k \rangle) = \frac{\rho}{m} K_i, \quad (i=1, 2, 3) \quad (\text{VII.7.4})$$

şeklinde de yazabiliriz.

(VII.7.4) deki ikinci terim, $\mathbf{V} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$ vaz edilirse, uygun bir biçime sokulabilir. Nitekim

$$\langle v_i v_k \rangle = \langle (u_i + V_i)(u_k + V_k) \rangle = \langle u_i u_k + V_i V_k + u_i V_k + V_i u_k \rangle$$

yazılabilir. Ancak

$$\langle u_i V_k \rangle = u_i \langle V_k \rangle = 0$$

olduğu için

$$\langle v_i v_k \rangle = u_i u_k + \langle V_i V_k \rangle \quad (\text{VII.7.5})$$

olur. Öte yandan da basınç tansörü olarak

$$P_{ik} \equiv \rho \langle V_i V_k \rangle, \quad P_{ik} = P_{ki} \quad (\text{VII.7.6})$$

vaz edilirse, (VII.7.5) ve (VII.7.6) nın ışığı altında (VII.7.4)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_i u_k) = - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial P_{ik}}{\partial x_k} + \frac{\rho}{m} K_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{VII.7.7})$$

yazılabilir. Bu denklemler aslında hidrodinamikteki *EULER* (1707-1783) hareket denklemlerinden başka bir şey değildir. Bu denklemlerin sol yanını (VII.7.3) süreklilik denklemini de göz önünde bulundurarak yeniden yazarsak

$$\begin{aligned} u_i \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \left[u_i \frac{\partial (\rho u_k)}{\partial x_k} + \rho u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right] = \\ = u_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial (\rho u_k)}{\partial x_k} \right] + \rho \left[\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right] = 0 + \rho \frac{du_i}{dt} \end{aligned}$$

olacağından (VII.7.5) de

$$\boxed{\rho \frac{du_i}{dt} = - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial P_{ik}}{\partial x_k} + \frac{\rho}{m} K_i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{VII.7.8})$$

şekline girmiş olur. Fiziksel olarak bu denklem, akışkanın herhangi bir elemanının ortalama impulsunun, civardaki akışkanın (âdî basınç da dâhil olmak üzere) gerilim kuvvetleri ile akışkana dışarıdan etkiyen kuvvetlerden ileri geldiğine delâlet etmektedir.

Benzer şekilde $\psi = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} m |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2$ vazederek enerji korunumu için hidrodinamik denklemini de çıkarmak mümkündür. Bunu burada yapmaktan sarf-ı nazar ediyoruz.

(VII.7.3) ve (VII.7.8) denklemleri *BOLTZMANN* transport denkleminin sonuçları olarak ortaya çıkmış bulunmaktadır. Ancak bunlardan gerçekten de pratikte yararlı olabilecek hidrodinamik denklemler elde edebilmek için P_{ik} basınç tansörü gibi büyüklüklerin açık ifâdelerinin verilmiş olması gereklidir. Her ne kadar (VII.7.6) tanım bağıntıları görünüşte P_{ik} yı tesbit ediyorlar ise de bunlar *BOLTZMANN* transport denkleminin, göz önüne alınan özel problem için çözümü olacak olan f dağılım fonksiyonunun bilinmiş olmasını zorunlu kılmaktadırlar. f dağılım fonksiyonu bulunmadıkça da P_{ik} ları kesin olarak belirlemek

imkânı yoktur. Onun için hidrodinamik denklemler ancak çeşitli mertebelerde yaklaşımlarla elde edilebilirler. Bu girift problemlerin ayrıntılarına girmeyeceğiz.

(VII.8) RÖLÂKSASYON ZAMANLI TRANSPORT DENKLEMİ

BOLTZMANN transport denklemi denge hâli civarında bulunan ve çok sayıda tânecikten oluşmuş bir sistemin tasvirini mümkün kılmaktadır. Şimdi bu denklemin yarı fenomenolojik, yaklaşık bir şeklini tesis etmek istiyoruz.

Eğer sistemi oluşturan moleküllerin (ya da daha genel olarak, tâneciklerin) aralarında hiç bir etkileşme yoksa fakat buna karşılık tânecikler bir \mathbf{K} dış kuvvet alanı içinde bulunuyorlarsa Klâsik Teorik Mekanikten bildiğimiz *LIOUVILLE* teoremine göre f dağılım fonksiyonu bir tâneciğin faz uzayındaki yörüngesi boyunca sâbit bir değeri haiz olacaktır. t ve $t + dt$ anları arasında \mathbf{r} ve \mathbf{p}

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{v} dt = \mathbf{r} + \frac{1}{m} \mathbf{p} dt$$

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \frac{d\mathbf{p}}{dt} dt = \mathbf{p} + \mathbf{K} dt$$

şeklinde değişmiş olacaklardır. Bu takdirde *LIOUVILLE* teoreminin matematik ifâdesi de

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = f(\mathbf{p} + \mathbf{K} dt, \mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m} dt, t + dt)$$

olacaktır. Bu ise diferansiyel şeklinde

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = 0 \quad (\text{VII.8.1})$$

a denktir.

Eğer tânecikler arasında (meselâ çarpışma şeklinde ortaya çıkan) bir etkileşme varsa (VII.8.1) denklemi sistemin evrimini eksiksiz olarak tasvir edemez. Bu takdirde denklemin sağ yanına f nin etkileşmeden ötürü zamana göre değişimini veren bir ifâde gelmelidir. Bunu kapalı bir biçimde

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{etk}}$$

ile gösterelim :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{etk}} \quad (\text{VII.8.2})$$

Aslında $(\partial f / \partial t)_{\text{etk}}$ terimi (VII.1.21) in sağ yanındaki açık ifâdeden başka bir şey değildir. Diğer taraftan sistemdeki tânecikler arasında belirli bir etkileşme varsa bunun sonucu olarak dağılımın belirli bir zaman sonunda f_0 denge dağılımına gideceğini bilmekteyiz. Şu halde etkileşmenin etkisinin, sistemin belirli bir $\tau = \tau(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ **rölâksasyon zamanı** sonunda denge durumuna gitmesi şeklinde te-cellî ettiğini varsayarsak (VII.8.2) **BOLTZMANN** denklemi

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (\text{VII.8.3})$$

şeklinde yazılabilecektir. Buradaki f_0 , denge hâline tekaabül eden dağılım fonksiyonudur.

(VII.8.2) ve (VII.8.3) den

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{etk}} = - \frac{f - f_0}{\tau}$$

olur. Şimdi dış kuvvetlerin birdenbire ortadan kaldırılmış olmaları sonucu bir denge dışı dağılım teessüs ettiğini varsayalım. Bu takdirde dağılımın denge hâline uzanışı, $\partial f_0 / \partial t \equiv 0$ olduğunu da hesaba katarsak, (VII.8.3) den elde edilen

$$\frac{\partial(f - f_0)}{\partial t} = - \frac{(f - f_0)}{\tau}$$

basit diferansiyel denkleminde uyacaktır. Bunun çözümü ise

$$(f - f_0) = (f - f_0)_{t=0} \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right) \quad (\text{VII.8.4})$$

dan ibârettir.

(VII.8.3) şekliyle **BOLTZMANN** denkleminin çözümü genellikle peşpeşe yaklaşımlarla ve birinci kademedede, denklemin solunda $f = f_0$ vaz ederek bulunur.

Şimdi bir örnekle (VII.8.3) denkleminin belirli bir fiziksel olay için nasıl çözümlenip ne gibi sonuçlar verdiğini görelim.

(VII.9) BİR ELEKTRON GAZININ ELEKTRİK İLETKENLİĞİ

İmpuls uzayında, bir *MAXWELL-BOLTZMANN* denge dağılımı uyarınca dağılmış, bağımsız tânciklerin oluşturduğu bir gaz gibi telâkki edilebilecek kadar düşük yoğunlukta bir elektron gazının x -ekseni boyunca yönelmiş bir E elektrik alanı içinde bulunduğunu tasarlayalım. Böyle bir gaz meselâ bir yarı-iletken içindeki serbest elektronlar topluluğunu tasvir edebilir. Gazın σ elektrik iletkenliğini ölçmek için hareketsiz oldukları varsayılan iyonların yoğunluğunun karşıladığı elektronik yük yoğunluğunun birbiçim olduğu bir durumdan yararlanılsın. Ayrıca da elektron gazının dağılımı stasyoner olsun.

Bu verilere göre ve stasyoner bir rejimde f açıkça zamana bağlı olmayacağından

$$\frac{\partial f}{\partial t} \equiv 0$$

olacaktır. Elektron yoğunluğu birbiçim olduğuna göre bir yoğunluk gradyentinden de bahsedilemez ; şu hâlde

$$\nabla_r f \equiv 0$$

dır. Buna göre ve $\mathbf{K} = -eE_x$ olmak üzere (VII.8.3) *BOLTZMANN* denklemi

$$\mathbf{K} \cdot \nabla_p f = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (\text{VII.9.1})$$

ya indirgenmiş olur. Ancak \mathbf{K} yalnızca x -ekseni doğrultusunda olduğundan problem tek boyutludur ve (VII.9.1) de

$$-eE \frac{\partial f}{\partial p_x} = -\frac{f-f_0}{\tau}$$

dan ibâret olur. Buradan

$$f = f_0 + eE\tau \frac{\partial f}{\partial p_x} \quad (\text{VII.9.2})$$

çıkar. Alan sıfır olduğunda $f=f_0$ dır. Bu takdirde (VII.9.2) denklemini peşpeşe yaklaşımlarla çözmek mümkündür. Denklemin sağındaki f yerine önceki yaklaşıklıkta bulunan değer yerleştirilir ve

$$f = f_0 + eE\tau \frac{\partial f_0}{\partial p_x}$$

olur. Öte yandan

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-p^2/2mkT}$$

dir. Buradan ve (VII.9.3) aracılığıyla f tesbit edilir. Diğer taraftan x -ekseni boyunca elektron akım yoğunluğu, $J_x = \sigma E$ olmakla beraber, J_x in içerdiği kinetik kavram yönünden de

$$J_x = -e \int v_x f(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p}$$

dir. f_0 denge dağılımı, v_x in bir çift fonksiyonu olduğundan, bu integrale katkıda bulunmaz. Buna göre

$$J_x = -e^2 E \int \tau v_x \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d^3\mathbf{p}$$

olur. Oysa : $\partial f_0 / \partial p_x = -(p_x / mkT) f_0 = -(v_x / kT) f_0$ dir. Buna göre

$$J_x = \frac{e^2 E}{kT} \int v_x^2 f_0(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p} = \frac{e^2 E}{3kT} \int \tau v^2 f_0(v) d^3\mathbf{v}$$

olur. Eğer $\tau = \text{sâbit}$ ise

$$J_x = \frac{e^2 E}{3kT} \frac{n \int v^2 f_0(v) d^3\mathbf{v}}{\int f_0(v) d^3\mathbf{v}} = \frac{e^2 E}{3kT} \tau n \langle v^2 \rangle$$

bulunur. Öte yandan (VII.4.13) e göre

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

dir. Şu hâlde

$$J_x = \sigma E = \frac{ne^2 \tau}{m} E$$

ve dolayısıyla da

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2}{m} \tau}$$

(VII.9.3)

olduğu anlaşılmış olur.

ALIŞTIRMALAR VE PROBLEMLER

VII.1. $K = K(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ varsayarak *ENSKOG* denklemini yeniden tesis ediniz.

VII.2. Birbiçim bir \mathbf{E} elektrik alanı içindeki elektronlardan oluşan bir termodinamik sistem göz önüne alınıyor.

1) Çarpışma olmadığı takdirde bu sistemin *BOLTZMANN* denklemi nasıl olur? Bu denklemin genel çözümünü tesis ediniz.

2) Rölâksasyon zamanlı yaklaşım çerçevesi içinde sağ yanlı *BOLTZMANN* denklemini yazıp f_0 in, denge durumuna tekaabül eden *MAXWELL-BOLZMANN* dağılımı olması hâlinde denklemin genel çözümünü bularak fiziksel yorumunu veriniz.

VII.3. Aynı anda uygulanmış bir \mathbf{E} elektrik alanı ile bir de \mathbf{B} magnetik alanının etkisi altındaki bir elektron gazı göz önüne alınıyor.

1) Rölâksasyon zamanlı yaklaşım çerçevesi içinde sistemin *BOLTZMANN* denklemini, birbiçim bir yük yoğunluğunun varlığını varsayıp elektron gazının stasyoner hâli için yazınız.

2) Bu denklem peşpeşe yaklaşımlarla çözülmek istendiği takdirde f dağılım fonksiyonunun \mathbf{B} magnetik indüksiyonundan bağımsız olacağını gösteriniz.

3) $\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{E}, \mathbf{B})$ şeklinde bilinmeyen bir vektör verildiğinde *BOLTZMANN* denkleminin

$$f = f_0 + e \tau \mathbf{C} \cdot \text{grad}_{\mathbf{p}} f_0$$

şeklinde bir çözümü haiz olması için \mathbf{C} vektörünün gerçekleştirilmesi gereken bağıntıyı yalnızca \mathbf{E} nin lineer terimlerini göz önünde tutarak tesis ediniz.

4) \mathbf{C} yi \mathbf{E} ve \mathbf{B} nin fonksiyonu olarak belirleyip buradan f dağılımının ifâdesini çıkarınız.

5) Klâsik yaklaşım çerçevesi içinde kalarak (yâni kuvantum teorisinin sonuçlarını göz önünde tutmaksızın) \mathbf{J} akım yoğunluğunu tanımlayınız. \mathbf{J} ile \mathbf{E} paralel olmadıklarından σ elektrik iletkenliği, \mathbf{B} magnetik indüksiyonunun fonksiyonu olan bir tansördür. Buna göre

$$J_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j \quad (i = 1, 2, 3)$$

şeklinde olacaktır. Bu takdirde σ_{ij} tansörünün ifâdesini tesis ediniz.

VII.4. İdeal bir gaz önüne alındığında bunu oluşturan moleküllerin en muhtemel hızlarının: $v_p = \sqrt{2kT/m}$; ortalama hızlarının: $\langle v \rangle = \bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ ve ortalama kare hızlarının karekökünün de: $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{v^2} = \sqrt{3kT/m}$ olduğunu gösteriniz.

VII.5. Enerjileri ϵ ile $\epsilon + d\epsilon$ arasında bulunan moleküllerin *MAXWELL-BOLTZMANN* dağılımının

$$f(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi n}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$$

olduğunu gösteriniz.

VII.6. Bir molekülün yarıçapı d olduğunda iki molekülün çarpışması için **etkin tesir kesitinin** $\sigma = 4\pi d^2$ olacağını gösteriniz.

VII.7. Bir molekülün birim hacminde n molekül bulunan bir gaz için de t zamanı zarfında yapacağı çarpışmaların z sayısının, peşpeşe iki çarpışma arasında katedeceği λ **ortalama serbest yolunun** ve peşpeşe iki çarpışma arasında geçen τ ortalama süresinin ifâdelerini tesis ediniz.

VII.8.a) Bir gaz içindeki moleküllerden birinin t zamanı kadar bir süre içinde başka bir molekülle çarpışmaya mâruz kalmaması ihtimâli $P(t)$ ise ve aynı molekülün t ve $t + dt$ zaman aralığında bir çarpışma yapması ihtimâli de $W dt$ ile gösterilirse $P(t) = \exp(-Wt)$ olduğunu gösteriniz.

b) $\mathcal{P}(t) dt$ eğer, bir molekülün t zamanı kadar bir süre içinde hiç bir çarpışmaya mâruz kalmaksızın t ile $t + dt$ anları arasında bir çarpışmaya mâruz kalması ihtimâli ise $\mathcal{P}(t) dt = W \exp(-Wt) dt$ olduğunu ve $W = 1/\tau$ olması gerektiğini gösteriniz. $W = W(v)$ ise sonuçlar ne şekil alır?

VII.9.a) Bir gaz içindeki moleküllerden birinin x uzunluğu kadar bir yol içinde başka bir molekülle çarpışmaya mâruz kalmaması ihtimâli $P(x)$ ise ve aynı molekülün x ve $x + dx$ yol aralığında bir çarpışma yapması ihtimâli de $W dx$ ile gösterilirse $P(x) = \exp(-Wx)$ olduğu gösteriniz.

b) $\mathcal{P}(x) dx$ eğer, bir molekülün x uzunluğu kadar bir yol boyunca hiç bir çarpışmaya mâruz kalmaksızın x ile $x + dx$ konumları arasında bir çarpışmaya mâruz kalması ihtimâli ise $\mathcal{P}(x) dx = x \exp(-Wx) dx$ olduğunu ve $W = 1/\lambda$ olması gerektiğini gösteriniz. $\lambda = \lambda(v)$ ise sonuçlar ne şekil alır?

ÜÇÜNCÜ KISIM

ISI İLETİMİ



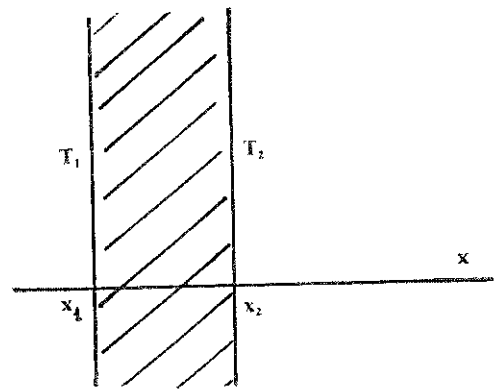
VIII. BÖLÜM

ISI İLETİMİ

(VIII.1) ISI AKISI

Bu bölümde birbiçim (homogen) ve eşyönel (izotrop) katı cisimlerde ısı iletiminin matematiksel kurallarını, ve belirli bir katı cisimdeki ısı iletimi dolayısıyla sıcaklık dağılımını belirli sınır şartları çerçevesi içinde saptamak için gerekli matematiksel yöntemlerden bazılarını inceleyeceğiz.

Basit bir misâl olarak bir x - eksenine dik ve dış yüzeyleri $x = x_1$ ile $x = x_2$ düzlemlerinden oluşan bir katı cisim göz önüne alalım. $x = x_1$ yüzeyi sâbit bir T_1 ve $x = x_2$ yüzeyi de sâbit bir $T_2 < T_1$ sıcaklığında bulunsun. Gözlem ve deney, bu takdirde, sıcak yüzeyden daha soğuk yüzeye doğru bir ısı iletimi



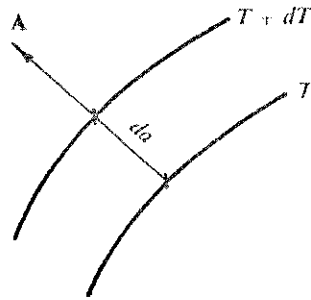
Sekil : VIII. 1 — Sonsuz dilim şeklindeki ortam.

olduğunu ve, birim yüzeyi birim zamanda kateden j ısı miktarının, yâni ısı akımı yoğunluğunun da, eğer cismin $\Delta x = x_2 - x_1$ kalınlığı yeteri kadar küçükse her iki yüzey arasındaki $\Delta T = T_1 - T_2$ sıcaklık farkıyla doğru, ve Δx kalınlığıyla da ters orantılı olduğunu göstermektedir. Şu hâlde

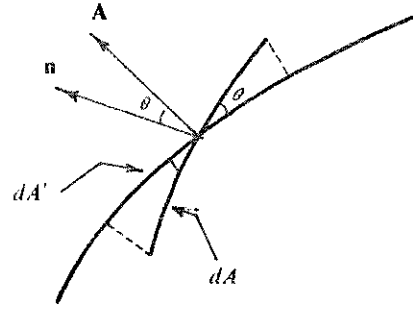
$$j = \kappa \frac{T_1 - T_2}{x_2 - x_1} = \kappa \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (\text{VIII.1.1})$$

şeklindedir. Buradaki κ orantı katsayısına göz önüne alınan katı cismin **ısı iletkenliği katsayısı** adı verilir.

Bu denel sonuçtan hareketle herhangi bir katı cisimdeki ısı iletimine geçmek mümkündür. Bu amaçla katı cismin herhangi bir $\mathbf{r} = \mathbf{r}(x, y, z)$ noktasında ve t ânındaki sıcaklığın $T = T(\mathbf{r}, t)$ şeklinde gösterilebileceğine işâret ettikten sonra birbirlerine sonsuz yakın ve her birinin üzerinde sıcaklığın sâbit olduğu iki **eşsıcaklık yüzeyi** göz önüne alalım. Bunlar $T(\mathbf{r}, t)$ ve $T(\mathbf{r}, t) + dT$ değerlerine tekaabül eden eşsıcaklık yüzeyleri olsun. Bu takdirde bu iki yüzey arasında kalan sonsuz ince katı cisim dilimini kateden ısı miktarını, bir önceki misâlde



Şekil : VIII. 2



Şekil : VIII. 3

olduğu gibi hesaplayabiliriz. \mathbf{A} ile eşsıcaklık yüzeylerine dik olan bir birim vektör ve a ile de \mathbf{A} nın belirlediği apsis üzerindeki uzaklık değişkeni gösterilirse \mathbf{A} yönünde da kalınlığındaki katı cisim diliminin birim yüzeyinden birim zaman zarfında geçen j_A ısı miktarı (VIII.1.1) göre

$$j_A = \kappa \frac{T - (T + dT)}{da} = -\kappa \frac{dT}{da} \quad (\text{VIII.1.2})$$

olacaktır.

Şimdi de birim normal vektörünü \mathbf{n} ile göstereceğimiz ve \mathbf{n} nin \mathbf{A} birim normal vektörüyle bir θ açısı yaptığı bir dA yüzey elemanını göz önüne alalım : $\mathbf{n} \cdot \mathbf{A} = \cos \theta$. Bu takdirde dA yı birim zaman zarfında kateden ısı miktarı, dA nın T ye tekaabül eden eşsıcaklık yüzeyi üzerindeki dik izdüşümü olan dA' den aynı zamanda geçen ısı miktarı kadar, yâni

$$j_n dA = -\kappa \frac{dT}{da} dA'$$

olacaktır. Hâlbuki

$$dA' = dA \cos \theta, \quad \frac{dT}{da} \cos \theta = \frac{dT}{dn}$$

olduğundan dA yı n yönünde birim zamanda kateden ısı miktarı

$$j_n dA = -\kappa \frac{dT}{dn} dA \quad (\text{VIII.1.3})$$

olacaktır.

(VIII.1.3) ifâdesi ısı akım yoğunluğu vektörü diye isimlendireceğimiz ve

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\kappa \text{grad } T(\mathbf{r}, t) \quad (\text{VIII.1.4})$$

diye tanımlayacağımız bir $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ vektörünün varlığına delâlet etmektedir. (VIII.1.4) bağıntısına binâen ortaya konacak olan eşsıcaklık yüzeylerinin birbirlerini hiç kesmeyecekleri âşikârdır. Aksi hâlde cisimde aynı bir \mathbf{r} noktasına farklı iki sıcaklık tekaabül ettirmek gibi abes bir sonuç ortaya çıkmış olurdu.

Şimdi bir A yüzeyi ile sınırlanmış kapalı bir V hacminde vukuu bulabilecek δQ ısı miktarı değişimini göz önüne alalım. δQ nun, $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ nin tanımı gereği, kapalı A yüzeyini kateden ısıdan ibâret olacağı açıktır. Eğer ısı akım yoğunluğu vektörü pozitif yönde yâni V hacminin dışına doğru ise V deki ısı azalıyor; eğer $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ vektörü negatif yönde ise yâni V nin içine doğru ise V deki ısı artıyor demektir. Buna göre δQ ile \mathbf{j} nin değişimleri birbirlerine ters yöndedirler. Eğer V deki δQ ısı miktarı değişiminin bir δt zaman aralığında vukuu bulduğu varsayılırsa

$$\delta Q = \dot{Q} \delta t = - \int_A \mathbf{j} \cdot d\mathbf{A} \delta t = -J \delta t$$

yazılacaktır. Burada J ile V yi çevreleyen A yüzeyinden birim zaman zarfında geçen ısı miktarı gösterilmektedir. Bu ifâdeden

$$\dot{Q} + \int_A \mathbf{j} \cdot d\mathbf{A} = 0 \quad (\text{VIII.1.5})$$

bulunur ; eğer

$$Q = \iiint_V q d^3\mathbf{r}$$

olduğunu göz önünde tutar da (VIII.1.5) in ikinci terimine *GAUSS* teoremini uygularsak neticede

$$\boxed{\dot{q} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0} \quad (\text{VIII.1.6})$$

bulunur ki bu ifâde ısı miktarı korunumu kaanûnu adını alır.

Isı yoğunluğu ile ısı akım yoğunluğu arasındaki (VIII.1.6) bağıntısı, entropinin tanımı göz önünde tutularak, $s = q/T$ entropi yoğunluğu ile ısı akım yoğunluğu arasında bir bağıntı şekline sokulabilir :

$$\dot{s} + \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (\text{VIII.1.7})$$

Öte yandan

$$\operatorname{div} \frac{\mathbf{j}}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{j} - \frac{1}{T^2} \mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} T$$

olduğundan bu son bağıntı aracılığıyla (VIII.1.7) ifâdesi

$$\dot{s} + \operatorname{div} \frac{\mathbf{j}}{T} = - \frac{1}{T^2} \mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} T \quad (\text{VIII.1.8})$$

şekline girer. (VIII.1.4) ün ışığında (VIII.1.8) için artık

$$\boxed{\dot{s} + \operatorname{div} \frac{\mathbf{j}}{T} = \frac{\kappa}{T^2} |\operatorname{grad} T|^2 > 0} \quad (\text{VIII.1.9})$$

yazılır.

(VIII.1.6) ifâdesi ile (VIII.1.9) u karşılaştırırsak \mathbf{j}/T nin entropi akım yoğunluğu şeklinde yorumlanabileceği ve ısı iletiminde ısı miktarının korunmasına karşılık, (VIII.1.9) ifâdesinin entropinin korunmadığına ve hiç bir zaman azalmadığına, bilâkis ancak arttığına delâlet etmekte olduğu görülmektedir.

(VIII.2) ISI İLETİMİ DENKLEMİ

Homogen ve izotrop bir katı cisimdeki ısı iletimini ve dolayısıyla da sıcaklık dağılımını saptamayı temin eden denklemi bulmak için ortamda \mathbf{r} noktasını çevreleyen dA kapalı yüzeyi ile çevrili bir dV hacmi için ısı alış-verişi bakımından bir bilanço yapalım. Âşikâr olarak, birim zaman aralığı için, bu

$$dV \text{ deki toplam ısı miktarındaki değişim} = dV \text{ de üretilen} \\ \text{ısı} - dA \text{ dan dışarı çıkan ısı}$$

(VIII.2.1)

dan ibâret olacaktır.

Eğer $k=k(\mathbf{r}, t)$ ile birim hacimde birim zamanda üreyen ısıyı temsil eden **kaynak fonksiyonu** gösterilirse (VIII.2.1) bilânçosunun matematik ifâdesi, ρ ile katı cismin yoğunluğunu ve c ile de özgül ısını göstermek üzere,

$$\rho c \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} dV = k(\mathbf{r}, t) dV - \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{A}$$

olacaktır. Bu ifâde katı cismin bütün V hacmi üzerinden integre edilirse

$$\iiint_V \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dV = \iiint_V k(\mathbf{r}, t) dV - \iint_A \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{A}$$

olur. Bir yandan (VIII.1.4) bağıntısını göz önünde tutmak, diğer yandan da bu son ifâdenin son terimini *OSTROGRADSKI-GAUSS* formülü aracılığıyla bir hacim integraline dönüőtürmekle, sonunda,

$$\iiint_V \left\{ \rho c \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \nabla[\kappa \nabla T(\mathbf{r}, t)] + k(\mathbf{r}, t) \right\} dV = 0$$

elde edilir. Bu eőitsizlięin geręekleőebilmesi için de

$$\nabla[\kappa \nabla T(\mathbf{r}, t)] + k(\mathbf{r}, t) = \rho c \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{VIII.2.2})$$

olması gereklidir. Burada $\kappa = \kappa(\mathbf{r})$ olduğu varsayılmıő bulunmaktadır. Eğer katı cisim homogen ise κ bütün cisim için sâbit olur; öte yandan da $\rho c/\kappa = 1/\alpha$ vaz etmek sûretiyle göz önüne alınan katı cisim için bir α ısı **difüzleme katsayısı** tanımlıyarak (VIII.2.2) denklemi

$$\nabla^2 T(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\kappa} k(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

(VIII.2.3)

şekline girer.

Eğer ortamda yabancı bir ısı kaynağı yok ise $k(\mathbf{r}, t) \equiv 0$ dır, ve denklem de

$$\nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{VIII.2.4})$$

olur. Buna *FOURIER* (1768-1830) ısı iletimi denklemi veyâ difüzyon denklemi adı verilir.

Eğer ortamdaki sıcaklık dağılımı kararlı ise (VIII.2.3) denklemi

$$\nabla^2 T(\mathbf{r}) = -\frac{k(\mathbf{r})}{\alpha} \quad (\text{VIII.2.5})$$

gibi bir *POISSON* (1781-1840) denklemine; ve bir de üstelik kaynak terimi yok ise bu sefer de

$$\nabla^2 T(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{VIII.2.6})$$

gibi bir *LAPLACE* (1749-1827) denklemine indirgenmiş olur.

Belirli bir katı cisim verildiğinde bunun içindeki sıcaklık dağılımını saptamak şüphesiz ki yalnızca (VIII.2.2) ilâ (VIII.2.6) kısmî türevli diferansiyel denklemlerinden gerekeni çözmek değildir. Cisim içindeki gerçek sıcaklık dağılımının saptanması ancak özel sınır şartlarının verilmesiyle mümkün olur. Bu şartlar söz konusu diferansiyel denklemin genel çözümündeki keyfî integrasyon sâbitlerini elemeye yararlar. Bu itibârla ısı iletimi denkleminin çözümü için gerekli sınır şartlarının özelliklerini incelemek yararlı olacaktır.

(VIII.3) ISI İLETİMİNDE LİNEER SINIR ŞARTLARI

Isı iletimi problemlerinde karşılaşılan lineer sınır şartlarını üç grupta toplamak mümkündür.

Birinci Cins Sınır Şartı. — Bu sınır şartı göz önüne alınan cismin \mathbf{r}_A yervektörüyle belirleyeceğimiz A dış yüzeyi üzerindeki $f(\mathbf{r}_A, t)$ sıcaklık dağılımının verilmiş olmasından ibârettir; yâni

$$\mathbf{r}_A \in A \text{ olmak üzere : } T = f(\mathbf{r}_A, t) \quad (\text{VIII.3.1})$$

olmuş olması birinci cins sınır şartını oluşturur. Eğer dış yüzeydeki sıcaklığın sıfır olması (yâni $T(\mathbf{r}_A, t) \equiv 0$) şartı koşulursa buna **birinci cins homogen sınır şartı** adı verilir.

İkinci Cins Sınır Şartı. — Bu şart, sıcaklığın dış yüzeydeki **normâl türevinin** ve dolayısıyla da ısı akımının dış yüzey üzerindeki değerinin verilmiş olması hâline tekaabül eden bir şarttır. Buna göre ve r_A söz konusu yüzeyin yervektörü ve $f(r_A, t)$ de bu yüzey üzerindeki değerleri bilinen bir fonksiyon olmak üzere, bu şart

$$r_A \in A \text{ olmak üzere : } \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A = f(r_A, t) \quad (\text{VIII.3.2})$$

veyâ

$$r_A \in A \text{ olmak üzere : } -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A = |j(r_A, t)| = -\kappa f(r_A, t) \quad (\text{VIII.3.3})$$

şeklinde ifâde edilir.

Eşısılı (adyabatik) bir dış yüzey göz önüne alınırsa bu, cismin dışarıyla herhangi bir ısı alış-verişine müsaade etmeyen bir yüzey olduğundan mütekaabil sınır şartı da

$$|j(r_A, t)| = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A = 0 \quad (\text{VIII.3.4})$$

şeklinde olacaktır. (VIII.3.4) e de eşısılı (adyabatik) sınır şartı ya da **ikinci cins homogen sınır şartı** adı verilir.

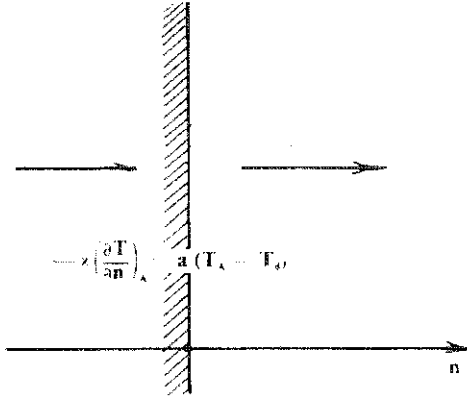
Üçüncü Cins Sınır Şartı. — Bu şart ise dış yüzey üzerindeki sıcaklık ile sıcaklığın normal türevinin lineer bir kombinezonunun verilmiş olmasına tekaabül eder. Bu durum, $f(r_A, t)$ ile gene A dış yüzeyi üzerindeki değerleri bilinen bir fonksiyon gösterilerek,

$$r_A \in A \text{ olmak üzere : } \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A + a T(r_A, t) = f(r_A, t) \quad (\text{VIII.3.5})$$

şeklinde ifâde edilir.

Şimdi Şekil: VIII.4 deki gibi bir sınır hâlini önüne alalım. Katı cismin dışarıya intikaal ettirdiği ısı mikdarının **NEWTON soğuma kuralı** denen ve konveksiyon

yoluyla soğumada geçerli olan kural aracılığıyla belirlendiğini yâni dışarıya intikaal eden ısının dış yüzey ile dışarı arasındaki sıcaklık farkıyla orantılı



Şekil : VIII. 4 — Farklı iki ortamın sınırındaki sınır şartı hakkında.

olduğunu varsayalım. Eğer cismin dışındaki sıcaklık T_d ise, buna göre

$$j_A = -\chi \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A = a(T_A - T_d) \quad (\text{VIII.3.6})$$

veyâ

$$\chi \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A + aT_A = aT_d = f$$

yazılabileceğinden buradan, (VIII.3.6) *NEWTON* kuralının geçerli olduğu sınır şartlarının üçüncü cins sınır şartları kapsamı içine düştüğü anlaşılmış olur.

$f(\mathbf{r}_A, t) \equiv 0$ olması hâlinde (VIII.3.5) şartına **üçüncü cins homogen sınır şartı** adı verilir.

(VIII.4) ISI İLETİMİNDE LİNEER OLMAYAN SINIR ŞARTLARI

Sıcaklık değişimleri çok büyükse, veyâ ısı iletkenliği katsayısı sıcaklığın fonksiyonu olarak değişiyorsa, veyâhut da cisim ışınım yoluyla dışına ısı iletiyorsa bu takdirde ortaya lineer olmayan sınır şartları çıkar. Meselâ cismin doğal konveksiyon yoluyla ısı intikaal ettirmesi

$$\mathbf{r}_A \in A \text{ olmak üzere : } |\mathbf{j}(\mathbf{r}_A, t)| = -\chi \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A = a(T_A - T_d)^{5/4} \quad (\text{VIII.4.1})$$

şeklinde; ve ışınım yoluyla soğuması hâlinde de

$$\mathbf{r}_A \in A \text{ olmak üzere : } |\mathbf{j}(\mathbf{r}_A, t)| = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A = \sigma \varepsilon (T_A^4 - T_d^4) \quad (\text{VIII.4.2})$$

şeklinde, lineer olmayan sınır şartlarının koşulmasını zorunlu kılar. Bu sonuncu şartın (VI.1.5) *STEFAN* kaanûnuna dayandığı görülmektedir. (Burada σ , *STEFAN-BOLTZMANN* sâbitini ve ε da sınır yüzeyinin ışıma gücünü göstermektedir).

Söz konusu sıcaklıkların düşük olmaları hâlinde (VIII.4.1) de 5/4 üssü yerine 1 almak çok büyük hatâlara yol açmaz ve böylece lineerleştirilmiş olan sınır şartı da *NEWTON* kuralını aksettiren (VIII.3.6) ifâdesine indirgenmiş olur.

Lineer olmayan ifâdelere yol açan bir başka durum da göz önüne alınan katı cismin ısı özelliklerinin \mathbf{r} yervektörüne bağlı olmamalarına mukaabil T sıcaklığına bağlı olmaları hâlinde ortaya çıkar. Buna göre $\rho = \rho(T)$, $c = c(T)$ ve $\kappa = \kappa(T)$ ise, artık lineerliği kalmayan

$$\rho(T) c(T) \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \kappa(T) \nabla T(\mathbf{r}, t) + k(\mathbf{r}, t) \quad (\text{VIII.4.3})$$

denklemini uygun bir dönüşümle dönüştürerek $\kappa(T)$ yi ∇ operatörünün dışına çıkarmak ve meseleyi daha basit bir hâle indirgemek mümkündür.

(VIII.4.3) denklemi

$$\rho(T) c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa(T) \nabla^2 T + \nabla \kappa(T) \cdot \nabla T + k \quad (\text{VIII.4.4})$$

şeklinde yazılır. Fakat

$$\frac{\partial \kappa}{\partial x} = \frac{d\kappa}{dT} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \frac{\partial \kappa}{\partial y} = \frac{d\kappa}{dT} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad \frac{\partial \kappa}{\partial z} = \frac{d\kappa}{dT} \frac{\partial T}{\partial z}$$

olduğundan

$$\nabla \kappa(T) = \frac{d\kappa}{dT} \nabla T$$

yazılabileceğinden (VIII.4.3)

$$\rho(T) c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa(T) \nabla^2 T + \frac{d\kappa}{dT} (\nabla T)^2 + k \quad (\text{VIII.4.5})$$

şeklinde yazılır.

Şimdi $U = U(T)$ ve $\kappa_0 = \kappa(0)$ olmak üzere *KIRCHHOFF* (1824-1887) dönüşümü denilen

$$U(T) = \int_0^T \frac{\kappa(T')}{\kappa_0} dT' \quad (\text{VIII.4.6})$$

dönüşümünü göz önüne alalım. Buna göre

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} &= \frac{\kappa}{\kappa_0} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad \nabla U = \frac{dU}{dT} \nabla T = \frac{\kappa}{\kappa_0} \nabla T \\ \nabla^2 U &= \nabla \left(\frac{\kappa}{\kappa_0} \nabla T \right) = \frac{1}{\kappa_0} (\nabla \kappa \cdot \nabla T + \kappa \nabla^2 T) \\ &= \frac{1}{\kappa_0} \left[\frac{d\kappa}{dT} (\nabla T)^2 + \kappa \nabla^2 T \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.4.7})$$

olduğu kolaylıkla hesaplanır. (VIII.4.7) yi (VIII.4.5) ile karşılaştırarak

$$\nabla^2 U + \frac{k}{\kappa_0} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial U}{\partial t} \quad (\text{VIII.4.8})$$

bulunur. α da $\alpha = \alpha(T)$ şeklinde sıcaklığın bir fonksiyonu olduğundan (VIII.4.8) de lineer bir ifâde değildir. Fakat her ne olursa olsun (VIII.4.8) ifâdesi (VIII.4.5) ifâdesinden çok daha basittir.

α nın T ile yavaş değişmesi hâlinde (VIII.4.8) lineer addedilebilir ve, probleme tekaabül eden sınır şartlarının da *KİRCHHOFF* dönüşümü aralığıyla dönüştürülmesi sonucu, bilinen yöntemlerle çözülebilir. Şimdi (VIII.4.8) dönüşmüş denkleminde koşulabilecek sınır şartlarının lineer olup olmayacaklarını araştıralım.

Sınır şartı, $f(\mathbf{r}_A, t)$ ile bilinen bir fonksiyonu göstermek üzere,

$$T = f(\mathbf{r}_A, t), \quad (\text{VIII.4.9})$$

ve κ nın T ye bağılılığı da, β bir sâbiti göstermek üzere,

$$\kappa(T) = (1 + \beta T) \kappa_0 \quad (\text{VIII.4.10})$$

şeklinde olsun. Buna göre *KİRCHHOFF* dönüşümü

$$U(T) = \int_0^T (1 + \beta T') dT' = T + \frac{\beta}{2} T^2 \quad (\text{VIII.4.11})$$

olur. Bu itibarla da $U(T)$ üzerindeki sınır şartı, (VIII.4.9) ve (VIII.4.11) in ışığı altında

$$\begin{aligned}
U(T(\mathbf{r}_A, t)) &= T(\mathbf{r}_A, t) + \frac{\beta}{2} [T(\mathbf{r}_A, t)]^2 \\
&= f(\mathbf{r}_A, t) + \frac{\beta}{2} [f(\mathbf{r}_A, t)]^2 = f^*(\mathbf{r}_A, t)
\end{aligned} \quad (\text{VIII.4.12})$$

şeklinde olup bu, gene, sınırdaki önceden verilmiş bir sıcaklık dağılımı şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Şu hâlde *KİRCHHOFF* dönüşümü, (VIII.4.9) sınır şartının karakterini muhafaza etmektedir.

Şimdi de gene $\mathbf{r}_A \in A$ olmak üzere

$$\kappa(T) \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A = f(\mathbf{r}_A, t) \quad (\text{VIII.4.13})$$

şeklinde ikinci cins fakat lineer olmayan bir sınır şartı göz önüne alalım. (VIII.4.7) aracılığıyla $\mathbf{r}_A \in A$ için

$$\frac{\partial U}{\partial n} = \frac{\kappa(T)}{\kappa_0} \frac{\partial T}{\partial n} \quad (\text{VIII.4.14})$$

yazılabilir. (VIII.4.13) ile (VIII.4.14) arasında $\partial T / \partial n$ elenirse

$$\mathbf{r}_A \in A \text{ için : } \kappa_0 \frac{\partial U}{\partial n} = f(\mathbf{r}_A, t) \quad (\text{VIII.4.15})$$

şeklinde yâni lineer ikinci cins bir sınır şartı elde edilmiş olur.

(VIII.5) ISI İLETİMİ DENKLEMİNİN BAKIŞIM (SİMETRİ) ÖZELLİKLERİ

Isı kaynağı ihtivâ etmeyen bir ortam için

$$\nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{VIII.5.1})$$

şeklindeki ısı iletimi denklemini göz önüne aldığımızda

$$x \rightarrow x' = -x, \quad y \rightarrow y' = -y, \quad z \rightarrow z' = -z$$

yâni $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ şeklindeki **orijine göre yansıma** dönüşümünde gerek ∇^2 gerekse $\partial / \partial t$ diferansiyel operatörlerinin değişmeyecekleri âşikârdır. Bu itibarla ısı iletimi denkleminin orijine göre bir yansıma dönüşümünde invaryant olduğu anlaşılmıştır. Bu ise, $T = T(\mathbf{r}, t)$ eğer (VIII.5.1) in bir çözümü ise kezâ $T^* = T(-\mathbf{r}, t)$ nin de gene aynı denklemin bir başka çözümü olması demektir.

Eğer $t \rightarrow t' = -t$ dönüşümü yapılırsa, $\partial / \partial t$ diferansiyel operatörünün bu dönüşümde invaryant kalmaması nedeniyle ısı iletimi denklemi de invaryant

kalmaz. Yâni $T = T(\mathbf{r}, t)$ eğer (VIII.5.1) in bir çözümü ise t yerine $-t$ vazetmekle oluşturulan $T^* = T(\mathbf{r}, -t)$ fonksiyonu ısı iletimi denkleminin çözümü olamaz. Bu sonuç ise ısı iletiminin zaman orijinine nazaran tersinir bir süreç olmadığını göstermektedir.

Buna karşılık, \mathbf{r}_0 ve t_0 sâbit büyüklükler olmak üzere,

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0, \quad t \rightarrow t' = t - t_0$$

şeklinde genel bir öteleme dönüşümü yapılırsa böyle bir dönüşümün gerek ∇^2 yi gerekse $\partial/\partial t$ yi invaryant bırakması dolayısıyla (VIII.5.1) denklemi de invaryant kalır. Buna binâen de, $T = T(\mathbf{r}, t)$ fonksiyonu (VIII.5.1) denkleminin bir çözümü ise $T^* = T(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t - t_0)$ da aynı denklemin bir başka çözümü olur.

Ayrıca şuna da dikkat etmek gerekir ki, ısı iletimi denklemi lineer bir diferansiyel denklem olduğundan, T_1 ve T_2 eğer bu denklemin iki özel çözümü iseler a_1 ve a_2 iki keyfî sâbit olmak üzere, bunların $a_1 T_1 + a_2 T_2$ şeklindeki lineer bir kombinezonu da ısı iletimi denkleminin bir çözümü olur.

Şimdi eğer T_0 ile keyfî bir sâbiti göstererek

$$T(\mathbf{r}, t) \rightarrow T^*(\mathbf{r}, t) = T(\mathbf{r}, t) + T_0$$

şeklinde bir dönüşüm yapılırsa $T^*(\mathbf{r}, t)$ nin de ısı iletimi denklemini gerçekleyeceği âşikârdır; yâni ısı iletimi denklemini sıcaklık ölçeğine bağlı değildir.

(VIII.6) ISI İLETİMİ DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜNÜN TEKLİĞİ

(VIII.5.1) şeklindeki, kaynak terimsiz ısı iletimi denkleminin

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial n} = 0$$

eşitli (adyabatik) sınır şartı altında $T_1(\mathbf{r}, t)$ ve $T_2(\mathbf{r}, t)$ diye farklı iki çözümü bulunduğunu varsayalım. Buna göre

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 T_1 &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_1}{\partial t}, & \nabla^2 T_2 &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_2}{\partial t} \\ \kappa \frac{\partial T_1}{\partial n} &= 0, & \kappa \frac{\partial T_2}{\partial n} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.6.1})$$

bağıntıları geçerli olacaktır. Şimdi

$$\Theta = T_1 \pm T_2$$

vazedilirse, (VIII.6.1) den

$$\nabla^2 \Theta = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Theta}{\partial t} , \quad \kappa \frac{\partial \Theta}{\partial n} = 0$$

olacağı kolaylıkla görülür. Bu, bize, ısı iletimi denkleminin farklı iki çözümünün toplamının ya da farkının eşisılı sınır şartı altında gene aynı denklemin bir çözümü olduğunu göstermektedir.

Şimdi homogen olmayan

$$\mathbf{r}_A \in A , \quad \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_A = f(\mathbf{r}_A, t)$$

şeklindeki ikinci cins sınır şartı altında T_1 ve T_2 nin hem (VIII.5.1) ısı iletim denklemini ve hem de bu şartı gerçekleyen iki farklı çözüm olduklarını varsayalım. Buna göre

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 T_1 &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_1}{\partial t} , & \nabla^2 T_2 &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_2}{\partial t} \\ \kappa \frac{\partial T_1}{\partial n} &= f ; & \kappa \frac{\partial T_2}{\partial n} &= f \end{aligned} \right\} \quad \text{(VIII.6.2)}$$

bağıntıları geçerli olmalıdır. Bu itibarla da

$$\begin{aligned} \Theta = T_1 + T_2 \quad \text{için :} \quad \nabla^2 \Theta &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Theta}{\partial t} \quad \text{ve} \quad \kappa \frac{\partial \Theta}{\partial n} = 2f \\ \Theta = T_1 - T_2 \quad \text{için :} \quad \nabla^2 \Theta &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Theta}{\partial t} \quad \text{ve} \quad \kappa \frac{\partial \Theta}{\partial n} = 0 \end{aligned}$$

olacağı kolaylıkla saptanır. Şu hâlde $\kappa(\partial T/\partial n) = f$ sınır şartı altında $\nabla^2 T = (1/\alpha)(\partial T/\partial t)$ denkleminin çözümleri olan T_1 ve T_2 nin farkı gene aynı problemin bir çözümü olmayıp aynı denklemin eşisılı sınır şartı altındaki çözümüdür.

$T = T_1 - T_2$ vazedildiğine göre $T_1 = T + T_2$ de yazılabilir. Burada T_2 ve T_1

$$\kappa \frac{\partial T_1}{\partial n} = f , \quad \kappa \frac{\partial T_2}{\partial n} = f$$

homogen olmayan ve T de

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial n} = 0$$

homogen ikinci cins sınır şartlarını gerçekleyen, ısı iletimi denklemini çözümleridir. $T_1 = T + T_2$ çözümü ise, ısı iletimi denkleminin homogen olmayan ikinci cins

sınır şartı altındaki bir çözümünün aynı sınır şartı altında denklemin bir çözümü olan T_2 ye homogen ikinci cins sınır şartı altında aynı denklemi gerçekleyen T çözümünün ilâvesiyle elde ediliyor demektir. Buna göre, ısı iletimi denkleminin homogen olmayan sınır şartı altındaki bir özel çözümüne denklemin homogen sınır şartı altındaki genel çözümünü ilâve etmek kâfidir.

Şimdi bu özellikten yararlanarak belirli başlangıç ve sınır şartları altında ısı iletimi probleminin ısı iletimi denklemini aracılığıyla tek bir şekilde belirlendiğini ve birbirlerinden bağımsız T_1 ve T_2 diye iki ayrı çözümün olamayacağını göstereceğiz.

Bunun için $T_1 \neq T_2$ olmak üzere

$$\kappa \frac{\partial T_1(\mathbf{r}, t)}{\partial n} = f(\mathbf{r}, t) \quad , \quad \kappa \frac{\partial T_2(\mathbf{r}, t)}{\partial n} = f(\mathbf{r}, t) \quad (\text{VIII.6.3})$$

sınır şartları ve

$$t = 0 \text{ için : } T_1 = F(\mathbf{r}) \text{ ve } T_2 = F(\mathbf{r}) \quad (\text{VIII.6.4})$$

başlangıç şartları altında

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 T_1(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \nabla^2 T_2(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.6.5})$$

olduğunu varsayalım. Buradan

$$T = T_1 - T_2 \neq 0$$

olmak üzere T ile ilgili ısı iletimi denklemini ile sınır ve başlangıç şartlarının

$$\nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad , \quad \kappa \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial n} = 0 \quad , \quad T(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{VIII.6.6})$$

olduğu kolayca saptanır. Yâni $T_1 - T_2 = T$ sıcaklık farkı, $\kappa (\partial T / \partial n) = 0$ ikinci cins homogen sınır şartı ve, $t = 0$ başlangıç ânında sıcaklığın sıfır olduğunu beyân eden $T(\mathbf{r}, 0) = 0$ başlangıç şartı altında

$$\nabla^2 T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

denklemini gerçekleştirilmektedir.

Şimdi içinde vukuu bulan ısı iletimini incelediğimiz A kapalı dış yüzeyli ve V hacimli bir ortam göz önüne alalım. A nın birim normâl vektörü \mathbf{n} ise bu

takdirde V bölgesinde tanımlanmış olan bir ξ vektörü için, *OSTROGRADSKİ-GAUSS* formülüne göre,

$$\iiint_V \operatorname{div} \xi \, dV = \iint_A \xi \cdot \mathbf{n} \, dA \quad (\text{VIII.6.7})$$

olur.

Gene V de φ ve ψ gibi sürekli iki fonksiyon

$$\xi = \varphi \operatorname{grad} \psi \equiv \varphi \nabla \psi$$

olacak şekilde tanımlanmış olsun. (VIII.6.7) teoremi uyarınca

$$\iiint_V \operatorname{div} (\varphi \operatorname{grad} \psi) \, dV = \iint_A \varphi \frac{\partial \psi}{\partial n} \, dA$$

veyâ

$$\begin{aligned} \iiint_V \nabla(\varphi \nabla \psi) \, dV &= \iiint_V \nabla \varphi \cdot \nabla \psi \, dV + \iiint_V \varphi \cdot \nabla^2 \psi \, dV \\ &= \iiint_V (\operatorname{grad} \varphi \cdot \operatorname{grad} \psi) \, dV + \iiint_V \varphi \cdot \nabla^2 \psi \, dV \end{aligned}$$

olur. Şu hâlde

$$\boxed{\iiint_V \varphi \cdot \nabla^2 \psi \, dV + \iiint_V (\operatorname{grad} \varphi) \cdot (\operatorname{grad} \psi) \, dV = \iint_A \varphi \frac{\partial \psi}{\partial n} \, dA} \quad (\text{VIII.6.8})$$

olur. Bu genel formülü tesis ettikten sonra şimdi de

$$\varphi = \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{ve} \quad \psi = \alpha T \quad (\text{VIII.6.9})$$

vazedelim. $\nabla^2 T = (1/\alpha) \partial T / \partial t$ olduğunu da göz önünde tutarak (VIII.6.8) i (VIII.6.9) büyüklükleri cinsinden yazarsak

$$\iiint_V \alpha \frac{\partial T}{\partial t} \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \right) \, dV + \iiint_V \nabla \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \cdot \nabla (\alpha T) \, dV = \alpha \iint_A \frac{\partial T}{\partial t} \frac{\partial T}{\partial n} \, dA \quad (\text{VIII.6.10})$$

bulunur. Hâlbuki (VIII.6.6) daki sınır şartı dolayısıyla A üzerinde $\partial T / \partial n \equiv 0$ olduğundan (VIII.6.10) ifâdesinde A üzerinden alınmış olan integral sıfır olur. Geriye kalan ifâde ise

$$\iiint_V \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV + \alpha \iiint_V \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial t} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial t} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial^2 T}{\partial z \partial t} \frac{\partial T}{\partial z} \right\} dV = 0 \quad (\text{VIII.6.11})$$

dan ibârettir. Hâlbuki

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x \partial t} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2, \dots$$

yazılabildiğinden

$$\iiint_V \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV + \frac{\alpha}{2} \iiint_V \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] dV = 0,$$

olur; veyâhut da bu ifâdenin t' ye göre 0 ile t arasında integralini alıp $t = 0$ için $T \equiv 0$ olduğu şartını da göz önünde tutacak olursak

$$\underbrace{\int_0^t dt' \iiint_V \left(\frac{\partial T}{\partial t'} \right)^2 dV}_{\geq 0} + \underbrace{\frac{\alpha}{2} \iiint_V \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right]_{t'=0}^{t'=t} dV}_{\geq 0} = 0$$

bulunur. Hâlbuki bu ifâdedeki her iki integralin integrantları negatif ifâdeler değildir. Bu **pozitif-definit** bağıntının gerçekleşebilmesi için yegâne olanağın ise

$$\forall \mathbf{r} \in V: \frac{\partial T}{\partial t} \equiv \frac{\partial T}{\partial x} \equiv \frac{\partial T}{\partial y} \equiv \frac{\partial T}{\partial z} \equiv 0$$

olduğu âşikârdır. Bu ise T fonksiyonunun V bölgesinde mutlak bir sâbit olması gerektiğine delâlet eder. Ancak $t = 0$ için $T \equiv 0$ olduğundan bu sâbit de ancak sıfır olabilir. Şu hâlde

$$0 \equiv T \equiv T_1 - T_2$$

dir; yâni

$$\forall \mathbf{r} \in V, \forall t \in [0, \infty] \rightarrow T_1(\mathbf{r}, t) = T_2(\mathbf{r}, t)$$

dir. Bu ise göz önüne alınan şartlar altında ısı iletimi denkleminin çözümünün tek olması demektir.

(VIII.7) GREEN FONKSİYONU

\mathcal{D} ile, \mathbf{r} yervektörünün bileşenlerine ve t ye göre en çok ikinci mertebeden kısmî türevler ihtivâ eden bir lineer diferansiyel operatör gösterelim. Bu takdirde, ve β da bir sâbit olmak üzere,

$$\mathcal{D} * T(\mathbf{r}, t) = \beta k(\mathbf{r}, t) \quad (\text{VIII.7.1})$$

şeklinde, homogen olmayan bir kısmî türevli diferansiyel denklemin çözümünün, (VIII.7.1) e tekaabül eden homogen denklem

$$\mathcal{D} * h(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{VIII.7.2})$$

olmak ve kezâ $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ ile de

$$\mathcal{D} * G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (\text{VIII.7.3})$$

denkleminin çözümünü göstermek üzere,

$$T(\mathbf{r}, t) = h(\mathbf{r}, t) + \int dt' \iiint \beta k(\mathbf{r}', t') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') d^3\mathbf{r}' \quad (\text{VIII.7.4})$$

olduğu kolaylıkla gösterilir. Bu son ifâdenin (VIII.7.1) kısmî türevli diferansiyel denklemini gerçekten de gerçeklediğini göstermek için bunun her iki yanına da \mathcal{D} diferansiyel operatörünü uygulayalım. \mathcal{D} nin ancak \mathbf{r} ve t ye etkimesi nedeniyle

$$\mathcal{D} * T(\mathbf{r}, t) = \mathcal{D} * h(\mathbf{r}, t) + \int dt' \iiint \beta \cdot k(\mathbf{r}', t') \mathcal{D} * G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') d^3\mathbf{r}'$$

ve (VIII.7.1), (VIII.7.2) ve (VIII.7.3) göz önünde tutulduğunda da

$$\begin{aligned} \beta \cdot k(\mathbf{r}, t) &= 0 + \int \delta(t - t') dt' \iiint \beta \cdot k(\mathbf{r}', t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \\ &= \int \beta \cdot k(\mathbf{r}, t') \delta(t - t') dt' = \beta \cdot k(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

bulunur. Bu sonuç (VIII.7.4) ün (VIII.7.1) in gerçekten de çözümü olduğunu göstermektedir. (VIII.7.3) ile tanımlanan $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ fonksiyonuna (VIII.7.1) diferansiyel denkleminin tekaabül eden **GREEN fonksiyonu** adı verilir.

(VIII.7.4) ifâdesi bize, homogen olmayan bir lineer diferansiyel denklemin [ve bu arada meselâ (VIII.2.3) şekliyle kaynak terimli ısı iletimi denkleminin] genel çözümünün, bu denkleme tekaabül eden homogen denklemin çözümüne, denklemin sağ yanının, mütakaabil GREEN fonksiyonu ile çarpımının denklemin sağ yanının tanım bölgesi üzerindeki integralinin eklenmesiyle elde edileceğini göstermektedir.

Isı iletimi denkleminin GREEN fonksiyonu

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')}{\partial t} - \alpha \nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (\text{VIII.7.5})$$

denklemleriyle belirleneceğine göre bunun çözümü olan $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t')$, demek ki, $\mathbf{r}=\mathbf{r}'$ noktasında $t=t'$ ânında ânî olarak parlayıp sönmek sûretiyle ortaya çıkan birim şiddetteki bir ısı kaynağının etkisi altında göz önüne alınan bölgedeki **sıcaklık alanını** belirtmektedir.

(VIII.8) GREEN FONKSİYONUNUN ÖNEMLİ BİR ÖZELLİĞİ: KARŞITLIK TEOREMİ

Eğer belirli bir sınır şartına bağlı bir diferansiyel denkleme tekaabül eden GREEN fonksiyonunu hesaplamak gerekirse $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t')$, daima, mütekaabil homogen sınır şartını ve $t < t'$ için $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \equiv 0$ başlangıç şartını gerçekleştirecek şekilde tâyin edilir.

Bu itibarla, meselâ, $\beta = 1/\rho c$ olmak üzere

$$\frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \alpha \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = \beta \cdot k(\mathbf{r}, t) \quad (\text{VIII.8.1})$$

ısı iletimi denklemini

$$\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{\substack{\mathbf{r}=\mathbf{r}_A \\ t>0}} + a \left[T(\mathbf{r}, t) \right]_{\substack{\mathbf{r}=\mathbf{r}_A \\ t>0}} = \left[f(\mathbf{r}, t) \right]_{\substack{\mathbf{r}=\mathbf{r}_A \\ t>0}} \quad (\text{VIII.8.2})$$

sınır ve

$$T(\mathbf{r}, 0) = F(\mathbf{r}) \quad (\text{VIII.8.3})$$

başlangıç şartı altında çözmek isteyelim. Bu takdirde **problemin GREEN fonksiyonu da**

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t')}{\partial t} - \alpha \nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (\text{VIII.8.4})$$

denkleminin

$$\kappa \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{\substack{\mathbf{r}=\mathbf{r}_A \\ t>t'}} - a \left[G \right]_{\substack{\mathbf{r}=\mathbf{r}_A \\ t>t'}} = 0 \quad (\text{VIII.8.5})$$

sınır, ve

$$t < t' \text{ için } G \equiv 0 \quad (\text{VIII.8.6})$$

başlangıç şartları altındaki çözümü ile verilecektir.

Şimdi (VIII.8.4) denklemini t ve t' değişkenlerinin isimlerini deyiş-tokuş ederek yazalım ; buna göre $t' > t$ için :

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t' - t)}{\partial t'} - \alpha \nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t' - t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t' - t) \quad (\text{VIII.8.7})$$

olur. Şimdi de $t' \rightarrow -t$ ve $t \rightarrow -t'$ dönüşümlerini yaparak (VIII.8.7) yi yeniden yazalım; bu dönüşümde $\partial/\partial t' \rightarrow -\partial/\partial t$ olacağından

$$-\frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t' - t)}{\partial t} - \alpha \nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t' - t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t' - t) \quad (\text{VIII.8.8})$$

olur. Öte yandan (VIII.8.4) de $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}''$ ve $t' \rightarrow t''$ dönüşümü yapılırsa bu sefer de $t > t''$ için

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - t'')}{\partial t} - \alpha \nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - t'') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \delta(t - t'') \quad (\text{VIII.8.9})$$

bulunur. Şimdi (VIII.8.8) i $G' = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ ile ve (VIII.8.9) u da $G'' = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - t'')$ ile çarpıp berikini sonuncudan çıkardıktan sonra bu ifâdeyi bir yandan \mathbf{r} ye göre tanım bölgesi üzerinden, diğer yandan da t ye göre t'' değerinin altından (yâni ϵ sonsuz küçük pozitif bir büyüklük olmak üzere $t'' - \epsilon$ dan) t' değerinin üstüne (yâni $t' + \epsilon$ a) kadar integre edersek

$$\begin{aligned} & \iiint_V d^3\mathbf{r} \int_{t''-\epsilon}^{t'+\epsilon} \left\{ G'' \frac{\partial G'}{\partial t'} + \frac{\partial G''}{\partial t} G' \right\} dt + \alpha \iiint_V d^3\mathbf{r} \int_{t''-\epsilon}^{t'+\epsilon} (G'' \nabla^2 G' - G' \nabla^2 G'') dt \\ &= \iiint_V d^3\mathbf{r} \int_{t''-\epsilon}^{t'+\epsilon} \left\{ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \delta(t - t'') - G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - t'') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \right\} dt \end{aligned}$$

olur. Bu ifâdeye GREEN integral formülü uygulanırsa

$$\begin{aligned} & \iiint_V d^3\mathbf{r} \int_{t''-\epsilon}^{t'+\epsilon} \frac{\partial}{\partial t} \left[G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - t'') \cdot G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \right] dt + \\ & + \alpha \int_{t''-\epsilon}^{t'+\epsilon} dt \int_A \left\{ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - t'') \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')}{\partial n} - G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - t'')}{\partial n} \right\} dA \\ &= G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', t' - t'') - G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', t' - t'') \quad (\text{VIII.8.10}) \end{aligned}$$

elde edilir. Hâlbuki son ifâdede soldaki ilk terim sıfırdır; çünkü G fonksiyonu, tekaabül eden başlangıç şartının tanımı gereği limitlerde sıfır olacaktır; yâni $t' > t$ için $G' \equiv 0$ ve $t'' > t$ için $G'' \equiv 0$ dir. Öte yandan soldaki ikinci terim de A yüzeyi üzerinde yâni $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A$ için (VIII.8.5) sınır şartı dolayısıyla sıfır olur; zirâ kolayca görüleceği üzere

$$\left\{ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t-t'') \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t'-t)}{\partial n} - G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t'-t) \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t-t'')}{\partial n} \right\} =$$

$$= \frac{a}{\kappa} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t-t'') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t'-t) - \frac{a}{\kappa} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t'-t) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t-t'') \equiv 0$$

dır. Şu hâlde (VIII.8.10) un sağ yanı da özdeş olarak sıfır olur; ve dolayısıyla da

$$\boxed{G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', t'-t'') = G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', t'-t'')} \quad (\text{VIII.8.11})$$

olduğu saptanmış olur. Bu sonuç (VIII.8.1) ısı iletimi denkleminde tekaabül eden *GREEN* fonksiyonunun uzay değişkenlerine nazaran simetrik (**bakışimli**) olduğunu göstermektedir. Bu özellik, fiziksel bakımdan, ısı iletiminin vukuu bulunduğu ortamın herhangi bir \mathbf{r}' noktasındaki noktasal ve birim şiddetteki bir kaynağın bir \mathbf{r}'' noktasında gözlenen etkisinin, aynı kaynağın \mathbf{r}'' noktasında olması hâlinde \mathbf{r}' noktasında gözlenecek olan etkisinin aynı olacağı şeklinde yorumlanır.

(VIII.8.11) ifâdesi *GREEN* fonksiyonun **karşılık teoremi** diye bilinmektedir.

(VIII.9) ISI İLETİMİ DENKLEMİNİN FORMEL ÇÖZÜMÜ

Bu paragrafta ısı iletimi denkleminin genel çözümünün formel olarak *GREEN* fonksiyonu aracılığıyla nasıl inşâ edilebileceğini göstereceğiz. Buna göre

$\mathbf{r}'_A \in A$ ve $t' > 0$ için, ve

$$\kappa \left[\frac{\partial T(\mathbf{r}', t')}{\partial n} \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}'_A} + a \left[T(\mathbf{r}', t') \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}'_A} = f(\mathbf{r}'_A, t') \quad (\text{VIII.9.1})$$

sınır şartı altında

$$\frac{\partial T(\mathbf{r}', t')}{\partial t'} - \alpha \nabla^2 T(\mathbf{r}', t') = \frac{1}{\kappa} k(\mathbf{r}', t') \quad (\text{VIII.9.2})$$

ısı iletimi denklemini göz önüne alalım. Buna tekaabül eden *GREEN* fonksiyonu ise

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t')}{\partial t} - \alpha \nabla^2 G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') = \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) \delta(t-t') \quad (\text{VIII.9.3})$$

denkleminin çözümüdür. Burada $t' \rightarrow -t$ ve $t \rightarrow -t'$ dönüşümlerini yapıp buna göre $\partial/\partial t \rightarrow -\partial/\partial t'$ olduğunu da göz önünde tutarak (VIII.9.3) ifâdesi

$$-\frac{\partial G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t')}{\partial t'} - \alpha \nabla'^2 G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') = \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) \delta(t-t') \quad (\text{VIII.9.4})$$

olur. Buna tekaabül eden sınır şartı

$$\chi \left[\frac{\partial G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t')}{\partial n} \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}'_A} - a \left[G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}'_A} = 0 \quad (\text{VIII.9.5})$$

dır; ayrıca başlangıç şartları da

$$\left. \begin{array}{l} T(\mathbf{r}', 0) = T_0(\mathbf{r}') \\ t' < 0 \text{ için: } G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') \equiv 0 \end{array} \right\} \quad (\text{VIII.9.6})$$

dır.

Şimdi (VIII.9.2) yi $G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t')$ ile, (VIII.9.4) ü de $T(\mathbf{r}', t')$ ile çarpıp sonuncu ifâdeyi ilkinden çıkardıktan sonra \mathbf{r}' ler üzerinden ve bir de $t' = 0$ dan ($\epsilon > 0$) ve sonsuz küçük bir büyüklük olmak üzere) $t' = t + \epsilon$ a kadar integre edelim:

$$\begin{aligned} & - \int_0^{t+\epsilon} dt' \int \int \int_V \left(G \frac{\partial T}{\partial t'} + T \frac{\partial G}{\partial t'} \right) d^3\mathbf{r}' - \alpha \int_0^{t+\epsilon} dt' \times \\ & \quad \times \int \int \int_V (T \nabla'^2 G - G \nabla'^2 T) d^3\mathbf{r}' \\ & = \int_0^{t+\epsilon} dt' \int \int \int_V \frac{1}{\chi} k(\mathbf{r}', t') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') d^3\mathbf{r}' - \\ & \quad - \int_0^{t+\epsilon} dt' \int \int \int_V T(\mathbf{r}', t') \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) \delta(t-t') d^3\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Burada sol yandaki ikinci terime GREEN integral formülünü uygulamak sûretiyle de

$$\begin{aligned} & - \int_0^{t+\epsilon} dt' \int \int \int_V \frac{\partial(GT)}{\partial t'} d^3\mathbf{r}' - \alpha \int_0^{t+\epsilon} dt' \int \int_A \left(T \frac{\partial G}{\partial n} - G \frac{\partial T}{\partial n} \right) dA \\ & = - \frac{1}{\chi} \int_0^{t+\epsilon} dt' \int \int \int_V k(\mathbf{r}', t) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') d^3\mathbf{r}' + T(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

bulunur. Buradan ise

$$\begin{aligned}
T(\mathbf{r}, t) = & - \int \int \int_V \left[G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') \cdot T(\mathbf{r}', t') \right]_{t'=0}^{t'=t+\varepsilon} d^3\mathbf{r}' - \\
& - \alpha \int_0^{t+\varepsilon} dt' \int \int_A \left\{ T(\mathbf{r}', t') \frac{\alpha}{\chi} G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') - G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') \frac{\partial T(\mathbf{r}', t')}{\partial n} \right\} dA + \\
& + \frac{1}{\chi} \int_0^{t+\varepsilon} dt' \int \int \int_V k(\mathbf{r}', t') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t-t') d^3\mathbf{r}'
\end{aligned}$$

elde edilir. $\varepsilon \rightarrow 0$ yaparak ve limitte sağdaki ilk terimdeki integrantın üst limitte (VII.9.6) ya göre sıfır olacağını kaydedip karşılık teoreminden de yararlanarak

$$\begin{aligned}
T(\mathbf{r}, t) = & \int \int \int_V T_0(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d^3\mathbf{r}' + \frac{\alpha}{\chi} \int_0^t dt' \times \\
& \times \int \int_A G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \left[\chi \frac{\partial T(\mathbf{r}', t')}{\partial n} - \alpha T(\mathbf{r}', t') \right] dA + \\
& + \frac{1}{\chi} \int_0^t dt' \int \int \int_V k(\mathbf{r}', t') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') d^3\mathbf{r}'
\end{aligned} \tag{VIII.9.7}$$

ifâdesi bulunur. Bu ifâdeye dikkat edilirse, ortamda belirli bir \mathbf{r} noktasında belirli bir t ânındaki $T(\mathbf{r}, t)$ sıcaklığının, üç etkenin aynı t ânında \mathbf{r} noktasında zuhur eden ortak etkilerinin katkısıyla oluştuğu derhâl görülür. Gerçekten de bu ifâdenin sağ yanındaki birinci terim göz önüne alınan yer ve ândaki sıcaklığa başlangıç şartının katkısını; ikinci terim sınır şartının katkısını ve son terim de ortamdaki **yabancı** ısı kaynağının katkısını yansıtmaktadır. Burada ilginç olan husus her üç katkının da *GREEN* fonksiyonu aracılığıyla ifâde edilebilmiş olmasıdır.

Eğer: **1)** göz önüne alınan ısı iletimi problemi ortamda stasyoner yâni zamana bağlı olmayan bir sıcaklık dağılımı ile ilgili ise; ve üstelik de: **2)** ortamın sınırında sıcaklık sâbit ise, ve kezâ: **3)** ortamda yabancı bir ısı kaynağı yok ise, bu takdirde (VIII.9.7) ifâdesi yalnızca

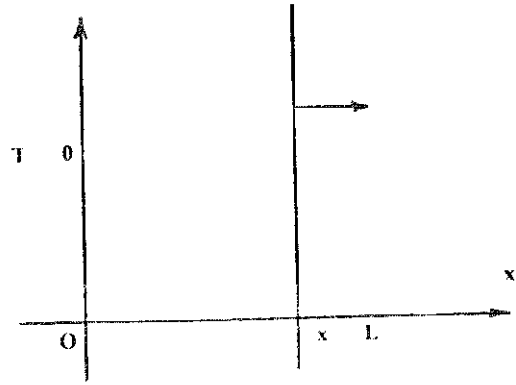
$$T(\mathbf{r}) = \int \int \int_V T_0(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \tag{VIII.9.8}$$

den ibâret olur.

(VIII.10) ISI İLETİMİ DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜNE VE GREEN FONKSİYONUNA ÖRNEKLER

Bu paragrafta ısı iletimi denkleminin bazı çok basit hâller için çözümüne ve GREEN fonksiyonuna dair örnekler vererek çeşitli matematik çözüm yöntemlerine değinmek istiyoruz.

1. Önce Şekil: VIII.5 deki gibi yabancı ısı kaynaksız bir ortam için



Şekil : VIII. 5 — Tek boyutlu sonsuz dilim şeklinde ortam.

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t}$$

ısı iletimi denklemini,

$$\left. \begin{aligned} T(0, t) &\equiv 0 \\ (a > 0), \quad x \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=L} + a \cdot (T)_{x=L} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

sınır ve,

$$T(x, 0) = f(x)$$

başlangıç şartları altında çözeceğiz.

$x = L$ deki sınır şartı, $j = -\kappa \cdot \partial T / \partial x$ in $x = L$ de dışarıdan ortama intikaal eden ısı akımını gösterdiği göz önünde tutularak,

$$x \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=L} = -a \cdot (T)_{x=L} \rightarrow -j = -a \cdot (T)_{x=L}$$

şeklinde yazılabilir. Bu ise, ortamın $x = L$ sınır yüzeyinden dışarıya $T(L, t)$ ile orantılı olarak ısı kaybetmesi demektir.

Isı iletimi denklemini çözebilmek için değişken ayrışımı yöntemini uygulayıp $T(x, t) = \xi(x) \cdot \tau(t)$ vazedelim. Buna göre ve $-\lambda^2$ ile de ayrışım sâbitini göstermek üzere

$$\frac{1}{\xi} \frac{d^2\xi}{dx^2} = \frac{1}{\alpha\tau} \frac{d\tau}{dt} = -\lambda^2$$

olur. Ayrışım sâbitinin negatif bir sayı olmasının fiziksel bir anlamı vardır. Bunu görmek için yukarıdaki denklemden

$$\frac{d^2\xi}{dx^2} + \lambda^2 \xi = 0, \quad \tau(t) \sim \exp(-\alpha\lambda^2 t)$$

ifâdelerinin çıkarıldığına dikkat edelim. Eğer ayrışım sâbiti $-\lambda^2 < 0$ olmayıp da $\lambda^2 > 0$ olsaydı, $\tau(t) \sim \exp(\alpha\lambda^2 t)$ olacak ve bu, vazolunmuş olan sınır şartına göre $x = L$ de ortam ısı kaybetmekle beraber t arttıkça her yerde sıcaklığın da artmasına ve $t \rightarrow \infty$ için $T \rightarrow \infty$ olmasına delâlet edecekti. Şu hâlde, böyle bir anlamsızlığa yol açmamak için ayrışım sâbitinin negatif seçilmiş olması bir zorunluluktur.

$\xi = \xi(x)$ in gerçeklediği denklem bir lineer harmonik osilâtör denklemi olduğundan, A ve B ile iki integrasyon parametresini göstererek, bunun çözümü

$$\xi(x) = A \cos \lambda x + B \sin \lambda x$$

olup $\xi(0) = A = 0$ ve $\xi(x) = B \sin \lambda x$ olur. İkinci sınır şartından da

$$x \lambda [\cos \lambda x]_{x=L} + a [\sin \lambda x]_{x=L} = 0$$

veyâ

$$\boxed{\operatorname{tg} \lambda L = -\frac{x\lambda}{a}}$$

bağıntısı elde edilir. Buna **karakteristik denklem** adı verilir ve bunu gerçekleyen $\nu = 0, 1, 2, \dots$ olmak üzere, sonsuz adet λ_ν özdeğerinin var olduğu gösterilir. Buna göre problemin özfonksiyonları

$$\frac{d^2\xi_\nu}{dx^2} + \lambda_\nu^2 \xi_\nu = 0 \rightarrow \xi_\nu(x) = B_\nu \sin \lambda_\nu x,$$

ve dolayısıyla

$$T_v(x, t) = \xi_v(x) \tau_v(t) \sim e^{-\alpha \lambda_v^2 t} \sin \lambda_v x$$

şeklindedir. Şu hâlde aranan genel çözüm bütün bu özel çözümlerin lineer bir kombinezonu olacaktır:

$$T(x, t) = \sum_{v=0}^{\infty} A_v T_v(x, t) = \sum_{v=0}^{\infty} A_v e^{-\alpha \lambda_v^2 t} \sin \lambda_v x.$$

Buradan, başlangıç şartının da

$$T(x, 0) = \sum_{v=0}^{\infty} A_v \sin \lambda_v x = f(x)$$

şeklinde ifâde olunabileceği sonucu çıkar. Öte yandan ısı iletimi denklemi *STURM-LIOUVILLE* denklemi tipinde bir diferansiyel denklem olduğundan bunun öz-fonksiyonları da, bundan ötürü, dik bir fonksiyon ailesi oluştururlar. Bu özellik dolayısıyla son ifâdeden A_v katsayılarının değerlerinin

$$A_v = \frac{\int_0^L f(x') \sin \lambda_v x' dx'}{\int_0^L \sin^2 \lambda_v x' dx'}$$

olduğu kolaylıkla hesaplanır ve neticede sınır ve başlangıç şartları altında problemin genel çözümü olarak

$$T(x, t) = \sum_{v=0}^{\infty} \left\{ \frac{\int_0^L f(x') \sin \lambda_v x' dx'}{\int_0^L \sin^2 \lambda_v x' dx'} \right\} e^{-\alpha \lambda_v^2 t} \sin \lambda_v x$$

ifâdesi elde edilmiş olur.

2. Şimdi gene şekil: VIII.4 deki gibi L kalınlığında tek boyutlu sonsuz bir dilim şeklinde bir ortam göz önüne alalım. $x=0$ ve $x=L$ sınır yüzeylerinde sıcaklık sıfırda muhafaza edilsin. Fakat buna karşılık ortamda

$$k(x) = Q \cdot \sin \frac{\pi x}{L}$$

şeklinde sürekli bir sıcaklık kaynağı bulunsun. Bu takdirde ortamdaki sıcaklık dağılımını tesbit etmek istiyoruz.

Sıcaklık dağılımı stasyoner olduğuna göre ısı iletim denklemi yukarıda ifâdesi verilmiş olan $k(x)$ kaynak fonksiyonunun da katkısıyla

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} + \frac{1}{\kappa} k(x) = 0$$

şeklindedir. C_1 ve C_2 iki integrasyon parametresi olmak üzere,

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} = -\frac{Q}{\kappa} \sin \frac{\pi x}{L}$$

nin genel çözümü ise

$$T(x) = \frac{Q}{\kappa} \frac{L^2}{\pi^2} \sin \frac{\pi x}{L} + C_1 x + C_2$$

şeklindedir. Sınır şartları $T(0) = 0 = C_1$ ve $T(L) = 0 = C_2$ verir. Şu hâlde problemimizin genel çözümü

$$T(x) = \frac{Q}{\kappa} \frac{L^2}{\pi^2} \sin \frac{\pi x}{L}$$

den ibâret olur. Aynı sonucu şimdi *GREEN* fonksiyonu yöntemiyle tekrar bulmaya çalışalım. Bunun için $[0, L]$ kapalı aralığında $G(x, x')$ *GREEN* fonksiyonunun uygun bir dik fonksiyonlar ailesi aracılığıyla gösteriliminin

$$G(x, x') = \sum_{v=0}^{\infty} A_v(x') \sin \frac{v\pi}{L} x \quad (\text{VIII.10/2.1})$$

şeklindeki bir açılım olacağına dikkati çekelim. Bu ifâde, görüldüğü ve gerektiği gibi sınırlarda sıfır olmaktadır. Öte yandan *GREEN* fonksiyonu, tanım gereği,

$$\frac{d^2 G(x, x')}{dx^2} = \delta(x - x') \quad (\text{VIII.10/2.2})$$

denklemini gerçekleyecektir. Şimdi $\delta(x - x')$ *DİRAC* distribüsyonunun aynı $[0, L]$ kapalı aralığında seri şeklindeki gösterilişi için

$$\delta(x-x') = \sum_{\nu=0}^{\infty} D_{\nu}(x') \sin \frac{\nu\pi}{L} x$$

yazılırsa her iki yanı da $\sin (\mu\pi/L)x$ ile çarpıp söz konusu aralık üzerinden integre ederek

$$\int_0^L \delta(x-x') \sin \frac{\mu\pi}{L} x dx = \int_0^L \sum_{\nu=0}^{\infty} D_{\nu}(x') \sin \frac{\nu\pi}{L} x \sin \frac{\mu\pi}{L} x dx$$

yâni

$$\sin \frac{\mu\pi}{L} x' = D_{\mu}(x') \frac{L}{2}$$

bulunur. Buradan $D_{\mu}(x')$ nün değeri çekilip de $\delta(x-x')$ nün ifâdesinde yerine konursa $\delta(x-x')$ nün gösterilişi olarak

$$\delta(x-x') = \sum_{\mu=0}^{\infty} \left(\frac{2}{L} \sin \frac{\mu\pi}{L} x' \right) \sin \frac{\mu\pi}{L} x \quad (\text{VIII.10/2.3})$$

bulunur. Buna göre (VIII.10/2.1) ve (VIII.10/2.3) ifâdeleri (VIII.10/2.2) ye vaz-edilecek olursa $G(x, x')$ GREEN fonksiyonunun (VIII.10/2.1) açılımındaki bilinmeyen $A_{\nu}(x')$ açılım katsayıları kolayca tesbit olunur.

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \left\{ -A_{\nu}(x') \frac{\nu^2 \pi^2}{L^2} \sin \frac{\nu\pi}{L} x \right\} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{2}{L} \sin \frac{\nu\pi}{L} x' \sin \frac{\nu\pi}{L} x$$

veyâ

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \left\{ -A_{\nu}(x') \frac{\nu^2 \pi^2}{L^2} - \frac{2}{L} \sin \frac{\nu\pi}{L} x' \right\} \sin \frac{\nu\pi}{L} x = 0$$

olur. Bu ifâdenin gerçekleşmesi ancak parantez içindeki katsayıların tümünün özdeş olarak sıfır olmasıyla mümkündür. Şu hâlde $A_{\nu}(x')$ için

$$A_{\nu}(x') \equiv -\frac{2L}{\nu^2 \pi^2} \sin \frac{\nu\pi}{L} x',$$

ve neticede de $G(x, x')$ GREEN fonksiyonu için de

$$G(x, x') = \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(-\frac{2L}{\nu^2 \pi^2} \sin \frac{\nu\pi}{L} x' \right) \sin \frac{\nu\pi}{L} x$$

bulunur. Öte yandan

$$T(x) = h(x) + \int_0^L \left(-\frac{1}{x} k(x') \right) G(x, x') dx'$$

dir. Burada $h(x)$ ile problemimizin ısı iletim denkleminde tekaabül eden homogen denklemin vazolunan sınır şartları altındaki çözümü gösterilmektedir. Oysa ki

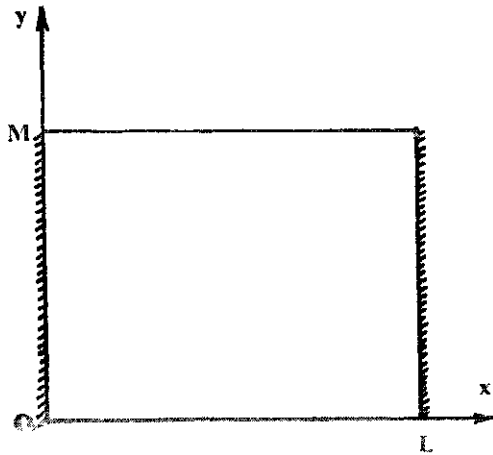
$$\frac{d^2h(x)}{dx^2} = 0 \rightarrow h(x) = C_1x + C_2$$

den $x = 0$ ve $x = L$ için $h(x) \equiv 0$ olmak gerektiğinden $C_1 \equiv C_2 \equiv 0$, yâni $h(x) \equiv 0$ bulunur. Buna göre

$$\begin{aligned} T(x) &= - \int_0^L \frac{1}{x} k(x') G(x, x') dx' = \\ &= \frac{1}{x} \int_0^L \left(Q \sin \frac{\pi x'}{L} \right) \left\{ \sum_{v=0}^{\infty} \frac{2L}{v^2 \pi^2} \sin \frac{v\pi}{L} x' \sin \frac{v\pi}{L} x \right\} dx' = \\ &= \frac{2LQ}{x\pi^2} \sin \frac{\pi x}{L} \int_0^L \sin^2 \frac{\pi x'}{L} dx' = \frac{Q}{x} \frac{L^2}{\pi^2} \sin \frac{\pi x}{L} \end{aligned}$$

olduğu bulunur ki bu da standart yolla yukarıda elde edilmiş olan ifâdenin aynıdır.

3. Şimdi Şekil : VIII.6 daki gibi $L \times M$ boyutlarındaki dikdörtgen bir levhada



Şekil : VIII. 6 — $L \times M$ boyutlarındaki dikdörtgen levhada ısı iletimi.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=L} \equiv 0$$

$$T(x, 0, t) \equiv T(x, M, t) \equiv 0$$

sınır şartları ve

$$T(x, y, 0) = f(x, y)$$

başlangıç şartı altında teessüs eden sıcaklık dağılımını hesaplamak istiyoruz.

Değişkenlerin ayrışımı yöntemini uygularsak

$$T(x, y, t) = \xi(x) \eta(y) \tau(t)$$

vazetmek sûretiyle

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

ısı iletimi denklemini

$$\eta \tau \frac{d^2 \xi}{dx^2} + \xi \tau \frac{d^2 \eta}{dy^2} = \frac{1}{\alpha} \xi \eta \frac{d\tau}{dt}$$

şekline girer. Her iki yanı $\xi \eta \tau$ ile bölerek

$$\frac{1}{\xi} \frac{d^2 \xi}{dx^2} + \frac{1}{\eta} \frac{d^2 \eta}{dy^2} = \frac{1}{\alpha \tau} \frac{d\tau}{dt}$$

veyâ

$$\frac{1}{\eta} \frac{d^2 \eta}{dy^2} = \frac{1}{\alpha \tau} \frac{d\tau}{dt} - \frac{1}{\xi} \frac{d^2 \xi}{dx^2} = -\lambda^2 \quad (\text{VIII.10/3.1})$$

yazılır. — λ^2 ayrışım sâbitidir. Buradan

$$\frac{d^2 \eta}{dy^2} + \lambda^2 \eta = 0 \quad \rightarrow \quad \eta(y) = A \cos \lambda y + B \sin \lambda y$$

bulunur. Sınır şartları ise

$$\left. \begin{array}{l} 0 \equiv T(x, 0, t) \\ 0 \equiv T(x, M, t) \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \eta(0) \equiv 0 \equiv A \\ \eta(M) \equiv 0 \equiv B \sin \lambda y \rightarrow \boxed{\lambda M = n\pi} \end{array} \right.$$

yâni $n = 0, 1, 2, \dots$ olmak üzere

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{M}$$

ve

$$\eta_n(y) = B_n \sin \frac{n\pi}{M} y$$

olur. (VIII.10/3.1) den ayrıca

$$\frac{1}{\xi} \frac{d^2 \xi}{dx^2} = \frac{1}{\alpha \tau} \frac{d\tau}{dt} + \lambda_n^2 = -\mu^2$$

yazılır. μ^2 ikinci ayrışım sâbitidir. Buna göre de

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} + \mu^2 \xi = 0 \rightarrow \xi(x) = C \sin \mu x + D \cos \mu x,$$

fakat sınır şartlarından ötürü

$$0 \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} \equiv \mu C \rightarrow C \equiv 0 \quad (\mu \neq 0)$$

$$0 \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=L} \equiv \left[C\mu \cos \mu x - D\mu \sin \mu x \right]_{x=L} \equiv \left[-D\mu \sin \mu x \right]_{x=L}$$

$$\equiv -D\mu \sin \mu L \rightarrow \boxed{\mu L = m\pi}$$

yâni $m = 0, 1, 2, \dots$ olmak üzere

$$\mu_m = \frac{m\pi}{L}$$

ve

$$\xi_m(x) = D_m \cos \frac{m\pi}{L} x$$

olur. Diğer taraftan da

$$\frac{1}{\alpha \tau} \frac{d\tau}{dt} = -\lambda_n^2 - \mu_m^2 = -\left(\frac{n^2 \pi^2}{M^2} + \frac{m^2 \pi^2}{L^2} \right)$$

olduğundan

$$\tau_{mn}(t) = F_{mn} \exp \left\{ -\alpha \left(\frac{m^2 \pi^2}{L^2} + \frac{n^2 \pi^2}{M^2} \right) t \right\}$$

şeklindedir. Buna göre

$$T(x, y, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} a'_{mn} \xi_m(x) \eta_n(y) \tau_{mn}(t)$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} a_{mn} \cos \frac{m\pi x}{L} \sin \frac{n\pi y}{M} \exp \left\{ -\alpha \pi^2 \left(\frac{m^2}{L^2} + \frac{n^2}{M^2} \right) t \right\}$$

olur. a_{mn} katsayılarının değerlerini tesbit etmek için de başlangıç şartından faydalanacağız.

$$T(x, y, 0) = f(x, y) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} a_{mn} \cos \frac{m \pi x}{L} \sin \frac{n \pi y}{M}$$

olduğundan her iki tarafı da $\cos (m' \pi x/L) \sin (n' \pi y/M)$ ile çarpıp integre ederek

$$\int_0^M \int_0^L f(x, y) \cos \frac{m' \pi x}{L} \sin \frac{n' \pi y}{M} dx dy = a_{m'n'} \frac{LM}{4}$$

ve dolayısıyla da

$$a_{mn} = \frac{4}{LM} \int_0^M \int_0^L f(x', y') \cos \frac{m \pi x'}{L} \sin \frac{n \pi y'}{M} dx' dy'$$

bulunur. Buna göre de

$$T(x, y, t) = \int_0^M \int_0^L \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \cos \frac{m \pi x'}{L} \cos \frac{m \pi x}{L} \times \right. \\ \left. \times \sin \frac{n \pi y'}{M} \sin \frac{n \pi y}{M} \exp \left[-\alpha \pi^2 \left(\frac{m^2}{L^2} + \frac{n^2}{M^2} \right) t \right] \right\} f(x', y') dx' dy'$$

bulunur ki bu ifâdenin

$$T(x, y, t) = \int_0^L \int_0^M G(x, x'; y, y'; t) f(x', y') dx' dy'$$

şeklinde olduğuna da dikkati çekelim. Gerçekten de doğrudan doğruya hesap yapılacak olursa göz önüne alınmış olan ısı iletimi problemine tekaabül eden *GREEN* fonksiyonunun

$$G(x, x'; y, y'; t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \cos \frac{m \pi x'}{L} \cos \frac{m \pi x}{L} \sin \frac{n \pi y'}{M} \sin \frac{n \pi y}{M} \right\} \times \\ \times \exp \left[-\alpha \pi^2 \left(\frac{m^2}{L^2} + \frac{n^2}{M^2} \right) t \right]$$

ifâdesiyle verildiği saptanır.

4. Sonsuz bir ortamda orijinde $t'=0$ ânında bulunan bir noktasal ısı kaynağı göz önüne alıp buna tekaabül eden *GREEN* fonksiyonunu saptamak istiyoruz. Bu, şu hâlde, (VIII.7.5) e göre

$$\frac{\partial G}{\partial t} - \alpha \nabla^2 G = \delta(\mathbf{r}) \delta(t)$$

denkleminin çözümü olacaktır. Bu denklemin, uzay değişkenlerine göre *FOURIER* ve zaman değişkenine göre de *LAPLACE* dönüşümünü alır da G nin bu şartlar altında dönüşümünü $G_2(\mathbf{k}, s)$ ile gösterirsek

$$(s + \alpha k^2) G_2(\mathbf{k}, s) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3$$

veyâ

$$G_2(\mathbf{k}, s) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{s + \alpha k^2}$$

olacağı bulunur. Bunun ters *LAPLACE* dönüşümü $G_1(\mathbf{k}, t)$ ise bunun

$$G_1(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{-\alpha k^2 t}$$

olduğu kolaylıkla hesaplanır. Bu ifâdeye de ters *FOURIER* dönüşümü uygulanırsa neticede $G(\mathbf{r}, t)$ *GREEN* fonksiyonu için

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint e^{-\alpha k^2 t} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{k}$$

olur. Buradaki integrali hesaplayabilmek için $[k_1, k_2, k_3]$ dik eksen takımını oluşturan eksenlerden k_3 ü \mathbf{r} nin doğrultusunda seçelim. Kutupsal koordinatlar göz önüne alındığında \mathbf{k} ile \mathbf{r} arasındaki açı, aslında \mathbf{k} yervektörü ile k_3 -ekseni arasındaki θ zenit açısı olur. $\mu = \cos \theta$ vazedilirse $d^3\mathbf{k}$ elemanter hacmi da

$$d^3\mathbf{k} = k^2 \sin \theta dk d\theta d\varphi = k^2 dk d\mu d\varphi$$

dir. Buna göre

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint e^{-\alpha k^2 t} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{-\alpha k^2 t} k^2 dk \int_{-1}^1 e^{ikr\mu} d\mu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha k^2 t} \frac{\sin kr}{kr} k^2 dk = \frac{1}{4\pi^2 r} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha k^2 t} e^{ikr} k dk \\
&= \frac{1}{4\pi^2 r} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha k^2 t} e^{ikr} dk \\
&= \frac{1}{4\pi^2 r} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[- \left(k \sqrt{\alpha t} - \frac{ir}{2\sqrt{\alpha t}} \right)^2 \right] dk e^{-r^2/4\alpha t}.
\end{aligned}$$

Reel bir eksen ile ona $-r/2\alpha t$ uzaklıktaki paralel doğru arasında kalan bölgede yukarıdaki ifâdenin integrantının hiç bir tekil noktası bulunmadığından eğer $-\infty$ dan $+\infty$ a kadarki integrasyon çevresi reel eksene paralel ve $-r/2\alpha t$ kadar ötelenmiş bir başka çevreyle ikaame olunursa yukarıdaki integral alışkın olduğumuz bir GAUSS integraline indirgenmiş olur ve bu takdirde de değeri $\sqrt{\pi/\alpha t}$ olur. Buna göre de

$$G(r, t) = - \frac{1}{4\pi^2 r} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha t}} \frac{\partial}{\partial r} (e^{-r^2/4\alpha t})$$

veyâ

$$G(r, t) = \left(\frac{1}{4\pi\alpha t} \right)^{3/2} e^{-r^2/4\alpha t}$$

ifâdesi elde edilmiş olur.

5. Şimdi de somut bir problemi, Güneşin Arz yüzeyini periyodik bir biçimde ısıtması sonucu toprağın içindeki sıcaklık dağılımının nasıl olacağı problemini çözmek istiyoruz. Buna göre eğer Arz yüzeyini, ilk bir yaklaşıklıkta, $x = 0$ yüzeyi ile temsil edersek sınır şartımız

$$T(0, t) = T_0 \cos \omega t, \quad (T_0 : \text{bir sâbit})$$

şeklinde olacaktır.

Bu şart altında

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t}$$

ısı iletimi denkleminin acaba

$$T(x, t) = T_0 e^{i\omega t + \beta x} \quad (\text{VIII.10/5.1})$$

gibi bir çözümü haiz olup olmayacağını araştıralım. Bu ifade ısı iletimi denklemini taşınırsa (VIII.10/5.1) in bu denklemin bir çözümü olması için

$$i\omega = \alpha \beta^2$$

olması gerektiği saptanır. Buradan β nin değeri olarak

$$\beta = \pm \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} \sqrt{i} = \pm \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} (1 + i)$$

bulunur. Buna göre, aranan sıcaklık dağılımı için

$$\begin{aligned} T(x, t) &= \text{Re} \left\{ T_0 e^{i\omega t} e^{\pm x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} (1+i)} \right\} = T_0 e^{\pm x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}} \text{Re} \left\{ e^{i \left(\omega t \pm \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} x \right)} \right\} \\ &= T_0 e^{\pm x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}} \cos \left(\omega t \pm \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} x \right) \end{aligned}$$

bulunur. Bu ifadenin $x = 0$ için sınır şartını gerçeklediği görülmektedir. Buradaki iki çözümden ancak pozitif işaretlisi gerçeğe uyacaktır, çünkü fiziksel olarak düşünülürse toprak tarafından soğurulan ısı, derinlik (yâni x) arttıkça azalmalıdır. Bu husus göz önünde tutulursa, ve l ile de maksimum sıcaklığın e çarpanı kadar azaldığı derinliği göstererek, aranan çözüm

$$T(x, t) = T_0 e^{-|x|/l} \cos 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{|x|}{\lambda} \right) \quad (\text{VIII.10/5.2})$$

şeklinde yazmak da mümkündür. Burada

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega}$$

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} = \sqrt{4\pi\alpha\tau}$$

$$l = \sqrt{\frac{2\alpha}{\tau}} = \frac{\lambda}{2\pi} = \sqrt{\frac{\alpha\tau}{\pi}}$$

vazedilmiş bulunmaktadır. l ye **sıcaklık dalgasının** girginliği adı verilir. (VIII.10/5.2) sıcaklık dağılımı, sıcaklığın hem günlük hem de yıllık salınımları için geçerlidir; ancak her iki hâlde de sıcaklık dalgalarının girginliği farklı olur. Nitekim

$$\frac{l_{yıl}}{l_{gün}} = \sqrt{\frac{\tau_{yıl}}{\tau_{gün}}} = \sqrt{\frac{365}{1}} \# 19$$

olur. Sıcaklık dalgaları yayılımının vukuu bulunduğu ortamın özgül ısı v.s... gibi karakteristik özelliklerinden tamâmen bağımsız olan bu sonuca göre sıcaklık dalgasının yıllık girginliği günlük girginliğinden yaklaşık olarak 19 misli daha fazladır.

ALİŞTIRMALAR VE PROBLEMLER

VIII.1. Kalınlığı ihmâl edilebilen sonsuz uzun bir tel içinde $t = 0$ ânında belirli bir $f(x)$ sıcaklık dağılımı bulunmaktadır. Bu tel üzerinde pozitif x ler yönünde sâbit bir V_0 hızıyla kaymakta olan noktasal bir ısı kaynağı tele her an Q kadar bir ısı mikdarı intikaal ettirmektedir. Bu takdirde telin içindeki sıcaklık dağılımını veren denklemi ve başlangıç şartını tesis ediniz.

VIII.2. L uzunluğundaki bir telin yüzeyi iyice yalıtılmış olup $x=0$ daki ucunda sıcaklığın sürekli olarak sıfırda muhafaza edilmesine karşılık diğer ucundaki sıcaklık, A ile bir sâbiti göstererek, $u(L, t) = At$ şeklinde değişmektedir. $t = 0$ da telin sıcaklığının da sıfır olduğu şartı altında teldeki sıcaklık dağılımının ifâdesini tesis ediniz.

VIII.3. a) Yüzeyi iyice yalıtılmış, $t=0$ da içindeki sıcaklık dağılımı keyfî bir $\Phi(x)$ fonksiyonu ile temsil edilen, uçları sürekli olarak sıfır sıcaklığında muhafaza olunan ve içindeki ısı kaynakları da $F(x, t)$ gibi sürekli bir fonksiyonla gösterilen L uzunluğundaki bir teldeki sıcaklık dağılımının ifâdesini tesis ediniz.

b) $0 < x_0 < L$ olmak üzere belirli bir x_0 noktasında sâbit Q şiddetinde noktasal bir tek ısı kaynağı olması ve başlangıç sıcaklığının da sıfır olması limit hâli için a) şikkındaki ifâdenin alacağı şekli tesbit ediniz.

VIII.4. *FOURIER* integral dönüşümünü uygulayarak

$$\alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad -\infty < x < +\infty, \quad 0 < t < +\infty$$

$$T(x, 0) = f(x), \quad -\infty < x < +\infty$$

sınır değer problemini çözünüz.

VIII.5. Farklı ısıl özellikleri haiz iki paralel tabakadan oluşan sonsuz dilim şeklindeki bir ortam belirli bir T_0 sıcaklığında iken $t = 0$ ânından itibâren her iki

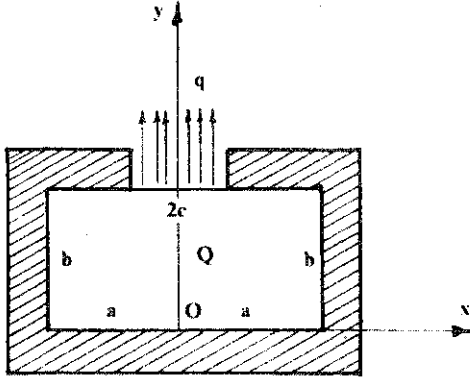
yüzü de sıfır sıcaklığında tutularak soğutulmaktadır. Bu takdirde ortamdaki sıcaklık dağılımının ifâdesini tesis ediniz.

VIII.6. a yarıçaplı ve dış yüzeyi iyice yalıtılmış sonsuz bir silindirde $T(r, 0)=f(r)$ şeklinde eksenle simetriyi haiz bir başlangıç sıcaklık dağılımı varsa herhangi bir $t>0$ ânındaki sıcaklık dağılımı ne olur?

VIII.7. a yarıçaplı ve dış yüzeyindeki sıcaklık sürekli olarak sıfırda tutulan bir kürede $t=0$ ânındaki sıcaklık dağılımı $T(r,0)=f(r)$ ise $t>0$ için sıcaklık dağılımının ifâdesini tesis ediniz.

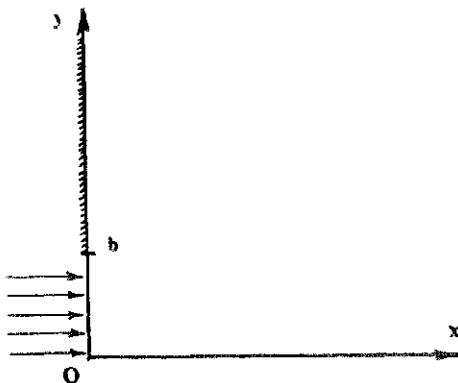
VIII.8. a yarıçaplı bir küre üzerinde, küre merkezinde 2α tepe açısını haiz bir koninin belirlediği bir S_1 küre takkesi sâbit bir T_0 sıcaklığında; küre yüzeyinin geri kalan S_2 kısmı da sıfır sıcaklığında muhafaza edilmektedir. Bu takdirde kürenin içindeki stasyoner sıcaklık dağılımının ifâdesini tesis ediniz.

VIII.9. Dik kesiti Şekil: VIII.7 de gösterilen sonsuz uzunluktaki dikdörtgen bir çubuk içinde sâbit Q yoğunluklu bir ısı birbiçim bir şekilde üremektedir. Sâbit q yoğunluğunu haiz bir ısı akımı çubuğun üst yüzünde $2c < 2a$ kadar bir kısımdan çubuğu terketmekte olup çubuğun diğer yüzleri iyice yalıtılmıştır. Buna göre çubuktaki stasyoner sıcaklık dağılımının ifâdesini tesis ediniz.



Şekil : VIII. 7.

VIII.10. Şekil VIII.8 deki gibi bir düzlem göz önüne alınıyor. Bunu sınırlandıran apsisler ekseninin sürekli sıfır sıcaklığında tutulması ve ordinatlar ekseninin de, $0 < y < b$ kadar bir kısımdan ortama sâbit bir q yoğunluğunu haiz bir ısının akmasına müsait olmasına karşılık $y \geq b$ kısmının iyice yalıtılmış olması şartları altında bu bölgedeki stasyoner sıcaklık dağılımının ifâdesini *FOURIER* dönüşümünden yararlanarak tesis ediniz.



Şekil : VIII. 8.

VIII.11. $x = 0$ düzlemiyle sınırlanmış yarı sonsuz bir bölge $t = 0$ ânından itibaren

$$T(x,0) = 0$$
$$- \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = q(\tau)$$

başlangıç ve sınır şartlarına tâbî tutulmaktadır. Burada $\tau = \alpha t$ vazedilmiş bulunmaktadır. Sınırdan geçen ısı akımının

$$\text{a) } q(\tau) = q_0 = \text{sâbit} , \quad \text{b) } q(\tau) = q_0 \sin \omega \tau$$

şeklinde olması hâlinde $T(x, \tau)$ sıcaklık dağılımlarını tesbit ediniz.

DÖRDÜNCÜ KISIM

**İSTATİSTİKSEL
MEKANİKLER**

IX. BÖLÜM

ETKİLEŞMESİZ TÂNECİKLERİN İSTATİSTİKSEL MEKANİKLERİ

(IX.1) İSTATİSTİKSEL DENGE

Çok sayıda tânecikten oluşan bir sistemin ölçülebilir makroskopik özelliklerinin oluşum nedenlerini açıklayabilmek üzere her bir tâneciğe mekanik kaanûnlarını uygulayıp başlangıç şartlarını da göz önünde tutarak hareket denklemlerini çözmek sûretiyle sistemin evrimi problemine bir yaklaşım yapmağa kalkışmak tümüyle kısır bir işlem olurdu. Zirâ meselâ bir mol'lük bir gaz için $3 \times 6,02 \cdot 10^{23}$ adet ikinci dereceden diferansiyel denklemi bir takım başlangıç şartları altında çözenin ve tâneciklerin, birbirleriyle çarpışmalarını ya da daha girift bir biçimde etkileştiklerini hesaba katarak, yörüngelerinin evrimini inceleyip bunlardan makroskopik sonuçlar çıkarmanın olanağı yoktur.

İstatistiksel Mekanikler, çok sayıda tânecikten oluşan sistemlerin toplumsal ya da makroskopik özelliklerini her bir tâneciğin ayrıntılı hareketini göz önüne almaksızın mekaniğin genel ilkeleri içinde elde etmeğe yönelik yöntemlerin oluşturduğu disiplinlerdir.

Çok sayıda tânecikten oluşmuş bir sistemi istatistiksel mekanik yönünden incelerken her bir tâneciğin öz hareketi incelenmese bile haiz olduğu dinamik hâl hakkında akla uygun bazı kabuller yapmak gereklidir. Bunun için de tâneciklerin haiz olabilecekleri farklı dinamik hâllere (ya da daha teknik bir terimle ifâde edilmek gerekirse, farklı kuvantik hâllere) ne türlü dağıtılabileceklerinin ihtimâli göz önüne alınır. Böyle bir ihtimâliyet kavramını işin içine sokmak, söz konusu tâneciklerin hiç bir belirgin kurala uymaksızın tümüyle rastgele hareket etmekte olduklarını ifâde etmek değildir. Bu, yalnızca, sistemi oluşturan tâneciklerin mümkün kuvantik hâllerini değerlendirmeğe ilişkin yöntemlerimizle ilgili olan bir husustur. Bu açıdan bakıldığında da çok tânecikli sistemlerin istatistiksel mekaniğinin geçerliliği, doğrudan doğruya, tâneciklerin söz konusu dağılım ihtimâliyeti ile ilgili varsayımların geçerliliğine bağlı olacaktır.

Şimdi N gibi çok büyük bir sayıda tânecikten oluşan bir sistem göz önüne alalım. Her bir tâneciğin $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ gibi ayrık ve kuvantalaştırılmış enerji hâllerinde bulunması mümkün olsun. Eğer belirli bir t ânında n_1 adet tânecik ϵ_1 enerjisini, n_2 adet tânecik ϵ_2 enerjisini, n_3 adet tânecik ϵ_3 enerjisini, *ilh...* haiz ise bir yandan (sistem içinde oluşan etkileşmeler ve diğer fiziksel süreçler ne olursa olsunlar hiç değişmeyeceğini kabul edeceğimiz) toplam tânecik sayısı için

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_i n_i \quad (\text{IX.1.1})$$

yazarken, öte yandan da (yapıtaşları arasındaki etkileşmenin toplam enerjisine katkısı olmadığını varsayacağımız) sistemin toplam enerjisi için de

$$U = n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + \dots = \sum_i n_i \epsilon_i \quad (\text{IX.1.2})$$

yazabiliriz. Eğer sistemi oluşturan tânecikler arasında sistemin enerjisine katkıda bulunan bir etkileşme olayı bu takdirde (IX.1.2) yerine

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i + \sum_i \sum_{j \neq i} \epsilon_{ij} \quad (\text{IX.1.3})$$

yazmak gerekecekti. İç enerjisi (IX.1.3) şeklinde olan sistemlere bu derslerimizin çevresi içinde değinmeyeceğiz.

Eğer göz önüne alınan sistem yalıtılmış ise, yâni dışarıyla hiç bir enerji alış verişinde bulunmuyorsa enerjinin korunumu ilkesine göre enerjisi sâbit kalır. Ancak, sistemi oluşturan tâneciklerin birbirleriyle çarpışmaları ve bu çarpışmaların doğal sonuçları nedeniyle tâneciklerin enerjileri değişir; bunlar ya azalır ya da artar. Yâni tânecikler arasındaki çarpışmalar tâneciklerin bir kuvantik hâlden başka bir kuvantik hâle geçişlerine ve aynı bir kuvantik hâle bulunan tâneciklerin sayısının da değişmesine sebep olur. Şu hâlde tâneciklerin mümkün kuvantik hâllere dağıtımını da zamanla değişebilecektir. Bununla beraber bir tânecik sisteminin (makroskopik fiziksel büyüklükler aracılığıyla belirlenen) her makroskopik hâline tekaabül eden bu anlamda bir dağıtımın mevcûd olması gerekeceği çok mâkûldur. Yâni bir tânecik sistemi verildiğinde bunun tânecik sayısı, toplam enerjisi ve her bir tâneciğin yapısı ile belirlenen öyle bir **en muhtemel dağıtım** vardır ki bununla karakterize edilen bir sistem, dışarıdan herhangi bir etkiye mâruz kalmadığı sürece, denge durumunu korur. Sistemde her bir tâneciğin bu en muhtemel dağıtım uyarınca bir kuvantik hâle bulunması hâlinde sistemin **istatistiksel dengede** olduğu söylenir.

Her bir enerji düzeyinde kaç tâne tâneciğın bulunduğuna işâret eden n_1, n_2, \dots dağıtım sayıları, en muhtemel dağıtıma tekaabül eden istatistiksel denge durumunda haiz oldukları değerlerin civarında küçük dalgalanmalar (flüktüasyonlar) gösterebilir bile bu, makroskopik ölçekte kendisini hissettirmez.

İstatistiksel Mekanikğin baş sorunu, terkibi verildiğinde, yalıtılmış bir sisteme tekaabül eden en muhtemel dağıtımı belirlemek ve bunun ifâdesinden sistemin makroskopik ölçekte gözlenen özelliklerini çıkarmaktır.

İstatistiksel Mekanikğin temel varsayımı her bir kuvantik hâlin diğeri kadar muhtemel olduğudur. Yâni bir tâneciğın belirli bir kuvantik hâlde bulunması ihtimâli bütün kuvantik hâller için aynıdır. Her enerji düzeyine, eşit olarak muhtemel, belirli sayıda kuvantik hâl tekaabül edebileceğinden kuvantik hâllerin sayısı bir enerji düzeyinden diğereğine değışecektir. Bunun sonucu olarak da her bir enerji düzeyinin diğeri kadar muhtemel olması gerekli değildir. Buna göre her ϵ_i enerji düzeyine, o enerjiyi haiz kuvantik hâllerin sayısı olan g_i , istatistiksel bir ağırlık olarak tekaabül ettirilmelidir. Bu g_i istatistiksel ağırlığına ϵ_i enerji düzeyinin soysuzlaşma derecesi adı verilir.

Belirli sayıda tânecikten oluşan bir sistem verildiğinde bu tâneciklerin belirli sayıdaki kuvantik hâllere tekaabüyetlerinin tümü o sistemin bir **makrohâlini** oluşturur. Aynı bir makrohâlin oluşması için mümkün olan bütün yolların sayısına da **termodinamik ihtimâliyet** veyâ **mikrohâl sayısı** veyâhut da **kompleksiyon sayısı** adı verilir ve bu Ω ile gösterilir.

Ω kompleksiyon sayısının hesaplanması:

1) sistemi oluşturan tâneciklerin birbirlerinden ayırdedilebilir olup olmamalarına, ve

2) her kuvantik hâlde sınırlı ya da sınırsız sayıda tâneciğın aynı anda bulunup bulunmamasına sıkı sıkıya bağlıdır.

Ω nın hesaplanmasına temel teşkil eden bu tür varsayımlara göre ortaya çıkan sonuçlar farklı uygulanma alanlarına sâhip farklı istatistiksel mekaniklerin oluşmasına sebep olur.

Ω nın maksimum olduğu makrohâl istatistiksel dengeyi yansıtan makrohâldir.

(IX.2) MAXWELL-BOLTZMANN İSTATİSTİĞİ

MAXWELL-BOLTZMANN modelinde sistemi oluşturan tâneciklerin

1) özdeş oldukları, (buna rağmen)

2) birbirlerinden ayırdedilebildikleri, ve

3) aynı bir kuvantik hâlde bulunanlarının sayılarının sınırlı olmadığı temel varsayımlar olarak kabul edilir.

Şimdi Ω kompleksiyon sayısını hesaplamak üzere önce birbirlerinden farklı N adet nesnenin mümkün olan bütün düzenlemelerinin (permütasyonlarının) sayısının $N!$ olduğunu hatırlatalım.

Özdeş olmakla beraber birbirlerinden gene de ayırdedilebilen (ve bu nedenle her birini ayrı bir rakkamla gösterebileceğimiz) N adet tânecikten oluşan bir sistemdeki bütün tânecikleri, her biri sırasıyla $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ enerji düzeylerine tekaabül etmek üzere n_1, n_2, n_3, \dots adet tânecikten oluşan gruplara bölüştürelim.

Eğer sistemdeki herhangi iki tâneciği aralarında takas edersek bu işlem, sistemin N toplam tânecik sayısını da U toplam enerjisini de değiştirmeyeceğinden ortaya yeni bir kompleksiyon çıkmış olur.

Bu yeni kompleksiyon ancak, her iki tâneciğin aynı bir enerjiye tekaabül etmemeleri hâlinde eskisinden farklı olur. Şu hâlde aynı bir enerji düzeyine tekaabül eden bir gruptaki herhangi iki tâneciği aralarında takas etmekle eskisinden farklı bir kompleksiyon elde edilmiş olmaz.

Bu itibarla ve aynı bir i -ninci gruptaki n_i adet tâneciğin kendi aralarındaki toplam $n_i!$ adet takası farklı bir kompleksiyon vermeyeceklerinden N adet tâneciğin mümkün bütün enerji gruplarına farklı kompleksiyonlar oluşturacak biçimde dağıtımlarının toplam sayısı

$$\frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

olacaktır.

Ancak her bir ε_i enerjisine tekaabül eden grup da ayrıca g_i adet kuvantik hâlde ayrılmış bulunmaktadır. Buna göre aradığımız farklı kompleksiyonların toplam sayısı her ε_i enerjisine tekaabül eden n_i tâneciğin birbirlerinden farklı g_i adet kuvantik hâlde farklı dağıtımlarının sayısı ile orantılı olarak artacaktır.

i -ninci gruptaki n_i tâneciğin her birinin g_i adet kuvantik hâlden birine isâbet etmesi imkânı g_i tânedir. Buna göre de n_i adet tânecik için $(g_i)^{n_i}$ adet dağılım olanağı mevcûd olur. Bu takdirde ise toplam farklı kompleksiyon (mikrohâl) sayısının

$$\Omega' = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots = N! \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (\text{IX.2.1})$$

olacağı zannedilebilir.

Oysa ki söz konusu sistemi oluşturan tâneciklerin birbirlerinden farkı öz bakımından değil de, yalnızca, her birine farklı numara izâfe edebilmenin mümkün olması bakımındandır. Bu itibarla yalnızca farklı numaralara sâhip fakat özdeş iki tâneciğin takasıyla birbirlerinden farkedilen iki makrohâlin özdeş olmaları gerekir. Şu hâlde (IX.2.1) i sistemdeki bütün tâneciklerin permütasyonunu veren sayı ile bölersek aynı bir makrohâle tekaabül eden farklı kompleksiyon (mikrohâl) sayısı olarak

$$\Omega = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (\text{IX.2.2})$$

bulunur.

Sistemin denge hâli, yukarıda da ifâde edilmiş olduğu gibi, Ω farklı kompleksiyon sayısının

$$\left. \begin{aligned} N &= \sum_i n_i = \text{sâbit} \\ U &= \sum_i n_i \epsilon_i = \text{sâbit} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX.2.3})$$

şartları altında, maksimum olmasına tekaabül eder. (IX.2.2) yi maksimum kılan n_i değerleri aynı zamanda $\ln \Omega$ yı da maksimum kılan değerlerdir. Hesap bakımından büyük kolaylık sağlaması dolayısıyla biz de Ω nın maksimumunu tesbit etmek yerine $\ln \Omega$ nın maksimumunu tesbit edeceğiz.

X çok büyük bir sayı olduğunda

$$\ln(X!) \approx X \cdot \ln X - X$$

STİRLİNG yaklaşımının geçerli olduğunu da göz önünde tutarak (IX.2.2) den

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\approx \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \\ &= \sum_i n_i \ln \frac{g_i}{n_i} + N \end{aligned} \quad (\text{IX.2.4})$$

bulunur. Mesele, (IX.2.3) yan şartları altında (IX.2.4) ün maksimumunu bulmaktır. Bunun için de *LAGRANGE* çarpanları yöntemini uygulayacağız. Bu amaçla (IX.2.4) ve (IX.2.3) ün diferansiyellerini alıp $d(\ln \Omega) = 0$ vazedelim :

$$\begin{aligned}
d(\ln \Omega) &= \sum_i d \left(n_i \ln \frac{g_i}{n_i} \right) = \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i + \sum_i \frac{n_i^2}{g_i} \left(-\frac{g_i}{n_i^2} \right) dn_i \\
&= \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i - d \left(\sum_i n_i \right) \\
&= \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i = 0
\end{aligned} \tag{IX.2.5}$$

$$dN = \sum_i dn_i = 0 \tag{IX.2.6}$$

$$dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \tag{IX.2.7}$$

Şimdi A ve $-\beta$ iki *LAGRANGE* çarpanı olmak üzere (IX.2.6) yı $\ln A$ ve (IX.2.7) yi de $-\beta$ ile çarpıp her üç denklemi de taraf tarafa toplayalım :

$$\sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} + \ln A - \beta \varepsilon_i \right) dn_i = 0 \tag{IX.2.8}$$

olur.

dn_i ler keyfî değişimler olduklarından bu son eşitliğin gerçekleşebilmesi için dn_i nin katsayısının bütün i değerleri için sıfır olması gereklidir ; bu

$$\boxed{n_i \equiv A g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \tag{IX.2.9}$$

demektir. Buna göre her ε_i enerji düzeyindeki n_i taneçik sayısının enerji düzeyinin soysuzluk derecesiyle orantılı olduğu ve düzeyin enerjisiyle de üstel olarak değiştiği saptanmış olmaktadır.

Şimdi çözümlenmesi gereken problem (IX.2.9) ifâdesindeki A ve β parametrelerinin belirlenmesi problemidir. (IX.2.9) un her iki yanının i üzerinden toplamı yapılırsa

$$N = \sum_i n_i = A \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = A \mathcal{Z} \tag{IX.2.10}$$

olur. Burada

$$\boxed{\mathcal{Z} = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \tag{IX.2.11}$$

ile tanımlanan \mathcal{Z} ifâdesine **dağıtım fonksiyonu** adı verilir. β nın değeri bilindiği takdirde dağıtım fonksiyonu da belirlenmiş olacaktır. İleride \mathcal{Z} nin sistemin

makroskopik karakteristik büyüklükleri cinsinden nasıl îafde edilebileceğini de tesbit edeceğiz. Buna dayanarak ve $A = N/\mathcal{Z}$ olduğunu göz önünde tutarak (IX.2.9) dan

$$n_i = N \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\mathcal{Z}} \quad (\text{IX.2.12})$$

yazılabilir.

Eğer i -ninci enerji düzeyindeki tâneciklerin sayısının j -ninci enerji düzeyindeki tâneciklerin sayısına oranı hesaplanmak istenirse (IX.2.12) den, kolaylıkla, bunun

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)} \quad (\text{IX.2.13})$$

şeklinde olacağı görülür.

(IX.3) ENTROPİ

(II.10) paragrafında entropinin istatistiksel anlamına değinmiştik. Termodinamiğin ikinci temel ilkesinin sonucu olarak da bir sistemin daima maksimum entropi hâline uzandığını bilmekteyiz. Yukarıda da, istatistiksel dengenin, mikrohâl sayısının maksimumuna tekaabül ettiğine işâret olunmuştur. Bu açıdan bakıldığında, bir sistemin S entropisi ile o entropi değerine tekaabül eden makrohâlin temelini oluşturan mikrohâllerin Ω sayısı arasında

$$S = f(\Omega) \quad (\text{IX.3.1})$$

şeklinde fonksiyonel bir bağıntı bulunması gerekli görünmektedir.

Şimdi aynı cins tâneciklerden oluşan iki ayrı sistem, ve bunlara tekaabül eden entropiler ve mikrohâl sayıları da S_1, Ω_1 ve S_2, Ω_2 olsun. Bu iki sistem meselâ

S_1	S_2	$S = S_1 + S_2$
Ω_1	Ω_2	

Şekil : IX. 1 — Entropi ve mikrohâl sayılarının terkibi hakkında.

Şekil: IX.1 deki gibi birbirlerinden bir cidarla ayrılmış iki gaz olsun. Eğer bunların arasındaki cidar kaldırılır da bunlar belirli bir andan itibâren tek bir

sistem oluştururlarsa bunlara tekaabül eden entropilerin toplamının nihaî sistemin entropisini vermesine karşılık nihaî sistemin makroskopik hâlini belirleyen mikrohâl sayısı her iki sistemin mikrohâl sayısının çarpımından ibâret olur. Buna göre

$$S = S_1 + S_2 \quad , \quad \Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

veyâ

$$f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \quad (\text{IX.3.2})$$

olur. Bu **fonksiyonel denklemi** çözmek için önce Ω_1 e göre türev alınırsa

$$\frac{\partial f(\Omega_1 \cdot \Omega_2)}{\partial(\Omega_1 \cdot \Omega_2)} \Omega_2 = \frac{df(\Omega_1)}{d\Omega_1}$$

ve sonra da bu son ifâdenin Ω_2 ye göre türevi alınırsa

$$\frac{\partial^2 f(\Omega_1 \cdot \Omega_2)}{\partial(\Omega_1 \cdot \Omega_2)^2} \Omega_1 \Omega_2 + \frac{\partial f(\Omega_1 \cdot \Omega_2)}{\partial(\Omega_1 \cdot \Omega_2)} = 0$$

veyâ

$$\Omega \cdot f''(\Omega) + f'(\Omega) = 0$$

olur. Oysa ki, kolaylıkla da tahkik edilebileceği gibi,

$$\frac{d^2 f}{d\Omega^2} + \frac{1}{\Omega} \frac{df}{d\Omega} = 0$$

şeklindeki bir diferansiyel denklemin genel çözümü, C ve D iki sâbit olmak üzere,

$$S = f(\Omega) = C \ln \Omega + D \quad (\text{IX.3.3})$$

şeklindedir.

Termodinamikten, bir sistemin entropisinin daima bir sâbit yaklaşıklığıyla belirlenebildiğini biliyoruz. Öte yandan mutlak sıfırdaki bir sistemin entropisinin sıfır olduğunu beyân eden termodinamiğin üçüncü temel ilkesi dolayısıyla, genellikle bozmadan, $D \equiv 0$ alınabilir. Buna göre (IX.3.3) ifâdesi entropi hakkında önceden tesis etmiş olduğumuz (II.10.5) ifâdesi ile özdeş olmak zorunda olduğundan buradan da $C \equiv k$ olması gerektiği ortaya çıkar; ve

$$\boxed{S = k \ln \Omega} \quad (\text{IX.3.4})$$

olur.

Öte yandan bir hidrostatik sistem sonsuz küçük bir tersinir sürece tâbî olduğunda, termodinamiğin birinci temel ilkesi dolayısıyla

$$dU = \delta Q - P dV = T dS - P dV \quad (\text{IX.3.5})$$

yazılabileceğinden bu sürecin bir de sâbit hacimde vukuu bulması hâlinde

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (\text{IX.3.6})$$

bağıntısı geçerli olur.

Gerek S gerekse U istatistiksel mekanik aracılığıyla hesaplanabildiklerinden makroskopik bir büyüklük olan T *KELVİN* sıcaklığının ne şekilde mikroskopik olayların bir tezâhürü olarak ortaya çıktığına (IX.3.6) ifâdesi ışık tutmaktadır.

Şimdi (IX.2.9) aracılığıyla (IX.2.5) den

$$\begin{aligned} d(\ln \Omega) &= \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i = \sum_i \beta \epsilon_i dn_i - (\ln A) \sum_i dn_i \\ &= \beta d \left(\sum_i \epsilon_i n_i \right) - (\ln A) d \left(\sum_i n_i \right) \\ &= \beta dU \end{aligned}$$

ve buradan da, (IX.3.4) ü göz önünde tutarak

$$\beta = \frac{d(\ln \Omega)}{dU} = \frac{1}{k} \frac{d(k \ln \Omega)}{dU} = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

ve bu sonucun (IX.3.6) ile karşılaştırılmasıyla da

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}} \quad (\text{IX.3.7})$$

olduğu bulunmuş olur.

(IX.4) DAĞITIM FONKSİYONU

(IX.2.10) ve (IX.3.7) nin ışığında (IX.2.9)

$$\boxed{n_i = \frac{N g_i}{\mathcal{Z}} e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (\text{IX.4.1})$$

ve \mathcal{Z} dağıtım fonksiyonu da

$$\mathcal{Z} = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{IX.4.2})$$

olur.

\mathcal{Z} dağıtım fonksiyonu göz önüne alınan sistemin makroskopik özellikleri hakkında çok önemli bilgiler kapsamaktadır. Gerçekten de sistemin U toplam iç enerjisini, S entropisini ve P basıncını \mathcal{Z} dağıtım fonksiyonu cinsinden ifade etmek mümkündür.

V yi sâbit tutarak (IX.4.2) yi T ye göre türetelim:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V &= \sum_i g_i \left(\frac{\epsilon_i}{kT^2} \right) e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{1}{kT^2} \sum_i g_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} \\ &= \frac{1}{kT^2} \sum_i \frac{\mathcal{Z}}{N} \epsilon_i n_i = \frac{\mathcal{Z}}{NkT^2} \sum_i \epsilon_i n_i = \frac{\mathcal{Z}U}{NkT^2} \end{aligned}$$

veyâ

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V \quad (\text{IX.4.3})$$

olur. Ayrıca $U/N = \langle \epsilon \rangle$ olduğu da göz önünde tutulacak olursa

$$\langle \epsilon \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_V \quad (\text{IX.4.4})$$

yazılabileceği de kolaylıkla tesbit edilir.

Şimdi de entropinin (IX.3.4) ile verilen ifâdesini alıp (IX.2.4) ü de göz önünde tutarak

$$S = -k \sum_i \ln \frac{n_i}{g_i} + kN \quad (\text{IX.4.5})$$

yazılabileceğine dikkat edelim. Diğer taraftan n_i/g_i nin değeri de (IX.4.1) den çekilip (IX.4.5) e yerleştirilirse

$$S = Nk \ln \frac{\mathcal{Z}}{N} + \frac{U}{T} + Nk \quad (\text{IX.4.6})$$

bulunur.

Şimdi de P yi \mathcal{Z} nin fonksiyonu olarak ifâde edebilmek için (IX.3.5) bağıntısına dönüp buradan

$$P = - \frac{dU}{dV} + T \frac{dS}{dV} = - \left(\frac{\partial(U - TS)}{\partial V} \right)_T$$

yazılabileceğine dikkat edelim. Halbuki (IX.4.6) dan dolayı

$$U - TS = - NkT \ln \frac{\mathcal{Z}}{N} - NkT$$

olduğundan neticede

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} \right)_T \quad (\text{IX.4.7})$$

bulunur.

Böylelikle, sistemin mikroskopik özelliklerinin bir özeti gibi telâkki edilebilecek olan dağıtım fonksiyonu bilinirse sistemin toplam iç enerjisi, ve basıncı gibi makroskopik özelliklerini T cinsinden belirlemenin mümkün olduğu görülmüş olmaktadır.

(IX.5) ISININ VE İŞİN İSTATİSTİKSEL ANLAMLARI

Bir sistemin, U iç enerjisinin dU kadar değiştiği bir termodinamik dönüşümüne tâbî tutulduğunu düşünelim. Bu itibarla ve iç enerjinin (IX.1.2) ile verilmiş olan ifâdesini göz önünde bulundurarak, en genel hâlde,

$$dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i + \sum_i n_i d\varepsilon_i \quad (\text{IX.5.1})$$

yazılabilir. Gerçekten de her tâneciğin ε_i enerjisi söz konusu dönüşümü oluşturan dış parametrelerin değişimleri dolayısıyla farklılaşmış olabilir. Kezâ çeşitli hâllerdeki tânecik sayılarını gösteren n_i ler de gerek ε_i lerdeki gerekse sıcaklıktaki değişimler nedeniyle farklılaşmış olabilirler.

Böyle bir dönüşümde sistemin entropisindeki değişim de (IX.4.6) ya binâen, ve $T = 1/k\beta$ olduğunu göz önünde tutarak,

$$dS = Nk \left\{ d(\ln \mathcal{Z}) + \frac{U}{N} d\beta + \frac{\beta}{N} dU \right\} = Nk \frac{d\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}} + kU d\beta + k\beta dU$$

dan ibâret olacaktır. Şu hâlde sisteme ithâl edilen δQ ısı miktarı da, buna göre,

$$Q = T dS = \frac{N}{\beta} \frac{d\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}} + \frac{U}{\beta} d\beta + dU \quad (\text{IX.5.2})$$

olur.

(IX.2.11) ve (IX.2.21) aracılığıyla $d\mathcal{Z}/\mathcal{Z}$ yi saptamak kaabildir; nitekim

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}} &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_i} d\varepsilon_i \right) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left\{ - \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} d\beta - \right. \\ &\quad \left. - \sum_i \beta g_i e^{-\beta \varepsilon_i} d\varepsilon_i \right\} \\ &= - \langle \varepsilon \rangle d\beta - \frac{\beta}{N} \sum_i n_i d\varepsilon_i = - \frac{U}{N} d\beta - \frac{\beta}{N} \sum_i n_i d\varepsilon_i \end{aligned} \quad (\text{IX.5.3})$$

olur. (IX.5.3) eğer (IX.5.2) ye yerleştirilirse

$$\delta Q = - \frac{U}{\beta} d\beta - \sum_i n_i d\varepsilon_i + \frac{U}{\beta} d\beta + \left(\sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i \right)$$

yâni

$$\boxed{\delta Q = \sum_i \varepsilon_i dn_i} \quad (\text{IX.5.4})$$

bulunur. Buna göre de

$$\boxed{\delta W = \sum_i n_i d\varepsilon_i} \quad (\text{IX.5.5})$$

olacaktır.

(IX.6) MİKROHÂL YOĞUNLUĞU KAVRAMI

Çok sayıda tânecikten oluşan bir termodinamik sistemi, hiç değilse prensip itibariyle, Kuantum Mekanîği çerçevesi içinde tasvir etmek mümkündür. Bunun için, bilindiği gibi, sistemin \mathcal{H} HAMILTON operatörünün tanımlanması ve sonra da \mathcal{H} nın özdeğerleri ile özfonksiyonlarının saptanması gereklidir. Sistemin denge hâline tekaabül eden HAMILTON operatörü zamana bağlı olmaz ve Kuantum Mekanîğinde gösterildiği gibi \mathcal{H} nın özdeğerleri de sistemin alabileceği mümkün enerji düzeylerini verir. Bunların tümü sistemin kuvantalaştırılmış

enerji spektrumunu teşkil eder. Mümkün enerji düzeylerinin ayrık olması bunların sayılabilmelerine olanak sağlar.

Gene Kuantum Mekanikinden bilindiği gibi birkaç tânecikten oluşan bir sistemin spektrumunun tasvir ettiği enerji düzeylerinin, kuvantalaştırma olayını iyice açık bir biçimde aksettirecek şekilde ayrık olmalarına karşılık çok sayıda tânecikten oluşan büyük sistemlerde enerjilerin kuvantalaştırılması mevcûd olmakla beraber peşpeşe iki enerji düzeyi arasındaki fark gitgide o kadar azalır ki spektrum ayrık durumdan farklı olarak $N \rightarrow \infty$ için âdetâ sürekli bir spektrum manzarası arzeder.

Öte yandan *HEISENBERG*'in (1901-1976) belirsizlik bağıntılarına göre belirli bir enerji düzeyi ile onu ölçmek için kullanılan zaman arasında

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h$$

bağıntısı vardır. Bu belirsizlik bağıntısı bir sistemin özenerjilerinin kesinlikle ölçülebilmesine mânîdir. Bu itibarla, çok sayıda tânecikten oluşan sistemin mümkün özenerji düzeylerinin sayımını kolaylaştırmak için, δE makroskopik ölçeğe göre çok küçük fakat mikroskopik ölçeğe göre ise peşpeşe iki enerji düzeyi arasındaki farktan çok büyük bir enerji aralığı olmak üzere, sistemin bütün spektrumunu aynı δE genişliğini haiz aralıklara bölelim. Şu hâlde δE aralığı böyle bir sistemin mümkün enerji düzeylerinden pekçoğunu içerebilecektir.

Eğer E ile $E + \delta E$ enerjileri arasında kalan enerji düzeylerinin sayısını (ya da başka bir deyimle sistemin mikrohâllerinin sayısını) $\Omega(E)$ ile gösterirsek, δE nin makroskopik yönden çok küçük olması dolayısıyla, bu sayı δE ile orantılı olacaktır :

$$\Omega(E) = \rho(E) \cdot \delta E \quad (\text{IX.6.1})$$

Buradaki $\rho(E)$ ye **mikrohâl yoğunluğu** adı verilir. $\rho(E)$ belirli bir E enerjisi için birim enerji başına hâl sayısını gösterir.

δE nin çok sayıda özenerji düzeyi ihtivâ etmesi nedeniyle bir δE aralığından müteakip δE aralığına geçildiğinde $\Omega(E)$ nin çok az değişmiş olacağı âşikârdır. Bu itibarla $\Omega(E)$ ye E enerji değişkeninin sürekli bir fonksiyonu gözüyle bakmak mümkündür.

Şimdi eğer $\Phi(E)$ ile E nin **altında** bir enerjiiyi haiz mikrohâllerin toplam sayısını gösterirsek, E ile $E + \delta E$ enerji düzeyleri arasındaki mikrohâllerin, toplam sayısı olan $\Omega(E)$ nin $\Phi(E)$ cinsinden

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E \quad (\text{IX.6.2})$$

ifâdesiyle verileceği derhâl kolaylıkla görülür.

(IX.6.1) ile (IX.6.2) nin karşılaştırılmasından

$$\delta(E) = \frac{d\Phi}{dE} \quad (\text{IX.6.3})$$

olduğu anlaşılmaktadır.

$\Omega(E)$ nin $\Phi(E)$ aracılığıyla nasıl elde edilebileceğine iki basit örnek vereceğiz.

Önce L uzunluğundaki tek boyutlu bir kutuda bulunan m kütleli tek bir tâneciği göz önüne alalım. Kuantum Mekanikinden, böyle basit bir sistemin mümkün enerji düzeylerinin, $n=1,2,\dots$ olmak üzere,

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

ile verildiği bilinmektedir. Şu hâlde belirli bir E enerjisi için n nin değeri

$$n = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE}$$

den ibâret olacaktır. Peşpeşe kuantik hâller, birbirlerinden yalnızca bir birim farkedilen n değerlerine tekaabül ettikleri için belirli bir E enerjisinden ya da ona tekaabül eden $n = 2L \sqrt{2mE}/h$ kuantum sayısından daha alt düzeydeki bütün enerji düzeylerinin $\Phi(E)$ sayısı, şu hâlde n den ibâret olacaktır :

$$\Phi(E) = n = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE} .$$

Buna göre, tek boyutlu bir kutuya hapsedilmiş bir tâneciğin bir δE enerji aralığında kalan bütün mümkün özenerji düzeylerinin sayısı

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{E}} \delta E$$

olacaktır.

Bir ikinci örnek olarak, bu sefer, her bir kenarı L ye eşit üç boyutlu bir küp içindeki m kütleli tek bir tâneciğin bir δE enerji aralığında kalan bütün mümkün özenerji düzeylerinin $\Omega(E)$ sayısını hesaplayalım. Kuantum Mekanikinden böyle bir tâneciğin haiz olabileceği enerjinin ($n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$ olmak üzere)

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{IX.6.4})$$

ifâdesi uyarınca kuvantaştırılmış olduğunu bilmekteyiz. Eksenleri, sırasıyla n_x, n_y ve n_z ile gösterilen dik kartezyen referans sistemi **sayılar uzayını** oluşturur. Bu uzayda söz konusu üç kuantum sayısı ise, adımı bire eşit übik bir şebeke meydana getirirler. E nin belirli bir değeri için (IX.6.4) den

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L}{h}\right)^2 \cdot 8mE \equiv R^2$$

olması gerektiği, yâni belirli bir E değerine tekaabül eden üç kuantum sayısının

$$R = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE}$$

yarıçaplı bir kürenin yüzeyi üzerinde bulunacakları görülmektedir. Buna göre enerjileri E den küçük olan hâllerin $\Phi(E)$ sayısının bu R yarıçaplı küre içinde n_x, n_y ve n_z nin pozitif değerlerine tekaabül eden ve dolayısıyla hacminin $1/8$ inde bulunan birim-küplerin sayısına eşit olacağı âşikârdır. Şu hâlde

$$\Phi(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{4\pi L^3}{3h^3} (2mE)^{3/2}$$

dir. Buna göre, üç boyutlu bir kutuya hapsedilmiş bir tâneciğin bir E enerji aralığında kalan bütün mümkün hâllerin sayısının da, $V = L^3$ olmak üzere,

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} \delta E \quad (\text{IX.6.5})$$

olacağı tesbit edilmiş olur.

(IX.7) TEKATOMLU İDEAL GAZ HÂLİ

(IX.4) paragrafında bulunmuş olan sonuçları tekatomlu ideal gazlara uygulayabilmek için hareket noktası olarak (IX.2.11) ile tanımlanmış olan \mathcal{Z} dağıtım fonksiyonunu seçeceğiz. \mathcal{Z} nin bu tanım bağıntısında bütün mümkün i enerjisi

düzeyleri üzerinden toplam yapılmakta ve enerji düzeylerinin soysuzlaşma dereceleri de g_i istatistiksel ağırlıklarıyla işin içine girmektedir. Bununla beraber, çoğu kere, toplamı enerji düzeyleri üzerinden yapmaktansa ayrı bütün kuvantik hâller üzerinden yapmak daha uygun olabilir. Bu takdirde j indisiyle bütün mümkün kuvantik hâllere işâret etmek üzere, demek ki \mathcal{Z} dağıtım fonksiyonu için

$$\mathcal{Z} = \sum_{\substack{i \\ \text{enerji} \\ \text{düzeyleri}}} g_i e^{-\epsilon_i/kT} = \sum_{\substack{j \\ \text{kuvantik} \\ \text{hâlleri}}} e^{-\epsilon_j/kT} \quad (\text{IX.7.1})$$

yazabiliriz.

Şimdi belirli bir V hacminde bulunan tekatomlu bir ideal gazın bir molekülünü göz önüne alalım. Bu molekülün enerji düzeyleri ancak molekülün yaptığı öteleme hareketi ile belirlenecektir. Çiftatomlu moleküller için problemin daha girift olacağı âşikârdır; çünkü o zaman her molekülü oluşturan atomların birbirlerine nazaran rotasyonundan doğan iç enerjiyi de hesaba katmak gerekecektir.

Bu tekatomlu molekülün enerji düzeyleri (IX.6) da da değinmiş olduğumuz gibi

$$E_{x,y,z} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{IX.7.2})$$

ile verilecektir.

Şu hâlde, söz konusu tek atomlu ideal gaza tekaabül eden \mathcal{Z} dağıtım fonksiyonu da (IX.7.1) ve (IX.7.2) ye binâen

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{E_{x,y,z}}{kT} \right] \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] \\ &= \left\{ \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2 n_x^2}{8mkT V^{2/3}} \right] \right\} \left\{ \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2 n_y^2}{8mkT V^{2/3}} \right] \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2 n_z^2}{8mkT V^{2/3}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{IX.7.3})$$

olur.

Enerjinin hissedilir derecede büyük değerlerine yol açan n_x , n_y ve n_z değerlerinin çok büyük olmaları gerekliliğine karşılık bunlarda vukuu bulan birimsel değişimlerin fevkalâde küçük enerji farklarına yol açması sebebiyle (IX.7.3) deki her bir toplam yerine bir integral ikaame ederek \mathcal{Z} dağıtım fonksiyonunu

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left\{ \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8mkTV^{3/2}}\right) dn_x \right\} \times \left\{ \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_y^2}{8mkTV^{2/3}}\right) dn_y \right\} \times \\ &\times \left\{ \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_z^2}{8mkTV^{2/3}}\right) dn_z \right\} = \left[\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8mkTV^{2/3}}\right) dn \right]^3 \end{aligned}$$

şeklinde yazabiliriz. Buradan, ve

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

olduğunu hatırlayarak, dağıtım fonksiyonunun değeri için

$$\mathcal{Z} = \left[\frac{1}{2} \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{8mkTV^{2/3}}{h^2}} \right]^3 = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{IX.7.4})$$

ve buradan da

$$\ln \mathcal{Z} = \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \ln T$$

bulunur. Şu hâlde tekatomlu moleküllerden oluşan bir ideal gazın basıncı olarak da (IX.7.4) ve (IX.7.5) e binâen

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}$$

yâni

$$\boxed{PV = NkT = RT}$$

bulunur ki bu da zâten çok önceden bildiğimiz ve ilk önce makroskopik ölçüm ve deneyler sonucu saptanmış olan ideal gazların hâl denkleminde başka bir şey değildir.

İdeal gazın U iç enerjisi ise (IX.4.3) ve (IX.7.5) e göre

$$U = NK T^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V = Nk T^2 \left(\frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT \quad (\text{IX.7.6})$$

den ibârettir. Gazın moleküllerinin ortalama enerjisi de

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} kT$$

olur. Son iki sonuç da başka yöntemlerle önceden bulmuş olduğumuz sonuçların aynıdır.

Entropiye gelince; (IX.4.6), (IX.7.5) ve (IX.7.6) dan

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln \frac{\mathcal{Z}}{N} + \frac{U}{T} + Nk \\ &= Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \ln T \right\} + \frac{3}{2} \frac{NkT}{T} + Nk \end{aligned}$$

yâni

$$S = Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right\} \quad (\text{IX.7.7})$$

bulunur. Bu son ifâdeye **SACKUR-TETRODE formülü** adı verilmektedir.

(IX.8) ÖZGÜL ISILAR HAKKINDA EİNSTEİN TEORİSİ

Daha 19. yüzyılın başlarında *DULOG* ve *PETİT* bir katı cismin özgül ısısının yüksek sıcaklıklar için yaklaşık olarak

$$C_V \sim 6 \text{ kal/}^\circ\text{K}$$

olduğunu tesbit etmişlerdi. **DULONG-PETİT kaanûnu** diye bilinegelen bu bağıntıdan düşük sıcaklıklarda C_V nin niçin saptığının ilk akla yakın teorisi *EİNSTEİN* (1879-1955) tarafından verilmiştir.

Kuantum Mekanikinden bildiğimiz gibi lineer bir harmonik osilâtörün haiz olabileceği enerjiler $n = 0, 1, \dots$ olmak üzere

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

ile verilmiştir. Katı cismi bir kristal yapı olarak oluşturan atomların denge durumları civarında sanki lineer harmonik osilâtörler imiş gibi titreşimler yaptıklarını

varsayarsak, tek serbestlik derecesini haiz bu harmonik osilâtörlerin istatistiksel dengenin teessüs etmiş olduğu hâlde haiz olacakları ortalama enerjileri (IX.4.4) e binâen

$$\langle \varepsilon \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\nu} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \right] \right)$$

olur. Bu ifâdedeki toplam, n arttıkça terimlerinin değeri $\exp(-h\nu/\beta)$ kadar azalan bir geometrik dizinin toplamından başka bir şey değildir. Şu hâlde

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \right] = e^{-\beta h\nu/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

olacaktır. Buna göre

$$\langle \varepsilon \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ -\beta \frac{h\nu}{2} - \ln (1 - e^{-\beta h\nu}) \right\} = h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$$

bulunur. Eğer atomların kristal şebekesi içinde yalnız bir yönde değil de 3 serbestlik derecesini haiz olarak, denge durumları civarında rahatça titreştikleri varsayılırsa bu takdirde ortalama enerjilerinin de

$$\langle \varepsilon \rangle = 3 h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \quad (\text{IX.8.1})$$

ifâdesiyle verileceği bilinmektedir. Buna göre katı cismin toplam iç enerjisi, N ile atomların sayısını göstererek,

$$U = N \langle \varepsilon \rangle = 3N h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$$

olur. Şu hâlde sâbit hacimde özgül ısı da

$$C_{\nu} = \frac{dU}{dT} = 3N \frac{h^2 \nu^2}{kT^2} \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (\text{IX.8.2})$$

ifâdesi ile verilecektir. Şimdi

$$\Theta_E = \frac{h\nu}{k} \quad (\text{IX.8.3})$$

ile tanımlanan EİNSTEİN sıcaklığı ithâl edilirse, $R = Nk$ olduğundan

$$C_V = 3R \frac{\Theta_E^2}{T^2} \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (\text{IX.8.4})$$

bulunur.

$x = \Theta_E/T$ nin küçük değerleri için

$$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^2 \left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots\right)}{\left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots\right)^2} \sim 1 - \frac{x^2}{12}$$

olduğundan sıcaklığın büyük değerleri, yâni $T \gg \Theta_E$ için

$$C_V \sim 3R \left(1 - \frac{\Theta_E^2}{12T^2}\right) \quad (\text{IX.8.5})$$

olur ki bu da $T \rightarrow \infty$ için

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3R = 3 \times 8,3143 \text{ J/}^\circ\text{K} = 3 \times 8,3143 \times 0,239 \text{ kal/}^\circ\text{K} \approx 6 \text{ kal/}^\circ\text{K}$$

yâni *DULONG-PETİT* limitini verir. *DULONG-PETİT* limiti ile C_V arasındaki izâfi hatâ ise

$$\delta = \frac{3R - C_V}{3R} \sim \frac{\Theta_E^2}{12T^2}$$

mertebedindedir. Buna göre meselâ $T = \Theta_E$ yâni $T = hv/k$ ise $\delta = 0,08$ ve eğer $T = 2\Theta_E$ yâni $T = 2hv/k$ ise $\delta = 0,02$ olacaktır.

(IX.9) FERMİ-DİRAC İSTATİSTİĞİ

MAXWELL-BOLTZMANN istatistiğinin, birbirlerinden ayırdedilebilen özdeş ve mümkün kuvantik hâlleri doymuş (*satüre*) olmayan tâneciklerden oluşan sistemlere uygulandığını gördük. Bu paragrafta ise birbirlerinden ayırdedilemeyen ve *W.PAULİ*'nin (1901-1958) **bağdaşmazlık ilkesi** uyarınca aynı bir kuvantik hâlde birden fazla tâneciğin bulunamayacağı tâneciklerden oluşan sistemlerin istatistiğini incelemek istiyoruz. Bu özelliği haiz tâneciklerin yarım spinli olduklarını ve çarpık-bakışimli (*antisimetrik*) dalga fonksiyonlarıyla temsil edildiklerini Kuantum Mekanikinden biliyoruz. Bunlara genel olarak **fermion** adı verilir. Meselâ, bu özellikleri dolayısıyla, elektron bir fermiyondur.

Şimdi gene aynı bir ε_i özenerjisine g_i adet (soysuzlaşmış) kuvantik hâl tekaabül ettiğini varsayalım. Meselâ söz konusu olan fermiyonlar eğer bir magnetik olan içinde bulunuyorlarsa, bunların aynı bir ε_i özenerji değeri için spinleri ya $+1/2$ ya da $-1/2$ olacağından bu özenerji düzeyine tekaabül eden soysuzlaşma derecesi $g_i = 2$ olacaktır. Merkezil bir alandaki bir tâneğin hareketi söz konusu olduğunda bu tâneğin enerjisi yörüngesel açılal momentin haiz olabileceği $(2l+1)$ adet mümkün yönden bağımsızdır. Bu itibarla tâneğin aynı bir ε_i özenerjisine $g_i = 2l+1$ adet kuvantik hâl tekaabül etmektedir. Eğer göz önüne alınmış olan tânecek üstelik bir fermiyon ise bunun aynı bir ε_i özenerjisine tekaabül eden mümkün kuvantik hâl sayısı (yâni soysuzlaşma derecesi) spinlerin yönlerinin de hesaba katılmasıyla $g_i = 2(2l+1)$ olur.

PAULİ'nin bağdaşmazlık ilkesi aynı enerjili iki fermiyonun aynı bir kuvantik hâlde bulunamayacaklarını beyân ettiğinden g_i soysuzlaşma derecesinin, aslında, bu ilkeyi çiğnemeksizin aynı bir enerji düzeyinde bulunabilecek fermiyonların maksimum sayısını gösterdiği anlaşılmaktadır. Şu hâlde, fermiyonlar söz konusu olduğunda, i -ninci enerji düzeyindeki fermiyonların n_i sayısı bu düzeye tekaabül eden g_i soysuzlaşma derecesinden daha büyük olamaz: $n_i \leq g_i$.

Buna göre g_i adet kuvantik hâlin n_i adet fermiyona kaç türlü tekaabül ettirebileceğinin sayısı g_i nesnenin n_i -şer n_i -şer kombinezonlarının sayısından ibâret olacaktır :

$$\Omega_i = \binom{g_i}{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (\text{IX.9.1})$$

Şu hâlde her bir enerji düzeyine tekaabül eden n_1, n_2, \dots tânecek sayılarını göz önüne alarak aynı bir makrohâle tekaabül eden mikrohâllerin sayısının

$$\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (\text{IX.9.2})$$

olacağı anlaşılmaktadır.

Sistemin istatistiksel denge durumuna tekaabül eden dağılımlar, daha önce de görmüş olduğumuz gibi, Ω nın

$$\left. \begin{aligned} N &= \sum_i n_i = \text{sâbit} \\ U &= \sum_i n_i \varepsilon_i = \text{sâbit} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX.9.3})$$

yan şartları altında maksimum olmasını temin eden n_i değerleridir.

STİRLİNG yaklaşımı aracılığıyla (IX.9.2) den

$$\ln \Omega = \sum_i g_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i - \sum_i (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) \quad (\text{IX.9.4})$$

bulunur. Mesele (IX.9.3) yân şartları altında (IX.9.4) ün maksimumunu bulmaktır. Bunun için de gerek (IX.9.3), gerekse (IX.9.4) den diferansiyel alıp $-d(\ln \Omega) = 0$ vazedelim:

$$-d(\ln \Omega) = \sum_i \left\{ \ln n_i - \ln (g_i - n_i) \right\} dn_i = 0 \quad (\text{IX.9.5})$$

$$dN = \sum_i dn_i = 0 \quad (\text{IX.9.5})$$

$$dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (\text{IX.9.7})$$

Şimdi α ve β iki *LAGRANGE* çarpanı olmak üzere (IX.9.6) yı α ve (IX.9.7) yi de β ile çarpıp (IX.9.5) e ekleyelim :

$$\sum_i \left\{ (\ln n_i - \ln (g_i - n_i)) + \alpha + \beta \varepsilon_i \right\} dn_i = 0 \quad (\text{IX.9.8})$$

olur. dn_i ler keyfî olduklarından bu son eşitliğin gerçekleşebilmesi için dn_i lerin katsayılarının özdeş olarak sıfır olmaları gerekir; buradan da n_i dağılımının istatistiksel denge durumuna tekaabül eden değerinin :

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}$$

şeklinde olması gerektiği saptanmış olur. (IX.9.9) ifâdesine **FERMİ-DİRAC dağılım kaanûnu** denilmektedir.

Buradaki β parametresi tıpkı *MAXWELL-BOLTZMANN* dağılım kaanûnundaki gibi bir rol oynar ve istatistiksel dengedeki bir fermiyon gazının sıcaklığı da

$$T = \frac{1}{k\beta} \quad (\text{IX.9.10})$$

bağıntısıyla tanımlanır. α parametresine gelince, bu da

$$N = \sum_i n_i = \sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1}$$

şartından saptanabilir. Bununla beraber, genellikle, boyutları enerji boyutları olan ve

$$\varepsilon_F = -\frac{\alpha}{kT} \quad (\text{IX.9.11})$$

diye tanımlanan bir büyüklük ithâl edilir. Buna binâen de

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_F)/kT} + 1} \quad (\text{IX.9.12})$$

olur. ε_F çoğu hâlde pozitif bir değeri haiz olup fiziksel uygulamalarda ve genellikle katı cisimlerin elektronik teorisinde çok önemli bir rol oynar. ε_F ye **FERMİ enerjisi** ve

$$\Theta_F = \frac{\varepsilon_F}{k} \quad (\text{IX.9.13})$$

ile tanımlanan sıcaklığa da **FERMİ sıcaklığı** adı verilir.

Şimdi bir metal içindeki serbest elektronları göz önüne alalım. Bunlara tekaabül eden enerji seviyelerinin soysuzlaşma derecesi tıpkı belirli bir V hacmine hapsedilmiş olan serbest tâneciklerin enerji seviyelerinin soysuzlaşma dereceleri gibidir, şu farkla ki metal içinde zıt yönlü spinli iki grup elektron olduğundan soysuzlaşma derecesi de tâneciklerinkinden 2 misli büyük olacaktır. Şu hâlde ve (IX.6.5) ifâdesini göz önünde tutarak ve fermiyonların *PAULİ* ilkesine uymaları dolayısıyla her hâlde ancak bir elektronun bulunması gerektiğini unutmayarak, metalde elektronların enerjilerinin sürekli olduğu kabul edilebilen üst iletim şeritleri için

$$\Omega(E) = \Delta g(E) = 2 \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} \Delta E \quad (\text{IX.9.14})$$

olduğu, yâni fermiyonların soysuzlaşma derecesinin enerjilerinin kareköküyle orantılı olarak artacağı saptanmış olur. E ile $E + \Delta E$ arasındaki aralıkta bulunan elektronların Δn sayısı için

$$\Delta n = \frac{\Delta g(E)}{e^{(E - \varepsilon_F)/kT} + 1}$$

yazılabilir. Buradan ve (IX.9.14) ifâdesinden, artık Δn ve ΔE nin de birinci mertebeden sonsuz küçük olabildiklerini kabul ederek

$$dn = \frac{4 \pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{E} dE}{e^{(E-\epsilon_F)/kT} + 1} \quad (\text{IX.9.15})$$

olur. Bu, serbest elektronların enerji dağılımı için FERMİ-DİRAC denklemdir. Bu ifâdeyi bütün enerjiler üzerinden integre edersek iletim şeridindeki N toplam elektron sayısını buluruz. Fakat bu integral alma işleminin sonucu, genel hâlde, ancak sonsuz bir seri ile verilebilmektedir. Bununla beraber eğer ϵ_F FERMİ enerjisinin T ye bağlı olmadığı kabul edilirse $T=0$ için N nin ϵ_F FERMİ enerjisine bağlılığı (IX.9.15) den kolayca hesaplanabilir :

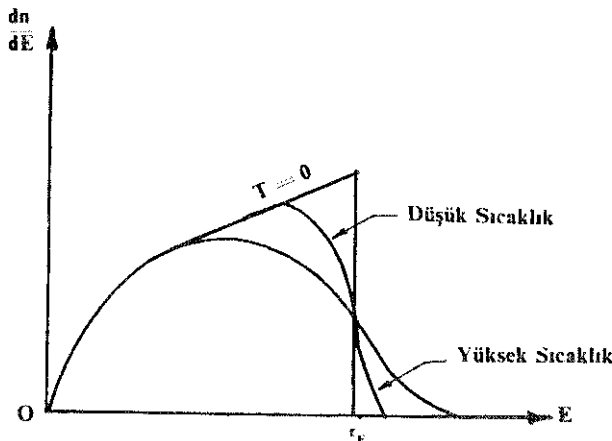
$$N_0 = N(\epsilon_F) = \frac{4 \pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{E} dE = \frac{8 \pi V (2m)^{3/2}}{3h^3} \epsilon_F^{3/2}.$$

Buradan

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N_0}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (\text{IX.9.16})$$

olduğu, yâni metaldeki iletim elektronlarının N_0/V yoğunluğu bilindiğinde elektronların FERMİ enerjisinin de saptanabileceği ortaya konmuş olur.

Şekil: IX.1 ile dn/dE nin E nin fonksiyonu olarak değişimi gösterilmektedir.



Şekil : IX. 2 — FERMİ-DİRAC istatistikinde dn/dE nin E nin fonksiyonu olarak değişimi.

(IX.10) BOSE-EİNSTEİN İSTATİSTİĞİ

Dency, birbirleriyle özdeş fakat birbirlerinden ayırdedilemeyen ve PAULİ'nin bağdaşmazlık ilkesiyle de bağlı olmayan tâneciklerin varlığını göstermiştir. Bu tür tâneciklerden oluşan sistemlerde aynı bir kuvantik hâlde bulunabilen tâneciklerin sayısı sınırlı değildir. Mezonlar, fotonlar, helyum atomu çekirdekleri gibi

spinleri tam sayı ve dalga fonksiyonları da simetrik olan bütün tâneciklerin *MAXWELL-BOLTZMANN* ve *FERMİ-DİRAC* istatistiklerinden farklı bir istatistiğe tâbî oldukları saptanmıştır. Hintli fizikçi *S.N.BOSE*'nin adına izâfeten bu özelliği haiz tâneciklere **bozonlar** ve bunların uydukları istatistiğe de **BOSE-EİNSTEİN istatistiği** denilmektedir.

Bozonların aynı bir makrohâle tekaabül eden farklı mikrohâllerinin sayısını hesaplamak diğer istatistiklere nazaran daha çetrefildir. Hesaplanmak istenen bu farklı mikrohâllerin sayısı, aslında, n_i adet bozonun üst sınır gözetilmeksizin g_i adet kuvantik hâle kaç türlü dağıtılabileceğinin sayısıdır.

Bunu saptamak için, önce, n_i adet bozonu tek bir sıra hâlinde dizelim ve aralarına $(g_i - 1)$ adet perde koyarak bunları g_i adet gruba ayıralım. Her bir grupta aynı bir ϵ_i enerjisine sâhip fakat, farklı g_i adet kuvantik hâlden bir tanesine isâbet eden bozon bulunacaktır.

Böylelikle n_i adet bozon ile $(g_i - 1)$ adet perdenin mümkün bütün düzenlemelerinin sayısı, bir satır üzerine dizilmiş olan $(n_i + g_i - 1)$ nesnenin permütasyonlarının sayısı olan $(n_i + g_i - 1)!$ den ibâret olacaktır.

Fakat bütün bozonlar özdeş ve birbirlerinden ayırdedilmez olduklarından birbirlerinden yalnızca bozonların sırası dolayısıyla farkedilen bütün permütasyonlar farklı bir mikrohâle tekaabül etmiş olmayacaklardır. Bu itibarla $(n_i + g_i - 1)!$ sayısını $n_i!$ ile bölmek gereklidir.

Ayrıca, bozonlar birbirlerinden ayırdedilemedikleri için $(g_i - 1)$ adet perdenin bütün mümkün permütasyonları da gene aynı ve farksız bir mikrohâle tekaabül edecektir. Şu hâlde n_i adet bozonun g_i adet kuvantik hâle farklı dağıtımlarının toplam sayısı

$$\Omega_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (\text{IX.10.1})$$

olacaktır.

Buna göre $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ enerji düzeylerindeki n_1, n_2, n_3, \dots adet bozonun ayırdedilebilir farklı dağılım şekillerinin toplam sayısı

$$\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (\text{IX.10.2})$$

olacaktır.

Bozon sisteminin istatistiksel denge durumuna tekaabül eden n_i değerleri, gene,

$$N = \sum_i n_i = \text{sâbit} , \quad U = \sum_i \epsilon_i n_i = \text{sâbit}$$

yan şartları altında Ω nın maksimumunu temin eden değerler olacaktır. Bundan önceki hâller için yapmış olduğumuz gibi α ve β iki *LAGRANGE* çarpanı olmak üzere, yan şartlı bu maksimum problemi *STİRLİNG* yaklaşım formülünden de yararlanarak çözümlerse n_i ler için

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad (\text{IX.10.3})$$

bulunur. Diğer istatistiklerde olduğu gibi burada da, ısı dengedeki bozonların sıcaklığını gene

$$T = \frac{1}{k\beta} \quad (\text{IX.10.4})$$

ile tanımlarsak

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}} - 1} \quad (\text{IX.10.5})$$

olur. Burada da α parametresi gene

$$N = \sum_i n_i = \sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}} - 1}$$

şartından saptanacaktır. α nın *FERMİ-DİRAC* istatistiğindeki gibi özel bir anlamı yoktur; ve n_i ler negatif olamayacakları için de $\alpha > \epsilon_i/kT$ olmalıdır. T son- suza kadar uzanabildiği için kısaca $\alpha > 0$ olması gerektiği anlaşılır.

(IX.11) FOTON GAZI: *PLANCK* IŞIMA FORMÜLÜ

Şimdi her bir kenarı L uzunluğunda ve iç cidarları da mükemmel yansıtıcı olan bir kübün içinde sâbit bir U ışımaya enerjisinin hapsedilmiş olduğunu varsayalım. Kübün içindeki fotonların istatistiksel dengenin teessüs etmiş olması şartı altında mümkün enerji düzeylerine nasıl dağılacaklarını incelemek istiyoruz.

$h = 6,64 \cdot 10^{-34}$ J. sec olmak üzere, ν frekanslı bir elektromagnetik dalgaya tekaabül eden fotonun enerjisi bilindiği gibi $\epsilon_\nu = h\nu$ den ibâettir. Söz konusu foton gazını incelerken fotonların birbirleriyle etkileşmediklerini, ancak iç cidarlar tarafından soğurulup yayınlandıklarını kabul edeceğiz. Bu itibarla, dağılımların hesabında her ne kadar

$$U = \sum_i \epsilon_i n_i = \sum_\nu h\nu n_\nu = \text{sâbit} \quad (\text{IX.11.1})$$

yan şartı gene geçerli ise de artık fotonların tüm N sayısı sâbit olamaz.

Bundan başka, eğer fotonların bulunduğu kübün boyutları ışınımın ortalama dalgaboyuna nisbetle çok büyükse fotonların müteakip enerji düzeyleri arasındaki fark çok küçük olacağından fotonların spektrumu sürekli imiş gibi de düşünülebilir. Buna göre, ve N nin sâbit olmaması nedeniyle $\alpha = 0$ olacağından,

$$dn = \frac{g(\nu) d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (\text{IX.11.2})$$

yazılabilir.

$g(\nu)$ soysuzlaşma derecesini, ya da başka bir deyimle **kuvantik hâl yoğunluğu** hesaplamak için kenarı L olan küp içindeki durağan bir elektromagnetik dalganın ifâdesinin

$$\Psi_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z) = C \sin\left(k_x \pi \frac{x}{L}\right) \sin\left(k_y \pi \frac{y}{L}\right) \sin\left(k_z \pi \frac{z}{L}\right) \quad (\text{IX.11.3})$$

şeklinde olduğuna dikkati çekelim. Burada C ile bir sâbit ve

$$\mathbf{k} = k_x \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y + k_z \mathbf{e}_z$$

ile de dalganın **yayıma vektörü** gösterilmiştir. $|\mathbf{k}|$ ile λ dalgaboyu arasındaki bağıntı, dalganın cidarlar üzerinde düğüm noktaları oluşturması gereğinden ortaya çıkar :

$$\frac{|\mathbf{k}|}{2L} = \frac{1}{2L} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \sqrt{\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2} = \omega = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\epsilon}{hc}. \quad (\text{IX.11.4})$$

Her fotonun haiz olduğu kuvantik hâl kendisine tekaabül eden elektromagnetik dalganın \mathbf{k} yayılma vektörünün bileşenlerinin değerleriyle belirlenir. (IX. 11.4) bağıntısı, aynı bir $\epsilon = h\nu$ foton enerjisine k_x, k_y, k_z nin alacağı değerlere göre ∞^3 kuvantik hâl tekaabül edebileceğini göstermektedir.

Şimdi $[k_x, k_y, k_z]$ uzayında $|\mathbf{k}|$ ile $|\mathbf{k}| + d|\mathbf{k}|$ arasında kalan küresel kabuk içindeki bütün pozitif k_x, k_y, k_z değer üçlülerinin sayısını yâni $d|\mathbf{k}|$ ya

tekaabül eden $d\nu$ frekans aralığına isâbet eden bütün kuvantik hâllerin sayısını hesaplamaya çalışalım. Bizi yalnızca $k_x \geq 0, k_y \geq 0, k_z \geq 0$ değerleri ilgilendirdiğinden söz konusu küresel kabuğun yalnız 1/8 ini hesaba katacağız demektir. Buna göre aradığımız sayı

$$\frac{1}{8} (4\pi |\mathbf{k}|^2 d|\mathbf{k}|) \quad (\text{IX.11.5})$$

dir. Elektromagnetik dalgaların hızı c olmak üzere ve $\lambda = c/\nu$ olması hasebiyle (IX.11.4) den

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{c}{2L} |\mathbf{k}|, \quad d\nu = \frac{c}{2L} d|\mathbf{k}| \quad (\text{IX.11.6})$$

yazılabileceğinden

$$\frac{1}{8} (4\pi |\mathbf{k}|^2 \cdot d|\mathbf{k}|) = \frac{1}{8} 4\pi \left(\frac{2L\nu}{c}\right)^2 \left(\frac{2L d\nu}{c}\right) = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (\text{IX.11.7})$$

olur.

Ancak şurasına da dikkat etmek gerekir ki herhangi bir yayılma doğrultusu verildiğinde, fotona tekaabül eden elektromagnetik dalganın yayılma doğrultusuna dik iki polarizasyon düzlemi olacağından belirli bir $\varepsilon = h\nu$ foton enerjisine tekaabül eden fotonların mümkün kuvantik hâllerinin toplamı da (IX.11.7) nin 2 katı olacaktır. Şu hâlde

$$g(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (\text{IX.11.8})$$

dür. Buna binâen, foton sayısı da (IX.11.2) ye göre

$$dn_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (\text{IX.11.9})$$

olur. Buradan da birim hacim başına ν frekanslı ışımaya enerjisinin, yâni **ışımaya enerjisi yoğunluğunun**

$$\boxed{\frac{\varepsilon_\nu}{V} dn_\nu = du_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}} \quad (\text{IX.11.10})$$

ile verileceği anlaşılmaktadır. Buna **PLANCK ışımaya kaanûnu** adı verilir.

Buradan hareketle gene birim hacim başına toplam ışımaya enerjisi hesaplanabilir. $x = h\nu/kT$ vazederek

$$\begin{aligned}
 u &= \frac{U}{V} = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon \nu}{V} \left(\frac{dn_{\nu}}{d\nu} \right) d\nu = \frac{8 \pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \\
 &= \frac{8 \pi k^4}{h^3 c^3} T^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \left(\frac{8 \pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} \right) T^4 = \sigma T^4 \quad (\text{IX.11.11})
 \end{aligned}$$

elde edilir ki bu bir kara cismin toplam ışınma yoğunluğunun cismin sıcaklığının dördüncü kuvvetiyle orantılı olduğunu ifade eden *STEFAN-BOLTZMANN* kanunudur. Burada, değeri diğer evrensel sâbitlerin fonksiyonu olarak belirlenmiş olan σ sâbiti çok önce denel olarak ölçülmüş ; *BOSE-EİNSTEİN* istatistiği bu empirik değeri sonradan teorik olarak te'yid ettiği gibi aynı zamanda σ nın kökenini de açıklayabilen temel bir teori olduğunun kanıtını vermiştir.

(IX.12) İSTATİSTİKLERİN MUKAYESESİ

Şimdiye kadar gördüğümüz üç istatistiğin dağılım fonksiyonlarını topluca ele alırsak

(MB) *MAXWELL-BOLTZMANN*

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \frac{\epsilon_i}{kT}}$$

(FD) *FERMİ-DİRAC*

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}} + 1}$$

(BE) *BOSE-EİNSTEİN*

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}} - 1}$$

dağılım fonksiyonlarının

$$\delta = \begin{cases} 0 : (MB) \\ -1 : (FD) \\ +1 : (BE) \end{cases}$$

olmak üzere

$$\frac{g_i}{n_i} + \delta = e^{\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}}$$

şeklinde tek bir ifâdede toplanabileceği görülür.

$g_i/n_i \gg 1$ yâni $g_i \gg n_i$ olduğu sistemlerde her üç istatistiğin de pratik bakımdan özdeş sonuçlar vereceği kolaylıkla görülür. Bu, yüksek sıcaklıklar için böyledir. Bu itibarla çok düşük sıcaklıklar hâriç olmak üzere kuvantum istatistiğinin ortaya koyduğu etkiler rahatlıkla ihmâl edilebilecektir. Bu da pekçok hâlde *MAXWELL-BOLTZMANN* istatistiğinin başarıyla uygulanabilmesine temel teşkil eder.

ALIŞTIRMALAR VE PROBLEMLER

IX.1. Birbirlerinden bağımsız ve ayırıldilebilen N adet tânecikten oluşan bir sistemde tek bir tâneciğe tekaabül eden dağıtım fonksiyonu z ise tüm sistemin \mathcal{Z} dağıtım fonksiyonunun $\mathcal{Z} = z^N$ şeklinde olacağını gösteriniz.

IX.2. Bir B magnetik alanında ve T sıcaklığında birbirleriyle etkileşmeksizin denge hâlinde bulunan N adet spinden oluşan bir sistem göz önüne alınıyor. Sistemin M toplam magnetik momentini ve χ magnetik duyarlılığını hesaplayınız. $\mu B \ll kT$ ve $\mu B \gg kT$ limit hâllerini inceleyiniz.

IX.3. İkiatomlu ideal bir gaz göz önüne alınıyor. Molekülün, iki atomunu birleştiren doğrunun merkezinde dik bir eksene nazaran eylemsizlik momenti J olsun. Bu takdirde rotasyon düzeylerinin kuvantalaştırılmış olduğu ve soysuzlaşma derecesi $g_l = (2l + 1)$ olan her enerji düzeyinin de $\epsilon_l = \frac{h^2}{8\pi^2 J} l(l+1)$ ile verileceği Kuvantum Mekaniğinden bilinmektedir. Bu takdirde \mathcal{Z} dağıtım fonksiyonu ile alçak ve yüksek T sıcaklıklarında \mathcal{Z} nin T ye nasıl bağlı olacağını saptayınız. Buradan c_v özgül ısısının mütekaabil değerlerini çıkarınız.

IX.4. Hızları v ve $v + dv$ arasında bulunan T sıcaklığındaki fermiyonların sayısının

$$dN = \frac{8\pi Vm^3}{h^3} \frac{v^2}{e^{[(mv^2/2) - \epsilon_f]/kT} + 1} dv$$

ile verileceğini gösteriniz.

IX.5. N fermiyondan oluşan bir sistemin çok düşük sıcaklıklarda haiz olacağı toplam U enerjisinin ifâdesini tesis ediniz.

IX.6. Bir çekirdek içindeki nukleonların protonlar ve nötronlar olmak üzere iki ayrı fermiyon sistemi oluşturduklarını göz önünde tutarak çok düşük sıcaklıklarda çekirdek içindeki nukleonların kinetik enerjilerini belirleyiniz.

IX.7. Birbirleriyle zayıf etkileşmede bulunan $1/2$ spinli N adet tânecikten oluşan yalıtılmış bir sistem olsun. Her bir tânecik sisteme uygulanmış olan B magnetik

alanıyla ya aynı ya da aksi yönde olan bir μ magnetik momentini haiz bulunmaktadır.

1) Sistemin $(U, U + \delta U)$ enerji şeridinde haiz olacağı $\Omega(U)$ mikrohâl sayısını $U \gg \delta U \gg \mu B$ ve $U \ll N\mu B$ varsayımları altında saptayınız. $S = S(U)$ yu hesaplayınız.

2) $U=U(T)$ fonksiyonunu tesis ediniz ve $T < 0$ olup olamayacağını gösteriniz.

IX.8.A) Kuantik bir lineer harmonik osilâtör göz önüne alınıyor.

1) \mathcal{E} dağıtım fonksiyonunu ve buradan da $\langle \epsilon \rangle$ i saptayınız.

2) $\langle \epsilon \rangle = f(T)$ fonksiyonunun değişimini inceliyiniz. $kT \ll \hbar\omega$ ise, ne olur? Eğer $kT \gg \hbar\omega$ ise $\langle \epsilon \rangle$ nin limiti ne olur? Bu limit değer T ve ω ya nasıl bağlıdır?

B) Etkileşmeleri çok zayıf olan ve T sıcaklığında dengede bulunan N adet harmonik osilâtörden oluşmuş bir sistem göz önüne alınıyor. Bu, bir katı cismin atomları için uygun bir model olarak kabul edilebilir.

1. Bu osilâtör topluluğunun C_v özgül ısısını belirleyiniz.

2. $C_v = f(T)$ yi çizin ve $kT \gg \hbar\omega$ için C_v nin limitini bulunuz.

C) Bir katı cisimdeki atomların titreşimlerini incelemek üzere, Kuantum Mekaniğinde, her bir katı cisim atomunun diğerlerinden bağımsız olarak 3 doğrultuda aynı ω frekansıyla titreşim yaptığını kabul eden basit bir model kabul edilir. Bundan ötürü, N atomdan oluşan katı cisim tek bir doğrultuda ω frekansıyla titreşen $3N$ osilâtörden oluşmuş gibi telâkki edilebilir.

1. Katı cisim bir T sıcaklığında dengede bulunuyor iken bir osilâtörün $\langle \epsilon \rangle$ ortalama enerjisini ve katı cismin atomlarının $\langle \epsilon \rangle_{At}$ ortalama enerjisini bulunuz.

2. Katı cismin C_v özgül ısısının $w = \hbar\omega/2kT = \theta/T$ olmak üzere

$$C_v = 3R \frac{w^2 e^w}{(e^w - 1)^2}$$

şeklinde olduğunu gösteriniz.

3. $T \gg \theta$ için $C_v = 3R$ olduğunu ve $T \rightarrow \theta$ için $C_v \rightarrow 0$ olduğunu gösteriniz.

4. $T \ll \theta$ hâli için C_v nin yaklaşık bir ifâdesini bulunuz ve $C_v = f(T)$ yi tesis ediniz.

D) Harmonik olmayan ve enerjisi, kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı olarak

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + bx^4$$

ile verilen lineer bir osilâtör olsun. T kâfi derecede büyük kabul edilmektedir.

1. Bu osilâtörün ortalama kinetik enerjisi nedir? Bunu harmonik osilâtörünkiyle karşılaştırınız.

2. Osilâtörün ortalama potansiyel enerjisi nedir? Harmonik osilâtörünkiyle karşılaştırınız.

3. Toplam ortalama enerjisi nedir?

YARARLANILAN KAYNAKLAR

DERS NOTLARI

FİKRET KORTEK : Isı Teorisi Ders Notları Teksiri, (1971).

METİN KİTAPLARI

- M. ALONSO, E.J. FINN : *University Physics Vol. III: Quantum and Statistical Physics*; 6. baskı; *Addison - Wesley* (1973).
- K. HUANG : *Statistische Mechanik*; *Bibliographisches Institut* (1964).
- E. H. KENNARD : *Kinetic Theory of Gases*; *McGraw - Hill* (1938).
- C. KİTTEL : *Thermal Physics*; *John Wiley and Sons, Inc.* (1969).
- P. T. LANDSBERG : *Thermodynamics*; *Interscience Publ.* (1961).
- B. LEVİCH : *Theoretical Physics, Vol. 2: Statistical Physics, Electromagnetic Processes in Matter*; *Noth-Holland* (1971).
- J. P. LONCHAMP : *Thermodynamique et Introduction à la Physique Statistique*; *Masson et Cie.* (1970).
- W. MACKE : *Thermodynamik und Statistik*; *Akademische Verlagsgesellschaft* (1963).
- P. MORSE : *Thermal Physics*; *W.A.Benjamin. Inc.* (1969).
- E. PERSİCO : *Introduzione alla Fisica Matematica*; *Nicola Zanichelli Editore* (1962).
- F. REİF : *Fundamental of Statistical and Thermal Physics*; *McGraw-Hill* (1965).
- F. REİF : *Statistical Physics, Berkeley Physics Course Vol. 5*; *McGraw-Hill* (1967).
- F. W. SEARS
- G. L. SALİNGER : *Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics*; 3 . baskı; *Addison-Wesley* (1975).
- R. E. SONNTAG
- G. J. van WYLEN : *Fundamentals of Statistical Thermodynamics*; *John Wiley and Sons* (1966).

- P. R. WALLACE : *Mathematical Analysis of Physical Problems; Holt, Rinehart and Winston, Inc. (1972).*
- G. J. van WYLEN
R. E. SONNTAG : *The Fundamentals of Classical Thermodynamics; 2. baskı; John Wiley and Sons (1973).*
- M. W. ZEMANSKY : *Heat and Thermodynamics; 5 baskı; McGraw-Hill (1968).*

PROBLEM KİTAPLARI

- M. M. ABBOTT
H. C. van NESS : *Schaums Outline Series: Theory and Problems of Thermodynamics; McGraw-Hill (1972).*
- B. M. BUDAK
A. A. SAMARSKİİ
A. N. TIKHONOV : *A Collection of Problems on Mathematical Physics; Pergamon Press (1964).*
- H. DEMANGE
G. GERMAIN
M. NOTIN : *Comprendre et Appliquer la Thermodynamique; Masson et Cie (1973).*
- M. CHAHİNE
M. DEVAUX : *Problemes de Thermodynamique Statistique; Dunod (1968)*
- M. HULİN : *Thermodynamique (premier et second principes); Armand Colin (1974).*
- M. HULİN : *Thermodynamique (les fonctions thermodynamiques et leurs applications); Armand Colin (1974).*
- N. HULİN-JUNG
J. KLEİN : *Mécanique Quantique-Thermodynamique: Travaux Dirigés; Hermann (1972).*
- P. T. LANDSBERG
(editor) : *Problems in Thermodynamics and Statistical Physics; Pion Limited (1971).*
- N. N. LEBEDEV,
İ. P. SKALSKAYA
Y. S. ULFAND : *Problems of Mathematical Physics; Prentice-Hall, Inc. (1965).*
- H. LUMBROSO : *Thermodynamique, 100 Exercices et Problèmes Résolus; Ediscience (1973).*
- G. Le MORVAN : *Mécanique et Thermodynamique, Licence, Exercices avec Solutions; Vuibert (1973).*
- P. PROVOST,
A. PROVOST : *Problèmes de Thermodynamique; Masson et Cie. (1973).*

İÇİNDEKİLER

<i>İTHAF</i>	V
<i>ÖNSÖZ</i>	VII

BİRİNCİ KISIM : KLÂSİK TERMODİNAMİK

I. BÖLÜM

TEMEL KAVRAMLAR VE TERMODİNAMİĞİN BİRİNCİ İLKESİ

(I.1)	Giriş	3
(I.2)	Isı ve iş; termodinamiğin birinci ilkesi	6
(I.3)	Enerji denklemi	10
(I.4)	Diferansiyel termoelâstik (<i>ısılesnek</i>) katsayılar	14
(I.5)	İdeal gazlara uygulama	16
	Alıştırmalar ve problemler	19

II. BÖLÜM

TERMODİNAMİĞİN İKİNCİ İLKESİ VE ENTROPİ KAVRAMI

(II.1)	Tersinmez süreçler	27
(II.2)	Termodinamiğin ikinci temel ilkesi	28
(II.3)	Isı makinalarının verimi; <i>Carnot</i> teoremi	31
(II.4)	<i>Carnot</i> çevrimi	34
(II.5)	Termodinamik sıcaklık ölçeği	36
(II.6)	<i>Clausius</i> eşitsizliği	37
(II.7)	Entropi	40
(II.8)	İdeal bir gazın entropisi	42
(II.9)	İki ideal gazın karışımının entropisi	43
(II.10)	Entropinin istatistiksel anlamına giriş	45
	Alıştırmalar ve problemler	46

III. BÖLÜM

TERMODİNAMİĞİN ÜÇÜNCÜ İLKESİ

(III.1)	Serbest enerji ya da <i>Helmholtz</i> fonksiyonu	52
(III.2)	<i>Nernst</i> kaanûnu; termodinamiğin üçüncü temel ilkesi	53
(III.3)	Hâl değişkenlerinin mutlak sıfır civarındaki davranışları	55
	Alıştırmalar ve problemler	59

IV. BÖLÜM

TERMODİNAMİK POTANSİYELLER

(IV.1)	Serbest entalpi ya da <i>Gibbs</i> fonksiyonu	64
(IV.2)	<i>Helmholtz</i> ve <i>Gibbs</i> fonksiyonlarının fiziksel anlamları	65
(IV.3)	Termodinamik potansiyel kavramı ve genel denge şartları	66
(IV.4)	Karakteristik fonksiyon	67
(IV.5)	Kalorimetrik katsayılar	69
	Alıştırmalar ve problemler	70

V. BÖLÜM

FAZ DEĞİŞİMLERİ

(V.1)	Hâl değişimleri	73
(V.2)	Gizli faz değişim ısısı	75
(V.3)	<i>Clapeyron</i> bağıntısı	76
	Alıştırmalar ve problemler	78

VI. BÖLÜM

ÖZEL TERMODİNAMİK SİSTEMLER

(VI.1)	Işınımın termodinamiğine giriş	82
(VI.2)	Gerilim altındaki bir çubuğun termodinamiği	84
(VI.3)	Paramagnetik bir cismin termodinamik özellikleri	87
(VI.4)	Üstün iletken bir metalin hâl değişimi	90
	Alıştırmalar ve problemler	93

İKİNCİ KISIM: KİNETİK TEORİ

VII. BÖLÜM

GAZLARIN KİNETİK TEORİSİ

(VII.1)	<i>Boltzmann</i> transport denklemi	101
(VII.2)	<i>Enskog</i> transport denklemi	107
(VII.3)	<i>H</i> -Teoremi	110
(VII.4)	<i>Maxwell-Boltzmann</i> dağılım fonksiyonu	112
(VII.5)	Bir foton gazının basıncı	117
(VII.6)	<i>H</i> fonksiyonu ile <i>S</i> entropisi arasındaki ilişki	118
(VII.7)	Korunum denklemleri	119
(VII.8)	Rölâksasyon zamanlı transport denklemi	122
(VII.9)	Bir elektron gazının elektrik iletkenliği	124
	Alıştırmalar ve problemler	126

ÜÇÜNCÜ KISIM: ISI İLETİMİ

VIII. BÖLÜM

ISI İLETİMİ

(VIII.1)	Isı akışı	131
(VIII.2)	Isı iletimi denklemi	134
(VIII.3)	Isı iletiminde lineer sınır şartları	136
(VIII.4)	Isı iletiminde lineer olmayan sınır şartları	138
(VIII.5)	Isı iletimi denkleminin bakışım (<i>simetri</i>) özellikleri	141
(VIII.6)	Isı iletimi denkleminin çözümünün tekliği	142
(VIII.7)	<i>Green</i> fonksiyonu	146
(VIII.8)	<i>Green</i> fonksiyonunun önemli bir özelliği: karşılık teoremi	148
(VIII.9)	Isı iletimi denkleminin formel çözümü	150
(VIII.10)	Isı iletimi denkleminin çözümüne ve <i>Green</i> fonksiyonuna örnekler	153
	Alıştırmalar ve problemler	165

DÖRDÜNCÜ KISIM: İSTATİSTİKSEL MEKANİKLER

IX. BÖLÜM

ETKİLEŞMESİZ TÂNECİKLERİN İSTATİSTİKSEL MEKANİKLERİ

(IX.1)	İstatistiksel denge	171
(IX.2)	<i>Maxwell-Boltzmann</i> istatistiği	173
(IX.3)	Entropi	177
(IX.4)	Dağıtım fonksiyonu	179
(IX.5)	Isı ve ışın istatistiksel anlamları	181
(IX.6)	Mikrohâl yoğunluğu kavramı	182
(IX.7)	Tekatomlu ideal gaz hâli	185
(IX.8)	Özgül ısılar hakkında <i>Einstein</i> teorisi	188
(IX.9)	<i>Fermi-Dirac</i> istatistiği	190
(IX.10)	<i>Bose-Einstein</i> istatistiği	194
(IX.11)	Foton gazı : <i>Planck</i> ışınım formülü	196
(IX.12)	İstatistiklerin mukayesesi	199
	Alıştırmalar ve problemler... ..	200
YARARLANILAN KAYNAKLAR		203
İÇİNDEKİLER		205