

MIKROSKOPİK TEDRİ VE MAKROSKOPİK ÖLÇMELER

Bulduğumuz süreçlerde bir çok parçacıktan oluşan sistemlerin makroskopik davranışlarını anlatmaya yarayan (ısı, mutlak sıcaklık ve entropi) bir kaç parametre almak faydalıdır. Bunların makroskopik ölçmelere de yatkın olması lazımdır. Teori ile deney arasındaki herhangi bir karşılaştırmaya bu ölçmelerin yapılması gerektirir. Standart bir sistem seçilir.

$T_t = 273.16$ sıvıya bağlı noktası. (Mutlak sıcaklık değeri)

Bu seçimin nedeni bu üç durumu (katı, sıvı, gaz) denge halinde tutulmuş basınç ve sıcaklığın yalnız bir belirli değerinin varolanmasıdır.

Bu kabulün sabit hacimli bir ideal gazlı termometre ile nasıl ölçüleceğiyle ilgili açıklayalım.

$$pV = NkT$$

durum denkleminde göre bu termometre ürettiği ölçülen gazın sayısı mutlak sıcaklığı ile doğru orantılıdır. Buna göre termometre sayısı oranlarının mutlak sıcaklık oranlarının altından ölçülmesi izin verilir.

(A)

T_A
 P_A

(B)

T_B
 P_B

3'ün noktasındaki su alın.

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

$$T_A = 273.16 \frac{P_A}{P_t} \text{ } ^\circ K$$

$$R = (8.31434 \pm 0.00035) \text{ joule / mol-degre}$$

$$N_A = (6.02252 \pm 0.00005) \cdot 10^{23} \text{ molekül / mol}$$

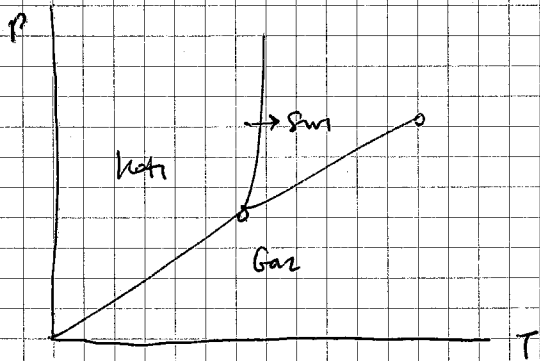
$$k = (1.38054 \pm 0.00006) \times 10^{-16} \text{ erg / derece}$$

$$\theta_c \equiv (T - 273.15) \text{ Celcius derecesi}$$

5.2. Yüzey, alçak mütela sıcaklıklar:

Bir maddenin katı noktası, bu maddenin katı-sıvı durumların birlikteliği derecede olduğu sıcaklıktır. Bu sıcaklığın yukarıdaki maddeler için olan bir maddenin

keyfiyatı noktası, bir maddenin sıvı-gaz durum birlikteliği derecede bulunduğu sıcaklıktır.
(1 atm basıncı)



$$kT \sim \frac{\bar{E} - E_0}{\beta}$$

Her sistem mümkün olan en düşük enerjiye yani E_0 taban durumu enerjisine sahip olduğundan, mutlak sıcaklığın mümkün olan bir minimum $T=0$ değere sahip olduğu anlaşıyor.

$$\theta_F \equiv 32 + 1.8 \theta_c \text{ Fahrenheit}$$

Mutlak sıcaklığın bir üst sınırı yoktur.

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln Z}{\partial E}$$



$E \rightarrow E_0$ olduğu durumda $\partial \ln Z / \partial E \rightarrow \infty$ çok büyük

Böylelikle $\ln Z_0$ en fazla β baranagında olur. Şeklinde de yüksek enerjilere göre çok küçük olur.

$$E \rightarrow E_0 \text{ yaklaşıncaya } S \rightarrow 0$$

$$\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial E} \sim \frac{1}{\bar{E} - E_0}$$

$$T \rightarrow 0 \text{ oluncaya } S \rightarrow 0$$

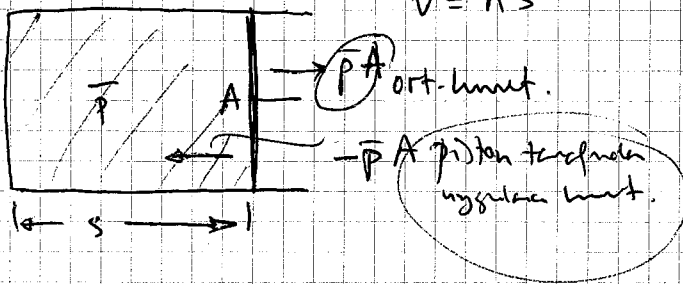
Termodinamik 1. Yasa.

5.3 İş, iç enerji ve ısı:

$$\Delta \bar{E} = W + Q$$

İş: Bir sistem üzerine yapılan makroskobik iş; sistem sızdırlık bahiminden yalıtıldığı (ya da adiabatik olarak) ve bir dış parametre değişikliğinde sistemin ort. enerjisindeki artma.

Yarı durgun bir süreç, yani, incelenmekte olan sistemin her an durgun duruma yakın kalmak için yeterince yavaş süratlen bir süreci tartışalım. Buna göre bir alışkanın (yani ya bir gaz ya da bir sıvının) halini göz önüne alalım ve yarı durgun bir süreçte bu alışkan üzerine yapılan iş için bir ifade çıkaralım.



$$V = As$$

Sığa değişim

$$dV = A ds$$

Buna göre alışkan üzerine yapılan iş,

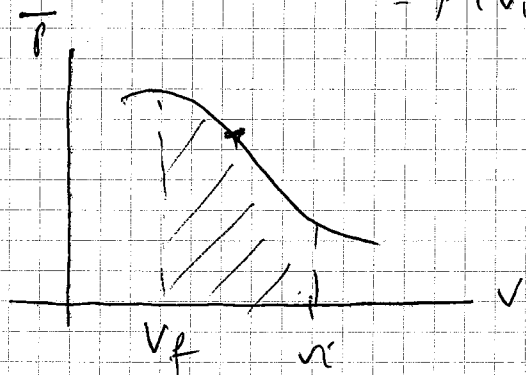
$$dW = (-\bar{p}A) ds = -\bar{p}(A ds) = -\bar{p}A dV$$

$$\boxed{dW = -\bar{p}A dV}$$

$$\bar{p} = \text{const} \Rightarrow W = -\bar{p}(V_f - V_i) = \bar{p}(V_i - V_f)$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \bar{p} dV = \int_{V_f}^{V_i} \bar{p} dV$$

$$W = \begin{cases} + & V_f < V_i \\ - & V_f > V_i \end{cases}$$



5.4. Isı Sığası:

Makrodurum T mutlak sıcaklığı ve y ile gösterilen diğer makroskobik parametreler kümesi ile belirtilen bir makroskobik sistem den. ($y \equiv (\bar{V}, \bar{p}, \dots)$)
 Öteki bütün y parametreleri sabit tutularak T sıcaklığındaki bir sisteme dQ ısı miktarının verildiğini varsayalım. Sonuç olarak, sistemin sıcaklığı sonucu küçük dT kadar değişecektir.

$$C_y \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad \text{ısı sığası.}$$

$$C_y \equiv C_y(T, y)$$

Maddenin yalnız miktarına bağlı olan fakat miktarına bağlı olmayan bir miktarı öz ısı tanırız. Maddenin $\bar{V}$ molünün (veya m gramının) C_y ısı sığasını mol ısıya gr sığasına böleriz.

$$C_y \equiv \frac{1}{\bar{V}} C_y = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad \text{mol sığası öz ısı}$$

$$c_y = \frac{1}{m} C_y \quad \text{gr } h \text{ öz ısı.}$$

En basit durum, sistemin (V kısmı gibi) bütün dış parametrelerinin sabit kalması sürecinde sabit tutulduğu durumdur. Bu halde sistem izotermik bir iş görülmeyeceğinden

$$dQ = d\bar{E} \text{ dir.}$$

Yani soğumalar ve ısıtma iz enerjisi artımını içine alır.

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = \left(\frac{d\bar{E}}{dT} \right)_x$$

$$C_x > 0 \text{ her zaman.}$$

Her atomun 3 serbestlik derecesi var. Her serbestlik derecesi $\frac{1}{2} kT$ enerji taşır.

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N_A k T = \frac{3}{2} R T \quad R = N_A k$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

$$= 12.47 \text{ Joule / mol-degre}$$

5.5. Entropi

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Gerçekten sistemin ısı kapasitesinin ısı farkı ile ilişkisini belirleyelim.

$$dS = \frac{dQ}{dT} = \frac{C_X(T) dT}{dT}$$

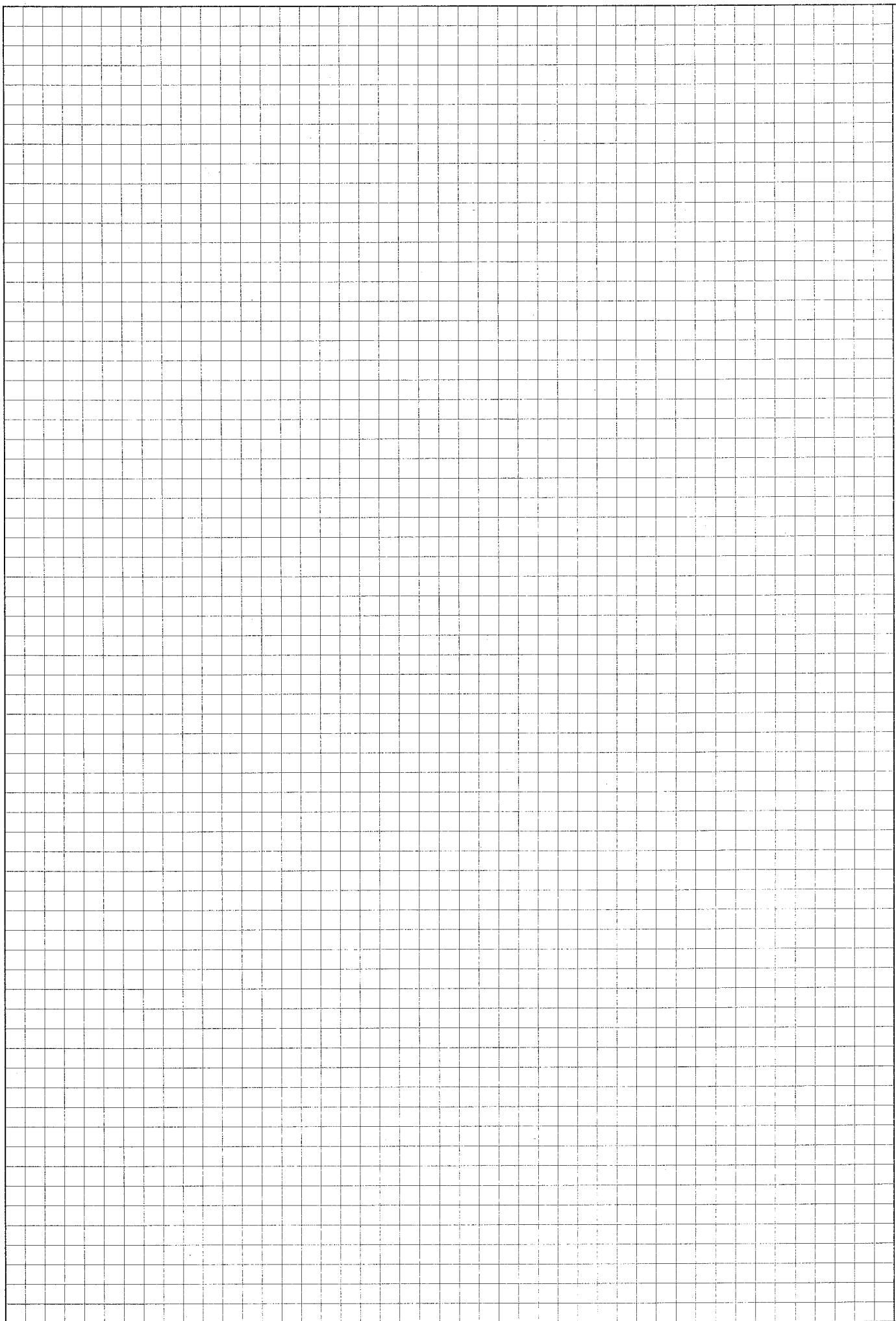
Şimdi sistemin dış parametrelerinin değerlerinin aynı olduğu bir ısı farkı için makrodurumdaki entropinin hesaplanmasını görelim.

$$S_a \equiv S(T_a)$$

$$S_b \equiv S(T_b)$$

$$S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_X(T)}{T} dT$$

$$C_X = 8.6 \text{ J/K} \Rightarrow S_b - S_a = C_X (\ln T_b - \ln T_a) = C_X \ln \frac{T_b}{T_a}$$



BS K