PETER ATKINS

"Bu kitabı okumak büyük keyif."
–Paul Davies

EVRENİ YÖNETEN DÖRT YASA

Enerji, Termodinamik, Entropi ve Zaman Hakkında Bilmek İstediğiniz Her Şey

ALFA BİLİM

2580 | ALFA | BİLİM | 68

EVRENİ YÖNETEN DÖRT YASA

PETER ATKINS

1940 yılında İngiltere'de doğan ünlü kimyager P. Atkins, Oxford Üniversitesi Lincoln College emekli öğretim üyesidir. Üniversitelerde lisans ve yüksek lisans seviyesinde okutulan *Physical Chemistry* [*Fiziksel Kimya*], *General Chemistry* [*Genel Kimya*], *Inorganic Chemistry* [*İnorganik Kimya*] ve *Molecular Quantum Mechanics* [*Moleküler Kuantum Mekaniği*] gibi ders kitaplarının yanı sıra genel okuyucu kitlesi için çok sayıda popüler bilim kitapları da kaleme almıştır. Atkins, İngiliz National Secular Society [Ulusal Laik Topluluk] üyesidir.

ESER BAKDUR

1984'te İstanbul'da doğdu. 2002'de Beşiktaş Atatürk Anadolu Lisesini, 2007'de Bilkent Üniversitesi Felsefe Bölümünü bitirdi. 2009'da ODTÜ Felsefe Bölümünde bilim felsefesi alanında uzmanlaşarak felsefe yüksek lisans çalışmalarını tamamladı. Felsefe ve özellikle bilim felsefesi alanında akademik çeviriler yapmaktadır.

Evreni Yöneten Dört Yasa
© 2013. ALFA Basım Yayım Dağıtım San. ve Tic. Ltd. Şti.

Four Laws - That Drive The Universe
© 2007, Peter Atkins

Kitabın Türkçe yayın hakları Akcalı Telif Hakları Ajans aracılığıyla Alfa Basım Yayım Dağıtım San. ve Tic. Ltd. Şti.'ne aittir. Tanıtım amacıyla, kaynak göstermek şartıyla yapılacak kısa alıntılar dışında hiçbir yöntemle çoğaltılamaz.

Yayıncı ve Genel Yayın Yönetmeni M. Faruk Bayrak
Genel Müdür Vedat Bayrak
Yayın Yönetmeni Mustafa Küpüşoğlu
Dizi Editörü Kerem Cankoçak
Redaksiyon Serhat Atay
Kapak Tasarımı Begüm Çiçekçi
Sayfa Tasarımı Zeliha Güler

ISBN 978-605-106-878-7
1. Basım: Mayıs 2014

Baskı ve Cilt
Melisa Matbaacılık
Çiftehavuzlar Yolu Acar Sanayi Sitesi No: 8 Bayrampaşa - İstanbul
Tel: 0(212) 674 97 23 Faks: 0(212) 674 97 29
Sertifika no: 12088

Alfa Basım Yayım Dağıtım San. ve Tic. Ltd. Şti.
Alemdar Mahallesi Ticarethane Sokak No: 15 34110 Fatih–İstanbul
Tel: 0(212) 511 53 03 Faks: 0(212) 519 33 00
www.alfakitap.com - info@alfakitap.com
Sertifika no: 10905

PETER ATKINS

EVRENİ YÖNETEN DÖRT YASA

Enerji, Termodinamik, Entropi ve Zaman Hakkında Bilmek İstediğiniz Her Şey

Çeviri
Eser Bakdur

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ 7

1. Sıfırıncı Yasa: Sıcaklık Kavramı 11
2. Birinci Yasa: Enerji Korunumu 27
3. İkinci Yasa: Entropide Artış 49
4. Serbest Enerji: İş Elverişliliği 79
5. Üçüncü Yasa: Sıfırın Erişilemezliği 97

SONUÇ 114
İLERİ OKUMA 116
DİZİN 117
SEMBOL VE BİRİM DİZİNİ 120

ÖNSÖZ

Evreni tanımlayan yüzlerce yasa içinde, bir avuç dolusu (az miktarda) güçlü yasa gizlenmiş olarak bulunur. Bunlar enerji özelliklerini ve enerjinin bir türden diğerine dönüşümünü özetleyen termodinamiğin yasalarıdır. En azından buraya kadar okuyacağınızı umarak, doğanın bu engin bir şekilde önemli ve etkileyici yönü olan 'termodinamik' kavramına bu kısa girişin başlığında yer vermeye tereddüt ettim çünkü sözcük kolay bir okuma hissini vermiyor. Açıkçası hafif bir okuma olacakmış gibi de davranamam. Sırası gelince, her nasılsa, beyniniz daha kuvvetli ve idmanlı olarak, bu ince kitabın diğer ucundan çıktığınızda, enerjinin dünyadaki rolüne hâkim olacaksınız. Kısacası, evreni neyin yönettiğini bileceksiniz.

Termodinamiğin yalnızca buhar makineleri hakkında olduğunu düşünmeyin: termodinamik neredeyse her şey hakkındadır. Kavramlar, on dokuzuncu yüzyıl boyunca buhar o günün sıcak konusuyken ortaya çıkmıştır. Ama termodinamiğin yasaları formüle edilip, sonuçları keşfedildikçe, konunun ısı motorlarının, ısı pompalarının, soğutucuların verimlerinden tutun da, kimyadan yola çıkıp yaşam süreçlerine varana kadar, oldukça geniş olay aralığına dokunabileceği an-

laşılır bir hal almıştır. İlerleyen sayfalarda bu aralık boyunca seyahat edeceğiz.

Bu bir avuç güçlü yasa dört yasadan oluşur; numaralama uygunsuz bir biçimde sıfırdan başlar, üçte sonlanır. İlk iki yasa ('sıfırıncı' ve 'birinci') bilinen ancak yine de esrarengiz olan iki özelliği, sıcaklığı ve enerjiyi anlatır. Dördün üçüncüsü ('ikinci yasa') ise çoğu kişinin anlaşılmasını çok daha zor bulduğu bir özelliği, entropiyi anlatır; ancak bunun anlaşılmasının görünürde daha bilindik özellikler olan sıcaklık ve enerjiden daha kolay olduğunu göstermeyi umuyorum. İkinci yasa bilimin tüm zamanlarının en büyük yasalarından biridir; çünkü herhangi bir şeyin –sıcak bir maddenin soğumasından bir düşüncenin açık ve kesin ifadesine kadar– oluyorsa neden olduğunu aydınlatır. Yasaların dördüncüsü ('üçüncü yasa') daha teknik bir roldedir fakat konunun yapısını yuvarlar ve uygulamalarını hem mümkün kılar hem de engeller. Üçüncü yasa, mutlak sıfır sıcaklığına, mutlak soğukluğa, ulaşmamıza engel olan bir bariyer oluşturmasına rağmen, sıfırın altında yatan tuhaf ve ulaşılabilir bir ayna dünyası olduğunu göreceğiz.

Termodinamik, büyük maddeler –bazı durumlarda buhar makineleri kadar hacimli maddeler– üzerindeki gözlemlerden ortaya çıktı ve pek çok bilim insanının atomların salt hesaplama araçlarından daha fazlası olduğundan emin olmasından önce kuruldu. Konu, termodinamiğin gözlem-temelli formülasyonu atomlar ve moleküller cinsinden yorumlanırsa, sınırsız derecede zengindir. Bu bağlamda ilk olarak her yasanın gözlemsel yönlerini düşünüp, ardından büyük/hacimli maddelerin yüzeyinin altına dalıp, yasaların, atomların yeraltı dünyasında yaşayan kavramlar açısından yorumlanmasıyla aydınlatılışını keşfederiz.

Sonuç olarak, zihninizin paçalarını sıvayıp evrenin işleyişlerini anlamaya girişmeden önce, Sir John Rowlinson'a metnin iki taslağını da detaylıca yorumladığı için teşekkür etmeliyim. Bilgece önerileri son derece faydalı oldu. Hatalar kalmışsa, bunlar şüphesiz ona katılmadığım yerlerde olacaktır.

1

SIFIRINCI YASA

Sıcaklık Kavramı

Sıfırıncı yasa sonradan akla gelen bir düşüncedir. Böyle bir yasanın, termodinamiğin mantıksal yapısı için esas olduğu uzun süredir biliniyordu; buna rağmen yirminci yüzyılın ilk zamanlarına kadar yasaya bir isim ve sayıyla paye verilmemişti. O zamana kadar birinci ve ikinci yasa iyice kökleşmiş olduğu için geriye dönmenin ve onları yeniden numaralandırma olanağı da yoktu. Daha sonra anlaşılacağı gibi, her bir yasa termodinamik bir özelliğin açıklaması için deneysel bir temel oluşturmaktadır. Sıfırıncı yasa, bu özelliklerin belki de en bilineninin ama aslında en gizemli olanının anlamını belirler: sıcaklığın.

Bilimin geri kalanının çoğu gibi, termodinamik de terimleri günlük anlamlarıyla ele alır ve netleştirir; kimilerince onlara el koyar. Böylelikle terimler kesin ve net bir anlam kazanır. Bu olayı termodinamiğe giriş boyunca göreceğiz ve bu biz onun kapılarından girer girmez başlayacak. Termodinamikte, evrenin ilgi odağındaki bölümüne *sistem* denir. Sistem bir demir blok, bir bardak su, bir motor, bir insan vü-

cudu olabilir. Hatta sistem, bu varlıkların her birinin sınırlı bir parçası da olabilir. Evrenin geri kalanıysa *çevre* olarak adlandırılır. Çevre, sistem üzerinde gözlem yapmak için bulunduğumuz ve onun özelliklerini çıkarsadığımız yerdir. Çoğu zaman gerçek çevre sabit sıcaklıkta korunmuş bir kap sudan ibarettir; fakat bu, gerçek çevreye, diğer bir deyişle dünyanın geri kalanına, daha kontrol edilebilir bir yaklaşım sunar. Sistem ve çevresi birlikte *evreni* meydana getirir. Bizim için evren her şeyken, bir kaç uçarı termodinamikçi için bir kap su (çevre) içine batırılmış bir bardaktan (sistemden) ibarettir.

Bir sistem sınırıyla tanımlanır. Sisteme madde eklenebiliyor veya sistemden madde çıkarılabiliyorsa, sistemin *açık* olduğu söylenir. İçine madde ekleyebildiğimiz için kova, ya da daha güzeli, açık bir şişe buna örnektir. Madde geçirgenliği olmayan bir sınırla çevrelenmiş bir sistem *kapalı* sistem olarak adlandırılır. Kapağı kapalı bir şişe kapalı bir sistemdir. Çevrede meydana gelen olaylara rağmen değişmeden kalan ve hiçbir geçirgenliği olmayan bir sınırla çevrelenmiş bir sistem ise *yalıtılmış* olarak adlandırılır. Kapaklı sıcak kahve termosu yalıtılmış sisteme iyi bir yaklaşımdır.

Bir sistemin özellikleri mevcut şartlara bağlıdır. Örneğin, gaz basıncı gazın kapladığı hacme bağlıdır ve sistemin esnek duvarları varsa hacim değişiminin etkisini gözlemleyebiliriz. 'Esnek duvarlar' en iyi şu anlama gelecek şekilde ifade edilir: bir sistemin sınırları içeri veya dışarı hareket edebilen bir parça –piston– hariç her yerde sabittir. Parmağınızla bir bisiklet pompasının ağzını kapattığınızı düşünün.

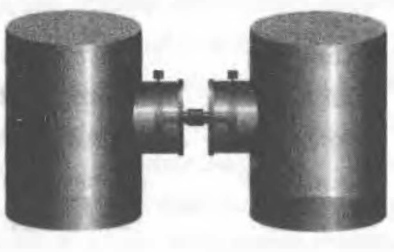
Özellikler iki sınıfa ayrılır. *Uzamsal özellik*, sistemdeki madde miktarına, diğer bir deyişle uzamına bağlıdır. Sistemin kütlesi uzamsal bir özelliktir, hacmi de. Bu nedenle 2 kilo demir 1 kilo demirin iki katı hacim kaplar. *İç özellik* ise

mevcut madde miktarından bağımsızdır. Buna örnek sıcaklık (her ne ise) ve yoğunluktur. İyice karıştırılmış bir sıcak su tankından alınan suyun sıcaklığı, örneğin miktarı ne olursa olsun aynıdır. Demirin yoğunluğu, bir kilo veya iki kilo bloğumuzun olup olmadığına bakılmaksızın 8,9 g/cm^{-3}'tür. Termodinamiği açıkladıkça her iki türün de pek çok örneğiyle karşılaşacağız ve bu ayrımı akılda tutmak faydalı olacaktır.

*

Bu kısmen sıkıcı tanımlardan şimdilik bu kadar yeter. Şimdi önemli bir kavramı açıklamak için bir piston –sistemin sınırları dahilinde hareket edebilen bir parça– kullanacağız. Bu önemli kavram daha sonra sıcaklığın esrarını ve sıfırıncı yasayı açıklamanın da temelini oluşturacak.

Her ikisi de bir yanında pistonu olan ve sabit bir kap olması için yere sabitlenmiş iki tane kapalı sistemimiz olduğunu farz edin (Şekil 1). Pistonlar esnemez bir çubukla birbirlerine bağlılar, öyle ki biri ileri hareket ettiğinde diğeri de geri hareket ediyor. Pistonların üzerindeki pimleri serbest bırakalım. Soldaki piston sağdaki pistonu iterse, soldaki basıncın sağdakinden daha yüksek olduğunu iki basıncı da doğrudan ölçmemiş olmamıza rağmen anlayabiliriz. Savaşı sağdaki piston kazanmış olsaydı, o halde sağdaki basıncın soldakinden daha yüksek olduğunu anlardık. Pimleri serbest bıraktığımızda hiçbir şey olmadıysa, her iki sistemin de ne kadar basıncı varsa o basınçların aynı olduğunu çıkarırdık. Basınçların eşitliğinden kaynaklanan durumun teknik ifadesi *mekanik denge*dir. Termodinamikçiler hiçbir şey olmadığı zaman oldukça heyecanlanır ya da en azından çok ilgili olurlar. Biz yasaları inceledikçe de bu denge durumunun önemi artacaktır.



1. Kaplardaki gazlar farklı basınçlardaysa, pistonları tutan pimler serbest bırakıldığında, pistonlar her iki kaptaki basınç da eşit olana kadar kadar sağa veya sola hareket edecektir. İki sistem de o zaman mekanik dengeye ulaşmış olur. Basınçlar başlangıçta aynı olursa, iki sistem de zaten mekanik dengede olduğundan, pimler geri çekildiği zaman piston hareketi olmaz.

Mekanik dengenin bir yönüne daha ihtiyacımız var. Bu noktada önemsiz görünecektir fakat sıcaklık kavramını açıklamamıza olanak tanıyan kıyaslamayı oluşturacaktır. A ve B olarak adlandıracağımız iki sistemin bir araya getirildiğini, pimler serbest bırakıldığı zaman mekanik dengede olduğunu düşünün. Yani, aynı basınca sahipler. Şimdi de aralarındaki bağlantıyı kopardığımızı ve A sistemiyle pistonlu üçüncü bir sistem olan C sistemi arasında yeni bir bağlantı kurduğumuzu farz edin. Ve bir değişiklik gözlemediğimizi düşünün. A ve C sistemlerinin mekanik dengede olduğunu anlayıp, aynı basınca sahip olduklarını söyleyebiliriz. Şimdi de bu bağlantıyı koparıp, C sistemini B sistemiyle mekanik bağlantıya soktuğumuzu düşünün. Deneyi yapmadan da ne olacağını biliyoruz: hiçbir şey. A ile B sistemleri aynı basınca sahip olduğu ve A ile C de aynı basınca sahip olduğu için, C ve B sistemlerinin de aynı basınca sahip olacağını biliriz. Böylece basıncın, mekanik dengenin evrensel göstergesi olduğuna emin olabiliriz.

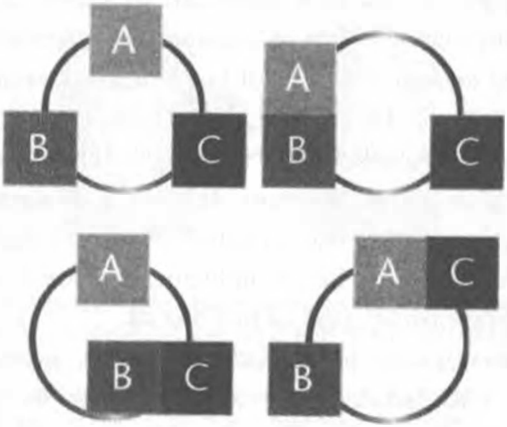
Şimdi mekanikten termodinamik ve sıfırıncı yasanın dünyasına geçiyoruz. A sisteminin metalden yapılmış esne-

mez duvarları olduğunu, B sisteminin de benzer şekilde olduğunu düşünün. İki sistemi bağlantıya soktuğumuzda, bir tür fiziksel değişime uğrayabilirler. Örneğin, basınçları değişebilir veya bir delikten bakarak renklerinde bir değişim olduğunu görebilirdik. Günlük dilde 'ısının bir sistemden diğerine aktığını' ve özelliklerinin de buna bağlı olarak değiştiğini söyleyebilirdik. Yine de henüz ısının ne olduğunu bildiğimizi düşünmeyin: bu gizem birinci yasanın bir şeklidir ve biz henüz sıfırıncı yasa da bile değiliz.

İki sistem temas halindeyken, metalden yapılınalarına rağmen bir değişiklik meydana gelmeyebilir. Bu durumda iki sistemin *ısıl dengede* olduğunu söyleriz. Şimdi tıpkı mekanik dengeden bahsederken düşündüğümüz gibi üç sistem düşünün (Şekil 2). A ile B temas ettirilir ve ısıl dengede oldukları görülür, B ile C temas ettirilir ve onların da ısıl dengede oldukları öğrenilirse, C de A'yla temas ettirildiğinde ikisinin de her zaman ısıl dengede olacağı anlaşılır. Bu epeyce klişe gözlem *termodinamiğin sıfırıncı yasası*nın esas içeriğidir:

> A, B ile ısıl dengedeyse ve B, C ile ısıl dengedeyse, o halde C de A ile ısıl dengede olacaktır.

Sıfırıncı yasa basıncın, sistemlerin bileşim ve ölçülerine bakılmaksızın bir araya getirildiklerinde ne zaman mekanik dengede olacağını tahmin etmemizi mümkün kılan bir fiziksel özellik olduğunu belirtir. Bunu belirttiği gibi, bileşim ve özelliklerine bakılmaksızın iki sistemin ne zaman termal dengede olacağını tahmin etmemizi mümkün kılan bir özelliğin daha var olduğunu da açıklar. Bu evrensel özelliğe *sıcaklık* deriz. O halde üç sistemin ortak ısıl dengesi hakkındaki açıklamayı, hepsinin de aynı sıcaklığa sahip olduğunu söyleyerek özetlememiz mümkündür.



2. Isıl temasa geçirilebilen (üstte soldaki) üç sistemi içeren sıfırıncı yasanın temsili. A ile B (üstte sağda) ısıl dengede bulunursa ve B ile C (altta solda) de ısıl dengede bulunursa, o halde temasa geçirildiklerinde (altta sağda), C'nin A'yla ısıl dengede olacağından emin olabiliriz.

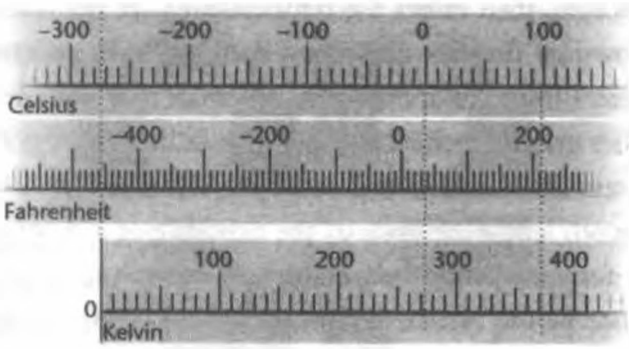
Henüz sıcaklığın ne olduğunu bildiğimizi iddia etmiyoruz. Bütün yaptığımız sıfırıncı yasanın bir ısıl denge kriterinin varlığını açıkladığını kavramak. İki sistemin sıcaklıkları aynıysa bunlar, iletici duvarlar aracılığıyla temasa geçirildiklerinde ısıl dengede olacaktır. Ayrıca bu iki sistemin gözlemcisi hiçbir şeyin değişmediğini görünce heyecanlanacaktır.

Artık termodinamik kelime dağarcığına iki katkıda daha bulunabiliriz. Kapalı sistemler temasa geçirildiğinde hal değişimlerine izin veren –yani 2. Bölümün diliyle ısı iletimine izin veren– esnemez duvarlara (Yunanca 'geçerek' ve 'sıcak' sözcüklerinden gelen) *diyatermik* adı verilir. Genellikle diyatermik duvarlar metalden yapılmıştır fakat herhangi bir iletken madde de iş görür. Uzun saplı tencereler diyatermik kaplardır. Eğer hiç değişlik olmazsa, o zaman ya sıcak-

lıklar aynıdır ya da –eğer farklı olduklarını biliyorsak– duvarlar *adyabatik* ('geçilmez') olarak sınıflandırılır. Duvarların adyabatik olduğunu ısıl olarak yalıtılmışsa (örneğin bir vakum şişesinde gibi) veya sistem polistiren köpüğe gömülüyse tahmin edebiliriz.

Sıfırıncı yasa, sıcaklık ölçen alet olan *termometre*nin varlığının temelidir. Termometre daha önce hakkında konuştuğumuz B sisteminin özel bir durumudur. Diyatermik duvarları olan sistemle temasa geçirildiğinde değişebilen bir özelliğe sahip olan bir sistemdir. Tipik bir termometre, civanın sıcaklığa bağlı genleşmesinden veya maddenin elektriksel özelliklerdeki değişiminden yararlanır. Bu nedenle, bir B sistemine ('termometreye') sahipsek, onu A'yla termal temasa geçiriyor ve termometrenin değişmediğini gözlüyorsak, daha sonra termometreyi C'yle temasa geçiriyor ve hala değişmediğini gözlüyorsak, o halde A ve C'nin aynı sıcaklıklara sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Çeşitli sıcaklık ölçekleri vardır ve onların nasıl belirlendiği esas olarak ikinci yasanın alanına girer (3. Bölüme bakınız). Ne var ki o zamana kadar bu ölçeklerden bahsetmekten kaçınmak oldukça güç olur, ama usulen yapılabilir. Ayrıca herkes Celsius (Santigrat) ve Fahrenheit ölçeklerini bilmektedir. İlkine adının verildiği İsveçli astronom Anders Celsius (1701–1744) suyun 100°de donup 0°de kaynadığı, şu an ki halinin (sırasıyla 0°C ve 100°C) tam tersi olan bir ölçek tasarlamıştır. Alman enstrüman yapımcısı Daniel Fahrenheit (1686–1736) cıvayı termometrede kullanan ilk kişi olmuştur. 0°yi tuz, buz ve su karışımıyla ulaşabildiği en düşük sıcaklık olarak ayarlamış ve 100° için rahatça taşınabilir fakat güvenilmez bir standardı yani kendi vücut sıcaklığını seçmiştir. Bu ölçekte su 32°F'ta donup, 212°F'ta kaynar (Şekil 3).



3. En yaygın üç sıcaklık ölçeği ve aralarındaki ilişki. Soldaki dikey noktalı çizgi ulaşılabilir en düşük sıcaklığı gösteriyor; sağdaki iki noktalı çizgi suyun normal donma ve kaynama noktalarını gösteriyor.

Fahrenheit'ın ölçeğinin geçici avantajı, zamanın ilkel teknolojisiyle negatif değerlere ender olarak ihtiyaç duyulmasıydı. Göreceğimiz üzere, yine de, bir mutlak sıfır –geçilemeyen ve negatif sıcaklıkların hayali bir anlam dışında anlamının olmadığı, zamanın teknolojisine bağlı olmayan bir sıfır (*bkz.* 5. Bölüm)– sıcaklığı vardır. O halde sıcaklıkları, 0'ı bu elde edilebilir en düşük sıfıra ayarlayarak ölçmek ve bu mutlak sıcaklıkları da *termodinamik sıcaklık* olarak belirtmek doğal olacaktır. Termodinamik sıcaklıklar T sembolüyle gösterilir. Bu kitapta ne zaman T sembolü kullanılırsa, bu mümkün olan en düşük sıcaklığa karşılık gelen ve T=0 olarak ifade edilen mutlak sıcaklık anlamına gelir. Termodinamik sıcaklıklarının en bilinen ölçeği olan *Kelvin ölçeği*, Celsius ölçeğiyle benzer büyüklükteki dereceleri ('Kelvinleri', K) kullanır. Bu ölçekte su 273 K'de donar (mutlak sıfırın 273 Celsius ölçekli derece kadar üzerinde; derece işareti Kelvin ölçeğinde kullanılmaz) ve 373 K'de kaynar. Başka bir deyişle, mutlak sıfır sıcaklığı –273°C'dir. Çok nadiren, mut-

lak sıcaklıkların Fahrenheit'ınkilerle aynı büyüklük dereceleri kullanılarak ifade edildiği *Rankine ölçeği*yle karşılaşacaksınız.

*

İlk üç bölümün her birinde dış gözlemci bakış açısından bir özellik tanıtacağım. Sonrasında sistem *içinde* neler olduğunu düşünerek bu özelliğin nasıl aydınlatıldığını gösterip, anlayışımızı kuvvetlendireceğim. Sistemin 'içi' demişken, atomlar ve moleküller açısından sistemin yapısı klasik termodinamiğe yabancıdır, yine de ona derin bir içgörü kazandırır ve bilim tamamen içgörüyle ilgilidir.

Klasik termodinamik, termodinamiğin 19. yüzyılda herkesin atomların gerçekliğini kabul etmesinden önce ortaya çıkmış bir bölümüdür ve hacimsel özellikler arasındaki ilişkilerle ilgilenir. Atomlara inanmasanız bile klasik termodinamikle uğraşabilirsiniz. 19. yüzyılın sonlarına doğru, çoğu bilim insanının atomların yalnızca bir hesaplama aracı olmadığını, gerçek olduğunu kabul ettiğinde, termodinamiğin *istatistiksel termodinamik* adı verilen maddenin hacimsel özelliklerini onu oluşturan atomları açısından açıklamaya uğraşan bir biçimi belirdi. İsmin 'istatistiksel' kısmı hacimsel özellikler tartışmasında bireysel atomların davranışları hakkında değil de çok büyük sayıdaki atomların ortalama davranışları hakkında düşünmemiz gerektiğinden ileri gelir. Örneğin, gaz tarafından uygulanan basınç, moleküllerinin kap duvarları üzerindeki etkisinden doğar; lakin bu basıncı anlamak ve hesaplamak için her bir molekülün katkısını hesaplamamız gerekmez: duvarlardaki molekül fırtınasının ortalamasına bakabiliriz. Kısacası, dinamik, münferit cisimlerin davranışıyla ilgilenirken, *termo*dinamik, çok sayıda cismin ortalama davranışıyla ilgilenir.

Bu bölümde ilgilendiğimiz kadarıyla istatistiksel termodinamiğin ana kavramı Ludwig Boltzmann (1844–1906) tarafından 19. yüzyılın sonlarına doğru türetilmiş bir ifadedir. Bu, intihar etmesinden çok önce değildi. İntiharında, atomların gerçekliğine kani olmamış meslektaşlarının fikirlerine olan karşıtlığını dayanılmaz bulmasının payı vardı. Sıfırıncı yasanın sıcaklık kavramını hacimsel özellikler açısından ortaya koyduğu gibi Boltzmann'ın türettiği ifade de onu atomlar açısından ortaya koyuyor, anlamını aydınlatıyordu.

Boltzmann'ın ifadesinin doğasını anlamak için, bir atomun yalnızca belirli enerjilerle var olabileceğini bilmemiz gerekiyor. Bu kuantum mekaniğinin alanına girer; yine de bu konunun ayrıntılarının hiçbirini bilmemiz gerekmiyor, sadece tek bir sonucu bilmek yeterli. Belirli bir sıcaklıktaki –hacimsel anlamda– bir atom yığını bazıları en düşük enerji durumunda ('taban durumunda'), bazıları bir sonraki daha yüksek enerji durumunda, vb gibi gittikçe daha yüksek enerji durumlarında küçülen popülasyonlardan oluşur. Durumların popülasyonları 'denge' popülasyonlarına yerleştiği ve atomların enerji seviyeleri arasında sıçramaya devam etmesine rağmen popülasyonlarda net bir değişim olmadığı zaman, durum enerjileri bilgisiyle tek bir β (beta) parametresinden, bu popülasyonların hesaplanabildiği ortaya çıkar.

Mesele hakkında düşünmenin başka bir yolu ise bir duvar üzerinde farklı yüksekliklerde sabitlenmiş bir raf dizisini düşünmektir. Raflar izinli enerji durumlarını, yükseklikleri de izinli enerjileri temsil eder. Bu enerjilerin doğası önemsizdir. Örneğin bunlar, moleküllerin ötelenme, dönme veya titreşim hareketine karşılık gelirler. Daha sonra raflardaki (molekülleri temsil eden) topları atmayı ve nereye düştüklerini izlemeyi düşünürüz. Toplam enerjinin belli bir değere sahip olduğu şartına tabi olan, popülasyonların çok sa-

yıda atış için en olası dağılımının (her rafa düşen top sayısının) tek bir parametre, β, cinsinden ifade edilebileceği anlaşılır.

Moleküllerin izinli durumlar üzerindeki veya topların raflar üzerindeki dağılımının kesin formuna *Boltzmann dağılımı* denir. Bu dağılımın oldukça büyük önemi vardır, formunu görmek de önemlidir. Konuyu basitleştirmek için dağılımı *E* enerji durumu popülasyonunun en düşük durum popülasyonuna, yani 0 enerjiye oranına göre tanımlayacağız:

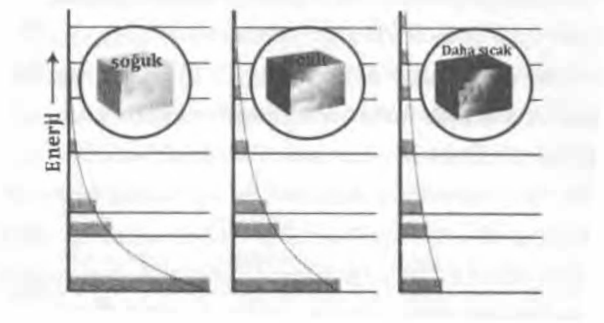
$$\frac{E \text{ enerjili durum sayısı}}{0 \text{ enerjili durum sayısı}} = e^{-\beta E}$$

Daha yüksek enerji durumlarına ilerledikçe popülasyonların üssel olarak azaldığını görüyoruz: yüksek raflarda daha alçak raflardakinden daha az top var. β parametresi yükseldikçe belirli bir enerji durumunun ilgili popülasyonunun düştüğünü, topların alttaki raflara çöktüğünü de görüyoruz. Popülasyonlar yukarı seviyelerde gittikçe daha az topla üssel dağılımlarını koruyorlar; ancak çoğalan enerjiyle beraber çok daha hızlı azalıyorlar.

Bir molekül yığınının özelliklerini –örneğin gaz basıncını– hesaplamak için Boltzmann dağılımı kullanıldığında dağılımın, (mutlak) sıcaklığın tersiyle tanımlanabileceği ortaya çıkar. Özellikle, *k*'nın *Boltzmann sabiti* denilen temel sabit olduğu yerde $\beta = 1/kT$'dir. β'yı Kelvin sıcaklığı ölçeğiyle hizalamak için *k*, $1{,}38 \times 10^{-23}$ joule/kelvin[1] değerine sahiptir. Hatırlanması gereken nokta β, $1/T$ ile orantılı olduğu için sıcaklık yükseldikçe β'nın düştüğüdür. Tersi de doğrudur.

1 Enerji joule (J) cinsinden belirtilir: 1 J = 1 kg m^2 s^{-2}. 1 J'ü, 1 m s^{-1}'de ilerleyen 2 kg topun enerjisi olarak düşünebiliriz. İnsan kalbinin her vuruşu 1 J kadar enerji harcar.

Burada parmak basmaya değer birçok nokta var. Birincisi, Boltzmann dağılımının büyük önemi sıcaklığın moleküler anlamını ortaya koymasıdır: *sıcaklık, molekül popülasyonlarının, dengedeki bir sistemin mevcut durumları üzerindeki en uygun dağılımını bize söyleyen parametredir*. Sıcaklık yüksek olduğunda (β düşükken), birçok durumun anlamlı popülasyonu vardır; sıcaklık düşükken (β yüksekken), yalnızca en düşük duruma yakın durumların anlamlı popülasyonları vardır (Şekil 4). Popülasyonlar, gerçek değerleri ne olursa olsun, her durumda Boltzmann ifadesince verilen türün üssel dağılımını takip ederler. Bizim raflar-üstündetoplar analojimiz açısından, düşük sıcaklıklar (yüksek β) topları raflarda zayıf bir şekilde atışımıza denk düşer. Bu sayede yalnızca en düşük olanlar işgal edilir. Yüksek sıcaklıklar (düşük β) topları raflarda güçlü bir şekilde atışımıza denk düşer. Böylece yüksek raflardakiler dahi önemli ölçüde şekilde dolar. O halde sıcaklık *dengedeki bir sistemin enerji seviyelerinin ilgili popülasyonlarını özetleyen bir parametredir*.



4. Boltzmann dağılımı enerjinin üstel olarak azalan fonksiyonudur. Sıcaklık yükseldikçe, popülasyonlar düşük enerji seviyelerinden yüksek enerji seviyelerine göç ederler. Mutlak sıfırda, yalnızca en düşük hal işgal edilir; sonsuz sıcaklıkta, bütün haller eşit popülasyona sahiptir.

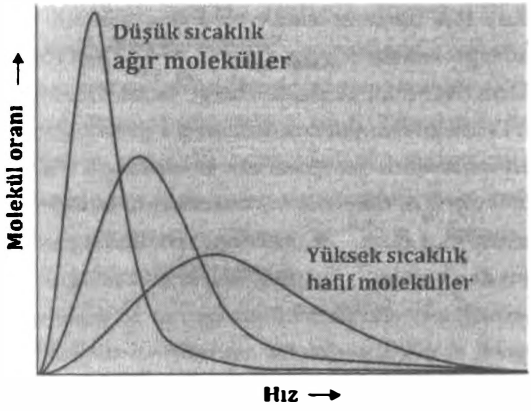
İkinci nokta: sıcaklığı ifade etmek için β'*nın*, T'nin kendisinden daha doğal bir parametre olmasıdır. Oysa ileride sınırlı sayıda adımda mutlak sıcaklığın ($T = 0$) ulaşılamaz olduğunu göreceğiz, ki bu şaşırtıcı olabilir. Ancak sınırlı sayıda adımda sonsuz β değerinin ($T = 0$ iken β değeri) ulaşılamaz olmasıysa daha az şaşırtıcıdır. Yine de β, sıcaklıkları ifade etmenin daha doğal bir yöntemi olsa da günlük kullanıma uygun değildir. Yani, su $\beta = 2{,}65 \times 10^{20}$ J^{-1}'a denk gelen 0°C (273 K)'de donar, $\beta = 1{,}94 \times 10^{20}$ J^{-1}'a denk gelen 100°C (373 K)'de kaynar. Ne bunlar kolayca söylenen değerlerdir, ne de β'nın serin bir günü simgeleyen ($2{,}56 \times 10^{20}$ J^{-1}'a denk gelen 10°C) ve sıcak günü simgeleyen ($2{,}47 \times 10^{20}$ J^{-1}'a denk gelen 20°C) değerleri böyledir.

Üçüncü nokta; temel sabit k'nın varlığı ve değeri, β'ya dayalı gerçekten temel ölçek yerine geleneksel bir sıcaklık ölçeği kullanmayı ısrar etmemizin bir sonucu olmasıdır. Fahrenheit, Celsius ve Kelvin ölçekleri nispeten yanlıştır: sıcaklığın tersi, yani β, bir sıcaklık ölçüsü olarak çok daha anlamlı ve doğaldır. Fakat β'nın kabul edileceğine dair bir umut yoktur; çünkü 0 ve 100 gibi ve hatta 32 ve 212 gibi basit sayıların tarihi ve nüfuzu kültürümüze çok derinden yerleşmiştir ve günlük kullanım için de çok elverişlidir.

Boltzmann sabiti k, genellikle temel sabit olarak gösterilse de aslında sadece tarihsel bir hatanın onarımıdır. Şayet Ludwig Boltzmann araştırmasını Fahrenheit ve Celsius'tan önce yapmış olsaydı, β'nın sıcaklığın doğal ölçüsü olduğu görülmüş olacaktı. Ayrıca biz de sıcaklıkları β'nın düşük değerlerinde daha sıcak sistemleri, yüksek değerlerinde daha soğuk sistemleri ters joule birimleriyle ifade etmeye alışmış olabilirdik. Ne var ki âdetler

daha sıcak sistemlerde, soğuk sistemlerden daha yüksek sıcaklıklardan yana yerleşmiştir. Ayrıca β'ya dayalı sıcaklığın doğal ölçeğini T'ye dayalı geleneksel ve derinden kökleşmiş olanla eşitleyebilmek için k, $k\beta = 1/T$ şeklinde açıklanmıştır. Bu nedenle, Boltzmann sabiti daha sağlam geleneksel bir ölçekle, toplumun önemini sonradan anlamasıyla benimseyebileceği ölçek arasındaki değişim faktöründen başka bir şey değildir. Sıcaklık ölçüsü olarak benimsenmiş olsaydı, Boltzmann sabiti gerekli olmuş olmazdı.

Bu bölüme daha pozitif bir notla son vereceğiz. Sıcaklığın, özellikle β'nın bir sistemin moleküllerinin mevcut enerji hallerinin üzerindeki denge dağılımını ifade eden bir parametre olduğunu belirlemiş olduk. Bu bağlamda hayal edilecek en kolay sistemlerden biri mükemmel (veya 'ideal') gazdır. Moleküllerin kaotik bir küme oluşturduğu, bazılarının hızlı diğerlerinin yavaş hareket ettiği, bir molekülün diğeriyle çarpışıncaya kadar düz bir çizgide yol aldığı, çarpıp farklı bir yöne ve farklı bir hızla sektiği ve duvarlara darbe fırtınasıyla vurup böylece basınç olarak yorumladığımız şeye yol açtığını hayal ettiğimiz bir sistem. Gaz, moleküllerin kaotik birleşmesidir (aslında, 'gaz' ve 'kaos' aynı kökten gelirler); uzamsal dağılımda ve moleküler hızların dağılımında kaotiktir. Her bir hız belli bir kinetik enerjiye denk gelir ve böylelikle Boltzmann dağılımı, moleküllerin olası ötelenme enerji halleri üzerindeki dağılımı aracılığıyla, hızlarının dağılımını ifade etmek ve bu hız dağılımını sıcaklıkla ilişkilendirmek için kullanılabilir. Onu ilk olarak James Clerk Maxwell (1831–1879) biraz daha farklı bir şekilde türetmiş olduğu için, elde edilen ifadeye *Maxwell-Boltzmann hız dağılımı* denir. Hesaplama gerçekleştirildiğinde, mo-



5. Çeşitli kütlelerdeki ve farklı sıcaklıklardaki moleküller için Maxwell-Boltzmann moleküler hız dağılımı. Hafif moleküllerin ağır moleküllerden daha yüksek ortalama hıza sahip olduğuna dikkat edin. Dağılımın gezegenlere özgü atmosferlerin bileşiminde etkileri vardır, çünkü (hidrojen ve helyum gibi) hafif moleküller uzaya kaçabilirler.

leküllerin ortalama hızının mutlak sıcaklığın karekökü olarak arttığı ortaya çıkar. Sıcak bir günde (25°C, 298 K) havadaki moleküllerin ortalama hızı soğuk bir gündeki (0°C, 273 K) ortalama hızlarından yüzde 4 daha fazladır. Bu sebeple sıcaklığı, yüksek sıcaklıkların yüksek ortalama hıza, düşük sıcaklıkların düşük ortalama hıza karşılık geldiği gaz içi moleküllerin ortalama hızının göstergesi olarak düşünebiliriz (Şekil 5).

*

Bu noktada bir iki kelimelik özet yerinde olabilir. Dışarıdan, –her zamanki gibi– çevredeki gözlemcinin bakış açısından sıcaklık, kapalı sistemlerin, diyatermik sınırlar aracılığıyla temas halinde olduğu zaman termal dengede olup ol-

madığını –sıcaklıklarının aynı olduğunu– gösteren veya sıcaklıklar eşitlenene kadar ardıl bir hal değişiminin devam edip etmeyeceğini –sıcaklıklarının farklı olduğunu– gösteren bir özelliktir. İçeriden, sistem içindeki mikroskobik derecede keskin gören bir gözlemcinin bakış açısından sıcaklık, mevcut enerji düzeyleri üzerindeki molekül dağılımını ayırt edebilen, bu popülasyonları belli eden tek parametredir. Bu gözlemci sıcaklık yükseldikçe popülasyonu, daha yüksek enerji hallerine kadar uzanmış görecektir. Sıcaklık azaldıkça da popülasyonların daha düşük enerji hallerine geri gevşediğini görecektir. Herhangi bir sıcaklıkta, ilgili hal popülasyonu, halin enerjisiyle birlikte üssel olarak değişir. Sıcaklık yükseldikçe daha yüksek enerji hallerinin giderek dolması ise moleküllerin gitgide daha kuvvetli şekilde hareket ettiği veya katı bir cisim içerisindeki konumlarına hapsolmuş atomların ortalama pozisyonlarında daha kuvvetli titreştikleri anlamına gelir. Kargaşa ve sıcaklık bir aradadır.

2

BİRİNCİ YASA

Enerji Korunumu

Enerji korunumu yasasının bir uzantısı olduğu için, enerjinin yoktan var edilemediğini ve vardan yok edilemediğini kavramanın en az çaba gerektirdiği yasa termodinamiğin birinci yasasının olduğu düşünülür. Başka bir deyişle, evrenin başlangıcında ne kadar enerji varsa, sonunda da o miktarda enerji olacaktır. Ancak termodinamik hassas bir konudur ve birinci yasa da bu düşüncenin ileri sürdüğünden çok daha ilginçtir. Ayrıca, 'sıcaklık' özelliğini tanıtıp açığa kavuşturan sıfırıncı yasa gibi, birinci yasa da anlaşılması zor 'enerji' kavramını tanıtmaya sevk eder ve anlamını açıklamaya yardımcı olur.

Öncelikle, tıpkı sıfırıncı yasanın tanıtımında sıcaklık diye adlandırmamız gereken bir şeyin olduğunu önceden varsaymadığımız gibi, böyle bir özelliğe dair bir ipucumuzun olmadığını varsayacak, ardından kavramın bize yasanın bir çıkarımı olarak dayatıldığını keşfedeceğiz. Varsayacağımız tek şey mekanik ve dinamiğin kütle, ağırlık, kuvvet ve iş gibi iyice yerleşmiş kavramlarının bilinmesi olacak. Özel-

likle, bu girişin tümünü 'iş' kavramı anlayışına dayandıracağız.

İş, bir kuvvete karşı yapılan harekettir. Yerçekimi kuvvetine karşı bir ağırlık kaldırdığımız zaman iş yaparız. Yaptığımız işin büyüklüğü nesnenin kütlesine, yerçekiminin nesne üzerindeki gücüne ve kaldırıldığı yüksekliğe bağlıdır. Sizler kendiniz ağırlık olabilirsiniz: merdiven çıktığınızda iş yaparsınız. Yaptığınız iş, ağırlığınız ve tırmandığınız yükseklikle orantılıdır. Rüzgâra doğru bisiklet sürdüğünüzde de iş yaparsınız. Rüzgâr ne kadar güçlüyse ve ne kadar ileri yol alabiliyorsanız, yaptığınız iş o oranda büyük olur. Bir yayı gerdiğinizde veya sıkıştırdığınızda da iş yapmış olursunuz. Yaptığınız işin miktarı yayın kuvvetine ve gerildiği ya da sıkıştırıldığı uzunluğa bağlıdır.

Bütün iş ağırlığın kaldırılmasına eşittir. Örneğin, bir yayı germeyi düşünmemize karşın, gerilmiş yayı bir kasnakla ağırlığa bağlayabilir ve yay normal uzunluğuna döndüğü zaman ağırlığın nereye kadar kaldırıldığını görebiliriz. Yeryüzünde m kütlesini (örneğin 50 kg), h yüksekliğine (örneğin 2 m) kaldırma işinin büyüklüğü (g, değeri deniz seviyesinde 9,8 ms^{-2}'ne yakın olan ve *serbest düşüş ivmesi* olarak bilinen bir sabit) mgh formülünden hesaplanır. 50 kg'lık bir ağırlığın 2 metrelik bir yüksekliğe kaldırılması 980 kg $m^2 s^{-2}$ büyüklüğünde bir iş gerektirir. Önceki bölümün dipnotunda gördüğümüz gibi, 'kilogram metrekarede saniye kare' birimlerinin tuhaf bileşimine *joule* denir, (sembolu J'dir). O halde, ağırlığımızı kaldırmak için 980 J'lük iş yapmamız gerekir.

İş, termodinamiğin ve özellikle birinci yasasının ana temelidir. Herhangi bir sistemin iş yapma yetisi vardır. Örneğin, sıkıştırılmış veya uzatılmış bir yay iş yapabilir: belirttiğimiz gibi, ağırlık kaldırmayı gerçekleştirmede kullanılabilir. Bir elektrik motoruna bağlanabildiği ki böylece de

ağırlık kaldırmak için kullanılabildiği için, elektrik pilinin iş yapma yetisi vardır. Hava ortamında bulunan bir kömür parçası, havayı, bir tür motorda yakıt olarak yakarak iş yapmak için kullanılabilir. Tamamıyla açık bir nokta olmasa bile bu, bir elektrik akımını ısıtıcıdan geçirdiğimiz zaman, ısıtıcı üzerinde iş yapıyoruz oluruz; çünkü aynı akım, ısıtıcıdan değil de bir elektrik motorundan geçirilerek ağırlık kaldırmada da kullanılabilirdi. Isıtıcının neden 'işçi' değil de 'ısıtıcı' olarak adlandırıldığı, ısı kavramını tanıttığımız zaman açık hale gelecektir. Bu kavramı henüz incelemedik.

Termodinamikte temel bir kavram olan işin yanında sistemin iş yapma yetisini gösteren bir terime ihtiyacımız vardır: bu yetiye *enerji* adını veririz. Tamamen gerilmiş bir yayın yalnızca birazcık gerilmiş aynı yaydan daha büyük iş yapma yetisi, tamamen gerilmiş bir yayın birazcık gerilmiş yaydan daha büyük enerjisi vardır. Bir litre sıcak suyun aynı miktardaki soğuk sudan daha fazla iş yapma yetisi vardır, bir litre sıcak suyun bir litre soğuk sudan daha büyük enerjisi vardır. Bu bağlamda, enerji hakkında gizemli hiçbir şey yoktur: enerji, bir sistemin iş yapma yetisinin ölçüsüdür ve işle neyi kast ettiğimizi tam olarak biliyoruz.

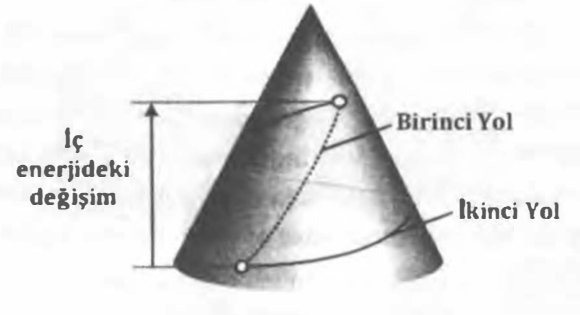
*

Şimdi de bu kavramları dinamikten termodinamiğe genişletelim. Adyabatik (termal olarak geçirmeyen) duvarlarla yalıtılmış bir sistemimiz olduğunu düşünelim. 'Adyabatik' kavramını 1. Bölümde sıfırıncı yasayı kullanarak saptamıştık, bu nedenle belirsiz bir ifadeden bahsetmiş olmadık. Pratikte, 'adyabatik' deyince, iyi-yalıtımlı bir termos gibi termal olarak yalıtılmış bir kabı kast ederiz. Termosun içindekilerin sıcaklığını, sıfırıncı yasayla tanıtılan bir başka kavram olan termometreyle gözlememiz mümkün. Demek

ki hala güvenilir bir zemindeyiz. O halde şimdi bazı deneyler yapalım.

İlk olarak, termosun (başka bir deyişle sistemin) içeriğindekileri, düşmekte olan bir ağırlığın yönettiği pedallarla çalkalayıp, bu çalkalamanın meydana getirdiği sıcaklık değişimini not edelim. Tıpatıp bu tür bir deney termodinamiğin kurucularından biri olan J. P. Joule (1818–1889) tarafından 1843'ü takip eden yıllarda yapılmıştır. Ağırlık olarak kullanılan cismin ağırlığını ve düştüğü mesafeyi not ederek ne kadar işin yapıldığını görürüz. Ardından yalıtımı kaldırıp, sistemin ilk durumuna dönmesine izin verelim. Yalıtımı tekrar yerleştirdikten sonra, sisteme bir ısıtıcı koyup, bir süre –ısıtıcı üstünde yapılan işin, düşen ağırlığın yaptığı işle aynı sonuçlandığı süre kadar– elektrik akımı geçirelim. Akımın çeşitli zamanlarda motordan geçmesini ve ağırlıkların kalktığı yükseklikleri not alarak bu iki deneyi birbiriyle ilişkilendiren başka ölçümler de yapabiliriz. Böylelikle, süre ve akım birleşimini yapılan iş cinsinden yorumlayabiliriz. Bu deney çiftinde ve benzer türdeki diğer pek çok deneyde *aynı miktarda iş, nasıl yapılırsa yapılsın, aynı sistem durumu değişikliğine neden olur* sonucuna varırız.

Bu sonuç, farklı iş yapma yöntemlerine karşılık gelen çeşitli yollardan aynı dağa tırmanmak gibidir. Aynı üsten başlayıp, aynı varış noktasına varmak koşuluyla, aralarındaki hangi yolu seçtiğimize bakmaksızın aynı yüksekliğe tırmanmış olacağız. Diğer bir deyişle, dağ üzerindeki her noktaya bir sayı ('rakım') atfedebilir, yola bakmaksızın tırmanışımızın başlangıç ve son irtifasının farkını alarak tırmandığımız yüksekliği hesaplayabiliriz. Aynısı bizim sistemimiz için de geçerlidir. Durum değişiminin yoldan bağımsız oluşu, sistemin her bir durumunun *iç enerji* (sembolü U) diyeceğimiz bir sayıyla ilişkilendirebileceğimiz anlamına gelir. O halde



6. Sınır noktaları arasında durumunu değiştirmenin aynı miktarda iş gerektirdiği bir sistemde iş yapmanın farklı yolları, bir dağ üzerindeki aynı rakım değişimiyle sonuçlanan farklı yollara benzer olduğu gözlemi, iç enerji dediğimiz bir özelliğin varlığını tanımaya yol açar.

iki durum arasında hareket etmek için gerekli işi iç enerjinin başlangıç ve son değerlerinin farkını alarak hesaplayabilir, *gereken iş* = U (son) – U (başlangıç)'tır şeklinde yazabiliriz (Şekil 6).

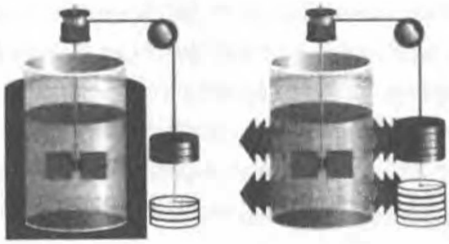
Adyabatik bir sistemde (hatırlayın, bu aşamada sistem adyabatiktir), belirli iki durum arasında gidip gelmek için gereken işin yoldan bağımsızlığının gözlemi, sistemin iş yapma yetisinin ölçüsü olan bir özelliğe sahip olduğunu tanımaya sevk eder. Termodinamikte, sistemin yalnızca şimdiki durumuna bağlı olan ve (coğrafyadaki rakım gibi) o durumun nasıl hazırlandığından bağımsız olan özelliğe *durum fonksiyonu* denir. Böylece, gözlemlerimiz iç enerji denilen durum fonksiyonunu tanıtmayı motive etmiş olur. Bu aşamada iç enerjinin derin doğasını anlayamayabiliriz. Gerçi zaten ilk defa sıfırıncı yasa bağlamında karşılaştığımız sıcaklık dediğimiz durum fonksiyonunun derin doğasını da anlamamıştık.

Henüz birinci yasaya ulaşmış değiliz. Ulaşmak biraz daha iş istiyor, hem gerçek hem mecaz anlamıyla. İlerlemek için, aynı sistemle devam edelim fakat termal izolasyonu çıkaralım ki sistem artık adyabatik olmasın. Çalkalama işimizi tekrar yaptığımızı farz edin. Aynı başlangıç halinden başlayıp, sistem eskisi gibi aynı son haline gelene kadar devam etsin. Son hale ulaşmak için farklı miktarda iş gerektiğini görürüz.

Genellikle, adyabatik durumdakinden daha fazla işin yapılması gerektiğini buluruz. İç enerjinin iş yapma dışındaki bir aracı tarafından değiştirilebileceği sonucunu çıkarmaya sürükleniriz. Bu ilave değişimi ele almanın bir yolu, içeriği çalkaladıkça yapmış olduğumuz işin yol açtığı sıcaklık farkından dolayı sistemden çevreye aktarılan enerjiden kaynaklandığı şeklinde onu yorumlamak olur. Sıcaklık farkının bir sonucu olan bu enerji aktarımına *ısı* denir.

Sistemin içine veya dışına aktarılan enerji miktarı çok kolay bir şekilde hesaplanabilir: adyabatik sistemde, verilen bir değişimi meydana getirmesi için gereken işi hesaplar, ardından da diyatermik sistemde (termal yalıtımın kaldırılmış olduğu sistemde) aynı hal değişimini meydana getirmek için gereken işi hesaplar ve iki değer arasındaki farkı alırız. Bu fark ısı olarak aktarılan enerjidir. Tanımlanması epeyce zor olan 'ısı' kavramının ölçümünün –bir ağırlığın, iki farklı koşul altında, verilen bir durum değişimini meydana getirmesi için düştüğü yükseklikler farkı gibi– tamamen mekanik bir temele oturtulmuş olduğu dikkat edilmesi gereken bir noktadır (Şekil 7).

Birinci yasaya varıyor olduğumuzu fısıldayalım. Kapalı bir sistemimizin olduğunu ve onu biraz iş yapmak için ya da ısı olarak enerji salınımına olanak sağlamak için kullandığımızı düşünün. İç enerjisi düşer. Daha sonra sistemi is-



7. Sistem adyabatik olduğunda (soldaki), verili bir durum değişimi belirli miktarda bir iş yapılmasıyla meydana getirilir. Aynı sistem aynı durum değişimine adyabatik olmayan bir kap içerisinde uğradığı zaman (sağdaki), daha fazla işin yapılması gerekir. Fark, ısı olarak kaybolan enerjiye eşittir.

tediğimiz müddetçe çevresinden yalıtır, ardından eski haline döneriz. Her durumda iş yapma yetisinin –yani iç enerjisinin– orijinal değerine dönmediğini görürüz. Başka bir deyişle,

yalıtılmış bir sistemin iç enerjisi sabittir.

Bu, termodinamiğin birinci yasasıdır veya yasa pek çok eşdeğer biçimli savlarda geldiği için, en azından onun bir ifadesidir.

Diğer bir evrensel doğa yasası ise, bu sefer insan doğasının yasası, zenginlik beklentisinin hilekârlığı harekete geçirmesidir. Eğer ilk yasa bazı koşullar altında yanlış bulunmuş olsaydı, zenginlik –ve insanlığa söylenmemiş faydaları– tahmin edilemez derece büyüyebilirdi. Eğer iş, adyabatik, kapalı bir sistem tarafından iç enerjisinde eksilme olmadan üretilebilseydi, yasa yanlış bulunmuş olabilirdi. Başka bir deyişle, *sürekli devinimi* başarabilseydik, iş yakıt tüketimi olmadan üretilirdi. Büyük çabalara rağmen, sürekli devinime hiçbir zaman ulaşılamamıştır. Pek çok iddia var ol-

muştur elbette; ancak hepsi de bir derece hile içerir. Birinci yasanın çiğnenemez kabul edilmesi ve çiğnenme bildirilerinin incelenmesine bile zamanın ve emeğin değmemesi nedeniyle, patent büroları bunun gibi makinelerin düşüncesine kapalıdır artık. Bilimde ve kesinlikle teknolojide de, kapalı bir zihnin muhtemelen haklı çıktığı birtakım örnekler vardır.

*

Birinci yasadan ayrılmadan önce, yapılacak çeşitli toparlama alıştırmalarımız bulunuyor. İlk olarak, 'ısı' teriminin kullanımı var. Günlük dilde, ısı hem bir isim hem de bir fiildir.* Isı akar; biz ısıtırız. Termodinamikteyse ısı bir varlık hatta bir enerji şekli bile değildir: *ısı, bir enerji aktarımı biçimidir.* Ne bir enerji şekli veya ne bir tür akışkan madde ne de herhangi bir tür bir şeydir. Isı, sıcaklık farkı gereğince enerji aktarımıdır. Isı bir varlığın adı değil, bir sürecin adıdır.

Isı sözcüğünün kesin kullanımında ısrar etseydik, ondan buradan şuraya akan şey veya bir nesneyi ısıtma şeklinde bahsetmek son derece uygun olduğu için, gündelik söylemin etkisi azaltılırdı. Bu günlük kullanımlardan ilki, ısının aslında farklı sıcaklıklardaki nesneler arasında akan gerçek bir akışkan madde olduğu görüşünden doğmuştur. Ve bu güçlü betimleme kalıcı bir şekilde dilimize saplanmıştır. Açıkçası, ısıyı kütlesiz ('ölçülemeyen') bir akışkan madde akışı olarak görerek, düşük sıcaklık derecelerine enerji göçünün, matematiksel anlamda verimli şekilde ele alınışının pek çok yönü vardır. Ancak bu esas itibarıyla bir tesadüf olup, ısının aslında, benzer denklemlerle ele alınabilen, bir toplumdaki tüketici seçimi dağılımının gerçek bir akışkan oluşundan daha fazla akışkan olduğunun göstergesi değildir.

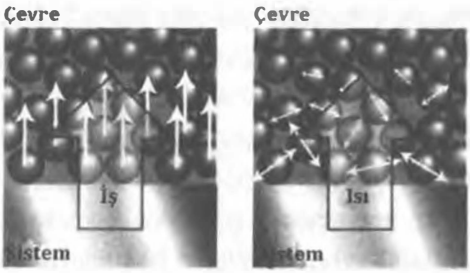
* İngilizcede "heat" hem ısı hem de ısıtmak anlamına gelir –yn.

Söylememiz gereken şey –şüphesiz aslında bunu tekrar tekrar söylemek genellikle çok can sıkıcıdır– enerjinin ısı olarak aktarılıyor oluşudur (yani, sıcaklık farkının bir sonucu olarak). Isıtmak fiili kesin olarak 'sıcaklık farkını, "enerji diyatermik bir duvardan arzu edilen yöne akar" şeklinde düşünüyoruz' gibi dolambaçlı sözlerle değiştirilmelidir. Gerçi hayat çok kısa, gerçekten kesin olmayı istediğimiz durumlar dışında günlük dilin kolaylığını benimsemek uygun olur. Şans dileyip, benimseyecek ve bu kısaltmanın nasıl yorumlanması gerektiğini akılda tutacağız.

*

Isıyı bir akışkan olarak görme konusunda uyarmış olmamıza rağmen, enerji terimini kullanışımızda hala bir akışkanlık iması duyulduğu için önceki görüşlerde bir kayganlık olduğu büyük ihtimalle fark edilmiş olmalı. Akışkan kavramını daha derin bir katmana geri itmişiz gibi görünüyor. Gerçi, bu açık yanlışlık, ısı ve işin moleküler doğasını saptayarak çözülür. Her zaman olduğu gibi, olguların yer altı dünyasına dalmak onları aydınlatır. Termodinamikte, çevre gözlemiyle enerji aktarımı şekilleri arasında her zaman ayrım yapabiliriz: sistem enerjinin sağlandığı veya kaybedildiği süreçlere kördür. Sistemi bir bankaymış gibi düşünebiliriz: para, iki para biriminden biriyle yatırılabilir veya çekilebilir; ancak, bankaya yatırıldığında kaynakların depolandığı fon türleri arasında fark yoktur.

İlk olarak, işin moleküler doğasını alalım. Gözlemsel düzeyde, iş yapmanın ağırlık kaldırmaya denk olduğunu görmüştük. Moleküler bakış açısına göre, ağırlık kaldırmanın ağırlığın tüm atomlarının aynı doğrultuda hareket etmesine karşılık gelir. Bu nedenle, bir demir bloğu kaldırıldığında, bütün demir atomları düzgün olarak yukarı hareket ederler.



8. İş olarak enerji transferi (soldaki) ile ısı olarak enerji transferi (sağdaki) arasındaki moleküler ayrım. İş yapma çevredeki atomların birörnek hareketine yol açar; ısınma düzensiz hareketi uyarır.

Blok indirildiği zaman –ve sistem üzerinde iş yaptığında– sıkıştırılmış bir yay veya gaz gibi –ve bloğun iç enerjisi yükseldiğinde– tüm atomları düzgün şekilde aşağı hareket eder. *İş, çevredeki atomların düzgün hareketinden faydalanan enerji aktarımıdır* (Şekil 8).

Şimdi de ısının moleküler doğasını inceleyelim. Birinci bölümde sıcaklığın verilen enerji hallerindeki göreceli atom sayıları olduğunu bize anlatan bir parametre olduğunu, sıcaklık yükseldikçe daha yüksek enerji hallerinin daha nüfuslu olduğunu görmüştük. Daha görsel ifadelerle anlatırsak, yüksek sıcaklıktaki bir demir bloğu ortalama konumlarının etrafında kuvvetli biçimde salınan atomlardan oluşur. Düşük sıcaklıklarda, atomlar sallanmayı sürdürürler fakat biraz daha az kuvvetle. Sıcak bir demir blok daha soğuk bir blokla temas ettirilirse, sıcak bloğun kenarındaki kuvvetle gidip gelen atomlar, soğuk bloğun kenarındaki daha az kuvvetli sallanan atomları daha güçlü bir hareketin içine iter ve komşularını iterek de enerjilerini aktarırlar. Her iki bloğun da kesin hareketi yoktur; ancak enerji, iki bloğun temas etti-

ği yerde bu gelişigüzel itiş kakışla daha sıcak olandan daha soğuk olana aktarılır. Başka bir deyişle, *sıcaklık çevredeki atomların rastgele hareketinden yararlanan enerji aktarımıdır* (Şekil 8).

Enerji bir kez sistem içerisinde olduğunda, ister çevredeki atomların düzgün hareketini kullanarak olsun (düşen bir ağırlık gibi) ister rastgele salınan atomları kullanarak olsun (daha sıcak bir nesne, örneğin alev gibi), enerjinin nasıl aktarıldığının bir belleği yoktur. İçeride olduğu an, enerji, kinetik enerji (hareket enerjisi) ve bileşen atomların potansiyel enerjisi (konumdan dolayı oluşan enerji) olarak depolanır ve ister ısı olarak ister iş olarak geri alınabilir. İş ile ısı arasındaki ayrım çevrede yapılır: sistemin aktarım şeklinin belleği olmadığı gibi enerji deposunun nasıl kullanılacağı hakkında endişesi de olmaz.

Bu aktarım şeklinin körlüğünün biraz daha açıklanması gerekiyor. Örneğin, adyabatik bir kaptaki gaz, düşen bir ağırlıkla sıkıştırılırsa, gelen piston mikroskobik masa tenisi oyunundaki bir raket gibi hareket eder. Molekül pistona çarptığında ivme kazanır. Fakat, gazın içine geri kaçtığında sistemdeki diğer moleküllerle çarpışmaya uğrar. Sonuç olarak da ağırlığın artmış kinetik enerjisi hızla moleküllerin üzerlerine dağılır ve hareket yönü de gelişigüzel hale gelir. Aynı gaz örneği ısıtıldığında ise, çevredeki atomların rastgele itişmeleri gaz moleküllerini daha kuvvetli bir harekete teşvik eder ve termal olarak iletken duvarlardaki moleküllerin ivmesi hızlıca tüm örnek üzerine dağılır. Sistem içerisindeki sonuç ise aynıdır.

Şimdi daha önce belirttiğimiz hafif gizemli görüşe dönebiliriz: 'elektrik ısıtıcısı elektrik işçisi olarak daha iyi kabul edilir'. Isıtıcı içindeki bobin teli içinden geçen elektrik akımı düzgün bir elektron akımıdır. Akımın elektronları telin

elektronlarıyla çarpışır ve onların ortalama konumları etrafında sağa sola yalpalanmalarına neden olur. Bir başka deyişle, üzerinde iş yapılmasıyla bobin telinin enerjisi –ve sıcaklığı– artar. Ancak, bobin teli sistemin içeriğiyle termal temas halindedir ve telin atomlarının kuvvetli hareketi sistemin atomlarını itip durur. Başka bir deyişle, filaman sistemi ısıtır. Bu nedenle, ısıtıcı üzerinde iş yapmamıza rağmen, bu iş sistemi ısıtmaya aktarılır: işçi ısıtan haline gelmiş olur.

Son olarak, ısı ve işin moleküler yorumu uygarlığın yükselişinin bir yönünü açıklığa kavuşturur. İş başarmak için ateş, yakıtların keşfinden önce gelmiştir. Ateşin ısısını – atomların kaotik hareketi şeklinde düşünerek enerjiden çıktığını– akıl etmek kolaydır. İş ehlileştirilmiş enerjidir ve düşünmesi büyük derinlik gerektirir. Bu nedenle, insanlık ateşi tesadüfen bulmuştur bulmasına ama buhar makinesinin, içten yanmalı motorun ve jet motorunun derinliğine ulaşmak için binlerce yıllık bir döneme ihtiyaç duymuştur.

*

Termodinamiğin fikir babaları meselenin ince taraflarını anlayabilen insanlardı. Bir sürecin nasıl gerçekleştiğini belirtirken dikkatli olmaları gerektiğini kısa sürede fark ettiler. Şimdi tanımlayacağımız teknik ayrıntının, tartıştığımız düzeyde, birinci yasayla doğrudan ilgisinin çok az olmasına rağmen, ikinci yasaya döndüğümüz zaman hayati önemi olduğu ortaya çıkacaktır.

Birinci bölümde bilimin bilinen sözcükleri gasp ettiğinden ve anlamlarına yeni bir doğruluk kattığından üstü kapalı şekilde bahsetmiştim. Şimdiki bağlamda ise 'tersinir' ifadesini düşünmemiz gerekiyor. Günlük dilde tersinir bir süreç ters yöne çevrilebilen demektir. Örneğin, dönen bir te-

kerlek ters yöne de dönebilir, dolayısıyla bir yöne yapılan yolculuk ters yöne de yapılabilir. Gaz basıncı, basıncı etkileyen pistonun çekilmesiyle tersi yöne çevrilebilir. Termodinamikte ise 'tersinir'in daha ince bir anlamı vardır: termodinamikte *tersinir bir süreç* çevredeki koşulların *sonsuz küçük* değişikliğiyle ters yöne çevrilen süreçtir.

Anahtar sözcük sonsuz küçüktür. Düşük dış basınca karşı hareket eden bir pistonla birlikte belli bir basınçtaki bir sistemde bulunan bir gazı ele alırsak, dış basınçtaki sonsuz küçük değişiklik pistonun hareketini tersine çevirmeyecektir. Genleşme konuşma dilinde tersinir, termodinamiksel anlamda değil. 20°C'taki bir demir bloğu (sistem) 40°C sıcaklığındaki suyla dolu bir küvete daldırılırsa, enerji ısı olarak küvetten bloğa akacaktır ve suyun sıcaklığındaki sonsuz küçük değişimin akışın yönü üzerine hiçbir etkisi olmayacaktır. Isı şeklindeki enerji akışı bu örnekte termodinamiksel anlamda tersinir değildir. Ancak, şimdi dış basıncın sistem içerisindeki gazın basıncıyla eşit olduğu durumu düşününüz. Bölüm 1'de gördüğümüz gibi, sistem ve çevresi mekanik dengededir deriz. Dış basıncı sonsuz küçük değerde yükseltelim: piston içeri doğru biraz hareket eder. Şimdi de düşürelim: piston dışarı doğru biraz hareket eder. Görüyoruz ki pistonun hareketinin yönü çevredeki bir özelliktedir –bu örnekte basınçta– ve sonsuz küçük değişiklik tarafından değişir. Genleşme termodinamiksel anlamda tersinirdir. Aynı şekilde, çevreyle aynı sıcaklıkta olan bir sistem düşününüz. Bu sefer sistem ve çevre termal dengededir. Çevrenin sıcaklığını çok az düşürdüğümüz zaman, enerji ısı şeklinde sistemden dışarı akar. Yükselttiğimiz zaman ise, enerji ısı olarak sistemin içine akar. Bu örnekte de enerji akışı termodinamiksel anlamda tersinir olur.

Gazın genleşmesi her düzeyde tersinirse en çok miktarda iş ortaya çıkar. O halde, sistemin içindeki gazın basıncını dış basınçla eşitleyip, dış basıncı sonsuz küçük derecede düşürürüz: piston dışarıya doğru birazcık hareket eder. Gazın basıncı biraz düşer çünkü artık daha fazla hacim kaplıyordur. Ardından dış basıncı sonsuz küçük derecede düşürürüz; piston biraz daha dışarı doğru hareket eder ve gazın basıncı biraz daha düşer. Dış basıncı gazın düşen basıncına etkin biçimde eşleştirme süreci, piston istenen miktarda dışarıya hareket edene kadar ve bir ağırlığa bağlanması yoluyla belli miktarda iş yapmış olana kadar devam eder. Daha fazla iş yapılamaz çünkü herhangi bir düzeyde dış basınç sonsuz küçük derecede de olsa yükselirse, piston dışarı hareket etmek yerine içeri hareket eder. Bir başka deyişle, genleşmenin her düzeyde termodinamiksel anlamda tersinir olduğu garantiye alınarak, sistem maksimum işi yapar. Bu sonuç genel bir sonuçtur: *tersinir değişiklikler maksimum iş başarır*. İlerleyen bölümlerde bu genellemeden yararlanacağız.

*

Termodinamikçiler aynı zamanda sistemden –örneğin bir yakıt yandığı zaman– çıkartılabilen ısı miktarı tartışmalarında da ustadır. Problemi şu şekilde değerlendirmemiz mümkün: oynatılabilir bir pistonu olan bir kapta belli oranda hidrokarbon yakıtı yaktığımızı farz edin. Yakıt yandıkça, başlangıçtaki yakıt ve oksijenden daha fazla yer kaplayan karbondioksit ve su buharı üretir ve sonuç olarak piston ürünleri yerleştirebilmek için dışarı sürülür. Bu genleşme iş gerektirir. Başka bir deyişle, genişleyebilen bir kapta yakıt yandığında, yanınada serbest kalan enerjinin bir kısmı iş yapmak için kullanılır. Yanma, sabit duvarları olan bir kapta meydana geliyorsa, aynı miktarda enerjiyi ortaya çı-

karır. Ancak hiçbiri iş yapmak için kullanılmaz çünkü hiç genleşme olmaz. Bir başka deyişle, ikinci durumda birinci durumdakinden ısı şeklinde daha fazla enerji bulunur. İlk durumda üretilebilen enerjiyi hesaplamak için, karbondioksit ve su buharına yer açmak için kullanılan enerjiyi bulmamız ve onu enerjideki toplam değişimden çıkarmamız gerekir. Bu ortada fiziksel bir piston olmadığında –mesela yakıt bir kapta yanıyorsa– bile doğrudur; çünkü hemen göremesek bile, gaz formundaki ürünler kendilerine yer açmak zorundadır.

Termodinamikçiler, herhangi bir değişim meydana geldiği zaman, özellikle bir yakıtın yanmasında, işte kullanılan enerjiyi göz önünde tutmanın akıllı bir yöntemini geliştirmişlerdir. Üstelik her bir durumda işi hesaplamaya gerek kalmadan. Bunu yapabilmek için, dikkati sistemin iç enerjisinden, yani toplam enerji içeriğinden, yakından ilişkili bir niceliğe, *entalpi*'ye (sembolü *H*) çevirmişlerdir. İsim Yunanca 'içteki ısı' kelimelerinden gelir ve vurgulamış olduğumuz gibi, 'ısı' diye bir şey olmamasına rağmen (ısı bir aktarım sürecidir, şey/nesne değildir), göreceğimiz gibi ismin seçimi bütün tanımlar için gayet yerinde bir seçimdir. Entalpinin (*H*) içsel enerjiye (*U*) formel ilişkisi $H = U + pV$ şeklinde, p sistemin basıncı ve V de yoğunluğu olarak, kolayca yazılır. Bu ilişkiden atmosfere açık bir litre suyun entalpisinin iç enerjisinden yalnızca 100 J fazla olduğu çıkar; ancak, önemini anlamak sayısal değerlerdeki küçük farklılıkları belirtmekten çok daha fazla öneme sahiptir.

Bir süreç gerçekleşirken genişlemeye veya daralmaya açık bir sistem tarafından ısı olarak salınan enerjinin, aynı süreçte salınan toplam enerjiden ayrı olarak, sistemin entalpisindeki değişime tam anlamıyla eşit olduğu ortaya çıkar. Başka bir deyişle, sanki sihirle –ama aslında matema-

tikle– sistemden iş olarak sızan enerji, entalpideki değişime odaklanılarak kendiliğinden hesaplanır. Bir başka ifadeyle, atmosfer tarafından üzerine sabit bir basınç uygulanan sistemin atmosfere genişlemeye müsait olması şartıyla, entalpi sistemin yaptığı işin gizli bir şekilde kaydını tutan ve yalnızca ısı olarak salınan enerji miktarını ortaya çıkaran bir tür hesaplama hilesinin temelidir.

Buradan, eğer açık bir kapta –mesela bir fırın gibi– yanan yakıtın ürettiği ısıyla ilgilenirsek, yanmaya eşlik eden entalpideki değişimi hesaplamak için entalpi tablolarını kullanacağımız sonucu çıkar. Bu değişim, tüm termodinamik boyunca nicelikteki değişimi belirtmek için kullanılan Yunanca büyük harf delta ΔH sembolüyle gösterilir. Bu sayede bu değişimi sistemin ürettiği ısıyla birlikte belirlemiş oluruz. Gerçek bir örnek olarak, bir litre benzinin yanmasına eşlik eden entalpi değişimi 33 megajoule civarında olur (1 megajoule, 1 MJ şeklinde yazılır, 1 milyon jolue'dür). Bu durumda, açık bir kaptaki bir litre benzinin 33 MJ ısı sağlayacağını daha öte bir hesaplama yapmadan biliriz. Sürecin daha derin bir analizi de gösterir ki aynı yanmada üretilen gazlara yer açabilmek için sistemin (1 kilojoule'ün, 1 kJ olarak yazılır, bin joule olduğu durumda) 130 kJ'lük kadar iş yapması gerekir. Ancak bu enerjiyi ısı olarak kullanamayız.

Gazların genişlemesini engelleyebilirsek ve böylelikle yanmada ortaya çıkan tüm enerji ısı olarak serbest kalırsa, bu fazla 130 kJ'ü, ki bu yarım litre suyu oda sıcaklığından kaynama noktasına kadar ısıtmaya yeterlidir, çıkartmamız mümkün olur. Bunu başarmanın bir yolu ve şüphesiz bütün enerjiyi ısı şeklinde elde etmenin de yolu, yanmanın sabit duvarları olan kapalı bir kapta gerçekleşmesini, bu durumda genleşmenin olanaksız olacağı ve dolayısıyla herhangi bir enerjiyi iş olarak kaybetmesinin mümkün olmayacağı

bir durumu ayarlamak olurdu. Uygulamada, atmosfere açık fırınları kullanmak teknolojik olarak daha kolaydır ve yine uygulamada iki durum arasındaki fark uğraşmaya değmeyecek kadar küçük bir farktır. Ancak formel termodinamikte ki bu kesin ve mantıklı bir konudur, tüm enerjiyi tam ve sistematik biçimde hesaplayarak yapmak esastır. Formel termodinamikte iç enerji ile entalpi değişimleri arasındaki farklar hiçbir zaman unutulmamalıdır.

Bir sıvının buharlaşması sıvıya enerji aktarımı gerektirir çünkü moleküllerinin birbirinden ayrılması gerekir. Bu enerji çoğunlukla ısı formunda sağlanır; başka bir deyişle, sıvı ile çevresi arasındaki sıcaklık farkının kullanılmasıyla. Çok önceleri buharın fazla enerjisi 'gizli ısı' olarak adlandırılıyordu çünkü buhar yeniden sıvılaştırıldığında açığa çıkıyor ve bir anlamda da buharda 'saklı' oluyordu. Kaynar buhar etkisi bir illüstrasyondur. Modern termodinamik terimleriyle söylersek, ısı formundaki enerji stoku sıvının entalpisindeki değişimle tanımlanır ve 'gizli ısı' terimi de *buharlaşma entalpisi* olarak değiştirilmiştir. 1 gram suyun buharlaşma entalpisi 2 kJ'e yakındır. O halde 1 gram buharın sıvılaşması 2 kJ ısı açığa çıkarır ve bu da rastladığı yerde derimizdeki proteinleri tahrip etmeye yeterli olabilir. Bir katıyı eritmek için gerekli ısıya uygun bir terim vardır: 'erime entalpisi'. Gram grama, erime entalpisi buharlaşma entalpisinden çok daha azdır ve donarak buza dönüşmek üzere olan suya dokunarak haşlanmayız.

*

'Sıcaklığın' sistemin mevcut enerji düzeylerinin işgalini anlatan bir parametre olduğunu sıfırıncı yasa bağlamında Birinci Bölümde gördük. Şimdi ise bu sıfırıncı-yasa özelliğinin iç enerjinin birinci-yasa özelliği ve entalpinin türemiş ısı-hesaplama özelliğiyle nasıl bir ilgisi olduğunu göreceğiz.

Sistemin sıcaklığı yükseldikçe ve Boltzmann dağılımı daha uzun bir kuyruk kazandığında, popülasyonlar daha düşük enerji hallerinden daha yüksek olan enerji hallerine göç ederler. Sonuç olarak, değeri mevcut hallerin enerjileri ile her birini işgal eden moleküllerin sayısını da hesaba kattığı için *ortalama* enerji artar. Başka bir deyişle, sıcaklık yükseldikçe, iç enerji de artar. Entalpi de artar; ancak, iç enerjideki değişimleri az çok izlediği için ona ayrı olarak odaklanmamız gerekmez.

Sıcaklığa karşı iç enerji değerleri grafiğinin eğimine sistemin *ısı kapasitesi* denir (sembolü C'dir).[1] Sıcaklıkta belli bir yükselme meydana getirmek için, yüksek ısı kapasitesine sahip maddeler (buna bir örnek sudur) düşük ısı kapasitesi olan maddelerden (buna bir örnek de havadır) daha büyük ısı miktarına ihtiyaç duyarlar. Formel termodinamikte, ısınmanın gerçekleştiği şartların belirtilmesi zorunludur. Örneğin, eğer ısınma genleşmeye müsait bir örnekle birlikte sabit basınç altında gerçekleşiyorsa, sağlanan enerjinin bir kısmı ısı olarak örneği genişletir ve bu sayede de iş yapar. Örnekte daha az enerji kalır, böylelikle sıcaklığı sabit bir yoğunluğa sahip olmaya zorlandığı zamankinden daha az yükselir. Bu nedenle ısı kapasitesinin daha yüksek olduğunu bildiririz. Sabit yoğunluk ve sabit basınçtaki bir sistemin ısı kapasiteleri arasındaki farkın en büyük önemi, genişleyebilen kaplarda ısıtıldıklarında hacimce büyük değişim gösteren gazlardır.

Isı kapasiteleri sıcaklıkla birlikte değişir. Sıcaklık mutlak sıfıra ($T = 0$) doğru azaltıldığı zaman, her maddenin ısı kapasitesinin sıfıra düşmesi gelecek bölümde ciddi bir rol oyna-

1 Tamamen net olmak gerekirse, ısı kapasitesi C = (sağlanan ısı)/(doğan sıcaklık artışı) olarak tanımlanır. 1 g suya 1 J ısı olarak enerji sağlama, sıcaklıkta 0,2°C civarında bir artışla sonuçlanır.

yacak önemli bir deneysel gözlemdir. Çok düşük bir ısı kapasitesi, küçücük bir ısı aktarımının bile sıcaklıkta belirgin bir yükselişe yol açtığına işaret eder. Bu da, örneğe küçücük bir ısı sızıntısının bile sıcaklık üzerine ciddi etkisi olduğu zaman, çok düşük sıcaklıklara erişmeyle ilişkili problemlerin bir tanesini oluşturur (5. Bölüme bakınız).

Her zaman olduğu gibi, moleküllerin mevcut haller üzerindeki dağılımı üzerine düşünerek ısı kapasitesinin moleküler kökeninin içyüzünü anlayabiliriz. Fiziğin *dalgalanma-kayıp kuramı* dediğimiz derin bir kuramı vardır. Bu kuram, bir sistemin enerji kaybetme (esasında, soğurma) yetisinin ilgili özelliğin ortalama değer etrafında dalgalanma büyüklükleriyle orantılı olduğunu belirtir. Isı kapasitesi bir kayıp terimidir: bir maddenin ona ısı olarak sunulan enerjiyi soğurma yetisinin ölçüsüdür. Dalgalanma ifadesi ise, popülasyonların sistemin enerji halleri üzerine dağılımıdır. Bir sistemin bütün molekülleri tek bir durumda olduğu zaman, popülasyon dağılımı olmaz ve popülasyondaki 'dalgalanma' sıfırdır; benzer şekilde, sistemin ısı kapasitesi de sıfırdır. 1. Bölümde gördüğümüz gibi, $T = 0$'da sistemin yalnızca en düşük hali işgal edilmiştir. O halde, gözlemlendiği gibi, dalgalanma-kayıp kuramından ısı kapasitesinin de sıfır olacağı sonucunu çıkarabiliriz. Yüksek sıcaklıklarda ise, gözlemlendiği gibi, popülasyonlar durum aralıkları üzerinde dağılır ve böylelikle ısı kapasitesi sıfır olmaz.

Çoğu durumdaysa, popülasyon dağılımı yükselen sıcaklıkla birlikte artar, böylelikle ısı kapasitesi de artan sıcaklıkla birlikte gözlemlendiği gibi yükselir. Ne var ki, ilişki bundan biraz daha karmaşıktır çünkü sıcaklık yükseldikçe popülasyon dağılımının rolünün azaldığı ortaya çıkar ve dağılımın artmasına rağmen, ısı kapasitesi aynı hızda artmaz. Bazı durumlardaysa, artan dağılım, dağılımla ısı kapasitesi-

ni ilişkilendiren orantılılık sabitindeki azalmayla tamamen dengelenir ve ısı kapasitesi sabit bir değere oturur. Bu, hareketin tüm temel biçimleri için geçerlidir: ötelenme (uzay boyunca hareket), dönme, moleküllerin titreşimi, hepsi de sabit bir değere oturur.

Bir maddenin ısı kapasitenin gerçek değerleri ile sıcaklık yükseldikçe iç enerjisindeki artışı anlamak için, ilk olarak maddenin enerji düzeylerinin yapısına nasıl bağlı olduğunu anlamamız gerekiyor. Genelde, atomlar ağır olduğunda enerji düzeyleri birbirlerine yakın durur. Ayrıca, ötelenme enerji düzeyleri birbirine yakın bir süreklilik oluşturacak kadar yakındır, gaz moleküllerinin dönme düzeyleri daha uzak ve moleküller içerisindeki atomların dalgalanmalarıyla bağlantılı olan titreşimsel enerji düzeyleriyse oldukça ayrıktır. Bu nedenle, bir gaz örneği ısıtıldıkça moleküller daha yüksek ötelenme hallere uyarılırlar (Türkçesi: daha hızlı hareket ederler) ve tüm uygulama durumlarında, birçok dönme haline hızla dağılırlar (Türkçesi: daha hızlı dönerler). Her durumda moleküllerin ortalama enerjisi, dolayısıyla da sistemin iç enerjisi sıcaklık yükseldikçe artar.

Katı molekülleri ne uzay içerisinde hareket etmekte ne de dönmekte özgürdür. Ancak ortalama konumları etrafında salınırlar ve enerjiyi bu şekilde tutarlar. Katının bu toplu sallanması moleküllerde bulunan atomların dalgalanmalarından çok daha düşük frekansa sahiptir; bu sayede çok daha kolaylıkla uyarılabilirler. Katı bir örnek enerji kazandıkça, bu dalgalanmalar uyarılır. Boltzmann dağılımı yüksek düzeylere ulaştıkça yüksek enerji hallerinin popülasyonları artar ve biz de katının sıcaklığının yükseldiğini bildiririz. Benzer görüşler moleküler hareketin katılarda olduğundan daha az kısıtlı olduğu sıvılar için de geçerlidir. Su çok yüksek bir ısı kapasitesine sahiptir ve bu da sıcaklığını yük-

seltmenin çok fazla enerji gerektirdiği anlamına gelir. Buna karşın, sıcak su çok fazla enerji depolar; tam da bu nedenle merkezi ısıtma sistemleri için çok iyi bir araçtır, aynı zamanda ucuzdur da. İklimimiz için önemli sonuçlarının bulunmasıyla birlikte okyanusların geç ısınıp, geç soğumasının da nedeni budur.

Belirttiğimiz gibi, iç enerji aslında sistemin toplam enerjisinden, yani tüm moleküllerinin ve onların etkileşimlerinin enerjilerinin toplamından başka bir şey değildir. Entalpiye moleküler yorum getirmek çok daha zordur çünkü genleşme işinin muhasebesini tutmak için bulunmuş bir özelliktir, iç enerji kadar temel bir özellik değildir. Bu açıklama açısından, entalpiyi toplam enerji ölçüsü olarak düşünmek en iyisidir ancak bunun tam anlamıyla doğru olmadığı da akılda tutulmalıdır. Kısacası, sistemin sıcaklığı yükseldikçe molekülleri daha yüksek enerji düzeylerini işgal eder ve sonuç olarak entalpi, ortalama enerjileri, iç enerjileri, hepsi artar. Kesin moleküler yorumlar yalnızca sistemin temel özellikleri için yapılabilir; yani sıcaklığı, iç enerjisi ve bir sonraki bölümde göreceğimiz entropisi için. 'Muhasebe' özellikleri –hesaplamaları kolaylaştırmak için uydurulmuş olan özellikler– için kesin moleküler yorumlar getirilemez.

*

Birinci yasa esas olarak enerji korunumuna, enerjinin var edilemeyeceği ve yok edilemeyeceği gerçeğine dayanır. Korunum yasaları –belli bir özelliğin değişmediğini söyleyen yasalar– derin bir kökene sahiptir; bilim insanları ve özelikle termodinamikçilerin hiçbir şey olmadığı vakit çok heyecanlanmalarının nedenlerinden biri de budur. Alman matematikçi Emmy Noether (1882–1935) tarafından ileri sürülmüş meşhur bir kuram vardır: *Noether'in Kuramı*. Bu kura-

ma göre, her bir korunum yasası bir simetriyle ilgilidir. Bu nedenle, korunum yasaları, içinde yaşadığımız evrenin şeklinin çeşitli yönlerine dayanır. Enerji korunumunun özel bir durumunda, simetri zamanın biçimidir. Enerji, zaman tekbiçimli olduğu için korunur: zaman birbirine kenetlenip hızla koşmaz, ardından dağılıp yavaşça akmaz; zaman sabit bir şekilde akar. Zaman düzgün yapılı bir koordinattır. Birbirine kenetlenip, dağılsaydı eğer, enerji korunamazdı. Bu nedenle, termodinamiğin birinci yasası evrenimizin oldukça derin bir yönüne dayanır ve ilk termodinamikçiler farkında olmadan evrenin şeklini derinlemesine araştırmıştır.

3

İkinci Yasa

Entropide Artış

Üniversitede kimya okuyan öğrencilere termodinamik üzerine ders verdiğim zamanlar, sıklıkla, termodinamiğin ikinci yasasından başka hiçbir bilimsel yasanın insan ruhunun özgürleşmesine daha fazla katkıda bulunmadığını söyleyerek başlardım. Bu bölüm süresince neden böyle düşündüğümü anlayacağınızı ve bana hak vereceğinizi umuyorum.

İkinci yasa muğlâk, kötü şekilde zor ve gerçek bir bilimsel okuryazarlık sınavı olarak ün kazanmıştır. Açıkçası, romancı ve eski kimyacı C. P. Snow, *İki Kültür* adlı eserinde, termodinamiğin ikinci yasasını bilmemenin Sheakespeare'den hiçbir eser okumamış olmaya eş değer olduğunu belirtmiş olmakla tanınır. Açıkçası Snow'un yasayı anladığına dair ciddi şüphelerim var; yine de duygularını paylaşıyorum. Bilimin tamamında ve bu nedenle de evreni rasyonel anlayışımızda, ikinci yasanın merkezi bir önemi vardır çünkü bize herhangi bir değişimin neden meydana geldiğini anlamada bir temel oluşturur. Bu nedenle, yalnızca makinelerin neden çalıştığı ve kimyasal reaksiyonların neden meydana geldiği-

ni anlamak için bir dayanak değil, aynı zamanda kimyasal reaksiyonların en hassas sonuçlarını, kültürümüzü geliştiren edebi, sanatsal ve müzik yaratıcılığı eylemlerini anlamak için de bir temeldir.

Sıfırıncı ve birinci yasalar için gördüğümüz gibi, termodinamiğin bir yasasının formülasyonu ve yorumu bizi sistemin termodinamik bir özelliğini tanıtmaya yönlendirir: sıfırıncı yasadan doğan sıcaklık T ve birinci yasadan doğan iç enerji U. Benzer şekilde, ikinci yasa da termodinamiğin bir başka özelliğinin varlığına işaret eder, yani (sembolü S olan) *entropi*'ye. Erken bir aşamada fikirlerimizi somutlaştırmak için, bu açıklama boyunca U'nun sistemin sahip olduğu enerji *miktarının* ölçümüyken, S'nin de o enerjinin *niceliğinin* ölçümü olduğunu akılda tutmak yardımcı olacaktır: düşük entropi yüksek kalite demektir; yüksek entropi de düşük kalite demektir. Bu yorumu inceleyip, sonuçlarını bölümün kalanında göstereceğiz. Sonunda da, anlaşılmış T, U ve S özellikleri ve varlıklarıyla birlikte, tüm konunun bu üç özelliğe dayalı olması bakımından klasik termodinamiğin temellerini tamamlamış olacağız.

Bu bağlamda son bir noktayı, bu bölümün içine işleyecek olan noktayı söylemeliyim: Bilimde güç soyutlamadan doğar. Bu nedenle, bir doğa özelliğini somut bir sistemi yakından gözlemleyerek belirleyebilmemize rağmen, uygulamasının kapsamı gözlemin soyut terimlerle ifade edilmesiyle son derece genişler. Açıkçası bu bölümde bunu göreceğiz: İkinci yasa, her ne kadar ağır bir dökme-demir buhar makinesi gerçekliği üzerine gözlemlerle belirlenmiş olsa da, soyut terimlerle ifade edildiğinde, bütün değişimleri ilgilendirir. Başka bir deyişle, –değişimin somut (veya dökme-demir) kavranışı her ne olursa olsun– bir buhar makinesi değişimin doğasını kısa ve öz biçimde açıklar. Tüm eylemlerimi-

zin özü –sindirimden tutun sanatsal yaratıcılığa kadar– esasında bir buhar makinesinin işleyişiyle anlaşılır.

*

Bir buhar makinesi, soyut haliyle değil asıl haliyle, kazanıyla, vanalarıyla, borularıyla ve pistonlarıyla bir demir imalatıdır. Oysa özü bir bakıma daha yalındır: bir sıcak enerji kaynağından (bir başka deyişle, yüksek sıcaklıktan), ısıyı enerjiye dönüştürmek için bir aletten (piston veya türbinden) ve soğuk hazne, yani kullanılmayan enerjiyi ısı olarak ayırabilecek bir bölmeden oluşur. Bu son parça, soğuk hazne, makinenin yakın çevresi olabildiği, özellikle tasarlanan bir şey olmadığı için, her zaman kolayca fark edilmez.

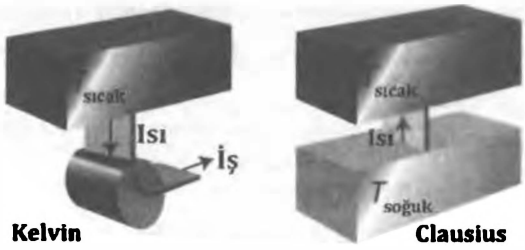
19. yüzyılın başlarında, Fransızlar endişeyle Kanalın karşısından İngiltere'nin sanayileşmesini izliyor, madenlerinden su çekmek ve gelişmekte olan fabrikaları yönetmek için zengin kömür malzemelerini kullanmada artan verime imreniyorlardı. Genç bir Fransız mühendis, Sadi Carnot (1796–1832), ülkesinin ekonomik ve askeri gücüne buhar makinesinin verimi üzerindeki kısıtlamaları araştırıp, çözümleyerek katkıda bulunmaya çalıştı. Zamanın yaygın görüşü, işe yarar farklı bir maddeyi –buhar yerine belki hava gibi– seçmede veya tehlikeli seviyede yüksek basınçlarda çalışmak için çaba göstermede daha büyük verime bakıyordu. Carnot, o zamanlar kabul edilmiş olan, ısının bir tür ölçülemez, tıpkı eğimden aşağı akan suyun su değirmenini döndürebileceği gibi, sıcaktan soğuğa aktıkça iş yapabilen bir sıvı olduğu görüşünü aldı. Modeli yanlış olsa bile, Carnot doğru ve hayret uyandırıcı bir sonuca varabilmişti: mükemmel bir buhar makinesinin verimliliğinin kullanılan maddeden bağımsız olduğu ve yalnızca ısının sıcak bir kaynaktan elde edildiği sıradaki ve soğuk hazneye atıldığı sıradaki sıcaklıklara bağlı olduğu sonucuna.

Buhar makinesinin 'verimi' –genel olarak, bir ısı makinesinin– ürettiği işin oranının soğurduğu ısıya oranıyla tanımlanır. Dolayısıyla, eğer tüm ısı işe dönüştürülürse, hiçbiri atılmazsa, verim 1'e eşit olur. Eğer yalnızca elde edilen enerjinin yarısı işe dönüştürülürse, kalan yarısı da çevreye verilirse, bu durumda verim 0,5'e eşit olur (ki bu genellikle bir yüzdeyle, %50'le bildirilir). Carnot, T_{kaynak} ve T_{hazne} mutlak sıcaklıkları arasında çalışan bir makinenin maksimum verimi için şu ifadeyi türetebilmişti:

$$Verim = 1 - \frac{T_{hazne}}{T_{kaynak}}$$

Bu dikkat çeker derecede basit formül, fiziksel tasarımına bakılmaksızın, termodinamik olarak mükemmel olan her ısı makinesi için geçerlidir. Formül, maksimum teorik verimi verir. Hiçbir tamir etme işlemi gerçek bir ısı makinesinin verimini bu sınırdan öteye yükseltemez.

Örneğin, bir güç istasyonunun türbinlerine (573 K karşılık gelen) 300°C'ta kızgın buhar verdiğini, atık ısıyı 20°C (293 K) sıcaklığındaki çevresine yaymaya olanak sağladığını, bu yüzden maksimum veriminin 0,46 olduğunu, böylelikle yanan yakıtla ortaya çıkan ısının yalnızca yüzde 46'sının elektriğe dönüştürülebileceğini düşünün. Ve bu iki sıcaklık söz konusu olduğunda hiçbir ince ayrıntılı mühendislik tasarımının bu resmi iyileştiremediğini de farz edin. Dönüşüm verimini iyileştirmenin tek yolu çevrenin sıcaklığını düşürmek olurdu –ki bu pratikte ticari bir kurulumda mümkün değildir– veya daha yüksek sıcaklığı olan buhar kullanmak olurdu. Yüzde 100 verime ulaşmak için, çevrenin mutlak sıfır sıcaklığında ($T_{hazne} = 0$) olması veya buharın sonsuz



9. Sırasıyla Kelvin (solda) ve Clausius (sağda) gözlemleri: bir soğuk hazne, ısı motorunun çalışması için esastır ve ısı soğuk nesneden sıcak nesneye kendiliğinden akmaz.

sıcaklıkta ($T_{kaynak} = \infty$) olması gerekir; ikisi de uygulanabilir, pratik önermeler değildir.

Carnot'nun analizi ısı makinelerinin çok ciddi bir özelliğini belirledi, ancak zamanının mühendislik önyargılarına oldukça yabancı olması sonucu çok az etki edebildi. Böylesi sıklıkla, rasyonel düşüncenin toplum içerisindeki kaderidir, Arafa nöbet için gönderilmiş gibidir. Aynı yüzyılda daha sonraları ve çoğunlukla Carnot'nun çalışmasından habersizce ısıya olan ilgi yeniden alevlenmiştir. İki entelektüel dev sahneye atlamış ve değişim problemini, özellikle ısının işe dönüşümünü, yeni bir bakış açısıyla ele almışlardır.

İlk dev William Thomson, ardından Lord Kelvin (1824–1907), ısı makinelerinin esas yapısı üzerine derinlemesine düşünmüşlerdir. Daha dar düşünceler, ısı kaynağını en can alıcı bileşen ya da belki kuvvetlice ileri-geri hareket eden piston olarak düşünmüşken, kendisini biraz çağdışı şekilde adlandıracağımız Kelvin ise başka türlü anlamıştır: (çoğu zaman yalnızca saf çevre olan) soğuk haznenin esas olduğunu anlayarak, görünmeyeni olmazsa olmaz olarak tanımlamıştır. Kelvin çevreyi ortadan kaldırmanın ısı makinesini yolda bırakacağını fark etmiştir. Daha açık olursak, ter-

modinamiğin ikinci yasasının *Kelvin ifadesi* aşağıdaki gibidir (9. Şekil):

> ısının sıcak bir kaynaktan alınıp tamamen işe dönüştürüldüğü çevrimsel bir süreç mümkün değildir.

Başka bir deyişle, ısının işe dönüşüşü üzerine Doğa bir vergi uygular: sıcak kaynaktan elde edilen enerjinin bir kısmı çevreye ısı olarak ödenmek zorundadır. Onu tanımayı zor bulsak da, her zaman tasarlanmış bir parça olmasa da, bir soğuk hazne olması gerekir. Bu bağlamda, enerji santralinin soğutucu kuleleri, işletimi için karmaşık türbinlerinden veya onları yönetiyor görünen pahalı nükleer reaktörden çok daha önemlidir.

İkinci dev ise Berlin'de görev yapan Rudolph Clausius'tur (1822–1888). Clausius, daha basit bir sürecin, farklı sıcaklıktaki cisimler arasındaki ısı akışının üzerine derinlemesine düşünmüştür. Olağan bir durum olan, enerjinin ısı olarak daha yüksek sıcaklıktaki bir cisimden daha düşük sıcaklıkta olana doğru kendiliğinden aktığı olayını fark etmiştir. 'Kendiliğinden' sözcüğü bilimin alıp, biraz daha kesin bir anlam giydirdiği sözcüklerden biridir. Termodinamikte *kendiliğinden* kelimesi, bir tür iş yaparak çalıştırılmaya ihtiyaç duymayan anlamına gelir. Genelde, 'kendiliğinden' 'doğal'ın eşanlamlısıdır. Günlük kullanımın tersine, kendiliğinden hızı çağrıştırmaz; termodinamikte hızlı anlamına gelmez. Termodinamikte kendiliğinden, meydana gelecek bir değişim *eğilimine* gönderme yapar. Bazı kendiliğinden süreçlerin hızlı olmasına rağmen (gazın serbest genişlemesi gibi), bazıları da ölçülemeyecek derecede yavaş olabilir (elmasın grafite dönüşmesi gibi). Kendiliğindenlik, bir eğilime gönderme yapan termodinamik bir terimdir, eğilimin

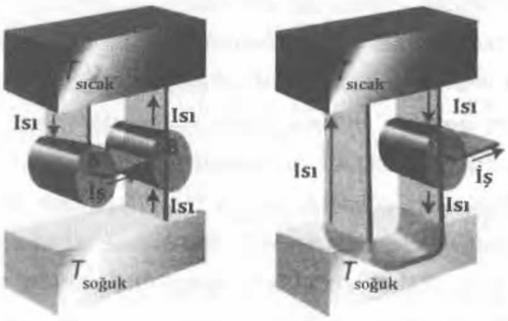
gerçekleşmesine gönderme yapması şart değildir. Termodinamik, oranlar hakkında sessizdir. Clausius için, enerjinin ısı olarak yüksek sıcaklıktan düşüğe doğru akmasına bir eğilimi vardır ama bu sürecin kendiliğindenliği ortaya bir yalıtkan madde konursa da bozulabilir.

Clausius tersi sürecin, soğuk bir sistemden daha sıcak bir sisteme –başka bir deyişle, düşük sıcaklıktaki bir sistemden daha yüksek sıcaklıkta olana– ısı aktarımının, kendiliğinden olmadığını görmeyi sürdürmüştür. Dolayısıyla, Doğa'da bir asimetrinin olduğunun farkına vardı: enerjinin ısı şeklinde sıcaktan soğuğa doğru göç etmeye bir eğilimi olmasına rağmen, tersi göç kendiliğinden olmamaktadır. Formülleştirdiği, bugün termodinamiğin ikinci yasasının *Clausius ifadesi* olarak bilinen, bu açık ifade şöyledir (Şekil 9):

> ısı, daha düşük sıcaklıktaki bir cisimden daha yüksek sıcaklıktaki bir cisme, başka yerde eşlik eden bir değişim olmadan geçmez.

Başka bir deyişle, ısı 'yanlış' (kendiliğinden olmayan) bir yöne aktarılabilir ancak aktarımın gerçekleşmesi için iş yapılması gereklidir. Bu günlük bir gözlemdir: buzdolabında nesneleri soğutabiliriz; bu, nesnelerden ısı transferini ve daha sıcak bir çevrede depolanmasını içerir. Ancak, bunu yapabilmek için iş yapmamız gereklidir: buzdolabı güç kaynağına bağlı şekilde çalışması gerekir, ayrıca çevrede başka yerde dolabı çalıştıran esas değişim de, uzaktaki bir güç kaynağındaki yakıtın yanması demektir.

Kelvin ve Clausius ifadelerinin her ikisi de gözlemlerin özetleridir. Hiç kimse soğuk hazne olmadan çalışan bir ısı makinesi inşa edememiştir, gerçi hazırda bir tane bulunduğunu fark edememiş olabilirler. Aynı zamanda da kimse soğuk bir nesnenin kendiliğinden çevresinden daha sıcak hale



10. Kelvin ve Clausius ifadelerinin eşitliği. Soldaki diyagram Kelvin ifadesinin hatasının Clausius ifadesinin hatasını ima eder. Sağdaki diyagram ise Clausius ifadesinin hatasının Kelvin ifadesinin hatasını ima eder.

dönüştüğünü gözlememiştir. Bu anlamda, terimi etraflı gözlemlerin bir özeti şeklinde kullandığım anlamıyla, bu ifadeler Doğa yasalarıdır. Peki, iki tane mi ikinci yasa vardır? Örneğin neden Kelvin'inkine ikinci yasa, Clausius'unkine de üçüncü yasa denmez?

Yanıtı iki ifadenin de mantıksal olarak denk olmasıdır. Bir başka deyişle, Kelvin'in ifadesi Clausius'unkini, Clausius'unki de Kelvin'inkini ima eder. Şimdi bu denkliğin her iki tarafını açıklayacağım.

İlk olarak, iki motorun birbirine bağlandığını hayal edin (Şekil 10). İki motor da aynı sıcaklık kaynağını paylaşıyorken, A motorunun soğuk haznesi yokken, B motorunun vardır. B motorunu çalıştırmak için A motorunu kullanırız. A motorunu çalıştıralım ve bir an için Kelvin'in ifadesine ters olarak A'nın sıcak kaynaktan aldığı tüm ısının işe dönüştürüldüğünü varsayın. Bu iş ısının B motorunun soğuk haznesinden, paylaşılan sıcak kaynağa aktarımını yürütmek için kullanılır. Net etki, B motorunun soğuk haznesinden dışarı-

ya aktardığına ek olarak enerjinin sıcak kaynağa geri dönüşüdür. Bir başka deyişle, ısı soğuktan sıcağa başka bir yerde değişim olmadan aktarılmıştır ve bu Clausius'un ifadesinin aksidir. Bu nedenle, Kelvin'in ifadesinin yanlış olduğu bulunmuş olsaydı, Clausius'un ifadesi de yanlışlanmış olurdu.

Şimdi de Calsius'un ifadesinin yanlışlığının olası sonucunu düşünün. Sıcak kaynağı ve soğuk haznesi olan bir motor yapalım ve onu iş üretmek için çalıştıralım. Bu süreçte soğuk hazneye biraz ısı aktaralım. Ne var ki, soğuk hazneye tamamen aynı miktarda aktardığımız ısıyı, Clausius'un ifadesinin aksine, kendiliğinden sıcak kaynağa dönecek şekilde, tasarımın hin bir parçası olarak ayarlamış olalım. O halde bu ayarlamanın kesin sonucu, soğuk haznede net bir değişim olmadığı için –ki bu Kelvin'in ifadesine aykırıdır– başka bir yerde değişim olmadan ısının işe dönüşmesidir. Bu nedenle, eğer Clausius'in ifadesi (bir kez) yanlış bulunsaydı, Kelvin'in ifadesi de yanlışlanırdı.

İkinci yasanın her ifadesinin yanlışlanmasının diğerini de dolaylı olarak ima ettiğini, dolayısıyla iki ifadenin de denk olduğunu görmüş olduk. O halde her ikisine de termodinamiğin ikinci yasasının denk, (gözlem-temelli) fenomenolojik ifadeleri şeklinde davranabiliriz.

*

İlginç bir yan mesele de tartışmanın şimdiye kadar bize, yalnızca ağırlıklar, ipler ve çarklardan yapılmış bir termometre kavramıyla beraber, tamamen mekanik gözlemlere dayalı bir sıcaklık ölçeği kurmaya olanak tanımasıdır. Sıfırıncı yasasının sıcaklık olarak adlandırdığımız bir özelliğin varlığına işaret ettiğini, ancak bunun gelişigüzel Celsius ve Fahrenheit ölçeklerinden ayrı olduğunu ve daha temel bir

termodinamik ölçüsünden bahsini ve tanımın havada bırakıldığını anımsayacaksınız. Kelvin Carnot'nun bir ısı motorunun verimine dair ifadesini kullanarak, işe bir sıcaklık ölçüsü tanımlayabileceğini fark etti.

Mükemmel bir ısı motorunun verimliliğini, yapılan işin soğurulmuş ısıya bölümünü, ε (Yunanca epsilon harfi) sembolüyle göstereceğiz. Birinci yasanın tartışmasında gördüğümüz gibi, motorun yaptığı iş, bilinen bir ağırlığın çıktığı yükseklik gözlemlenerek ölçülebilir. Motorun soğurduğu ısı, en azından ilkece, ağırlıktaki düşüşün ölçülmesiyle de ölçülebilir. Dolayısıyla ikinci bölümde de gördüğümüz üzere, ısı şeklindeki enerji transferi şu şekilde ölçülebilir: önce adyabatik bir kapta belli bir hal değişimi sağlamak için ne kadar iş yapılması gerektiğinin gözlemlenmesi, ardından aynı değişimi diyatermik bir kapta sağlamak için ne kadar iş yapılması gerektiğinin ölçülmesiyle ve iki iş miktarı arasındaki farkın ikinci süreçteki ısı hareketi olarak tanımlanmasıyla. Bu nedenle, ilkece, bir ısı motorunun verimi yalnızca bir ağırlığın yükselişi ve düşüşü deneyler dizisi içerisinde gözlemlenerek ölçülebilir.

İkinci olarak, Carnot'nun ifadesine göre, ε'nu $\varepsilon = 1 - T_{\text{hazne}} / T_{\text{kaynak}}$ eşit alarak, $T_{\text{hazne}} / T_{\text{kaynak}} = 1 - \varepsilon$, veya $T_{\text{hazne}} = (1 - \varepsilon) T_{\text{kaynak}}$ yazabiliriz. O halde, soğuk haznenin sıcaklığını ölçmek için, sadece, onu kullanan motorun verimini ölçen ağırlığımızı kullanırız. Örneğin, eğer ε = 0,240 bulunursa, soğuk haznenin sıcaklığının da $0{,}760 T_{kaynak}$ olması gerekir.

Bu, T_{kaynak}'ı yine belirsiz bırakır. Son derece tekrarlanabilir bir sistem, Fahrenheit'in koltukaltından daha güvenilir olan bir sistem seçebilir, onun sıcaklığını kesin bir değere sahip şekilde tanımlayabilir ve standart sistemi de motordaki sıcak kaynak olarak kullanabiliriz. Modern çalışma-

larda, suyun *üçlü noktası* denilen, saf sıvı suyun kendiliğinden hem buhar hem de buzla dengede olduğu bir sistem tam olarak 273,16 K sıcaklığa sahiptir şeklinde tanımlanır. Üçlü nokta suyun sabit bir özelliğidir: dış koşullardaki, örneğin basınç gibi, hiçbir değişimden etkilenmez, bu nedenle de bir hayli tekrarlanabilirdir. Bu nedenle, örneğimizde, düşen ağırlıklar üzerindeki bir dizi gözlemle, suyun üçlü noktasındaki sıcaklıkta sıcak bir kaynağa sahip bir ısı motorunun verimini ölçüp, $\varepsilon = 0{,}240$ bulmuşsak, soğuk haznenin sıcaklığının (–65°C'a denk gelen) $0{,}760 \times 273{,}16\ \text{K} = 208\ \text{K}$ olduğunu çıkarabilirdik. Kelvin ölçüsünü tanımlamak için suyun üçlü noktasını seçmek tamamen keyfidir, ancak galaksideki herkesin bir belirsizlik olmadan ölçeğin kopyasını yapabileceği avantajına sahiptir. Çünkü su, bizim herhangi bir değişken belirlememiz gerekmeksizin, her yerde aynı özelliklere sahiptir.

Günlük Celsius ölçeği, daha temel bir termodinamik ölçekle, Kelvin sıcaklığından tam olarak 273,15 K'in çıkarılmasıyla tanımlanır. Buna göre, atmosfer basıncında, su 273 K'de donar (kesin konuşursak, yaklaşık olarak üçlü noktanın 0,01 K aşağısında, 273,15 K'e yakınken). Bu da 0°C'ye denk gelir. Su, yaklaşık olarak 100°C'a denk gelen 373 K'de kaynar. Ne var ki, artık bu iki sıcaklık Anders Celsius'un 1742'de ölçeğini öne sürdüğü zamanki tanımlar gibi değildir, deneysel şekilde belirlenmeleri gerekir. Kesin değerleri hala tartışmaya açıktır; yine de güvenilir değerlerin normal donma noktası için 272,152 518 K (+0,002 518°C) ve normal kaynama noktası için de 373,124 K (99,974°C) gibi olduğu görülmektedir.

Son bir nokta da termodinamik sıcaklığına bazen 'mükemmel gaz sıcaklığı' denmesidir. İkinci ad sıcaklığın mükemmel bir gazın özellikleri bakımından ifade edilmesinden gelir. Mükemmel gaz, moleküller arasında hiçbir etkileşimin

olmadığı varsayımsal bir gazdır. Bu tanımlamanın termodinamik sıcaklığa özdeş olduğu anlaşılır.

*

İkinci yasanın birden fazla tanımının olması incelikten yoksun bir şeydir, ancak bunun pratik bir yararı var. Zorlu görevimiz ikisini birden kapsayan tek bir kısa ifade bulmaktır. Bunu yapabilmek için, Clausius'u takip ediyor ve yeni bir termodinamik işlevi, *entropi*yi, S, tanıtıyoruz. İsmin etimolojisi, –'iç döngü' anlamındaki Yunanca sözcük– tam olarak yardımcı olmuyor. S harfinin seçimi, şeklinden dolayı bir 'iç döngü'yü akla getiriyor, yine de diğer termodinamik özelliklerin, döneminde kullanılmayan, kasten alfabenin sonuna doğru seçilen, her biri çoktan başka görevlere atanmış *P*, *Q*, *R*, *T*, *U* ve *W*'nin kullanılmamış bir komşusu olan bir harf olması nedeniyle keyfi gibi görünüyor.

Bizi burada alıkoyması gerekmeyen matematiksel olarak haklı nedenlerce, Clausius sistemin entropisindeki değişimi, ısı olarak aktarılmış enerjinin aktarımın gerçekleştiği (mutlak, termodinamik) sıcaklığa bölümünün sonucu olarak tanımlamıştır:

$$\text{Entropideki değişim} = \frac{\text{tersine sağlanan ısı}}{\text{sıcaklık}}$$

'Tersine' nitelemesinden bahsettim; çünkü göreceğimiz gibi, ısı aktarınının yalnızca sistem ve çevresi arasındaki, sıcaklıktaki sonsuz küçük farkla gerçekleştirilebileceği şeklinde düşünülmesi önemlidir. Kısacası, termal hareketin çalkantılı bölgelerini karıştırmamak önemlidir.

Bölümün başında entropinin depolanmış enerjinin 'niteliğinin' bir ölçümü olduğunun ortaya çıkacağından bah-

setmiştik. Bu bölümün de göz önüne serdiği gibi, 'niteliğin' ne anlama geldiğini göreceğiz. Kavramla ilk karşılaşmamız için, entropiyi düzensizlikle tanımlayacağız: eğer madde ve enerji düzensiz bir şekilde dağılıyorsa, örneğin gazda olduğu gibi, entropi yüksektir; eğer enerji ve madde düzenli bir biçimde depolanıyorsa, örneğin kristalde olduğu gibi, entropi düşüktür. Düzensizlik kavramını aklımızda tutarak, Clausius'in ifadesinin olası sonuçlarını inceleyecek ve entropiyi bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsü olarak ele almanın akla yatkın olduğunu doğrulayacağız.

Başka bir yerde de kullandığım, Clausius'un entropideki değişim tanımını makul hale getirmeye yardımcı olan benzetme, işlek bir sokakta veya sessiz bir kütüphanede hapşırma analojisidir. Sessiz bir kütüphane biraz düzensiz termal hareketi olan düşük sıcaklıktaki bir sisteme benzer. Hapşırık ise ısı şeklindeki enerji aktarımına karşılık gelir. Sessiz bir kütüphanede ani bir hapşırık oldukça rahatsız edicidir: düzensizlikte büyük bir artış, entropide geniş bir artış vardır. Diğer yandan, işlek bir sokak çokça termal hareketi olan yüksek sıcaklıktaki bir sistemin benzeridir. Şimdi aynı hapşırık görece biraz fazladan bir düzensizliği tanıtacak: entropide yalnızca küçük bir artış vardır. Bu nedenle, her durumda entropideki değişimin, sıcaklığın kimi gücüyle ters orantılı olması mantıklıdır (birinci kuvvet, olduğu şekliyle T'nin kendisidir; T^2 veya daha karmaşık olan bir şey değil), entropideki büyük değişimin sıcaklığı düşürmesi gibi. Her durumda, fazladan düzensizlik hapşırığın boyutuyla orantılıdır (yani ısı şeklinde aktarılmış enerjinin miktarıyla) veya o miktarın kimi gücüyle (aslında, birinci kuvvetle). Böylelikle, Clasius'un ifadesi bu basit analojiye riayet eder. Entropi kavramını nasıl uygulayacağımızı gördüğümüz, yorumlayışımızı güçlendirdiğimiz için, biz de analojiyi, bölümün sonuna kadar akıldan çıkartmamalıyız.

Entropideki değişim ısı olarak bir sisteme veya bir sistemden aktarılan enerjinin (joule cinsinden) aktarılmış olduğu sıcaklığa (kelvin cinsinden) oranıdır, bu nedenle de birimi joule başına kelvindir. ($J\ K^{-1}$). Örneğin, 1 kW'lık bir ısıtıcıyı[1] 20°C (293 K)'deki bir su tankına batırdığımızı ve ısıtıcıyı 10 saniyeliğine çalıştırdığımızı, suyun entropisini $34J\ K^{-1}$ kadar artırdığımızı varsayın. 100 J'lük enerji 20°C'taki su termosunu terk ediyorsa, entropisi $0,34\ J\ K^{-1}$ kadar azalmış demektir. (200 ml'lik kaynar su bardağının entropisi –biraz daha karışık bir yolla hesaplanabilir– oda sıcaklığındakinden yaklaşık olarak $200\ J\ K^{-1}$ daha fazladır.

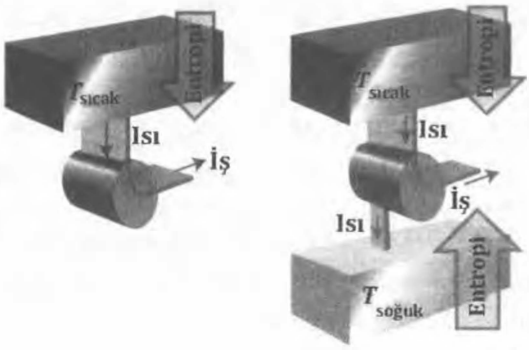
Artık iki yasayı entropi açısından ifade etmeye, Kelvin ve Clausius idafelerini içeren tek bir ifadeyi ortaya koymaya hazırız. Aşağıdaki ifadeyi ikinci yasanın ifadesi olarak önermekle başlayalım:

> evrenin entropisi herhangi bir kendiliğinden değişim süresince artar.

Burada anahtar kelime *evren*'dir: her zamanki gibi termodinamikte bu, çevresiyle beraber sistem anlamına gelir. Başka bir yerde telafi edici bir değişimin olması koşuluyla, sistemin veya çevrenin *ayrı ayrı* entropide azalma yaşamasında hiçbir engel yoktur.

Kelvin'in ifadesinin entropi ifadesiyle ele alınışını görmek için, soğuk haznesi olmayan bir ısı motorunun iki parçasındaki entropi değişimlerini dikkate alırız (Şekil 11). Isı sıcak kaynağı terk ettiğinde, sistemin entropisinde bir azalma olur. O enerji çevreye iş olarak aktarıldığında, entropide

1 Güç, enerjinin sağlanma sıklığıdır. $1\ W = 1\ J\ s^{-1}$ (saniye başına 1 Joule) formülüyle açıklanan Watt (W) ile ölçülür. Buradan yola çıkarsak, 1 kW gücündeki bir ısıtıcı 1 saat çalışırsa 3600 kJ enerji sağlar.



11. Kelvin ve Clausius ifadelerinin entropi cinsiden yorumlanışı. Kelvin'in ifadesiyle reddedilen makine (solda) entropide azalmayı ima eder. Clausius'un ifadesiyle reddedilen süreç (sağda) entropide net bir azalmaya işaret eder çünkü soğuk nesnedeki azalma sıcak nesnedeki artıştan büyüktür (ve başka bir değişim yoktur).

bir değişim olmaz çünkü entropide değişimler ısı aktarımlarına göre tanımlanır, yapılan işe göre değil. Bu noktayı ileride entropinin moleküler doğasına döndüğümüz zaman bütünüyle anlayacağız. Başka bir değişim yoktur. Bu nedenle, tüm değişim evrenin entropisindeki azalmadır ve bu da ikinci yasaya aykırıdır. Buradan soğuk haznesi olmayan bir motorun iş üretemeyeceği çıkar.

Soğuk haznesi olan bir motorun iş ürettiğini görmek için, gerçek bir ısı motoru düşünürüz. Geçmişteki gibi, enerji sıcaklık kaynağını ısı olarak terk ettiğinde entropide azalma olur. Aynı ısının bir kısmı işe dönüştüğündeyse entropide bir değişim olmaz. Ancak, tüm enerjiyi işe dönüştürme koşuluyla, bir kısmını soğuk hazneye ısı olarak ayırabiliriz. Bu durumda soğuk haznenin entropisinde bir yükselme olacaktır ve sıcaklığı da yeterince düşük olursa –yani, yeterince sessiz bir kütüphaneyse– hazneye en küçük bir ısı aktarımı

bile entropide, sıcak kaynağın entropisindeki azalmayı dengeleyen, bir artmayla sonuçlanabilir. Toplarsak, o halde, evrenin entropisinde artma olabilir, ama sadece içinde olumlu bir katkının sağlanabileceği bir soğuk haznenin var olması şartıyla. İşte bu nedenle soğuk hazne, bir ısı motorunun çok önemli bir parçasıdır: entropi yalnızca hazne varsa yükselebilir ve motor, yalnızca bütün süreç kendiliğindense, ısıdan iş üretebilir. Bir motoru iş yapması için çalıştırmak zorunda olmak faydasızdan da beterdir!

Kolaylıkla gösterilebileceği üzere, sıcak kaynaktan geri çekilip soğuk hazneye aktarılması gereken enerji kısmının ve dolayısıyla işe dönüştürülmeye uygun olmayan kısmın, yalnızca kaynağın ve haznenin sıcaklıklarına bağlı olduğu ortaya çıkar. Dahası, Carnot'nun formülü,[1] aktarılması gereken minimum enerjiyi ve dolayısıyla ısının işe dönüşümünün maksimum veriminin kazanımını eksiksiz bir biçimde verir.

Şimdi de Clausius'un ifadesini entropi açısından düşünün. Belli bir miktar enerji soğuk nesneyi ısı olarak terk ederse, entropi azalır. Bu büyük bir azalmadır çünkü nesne soğuktur; sessiz bir kütüphanedir. Aynı miktarda ısı sıcak nesneye geçer. Entropi artar ancak sıcaklık daha yüksek olduğundan –nesne kalabalık bir sokaktır– entropide oluşan artış az olur ve kesinlikle soğuk nesnenin entropisindeki azalmadan daha az olur. Toparlarsak, o halde, entropide azalma vardır ve süreç kendiliğinden değildir; tam olarak Clausius'un ifadesinin işaret ettiği gibi.

---

1 q'nun, kaynağı ısı olarak terk ettiğini düşünün: entropi q / T_{kaynak} kadar düşer. q''ın soğuk hazneye atıldığını farz edin: entropi q'/T_{hazne} kadar artar. Entropideki toplam değişimin pozitif olması için, atılan minimum ısı miktarı $q'/T_{hazne} = q/T_{kaynak}$, dolayısıyla $q' = qT_{hazne}/T_{kaynak}$ kadar olur. Bu da yapılabilen maksimum iş miktarının $q - q'$ veya $q(1 - T_{hazne}/T_{kaynak})$ olduğu anlamına gelir. Verim bu işin ısı sağlayıcına (q) bölümüdür: bu da Carnot'nun formülü olan verim $= 1 - T_{hazne}/T_{kaynak}$ formülünü verir.

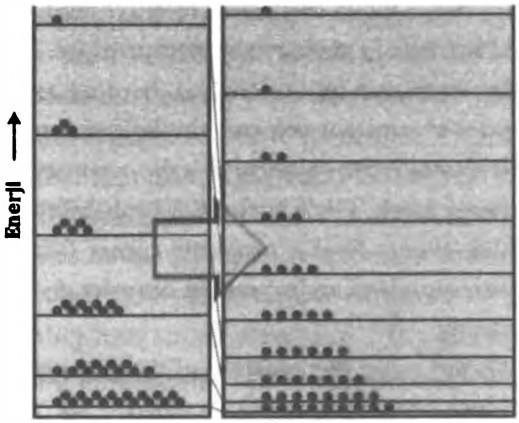
Böylece, entropi kavramının ikinci yasanın fenomenolojik iki denk ifadesini yakaladığını ve kendiliğinden değişimin rehberi olarak hareket ettiğini görüyoruz. Birinci yasa ve iç enerji tüm olası değişimler arasından *olanaklı* olanını tanımlar: bir süreç yalnızca evrenin toplam enerjisi aynı kalırsa olanaklıdır. İkinci yasa ile entropi ise olanaklı değişimler arasından *kendiliğinden* olanı tanımlar: olanaklı bir süreç yalnızca evrenin toplam entropisi artarsa kendiliğindendir.

Entropi kavramının Victoria döneminde yaşayanları oldukça uğraştırması ilgi çekicidir. Tanrı'nın Yaradılış anında dünyaya, yanılmadan tamı tamına doğru ve tüm zamanlar için yeterli olabilecek miktarı, balışedeceğini farz ettikleri için enerji korunumunu anlayabiliyorlardı. Gerçi onlar için entropi, bir biçimde kaçınılmaz olarak artıyor görünmüştü. Peki bu entropi nereden kaynaklanıyordu? Neden kesin, mükemmel ve sonsuz şekilde hükmedilmiş Tanrı-vergisi bir şey yoktu ki?

Bu meseleleri çözüme kavuşturup, kavramı anlayışımızı derinleştirmek için, entropinin moleküler yorumuna ve onun, bir anlamda, düzensizlik ölçüsü olarak yorumlanışına dönmemiz gerekiyor.

*

Entropiyi bir düzensizlik ölçüsü olarak akılda tutarak, birçok süreçte görülen entropi değişimini oldukça kolay tahmin edebiliriz. Yine de gerçek sayısal değişimi hesaplamak başlangıçta gösterme ihtiyacı duyduğumuzdan daha fazla çaba alır. Örneğin, gazın (sabit sıcaklıkta) izotermal genleşmesi sonucu molekülerini ve sabit enerjisini daha büyük bir hacme yayar. Buna bağlı olarak sistem, belli bir molekül ile enerjisinin nerede bulunacağını başarıyla tahmin etmede



12. Genişleyen kutu benzeri bir alan içerisindeki parçacıkların entropisindeki artış kutu genişledikçe, izinli enerjilerin birbirine daha yakınlaşması gerçeğinden ileri gelir. Sıcaklığın aynı kalması şartıyla, Boltzmann dağılımı daha fazla enerji düzeyine uzanır, böylelikle rasgele seçilimde bir düzeyden molekül seçme şansı azalır. Başka bir deyişle, gaz daha geniş bir hacim kapladıkça, entropi ve düzensizlik artar.

daha az şansımızın olması anlamında, daha az düzenlidir. Yine buna bağlı olarak, entropi artar.

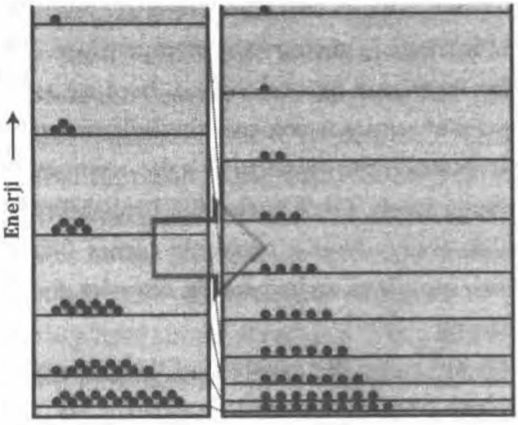
Aynı sonuca varmanın daha karmaşık ama aynı zamanda *düzensizliğin* gerçekte ne demek olduğunun daha doğru bir betimlemesini sunan yolu ise molekülleri, kutu-gibi bir alan içerisindeki çeşitli enerji düzeylerinde parçacıklar olarak düşünmektir. Bu enerji düzeylerini hesaplamak için kuantum mekaniği kullanılabilir (her şey sert duvarlar arasına sığabilen hareketsiz dalgaların dalga boylarını hesaplamak, ardından da dalga boylarını enerji olarak yorumlamaktan ibarettir). Ana sonuç: kutunun duvarları ayrılarak hareket ettikçe, enerji düzeyleri düşer ve daha az geniş çapta ayrık hale gelirler (Şekil 12).

Oda sıcaklığında, bu enerji düzeylerinin milyarlarcası moleküller tarafından, söz konusu sıcaklığın karakteristik Boltzmann dağılımıyla verilmiş olan popülasyon dağılımı tarafından işgal edilir. Kutu genişledikçe, Boltzmann dağılımı daha fazla enerji düzeylerine yayılır ve rasgele bir molekül seçimi yapmışsak, molekülün hangi enerji düzeyinden gelmiş olduğunu belirleyebilmemiz daha olanaksız hale gelir. Aslında sistemin 'düzensizliği'yle kast ettiğimiz şey de bir molekülün işgal ettiği kesin enerji düzeyinin artan bu belirsizliğidir ve bu belirsizlik artan entropiye karşılık gelir.

Benzer bir resim de, bir gaz örneğinin sıcaklığı yükseldikçe, entropideki değişimi açıklar. Clausius'un tanımına dayalı klasik termodinamikteki basit bir hesaplama da sıcaklıkla birlikte entropide bir artışın olmasını beklememize yol açar. Bu artış moleküler terimlerce anlaşılabilir çünkü sıcaklık sabit bir hacimde yükseldikçe, Boltzmann dağılımı daha geniş bir enerji düzeyi aralığının işgaline karşılık gelen daha uzun bir kuyruk kazanır. Bir kez daha, rasgele seçilimde bir molekülün hangi enerji düzeyinden geldiğini tahmin edebilmemizin olasılığı düzensizlikte bir artışa, dolayısıyla da daha yüksek bir entropiye karşılık gelir.

Bu son nokta, entropinin mutlak sıfır sıcaklığındaki ($T=0$) değeri konusunu gündeme getirir. Boltzmann dağılımına göre, $T = 0$ sıcaklığında sistemin yalnızca en düşük hali ('temel hali') işgal edilir. Bu da rasgele seçilimde molekülü bu tek temel halinden seçeceğimizden kesinlikle emin olabiliriz demektir: enerji dağılımında hiçbir belirsizlik yoktur ve entropi sıfırdır.

Bu düşünceler Ludwig Boltzmann tarafından nicel bir temele yüklenir. Boltzmann sistemin sözde *mutlak entropisinin* oldukça basit bir formülden hesaplanabileceğini ön sürmüştür:



12. Genişleyen kutu benzeri bir alan içerisindeki parçacıkların entropisindeki artış kutu genişledikçe, izinli enerjilerin birbirine daha yakınlaşması gerçeğinden ileri gelir. Sıcaklığın aynı kalması şartıyla, Boltzmann dağılımı daha fazla enerji düzeyine uzanır, böylelikle rasgele seçilimde bir düzeyden molekül seçme şansı azalır. Başka bir deyişle, gaz daha geniş bir hacim kapladıkça, entropi ve düzensizlik artar.

daha az şansımızın olması anlamında, daha az düzenlidir. Yine buna bağlı olarak, entropi artar.

Aynı sonuca varmanın daha karmaşık ama aynı zamanda *düzensizliğin* gerçekte ne demek olduğunun daha doğru bir betimlemesini sunan yolu ise molekülleri, kutu-gibi bir alan içerisindeki çeşitli enerji düzeylerinde parçacıklar olarak düşünmektir. Bu enerji düzeylerini hesaplamak için kuantum mekaniği kullanılabilir (her şey sert duvarlar arasına sığabilen hareketsiz dalgaların dalga boylarını hesaplamak, ardından da dalga boylarını enerji olarak yorumlamaktan ibarettir). Ana sonuç: kutunun duvarları ayrılarak hareket ettikçe, enerji düzeyleri düşer ve daha az geniş çapta ayrık hale gelirler (Şekil 12).

Oda sıcaklığında, bu enerji düzeylerinin milyarlarcası moleküller tarafından, söz konusu sıcaklığın karakteristik Boltzmann dağılımıyla verilmiş olan popülasyon dağılımı tarafından işgal edilir. Kutu genişledikçe, Boltzmann dağılımı daha fazla enerji düzeylerine yayılır ve rasgele bir molekül seçimi yapmışsak, molekülün hangi enerji düzeyinden gelmiş olduğunu belirleyebilmemiz daha olanaksız hale gelir. Aslında sistemin 'düzensizliği'yle kast ettiğimiz şey de bir molekülün işgal ettiği kesin enerji düzeyinin artan bu belirsizliğidir ve bu belirsizlik artan entropiye karşılık gelir.

Benzer bir resim de, bir gaz örneğinin sıcaklığı yükseldikçe, entropideki değişimi açıklar. Clausius'un tanımına dayalı klasik termodinamikteki basit bir hesaplama da sıcaklıkla birlikte entropide bir artışın olmasını beklememize yol açar. Bu artış moleküler terimlerce anlaşılabilir çünkü sıcaklık sabit bir hacimde yükseldikçe, Boltzmann dağılımı daha geniş bir enerji düzeyi aralığının işgaline karşılık gelen daha uzun bir kuyruk kazanır. Bir kez daha, rasgele seçilimde bir molekülün hangi enerji düzeyinden geldiğini tahmin edebilmemizin olasılığı düzensizlikte bir artışa, dolayısıyla da daha yüksek bir entropiye karşılık gelir.

Bu son nokta, entropinin mutlak sıfır sıcaklığındaki ($T=0$) değeri konusunu gündeme getirir. Boltzmann dağılımına göre, $T = 0$ sıcaklığında sistemin yalnızca en düşük hali ('temel hali') işgal edilir. Bu da rasgele seçilimde molekülü bu tek temel halinden seçeceğimizden kesinlikle emin olabiliriz demektir: enerji dağılımında hiçbir belirsizlik yoktur ve entropi sıfırdır.

Bu düşünceler Ludwig Boltzmann tarafından nicel bir temele yüklenir. Boltzmann sistemin sözde *mutlak entropisinin* oldukça basit bir formülden hesaplanabileceğini ön sürmüştür:

$$S = k \log W$$

Burada k sabiti birinci bölümde β ile T arasındaki ilişkide, yani $\beta = 1/kT$, karşılaştığımız Boltzmann sabitidir ve sadece bu eşitlikten hesaplanan entropideki değişimlerin Clausius'un ifadesinden[1] hesaplananlarla aynı sayısal değere sahip olduğunu sağlamlaştırmak için kullanılır. Daha fazla önemi olan şey, bir sistemin moleküllerinin aynı toplam enerjiye (düzenleme 'ağırlığı') ulaşması için düzenlenebilmesinin yollarının sayısının ölçüsü olan W niceliğidir. Bu ifadeyi hayata geçirmek klasik termodinamik ifadesinden çok daha zordur. Açıkçası bu ifade bu bölümün konusu olmayan istatistiksel termodinamiğin alanına girer. Şu kadarını söylemek yeterli, Boltzmann'ın formülü hem maddelerin mutlak entropilerini (özellikle gaz gibi basit yapılara sahiplerse) hem de genleşme ve ısınma gibi çeşitli değişimlere eşlik eden entropideki değişimleri hesaplamak için kullanılabilir. Her durumda entropideki değişimlerin ifadesi tam olarak Clausius'in tanımlamasından çıkarılanlara denk düşer. Ve biz de klasik entropi ile istatistiksel entropinin aynı olduğundan emin olabiliriz.

$S = k \log W$ eşitliğinin Boltzmann'ın harikulade kitabesi olarak mezar taşına yazılması kişisel tarihin küçük bir dipnotudur, her ne kadar kendisi bu eşitliği hiçbir zaman açıkça yazmamış olsa da (eşitliğin yazılmasını Max Planck'a borçluyuz). Biz hak etmesek bile kendisi sabitini hak ediyor.

*

1 Eğer insanlık ileri görüşlü bilgelikle benimsenmiş olsaydı, sıcaklığın doğal bir ölçüsü gibi, Clausius'un ifadesi *entropide değişim* = βq_{ters} ve Boltzmann'ın ifadesi ise $S = \log W$ olarak yazılmış olacaktı; entropi yalın bir sayı olmuş olacaktı. Kaybolmuş bu yalınlık için elimizden gözyaşı dökmekten başka bir şey gelmez.

Yukarıdaki meselelerle ilgili şimdi itiraf etmemiz gereken çeşitli küçük pürüzler var. Clausius'un ifadesi bize yalnızca entropideki *değişimi* anlattığı için, $T = 0$'daki değeriyle ilgili oda sıcaklığındaki bir maddenin entropisini ölçmemize izin verir. Çoğu durumda oda sıcaklığı için hesaplanan değer, deneysel hata sınırları içerisinde, spektroskopiden elde edilen moleküller (bağ boyları ve bağ açıları gibi) hakkındaki veriler kullanılarak Boltzmann'ın formülünden hesaplanmış değere karşılık gelir. Bazı durumlarda ise, ne var ki, bir uyumsuzluk söz konusudur ve termodinamik entropi istatistiksel entropiden farklılık gösterir.

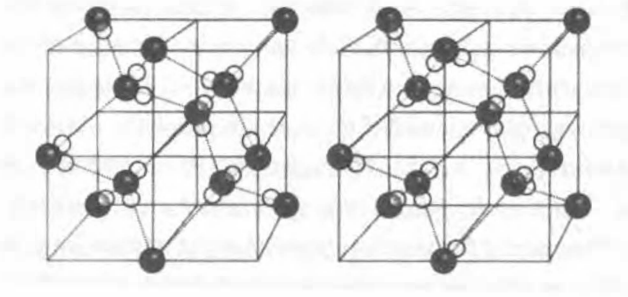
En düşük enerjinin yalnızca bir halinin olduğunu yorumsuz olarak varsaymıştık; tek bir temel hali, $T = 0$'da $W = 1$ olan ve aynı sıcaklıktaki entropinin ise sıfır olduğu bir temel hali. Başka bir deyişle, kuantum mekaniğinin teknik dilinde temel halinin 'eşenerjili-olmayan'[1] olduğunu varsaymıştık. Bazı durumlarda bu doğru değildir ve böyle durumlarda sistemin en düşük enerjiye denk gelen pek çok farklı hali olabilir. Bu sistemlerin temel hallerinin oldukça *eşenerjili* olduğunu söyleyebilir, en düşük enerjiye denk gelen durumların sayısını da D olarak belirleyebiliriz. (Çok geçmeden gözde canlandırılabilir bir örnek vereceğim.) D durumları varsa, mutlak sıfırda bile D'de eşenerjili hallerin hangisinin bir molekülün rasgele seçiliminden geleceğini tahmin etmek için yalnızca 1 şansımız vardır. Sonuç olarak, $T = 0$ sıfırda bile sistemde bir düzensizlik söz konusudur ve sistemin etropisi sıfır değildir. Bu $T = 0$'daki eşenerjili sistemin sıfır olmayan entropisine sistemin *artık entropisi* denir.

1 Kuantum mekaniğinde 'dejenere' terimi, pek çok farklı durumun (örneğin dönme düzlemlerinin veya hareket yönünün) aynı enerjiye karşılık gelme olasılığına gönderme yapar.

Katı karbon monoksit artık entropinin en basit örneklerinden birini oluşturur. Bir karbon monoksit molekülünün, *CO*, oldukça düzgün elektrik yükü dağılımı vardır (teknik olarak, sadece oldukça küçük elektriksel çift kutuplu momente sahiptir). Katıda moleküllerin ...*CO CO CO*... veya ...*CO OC CO*... veya başka bir rastgele diziliminin olması enerji açısından küçük bir fark yaratır. Başka bir deyişle, katı bir karbon monoksit örneğinin temel hali oldukça eşenerjilidir. Her bir molekülü iki yönden biriyle diziliyse ve örnekle N molekül varsa, $D = 2^N$ olur. 1 gram katı karbon monoksitte bile 2×10^{22} molekül bulunur; dolayısıyla bu eşenerjililik göz ardı edilebilir olmaktan çok uzaktır! (D'nin değerini hesaplamayı deneyin.) Artık entropinin değeri $k \log D$'dir. Bu da 1 gramlık örnek için, deneyden çıkarılan değerle oldukça uyumlu 0,21 J K^{-1} olarak hesaplanır.

Katı karbon monoksit biraz hafifletilmiş bir örnek olarak görünebilir ve basit bir illüstrasyon haricinde ilgisiz durabilir. Oysa yaygın olarak bulunan oldukça önemli, aynı zamanda temel halinde oldukça eşenerjili bir madde vardır: buz. Buzu sıklıkla, belki de hiç, eşenerjili bir katı olarak düşünmeyiz ama öyledir. Eşenerjililiği de her bir oksijen atomunun etrafındaki hidrojen atomlarının konumundan ileri gelir.

Şekil 13, buzun eşenerjililiğinin kaynağını gösterir. Her bir su molekülü, birbirine 104° açıyla bulunan iki kısa ve güçlü O-H bağı ile H_2O'dur. Molekül toplamda elektriksel olarak nötrdür ancak tüm elektronlar tekbiçimli şekilde dağılmamışlardır. Her bir oksijen atomunun molekülün her iki tarafında net negatif yük yamaları vardır ve her bir hidrojen atomu da elektrona aç oksijen atomu tarafından elektronların kendisinden geri çekilmesi nedeniyle nispeten pozitif yüklüdür. Buzda her bir su molekülü dört yüzlü dizi



13. Suyun artık entropisi, T = 0'daki 'eşenerjili'ği yansıtan, oksijen atomları (gölgeli küreler) arasındaki hidrojen atomlarının (küçük beyaz küreler) konumlarındaki çeşitlilikten doğar. Her bir oksijen atomunun iki hidrojen atomuna çekili olması ve iki komşu su molekülünün her birinin hidrojen atomuna daha uzak bir bağlantı oluşturuyor olmasına rağmen, hangi bağlantıların kapalı ve hangilerinin uzak olduğu seçiminde biraz özgürlük vardır. Pek çok düzenden iki tanesi burada gösterilmiştir.

limle diğerleri tarafından sarılmıştır; ancak, bir molekülün nispeten pozitif yüklü hidrojen atomları komşu su molekülünün oksijen atomu üzerindeki nispeten negatif yük yamasından birine çekili haldedir. Moleküller arasındaki bu bağlantıya *hidrojen bağı* denir ve O–H···O şeklinde gösterilir. Bu bağlantı suyun artık entropisinden sorumludur çünkü herhangi bir bağlantının O–H···O veya O···H–O olup olmayacağında bir rastgelelilik söz konusudur. Her bir su molekülünün iki kısa O-H bağı (böylelikle bir H_2O molekülü olarak tanınabilir) ve iki komşusuna iki H···O bağlantısı bulunur ancak hangi ikisinin kısa, hangi ikisinin uzun olduğu neredeyse rastgeledir. Bu değişkenliğin istatistiği analiz edildiğinde, 1 g buzun artık entropisinin deneyden çıkarılan değerle uyumlu olarak 0,19 J K^{-1} olması gerektiği ortaya çıkar.

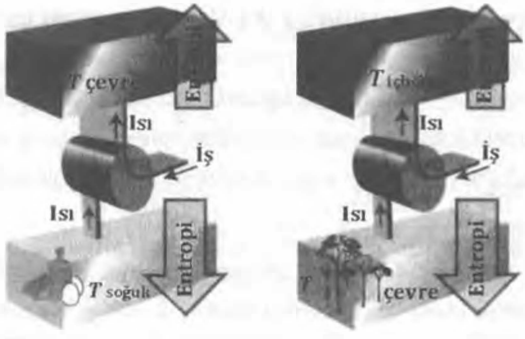
*

Entropi kavramı ısı motorları, ısı pompaları ve buzdolaplarının işleyişinin temelidir. Bir ısı motorunun neden işlediğini daha önce görmüştük. Isı motoru, ısı soğuk hazneye depolandığı ve orada, sıcak kaynaktan ısı olarak enerji çıkarımından dolayı, entropideki herhangi bir indirgemeyi dengeleyen, genelde dengelemekten de fazlasını yapan, düzensizliği doğurduğu için işler. Isı motorunun verimi Carnot'nun ifadesiyle belirlenir. Bu ifadeden en büyük verimin olası en sıcak kaynak ve olası en soğuk hazneyle çalışıldığında elde edilebileceğini gördük. Bu nedenle, buhar türbinleri ile klasik piston-bazlı motorları içeren bir terim olan bir buhar motorunda en büyük verimlilik kızgın buhar kullanılarak elde edilir. Tasarımın bu özelliğinin en temel nedeni, kaynağın yüksek sıcaklığının, ısı çekmenin entropi düşüşünü en aza indirmesidir (gözlerden kaçmak için, oldukça işlek bir sokakta hapşırınak en iyisidir). Böylelikle en az entropi soğuk haznede düşüşü dengelemek için üretilmek zorunda olur ve bu sayede bu fazla enerji de motorun kullanım amacı olan işi yapmak için kullanılabilir.

Soğutucu, bir nesneden ısıyı çekip çevreye aktaran bir araçtır. Bu süreç kendiliğinden oluşmaz çünkü toplam entropide azalmaya denktir. Bu nedenle, soğuk bir nesneden belirli miktarda ısı çekildiğinde (hapşırık benzetmemizdeki sessiz kütüphane), entropide büyük bir azalma olur. Bu ısı daha sıcak bir çevreye salındığında, entropide bir artış olur; ancak, sıcaklık daha yüksek olduğu için (işlek bir sokak düşünün), bu artış başlangıçtaki azalmadan daha azdır. Bu nedenle, toplamda entropide kesin bir azalma olur. İkinci yasanın Clausius ifadesinin tartışmasında aynı argümanı kullandık. Argüman bu düzenlemeye de doğrudan ilgilidir. Clausius'un ifadesinin basit bir yeniden ifadesi de soğutucuların siz onları açmadıkça çalışmadığıdır.

Kesin entropi artışı elde edebilmek için, çevreye soğuk nesneden dışarı çıkarılandan daha fazla enerji salmamız gerekir (kalabalık bir sokakta yüksek sesle hapşırmamız gerekir). Bu artışı elde etmek için, enerji eklememiz gerekir. Bunu sistem üzerinde iş yaparak gerçekleştirebiliriz (Şekil 14). İş yaptığımız zaman, soğuk nesneden dışarı çıkarılan ilk enerji ısı + işe eklenir ve toplam enerji daha sıcak çevreye salınır. Sistem üzerinde yeterli iş yapılmışsa, sıcak çevreye çok miktarda enerji salınımı entropide büyük artış sağlar ve toplamda da entropide kesin bir artışla süreç gerçekleşebilir. Elbette, soğutucuyu çalıştırmak üzere iş üretmek için, uzak bir güç istasyonunda olduğu gibi, başka bir yerde kendiliğinden bir sürecin oluşması gerekir.

Soğutma verimi düzenlemenin 'performans katsayısı' olarak belirtilir. Bu nicelik soğuk nesneden alınmış ısının, transferin gerçekleştirilmesi için yapılması gereken işe ora-



14. Soğutucu/buzdolabı ve ısı pompasında olan süreçler. Buzdolabında (solda), sıcak çevrenin entropisi en azından sistemin (buzdolabının içinin) entropisinin düştüğü miktar kadar artar: bu artış iş yapıp enerji akışı artırılarak sağlanır. Isı pompasında (sağda), entropide aynı net artışa ulaşılır ama bu sefer artış evin iç bölgesine aktarılan enerji yüzündendir.

nı olarak tanımlanır. Performans katsayısı ne kadar yüksekse, belli bir aktarımı gerçekleştirmek için daha az iş yapmamız gerekir; kaynaktan ne kadar az güç çekmemiz gerekirse, soğutucu o kadar verimli olur. 1. dipnottakine[1] çok benzer bir hesaplamayla, nesne (yiyecek) soğutulduğu zaman herhangi bir düzenlemeyle elde edilebilecek en iyi performans katsayısının $T_{soğuk}$ sıcaklığında olduğunu sonucuna varabiliriz. Çevre (mutfak) de $T_{çevre}$ sıcaklığında olduğunda

$$\text{Performans katsayısı (soğutucu)} = \frac{1}{\frac{T_{\text{çevre}}}{T_{\text{soğuk}}} - 1}$$

olur. Örneğin, soğuk nesne 0°C (273 K)'deki soğuk suysa ve soğutucu da 20°C (293 K)'taki bir odadaysa, performans katsayısı 14'e eşit olur ve dondurucu sudan 10 k J'lük enerji çekmek için, ki bu 30 gram kadar suyu dondurmaya yeter, ideal koşullar altında 0,71 k J civarında iş yapmamız gerekir. Gerçek soğutucular bu termodinamik sınırdan çok daha az verimlidirler, çünkü ısı dışarıdan içeriye sızar ve iş yapmak için sağlanan enerjinin tümü de enerji akışına katılmaz. Havalandırma temelde soğutmadır ve bu hesaplama da ha-

---

1 $T_{soğuk}$ sıcaklığındaki soğuk bir nesneden ısı olarak q miktarda enerji çekmek ve onu $T_{çevre}$ sıcaklığındaki çevreye depolamak istediğimizi varsayın. Nesnenin entropisi $q/T_{soğuk}$ oranında düşer. Çevreninki ise $q/T_{çevre}$ oranında artar. Ne var ki, sistem üzerinde bir miktar w işi yaparsak, enerji akışına katılır ve ortaya salınan enerji $q + w$'ye yükselir. Sonuç olarak, çevrenin entropisi $(q + w/T_{çevre})$ oranında artar. Bu değişimin soğuk nesnenin entropisindeki azalmayı durdurması için, w'nin değerini ayarlarız ki $(q+w)/T_{çevre} = q/T_{soğuk}$ veya $w = (T_{çevre}/T_{soğuk} - 1)q$ olsun. Bu nedenle, performans katsayısı, c, $c = q/w$ olarak tanımlandığı için, alıntılanan sonuça ulaşırız. Belirli miktarda ısı aktarmak için gerekli işi hesaplamak için, $w = c/q$ kullandığımıza dikkat edin.

valandırmanın çalıştırmak için neden çok pahalı olduğunu, çevresel açıdan zarar verici olduğunu gösterir. İkinci yasayı kuşandığında, Doğayla savaşmak çok fazla enerji ister.

Bir soğutucu çalışıyorken, çevreye salınan enerji, soğutulmuş nesneden çekilen ile donanımı çalıştırmak için kullanılanın toplamıdır. Bu nokta *ısı pompasının* –dışarıdan içeriye ısı pompalayarak (evin iç kısmı gibi) bir bölgeyi ısıtan aletin– işleyişinin temelidir. Isı pompası esasen soğutulmuş nesne, dış dünya ve ısıtılması gereken bölge içinde olması düzenlenen ısı transferiyle beraber bir soğutucudur. Başka bir deyişle, bizi ilgilendiren soğutucunun iç kısmı değil, arkasıdır. Bir ısı pompasının performans katsayısı, ($T_{içkısım}$ sıcaklığında) ısıtılacak olan bölgeye ısı şeklinde salınan toplam enerjinin salınımının gerçekleşmesi için yapılan işe oranıdır. Daha önce 4. ve 5. dipnotlarda yapıldığı gibi aynı tür hesaplamayla, ısının çekildiği bölge $T_{çevre}$ sıcaklığında olduğu zamanki teorik en iyi performans katsayısının

$$\text{Performans katsayısı (ısı pompası)} = \frac{1}{1 - \dfrac{T_{\text{çevre}}}{T_{\text{içkısım}}}}$$

olduğu anlaşılır. Dolayısıyla, eğer bölge (293 K) 20°C'ta ısıtılacaksa ve çevresi de (273 K) 0°C ise, performans katsayısı 15 olur. Bu nedenle, iç kısıma 1000 J salmak için, yalnız 67 J iş yapmamız gerekir. Başka bir deyişle, 1 kW'lık olarak görülen bir ısı pompası 15 kW'lık ısıtıcıymış gibi davranır.

*

Bu bölüme hepimizin buhar makinesi olduğunu belirterek başladık. 'Buhar makinesi'nin yeterince soyut yorumuy-

la birlikte bu kesin şekilde doğrudur. Her nerede düzensizlikten bir yapı düşünülürse, o, başka bir yerde daha büyük bir düzensizliğin üretilmesiyle yönetilmek zorundadır ki evrenin düzensizliğinde net bir artış olabilsin: düzensizlik, çizdiğimiz çok yönlü şekilde anlaşılır. Görmüş olduğumuz üzere, bu gerçek bir ısı motoru için açıkça doğrudur. Ne var ki, bu aslında evrensel olarak doğrudur.

Örneğin, içten yanmalı bir motorda, hidrokarbon yakıtın yanması kompakt bir sıvının 2000 kattan daha büyük hacim işgal eden (ve oksijen tüketimine izin versek dahi hala 600 kat daha fazla hacim tutan) bir gaz karışımıyla yer değiştirmesiyle sonuçlanır. Dahası, yanmayla enerji salınır ve bu enerji çevreye dağılır. Motorun tasarımı bu dağılımı düzensizlikte yakalar ve onu, sözgelimi, az düzenli bir tuğla kümesinden bir bina inşa etmek için veya bir devreden elektrik akımı (düzenli elektron akışı) geçirebilmek için kullanır.

Yakıt yiyecek olabilir. Entropide bir artışa denk gelen dağılım yiyeceğin metabolizması ve o metabolizmanın açığa çıkardığı enerji ve madde dağılımıdır. Bu dağılımdan faydalanan yapı piston ve viteslerin mekanik zinciri olmak yerine, vücut içindeki biyokimyasal yollardır. Bu yolların ortaya çıkmasına neden olan yapı tek tek amino asitlerden oluşan proteinler olabilir. Bu nedenle, yedikçe büyürüz. Yapılar farklı tür de olabilir: sanat eserleri olabilirler. Yeme ve sindirimle açığa çıkan enerjinin birleşmesiyle var edilebilen başka bir yapı da rastlantısal elektriksel ve sinirsel aktiviteden oluşan, beyindeki düzenli elektrik etkinliğinin meydana gelmesi olabilir. Dolayısıyla, yedikçe yaratırız: sanat eserleri, edebiyat eserleri ve kavrayış yeteneği yaratırız.

Buhar makinesi, enerji kaybından yararlanarak düzenli hareket (iş) üreten bir alet olarak soyut haliyle, vücudumuzda olan biten tüm süreçleri açıklar. Ayrıca, gökyüzün-

deki büyük buhar makinesi olan güneş, yapının en önemli kaynaklarından biridir. Hepimiz enerjisinin kendiliğinden kayboluşuyla geçiniriz ve yaşadıkça da çevreye düzensizlik yayarız: çevremiz olmasa yaşamayı sürdüremezdik. John Donne, Carnot, Joule, Kelvin ve Clausius'tan iki yüzyıl önce, on yedinci meditasyonunda, hiç kimse bir ada değildir diye yazdığı zaman, farkında olmayarak ikinci yasanın bir versiyonunu dile getiriyordu.

4

SERBEST ENERJİ

İş Elverişliliği

Serbest enerji mi? Şüphesiz değil! Enerji nasıl serbest olsun? Elbette, cevap bir teknik ayrıntıda yatıyor. *Serbest enerji* derken, parasal yönden serbest olduğunu kast etmiyoruz. Termodinamikte serbestlik, enerjinin bir sistemden ısı olarak dağılması yerine iş yapmaya müsait oluşu anlamına gelir..

Sabit basınçta yanma meydana geldiği zaman, ısı olarak salınabilecek enerjinin sistemin entalpi değişimiyle verildiğini görmüştük. İç enerjide belli bir değerde bir değişim olabilmesine rağmen, sistemin aslında çevreye vergi ödemesi şu bakımdan gerekir: iç enerjideki bu değişimin bir kısmının, ürünlere yer açmak amacıyla atmosferi geri itmesi için kullanılması gerekir. Böyle bir durumda, ısı olarak salınabilen enerji iç enerjideki değişimden az olur. Aynı zamanda eğer tepkimenin ürünleri tepkimeye katılan maddelerden daha az hacim kaplıyorsa, sistemin küçülebilmesi bakımından bir vergi iadesi de söz konusu olabilir. Bu durumda, çevre sistem üzerinde iş yapar, enerji ona aktarılır ve sistem de

iç enerjideki değişimle verilenden daha fazla ısıyı dışa salabilir: sistem gelen işi çıkan ısı olarak geri dönüştürür. Kısacası, entalpi, iş olarak ödenebilir veya geri ödenebilir vergiyi otomatik olarak hesaba katan, bununla birlikte bize çıkan ısıyı, işin katkılarını ayrı bir hesapla hesaplamaya gerek olmaksızın hesaplamamıza izin veren ısı hesaplama aracıdır.

Şimdi sorulacak soru, sistemin iş üretmek için çevreye bir vergi ödemesinin gerekip gerekmediğidir. İç enerjideki tüm değişimi iş olarak çıkarabilir miyiz veya bu değişimin bir kısmının, bundan daha azını da iş yapmak için kullanılmak üzere geride bırakarak, çevreye ısı olarak aktarılması zorunlu mudur? Sistemin iş yapmak için ödemesi gereken ısı formunda bir vergi olması şart mıdır? Hatta, iç enerjideki değişimin beklediğimizden daha fazla iş çıkartabileceğimiz anlamında bir vergi iadesi mümkün müdür? Kısacası, entalpinin rolüyle kıyaslarsak, bir sürecin salabileceği net ısı üzerine odaklanmak yerine, net işin üzerine odaklanan bir termodinamik özellik var mıdır?

Birinci yasayı düşünerek ısı için uygun özelliği bulduk, entalpi. İkinci yasa ve entropiyi ele alarak da iş için uygun özelliği bulacağız çünkü bir süreç ancak kendiliğindense iş yapabilir: kendiliğinden olmayan süreçlerin iş yaparak yönetilmesi gerekir, bu nedenle iş üretimi için yararsızdan da kötüdürler.

Kendiliğinden olan süreçleri belirlemek için ikinci yasanın son derece önemli olan *evrenin* entropisinden –sistemin ve çevresindekilerin entropilerinin toplamından– söz ettiği yönüne dikkat etmemiz gerekir. İkinci yasaya göre, kendiliğinden bir değişime *evrenin* entropisindeki bir artış eşlik eder. Evren üzerindeki bu vurgunun önemli bir özelliği de, çevrede daha büyük bir artışın olması ile *toplam* entropide artışın olması kaydıyla sürece eşlik eden sistemin entropi-

sindeki bir azalmaya rağmen sürecin kendiliğinden olabileceği, iş üretebileceğidir. Her ne zaman açıkça kendiliğinden olan entropi azalması görürsek, –bir yapı ortaya çıktığında, bir kristal şekil aldığında, bir bitki büyüdüğünde veya bir fikir oluştuğundaki gibi– başka bir yerde entropide her zaman, sistemin entropisindeki azalmaya eşlik edenden daha büyük bir artış olur.

Bir sürecin kendiliğinden olup olmadığını dolayısıyla iş üretmeye uygun olup olmadığını değerlendirmek için, hem söz konusu sistemde hem de çevrede olan beraberindeki entropi değişimlerini değerlendirmemiz gerekir. Biri sistem için biri de çevre için olmak üzere iki ayrı hesap yapmak zorunluluğu gereksizdir. İlgimizi belirli değişim türleriyle kısıtlı tutmaya hazır olmak kaydıyla, iki hesabı tek bir hesapta birleştirmenin bir yolu ve yalnızca sistemin özelliklerine odaklanarak bir hesaplama yürütmenin bir yolu vardır. Bu şekilde ilerleyerek, 'ısı vergisini' ayrı şekilde hesaplamaya gerek olmaksızın bir süreçten çıkartılabilecek işi değerlendirmek için kullanabileceğimiz termodinamik özelliği belirleyebiliyor olacağız.

*

Akıllıca bir adım şunun farkına varmak olurdu: değişimleri sabit hacimde meydana gelenlerle kısıtlarsak, çevrenin entropisindeki değişimi sistemin iç enerjisindeki değişim açısından ifade edebiliriz. Çünkü sabit hacimde kapalı bir sistemdeki iç enerjinin değişebilmesinin tek yolu çevresiyle ısı şeklinde enerji değiş tokuş etmesidir ve bu ısı da, Clausius'un entropi için olan ifadesi kullanılarak, çevrenin entropisindeki değişimi hesaplamak için kullanılabilir.

Sabit hacimli, kapalı bir sistemin iç enerjisi ΔU kadar değiştiği zaman, enerjideki tüm bu değişim çevreyle olan ısı

alışverişi nedeniyle olmalıdır. Sistemin iç enerjisinde bir artış varsa (örneğin, ΔU = +100 J ise), o halde ΔU'ya eşit ısı (yani, 100 J) çevreden içeriye akmalıdır. Çevre bu miktarda enerjiyi ısı olarak kaybeder; dolayısıyla, entropisi de $-\Delta U/T$ kadar değişmiş, azalmış olur. Sistemin iç enerjisinde bir azalma varsa, ΔU negatiftir (örneğin, ΔU = −100 J ise) ve aynı oranda ısı (bu sefer, 100 J) çevreye karışır. Böyle olunca entropisi de $\Delta U/T$ kadar düşer (bu pozitif bir niceliktir çünkü U azaldığı zaman ΔU negatiftir). Her iki durumda da, o halde, evrenin entropisindeki toplam değişim ΔS (toplam) = $\Delta S - \Delta U/T$ olur, ΔS sistemin entropisindeki değişimi temsil eder. Bu ifade yalnızca sistemin özellikleri cinsindendir. Hemen şimdi onu her iki tarafı da $-T$'yle çarparak ve sağdaki terimlerin sırasını değiştirerek elde edilen $-T\Delta S$ (toplam) = $\Delta U - T\Delta S$ şeklinde kullanacağız.

Hesaplamayı toparlamak için, iç enerji ile *Helmholtz enerjisi* olarak bilinen A sembolüyle gösterilip, $A = U - TS$ olarak tanımlanan sistemin entropisinin kombinasyonunu takdim edelim. Alman fizyolojist ve fizikçi Hermann von Helmholtz (1821–1894), duygu bilim, renk körlüğü, sinir yayılması, duyma ve genelde termodinamiğe yaptığı diğer büyük katkıların yanısıra, enerji korunumu yasasını da formüle etmiştir.

Sabit sıcaklıkta Helmholtz enerjisindeki bir değişim U ve S'deki değişimlerden ileri gelir, ve tam olarak $-T\Delta S$(toplam) için bulduğumuz gibi, $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ olur. Bu nedenle, A'daki bir değişim, sıcaklık ve hacim sabit olduğunda, evrenin toplam entropisindeki değişimin yalnızca gizlenmiş bir şeklidir. Dikkatimizi sabit sıcaklık ve hacimdeki süreçlerle sınırlandırmamız koşuluyla, kendiliğinden değişimlerin evrenin toplam entropisinde pozitif değişimlere (artmalara) denk gelmesi nedeniyle, kendiliğinden değişimlerin *sistemin*

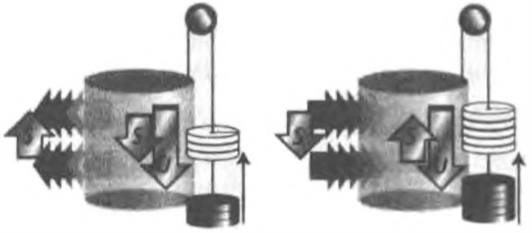
Helmholtz enerjisinde bir azalmaya denk düşmesi bu sonucun önemli bir çıkarımıdır. Şartları sabit sıcaklık ve hacimle sınırlandırmak, kendiliğindenliği yalnızca sistemin özellikleri bakımından ifade etmemize izin vermiştir: yani iç enerjisi, sıcaklığı ve entropisi.

Kendiliğinden bir değişimin miktarda bir azalmaya denk gelmesi muhtemelen daha doğal görünüyordur: günlük dünyada, nesneler aşağıya düşmeye eğilimi gösterirler, yukarıya değil. Ancak benzerliğin çekiciliği sizi yanlış yönlendirmesin: A'nın azalmaya olan doğal eğilimi yalnızca tanımının bir eseridir. Helmholtz enerjisi evrenin toplam entropisinin gizlenmiş bir versiyonu olduğu için, 'toplam entropi artışı'ndan 'Helmholtz enerjisi düşüşü'ne doğru olan değişimi sadece A'nın nasıl tanımlandığını yansıtır. Elde edilişini akla getirmeden ΔA için olan ifadeyi incelerseniz, ΔU negatif (sistemin iç enerjisinin düşürülmesi) ve ΔS de pozitifse, negatif bir değerin elde edileceğini göreceksiniz. Bu durumda hemen, sistemlerin daha düşük iç enerji ile daha yüksek entropiye eğilim gösterdiği sonucuna varabilirsiniz. Ancak bu yanlış bir yorumlama olur. Negatif bir ΔU'nun kendiliğindenliği desteklemesi gerçeği onun çevrenin entropisine ($-\Delta U/T$ yoluyla) katkısını yansıttığı gerçeğinden ileri gelir. Termodinamikte kendiliğinden değişimin *tek* ölçütü evrenin toplam entropisindeki artıştır.

Helmholtz enerjisinin kendiliğinden değişimin işaret direği olması kadar bir başka önemli rolü daha vardır: bize, sabit sıcaklıkta bir süreç gerçekleştiğinde çekilebilecek maksimum işi anlatır. Bunu görmek çok kolay olmalı: ($\Delta S = q_{ters}/T$'dan $q_{ters} = T\Delta S$'a yeniden düzenlenen) Clausius'un entropi ifadesinden *$T\Delta S$'nın tersinir bir süreçte çevreye aktarılan ısı olduğu çıkar*. Ancak ΔU çevreyle ısı ve iş alışverişlerinin toplamına eşittir ve ısı aktarımına izin verdikten

sonra geriye kalan fark, $\Delta U - T\Delta S$'ın değeri, yalnızca iş yapmaktan kaynaklanan enerjideki değişimdir. Bu nedenle A aynı zamanda 'iş fonksiyonu' olarak da bilinir ve *Arbeit* Almanca iş anlamına gelen sözcük olduğu için, A sembolünü almıştır. Aslında daha yaygın olarak, bir sistemde iş yapmaya müsait olan enerjiyi belirttiği için, A'ya *serbest enerji* denir.

Bu son nokta Helmholtz enerjisinin moleküler doğasını düşündüğümüz zaman daha açık hale gelir. 2. Bölümde gördüğümüz gibi, iş çevredeki düzgün harekettir, bir ağırlığın tüm atomlarının aynı yöne hareket edişindeki gibi. $A = U - TS$ ifadesinde görülen TS terimi bir enerjinin boyutlarına sahiptir ve U'nun toplam enerji olduğu sistemde düzensiz bir şekilde depolanmış enerjinin ölçümü olarak düşünülebilir. O halde $U - TS$ farkı düzenli bir şekilde depolanmış enerjidir ve yalnızca düzenli şekilde depolanmış enerjiyi çevrede düzenli harekete sebep olmaya elverişli olarak, yani işe elverişli olarak düşünebiliriz. Dolayısıyla, yalnızca toplam enerjinin $U - TS$ farkı ve 'düzensiz' enerji iş yapmaya uygun olan enerjidir.



15. Sol taraftaki sistemde iç enerjide (ΔU) değişime ve entropide azalmaya neden olan bir süreç gerçekleşmektedir. Enerji çevreye, orada dengeleyici bir entropi oluşturabilmek için, ısı olarak aktarılmalıdır ki böylelikle ΔU'dan daha azı iş olarak açığa çıkarılabilsin. Sağda ise, entropide artış yaratan bir süreç meydana gelmektedir. Isı sisteme akar, yine de toplam entropideki bir artışa denk gelir. Sonuç olarak, ΔU' dan daha fazlası iş olarak açığa çıkar.

Helmholtz enerjisini anlamanın daha kesin bir yolu da değerindeki değişimlerin önemi hakkında düşünmektir. Bir sistemde iç enerjide ΔU kadar değişime sebep olan ve entropide bir azalmaya denk gelen, dolayısıyla ΔS'nin negatif olduğu belli bir sürecin gerçekleştiğini düşünün. Bu süreç kendiliğinden olacak olup ancak çevrenin entropisi dengeleyici bir miktar (ΔS) kadar artırılabilirse, o zaman iş üretebilecektir (Şekil 15). Bu artışın gerçekleşebilmesi için iç enerjideki değişimin bir kısmının ısı olarak salınması gerekir çünkü yalnıza ısı alışverişleri entropide değişime yol açar. Entropide ΔS büyüklüğünde bir artış yakalayabilmek için, Clausius'un ifadesine göre, sistemin $T\Delta S$ büyüklüğünde ısı miktarını açığa çıkarması gerekir. Bu da yalnızca $\Delta U - T\Delta S$'nin iş olarak açığa çıkarılabileceği anlamına gelir.

Bu tartışmaya göre, $T\Delta S$ sistemin entropisindeki düşüşü dengelemek için çevrenin sistemden talep ettiği bir vergidir ve geriye sistemin iş olarak ödeyeceği sadece $\Delta U - T\Delta S$ kalır. Yine de sistemin entropisinin süreç içerisinde artmış olduğunu düşünün. Bu durumda süreç zaten kendiliğinden olur ve çevreye herhangi bir vergi ödenmesi gerekmez. Açıkçası bu daha iyidir çünkü çevreye, sisteme ısı şeklinde enerji sağlamasına izin verilir ve çünkü çevre entropide bir düşüşe dayanabilir ancak evrenin entropisi yine de artacaktır. Başka bir deyişle, sistem bir vergi iadesi alabilir. Isı şeklindeki bu enerji girişi sistemin iç enerjisini artırır ve bu artış da girdi yokluğunda daha fazla iş yapmakta kullanılabilir. ΔS negatif olduğu zaman, $-T\Delta S$ pozitif bir nicelik olduğu, ΔU'dan çıkarılmak yerine ona eklendiği ve de ΔA ΔU'dan daha büyük olduğu için, bu da Helmholtz enerjisinin tanımıyla anlatılır. Bu durumda, yalnızca ΔU'yu düşündüğümüz durumda bekleyeceğimizden daha fazla iş çıkartılabilir.

Bazı sayılar bu değerlendirmelere bir gerçeklik duygusu katabilir. 1 L benzin yandığı zaman, karbon dioksit ve su buharı üretir. İç enerjideki değişim 33 MJ'dür ve bu bize yanma sabit bir hacimde (sağlam, kapalı bir kapta) gerçekleşirse, 33 MJ'nin ısı olarak salınacağını anlatır. Entalpi değişimi iç enerjideki değişimden 0,13 MJ daha azdır. Bu bize yanma atmosfere açık bir kapta gerçekleşirse 33 MJ'den biraz daha azının (açıkçası 0,13 MJ kadar azının) ısı olarak salınacağını anlatır. Dikkat edin, ikinci düzenlemede daha az ısı salınır çünkü 0,13 MJ, gaz ürünlerine yer açmak adına atmosferi geri itmek için kullanılmıştır, dolayısıyla ısı için daha azı müsaittir. Yanmaya entropideki artış eşlik eder çünkü tüketilenden daha fazla gaz üretilmiştir (tüketilen her yirmi beş O_2 molekülü için on altı CO_2 molekülü ile on sekiz H_2O molekülü üretilir, dokuz gaz molekülü kadar net artış vardır) ve $\Delta S = +8\ \text{kJ K}^{-1}$ şeklinde hesaplanması mümkündür. Buradan sistemin Helmholtz enerjisindeki değişimin −35 MJ olduğu çıkar. Dolayısıyla, eğer yanma bir motorda gerçekleşmiş olsaydı, elde edilebilecek azami iş miktarı 35 MJ olur. Dikkat ederseniz, bu ΔU'nun değerinden daha büyüktür çünkü sistemin entropisindeki artış, ısının sisteme bir vergi iadesi şeklinde karışmasının ve çevrede bunu dengeleyen bir azalmanın olmasının, yine de toplam entropiyi pozitif bırakmasının olasılığını açmıştır. Sürdüğünüz her mil için bir vergi iadesi aldığınızı görmek belki çok hoş gelebilir; ancak bu Maliye Bakanı'nın değil, Doğa'nın geri ödemesidir.

*

Şu ana kadarki tartışma tüm iş türlerine gönderme yapar. Pek çok durumda genleşme işiyle değil, örneğin elektrokimyasal bir hücreden elektriksel olarak çıkartılabilecek işle veya hareket ettikçe kaslarımızın yaptığı işle ilgileni-

riz. Entalpinin ($H = U + pV$), genleşme işini kendiliğinden düzenlediği gibi, doğrudan ilgili olmadığı zaman, genleşmeyi kendiliğinden hesaba katıp, bizim dikkatimizi genleşme olmayan işe odaklayan bir başka tür serbest enerjiyi tanımlamak da mümkündür. *Gibbs enerjisi*, G sembolüyle gösterilir, $G = A + pV$ olarak tanımlanır. Josiah Willard Gibbs (1839–1903), bu özelliğe adını verdikten sonra, haklı olarak kimyasal termodinamiğin kurucusu olarak görülür. Yaşamı süresince Yale Üniversitesi'nde çalışmış, ketumluğuyla tanınmıştır. Kapsamlı ve ince işi şimdi meçhul olduğu düşülen bir dergide (*The Transactions of the Connecticut Academy of Science*) yayımlanmış ve kendisinden sonrakiler tarafından yorumlanana kadar da değeri anlaşılamamıştır.

ΔA'nın bize bir sürecin sabit sıcaklıkta yapabileceği toplam işi anlattığı şekilde Gibbs enerjisindeki değişim de (ΔG) bize değişimin sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleşmesi koşuluyla bir sürecin yapabileceği genleşme-olmayan iş miktarını anlatır. Entalpinin moleküler yorumunu vermek tam olarak mümkün olmadığı gibi –ki gerçekten, sadece zekice bir hesap tutma yöntemidir– Gibbs enerjisinin moleküler doğasının basit bir açıklamasını vermek de mümkün değildir. Onu Helmholtz enerjisiymiş gibi düzenli bir şekilde depo edilen ve dolayısıyla yararlı iş yapmaya müsait enerjinin bir ölçüsü olarak düşünmemiz amaçlarımız için yeterince iyidir.

Dikkat edilmesi gereken bir başka "gibi" daha söz konusudur. A'daki bir azalmayla tanımlanan kendiliğinden süreçlerle birlikte, sabit hacimde bir süreç meydana geldiğinde ($\Delta A = -T\Delta S$ (toplam) olduğunu hatırlayın), Helmholtz enerjisindeki bir değişimin evrenin toplam entropisindeki değişimin gizli bir ifadesi olduğu gibi, Gibbs enerjisindeki değişim de sabit basınçta meydana gelen süreçler için toplam

entropideki bir değişimle ilişkilendirilebilir: $\Delta G = -T\Delta S$ (toplam). Bu nedenle, sabit basınçtaki bir sürecin kendiliğindenlik ölçütü ΔG'nin negatif olmasıdır:

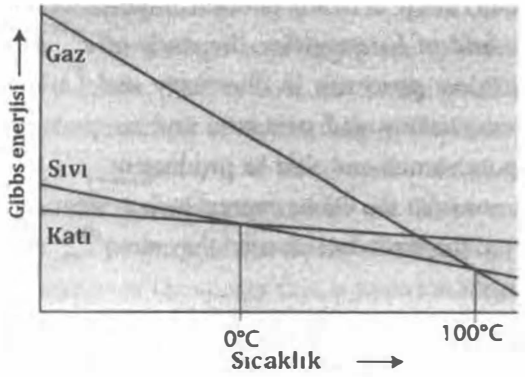
> sabit hacimde, bir süreç Helmholtz enerjisinde bir azalmaya denk geliyorsa kendiliğinden olur.
>
> sabit basınçta, bir süreç Gibbs enerjisinde bir azalmaya denk geliyorsa kendiliğinden olur.

Her iki durumda da, kendiliğindenliğin esas kaynağı evrenin entropisindeki artıştır ancak her iki durumda da biz bu artışı yalnızca sistemin özellikleri bakımından ifade ederiz. Çevre için özel bir hesaplama yapma konusunu kafamıza takmak durumunda değiliz.

Gibbs enerjisi, biyolojide enerji kullanımı araştırması olan *biyoenerjetik* alanında ve kimyada çok büyük bir öneme sahiptir. Kimya ve biyolojideki çoğu süreç sabit sıcaklık ve basınçta meydana gelirler. Dolayısıyla kendiliğinden olup olmadıklarına karar verip, genleşme-olmayan iş üretebilir olmak için Gibbs enerjisini düşünmemiz gerekir. Açıkçası, kimyacılarla biyologlar 'serbest enerji' terimini kullandıklarında, neredeyse her zaman Gibbs enerjisini kast ederler.

*

Burada tartışacağım üç uygulama var. Biri, faz geçişlerinin termodinamik tanımı (donma ve kaynama, örneğin; bir 'faz' belli bir maddenin bir formudur, suyun katı, sıvı ve buhar fazları gibi). Diğeri, bir tepkinin diğerini kendiliğinden olmayan yönünde sürme yeteneği (yiyeceği bedenimizde metabolize ettikten sonra yürüyüş yapmamız veya düşünmemiz gibi). Ve üçüncüsü de kimyasal dengeye ulaşma (elektrik pilinin tükenmesi gibi).



16. Bir maddenin üç fazı için sıcaklığın artışıyla birlikte Gibbs enerjisindeki azalma. En durağan faz en düşük Gibbs enerjisine denk gelir; dolayısıyla, katı düşük sıcaklıklarda en durağandır, ardından sıvı gelir ve son olarak da gaz (buhar). Gaz çizgisi daha dik şekilde düşerse, katı çizgisiyle sıvı çizgiden daha önce kesişebilir; bu durumda sıvı hiçbir zaman durağan bir faz olmaz ve katı doğrudan buharlaşır.

Sıcaklık yükseldikçe saf bir maddenin Gibbs enerjisi azalır. Bu sonucu $G = H - TS$ tanımından nasıl çıkardığımızı, saf bir maddenin entropisinin her durumda pozitif olduğunu dikkate alarak görebiliriz. Bu nedenle, T arttıkça, TS büyür ve H'den gitgide daha fazla çıkararak G azalır. 100 g sıvı suyun Gibbs enerjisi, örneğin, Şekil 16'da 'sıvı' etiketli çizgide gösterildiği gibi davranır.

Suyun Gibbs enerjisi de benzer şekilde davranır. Ancak 100 g buzun entropisi 100 g sudan daha az olduğu için –çünkü katıda moleküller sıvıyı oluşturan molekül karmaşasından daha düzenlidir– Gibbs enerjisi keskin şekilde azalmaz ve grafikte 'katı' etiketli çizgiyle gösterilir. 100 g su buharının entropisi sıvınınkinden çok daha fazladır çünkü bir gazın molekülleri çok daha fazla hacim kaplar ve rastgele dağıtılmışlardır. Sonuç olarak, grafikte 'gaz' etiketli çizgiyle gös-

terildiği gibi, buharın Gibbs enerjisi artan sıcaklıkla birlikte oldukça keskin biçimde düşer. Düşük sıcaklıklarda katının entalpisinin sıvınınkinden daha düşük olduğuna emin olabiliriz (çünkü bir katıyı eritmek enerji ister) ve sıvının entalpisinin de buharınkinin altında olduğundan emin olabiliriz (çünkü bir sıvıyı buharlaştırmak da enerji ister). Gibbs enerjileri grafiğin solunda ilgili konumlarında başlarken işte bu nedenle çizdik.

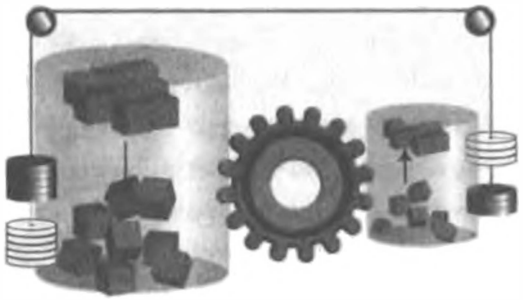
Düşük sıcaklıklarda sıvının Gibbs enerjisi katıdan daha yüksek olmasına rağmen, bu iki çizgi belli bir sıcaklıkta (0°C, 273 K, yani aslında normal atmosfer basıncında) kesişmesi ve bu noktadan itibaren sıvının katıdan daha düşük bir Gibbs enerjisine sahip olması önemli bir özelliktir. Sabit basınçta değişimin doğal yönünün Gibbs enerjisini azaltmak olduğunu (hatırlayın, bu daha fazla toplam entropiye karşılık gelir) görmüştük. Dolayısıyla, düşük sıcaklıkta suyun katı formunun en kararlı olduğunu ancak sıcaklık 0°C'ye ulaşır ulaşmaz sıvının daha kararlı hale geldiğini ve maddenin kendiliğinden eridiğini çıkarabiliriz.

Sıvının Gibbs enerjisi dik şekildeki düşen buhar çizgisiyle kesişene kadar üç fazın en düşüğü olarak kalır. Su için, normal atmosfer basıncında bu kesişim (373 K) 100°C'ta meydana gelir ve bu sıcaklıktan itibaren buhar, suyun en kararlı formu olur. Sistem kendiliğinden daha düşük Gibbs enerjisine düşer ve buharlaşma da 100°C üzerinde kendiliğinden oluverir: yani sıvı kaynar.

'Sıvı' çizgisinin 'katı' çizgisiyle, 'buhar' çizgisinin büyük bir hızla düşüverip ilk olarak 'katı' çizgisini geçmesinden önce kesişeceğinin bir garantisi yoktur. Böyle bir durumda madde katıdan buhara, ara sıvı faza erime olmaksızın, doğrudan geçiş yapacaktır. Bu sürece *süblimleşme* denir. Kuru buz (katı karbon dioksit) bu şekilde davranır ve doğrudan karbon dioksit gazına dönüşür.

Erime, donma, katılaşma, buharlaşma ve süblimleşmeyi içeren tüm faz değişimleri termodinamik olarak benzer bir şekilde ifade edilebilirler. Basıncın Gibbs enerjisinin sıcaklık üzerinde farklı şekillerdeki bağımlılığını gösteren çizgilerin konumlarını da etkilemesi ve kesişim noktalarının da buna bağlı olarak hareket etmesi nedeniyle, daha detaylı tartışmalar aynı zamanda basıncın faz geçişlerinin gerçekleştiği sıcaklıklar üzerindeki etkisini tartışmamızı da olanaklı kılar. Yeterince düşük basınçta suyun 'sıvı' çizgisinin 'katı' çizgisiyle, 'buhar' çizgisi büyük bir hızla düşüvermeden önce kesişmeyip, süblimleşiyor olması nedeniyle, basıncın grafik çizgileri üzerindeki etkisi bilindik bir örneği açıklar. Bu davranış, bir kış sabahında hakiki buzun gerçekten kuru olduğu zamanda kırağının yok olmasını açıklar.

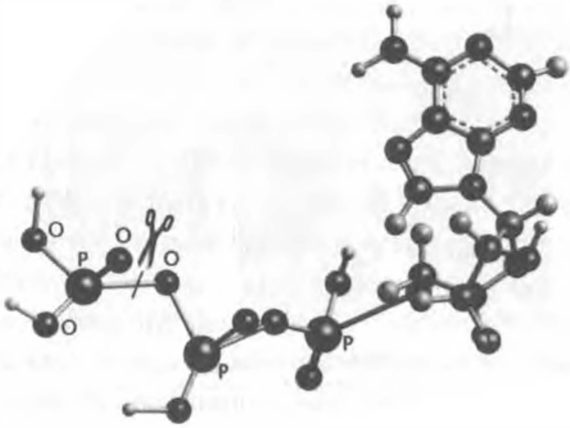
Vücutlarımız da Gibbs enerjisinden geçimini sağlar. Yaşamı oluşturan süreçlerin çoğu kendiliğinden olmayan reaksiyonlardır; bu nedenle öldüğümüzde çürürüz ve bu yaşamsal reaksiyonların hiçbiri devam etmez. (İlkece) basit bir örnek olarak, bir protein molekülünün yapımını verebiliriz, bir protein molekülü, çok sayıda tek tek amino asit molekülünün tamamen kontrollü bir dizilim içerisinde birbirine bağlanmasıyla oluşur. Protein yapımı kendiliğinden olan bir süreç değildir çünkü düzenin düzensizlikten yaratılması gerekir. Ancak, protein inşa eden reaksiyon güçlü biçimde kendiliğinden olan bir reaksiyona bağlanırsa, o durumda ikincisi ilkini yürütebilir, tıpkı bir motordaki yakıt yakımının elektrik jeneratörünü düzenli elektron akışı üretmesi için –yani elektrik akımı için– yönetmesi gibi. Yardımcı olabilecek bir benzetme de daha hafif olanı düştükçe kaldıran daha ağır bir ağırlıkla eşleştirilerek yükseltilebilen ağırlık benzetmesi olur (Şekil 17).



17. Toplam enerjide büyük bir artışa karşılık gelen süreç (burada sol tarafta bir düzensizlik artışı olarak gösterilmiştir) düzenin düzensizlikten çıktığı bir süreci (sağ taraftaki) yönetebilir. Bu düşen bir ağırlığın daha hafif bir ağırlığı kaldırabilmesine benzer.

Biyolojide, adenozin trifosfat (ATP) molekülünü içeren oldukça önemli bir 'ağırlık' tepkimesi vardır. Bu molekül yumrulu bir grup ve ardışık üç fosfat kuyruğu ile oksijen atomu gruplarından oluşur (bu nedenle adında 'üç' ve 'fosfat' bulunur). Terminal bir fosfat grubu adenozin difosfat (ADP) oluşturmak için suyla tepkiyerek (Şekil 18) grup zincirden kurtulduğunda, Gibbs enerjisinde kısmen entropideki artıştan kaynaklanan hayati bir düşüş gözlenir. Vücuttaki enzimler Gibbs enerjisindeki bu değişimden –bu düşen ağırlıktan– amino asit bağlarını meydana getirmek ve adım adım protein molekülü yapmak için yararlanırlar. İki amino asidini birbirine bağlamak Yaklaşık üç ATP moleküllük güç gerekir. Dolayısıyla, yaklaşık 150 amino asit grubunun oluşturduğu tipik bir proteinin yapımı için yaklaşık 450 ATP molekülünün açığa çıkardığı enerji gerekir.

ADP molekülleri, ölü ATP moleküllerinden arda kalanlar, bir köşeye atılamayacak kadar değerlidir. Daha da fazla Gibbs enerjisi açığa çıkaran reaksiyonlar –daha da ağırmış



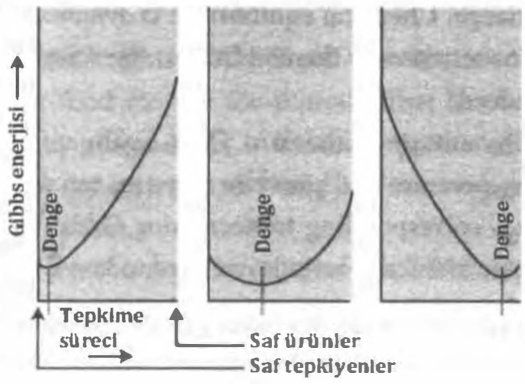
18. Bir Adenozin Trifosfat (ATP) moleküler modeli. Fosfor (P) ve oksijen (O) atomlarının bazıları işaretlenmiştir. Terminal fosfat grubu çizgiyle gösterilen yerden ayrıldığında enerji açığa çıkar. Oluşan ADP molekülü yeni bir fosfat grubuyla 'doldurulmalı'dır: bu doluma besin metabolizması ve sindirim içeren reaksiyonlarla ulaşılır.

gibi davranan– ile her birine bir fosfat grubu yeniden bağlanan reaksiyonlar eşleştirilerek ATP moleküllerine geri dönüştürülürler. Bu ağırlık reaksiyonları sürekli olarak yememizi gerektiren yiyecek metabolizmamızın reaksiyonlarıdır. Yediğimiz yiyecekse, daha da ağır reaksiyonlarla –daha fazla Gibbs enerjisi açığa çıkaran ve nihayetinde güneşte meydana gelen nükleer süreçlerdeki reaksiyonlarla– varlık kazanan maddedir.

Gibbs enerjisinin faydasına dair son grafiğimiz, kimyada can alıcı öneme sahip olanlardan biridir. Kimyasal reaksiyonların hepsinin 'denge' olarak bilinen konuma doğru –'içerisinde reaksiyona katılan bazı maddelerin (başlangıç maddelerinin) mevcut olduğu ve reaksiyonun tüm katılan maddelerin ürünlere dönüşmesinden önce bir durma

noktasına gelmiş izlenimini verdiği 'denge' konumuna doğru– ilerledikleri iyi bilinen bir özelliktir. Bazı durumlarda dengeye karşılık gelen bileşim görsel olarak saf ürünlerdir ve bu reaksiyona 'tamamlanmış' denebilir. Yine de, bu durumda bile çok sayıdaki ürün molekülleri arasında bir veya iki tepkiyen molekül bulunur. Buna örnek olarak su oluşturmak için hidrojen ile oksijenin patlayıcı reaksiyonu gösterilebilir. Diğer taraftan, bazı reaksiyonlar asla gerçekleşiyormuş gibi görünmezler. Yine de, denge durumunda çok sayıdaki tepkiyen moleküller arasında bir veya iki ürün molekülü bulunur. Buna örnek olarak altının suda çözünmesi verilebilir. Pek çok reaksiyon, tepkiyenlerle ürünlerin bolluğunda, bu iki uç arasında yer alır. Bileşimin dengeye karşılık geldiğini açıklamak ile sıcaklık ve basınç gibi şartlara nasıl cevap verdiğini açıklamak kimyada büyük bir merak meselesidir. Kimyasal denge hakkındaki önemli bir nokta da, dengeye erişildiğinde reaksiyonun yavaşlayarak durmadığıdır. Moleküler düzeyde hepsi bir karmaşadır: reaksiyona katılan maddeler ürün meydana getirirler, ürünler tepkiyenlere ayrışırlar –yine de, her iki süreç de eşleşen oranlarda meydana gelirler– dolayısıyla, net bir değişim yoktur. Kimyasal denge *dinamik* dengedir, böylelikle koşullara duyarlı kalır: reaksiyon orada ölü gibi yatmamaktadır.

Burada anahtar kavram, Gibbs enerjisidir. Sabit sıcaklık ve basınçta bir sistemin Gibbs enerjisini düşürmeye karşılık gelen yönde değişmeye eğilim gösterdiğini bir kere daha fark ederiz. Bunu kimyasal reaksiyonlara uyguladığımız zaman, reaksiyon karışımının Gibbs enerjisinin karışımın bileşenlerine bağlı olduğunu bilmemiz gerekir. Bu bağlılığın iki kökeni vardır. Biri, saf tepkiyenlerle saf ürünlerin Gibbs enerjilerindeki farktır: bileşen saf tepkiyenlerden saf ürünlere değiştikçe, Gibbs enerjisi de birinden diğerine değişir.



19. Saf tepkiyenlerden saf ürünlere değişen, Gibbs enerjisi reaksiyon karışını varyasyonu. Her iki durumda da, denge bileşimi –değişmek için daha öte net bir eğilim göstermez– eğrinin minimumunda görülür.

Diğeri de tepkiyenlerle ürünlerin karışımının sisteminin entropisine, dolayısıyla da $G = H - TS$ aracılığıyla Gibbs enerjisine katkısından kaynaklanır. Bu katkı saf tepkiyenler ve (karıştırılacak hiçbir şeyin olmadığı yerde) saf ürünler için sıfır, tepkiyenlerle ürünlerin her ikisinin de bol olduğu ve karışımın da yoğun olduğu zaman ise en fazladır.

Her iki katkı göz önüne alındığında, Gibbs enerjisinin bir ara ürün bileşimindeki minimumun içinden geçtiği bulunur. Bu bileşim dengeye karşılık gelir. Minimumun solunda veya sağındaki herhangi bir bileşim daha yüksek Gibbs enerjisine sahiptir ve sistem kendiliğinden daha düşük Gibbs enerjisine doğru göç etmeye ve dengeye karşılık gelen bileşime ulaşmaya eğilim gösterir. Bileşim dengedeyse, reaksiyonun herhangi bir yöne yönelmeye eğilimi yoktur. Bazı durumlarda (Şekil 19), minimum solun oldukça uzağında, saf tepkiyenlerin oldukça yakınında yer alır ve Gibbs fonksiyonu en düşük değerine ancak yalnızca birkaç ürün molekülü oluştuk-

tan sonra ulaşır (suda çözülen altın için olduğu gibi). Diğer durumlarda ise, minimum sağın oldukça uzağındadır ve neredeyse tüm tepkiyenlerin minimuma ulaşılmadan tüketilmeleri gerekir (hidrojenle oksijen arasındaki reaksiyon için olduğu gibi).

Tükenmiş bir elektrik bataryası dengeye ulaşan günlük kimyasal reaksiyon deneyimine örnektir. Bir bataryada, kimyasal reaksiyon elektronları bir elektrotta depolayıp, diğerinden çekerek bir dış devreden geçirir. Bu süreç termodinamik anlamda kendiliğinden olur ve bunu bataryaya kapatılmış tepkiyenlerin ürünlere dönüşmesi şeklinde ve bileşimin de Şekil 19'da olduğu gibi soldan sağa göç ettiği şeklinde gerçekleştiğini düşünebiliriz. Sistemin Gibbs enerjisi düşer ve bu esnada minimum değerine ulaşmış olur. Kimyasal reaksiyon dengeye ulaşmıştır. Artık ürünlere dönüşmek ve dolayısıyla elektronları dış devreden geçirmek için bir eğilimi yoktur. Reaksiyon minimum Gibbs enerjisine ulaşmış olup –içeride hala devam eden reaksiyonlar değil– batarya ölmüştür.

5

ÜÇÜNCÜ YASA

Sıfırın Erişilemezliği

Sıcaklığı, iç enerjiyi ve entropiyi tanıttım. Esasen termodinamiğin tamamı bu üç nicelik yönünden ifadelendirilebilir. Ayrıca entalpiyi, Helmholtz enerjisini ve Gibbs enerjisini de gösterdim; ancak bunlar yeni temel kavramlar değil, yalnızca uygun hesaplama nicelikleridir. Termodinamiğin üçüncü yasası ise aslında ilk üçüyle aynı kümede yer almaz ve kimileri de onun hiçbir surette bir termodinamik yasası olmadığını savunmuşlardır. Her şeyden önce, bu yeni bir termodinamik fonksiyonları oluşturmamıza ilham vermez, ama yine de bazı uygulamalarını mümkün kılar.

Üçüncü yasanın ipuçları, ikinci yasanın soğutucu için düşündüğümüz olası sonuçlarında hâlihazırda mevcuttur. Soğutucunun performans katsayısının soğutmaya çalıştığımız nesnenin sıcaklığı ile çevrenin sıcaklığına bağlı olduğunu gördük. Üçüncü Bölümde[1] verilen ifadeden de soğutulmuş nesnenin sıcaklığı sıfıra yaklaştıkça performans katsa-

1 Sizi geriye dönme zahmetinden kurtarmak için: $c = 1/(T_{\text{çevre}}/T_{\text{soğuk}} - 1)$ ve $T_{\text{soğuk}} \rightarrow 0$'a yaklaştıkça $T_{\text{çevre}}/T_{\text{soğuk}} \rightarrow \infty$ (ve dolayısıyla $c \rightarrow 0$).

yısının sıfıra yaklaştığını anlıyoruz. Başka bir deyişle, nesnenin sıcaklığı mutlak sıfıra yaklaştıkça enerjiyi ondan ısı şeklinde uzaklaştırmak için giderek artan –en nihayetinde sonsuz– miktarda iş yapmamız gerekir.

İkinci yasanın tartışmasında üçüncü yasanın doğası hakkında bir başka ipucu daha vardır. Entropi tanımına iki yaklaşımın olduğunu gördük. Biri Clausius'in tanımında ifade edildiği gibi termodinamik, diğeri de Boltzmann'ın formülüyle gösterildiği gibi istatistiksel. Bunlar tam olarak aynı değildir: termodinamik tanım entropideki *değişimler* içinken istatistiksel olan *mutlak* entropidir. İkincisi bize tamamen düzenli bir sistemin, konumsal düzensizlik ve termal düzensizliğin olmadığı bir sistemin, kısacası eşenerjili olmayan temel halindeki bir sistemin, maddenin kimyasal bileşimine bakılmaksızın sıfır entropiye sahip olduğunu anlatır. Ancak ilki entropinin $T = 0$'da sıfırdan farklı bir değere sahip olmasının ve o sıcaklıkta farklı maddelerin farklı entropileri olma olasılığını açık bırakır.

Üçüncü yasa, Boltzmann'ın ve Clausius'un tanımlarının aynı özelliğe işaret ettiklerinin doğrulanmasının son halkasıdır. Böylelikle termodinamiği kullanarak hesaplanan entropi değişimlerinin –düzensizliğin 3. Bölümde tartışılan kısmen gelişmiş yorumuyla anlaşılmasıyla beraber– sistemin düzensizliğindeki değişimler olduğu yorumunu haklı çıkarır. Aynı zamanda dengeye karşılık gelen tepkili sistemlerin bileşimlerini tahmin etmek için termal ölçümlerden –örneğin ısı kapasitelerinden– elde edilen verilerin kullanımını da mümkün kılar. Üçüncü yasanın bazı can sıkıcı/baş belası olası sonuçları da vardır, özellikle oldukça düşük sıcaklıkları amaçlayanlar için.

*

Her zaman olduğu gibi klasik termodinamikte ilgili sistemin dışında, çevresinde yaptığımız gözlemlere odaklanır, başlangıçta en azından sistemin moleküler yapısı hakkında sahip olabileceğimiz herhangi bir bilgiye veya önyargılara zihnimizi kaparız. Başka bir deyişle, bir klasik termodinamik yasası belirlemek için tamamen fenomenolojik olarak ilerleriz.

Madde çok düşük sıcaklıklara soğultulduğu zaman başına ilginç şeyler gelir. Örneğin, bazı maddelerin sıfır dirençle elektrik akımını iletme becerisi olan *süperiletkenliğin* ilk versiyonu, maddeyi sıvı helyum sıcaklığına (yaklaşık 4 K) soğutmak mümkün hale geldiği zaman keşfedilmiştir. Sıvı helyum, yaklaşık 1 K'e kadar soğutulduğu zaman, yapışmadan akma ve kendisini içeren aletin üzerinden kayma becerisi olan sıradışı *süperakışkanlık* özelliği gösterir. Zorluk, kısmen orada olduğu için, maddeyi mutlak sıfıra soğutmaktadır. Bir başka zorluk da, ki kendisine geri döneceğiz, maddeyi mutlak sıfırın altındaki sıcaklıklara soğutmanın –sıcaklık bariyerini bir bakıma kırmanın– mümkün ve hatta anlamlı olup olmadığını araştırmaktır.

Maddeyi mutlak sıfıra soğutan deneylerin çok zor olduğu kanıtlanmıştır ve bu yalnızca, sıcaklığı sıfıra yaklaştıkça bir nesneden belli miktarda ısı çekmek için yapılması gereken işin çoğalan miktarından kaynaklanmaz. Zaman içinde kabul edilmiştir ki geleneksel bir ısı tekniği –3. Bölümde tartıştığımız ısı motoru tasarımına bağlı bir soğutucu– kullanarak mutlak sıfıra ulaşmak imkansızdır. Bu ampirik gözlem termodinamiğin üçüncü yasasının fenomenolojik versiyonudur:

> bir nesneyi mutlak sıfıra soğutmayı hiçbir sonlu çevrimsel süreç dizisi başaramaz.

Bu olumsuz bir ifadedir; ancak birinci ve ikinci yasaların da yadsımalar şeklinde ifade edildiğini görmüştük (yalıtılmış bir sistemde iç enerjide hiçbir değişim görülmez, hiçbir ısı motoru soğuk hazne olmadan çalışmaz, vb). Dolayısıyla, bu çıkarımların zayıflaması anlamına gelmez. Bunun *çevrimsel* bir sürece işaret ettiğine dikkat edin: bir nesneyi mutlak sıfıra soğutabilen başka tür süreçler de olabilir ama kullanılan alet başlangıçtaki haliyle aynı halde bulunmayacaktır.

Hatırlarsınız, 1. Bölümde sonsuz β'ya karşılık gelen mutlak sıfırla, ($\beta = 1/kT$) sıcaklığın daha doğal bir ölçümü olan niceliği tanıtmıştık. Belirttiğimiz şekliyle üçüncü yasa, insanların sıcaklığı dile getirmek için β'yı kullandığı bir dünyaya taşınmış olup, 'bir nesneyi mutlak sıfıra soğutmayı çevrimsel süreçlerin hiçbir sonlu dizisi başaramaz' formuna büründüğü için –ki bu da sonsuza ulaşmak için hiçbir sonlu merdiven kullanılamaz demek gibidir– neredeyse apaçık görünmektedir. O halde üçüncü yasa görünür olandan daha fazlasını ifade ediyor olmalıdır.

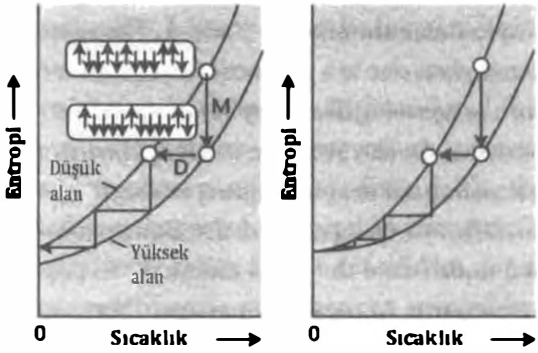
*

Termodinamikçilerin hiçbir şey olmadığında heyecanlandıklarını ve sonuçları dikkatlice düşünmek kaydıyla, olumsuzlamaların ciddi anlamda olumlu sonuçları olabileceğini belirtmiştik. Bu durumda olumlu bir çıkarıma giden yol entropidir ve üçüncü yasanın entropinin termodinamik tanımını nasıl etkilediğini düşünmemiz gerekir. Bunu yapmak için de, düşük sıcaklıkların nasıl elde edildiği hakkında düşünmemiz gerekir.

Her biri birer elektrona sahip olan moleküllerden oluşan bir sistem düşünelim. Tek bir elektronun *spin* özelliğinin olduğunu bilmemiz gerekir ki bunu, amaçlarımız için, gerçek

bir dönme hareketi olarak düşünebiliriz. Kuantum mekaniğine dayanan nedenler nedeniyle, elektron sabit bir hızla döner ve bunu, verili yöne göre, ya saat yönünde ya da saatin tersi yönünde yapar. Bu iki spin hali ↑ ve ↓ şeklinde gösterilir. Elektronun dönme hareketi bir manyetik alana sebebiyet verir. Her bir elektronu, her iki durumdan birine yönelik küçük bir çubuk mıknatıs olarak davranan mıknatıslar gibi düşünebiliriz. Uygulanan bir manyetik alanın varlığında, iki spin durumundan kaynaklanan çubuk mıknatıslarının iki yönünün farklı enerjileri vardır ve Boltzmann dağılımı belli bir sıcaklık için popülasyonlardaki küçük farklılığı hesaplamak için kullanılabilir. Oda sıcaklığında yüksek enerji ↑ spinlerinden birazcık daha fazla düşük enerji ↓ spinleri olacaktır. Bir şekilde, ↑ den bazılarını ↓ spinlerine dönüştürmenin bir yolunu bulabilirsek, popülasyon farkı düşük bir sıcaklığa karşılık gelecektir ve örneği soğutmuş olacağız. Tüm spinleri ↓ yapmanın yolunu bulabilirsek, bu durumda da mutlak sıfıra ulaşmış olacağız.

Oda sıcaklığındaki örneği ve manyetik alan yoksunluğunu, ↓ ve ↑ spinlerinin rastgele dağılımıyla birlikte ...↓↓↑↓↑↑↓↓↓↑↓... şeklinde temsil edeceğiz. Bu spinler örnekteki diğer maddeyle terınal bir temas halinde olup aynı sıcaklığı paylaşırlar. Şimdi manyetik alanı çevresiyle terınal temasta olan örnekle genişletiyoruz. Örnek çevresine enerji vermeyi bırakabileceği için, elektron spin popülasyonları uyum sağlayabilir. Örnek ↓ spinlerinin ↑ spinleri üzerindeki küçük bir üstünlüğüyle ...↑↓↓↑↓↓↓↑↑↓↑... haline gelir. Spin düzeni entropiye katkı sağlar ve böylelikle spin dağılımının başlangıçtakinden daha az rastgele olması nedeniyle (çünkü rasgele bir seçilimde bir ↓ elde edebileceğimiz konusunda daha emin olabiliriz), örneğin entropisi azaltılmıştır sonucuna varabiliriz (Şekil 20). Başka bir deyişle, manyetik alanın



20. Düşük sıcaklıklara ulaşmak için adyabatik demanyetizasyon (mıknatıslılığı giderme) süreci. Oklar örnekteki elektronların spin hizalanmasını anlatır. İlk adım (M) izotermal manyetizasyondur, spinlerin hizalanmasını artırır. İkinci adım (D) ise adyabatik demanyetizasyondur, entropiyi korur ve sıcaklığın azalmasına anlamına gelir. Her iki eğri $T = 0$'da birleşmeselerdi, sıcaklığı sıfıra (sol tarafta gösterildiği gibi) düşürmek mümkün olurdu. Sonlu döngü dizisinin sıcaklığı sıfıra götürmeyeceği, (sağ tarafta gösterildiği gibi) eğrilerin $T = 0$'da buluştuğu anlamına gelir.

ortaya çıkmasıyla ve elektron spinleri yeniden düzenledikçe enerjinin kaçmasına izin vererek örneğin entropisini azaltırız.

Şimdi de örneği çevresinden termal olarak yalıtıp uygulanan alanı giderek sıfıra düşürdüğümüzde ne olduğunu düşünün. Enerji aktarımı olmadan meydana gelen sürece adyabatik denir, 1. Bölümde gördüğümüz gibi. Dolayısıyla bu adım sürece adını veren 'adyabatik demanyetizasyon' adımıdır. Süreç adyabatik olduğu için, örneğinin tümünün entropisi (spinlerin ve çevresinin) aynı kalır. Elektron spinleri artık karşısında birlik olacakları bir manyetik alana sahip değildirler. Dolayısıyla başlangıçtaki yüksek entropili rastgele dizilişlerine ...↓↓↑↓↑↑↓↓↑↓... geri dönerler. Ne var ki, örneğin toplam entropisinde bir değişim olmadığı için, elekt-

ronlara ev sahipliği yapan moleküllerin entropisinin azaltılması gerekir ki bu da sıcaklığın azaltılmasına karşılık gelir. Adyabatik demanyetizasyonu takip eden izotermal manyetizasyon, örneği soğutmuştur.

Ardından, süreci tekrar ederiz. Yeni soğutulmuş örneği izotermal olarak manyetize eder, termal olarak yalıtır ve adyabatik olarak da alanı azaltırız. Bu döngü örneğin sıcaklığını birazcık daha düşürür. İlkece, bu çevrimsel süreci tekrar edebilir ve örneği gitgide istenilen sıcaklığa kadar soğutabiliriz.

Ne var ki bu noktada, üçüncü yasanın içindeki kurt büründüğü kuzu postunu çıkarıp atar. Maddenin entropisi, manyetik alan açık olsun olmasın, Şekil 20'nin sol yarısında gösterildiği gibi olacaksa, örneği $T = 0$'a bir dizi adımda getirecek bir dizi çevrimsel değişim seçebiliriz. Bu şekilde mutlak sıfıra ulaşılacağının mümkün olduğu kanıtlanmamıştır. Çıkarım, her iki eğrinin $T = 0$'da çakışmasıyla birlikte, entropinin solda gösterildiği gibi davranmadığı ama şeklin sağında gösterildiği gibi hareket ettiğidir.

Mutlak sıfıra çevrimsel şekilde ulaşmak için kullanmayı düşünebileceğimiz başka süreçler de vardır. Örneğin, bir gazı alıp, izotermal şekilde sıkıştırıp, ardından adyabatik olarak başlangıç hacmine genişlemesine izin verebiliriz. Gazın adyabatik genleşmesi iş yapar ve sisteme ısı girmedikçe, iç enerji düşer. Gördüğümüz üzere, gazın iç enerjisi çoğunlukla moleküllerin kinetik enerjisinden kaynaklanır. Dolayısıyla adyabatik genleşmenin moleküllerin yavaşlamasıyla ve sıcaklığın düşmesiyle sonuçlanması gerekir. İlk bakışta izotermal sıkıştırma ve adyabatik genleşme döngüsünün tekrar etmesini bekleyebilir, sıcaklığı sıfıra düşürmesini umabiliriz. Ancak, sıcaklık düştükçe ortaya çıkar. Böylece, bu tekniğin kullanım olasılığı önlenmiş olur.

Daha da fazla ayrıntılı bir teknik ise, *B* ürününü oluşturmak için *A* tepkiyeninin kullanımını, *A*'yı canlandırmak için adyabatik bir yol bulunmasını ve bu döngünün sürmesini içeren bir sürecin bulunduğu bir kimyasal reaksiyonunu içerir. Tekrarlamak gerekirse, dikkatli bir analiz gösterir ki, sıcaklık sıfıra yaklaştıkça *A* ve *B*'nin entropileri aynı değerde buluşacağı için teknik, mutlak değere ulaşmayı başaramayacaktır.

Bu kolektif başarısızlığın ortak özelliği, *T* sıfıra yakınlaştıkça maddelerin entopilerinin ortak bir değerde birleşmesine dayanır. Böylece, üçüncü yasanın fenomenolojik ifadesini entropi bakımından ifade edilen biraz daha ileri bir versiyonuyla değiştirebiliriz:

> her bir saf, mükemmelen kristalimsi maddenin entropisi sıcaklık sıfıra yaklaştıkça aynı değere yaklaşır.

Deneysel kanıt ve üçüncü yasanın bize $T = 0$'daki bir maddenin entropisinin mutlak değerini anlatmadığını dikkate alın. Yasanın anlatmaya çalıştığı tüm şey, bütün maddelerin eşenerjili olmayan temel hallerinin olması koşuluyla –buzun tür özelliğinin konumsal düzensizliğinden kaynaklanan artık düzeni yoktur– bütün maddelerin $T = 0$'da aynı entropiye sahip olacağıdır. Ancak bütün mükemmelen kristalimsi maddelerin entropisi için ortak değer olarak sıfır seçmek yerinde ve mantıklı olur. Böylelikle üçüncü yasanın geleneksel 'entropi' ifadesine varmış oluruz:

> bütün mükemmelen kristalimsi maddelerin $T = 0$'daki entropileri sıfırdır.

Üçüncü yasa yeni bir termodinamik fonksiyonu tanıtmıyor, dolayısıyla diğer üçüyle aynı türden bir yasa değildir:

sadece entropinin mutlak bir ölçek üzerinden ifade edilebileceğini belirtir.

*

İlk bakışta, üçüncü yasa yalnızca düşük-sıcaklık rekorunu geçmeye çabalayan insanlığın yalnızca çok küçük bir bölümü için önemlidir. Yeri gelmişken, mevcut durumda bu rekor katılar için 0,000 000 000 1K, gazlar içinse yaklaşık 0,000 000 000 5K olur; moleküller çok yavaş hareket ettiğinde, bir santimetrelik mesafe katetmeleri için 12 saniye gerekir. Günlük yaşamlarımızı öyle korkutucu bir ilgiyle yöneten termodinamiğin diğer üç yasasından farklı olarak, bu yasa olağan dünyayla ilgisizmiş gibi görünebilir.

Açıkçası, üçüncü yasanın olağan dünya için hayati sonuçları yoktur. Yine de laboratuvarlarda yaşayanlar için ciddi sonuçları vardır. İlk olarak, bilimin en el üstünde tutulmuş idealleştirilmelerinden birini, ideal gaz idealleştirmesini, saf dışı bırakır. Bir ideal gaz –güçlü rastgele hareket eden bağımsız moleküllerin kaotik sürüsü gibi görülebilen bir akışkan– termodinamikte pek çok tartışmayla, teorik formüllerin başlangıç noktası olarak alınır ama üçüncü yasa onun varlığını $T = 0$'da ortadan kaldırır. Argümanların burada yeniden üretilmesi çok teknik kalır; fakat, hepsi $T = 0$'da entropinin ortadan kalkmasından ileri gelir[1]. Termodinamiğin bünyesinde meydana gelen ölümcül yaralanmalara karşı bazı teknik merhemler bulunmaktadır. Böylece termodinamik, kendi yasalarının saldırısına yine kendi yasalarıyla

1 Üçüncü yasa termal genleşme katsayısının –sıcaklık değişimine madde hacminin nasıl cevap verdiğinin bir ölçüsü– $T \to 0$ olarak ortadan kaybolması gerektiğini anlatır; ancak, ideal bir gazın termodinamik özellikleri de $T \to 0$ olduğunda termal genleşme katsayısının sonsuz olduğuna işaret eder!

karşı koyarak, saldırıdan sağ çıkar. Bir başka teknik sonuç da, termodinamiğin kimyaya önemli bir uygulaması olan reaksiyonların denge bileşimlerini ölçerek, bir reaksiyonun başarılı olmasının muhtemel olup olmadığına karar vermek ve sanayideki uygulaması için şartları en uygun hale getirmek için, termal verilerin –özellikle bir sıcaklık aralığı üzerinde ölçülen ısı kapasitelerinin– kullanımında yatar. Üçüncü yasa, maddelerin entropileri mutlak sıfırda farklı olsalardı yapılamayacak olan bu uygulamaya olanak sağlar.

*

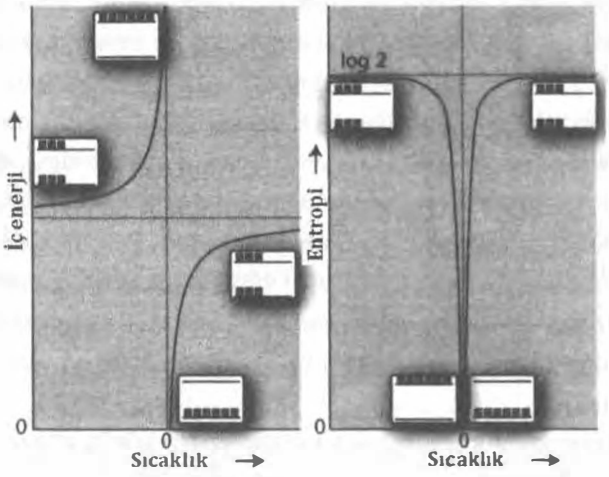
Mutlak sıfır erişilemezdir; bir anlamda. Üçüncü yasadan çok fazla şey beklenmemeli çünkü mutlak sıfırın erişilemezliğini açıklayan bir şekilde, çevrimsel olup termal dengeyi koruyan süreçleri ilgilendirir. Mutlak sıfıra ulaşabilecek *çevrimsel-olmayan* süreçlerin olabileceği ihtimalini açık bırakır. Oluşması mümkün merak uyandırıcı önemli bir soru, örneği 'mutlak' sıcaklığın negatif olduğu –her ne anlama gelirse– sıfırın diğer tarafına taşıyabilecek özel teknikleri düşünmenin mümkün olup olmadığıdır.

Bir nesnenin sıfırın altında bir sıcaklığa, paradoksal olarak, olası en düşük değere sahip olmasının ne anlamına geldiğini anlamak için, 1. Bölümden T'nin Boltzmann dağılımında oluşan bir parametre olduğunu ve popülasyonların müsait enerji düzeylerini belirttiğini hatırlamamız gerekir. En kolayı ve pratikte en kolay fark edilebilir olanı, sistemin yalnızca iki enerji düzeyi, temel hali ve onun üstündeki enerjili ikinci hali, olduğunu düşünmek olur. Mevcut bir örnek de bu bölümde önceden bahsedildiği üzere, manyetik bir alandaki elektron spinidir. Evvelce de belirtmiştik, bu iki spin hali, çubuk mıknatısın zıt yönlerine karşılık geldikleri için, iki farklı enerjiye sahiptir.

Boltzmann dağılımına göre, tüm sonlu sıcaklıklarda düşük enerji durumunda (↓ durumu) yüksek enerji durumundan (↑ durumu) daha fazla elektron olacaktır. $T = 0$'da, bütün elektronlar temel durumda olacaklardır (hepsi ↓ olacaktır) ve entropi de sıfır olacaktır. Sıcaklık yükseldikçe, elektronlar daha üst duruma göç ederler ve iç enerji ile entropinin her ikisi de artar. Sıcaklık sonsuz olduğunda, elektronlar, yarısı ↓ ve diğer yarısı da ↑ olmak üzere her iki durum üzerine eşit şekilde dağılır. Entropi en yüksek değerine ulaşmış olur: Boltzmann'ın formülüne göre *log* 2'yle orantılı olan değere.

Sırası gelmişken, sonsuz bir sıcaklığın bütün elektronların üst durumda olduğu anlamına gelmediğine dikkat edin: sonsuz sıcaklıkta, iki durumda eşit popülasyonlar bulunur. Bu genel bir sonuçtur: sistemin birden fazla enerji düzeyi varsa, sıcaklık sonsuz olduğu zaman, tüm haller eşit şekilde doldurulur.

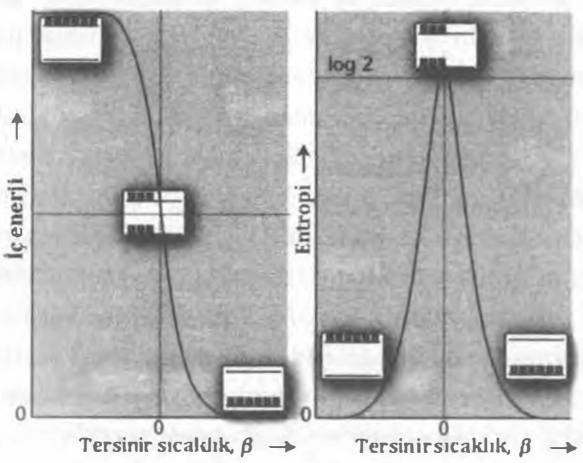
Şimdi −300 K gibi T'nin negatif olduğunu farz edin. T'ye Boltzmann dağılımında negatif bir değer verildiğinde, üst durumun popülasyonunun alt durumdan büyük olarak öngörüldüğünü buluruz. Örneğin, 300 K'de popülasyonların üst:alt oranı 1:5 olursa, T = −300 K'e ayarlamak üst enerji durumunda alt enerji durumundan 5 kat daha çok elektron spini olduğunu ifade eden 5:1 oranını verir. T = −200 K'ye konumlama ise 11:1 oranını verir, T = −100 K'de oran 125:1 olur. −10 K'de üst durumun popülasyonu yaklaşık olarak 1 000 000 000 000 000 000 000 defa daha büyüktür. Sıcaklık sıfıra yaklaştıkça (−300 K, −200 K, −100 K, ...), popülasyonun neredeyse yalnızca üst duruma nasıl göç ettiğine dikkat edin. Açıkçası, sıfırın hemen altında, popülasyon tamamen *üst* durumda bulunur. Sıfırın hemen üstündeyse popülasyon tamamen *alt* durumdadır. Sıcaklığın sıfırdan sonsuza yük-



21. (Solda) iç enerji ve (sağda) iki düzeyli bir sistemin entropi varyasyonu. Bu iki özelliğin ifadeleri negatif sıcaklıklar için ilüstrasyonun sol tarafında gösterildiği gibi hesaplanabilir. *T*=0'ın hemen üstünde tüm moleküller temel durumdadır; *T* = 0'ın hemen altında hepsi üst durumdadır. Sıcaklık her iki yönde sonsuza yaklaştıkça, popülasyonlar eşit hale gelirler.

seldikçe, popülasyonun alt durumdan göç ettiğini ve her iki durumun da eşit popülasyonlu hale geldiğini görmüştük. Sıcaklık sıfırdan *eksi* sonsuza azaldıkça, popülasyon üst durumdan temel duruma göç eder ve eksi sonsuzda popülasyon yeniden eşitlenir.

Birinci Bölümde tersinir sıcaklığın, özellikle $\beta = 1/kT$'nın, T'nin kendisinden çok daha doğal bir sıcaklık ölçüsü olduğunu gördük. Enerjiyi, Şekil 21'de gösterildiği gibi, *T*'ye karşı göstermek yerine β'ya karşı gösterdiğimiz zaman, Şekil 22'deki *T* = 0'da ilk grafikteki fena sıçrama yerine düzgün iyi bir eğri elde ettiğimiz için, β'nın kabul görmemiş olmasının insanlığın pişmanlığı olması oldukça açık hale gelir. Oldukça düşük sıcaklıklara karşılık gelen yüksek β'da, β'nın uzun



22. Şekil 21'deki aynı sistem fakat T yerine β'ya karşı gösterilmiş. İç enerji alan boyunca düzgün bir şekilde değişir.

bir genişliği olduğuna da dikkat etmelisiniz, T sıfıra yaklaştıkça çok ilgi çekici fiziğe de hayli yer olduğu şaşırtmamalıdır. Ancak, β'nın kolaylığı yerine T'nin zorluğunu yüklenmişizdir.

↑ (yüksek enerjili) elektronların ↓ (düşük enerjili) elektronlardan daha fazla olduğu bir sistem düşünebilseydik, Boltzmann dağılımından dolayı sisteme negatif bir sıcaklık atfedebilirdik. Buradan hareketle, ↑ elektronların ↓ elektronlarının beş katı kadar olduğu bir sistem düşünebilseydik, önceki tartışmada varsaydığımız gibi aynı enerji ayrımı için sıcaklığı –300 K olarak bildirirdik. 11:1 oranını düşünmeyi başarabilseydik, sıcaklık –200 K olarak bildirilirdi, vs. Dikkat edin, oldukça düşük sıcaklıkları (eksi sonsuza yaklaşanları) düşünmek daha kolaydır çünkü büyük dengesizlikler sıfırın hemen altındaki sıcaklıklara denk gelirken, bunlar, oldukça küçük popülasyon dengesizliklerine denk ge-

lirler. Sıcaklık –1 000 000 K ise, popülasyon oranı yalnızca 1,0005:1 olur, bu yalnızca yüzde 0,05'lik bir fark demektir.

Entropi bu değişimlerin izini popülasyonların dağılımında sürer. Bu nedenle, T sıfırdan sonsuza yükseldikçe *S* sıfırdan log 2'ye (uygun birimlerle) artarken, entropi de log 2'ye son derece negatif sıcaklıkta artar. Sıfırın her iki yanındaki her elektronun hangi durumda olduğunu kesin olarak biliriz (sıfırın hemen üstünde ↓ olduğu gibi, sıfırın hemen altında ↑ olduğu gibi), dolayısıyla $S = 0$ olur. Sonsuzluğun her iki ucunda ise iki hal de eşit popülasyonludur; dolayısıyla, rastgele bir seçilim ↑ ve ↓ çizmenin eşit şansını sunar. Bu figürleri T yerine β açısından düşünmeniz gerekir.

Asıl soru termal denge (yani Boltzmann) popülasyonu terslemesinin yapılıp yapılamayacağıdır. Yapılabilir, ancak termodinamik yöntemlerle değil. Radyo frekansı enerjisi vuruşlarını kullanan elektron veya nükleer spinlerin koleksiyonu denen, *kutuplaştırma*ya uygun çeşitli deneysel teknikler vardır. Açıkçası, negatif sıcaklıklardan faydalanan günlük kullanımı olan bir alet vardır: lazer. Lazerin esas ilkesi çok sayıda uyarılmış halde atom veya molekül üretmek, ardından da onları, enerjilerini toplu halde çıkarmak için uyarmaktır. ↓ ve ↑ elektron durumları olarak andığımız şey, lazer maddesindeki atom veya molekülün düşük ve yüksek enerji durumlarının benzeri olarak görülebilir. Bununla birlikte, lazer efektinin dayandığı tersine popülasyon da negatif bir mutlak sıcaklığa karşılık gelir. CD ve DVD oynatıcılarında olduğu gibi, evimizde kullandığımız lazer-donanımlı tüm aletler, sıfırın altındaki sıcaklıklarda çalışır.

*

Negatif sıcaklık kavramı aslında pratikte yalnızca iki enerji düzeyine sahip sistemlere uygulanır. Formel olarak

negatif sıcaklık değeri olan bir Boltzmann dağılımı şeklinde ifade edilebilen, üç veya daha fazla enerji düzeyi üzerinde bir popülasyon dağılımı elde etmek çok daha zor ve oldukça yapaydır. Ayrıca, negatif sıcaklıklar bizi etkin biçimde klasik termodinamiğin sahasından dışarı çıkarırlar çünkü uydurulmaları gerekir ve genel olarak çok kısa sürelerden daha fazla devam edemezler. Yine de formel olarak negatif sıcaklıkları olan sistemlerin termodinamik özellikleri üzerine düşünmek mümkündür –ve ilgi uyandırıcıdır–.

Birinci yasa sağlamdır ve popülasyonların mevcut haller üzerine nasıl dağıldığından bağımsızdır. O halde, negatif sıcaklık bölgesinde, enerji korunur ve iç enerji iş yaparak ya da sıcaklık farkından faydalanarak değiştirilebilir.

İkinci yasa hayatta kalmıştır çünkü entropi tanımı hayatta kalmıştır; ancak, çıkarımları farklıdır. Buradan hareketle, negatif bir sıcaklıkta enerjinin bir sistemi ısı olarak *terk ettiğini*, ardından Clausius'un ifadesine göre sistemin entropisinin *arttığını* farz edin: enerji değişimi negatif olur (–100 J diyelim) ve sıcaklık da negatiftir (–200 K diyelim), dolayısıyla oranları pozitif olur (bu durumda (–100 J)/ (–200 K) = + 0,5 J K^{-1}). İki düzeyli bir sistem düşünerek moleküler düzeydeki sonucu anlayabiliriz: enerjisinin bir kısmını kaybettiği, popülasyonun tekrardan eşitliğe yüksek entropi (log 2) durumuna yöneldiği, yüksek enerjiye fakat düşük entropiye sahip tersine popülasyonu düşünün. Böylece enerji kayboldukça entropi artar. Benzer şekilde, enerji ısı şeklinde negatif sıcaklığı olan bir sisteme giriş yaparsa, sistemin entropisi azalır (sisteme –200K şeklinde 100 J giriş yaparsa, entropideki değişim (+100 J)/(–200 K) = –0,5 J K^{-1} olur, yani bir azalmadır). Bu durumda, enerji akın akın geldikçe üst durum çok daha fazla popülasyonlu duruma gelir, dolayısıyla popülasyon daha büyük bir dengesizliğe doğru, tüm popülas-

yonun üst durumda olmasına ve entropinin de sıfıra yakınlaşmasına doğru hareket eder.

İkinci yasa negatif sıcaklığı olan bir sistemin 'soğumasını' açıklar. Isının sistemi terk ettiğini farz edin: entropisi artar (az önce gördüğümüz gibi). Eğer bu enerji pozitif sıcaklıktaki çevreye geçerse, çevrenin entropisi de artar. Dolayısıyla, ısı negatif sıcaklıklı bir bölgeden 'normal' pozitif sıcaklığa sahip bölgelerden birine aktarıldığında, entropide toplu bir artış olur. Sistemin popülasyonları bir kez eşitlendi mi de, onun oldukça yüksek pozitif bir sıcaklığı olduğunu düşünebiliriz, sonsuz sıcaklığa yakın bir sistemmiş gibi. Bu noktadan itibaren, daha soğuk bir sistemle temasta olan oldukça sıcak, basit bir sisteme sahibiz demektir ve entropi de, ısı ilkinden ikincisine aktıkça, artmaya devam eder. Kısacası, ikinci yasa, pozitif sıcaklığı olan bir sistemle temasta olan negatif sıcaklıklı bir sistemden kendiliğinden bir ısı aktarımı olacağına ve sürecin iki sistemin sıcaklıkları eşitlenene kadar süreceğine işaret eder. Bu tartışma ile geleneksel olan arasındaki terk fark da sistemin negatif bir sıcaklığı olması şartıyla, ısının düşük (negatif) sıcaklığı olan bir sistemden yüksek (pozitif) sıcaklığı olan bir sisteme akıyor olmasıdır.

Her iki sistem de negatif sıcaklığa sahipse, ısı yüksek (daha az negatif) sıcaklığı olan sistemden düşük (daha negatif) sıcaklığı olan sisteme akar. Bu sonucu anlamak için, −100 K'deki bir sistemin ısı olarak 100 J kaybettiğini farz edin: entropi (−100 J)/(−100 K)=1 JK^{-1} oranında artar. Aynı ısı −200 K'deki bir sistemde depolanırsa, entropi (+100 J) / (−200 K) = −0,5 JK^{-1} kadar değişir, bir azalma olur. O halde, iki sistemin tüm toplam entropisi 0,5 JK^{-1} kadar artmış olur, −100 K'den (daha yüksek sıcaklıktan) −200 K'e ısı akışı da kendiliğinden olur.

Bir ısı motorunun verimi, ki bu ikinci yasanın doğrudan sonucudur, halen Carnot ifadesiyle tanımlanır (s. 52).[1] Ancak, soğuk haznenin sıcaklığı negatifse, motorun verimi 1'den büyük olabilir. Örneğin, sıcak kaynağın sıcaklığı 300 K ve soğuk haznenin de –200 K ise, verim 1,67 olarak hesaplanır: motordan, sıcak kaynaktan çekeceğimiz ısıdan daha fazla iş elde etmeyi bekleyebiliriz. Fazla enerji aslında soğuk hazneden gelir; çünkü, gördüğümüz gibi, negatif sıcaklığı olan bir kaynaktan ısı çekmek entropiyi artırır.[2] Bir anlamda, soğuk (negatif) haznedeki tersine popülasyon eşitliğe doğru hızla geri düştükçe, açığa çıkan enerji motorun ürettiği işe katkıda bulunur.

Isı motorunun hem kaynağı hem de haznesi negatif sıcaklıklardaysa, verimlilik 1'den az olur ve yapılan iş de 'daha sıcak', daha az negatif hazneden ısı olarak çekilen enerji dönüşümüdür.

Üçüncü yasa $T = 0$ boyunca sistemin termal özelliklerinin kesikliliği tanımında hafif bir düzeltmeyi gerektirir. İlk olarak, sıfırın 'normal' tarafında, yasayı 'sonlu sayılı döngüde sistemi sıfırın altına soğutmak mümkün değildir'i okumak için değiştirmek gerekir. Sıfırın diğer yanında ise, yasa 'sonlu sayılı döngüde herhangi bir sistemi sıfırın üstüne ısıtmak mümkün değildir' şeklini alır. Kimsenin denemek istemeyeceğinden şüphe duyarım!

1 Rahatlığınız için: $\varepsilon = 1 - T_{hazne}/T_{kaynak}$.

2 300 K sıcaklığındaki bir kaynaktan q ısısını çektiğimizi farz edin, entropi $q/(300\ K)$ oranında artar. Aynı zamanda q' kadar ısıyı da –200 K'ki hazneden çekeriz, entropisi $q'/(200\ K)$ kadar artar. $q'/(200\ K)$ en azından $q/(300\ K)$'e veya $q' = (200\ K/300\ K)\ q$'ya eşit olması kaydıyla toplam değişim pozitif olur. Her iki katkı da entropi değişmeksizin işe dönüştürülebilir, böylece elde edebildiğimiz iş $q + q'$'a eşit olur. Verim de (yapılan iş)/(sıcak kaynaktan soğrulan ısı) veya $(q + q')/q = 1 + (200\ K/300\ K) = 1{,}67$ olur.

SONUÇ

Yolculuğumuzun sonundayız. Enerjinin dönüşümlerini inceleyen termodinamiğin, çok geniş bir konu olduğunu, günlük dünyanın sıcaklık, ısı ve enerji gibi en çok bilinen kavramlarının altında yattığını ve onları aydınlattığını gördük. Kütle örneklerin özelliklerinin ölçüleri üzerine düşünmeden çıktığını ama kavramlarının moleküler yorumlarının onları anlayışımızı zenginleştirdiğini fark ettik.

İlk üç yasa termodinamiğin yapısının dayandığı bir özelliği tanıtır. Sıfırıncı yasa sıcaklık kavramını anlatmıştır, birinci yasa iç enerjiyi, ikinci yasa da entropiyi. Birinci yasa evrendeki olası değişimleri sınırlamıştır: enerjiyi koruyan değişimleri. İkinci yasa bu olası değişimler arasından kendiliğinden olanları –yani sürmek için iş yapmamıza gerek kalmadan meydana gelmeye eğilimi olanları– belirlemiştir. Üçüncü yasa da termodinamiğin moleküler ve ampirik formülasyonlarını iki nehri birleştirerek eşzamanlı hale getirmiştir.

Değinmeye korktuğum yerler termodinamikle benzerlikler kurduğum veya termodinamikten doğan benzerliklerin bulunduğu alanlar oldu. Bir sürecin meydana geldikçe ürettiği entropi oranına ilişkin yasaların türetilmeye denendiği, emniyetsiz, dengede olmayan termodinamik dünyası-

na halen dokunmadım. Mesaj içeriğinin entropinin istatistiksel termodinamik tanımıyla yakından ilgili olduğu enformasyon teorisi alanındaki sıra dışı ve anlaşılmaz benzerliklere de dokunmadım. Bazılarının derin bir termodinamik anlayışı için merkezi gördüğü diğer özelliklerden de bahsetmedim. Örneğin, yasalarının bilhassa ikinci yasanın doğada istatistiksel olduğu, dolayısıyla moleküller beklenmedik düzenlemelere dalgalandıkça kısa kopmalara izin vereceği gerçeği gibi.

İncelemeyi denediğim ana kavramlardı, etkin biçimde buhar makinesinden çıkan fakat bir düşüncenin gelişip, gözler önüne serilmesine uzanan kavramlar. Bu güçlü bir tutam yasa bildiğimiz her şeye dokunup aydınlatarak evreni yönetir.

İLERİ OKUMA

Bu konuların herhangi birini daha da ileriye götürmek isterseniz, burada bazı öneriler bulabilirsiniz. *Galileo's Finger: The Ten Great Ideas of Science* (Oxford University Press, 2003) adlı kitabımda yaklaşık olarak bu seviyede ancak görece daha az niceliksel olarak enerji korunumu ve entropi kavramı hakkında yazdım. *The Second Law* (W.H. Freeman&Co.,1997) kitabımda, her atomu görebileceğimiz küçücük bir evren icat ederek, yasa kavramlarıyla olası sonuçlarını büyük ölçüde resimli olarak göstermeyi denedim. Daha ciddi açıklamalar çeşitli ders kitaplarımda bulunacaktır. Karmaşıklık sırasıyla, bunlar *Chemical Principles: The Quest for Insight* (Loretta Jones, W. H. Freeman & Co., 2008), *Elements of Physical Chemistry* (Julio de Paula, Oxford University Press and W. H. Freeman & Co., 2006), ve *Physical Chemistry* (Julio de Paula, Oxford University Press and W. H. Freeman & Co., 2006) adlı kitaplarımdır.

Elbette başkaları da yasalar hakkında mükemmel kitaplar yazmıştır. Sizi en sağlam olana, G. N. Lewis ve M. Randall'ın (McGraw-Hill, 1923; K. S. Pitzer and L. Brewer tarafından gözden geçirilmiş, 1961) *Termodinamik* kitabına yönlendirebilirim. Raflarımdaki diğer faydalı ve makul şekilde ulaşılabilir kaynaklarsa şöyle: J. R. Waldram - *The Theory of Thermodynamics* (Cambridge Üniversitesi Yayınları, 1985), B. D. Wood - *Applications of Thermodynamics* (Addison-Wesley, 1982), N. C. Craig - *Entropy Analysis* (VCH, 1992), K.G. Denbigh ve J. S. Denbigh'ın - *Entropy in Relation to Incomplete Knowledge* (Cambridge Üniversitesi Yayınları, 1985) ve B. Widom - *Statistical Mechanics: A Concise Introduction for Chemists* (Cambridge Üniversitesi Yayınları, 2002)

DİZİN

açık sistem, 12
adenozin difosfat, 92
adenozin trifosfat, 92
ADP, 92
adyabatik, 17
adyabatik demanyetizasyon, 102
ağırlık benzetmesi, 91
amino asit, 91
artık entropi, 69
ATP, 92

basit süreç, 54
basınç, moleküler yorum, 19
batarya, 96
benzin yanması, 86
β (beta), 20, 23, 100, 108
  doğal parametre, 23
Birinci yasa, 32, 115
  negatif sıcaklık, 111
biyoenerjetik, 88
Boltzmann dağılımı, 21, 22, 24, 44, 46, 66, 67, 101, 106, 109, 111
Boltzmann formülü, 68, 69, 98, 107
Boltzmann, Ludwig, 20, 67
Boltzmann sabiti, 21, 23, 68
boş batarya, 96
buharlaşma, 43, 91
buharlaşma entalpisi, 43
buhar makinesi, 51
Buhar makinesi
  soyutlama, 76
buz
  artık entropi, 70
  yapı, 70

Carnot, Sadi, 51, 77
Carnot verimi, 52, 64
  negatif sıcaklıklarda, 113
Celsius, Anders, 17, 59
Celsius ölçeği, 17, 18, 23, 57, 59
Clausius ifadesi, 55, 62
Clausius, Rudolph, 54, 77
Clausius tanımı, 60

çevre, 12
çevrimsel-olmayan süreç, 106

dalgalanma-kayıp kuramı, 45
demanyetizasyon, 102
denge, 94
  ısıl, 15
  kimyasal, 93
  mekanik, 14

dengede olmayan termodinamik, 116
diyatermik, 16, 25, 32, 35, 58
donma, 91
Donne, John, 77
durum fonksiyonu, 31
düşük sıcaklık, 98
düşük sıcaklıklara soğuma, 102
düşük-sıcaklık rekoru, 105
düzenleme 'ağırlığı', 68
düzensizlik, 65
durum işgali, 66

elektrik bataryası, 96
elektronun dönme hareketi, 101

enerji, 27, 29
  niceliği, 50
  niteliği, 50
enerji düzeyi, 67
  ayrılma, 46
enerji kaynağı, 51
Enerji korunumu yasası, 27
enerjinin niteliği, 60
enformasyon teorisi, 116
entalpi, 41, 42, 43, 47, 79, 80
entropi, 50, 60
  artık, 69
  buz, 70
  mutlak, 67, 98
  negatif sıcaklık, 110
  T = 0, 69, 104
  ve düzensizlik, 65
  değişimi, 60
erime, 43, 91
erime entalpisi, 43
eşenerji, 69
eşenerji, katı, 70
evren, 12, 62, 80
Fahrenheit, Daniel, 17
Fahrenheit ölçeği, 17
faz, 88
faz geçişleri, 88

genleşme katsayısı, 105
Gibbs enerjisi, 87
  faz geçişi, 89
  karıştırma, 94
  kimyasal reaksiyon, 93, 94
  sıcaklık bağımlılığı, 90
Gibbs, Josiah Williard, 87
gizli ısı, 43
göreceli popülasyonlar, 22
güç, 61
güç soyutlaması, 50

hapşırma analojisi, 61
Helmholtz enerjisi, 82, 83
  moleküler yorumu, 84
Helmholtz, Hermann von, 82
hidrojen bağı, 71

iç enerji, 30
  sıcaklık bağımlılığı, 44
  toplam enerji, 47
İç özellik, 12
içten yanmalı motor, 76
ideal gaz, 24
İkinci yasa, 49, 115
  Clausius ifadesi, 55
  entropi ifadesi, 62
  Kelvin ifadesi, 54
  negatif sıcaklık, 111
İş, 28
  maksimum, çevrilebilir olarak, 40
  moleküler doğası, 35
  yapma kapasitesi ,29

istatistiksel termodinamik, 19, 116
ısı, 32
  moleküler doğası, 36
ısı kapasitesi, 44
  sıcaklık bağımlılığı, 44
ısıl denge, 15
ısı motoru, 51
  verim, 72
ısı ölçeği iş açısından, 58
ısı pompası, 75
ısıtıcı, 29
  işçi olarak, 38
ısı vergisi, 79

joule, 21, 28
Joule, J. P., 30, 77

kapalı sistem, 12
karışım, 95
katı karbon monoksit, 70
katılaşma, 91
kaynama, 43, 90
Kelvin, 18
Kelvin ifadesi, 54, 63
Kelvin, Lord, 53, 77
Kelvin ölçeği, 18
kendiliğinden değişim, 65
kendiliğinden süreç, 54, 80
  sabit basınç, 88
  sabit hacim, 88
kırağı, 91
kızgın buhar, 52

Klasik termodinamik, 19
korunum, simetri ve, 48
kuru buz, 90
kutu da bir parçacık, 66
kutuplu spinler, 110

lazer, 110
maksimum iş, 40
Maxwell-Boltzmann hız dağılımı, 24
Maxwell, James Clerk, 24
mekanik denge, 13
moleküler yorum
  Helmholtz enerjisi, 84
  ısı, 35
  basınç, 19, 24
  iş, 36
mükemmel gaz, 24
  yokluğu, 105
  sıcaklığı, 59
mutlak entropi, 67, 68, 98
mutlak sıfır, 99
  erişilemezliği, 106

negatif sıcaklık, 106
Noether, Emmy, 47
Noether'in Kuramı, 47

olanaklı değişim, 65
ortalama hız, 25

ölçülemez sıvı, 51
ölmüş batarya, 96
özellik, 12

performans katsayısı
  ısı pompası, 75
  soğutucu, 74, 97
piston, 12, 51
Planck, Max, 68
protein, 91

Rankine ölçeği, 19

sabit basınç kendiliğinden kaynama süreci, 87

sabit hacim kendiliğinden süreci, 87
serbest düşüş ivmesi, 28
serbest enerji, 79, 84, 88
sıcaklık, 15
Sıfırıncı yasa, 15, 115
  sonradan düşünce olarak, 11
sınır, 12
sıvı helyum, 99
simetri ve korunum yasaları, 48
sistem, 11
Snow, C. P., 49
soğuk hazne, 51
soğutucu, 55, 72, 74
sonsuz sıcaklık, 107
süblimleşme, 90
süperakışkanlık, 99
süperiletkenlik, 99
sürekli devinim, 33

temel hali, 67
termal genleşme katsayısı, 105
termodinamiğin sıfırıncı yasası, 15
termodinamik ölçeği, 18
termodinamik sıcaklık, 18
termometre, 17
tersinir bir süreç, 39
Thomson, William, 53

uygarlığın yükselişi, 38
Uzamsal özellik, 12

üçlü nokta, 59
Üçüncü yasa, 97, 98, 99, 115
  entropi ifadesi, 104

vergi iadesi, 86
verim, 51
  Carnot, 52, 64, 113
  ısı motoru, 72

Watt, 62

yalıtılmış sistem, 12
yanma, 42
yiyecek, 76

SEMBOL VE BİRİM DİZİNİ

A Helmholtz enerjisi, 82

β (beta) = $1/kT$, 20

c performans katsayısı, 75
C ısı kapasitesi, 44

D eşenerjililik, 69
Delta X, $\Delta X = X_{son} - X_{ilk}$, 42

E enerji, 21
ε (epsilon) verim, 58

g serbest düşüş ivmesi, 28
G Gibbs enerjisi, 87

H entalpi, 41

J joule, 21

k Boltzmann sabiti, 21
K kelvin, 18
kg kilogram, 21

p basınç 41

q ısı şeklindeki enerji aktarımı, 64

m kütle, 28
m metre, 21

S entropi, 50, 60
s saniye, 21

T sıcaklık, 18

U iç enerjisi, 30

W watt, 62
W düzenleme ağırlığı, 68
w iş şeklinde aktarılmış enerji, 74

ALFA Bilim Dizisi



ATOMLARIN DANSI
Evren Hakkında Bilmeniz Gereken Her şey
Marcus Chown / çev. İmge Tan



MEM MAKİNESİ
Genetik Evrimin Devamı Olarak Kültürel Evrim
Susan Blackmore / çev. Nil Şimşek / Önsöz: Richard Dawkins



ŞAKANIN ARDINDAN
Postmodernizmin Bilimsel, Felsefi ve Kültürel Eleştirisi
Alan Sokal / çev. Gülsima Eryılmaz



DÜŞÜNCENİN KÖKENİ
Beynimiz Nasıl Çalışır
Andrew Koob / çev. Nilgün Güngör



BÜYÜK BULUŞLAR
Tıp Alanında 10 Önemli Buluş
Jon Queijo / çev. Ekin Duru



İNANAN BEYİN
İnançları Doğru Gibi Kurgulama ve Pekiştirme Süreci
Michael Shermer / çev. Nurettin Elhüseyni



UZAYIN ve ZAMANIN DOĞASI
İçinde Yaşadığımız Evrenin Gerçekliği
Stephen Hawking & Roger Penrose / çev. Umur Daybelge



VİRÜS GEZEGENİ
Yaşam ve Ölüm Veren Ezeli Yoldaşlar
Carl Zimmer / çev. Müzeyyen Aykaç



101 SORUDA KUANTUM
Göremediğiniz Dünya Hakkında Bilmeniz Gerekenler
Kenneth W. Ford / çev. Barış Gönülşen



MEMETİK EVRİM
Nasıl Düşündüğünüz Üzerine Yeni Bir Kuram
Robert Aunger / çev. Sinem Çevik



EMPATİK BEYİN
Ayna Nöronların Keşfi İnsan Doğasını Anlama Yetimizi Nasıl Değiştirdi?
Christian Keysers / çev. Aybey Eper



SEVİŞEN BEDEN
Her Yönüyle Kadın ve Erkek Cinselliği
Sharon Moalem / çev. Begüm Turgut



NASIL YAŞARIZ NEDEN ÖLÜRÜZ
Hücrelerin Bilinmeyen Yaşamı ve Evrimi
Lewis Wolpert /çev. Cansu Bilgici, Tufan Göbekçi



HAZZIN BİLİMİ
Sevdiğimiz Şeyleri Neden Sevdiğimiz Hakkında Yeni Bilim
Paul Bloom / çev. Ahmet Birsen



MADDE ve BİLİNÇ
Zihin Felsefesine Güncel Bir Bakış
Paul M. Churchland / çev. Berkay Ersöz / Önsöz: Saffet Murat Tura



ÜÇ ADIMDA EVREN
Güneş'imizden Karadeliklere, Kara Enerji'den Kara Madde'ye Evrenin Gizemi
David Garfinkle & Richard Garfinkle çev. Deniz Guliyeva Tarcan



DOST ve DÜŞMAN BAKTERİLER
Dünyanın Neden Bakterilere İhtiyacı Var?
Anne Maczulak /
çev. Burcu Münevveroğlu



YAPAY MAYMUN
Teknoloji İnsan Evrimini Nasıl Değiştirdi?
Timothy Taylor /
çev. Nimet Aylin Muhaddisoğlu



RASTLANTI VE ZORUNLULUK
Modern Biyolojinin Doğa Felsefesi
Jacques Monod /
çev. Elodie Eda Moreau



ARŞİMET'İN EL YAZMALARI
Dünyanın En Önemli El Yazmasının Ortaya Çıkışı
Reviel Netz & William Noel /
çev. Zennur Anbarcıoğlu



BENİM GÖZÜMDEN DÜNYA
Albert Einstein /
çev. Demet Evrenosoğlu



SINIRLARIN ÖTESİ
Beyin ve Makineyi Birbirine Bağlayan Yeni Nöroloji ve Değişen Hayatlarımız
Miguel Nicolelis /
çev. Kerem Çiftçioğlu



URANYUM SAVAŞLARI
Nükleer Çağı Başlatan Bilimsel Rekabet
Amir D. Aczel / çev. Barış Gönülşen



ÇOKLU EVRENLER
Kuantum Fiziğinin Evrenleri
John Gribbin /
çev. Emin Karabal



İLK ŞEMPANZE
İnsanın Kökeninin Arayışı
John Gribbin /
çev. Özge Kelekçi



KÜLTÜRÜN DARWİNCİLEŞMESİ
Memetik Biliminin Değerlendirmesi
Robert Aunger /
çev. Ayça Sağlam



TÜKETİMİN EVRİMİ
Cinsiyet, Statü ve Tüketim
Geoffrey Miller /
çev. Gülçin Vardar



FİZİK YASALARI ÜZERİNE
Richard P. Feynman /
çev. Nermin Arık



NEDEN SİZDEN BAŞKA HERKES İKİYÜZLÜDÜR
Evrim ve Modüler Akıl
Robert Kurzban /
çev. Zafer Avşar



DARWİN ve EVRİM TEORİSİ
Evrimi Anlamak İçin Binbir Hayvan Hikayesi
Marc Giraud /
çev. Özgü Berksoy



BÜYÜK PATLAMANIN IŞIĞI
Zamanın Başlangıcından Gelen Mesaj
Marcus Chown /
çev. Çiğdem Çevrim



SON MODA SAÇMALAR
Postmodern Aydınların Bilimi Kötüye Kullanmaları
Alan Sokal & Jean Bricmont /
çev. Barış Gönülşen



21. YÜZYIL İÇİN EINSTEIN
Bilim, Sanat ve Modern Kültüre Bıraktığı Miras
Peter L. Galison, Gerald Holton ve Silvan S. Schweber
çev. Nursel Yıldız



GÜVENEN BEYİN
Nörobilim Ahlak Hakkında Bize Ne Anlatır?
Patricia S. Churchland
çev. Yelda Türedi



BEYİN
Beynin Yapısı, Görevi ve Bozuklukları Üzerine Resimli Bir Rehber
Rita Carter /
çev. Güneş Kayacı



HAYATIN KÖKLERİ
İlk Canlılar Nasıl Oluştu?
Mahlon B. Hoagland
çev. Şen Güven



ÜÇÜNCÜ ŞEMPANZE
İnsan Türünün Evrimi
Jared Diamond
çev. Çağatay Tarhan



BAY TOMPKİNS'İN SERÜVENLERİ
Kuantumun Şaşırtıcı Dünyası
George Gamow
çev. Tuncay İncesu



EMİNİM ŞAKA YAPIYORSUNUZ BAY FEYNMAN
Meraklı Bir Şahsiyetin Maceraları
Richard P. Feynman /
çev. Tuncay İncesi



KARA DELİKLER ve BEBEK EVRENLER
Stephen Hawking /
çev. Nezihe Bahar



BİRAZ KUANTUMDAN ZARAR GELMEZ
Evren Hakkında Kışkırtıcı Bir Kılavuz
Marcus Chown /
çev. Taylan Taftaf



BİLİMSEL GERÇEKÇİLİK ve ZİHNİN ESNEKLİĞİ
Paul M. Churchland /
çev. Ekrem Berkay Ersöz



CEVİZ KABUĞUNDAKİ EVREN
Stephen Hawking
çev. Kemal Çömlekçi



FEYNMAN'IN KAYIP DERSİ
David L. Goodstein/
Judith R. Goodstein
çev. Zekeriya Aydın



BAŞKALARININ NE DÜŞÜNDÜĞÜNDEN SANA NE
Richard Feynman
çev. Lale Aykent Tunçman-
Tına Aykent Tınçman



ZAMANIN RESİMLİ KISA TARİHİ
Stephen Hawking /
çev. Barış Gönülşen



ZAMANIN KISA TARİHİ
Stephen Hawking /
çev. Barış Gönülşen



ÇİPLER, KLONLAR VE 100 YAŞ ÖTESİ YAŞAM
Biyolojik Bilimler Bizi Ne Kadar Uzaklara Götürecek
Joyce A. Schoemaker-Paul J.H. Schoemaker / çev. Aybey Eper



DERİN BASİTLİK
Kaos, Karmaşa ve Yaşamın Ortaya Çıkışı
John Gribbin /
çev. Arda Barişta-Alkım Kızıltuğ



HAYVANLAR NE İSTER?
Hayvan Bilinci, Hayvan Refahı ve İnsanın Esenliği
Marian Stamp Dawkins /
çev. Çağatay Tarhan



ALTI KOLAY PARÇA

Richard P. Feynman /
çev. Zekeriya Aydın



DÜNYA DIŞI YAŞAMLA İLK TEMAS
Astrobiyoloji hakkında merak ettiğiniz her şey
Marc Kaufman /
çev. Aybey Eper



DARWIN'İN TEHLİKELİ FİKRİ
Evrim ve Hayatın Anlamı

Daniel C. Dennett /
çev. Aybey Eper-Bahar Kılıç



BİLİM KURGULARI
Bilimsel Temellere Dayanan Gelecek Tasarımları

Gerard't Hooft /
çev. Tufan Göbekçin



BEYNİN ÖTESİ
Beden ve Çevre, Hayvan ve İnsan Zihnini Nasıl Şekillendirir
Louise Barrett /
çev. İlkay Alptekin Demir



KÖKEN AĞACI
Primat Davranışı İnsanın Toplumsal Evrimi İçin ne Söyleyebilir?
Frans B.M. de Waal /
çev. Dilek Eylül Dizdaroğlu



ERWİN SCHRÖDİNGER VE KUANTUM DEVRİMİ
John Gribbin /
çev. Prof. Dr. Bahattin Mehmet Baysal



KÜLTÜR
Önde Gelen Bilim İnsanları Toplum, Sanat, İktidar ve Teknolojiyi Tartışıyor
John Brockman /
çev. Ferhat İyidoğan



ZİHİN

Editör: John Brockman /
çev. Zeynel Gül-Beyza Bilal



ALBERT EINSTEIN-MILEVA MARİĆ AŞK MEKTUPLARI

Jürgen Renn ve Robert Schulmann /
çev. Nursel Yıldız



BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROGRAMLARININ METODOLOJİSİ

Imre Lakatos/
çev. Duygu Uygun

PETER ATKINS

EVRENİ YÖNETEN DÖRT YASA

Evreni tanımlayan yüzlerce yasa içinde, az miktarda güçlü yasa gizlenmiş olarak bulunur. Bunlar enerjinin özelliklerini ve dönüşümünü özetleyen termodinamiğin yasalarıdır. Kavramlar on dokuzuncu yüzyılda ortaya çıkmış olsa da, termodinamiğin yasaları formüle edilip, sonuçları keşfedildikçe, kimyadan yola çıkıp yaşam süreçlerine varana kadar, oldukça geniş olay aralığına dokunabileceği görülmüştür. *Evreni Yöneten Dört Yasa*'dan ilk ikisi bilinen, ancak yine de esrarengiz olan iki özelliği, sıcaklığı ve enerjiyi anlatır. Üçüncüsüyse çoğu kişinin anlaşılmasını çok daha zor bulduğu bir özelliği, entropiyi anlatır. Sonuncu yasa daha tekniktir, fakat konuyu daha anlaşılır kılar.

"Modern bilimin köşe taşlarını, bilimsellikten ödün vermeden popüler bir dille anlatan keyifli bir kitap."
–Chemistry World

"Harika bir kitap; keşke üniversitedeyken okusaydım."
–Marcus Chown, *New Scientist*

"Her düzeyden okura hararetle tavsiye ederim."
– J. A. Bartz, *Choice*

"Enerji ve entropiyi en iyi şekilde anlatmak için bol resimli ve net anlatımlarla dolu."
–Science

ALFA
Ticarethane Sokak, No: 15, 34110
Cağaloğlu, Fatih - İstanbul
T. 0212 513 3420 (pbx)
F 0212 519 3300
www.alfakitap.com

THG
0262695
BYH
535 BYH

BİLİM TERMODİNAMİK
ISBN 978-605-106-878-7
9 786051 068787