

1. TEMEL TARİF VE KAVRAMLAR

(Ref. e makaleleri)

Kuvvet

Maddeye hareket veren kuvveti, Isaac Newton (1642-1727) aşağıdaki matematiksel ifadeyle tanımlamıştır.

$$F=ma$$

Burada F bir madde parçacığına uygulanan "kuvvet"i, a parçacığın ivmesini gösterir; ivme, uygulanan kuvvetle aynı yönde vektöryel bir ifadedir. Eşitlikteki m orantı faktörüdür; buna kütle denir. İvme, hızın zamana göre birinci türevi, veya hız = yol / zaman olduğundan, yolun zamana göre ikinci türevidir.

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2r}{dt^2} \quad (1)$$

Bu tarife göre Denklem(1) aşağıdaki şekilde de yazılabilir.

$$F = ma = m \frac{dv}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} \quad (2)$$

Buradaki kütle x hız'a "momentum" denir. Uluslararası Birim Sistemine (SI) göre kütle kilogram(kg), zaman saniye(sn), yol metre(m) ile verilir; bu durumda kuvvet birimi Newtondur (N). Newton çekim kanununa göre iki kütle arasında, bunların çarpımları ile doğru, aralarındaki uzaklığın karesi ile ters orantılı bir çekim kuvveti bulunur. G orantı sabitini gösterirse, çekim kuvveti F aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$F = \frac{G m_1 m_2}{r_{1,2}^2}$$

Bir maddenin W ağırlığı, ona etki eden yer çekimi kuvvetidir; buradaki ivme g ile verilir ve vakumdaki serbest düşme ivmesidir. g, yeryüzünün çeşitli yerlerinde çok az farklılıklar gösterir.

$$W = mg$$

Pratikte, bir maddenin kütlesi, ağırlığının bilinen standartlarla bir terazide kıyaslanmasıyla ölçülür ($m_1 / m_2 = W_1 / W_2$).

Mekanik İş

Bir F kuvvetinin uygulandığı nokta hareket ederse bu kuvvet "iş yapmıştır" denir. Uygulama noktası kuvvet yönünde dr kadar değiştiğinde, F kuvveti tarafından yapılan iş,

$$dw = F dr \quad (3)$$

Uygulama noktasının hareket yönü, kuvvetle aynı yönde olmayıp bir θ açısı gösterirse (Şekil-1) yapılan iş,

$$dw = F dr \cos \theta \quad (4)$$

bağıntısı ile verilir. Kartezyan koordinatlardaki (X, Y, Z) kuvvet bileşenleri F_x , F_y , F_z ise, dw aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$dw = F_x dx + F_y dy + F_z dz \quad (5)$$

Bir kuvvetin yönü ve büyüklüğünün sabit olduğu koşulda Denklem(3)ün integrali yapılan işi (w) verir.

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F dr = F (r_1 - r_0)$$

ÖRNEK

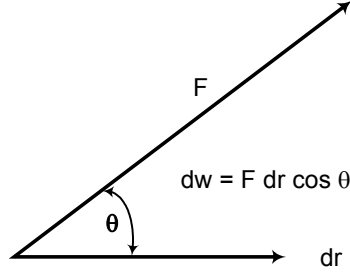
Kütlesi m olan bir maddeye yerçekimi kuvvetinin etki ettiğini biliyoruz. Yeryüzünün çapı ile kıyaslandığında çok küçük kalan tüm mesafeler için $F = mg$ dir. Böyle bir maddenin kaldırılması için yerçekimine karşı mg çarpımına eşit bir dış kuvvete gereksinim vardır. Kütlesi 1 kg olan bir maddeyi 1 m kaldırmak için yapılması gereken iş nedir?

Çözüm:

$$w = mgr_1$$

$$w = 1 \text{ kg} \times 9.80 \text{ m/sn}^2 \times 1 \text{ m} = 9.80 \text{ kgm}^2/\text{sn}^2$$

$$w = 9.80 \text{ newton metre (Nm)} = 9.80 \text{ joule}$$



Şekil-1: İşin tanımlanması

Mekanik Enerji

Enerji sözcüğünü ilk kullanan bilim adamı d'Alambert'tir: "durgun haldeki bir maddenin enerjisi yoktur, oysa hareket halindeki madde belirli bir enerji içerir" (1785). Daha sonra Thomas Young enerjiyi "gerçek" ve "potansiyel" sözcükleriyle tanımladı. "Kinetik enerji" teriminin kullanılmasına ise çok daha sonra William Thomson ile başlanmıştır.

Bu gelişmeler Denklem(3)den başlayarak matematiksel olarak açıklanabilir. r_0 konumundaki bir tanecik $F(r)$ kuvveti uygulanarak r_1 konumuna getirilsin; bu durumda yapılan iş

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F(r) dr \quad (6)$$

olur. Mesafeye bağlı integral, zamana bağlı integrale dönüştürülebilir

$$w = \int_{t_0}^{t_1} F(r) \frac{dr}{dt} dt = \int_{t_0}^{t_1} F(r) v dt$$

Newton kuvvet kanunu (Denklem-1) uygulanarak aşağıdaki eşitlik çıkarılır.

$$w = \int_{t_0}^{t_1} m \frac{dv}{dt} v dt = m \int_{v_0}^{v_1} v dv$$

$$w = \frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{2} m v_0^2 \quad (7)$$

Kinetik enerji, $E = 1/2 mv^2$ formülüyle tanımlandığından,

$$w = \int_{r_0}^{r_1} F(r) dr = E_{k1} - E_{k0} \quad (8)$$

formülü elde edilir. Taneciğe yaptırılan iş, onun son ve ilk halleri arasındaki kinetik enerjiler arasındaki farka eşittir.

Denklem(8) deki kuvvet sadece r ye bağlı olduğundan, integral r nin diğer bir fonksiyonunu da tanımlar; bu, $-dU(r)$ dir.

$$F(r) dr = - dU(r)$$

veya,

$$F(r) = - \frac{dU(r)}{dr} \quad (9)$$

Bu eşitlik kullanılarak Denklem(8), aşağıdaki Denklem(10) şekline dönüşür.

$$\int_{r_0}^{r_1} F(r) dr = U_{(r_0)} - U_{(r_1)} = E_{k1} - E_{k0}$$

$$U_0 + E_{k0} = U_{r1} + E_{k1} \quad (10)$$

Burada elde edilen $U_{(r)}$, "potansiyel enerji"dir. Potansiyel ve kinetik enerjiler toplamı ($U + E_k$), maddenin toplam mekanik enerjisidir ve bu toplam, sürtünmesiz hareket boyunca sabit kalır. Denklem(10), "enerjinin korunması" ilkesini gösterir. Örneğin, vakumda düşürülen bir maddenin kinetik enerjisinin artması, eşit miktarda potansiyel enerji kaybetmesiyle dengelenir.

Denge

Kimyasal deneylerde sadece belirli bazı taneciklerden değil, koşulları yönlendiren daha karmaşık "sistemler"den söz edilmelidir. Sistemler katı, sıvı ve gaz madde içerebilirler. Bir "sistem", hareketsiz bir alemden belirli sınırlarla ayrılmış bir parça olarak düşünülebilir. Ayrılan bu parçanın dışında kalan kısım onun "çevre"sidir. Sistemin sınırları, çevresindeki herhangi bir değişikliğin sisteme yansımaya izin vermezse, sistem "izole" edilmiş olur.

Bir sistemin özellikleri zaman içinde değişme eğilimi göstermiyorsa, sistem "denge hali"ne ulaşmıştır. Dengedeki bir sistem tekrarlanabilir niteliktedir ve "hal fonksiyonları" denilen bir seri özelliklerle tarif edilir; bunlar sistemin dengeye ulaşmadan önce geçirdiği durumlara bağlı değildir.

Denge kavramı basit bir mekanik modelle açıklanabilir. Şekil-2(a)'da bir kutunun masa üzerindeki üç değişik denge konumu görülmektedir. A ve C konumlarında

kutunun ağırlık merkezleri diğer konumlardan daha aşağıdadır; bu nedenle küçük bir sarsıntı kutunun bu iki denge konumuna geçmesine sebep olur. A ve C konumlarında kutuların potansiyel enerjileri en düşük düzeydedir ve bu haller "kararlı denge" halleri denir. Şekilde görüldüğü gibi C hali, A dan daha kararlıdır ve az bir kuvvetle kutu C konumuna geçmeyi yeğler. Kutunun A konumundaki haline "yarı kararlı denge" hali denir. B konumu da bir denge halini gösterir, fakat bu "kararsız denge" halidir; bir sandalyenin iki ayağı üzerinde durdurulması bu hale örnek gösterilebilir. Kutunun B konumundaki ağırlık merkezi, diğer tüm konumlardaki halinden daha yüksektedir ve en küçük bir sarsıntı onun A veya C haline gelmesine neden olur.

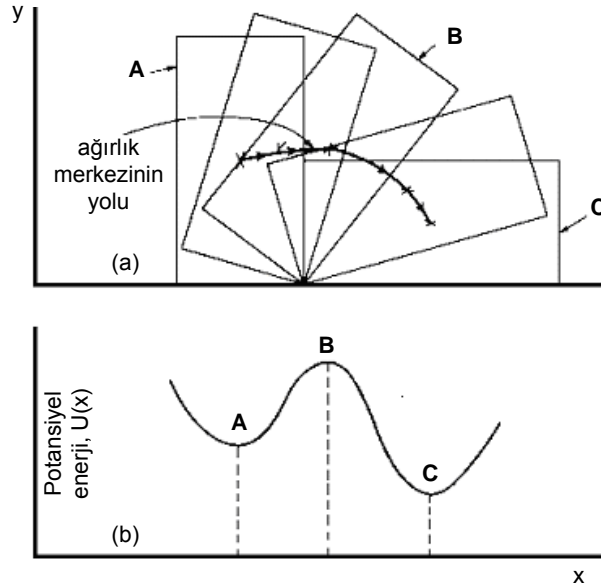
Kararsız dengede potansiyel enerji maksimumdur; böyle bir dengeye ancak dengeyi bozabilecek hiçbir kuvvet bulunmadığı zaman ulaşılabilir. Bu ilişkiler, sistemin potansiyel enerjisinin, Şekil-2a'daki ağırlık merkezlerinin fonksiyonu olarak grafiğe alınmasıyla daha kolay gözlenebilir (Şekil-2 b). Kararlı denge hali eğride en düşük noktada bulunurken, kararsız denge hali en yüksek noktadadır. Herhangi bir sitemde kararlı ve kararsız denge konumları peşpeşe bulunur. Bir denge konumu için, potansiyel enerjinin yer değiştirmeye göre birinci türevi, yani eğrinin eğimi (dU / dr) sıfıra eşittir ve denge koşulu,

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$$

ifadesiyle verilir; ikinci türev dengenin kararlı veya kararsız olduğunu gösterir:

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right) > 0 \quad \text{kararlı denge}$$

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right) < 0 \quad \text{kararsız denge}$$



Şekil-2: Mekanik dengenin anlatımı

Maddenin Isıl Özellikleri

Bir maddenin dengedeki halinin hassas olarak tanımlanabilmesi için, ölçülen bazı özelliklerinin sayısal değerlerle verilmesi gerekir. Ancak özellikler arasındaki ilişkileri tarif eden bazı eşitlikler bulunduğundan, ölçülen her özelliğin belirtilmesi de gerekmez. Dış kuvvet alanlarının (çekim, elektromagnetik) ihmal edildiği ve maddenin bir gaz veya sıvı olduğunun varsayıldığı durumlarda, az sayıdaki özellik verileri maddenin halini tanımlayabilir (katıların özellikleri yöne göre karmaşık bir durum gösterir). Saf bir gaz veya sıvının halini tarif etmek için öncelikle onun her durumdaki kütlesi(m) belirlenmelidir. Bunun için de üç termodinamik değişken olan basınç(P), hacim(V) ve sıcaklık(θ) üzerinde durulur. Bu özelliklerden ikisi sabit olduğunda, deneysel veriler üçüncünün de sabit kaldığını göstermiştir; yani, değişkenler arasında bir bağıntı bulunur. Diğer bir deyişle, P, V, θ değişkenlerinden sadece ikisi bağımsız değişkendir. Maddenin halinin, P ve V ile tanımlandığının, fakat θ nın kullanılmadığının özelliikle bilinmesi gerekir.

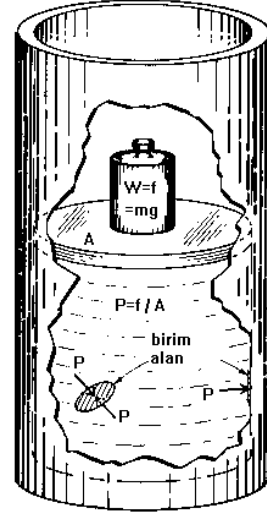
İçinde sürtünmesiz bir piston olan bir silindirde bir miktar sıvı madde bulunsun (Şekil-3). Piston sıvının üzerindedir ve üstüne $W = F = mg$ kuvvetinde bir ağırlık konmuştur. Sıvıya yapılan basınç,

$$P = \frac{\text{kuvvet}}{\text{pistonun alanı}} = \frac{F}{A}$$

eşitliğinden bulunur. Denge halindeyken bu basınç tüm sıvı boyunca tek bir değere ulaşır ve sıvı içindeki herhangi bir birim alanda sadece aynı P kuvveti hakim olur; başka bir deyişle basınç, her yöndeki düzgün bir gerginlik halidir.

Sıvı dengede olmadığı zaman pistonda dış basınçtan(P_{ex}) söz edilir. Fakat denge kuruluncaya kadar basınç sıvı içinde sürekli olarak değişir ve her noktada tek bir P değerine ulaşınca denge kurulur.

Bir sistemin özellikleri "yaygın" veya "yoğun" olarak sınıflandırılabilir. Yaygın özellikler birbirine eklenebilir; tüm sistem için değerleri, sistemdeki her bir kısım için olan değerlerinin toplamına eşittir. Bunlara "kapasite faktörleri" de denir. Örneğin, hacim ve kütle bu tip ö-



Şekil-3: Bir sıvı içindeki basıncın tanımlanması; sıvıdaki çekim alanı, yani sıvının kendi ağırlığı ihmal edilmiştir.

zelliklerdir. Yoğun özellikler veya "şiddet faktörleri" birbirine eklenemez; basınç ve sıcaklık gibi. Dengedeki bir sistemin küçük bir kısmının sıcaklığı, tüm sistemin sıcaklığına eşittir.

Sıcaklık θ ' yı fiziksel bir değer olarak kullanmadan önce, kantitatif olarak nasıl ölçüldüğünün bilinmesi gerekir.

Bir maddenin ısısı, yani sıcaklık veya soğukluk derecesi, onun sıcaklığıdır. Sıcaklık ölçmede "termometre"ler kullanılır. Bunlarda, belirli bir sıvının standardize edilmiş bir cam boru içindeki hacim değişikliği izlenir. Bu konudaki çalışmalar 1631 yılında başlamış ve çeşitli sıcaklık tarifleri yapılmıştır. 1710 yılında, su ile dengede olan buzun sıcaklığının 0 derece ve kaynayan suyun sıcaklığının da 100 derece olduğu kabul edilerek, standart cam borudaki civanın hacim değişikliği 100 eşit parçaya bölünmüş ve "santigrat skalası" veya "Celcius skalası" belirlenmiştir.

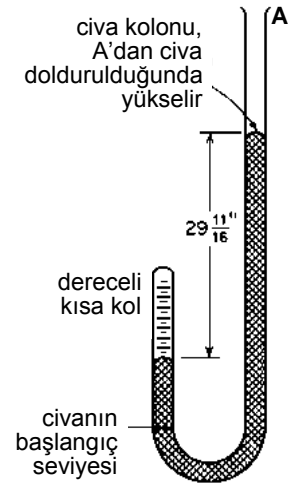
Boyle Kanunu

Civalı barometre Toriçelli tarafından keşfedilmiştir (1643). Atmosfer basıncındaki kolonun yüksekliği günden güne bir kaç cm civa seviyesinde değişebilir. Fakat "standart atmosfer", bir metre kare için 101325 Newton'a eşit bir basınçtır (N/m^2). Yüksek basınçlar çoğu kez kilobar ($kbar=10^8 N/m^2$) ile, düşük basınçlar torr ($atm/760$) ile verilir.

Robert Boyle ve arkadaşları bir gazın basıncını bir hava yayına benzetmişlerdir. Bir hacim gaz bir pistonla silindir içine sıkıştırılabilir. Ancak piston üzerindeki kuvvet kaldırıldığında, gaz pistonu yay gibi davranarak geri iter.

Şekil-4 deki gibi, içinde civa bulunan ve bir ucu kapalı olan J tüpüne açık uçtan civa ilave edildiğinde kapalı uçtaki gazın basıncı artar, hacmi azalır.

Bu deney basıncın artmasıyla orantılı olarak hacmin azaldığını, fakat gazın sıcaklığının sabit kaldığını gösterir. Boyle Kanunu: "Sabit sıcaklıktaki bir gazın hacmi, basıncıyla ters orantılıdır" şeklinde tarif edilir ve aşağıdaki gibi yazılır (C oranı sabittir).



Şekil-4: Boyle J tüpü

$$P \propto \frac{1}{V} \quad \text{veya,} \quad P = \frac{C}{V}$$

$$PV = C \text{ (sabit } \theta \text{'da)} \quad (11)$$

Denklem(11)e Boyle Kanunu denir. Kanun orta derecelerdeki basınçlarda geçerlidir, ancak yüksek basınçlarda sapmalar olur.

Gay - Lussac Kanunu

Gazların hacimleri sıcaklıkla önemli derecelerde değişiklik gösterir. Bu konudaki ilk çalışmaları 1802-1806 yılları arasında Joseph Gay-Lussac yapmıştır. çalışmaları azot, oksijen ve hidrojen gibi "kararlı gazlar"la tekrarlayarak farklı gazların hacimlerinin (V), sıcaklığa (θ) aynı derecede bağımlı olduğunu bulmuştur. Gay-Lussac'ın elde ettiği sonuçlar matematiksel olarak açıklanabilir. Gazların V hacminin θ sıcaklığıyla doğrusal olarak değiştiğini kabul edelim. Bir gazın 0°C deki hacmi V_0 ise,

$$V = V_0 (1 + \alpha_0 \theta) \quad (12)$$

α_0 katsayısı "ısı genleşme" veya "ısı genleşme katsayısı"dır. Gay-Lussac α_0 'nın yaklaşık olarak $1/267$ ye eşit olduğunu bulmuştur. Ancak Regnault (1847) α_0 'yı daha hassas tayin ederek $1/273$ e eşit olduğunu saptamıştır. Bu değer kullanıldığında Denklem(11) aşağıdaki şekilde yazılır.

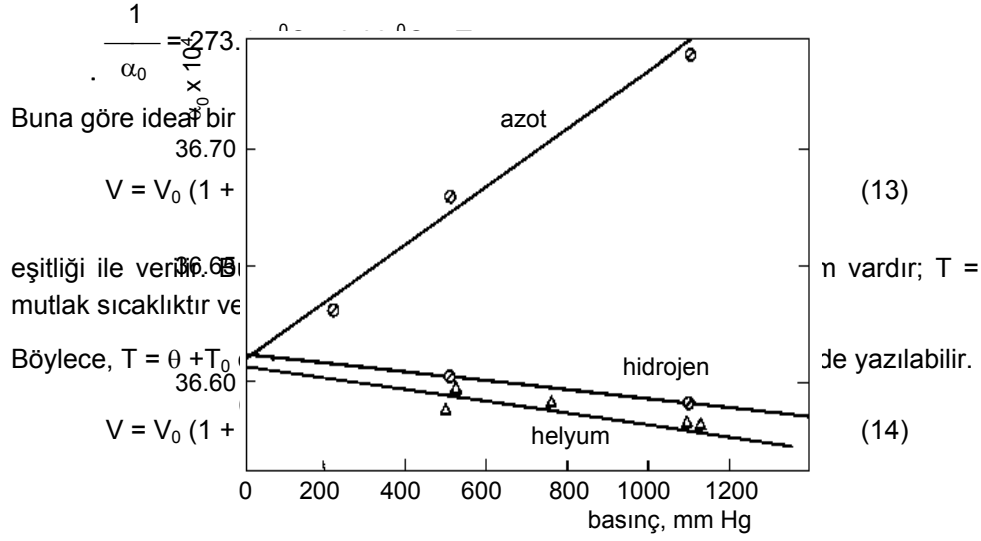
$$V = V_0 \left(1 + \frac{\theta}{273}\right)$$

Bu bağıntıya "Gay-Lussac Kanunu" denir; "sabit basınçtaki bir gazın sıcaklığı bir derece arttığında hacmi, 0°C deki hacminin $1/273$ katı kadar artar".

Gerçek gazlar Boyle ve Gay-Lussac kanunlarına uymazlar; gazın yüksek sıcaklıkta ve düşük basınçta olması sapmayı azaltır. Sapma gaza göre de değişir; örneğin, helyumda az, karbon dioksitte fazladır. Bu kanunlara tam olarak uyan gazlara "ideal gazlar" denir. Gazlar düşük basınçlarda (yoğunlukları da düşüktür) kanunlara daha yakındırlar. Bu nedenle gerçek gazların ölçüm değerleri sıfır basınca ekstrapole edilerek ideal gaz özellikleri elde edilir.

Şekil-5'de azot, H_2 ve He'un α_0 değerleri görülmektedir. Sıfır basınçta her üçü için de aynı α_0 değeri elde edilir; bu ise ideal bir gazın değerine eşittir.

$$\alpha_0 = 36.610 \times 10^{-4} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$$



Şekil-5: Isıl genişleme katsayılarının sıfır basınca ekstrapolasyonu

Mol Tanımları

"Bir maddenin miktarı" önemli bir fizikokimyasal değerdir. Madde miktarının SI birimi "mol"dür. Mol, karbon atomunun tam olarak 0.012 kg karbon-12 olduğu varsayıldığında, çeşitli elementer birimlerden oluşan bir sistemin miktarını gösterir. Elementer birim bir atom, bir molekül, bir iyon, bir elektron, bir foton, v.s. veya belirlenmiş bir grup olabilir.

Örneğin, 1 mol Hg Cl nin kütlesi, 0.23604 kg; 1 mol Hg₂ Cl₂ nin kütlesi, 0.47208 kg; 1 mol Hg nın kütlesi, 0.20059 kg; 1 mol Cu_{0.5} Zn_{0.5} in kütlesi, 0.06446 kg; 1 mol Fe_{0.91} S in kütlesi, 0.08288 kg; 1 mol e⁻ un kütlesi, 5.4860 x 10⁻⁷ kg; 1 mol (%78.09 mol N₂ + %20.95 mol O₂ + %0.93 mol Ar + %0.03 mol CO₂) in kütlesi, 0.028964 kg dır.