

İstatistiksel Fizik Konu Özeti ve Denge Sabitinin Türetimi

Sinan Ulaş Öztürk

Temmuz 2019

Özet

Bu çalışmada istatistiksel fiziğin temel yapıtaşları örneklerle açıklanacak ve lise müfredatında da sıkça kullanılan denge sabiti kavramının nereden geldiği açıklanacaktır. Bu dokümanı okuyabilmek için temel seviyede kalkülüs bilmek gerekmektedir.

Ergodik Hipotezi

Ergodik Hipotezi ya da *Temel Varsayım*; bir sistemin erişebileceği mikrodurumlardan herhangi birinde olma olasılığının eşit olduğunu savunur. Sabit enerjide kapalı bir istatistiksel sistemin (yani çok fazla sayıda parçacıklı bir sistem, örneğin bir gaz) her bir parçacığının verilen bir anda bulunabileceği konumlar ve alabileceği momentumlar bu sistemin *mikrodurumunu* tanımlar. Makrodurum ise bu sistemin basınç, hacim, enerji veya sıcaklık gibi makroskopik özelliklerinin tümüdür. Bazı makrodurumları oluşturacak çok fazla sayıda mikrodurum vardır, Bazı makrodurumlar ise çok az sayıda mikrodurum aracılığıyla elde edilebilir. Ergodik hipotezine göre sistemin her mikrodurumda olma olasılığı eşit olduğu için sistemler her zaman mikrodurum sayısı fazla olan makrodurumda olmaya yatkındır. Parçacık sayısının çok fazla olduğu durumlarda, ki genelde ilgilendiğimiz sistemlerde avogadro sayısı mertebesinde parçacık olduğu düşünülürse incelenen herhangi bir istatistiksel sistemde diyebiliriz, bu mikrodurum sayısı farkı o kadar yüksektir ki rahatlıkla sistem bilinen bir makrodurumda bulunuyor diyebiliriz. $\Omega(U)$ bir sistemin verilen bir iç enerjide erişebileceği, ayırt edilebilen mikrodurum sayısını ifade eder ve sistemin iç enerjisinin bir fonksiyonudur (ve tabii hacim, sıcaklık gibi başka değişkenlerden de fakat şimdilik sadece iç enerjiyi yazalım.). İç enerji(U) sistemin ortalama enerjisidir. O zaman entropi aşağıdaki gibi tanımlanır,

$$\sigma(U) := \ln \Omega(U) \quad (1)$$

SI birimlerle,

$$S = k_B \ln \Omega(U)$$

Burada $k_B = 1.380 \times 10^{-23} J/K$ Boltzmann sabitidir.

Sıcaklık

Şimdi birbirleri ile temasta iki sistem düşünelim. Birbirleri arasında ısı alışverişi yapabilsinler ama dışarıyla ısı alışverişi yapamasınlar. Bu durumda sistemlerin kendi iç enerjileri değişebilir fakat iç enerjilerin toplamı her zaman sabit kalacaktır. İki sistemdeki parçacık sayısı toplamı ise N olsun. Şimdilik sistemler arasında parçacık alışverişi olmadığını varsayalım, parçacık alışverişinin olduğu durumu daha sonra inceleyeceğiz. O hâlde bütün mikrodurumlar toplamını şöyle yazabiliriz,

$$\Omega(U, N) = \sum_{U_1} \Omega_1(U_1, N_1) \Omega_2(U - U_1, N_2) \quad (2)$$

Burada $U_1 \leq U$. Bunun neden böyle olduğunu görmek için iki sistemin birbiri ile olan durumunu gözden geçirelim. 1. sistem herhangi bir U_1 enerjisinde s mikrodurumundayken diğer sistemin alabileceği mikrodurum sayısı $\Omega_2(U - U_1)$ 'dir. 1. sistemin ise bu enerjide alabileceği s , mikrodurum sayısı $\Omega_1(U_1)$ 'dir. O hâlde bu U_1 enerjide sistemin alabileceği mikrodurum sayısı $\Omega_1(U_1) \Omega_2(U - U_1)$ olacaktır. (Her s için $\Omega_2(U - U_1)$ tane) Fakat 1. sistem herhangi bir U_1 değerinde olabileceği için bu ifadeyi bütün U_1 değerleri üzerinden toplamalıyız. Sonuç olarak denklem(2) ye ulaşıyoruz. Şimdi bu iki sistemin hangi iç enerjide dengeye geleceğini bulmak için mikrodurum sayısını maksimum yapan U_1 'i bulmamız gerekiyor. Bunun için türev alıp sıfıra eşitleyelim,

$$d\Omega(U_1) = \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} \Omega_2 dU_1 + \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \Omega_1 dU_2 = 0$$

Toplam enerjileri sabit olduğu için, $dU_1 = -dU_2$. Buradan,

$$\frac{1}{\Omega_1} \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{\Omega_2} \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

Son olarak denkle(1)'deki tanımı da kullanarak aşağıdaki eşitliğe ulaşırız,

$$\boxed{\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}} \quad (3)$$

Buradan sıcaklığı tanımlayabiliriz, eğer sıcaklığı¹,

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{N,V} := \frac{1}{\tau} \quad (4)$$

olarak tanımlarsak, bizim ısı alışverişi yapan iki sistemimiz için,

$$\tau_1 = \tau_2$$

geçerli olur.

¹sıcaklığı $\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{N,V}$ şeklinde de tanımlayabilirdik fakat iki ifade arasında küçük farklılıklar var. ilkinde sıcaklık $\tau(U, N, V)$ cinsinden iken ikincisinde serbest değişkenler $\tau(\sigma, N, V)$ olur. Serbest değişkenler deneyden deneye farklılık gösterebilir, bu ayrım bu yüzden önemlidir.

SI birimlerde sıcaklık,

$$T = k_B \tau$$

olarak verilir.

Boltzmann Faktörü ve Bölüşüm Fonksiyonu

Şimdi verilen bir sistemin istenilen bir enerji seviyesinde olma olasılığını hesaplayalım. Bunun için rezervuar kavramının ne olduğunu tanımlamalıyız. Bir rezervuar (\mathcal{R}), incelediğimiz sistemle (\mathcal{S}) ısı alışverişinde olan, τ sıcaklıkta devasa bir sistemdir. $\mathcal{R} + \mathcal{S}$ sistemi dışarıyla ısı alışverişini yapmaz. Örneğin normal koşullarda gökyüzü bir rezervuar olarak düşünülebilir. Şimdi rezervuarla temas hâlinde olan ve ε_1 ve ε_2 enerji değerlerini alabilen bir sistem düşünelim. Bu sistemin verilen enerji değerlerini alma olasılıklarının oranı aşağıdaki gibi verilebilir,

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{\Omega_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_1)}{\Omega_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_2)}$$

Burada U_0 rezervuar ve sistemin toplam enerjisidir. Sistemin durumlarının olasılıklarının oranı rezervuarın mikrodurumlarının sayısının oranı cinsinden yazılabiliyor çünkü toplam enerji sabit olduğu için sistemin durumu ile rezervuarın durumları birbirlerine bağlı. Sistemin enerjisi ε iken rezervuarınki $U_0 - \varepsilon$ olacak. Entropinin tanımını kullanarak bu ifadeyi şu şekilde de yazabiliriz,

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{e^{\sigma_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_1)}}{e^{\sigma_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_2)}}$$

Taylor serisini kullanarak $\sigma(U)$ 'yı U_0 etrafında açabiliriz,

$$\sigma(U_0 - \varepsilon) = \sigma(U_0) - \varepsilon \left. \frac{\partial \sigma}{\partial U} \right|_{U_0} + \frac{\varepsilon^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial U^2} \right|_{U_0} - \dots$$

ε , U_0 'dan çok daha küçük olduğu için, ε^2 ve daha yüksek dereceli terimler ihmâl edilebilir. $\partial \sigma / \partial U$ yerine de sıcaklığı yerleştirecek,

$$\sigma(U_0 - \varepsilon) = \sigma(U_0) - \frac{\varepsilon}{\tau}$$

O hâlde olasılıkların oranını şu şekilde yazabiliriz,

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{e^{\sigma_{\mathcal{R}}(U_0)} e^{-\varepsilon_1/\tau}}{e^{\sigma_{\mathcal{R}}(U_0)} e^{-\varepsilon_2/\tau}} = \frac{e^{-\varepsilon_1/\tau}}{e^{-\varepsilon_2/\tau}} \quad (5)$$

Burada her bir $e^{-\varepsilon/\tau}$ ifadesine *Boltzmann faktörü* denir. Bu noktada yeni bir fonksiyon tanımlayalım,

$$Z := \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} \quad (6)$$

Sistemin alabileceği bütün enerji değerlerinin¹ Boltzmann faktörlerinin toplamı. Bu fonksiyonun adı *Bölüşüm fonksiyonudur*. Bölüşüm fonksiyonu bir nevi sabit sıcaklıkta

¹Sistemin kendisi kuantum boyutunda parçacıklardan oluştuğu için alabileceği enerji değerleri kuantumdur. Yani sistem her enerji değerini alamaz. Bu yüzden enerji değerlerinin toplamını yazabildik.

sistemin alabileceği mikrodurum sayısının bir ölçüsüdür. Bölüşüm fonksiyonu sayesinde sistemin istenilen enerji değerini alma olasılığını yazabiliriz,

$$P(\varepsilon) = \frac{e^{-\varepsilon/\tau}}{Z} \quad (7)$$

Bu ifade olasılık için normalizasyon koşulunu sağlar,

$$1 = \sum_s P(\varepsilon_s) = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} = \frac{Z}{Z} = 1$$

Bölüşüm fonksiyonunu kullanarak sistemin iç enerjisini de hesaplayabiliriz. İç enerjiyi sistemin aldığı enerji değerlerinin ortalaması olarak tanımlamıştık. O hâlde iç enerjiyi aşağıdaki gibi yazabiliriz,

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \sum_s \varepsilon_s P(\varepsilon_s) = \frac{1}{Z} \sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/\tau} = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \quad (8)$$

Bu ifadelerin neden eşit olduğunu ispatlamak için denklemin sağ tarafındaki işlemi yapabiliriz,

$$\begin{aligned} \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} &= \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \tau} = \tau^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \tau} \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} = \tau^2 \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial e^{-\varepsilon_s/\tau}}{\partial \tau} \\ &= \frac{\tau^2}{Z} \sum_s \frac{\partial e^{-\varepsilon_s/\tau}}{\partial (1/\tau)} \frac{\partial (1/\tau)}{\partial \tau} = \frac{\tau^2}{Z} \sum_s -\varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/\tau} \times \frac{-1}{\tau^2} = \frac{1}{Z} \sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/\tau} \end{aligned}$$

Görüldüğü gibi bu iki ifade özdeştir.

Basınç

Bu ana kadar yaptığımız bütün işlemleri sistemin hacminin sabit olduğunu varsayarak yaptık. İnceleyeceğimiz sistem bir kübün içinde olsun ve enerjisi ε_s olsun. Bu kübe yüzeylere dik olacak şekilde bir p basıncı uygulayalım ve uygulanan bu basınç kübün δV kadar küçülmesini sağlasın. Bu işlemi o kadar yavaş yapalım ki süreç boyunca sistemin enerjisi hacim değişimine bağlı olarak değişse bile mikrodurumu aynı kalsın. O hâlde enerji değişimini taylor serisinden yazabiliriz,

$$U(V - \delta V) - U(V) = -\delta V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma$$

Burada entropi sabit çünkü mikrodurumları değiştirecek hiçbir şey yapmadık. Aynı zamanda sistemin enerji değişimini, başka herhangi bir yere enerji kaybetmeyeceği için, üzerine yapılan iş cinsinden yazabiliriz. Kübün dış yüzey alanı A olsun ve yüzeylerinin hareket ettiği mesafe δx olsun. Kübe yapılan iş,

$$pA\delta x = \delta U$$

Olarak verilir. Burada $A\delta x$ açık bir şekilde δV 'ye eşittir. Yani,

$$p\delta V = -\delta V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma \Rightarrow \boxed{p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma} \quad (9)$$

Buradan basınç için bir ifade elde etmiş olduk. Şimdi basıncın entropi cinsinden ifadesini yazabilmek için entropinin diferansiyelini alalım. Entropi iç enerjiden, hacimden ve parçacık sayısından bir fonksiyon. Parçacık sayısını şimdilik sabit kabûl ettiğimiz için entropinin değişimini şu şekilde yazabiliriz,

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U dV$$

Şimdi dU ve dV 'yi öyle bir seçelim ki entropi değişimini sıfır yapsınlar. Bu dU ve dV 'yi dU_σ ve dV_σ olarak gösterelim. O hâlde,

$$0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V dU_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U dV_\sigma \Rightarrow \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V \frac{dU_\sigma}{dV_\sigma} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U$$

Burada $\frac{dU_\sigma}{dV_\sigma}$ açıkça $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma$ 'dır ki bu ifadenin (eksiyle) basınca eşit olduğunu gösterdik. $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V$ ise $\frac{1}{\tau}$ 'ya eşittir. Yani,

$$-\frac{p}{\tau} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U \Rightarrow \boxed{p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U} \quad (10)$$

Basıncı entropi cinsinden bulmuş olduk.

Termodinamik Özdeşliği

Bütün bu ifadeleri kullanarak entropinin değişimini tekrar yazalım,

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U dV \Rightarrow d\sigma = \frac{dU}{\tau} + \frac{pdV}{\tau}$$

Buradan da,

$$\boxed{dU = \tau d\sigma - pdV} \quad (11)$$

Özdeşliğini elde ederiz. Bu ifadeye *Termodinamik Özdeşliği* denir.

Helmholtz Serbest Enerjisi

Hacimin ve sıcaklığın sabit olduğu durumlarda yeni bir fonksiyon tanımlamak faydalı olur.

$$\Phi(V, \tau) := U - \tau\sigma \quad (12)$$

Bu fonksiyonun adı *Helmholtz serbest enerjisi*'dir. Bu fonksiyonun neden faydalı olduğunu görmek için Helmholtz serbest enerjisinin değişimini alalım,

$$d\Phi = dU - \sigma d\tau - \tau d\sigma$$

Sabit sıcaklıkta $\sigma d\tau$ sıfır olur ve sabit hacimde, sıcaklığın tanımından dolayı, $\tau d\sigma = dU$ olur. Bu koşullar altında serbest enerjinin değişimi,

$$d\Phi = dU - \tau d\sigma = dU - dU = 0 \quad (13)$$

Olur. Yani sabit hacimde denge durumunda (τ sabitken) Helmholtz serbest enerjisi minimum olur. Serbest enerjinin başka bir faydası, onun aracılığıyla başka özelliklerin bulunabiliyor olması. Yine serbest enerjinin değişimini yazalım,

$$d\Phi = dU - \sigma d\tau - \tau d\sigma$$

Termodinamik özdeşliğinden,

$$\tau d\sigma = dU + p dV \Rightarrow d\Phi = -\sigma d\tau - p dV$$

O hâlde,

$$\left\{ \begin{array}{l} -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\tau}\right)_V = \sigma \\ -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_\tau = p \end{array} \right.$$

Ayrıca serbest enerjiyi bölüşüm fonksiyonunu cinsinden de yazabiliriz. Bunun için bölüşüm fonksiyonunu farklı bir şekilde yazmamız gerekiyor. Bölüşüm fonksiyonu bir sistemin aldığı enerji değerlerinin bütün **mikrodurumlar** üzerinden toplamı olduğu için aynı enerjiyi veren mikrodurumlardan gelen terimler aynı olacaktır. O hâlde bütün bu aynı terimleri, verilen bir iç enerji değerinde bulunan mikrodurum sayısı ile çarpıp tek bir terim olarak yazabiliriz,

$$Z = \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} = \sum_i \Omega(U_i) e^{-U_i/\tau}$$

Burada U_i sistemin alabileceği iç enerji değerleridir. entropinin tanımını yerleştirirsek,

$$Z = \sum_i e^{\sigma(U_i)} e^{-U_i/\tau} = \sum_i e^{(\tau\sigma_i - U_i)/\tau} = \sum_i e^{-\Phi_i/\tau} \cong e^{-\Phi/\tau}$$

Buradaki Φ , incelediğimiz sistemin kendi makrodurumunun değerleri girilmiş bir iç enerji fonksiyonudur. Bu toplamdaki açık ara farkla en büyük terim σ 'nın maksimum olduğu iç enerjideki durumdan gelen terimdir ve girişte de bahsettiğimiz gibi parçacık sayısı çok çok fazla olduğu zaman entropi bu iç enerji değerinde çok keskin bir pik yapar. Dolayısıyla toplamdaki en baskın terim bu iç enerji değerinde olur. Ayrıca makrodurumun tanımından dolayı bu iç enerji değeri (başka özelliklerle de birlikte) sistemin makrodurumunu bize verir. Buradan serbest enerjiyi çekersek,

$$\Phi = -\tau \ln(Z) \quad (14)$$

olarak buluruz.

Kimyasal Potansiyel

Bu aşamaya kadar yapılan bütün işlemler sistemdeki parçacık sayısının sabit olduğu varsayılarak yapıldı. Şimdi türettiğimiz özelliklerin parçacık sayısı değişimine göre nasıl değişeceğini inceleyelim. Rezervuarla denge hâlinde bulunan iki sistemimiz olsun. Bu iki sistem parçacık ve ısı alışverişi yapabilsin. İki sistemdeki toplam parçacık sayısı da sabit olsun. Sistemlerin sıcaklığı da hacmi de sabit olduğu için sistemlerin toplam helmholtz serbest enerjisinin değişimi sıfır olacak (denklem(13)'ten). Toplam parçacık sayısı sabit olduğu için $dN_1 = -dN_2$ olur. Buradan,

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 \Rightarrow d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} \right)_{\tau,V} dN_1 + \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} \right)_{\tau,V} dN_2 = 0$$

Buradan,

$$\left[\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} \right)_{\tau,V} - \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} \right)_{\tau,V} \right] dN_1 = 0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} \right)_{\tau,V} = \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} \right)_{\tau,V}} \quad (15)$$

Buradan yeni bir özellik tanımlayabiliriz,

$$\mu(\tau, V, N) := \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{\tau,V} \quad (16)$$

μ kimyasal potansiyeldir¹. Denge durumunda bu iki sistem için,

$$\mu_1 = \mu_2$$

geçerli olur. Kimyasal potansiyel entropi cinsinden de yazılabilir. Bunun için entropinin değişimini yazalım,

$$d\sigma(U, N, V) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U,V} dN$$

Şimdi sistemin hacminin sabit kaldığını varsayalım ve dU ile dN 'i öyle bir seçelim ki sıcaklık süreç boyunca sabit kalsın. Bu dU ve dN 'i dU_τ ve dN_τ olarak gösterelim. Bu durumda $d\sigma_\tau$ sıcaklığın sabit tutulduğu durumdaki entropi değişimini gösterir. Entropi değişimini yeniden yazalım,

$$d\sigma_\tau = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{N,V} dU_\tau + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U,V} dN_\tau$$

Her iki tarafı da dN_τ 'ya bölüp dU_τ/dN_τ yerine $(\partial U/\partial N)_{\tau,V}$, $d\sigma_\tau/dN_\tau$ yerine de $(\partial \sigma/\partial N)_{\tau,V}$ yazarsak,

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{\tau,V} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\tau,V} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U,V} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\tau,V} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U,V}$$

¹Ashında parçacık sayısı kvantlı bir özellik olduğu için bu bir türev değilde bir çıkarma işlemidir. $\mu = \Phi(\tau, V, N) - \Phi(\tau, V, N-1)$ Fakat parçacık sayısı çok fazla olduğu için türev olarak kabul edilebilir.

denklem(12)'den ve kimyasal potansiyelin tanımından,

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{\tau, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\tau, V} - \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{\tau, V}$$

Bu iki denkelmden,

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\tau, V} - \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{\tau, V} = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{\tau, V} - \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U, V} - \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{\tau, V} \Rightarrow$$

$$\boxed{\mu = -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U, V}} \quad (17)$$

İfadesine ulaşırız. Bu denklemi de kullanarak daha genel bir termodinamik özdeşliği yazabiliriz. Denklem(11) parçacık sabit olduğu sürece geçerlidir fakat parçacık alışverişi yapan sistemler için entropinin parçacık sayısına göre değişimini de hesaba katmak gerekir. Entropinin değişimini yazalım,

$$d\sigma = \frac{dU}{\tau} + p \frac{dV}{\tau} - \mu \frac{dN}{\tau}$$

Buradan,

$$\boxed{dU = \tau d\sigma + \mu dN - p dV} \quad (18)$$

Eşitliğine ulaşırız. Bu denklem(11)'in genelleştirilmiş hâlidir.

Gibbs Faktörü ve Gibbs Toplamı

Önceki kısımlarda hesapladığımız Boltzmann faktöründe parçacık değişimi yapmayan bir sistemin istenilen bir enerji seviyesinde olma ihtimalini bulmuştuk. Benzer bir analogi kullanarak bir sistemin belli bir parçacık sayısında ve enerjide olma olasılığını hesaplayalım. Yeniden sistemin mikrodurum sayısını rezervuarını kullanarak yazabiliriz,

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{\Omega(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}{\Omega(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} = \frac{e^{\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}}{e^{\sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)}}$$

Burada N_0 ve U_0 sırsıyla rezervuarın ve sistemin toplam parçacık sayısı ve iç enerjisi. Entropi fonksiyonunu Taylor serisi ile açarsak,

$$\sigma(N_0 - N, U_0 - \varepsilon) = \sigma(N_0, U_0) - N \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U_0} - \varepsilon \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{N_0} + \dots$$

Ve burada,

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{N_0} \\ -\frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U_0} \end{cases}$$

denklemlerini yerleştirirsek,

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{e^{(N_1\mu - \varepsilon_1)/\tau}}{e^{(N_2\mu - \varepsilon_2)/\tau}} \quad (19)$$

Eşitliğine ulaşırız. Buradaki her bir $\exp[(N\mu - \varepsilon)/\tau]$ ifadesine *Gibbs faktörü* denir. Burada yeniden normalizasyon koşulunu sağlayacak şekilde yeni bir fonksiyon tanımlayalım,

$$\zeta(\mu, \tau) := \sum_N \sum_{s(N)} \exp[(N\mu - \varepsilon_s(N))/\tau] \quad (20)$$

Buna *Gibbs Toplamı* denir. Buradan olasılığı,

$$P(N, \varepsilon) = \frac{e^{(N\mu - \varepsilon)/\tau}}{\zeta} \quad (21)$$

Olarak yazabiliriz. Burada daha ifadenin daha toplu gözükmesi için, *mutlak aktiflik* fonksiyonunu tanımlayabiliriz, $\lambda = e^{\mu/\tau}$;

$$P(N, \varepsilon) = \frac{\lambda^N e^{-\varepsilon/\tau}}{\zeta} \quad (22)$$

O hâlde herhangi bir makroskopik özelliğin ortalaması şu şekilde verilebilir,

$$\langle X \rangle = \sum_{N,s} X(N, s) P(N, s) = \frac{\sum_{N,s} X(N, s) \lambda^N e^{-\varepsilon_s/\tau}}{\zeta} \quad (23)$$

İdeal Gaz Yasası

Türetimlere devam etmeden önce daha sonra da işimize yarayacak ideal gaz yasasını çıkaralım. Daha önce dipnot olarak da verdiğimiz gibi sistemler, sahip oldukları parçacıkların kuantum boyutlarında olmasından dolayı kuantlı enerji değerleri alabilirler. Biraz konu kapsamının dışına çıksa da bunun nasıl türetildiğini görmek ileride gösterdiğimiz özelliklerin uygulamaları için faydalı olacaktır.

Kutudaki Atom

Hacmi L^3 olan kübik bir kutuda tek bir atom olduğunu hayal edelim. Bu parçacık üç boyutlu Schrödinger denklemine uyacaktır,

$$\frac{-\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi(x, y, z) = \varepsilon \psi(x, y, z) \quad (24)$$

Burada ψ dalga fonksiyonu, $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} J \times s$ indirgenmiş planck sabiti ve M ise parçacığın kütesidir. Bu diferansiyel denklemi çözmek için ψ fonksiyonun bağımsız değişkenlerden fonksiyonların çarpımı olarak yazalım. Eğer bu durumda ψ sınır koşullarını sağlıyorsa varsayımımız doğudur ve denklem çözülmüş demektir. O hâlde,

$$\psi(x, y, z) = \xi(x)\eta(y)\zeta(z) \Rightarrow \nabla^2 \psi = \left(\eta\zeta \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \xi\zeta \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} + \xi\eta \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} \right)$$

$-\hbar^2/2M = \alpha$ dersek ve $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ olarak yazarsak Schrödinger denklemini yeniden yazabiliriz,

$$\left(\frac{\alpha}{\xi} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - \varepsilon_x\right) + \left(\frac{\alpha}{\eta} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} - \varepsilon_y\right) + \left(\frac{\alpha}{\zeta} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} - \varepsilon_z\right) = 0$$

Bu şekilde denklemi üçe ayırmış olduk. Her terim ayrı bir değişkene bağlı olduğu için şöyle bir yorum yapabiliriz,

$$\begin{cases} \left(\frac{\alpha}{\xi} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - \varepsilon_x\right) = c_x \\ \left(\frac{\alpha}{\eta} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} - \varepsilon_y\right) = c_y \\ \left(\frac{\alpha}{\zeta} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} - \varepsilon_z\right) = c_z \end{cases}$$

$$c_x + c_y + c_z = 0$$

Şimdi her bir terimi tek tek inceleyelim. $\varepsilon_x + c_x = \epsilon_x$ olsun,

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\xi} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \epsilon_x &\Rightarrow \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \kappa_x^2 \xi; \\ \kappa_x^2 &= \frac{\epsilon_x}{\alpha} \end{aligned}$$

Bu denklemin genel çözümünü şu şekilde yazabiliriz,

$$\xi(x) = A \sin(\kappa_x x) + B \cos(\kappa_x x)$$

Bu adımdan sonra sınır koşullarını incelemeye başlayabiliriz. Bir kutu atomun dışarı çıkamayacağı bir potansiyel kuyusu olarak düşünülürse eğer, Bu durumda kutunun dışında dalga fonksiyonu sıfır olmalıdır. Dalga fonksiyonunun kendisi sürekli olduğu için $x = 0$ ve $x = L$ 'de dalga fonksiyonunun değeri sıfır olmalıdır. Yani,

$$\begin{cases} \xi(x = 0) = 0 = B \\ \xi(x = L) = 0 = A \sin(\kappa_x L) \Rightarrow \kappa_x = 0, \mp \frac{\pi}{L}, \mp \frac{2\pi}{L}, \dots \end{cases}$$

Bu ifadede $\xi = 0$ sonucu normlizasyon koşulunu sağlamaz. Yani ortada parçacık yok demektir bu yüzden bir çözüm değildir. Ayrıca $\sin(-x) = \sin(x)$ olduğu için negatif çözümler farklı tipten bir dalga fonksiyonu değildir. A ise bir normalizasyon sabitidir. Onu bulmak için $\int |\psi|^2 dx = 1$ koşulu kullanılır. Bu durumda geriye $\kappa_x = n_x \pi / L, n_x \in N$ kalır. Bunun ne demek olduğunu yorumlayabilmek için κ_x 'in ifadesini yazalım,

$$\kappa_x = \sqrt{\frac{\epsilon_x}{\alpha}} \Rightarrow \epsilon_x = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} n_x^2, \quad n_x = 1, 2, 3, \dots$$

Burada karşımıza çok çarpıcı bir sonuç çıktı. Sistemin alabileceği enerji değerleri ile ilgili hiçbir varsayım yapmamış olmamıza rağmen enerji değerleri her bir değeri değil sadece n^2 şeklinde artan değerleri alabiliyor. Aynı zamanda yaptığımız hiçbir adım özellikle x eksenine ile alakalı değildi ve diğer eksenlerde de sınır koşulları tıpatıp aynı olacak, yani her eksenin çözümü aynı olacak. Sistemin net enerjisini yazarsak,

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z + c_x + c_y + c_z = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$$

Yani,

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (25)$$

Bütün enerji seviyelerini bulmuş olduk. Artık tek bir atom için bölüşüm fonksiyonunu yazabiliriz,

$$Z_1 = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2 \tau} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] \quad (26)$$

eksponansiyeldeki ifade çok küçük olduğu için bu toplamlar integrallere yaklaştırılabilir. Yani,

$$\begin{aligned} Z_1 &\cong \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \exp \left[-\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2 \tau} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] \\ &= \left(\int_0^\infty dn \exp(-\beta^2 n^2) \right)^3 = \frac{1}{\beta^3} \left(\int_0^\infty dx \exp(-x^2) \right)^3 = \frac{\pi^{3/2}}{8\beta^3} \end{aligned}$$

Burada $\beta^2 \equiv \hbar^2 \pi^2 / 2ML^2 \tau$ 'ya eşittir. Yani,

$$Z_1 = \frac{V}{(2\pi \hbar^2 / M\tau)^{3/2}} = n_q V \quad (27)$$

Olarak bulunur. Burada da $n_q = (M\tau / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ *Kuantum konsantrasyonudur*. Bir ideal gazı parçacıkları birbiri ile etkileşmeyen ve parçacıkları birbirine özdeş olan bir gaz olarak tanımlayabiliriz. Bu durumda bir parçacığın varlığı bir diğerinin alabileceği enerji değerlerini değiştirmez. O hâlde bir atom için bulduğumuz bölüşüm fonksiyonunu kullanarak bir ideal gazın bölüşüm fonksiyonunu da hesaplayabiliriz. Birden fazla atomun enerjileri toplanacak ve bölüşüm fonksiyonunda ekponansiyel yazılacağı için bölüşüm fonksiyonları çarpılacak. Bu sebepten dolayı ilk bakışta ideal gazın bölüşüm fonksiyonuna $Z_N = Z_1^N$ diyebiliriz fakat bu yanlış olur. Çünkü aynı enerji değerini veren konfigürasyon sayısını da hesaba katmalıyız. Diyelim ki üç parçacıklı bir gazımız olsun ve bu parçacıkları sırasıyla 1,2,3 diye isimlendirelim. Parçacıkların toplam enerjisi E olsun ve bu enerjide her parçacığın enerjisi sırasıyla $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ ve ε_3 olsun. Parçacıklar birbirinden ayırt edilemediği için bu enerjiyi veren 6 tane durum olacaktır. Aşağıda bu durumların hepsi bir tabloda verilmiştir,

1.parçacık	2.parçacık	3.parçacık
ε_1	ε_2	ε_3
ε_1	ε_3	ε_2
ε_2	ε_1	ε_3
ε_2	ε_3	ε_1
ε_3	ε_1	ε_2
ε_3	ε_2	ε_1

Bütün bu mikrodurumlar aynı toplam enerjiye denk gelecektir. Bölüşüm fonksiyonunu hesaplariken mikrodurumlar üzerinden bir toplam alırız fakat bu örnekte bahsi geçen mikrodurumlar birbirlerinden ayırt edilemiyor. Yani bütün bu durumlar aynı mikroduruma denk düşüyor. Bu yüzden hepsini hesaba katmamamız lazım. N tane parçacık için Aynı enerjiyi veren durum sayısı 6 değil $N!$ olacaktır. O hâlde Z_N 'i şöyle yazabiliriz,

$$\boxed{Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{n_q^N V^N}{N!}} \quad (28)$$

Artık bölüşüm fonksiyonunu da bulduğumuza göre serbest enerjiyi hesaplayabiliriz. Denklem(14)'ten yola çıkarak Serbest enerjiyi,

$$\Phi = -\tau \ln Z_N = -\tau N \ln Z_1 + \tau \ln N! \quad (29)$$

Burada *Stirling yaklaşımını* uygulayalım. Stirling yaklaşımına göre çok büyük N değeri için, $\ln N! \cong N \ln N - N$ 'dir. Bunu yerleştirirsek,

$$\Phi \cong -\tau N \ln(n_q V) + \tau N \ln N - \tau N$$

Serbest enerjiden N parçacıklı bir ideal gazın basıncını hesaplayabiliriz,

$$p = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_\tau = \frac{N\tau}{V}$$

$n := N/N_A$ olarak tanımlayalım, burada $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ Avogadro sayısıdır. SI birimlerde bu ifade,

$$\boxed{pV = nRT} \quad (30)$$

Olarak yazılır. Burada $R = k_B/N_A = 8.314 \text{ J/mol} \times K$ ideal gaz sabitidir. Bu sayede ideal gaz denklemini çıkarmış olduk.

İç Serbestlik Dereceleri ve Dağılım Fonksiyonu

Bir parçacığın enerjisine katkı yapan tek hareketi yer değiştirmesinden kaynaklı değildir. Parçacık kendi etrafında döndüğü için ve titreşim yaptığı için enerji kazanabilir. Tüm bu hareket çeşitlerine *serbestlik derecesi* adı verilir. Bunu şu şekilde yazabiliriz,

$$\mathcal{E}_n = \varepsilon_n + \varepsilon_{int}$$

Burada ε_n kütle merkezinin hareketinden gelen enerji, ε_{int} ise diğer serbestlik derecelerinden gelen enerjidir. O zaman bu enerji seviyesinin Gibbs toplamı yaklaşık olarak şu şekilde verilebilir,

$$\zeta \cong 1 + \lambda e^{-\varepsilon_n/\tau}$$

Burada λ 'nın yüksek üslerini ihmâl ettik çünkü ideal gaz için herhangi bir orbitalde bulunan ortalama parçacık sayısı çok küçüktür. Bu ortalama parçacık sayısına *Dağılım Fonksiyonu* denir ve $f(\mathcal{E}_n)$ ile gösterilir. Bu durumda Gibbs toplamı,

$$\zeta = 1 + \lambda \sum_{int} e^{-(\varepsilon_n + \varepsilon_{int})\tau} = 1 + \lambda e^{-\varepsilon_n/\tau} \sum_{int} e^{-\varepsilon_{int}/\tau} = 1 + \lambda e^{-\varepsilon_n/\tau} Z_{int}$$

olur. Burada $Z_{int} = \sum_{int} e^{-\varepsilon_{int}/\tau}$ olarak verilir. Bu ifadeyi kullanarak dağılım fonksiyonunu yazalım,

$$f(\mathcal{E}_n) = \langle N_n \rangle = \frac{\sum_{N_n} N_n \lambda^{N_n} e^{-\mathcal{E}_n/\tau}}{\zeta} \cong \frac{\lambda Z_{int} e^{-\varepsilon_n/\tau}}{1 + \lambda Z_{int} e^{-\varepsilon_n/\tau}} \cong \lambda Z_{int} e^{-\varepsilon_n/\tau} \quad (31)$$

Burada N_n , n . enerji seviyesindeki parçacık sayısıdır¹. Ortalama parçacık sayısını denklem(23)'yi kullanarak bulduk ve yeniden λ 'yı birin yanında ihmâl ettik. Dağılım fonksiyonu bizim kimyasal potansiyeli hesaplamamızı sağlayacak. Dağılım fonksiyonlarını bütün enerji seviyeleri üzerinden toplarsak toplam parçacık sayısını elde ederiz. Çünkü her bir enerji seviyesindeki ortalama parçacık sayılarının toplamı bizde sistemdeki tüm parçacık sayısını vermek zorunda. Bu bilgiyi kullanarak kimyasal potansiyeli bulalım,

$$\sum_n f(\mathcal{E}_n) = \langle N \rangle = N = \sum_n \lambda Z_{int} e^{-\varepsilon_n/\tau} = \lambda Z_{int} \sum_n e^{-\varepsilon_n/\tau}$$

İfadesini elde ettik. Burada dikkatimizi $\sum_n e^{-\varepsilon_n/\tau}$ çarpanı çekiyor. Hâlâ bir ideal gazı incelediğimiz için sistemin aldığı enerji değerleri tek bir atomun aldığı enerji değerlerine eşittir. Yani bu çarpan Z_1 'e eşittir! Z_1 'i ise denklem(27) ile bulmuştuk. O hâlde son ifademizi yazalım,

$$N = \lambda Z_{int} n_q V \Rightarrow \lambda = \frac{n}{n_q Z_{int}} \quad (32)$$

$n = N/V$ birim hacimdeki parçacık sayısı veya konsantrasyondur. $\lambda = e^{\mu/\tau}$ olarak tanımlandığı için,

$$\boxed{\mu = \tau [\ln(n) - \ln(n_q Z_{int})]} \quad (33)$$

Burada kolaylıkla görüldüğü gibi $n_q Z_{int}$ sadece sıcaklığa bağlıdır ve konsantrasyona bağlı değildir.

Gibbs Serbest Enerjisi

Helmholtz serbest enerjisi sabit hacim ve sabit sıcaklıkta çok işlevli bir fonksiyondur ama uygulamalarda çoğu kez hacim değil de basıncın sabit olduğu durumlar içinde buluruz kendimizi. Bu gibi durumlarda bize kolaylık sağlaması için *Gibbs Serbest enerjisi*ni tanıtmamız gerekir. Gibbs serbest enerjisi şöyle tanımlanır,

$$\Gamma(N, \tau, p) := U - \tau\sigma + pV \quad (34)$$

Gibbs serbest enerjisinin en önemli özelliği sabit basınçta ve rezervuarla temas hâlinde bulunan bir sistem için minimumda bulunmasıdır. Bunu gösterebilmek için Gibbs serbest enerjisinin değişimini alalım,

$$d\Gamma = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau + dpV + pdV \quad (35)$$

¹Aslında herhangi bir enerji seviyesinde aynı anda bulunan parçacık sayısı parçacığın türüne bağlı olarak kuantum mekaniği yasalarına göre kısıtlanıyor. Bizim ele aldığımız durum *bozon* denen parçacıklar için geçerlidir. *Fermiyon* denen parçacıklarda durum farklıdır (nasıl farklı oldukları bizim konu kapsamımızın dışında) fakat $f(\mathcal{E}_n) \ll 1$ olarak aldığımız için, yani klasik yaklaşımda ikisi de aynı fonksiyona yaklaşır.

$d\tau$ ve dp 0 olacak ve termodinamik özdeşliğinden $\tau d\sigma = dU - \mu dN + pdV$ olduğunu biliyoruz. bunları yerleştirirsek,

$$d\Gamma = \mu dN$$

ifadesini elde ederiz. Fakat sistemimiz rezervuarla sadece temas halinde ve parçacık alışverişi yapmıyor bu yüzden,

$$\boxed{d\Gamma = 0} \quad (36)$$

sonucuna ulaşırız. Bu Γ 'nin bir ekstremum¹ noktasında olduğunu ispatıdır. Şimdi yeniden Γ 'nin değişimini yazalım ve termodinamik özdeşliğini yerleştirelim,

$$d\Gamma = \mu dN - \sigma d\tau + V dp \quad (37)$$

Γ 'nin değişimi aynı zamanda kısmî türevleri cinsinden de verilebilir,

$$d\Gamma = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial N} \right)_{\tau, p} dN + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} \right)_{N, p} d\tau + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p} \right)_{N, \tau} dp$$

Bu iki denklemden,

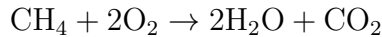
$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial N} \right)_{\tau, p} = \mu \\ \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} \right)_{N, p} = -\sigma \\ \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p} \right)_{N, \tau} = V \end{cases} \quad (38)$$

Kimyasal Tepkimelerde Denge ve Denge Sabiti

Herhangi bir kimyasal tepkimeyi aşağıdaki formda yazabiliriz,

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \dots = 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (39)$$

Örneğin,



tepkimesinde ν 'lar katsayıları, A 'lar ise molekülleri temsil eder. Yani,

$$A_1 = \text{CH}_4; A_2 = \text{O}_2; A_3 = \text{H}_2\text{O}; A_4 = \text{CO}_2 \quad \nu_1 = 1; \nu_2 = 2; \nu_3 = -2; \nu_4 = -1$$

Olarak verilir. Şimdi bu tepkimenin sabit basınç ve sıcaklıkta gerçekleştiğini varsayalım. Bu durumda Gibbs serbest enerjisinin değişimi sıfır olacak ve denklem(37)'den aşağıdaki ifadeye eşit olacak,

$$d\Gamma = \sum_i dN_i \mu_i = 0 \quad (40)$$

¹Bu ekstremum bir minimum olacaktır. Bunun sebebi σ 'nın önündeki "-" işaretidir ve bu yazıda verilmeyen bir özelliğinden gelir.

Burada dN_i ve μ_i tepkimeye giren her molekülün parçacık sayısı değişimi ve kimyasal potansiyellerinin değişimidir. Tepkime gerçekleşmeye devam ettikçe tepkimenin gerçekleştiği bölgedeki moleküllerin sayıları, denklem(40)'taki toplamı 0 yapacak şekilde değişecektir. Şimdi denklem(39)'u inceleyelim, tepkimenin kısa bir sürede gerçekleşme sayısı dr olsun. Her bir molekülün sayısının değişimi bu durumda,

$$dN_i = \nu_i dr$$

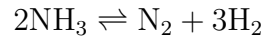
olarak verilir. Çünkü tepkime her gerçekleştiğinde her molekülün sayısının artışı ya da azalışı, tepkimedeki katsayısına orantılı olacaktır. Buradan,

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i \nu_i dr = dr \sum_i \mu_i \nu_i = 0 \Rightarrow \boxed{\sum_i \nu_i \mu_i = 0} \quad (41)$$

İfadesine ulaştık. Denklem(33)'te ideal gazın kimyasal potansiyelini bulmuştuk. Tepkimenin elemanlarının gaz olanlarını ideal gaza yaklaştırırsak eğer,

$$\begin{aligned} \mu_i &= \tau(\ln n_i - \ln c_i); \quad c_i := n_{qi} Z_{(int)i} \Rightarrow \\ \tau \sum_i \nu_i (\ln n_i - \ln c_i) &= 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i \ln n_i = \sum_i \nu_i \ln c_i \Rightarrow \ln \prod_i n_i^{\nu_i} = \ln \prod_i c_i^{\nu_i} \\ \boxed{\prod_i n_i^{\nu_i} = \prod_i c_i^{\nu_i} := K(\tau)} & \quad (42) \end{aligned}$$

Sonunda tanıdık ifadeyi çıkardık. Katsayılar üslere geçti ve toplam çarpıma dönüştü çünkü logaritma fonksiyonunda katsayıları argümanın üssü olarak yazabiliriz ve logaritmaların toplamı argümanların çarpımının logaritmasını verir. Nihayet denge sabitine ulaşmış olduk. Hemen basit bir örnekte denge sabitini hesaplayalım,



Bu gibi bir durumda denge sabiti aşağıdaki ifadeye eşit olur¹,

$$K = \prod_i n_i^{\nu_i} = \frac{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

Denge sabitinin bize sağladığı avantaj, bir durumda sistemdeki farklı elemanların konsantrasyonlarını bildiğimiz sürece denge sabitini hesaplayabiliriz ve sıcaklık değişmediği takdirde sisteme molekül eklense bile bu sabit aynı kalacaktır. Bu sayede yeni elemanların konsantrasyonlarını hesaplayabiliriz.

¹Bu ifade sanki yukarıda verilen ν tanımıyla çelişiyormuş gibi gözüküyor, yani denklemin sağ tarafının değil de sol tarafının katsayıları negatif alınmış gibi. Bu açıkça görüldüğü üzere hiçbir şey değiştirmez. Eğer x sabitse $1/x$ de sabittir. Bu denklemdeki gibi yazmayı tercih ettim çünkü bu daha yazgın olarak kullanılıyor.