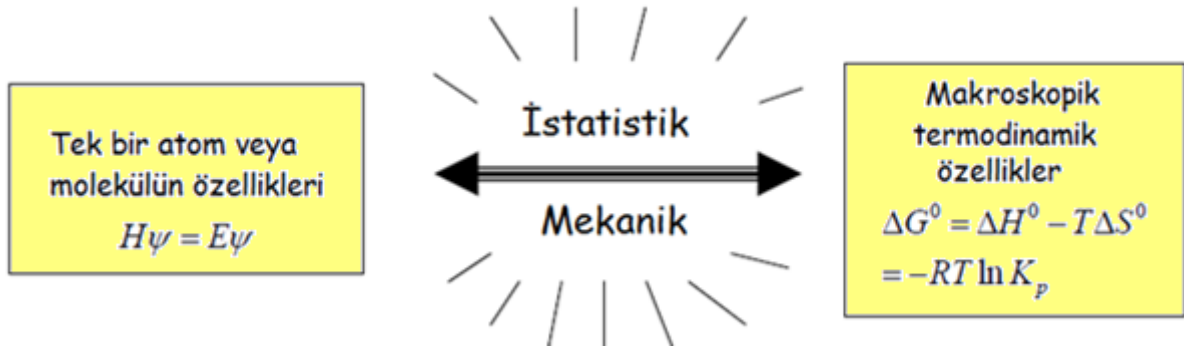


5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

İSTATİSTİK TERMODİNAMİK



İstatistik mekaniğin amacı: Makroskopik termodinamik özellikleri mikroskopik atomik veya moleküler özellikler cinsinden tanımlamak

Bir sistemin özellikleri iki seviyede tanımlanabilir :

1) Makroskopik termodinamik tanımlama örneğin. $p, V, n, C_v, H, A, G, \dots$

2) Mikroskopik tanımlama

Her molekülün halini tanımlar

Klasik mekanik veya kuantum mekaniği kullanır

10^{23} 'den fazla değişken vardır! Onları her 10^{-15} saniyede bir güncellememiz gerekir

Hem klasik hem de kuantum tanımı pratik değildir. İstatistik mekanik makroskopik mekaniği istatistik terimler cinsinden tanımlar yani "ortalama" veya "en olası" sonuçları verir

Bir sistemin belli bir enerjiye sahip halde bulunma olasılığı

Fonksiyonel form nedir?

ε_i ve ε_j bağımsız enerjileri için ortak olasılık bunların olasılıklarının çarpımıdır

$$P_{ij}(\varepsilon_i + \varepsilon_j) = P_i(\varepsilon_i)P_j(\varepsilon_j)$$

Buna

$$P_{ij}(\varepsilon_i + \varepsilon_j) e^{C(\varepsilon_i + \varepsilon_j)} = e^{C\varepsilon_i} e^{C\varepsilon_j} \quad (C \text{ bir sabit})$$

üstel bir ifade geçerli olmalıdır.

Yüksek enerjili hallerin olasılığının düşük enerjili hallerden düşük olmasını ve yüksek T değerlerinde bu olasılığın artmasını bekleriz. Yani önemli olan şey ε_i 'nin T'ye oranıdır.

Buradan

$$P_i(\varepsilon_i) \approx e^{-C\varepsilon_i/T} \quad (C \text{ bir sabit} > 0)$$

olduğu öngörülebilir.

veya daha yaygın olarak

$$P_i(\varepsilon_i) \propto e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (\text{Boltzman olasılık dağılımı})$$

Burada $k = R / N_A = 1,38 \times 10^{-16}$ erg/K olup Boltzman sabiti olarak bilinir

Enerjileri ε_i ve ε_j olan i ve j halleri için olan bağıl olasılık

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{e^{-\varepsilon_j/kT}} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/kT}$$

Sadece bağıl değil mutlak olasılıkları bulmak için

$$P_i(\varepsilon_i) \propto e^{-\varepsilon_i/kT} = a e^{-\varepsilon_i/kT}$$

yazalım

Tüm haller için olan olasılıkların toplamı 1 olmalıdır

$$\sum_i P_i = 1 = a \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \Rightarrow a = \frac{1}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

Buradan i halinde olma olasılığı

$$P_i = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

Bütün bir sistem veya molekül kümesinin bir E_i enerjisine sahip olan i halinde bulunma olasılığı

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

Dönüşüm fonksiyonları

Moleküler dönüşüm fonksiyonu $q \equiv \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$

Kanonical dönüşüm fonksiyonu $Q \equiv \sum_i e^{-E_i/kT}$

olasılıkların mevcut olan farklı haller arasında nasıl paylaşıldığının ölçütüdür. Bunlar birimsiz sayılardır.

Örnek : $T \approx 0K$ ' mükemmel kristal örgü yapısı

Temel hal enerjisi $E_0=0$ dersek

Tüm diğer hal enerjileri $\gg kT \Rightarrow Q \approx 1$

$$P_0 = \frac{e^{-E_0/kT}}{(e^{-E_0/kT} + e^{-E_1/kT} + \dots)} = \frac{e^{-E_0/kT}}{e^{-E_0/kT}} = 1$$

Örnek : oda sıcaklığında gaz fazında bulunan atomların mol sayısı

Bu problem kuantum mekaniksel(kutudaki tanecik durumu) veya klasik mekaniksel (farklı kinetik enerjilere sahip sürekli enerjiler)

Veya "örgü" modeli kullanılabilir: mevcut hacim atomik hacme bölünür

$$(1\text{\AA}^3 = 10^{-30}\text{m}^3)$$

Moleküler ötelenme dönüşüm faktörü

$$\sum_i e^{-\epsilon_{i,ötelenme}/kT} = q_{ötelenme} \approx 10^{30}$$

Peki $N=10^{24}$ atom olan bir sistemde kaç tane mikroskopik hal vardır?

Atomları kaç farklı noktaya koyabiliriz:

$$(10^{30})(10^{30})(10^{30})\dots(10^{30}) = (10^{30 \times 24}) = q_{ötelenme}^N$$

Olağanüstü büyük bir sayı! Tanecikler ayrılmamasa mevcut olan ayrılmamayan hal sayısı: Bunu $N!=10^{24}!$ 'e bölmeliyiz

$$Q_{ötelenme} = q_{ötelenme}^N \text{ ayırt edilemeyen tanecikler}$$

$$Q_{ötelenme} = q_{ötelenme}^N / N! \text{ ayırt edilebilen tanecikler}$$

Stirling yaklaşımına göre: $\ln N! = N \ln N - N$ veya $N! \approx e^{-N} N^N$

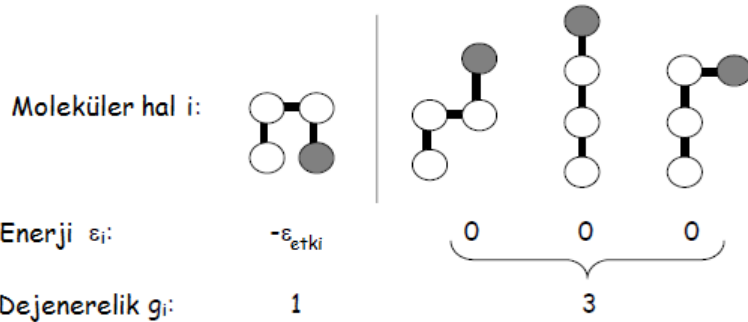
Dolayısıyla

$$Q_{ötelenme} = \frac{q_{ötelenme}^N}{N!} = \frac{q_{ötelenme}^N}{N^N e^{-N}} = \frac{(10^{30})^{30^{24}}}{(10^{30})^{30^{24}} e^{-10^{24}}} = (10^6)^{10^{24}} e^{10^{24}} = (10^6)^{10^{24}} (10^{0,4})^{10^{24}} = 10^{6,4 \times 10^{24}}$$

Daha ufak ama hala çok büyük! Dolayısıyla sistemin herhangi bir hali için olan olasılık olağanüstü küçük. Bu olasılık olağanüstü sayıdaki hallere bölünmüş durumda

Örnek: Protein kıvrılması içeren polimer yapısı

Örneğin uygun etkileşim enerjisi $-\epsilon_{etki}$ 'ye sahip olan (örneğin H bağlarından dolayı) dört polimer alt birimi olsun. Eğer bu kovalent olacak şekilde bağlanmış olan alt birimler "örgü" bölgelerine komşu iseler



Bu basit örnekteki "yapısal" moleküler dönüşüm fonksiyonu

$$q_{\text{yapı}} = \sum_{\text{mikrohaller}, i} e^{-\varepsilon_{i,\text{yapı}}/kT} = e^{-\varepsilon_{\text{etki}}/kT} + e^{0/kT} + e^{0/kT} + e^{0/kT} = e^{-\varepsilon_{\text{etki}}/kT} + 3e^{0/kT} = e^{-\varepsilon_{\text{etki}}/kT} + 3$$

Bu son ifade bize dönüşüm faktörlerinin ilgili mikrohaller yerine enerji seviyeleri ε_i 'nin toplamı cinsinden yazılabileceğini göstermektedir. Eğer dejenereliğe g_i dersek

$$q_{\text{yapı}} = \sum_{\text{enerji}, \varepsilon_i} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-\varepsilon_{\text{etki}}/kT} + 3e^{0/kT} = e^{-\varepsilon_{\text{etki}}/kT} + 3$$

Bu kanonik dönüşüm faktörlerine de yapılabilir. Buradaki dejenereliğe Ω_i dersek

$$Q = \sum_{\text{haller}, i} e^{-E_i/kT} = \sum_{\text{enerji}, E_i} \Omega_i e^{-E_i/kT}$$

Q'dan tüm termodinamik fonksiyonlar hesaplanabilir!!