

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

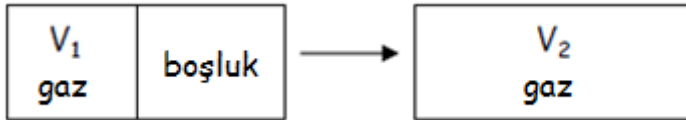
Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

İSTATİSTİK TERMODİNAMİK

Makroskopik termodinamik sonuçların hesabı

Entropiye dayanan örnekler :

Bir gazın serbest genişmesi

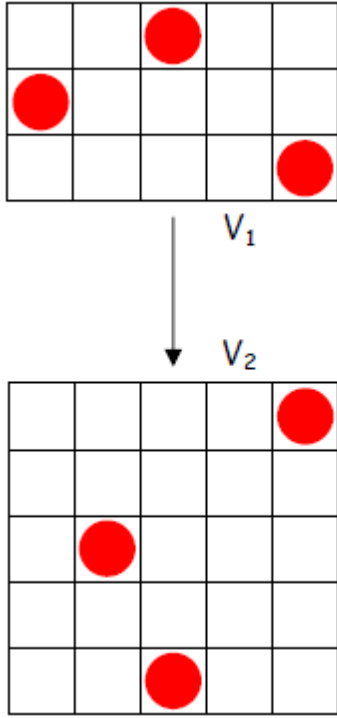


İdeal gazın ötelenmesi için örgü modeli

Moleküler hacim = v , toplam hacim= V olsun

Tüm moleküler yerler aynı enerjiye sahip olsun $\epsilon_{ötelenme} = 0$

Tüm sistem mikrohalleri aynı enerjiye sahip olsun $E_{ötelenme} = 0$



Her hal için $S = k \ln \Omega$ değerini hesaplayınız

Moleküler dejenerelik $g = V/v$

Sistemin dejenereliği $\Omega = g^N / N! = (V/v)^N / N!$

V_1 hacminden V_2 hacmine olan genişleme için

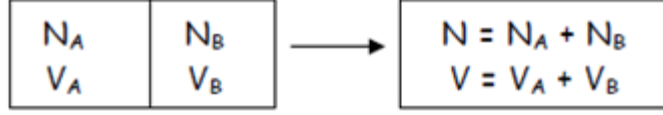
$$\Delta S = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k \ln \frac{(V_2/v)^N / N!}{(V_1/v)^N / N!}$$

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Bu size aşina gelmiş olmalı! Hatırlanacağı gibi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ idi

Beklediğimiz gibi entropi değişimi pozitif ve serbest enerji değişimi negatiftir

İdeal gaz karışımı

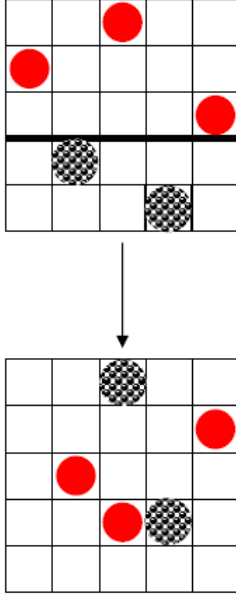


A ve B'nin başlangıç şartlarının (p,T) karışım için olan şartlarla (p,T) aynı olduğunu farz edelim

Moleküler hacimlerin ve örgü hücre boyutlarının aynı olduklarını farz edelim. Bu durumda başlangıçta

$$S_1 = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = k \ln \Omega_A \Omega_B = k \ln \frac{(V_A/v)^{N_A}}{N_A!} \frac{(V_B/v)^{N_B}}{N_B!}$$

Karışmadan sonra : N_A molekül A ile N_B molekül B'yi V/v örgü noktalarına kaç şekilde dağıtılabileceğini sayınız



Önceden olduğu gibi V/v bölgesine N tane molekülü dağıtabilme sayısı $(V/v)^N$ olur.

Ayırt edilememeden kaynaklanan hatayı düzeltmek için bunu $N_A!N_B!$ 'ye bölelim

Dolayısıyla en son haldeki entropi

$$S_2 = k \ln \Omega = k \ln \frac{(V/v)^N}{N_A!N_B!}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{(V/v)^N}{N_A!N_B!} - k \ln \frac{(V_A/v)^{N_A}}{N_A!} \frac{(V_B/v)^{N_B}}{N_B!} = k \ln \frac{(V/v)^{(N_A+N_B)}}{(V_A/v)^{N_A} (V_B/v)^{N_B}} = k \ln \frac{V^{N_A} V^{N_B}}{V_A^{N_A} V_B^{N_B}}$$

Başlangıç basınçları aynı olduğundan mol kesirleri

$$x_A = V_A / V = N_A / N \text{ ve } x_B = V_B / V$$

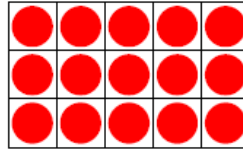
$$\Delta S = k \ln \frac{V_A^{N_A} V_B^{N_B}}{V_A^{N_A} V_B^{N_B}} = -k \ln x_A^{N_A} - k \ln x_B^{N_B} = -Nk(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (> 0)$$

Basit bir mikroskopik model ile makroskopik entropi değişimini bulabiliriz

İdeal sıvı karışımı

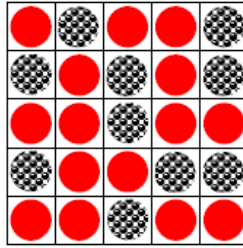
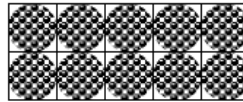
Buradaki örgü modeli gazlardan farklıdır çünkü buradaki tüm hücreler işgal edilmiştir. Dolayısıyla saf sıvı için bir düzensizlik söz konusu değildir

$$S_A = k \ln \Omega_A = k \ln 1 = 0$$



+

$$S_B = k \ln \Omega_B = k \ln 1 = 0$$



Karışımında ise N molekül için N tane yer vardır:

Buna göre birinci molekülün N tercihi varken ikincinin tercihi (N - 1)

Bu molekülleri mevcut bölgelere kaç şekilde yerleştirebileceği = N!

Bunu $N_A! N_B!$ 'ye bölerek fazla sayımdan gelen hatayı da ortadan kaldırırsak

$$\Delta S_{kar} = S_{kar} - (S_A + S_B) = S_{kar} = k \ln \Omega_{kar} = k \ln \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

Stirling yaklaşımına göre $\ln N! \approx N \ln N - N \Rightarrow$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{kar}} &= Nk \ln N - Nk - (N_A k \ln N_A - N_A k + N_B k \ln N_B - N_B k) \\ &= (N_A + N_B) k \ln N - N_A k \ln N_A - N_B k \ln N_B = N_A k \ln \frac{N}{N_A} + N_B k \ln \frac{N}{N_B} \\ &= -Nk(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)\end{aligned}$$

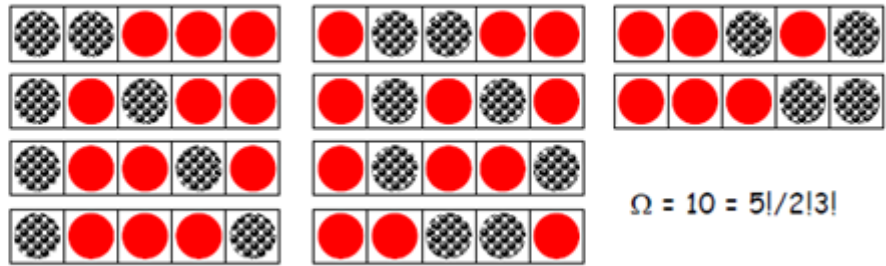
Gerçek bir sıvıda yerleşme düzensizliği, moleküler dönme gibi ek haller bulunur. Ancak bunlar hem saf sıvılarda hem de karışımlarda söz konusu olduklarından ΔS_{kar} genel olarak moleküler yerlerindeki düzensizlikten kaynaklanır ki bu husus örgü modeliyle gayet iyi açıklanabilir

Basit örnek

2 molekül A ve 3 molekül B'yi karıştıralım



Kaç tane belirgin düzenleme Ω vardır?

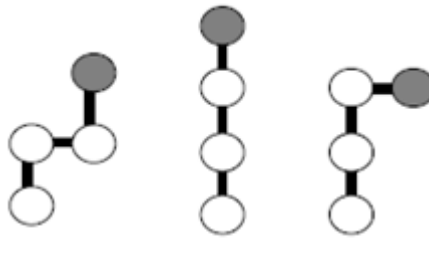
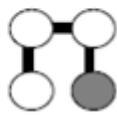


$$\Omega = 10 = 5! / 2!3!$$

Enerji ve entropi değişimleri

Daha önceden dört farklı yapısal şekil alan bir polimerle ilgili bir örnek görmüştük

Moleküler hal:



Enerji ϵ :

0

ϵ_{etki} ϵ_{etki} ϵ_{etki}

Dejenerelik g:

1

3

Sıfır enerji olarak temel hal enerjisini tanımlamıştık. Burada yapısal bölünme fonksiyonu

$$\begin{aligned}q_{\text{yapı}} &= \sum_{\text{hallerj}} e^{-\epsilon_{i,\text{yapı}}/kT} = e^{0/kT} + e^{-\epsilon_{\text{etki}}/kT} + e^{-\epsilon_{\text{etki}}/kT} + e^{-\epsilon_{\text{etki}}/kT} \\ &= \sum_{\substack{\text{enerji seviyeleri} \\ \epsilon_i}} g_{\epsilon_i} e^{-\epsilon_{i,\text{yapı}}/kT} = e^{0/kT} + 3e^{-\epsilon_{\text{etki}}/kT} = 1 + 3e^{-\epsilon_{\text{etki}}/kT}\end{aligned}$$

Birbiri ile etkileşmeyen polimer moleküllerinden oluşan bir çözelti için

$$Q_{\text{yapı}} = q_{\text{yapı}}^N = (1 + 3e^{-\varepsilon_{\text{etki}}/kT})^N$$

Buradan termodinamik özellikleri tespit edebiliriz

$$A_{\text{yapı}} = -kT \ln Q_{\text{yapı}} = -NkT \ln(1 + 3e^{-\varepsilon_{\text{etki}}/kT}) = -NkT \ln(1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}})$$

$$U_{\text{yapı}} = -\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{yapı}}}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -N \left(\frac{\partial \ln(1 + 3e^{-\varepsilon_{\text{etki}}/kT})}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -N \frac{3\varepsilon_{\text{etki}} e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}{1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}$$

N'e göre olan enerji ölçekleri: Moleküller birbirleri ile etkileşmediklerinden toplam enerji her moleküllerin tek başlarına sahip olduğu enerjilerin toplamıdır.

Molekül başına düşen ortalama enerji

$$\langle \varepsilon_{\text{etki}} \rangle = \frac{U_{\text{etki}}}{N} = \frac{3\varepsilon_{\text{etki}} e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}{1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}$$

$$\text{Ayrıca } \varepsilon = \sum_i \varepsilon_i P_i = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}_i}}}{q} = \frac{0 + 3\varepsilon_{\text{etki}} e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}{1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}} \text{ olduğunu biliyoruz- aynı sonuç}$$

$$S_{\text{yapı}} = -\frac{A_{\text{yapı}}}{T} + \frac{U_{\text{yapı}}}{T} = k \ln Q_{\text{yapı}} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{yapı}}}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -Nk \ln(1 + 3e^{-\varepsilon_{\text{etki}}/kT}) + \frac{N}{T} \times \frac{3\varepsilon_{\text{etki}} e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}{1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}$$

Ayrıca N için olan ölçekler-her molekülün yaptığı entropi katkısının toplamıdır.

Ortalama moleküler yapısal entropi

$$s_{\text{yapı}} = k \ln(3\varepsilon_{\text{etki}} e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}) + \frac{1}{T} \times \frac{3\varepsilon_{\text{etki}} e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}{1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}$$

Yüksek-T(düşük- β) sınırında bu değer beklenildiği gibi $k \ln(4)$ dür. Düşük T sınırında ise $k \ln(1)=0$ dır

$$\mu_{\text{yapı}} = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT \ln(1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}})$$

Kimyasal potansiyel molekül başına olan A değeridir , N için olan A ölçeği de kısaca A/N'dir

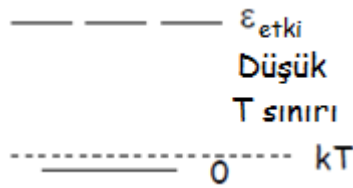
$$C_{V_{\text{yapı}}} = \left(\frac{\partial U_{\text{yapı}}}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{1}{kT^2} \left(\frac{\partial U_{\text{yapı}}}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{3\varepsilon_{\text{etki}} e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}}{1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}} \right)$$

$$= - \frac{3\varepsilon_{\text{etki}} N}{kT^2} \times \frac{(1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}})(-\varepsilon_{\text{etki}} e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}) - e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}}(3\varepsilon_{\text{etki}} e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}})}{(1 + 3e^{-\beta\varepsilon_{\text{etki}}})^2}$$

Dolayısıyla her molekül için yapısal bir ısı kapasitesi düşünebiliriz

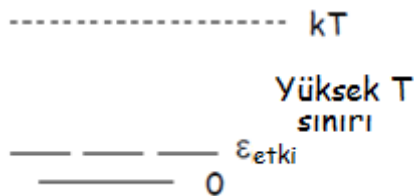
Karmaşık bir fonksiyon fakat sınırları anlaşılabilir

$T \rightarrow 0$ iken $C_{V_{\text{yapı}}} \rightarrow 0$



Düşük T değerlerinde tüm moleküller en düşük seviyelerindedir. Eğer kT sonsuz bir oranda büyürse bile tüm moleküller halen en düşük seviyede kalırlar! Dolayısıyla yapısal enerji $U_{\text{yapı}}$ değişmez

$T \rightarrow \infty$ iken $C_{V_{\text{yapı}}} \rightarrow 0$



Yüksek sıcaklıklarda tüm moleküller seviyeler arasında eşit olarak dağılmıştır. kT artsa bile bunlar eşit olarak dağılmaya devam edeceklerdir! Dolayısıyla yapısal enerji $U_{\text{yapı}}$ değişmez

Düşük sıcaklık sınırında her serbestlik derecesinde $C_V \rightarrow 0$ olma durumu çok yaygındır çünkü sonunda sadece en düşük seviyenin işgal edildiği bir sıcaklığa erişilir.

Yüksek sıcaklık sınırında belli sayıda seviyeleri olan serbestlik derecesi veya sistemlerde yani mümkün olan en yüksek enerjide $C_V \rightarrow 0$ olur. Bu durumda denge halinde tüm seviyelerin işgal edilme olasılığı eşittir. Bu durum burada tartıştığımız moleküler yapısı veya çekirdek veya elektronların spin durumlarında söz konusudur.