

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

MODEL SİSTEMLER

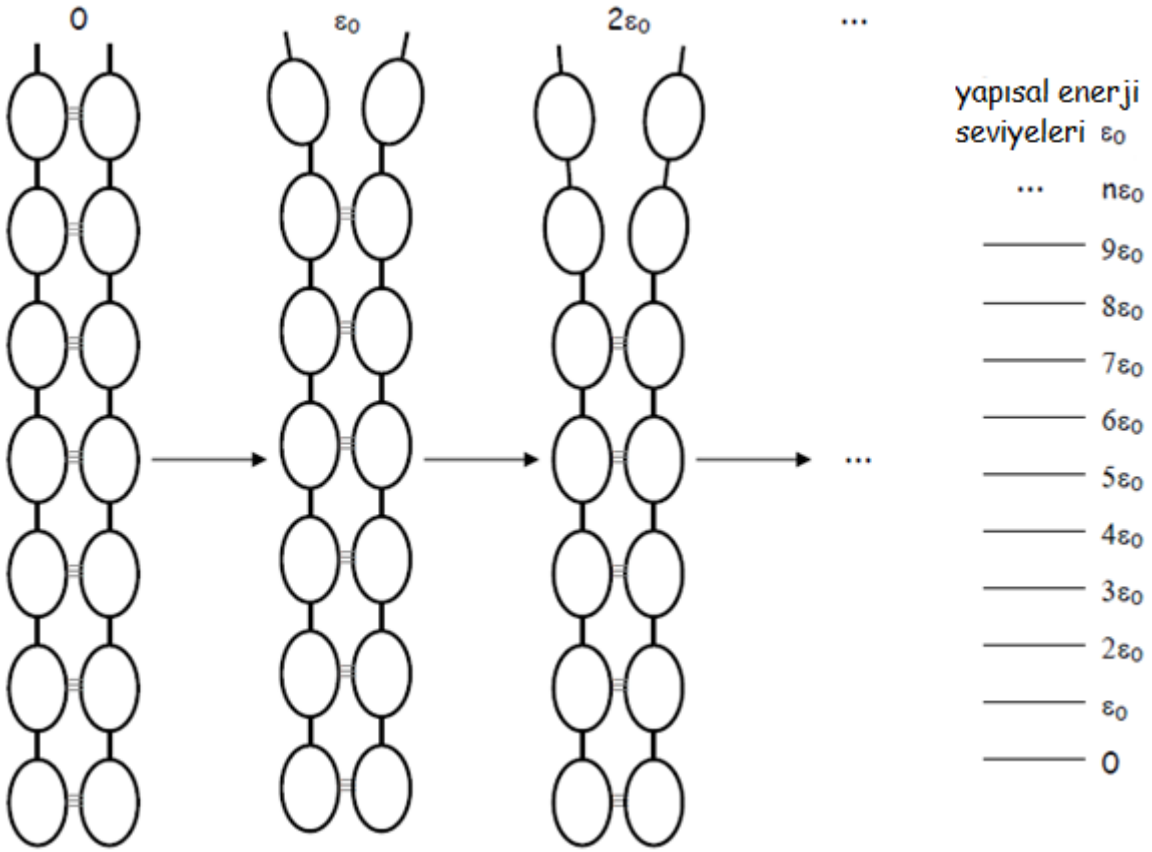
Moleküler geçiş, dönme ve titreşim için olan QM enerji seviyeleri ile başlamak suretiyle bu serbesti dereceleri için q ve Q tüm termodinamik için çözüm yapılabilir. Elde edilen sonuçlar moleküler istatistiğin temelini teşkil eder .

Burada klasik model için QM titreşimlerine uyan bir çözüm yapacağız ve elde ettiğimiz sonuçları ötelenme ve dönme için olanlarla (türetilmiş olanlar değil verilenler) karşılaştıracamız

Çift-örgülü polimer modeli

Bir örgüde olan monomer diğer örgüdeki ile etkileşir .

Her monomer çifti için olan etkileşim enerjisi $-\epsilon_0$ Bu örgüler "bir ucundan" koparak uç moleküllerin etkileşimini koparır. Daha sonra bir sonrakini ve daha sonra bir sonraki uca da aynısını yapar. Her koparılmış etkileşim, enerjiyi ϵ_0 kadar artırır. En düşük üç enerji seviyesi diğer enerji seviyeleri aşağıda gösterilmiştir



Dejenere olmayan ve birbirinden ε_0 enerjisi ile ayrılmış olan dejenere olmayan eşit aralıklı seviyeler : $\varepsilon = n\varepsilon_0$ (n =bir tamsayı)

Çok uzun bir polimer için çok sayıda seviye vardır. $q_{\text{yapı}}$ içinde bulunan haller için toplamı sonsuza kadar taşıyabiliriz çünkü en yüksek enerjiler zaten kT 'den çok daha büyüktür (yani toplamdaki ilgili terimler ihmal edilebilir)

$$q_{\text{yapı}} = \sum_n e^{-\varepsilon_n / kT} \approx \sum_n e^{-n\varepsilon_0 / kT} = 1 + e^{-\varepsilon_0 / kT} + e^{-2\varepsilon_0 / kT} + e^{-3\varepsilon_0 / kT} + \dots$$

$$= 1 + e^{-\varepsilon_0 / kT} + (e^{-\varepsilon_0 / kT})^2 + (e^{-\varepsilon_0 / kT})^3 + \dots \equiv 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x} \text{ burada } x \equiv e^{-\varepsilon_0 / kT}$$

$$q_{\text{yapı}} = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon_0 / kT}}$$

$q_{\text{yapı}}$ son derece basit kapalı bir şekil alır ve her şey bunu takip eder

$$Q_{\text{yapı}} = (q_{\text{yapı}})^N = \left(\frac{1}{1 - e^{-\varepsilon_0/kT}} \right)^N$$

$$A_{\text{yapı}} = -kT \ln Q_{\text{yapı}} = -NkT \ln q_{\text{yapı}} = -NkT \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\varepsilon_0/kT}} \right) = NkT \ln(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})$$

$$\mu_{\text{yapı}} = \left(\frac{\partial A_{\text{yapı}}}{\partial N} \right)_{T,V} = Nk \ln(1 - e^{-\varepsilon_0/kT}) \quad A_{\text{yapı}} \text{ N'e göre derecelendirilirse, } \mu_{\text{yapı}} = A_{\text{yapı}} / N$$

$$U_{\text{yapı}} = NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{yapı}}}{dT} = -NkT^2 \left(\frac{1}{1 - e^{-\varepsilon_0/kT}} \right) \left(-e^{-\varepsilon_0/kT} \right) \left(\frac{\varepsilon_0}{kT^2} \right) = N\varepsilon_0 \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})} = N\varepsilon_0 \left(\frac{1}{e^{-\varepsilon_0/kT} - 1} \right)$$

$$C_{V\text{yapı}} = \frac{dU_{\text{yapı}}}{dT} = N\varepsilon_0 \frac{-e^{-\varepsilon_0/kT} \left(-\frac{\varepsilon_0}{kT^2} \right)}{(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})} = Nk \left(\frac{\varepsilon_0}{kT^2} \right)^2 \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{(e^{\varepsilon_0/kT} - 1)^2}$$

$$S_{\text{yapı}} = -\frac{A_{\text{yapı}}}{T} + \frac{U_{\text{yapı}}}{T} = Nk \left[-\ln(1 - e^{-\varepsilon_0/kT}) + \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{(e^{\varepsilon_0/kT} - 1)^2} \right]$$

$U_{\text{yapı}}$ ve $C_{V\text{yapı}}$ değerleri yüksek ve düşük sıcaklık sınırlarında özellikle önemlidir.

Her ikisinde N'e göre derecelendirilebildiğinden molekül başına olan değerleri bulunabilir .

Düşük sıcaklık sınırında $U_{\text{yapı}} = 0$ ve $C_{V\text{yapı}} = 0$ dır. Daha önceden gördüğümüz gibi düşük sıcaklık değerlerinde tüm moleküller temel halde olup sıcaklıktaki ufak bir değişme onların konumlarını değiştirmez. Dolayısıyla sistemin enerjisi artmaz.

$$\text{Yüksek T sınırı: } \lim_{T \rightarrow \infty} U_{\text{yapı}} = N\varepsilon_0 \frac{1}{(1 + \varepsilon_0/kT - 1)} = NkT, \lim_{T \rightarrow \infty} C_{V\text{yapı}} = Nk$$

kT enerji aralığını bir kere aştımı T'de olan ek bir artış daha yüksek enerji seviyelerinin doldurulmasına sebep olur ancak T ile olan enerji artışı daha fazla olmaz: $U_{\text{yapı}} \propto T$ olduğundan yüksek sıcaklık sınırında $C_{V\text{yapı}}$ T'den bağımsız olur

Entropi ve olasılık dağılımları

Düşük sıcaklık sınırında sadece temel seviye doldurulmuş olduğundan

$$S_{\text{yapı}} = 0 = k \ln \Omega_{\text{yapı}}$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S_{\text{yapı}} = Nk \left[-\ln \left(1 - (1 + \varepsilon_0/kT - 1) + \frac{\varepsilon_0/kT}{1 + \varepsilon_0/kT - 1} \right) \right] = Nk [-\ln(\varepsilon_0/kT + 1)]$$

$$= Nk \ln(\varepsilon_0/kT) = k \ln(\varepsilon_0/kT)^N$$

Ancak yüksek sıcaklık sınırlarında q ve Q için

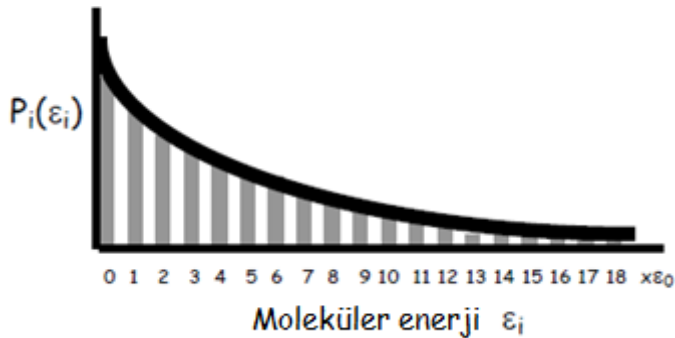
$$\lim_{T \rightarrow 0} q_{\text{yapı}} = 1 = \lim_{T \rightarrow 0} Q_{\text{yapı}} \quad \lim_{T \rightarrow \infty} q_{\text{yapı}} = \frac{kT}{\varepsilon_0}, \quad \lim_{T \rightarrow \infty} Q_{\text{yapı}} = \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^N$$

q molekülün kaç tane hale termal olarak girme hakkı olduğunu gösteren bir ölçüttür

$kT \gg \varepsilon_0$ için bu değer kısaca kT / ε_0 şeklindedir

Eğer $kT = 10 \varepsilon_0$ ise moleküller termal olarak yaklaşık 10 seviyeye girebilirler

Boltzman dağılımı $P_i(\varepsilon_i)$ her hal için olan olasılığı verir



En olası enerji seviyesi ε sıfırdır (dejenere olmayan seviyeler için)

Çok sayıda moleküler seviyeleri doldurulabilir

Ortalama moleküler enerji $\langle \varepsilon \rangle \gg 0$

Sistem enerjisi $U = N \langle \varepsilon \rangle \gg 0$

Enerji seviyeleri tek başlarına büyük farklılıklar gösterebilir ancak sistem enerjisi değil

Peki nasıl?

$$Q = \sum_{\text{sistemin halleri } j} e^{-E_j/kT} = \sum_{\text{Sistemin enerjileri } E_i} \Omega_{E_i} e^{-E_i/kT}$$

$$\text{Ayrıca } P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}} \Rightarrow P_{E_i} = \frac{\Omega_{E_i} e^{-E_i/kT}}{\sum_j \Omega_{E_j} e^{-E_j/kT}} = \frac{\Omega_{E_i} e^{-E_i/kT}}{Q} \text{ olduğunu hatırlayalım}$$

Makroskopik sistem enerjisinin ölçülmesi daima bu sistem enerjisi için $\Rightarrow P(E) \approx 1$ sonucunu vermektedir!

Sistem enerjisi E_i arttıkça sistemin dejenereliği $\Omega(E_i)$ keskin bir artış gösterir. Örneğin $\Omega(0)=0$; $\Omega(\varepsilon_0)=N$; $\Omega(2\varepsilon_0)=N(N-1)/2 \approx N^2/2$ şeklindedir

Buda daha yüksek enerjili sistemlerin olasılığını artırıcı rol oynar.

Sistemin enerjisi arttıkça Boltzman faktörü küçülür

Bu da düşük enerjili sistemlerin olasılığını artırır

Bu ikisi arasındaki denge bir ortalamadır. Olasılık keskin bir tepe verir!

Sistemin enerji ne kadar inip çıkar?

Moleküler ortama enerji $\langle \varepsilon \rangle$, moleküler standart sapma $\sigma \approx \varepsilon$

Sistem enerjisi = $N \times$ moleküler ortalama enerji = $N \langle \varepsilon \rangle$

Sistem standart sapması = $\sqrt{N} \sigma \approx \sqrt{N} \langle \varepsilon \rangle$

Bağıl sistem enerji değişimi = $\frac{\sqrt{N} \langle \varepsilon \rangle}{N \langle \varepsilon \rangle} = \frac{\sqrt{N}}{N} \approx \frac{10^{12}}{10^{24}} = 10^{-12}$

Makroskopik bir sistem için inip çıkmalar olağanüstü küçüktür!

Sabit bir T sıcaklığında sistem entropisi $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$

Ancak entropiyi $S = k \ln \Omega$ şeklinde alabiliriz ki burada $\Omega(E)$ en olası seviyenin dejenereliğidir. Bu bir sakınca yoktur çünkü sistem enerjilerinin aralığı çok ufaktır

Titreşim bölünme fonksiyonları ve termodinamik

Burada kullanılan çift sarmallı polimer modeli molekül ve materyallerin kuantum mekaniksel titreşim şekilleri için aynı enerjileri verir

Klasik titreşim için $E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2 = KE + PE$ burada m kütleyi, v hızı, k da

kuvvet sabitini göstermektedir (sadece bu bölümde bu değer Boltzmann sabiti olarak alınacaktır)

$$\text{Doğal rezonans frekansı } \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Titreşim genliği ve enerjisi her değeri alabilir ve süreklidir.

QM titreşim seviyeleri dejenere olmayıp eşit aralıklarla ayrılmıştır. Bu aralık

$$\varepsilon_0 = h\nu_0 = h \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

şeklinde olup h plank sabitini göstermektedir

Bu problemi daha önce yaptık! Sıfır titreşisel enerji olarak en düşük titreşim seviyeleri alırsak aynı sonuçları elde ederiz

$$q_{\text{tit}} = \sum_n e^{-\varepsilon_n/kT} \approx \sum_n e^{-n\varepsilon_0/kT} = 1 + e^{-\varepsilon_0/kT} + e^{-2\varepsilon_0/kT} + e^{-3\varepsilon_0/kT} + \dots$$

$$= 1 + e^{-\varepsilon_0/kT} + (e^{-\varepsilon_0/kT})^2 + (e^{-\varepsilon_0/kT})^3 + \dots \equiv 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x} \text{ burada } x \equiv e^{-\varepsilon_0/kT}$$

$$q_{\text{tit}} = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon_0/kT}}$$

$$Q_{\text{tit}} = (q_{\text{tit}})^N = \left(\frac{1}{1 - e^{-\varepsilon_0/kT}} \right)^N$$

$$A_{\text{tit}} = -kT \ln Q_{\text{tit}} = -NkT \ln q_{\text{tit}} = -NkT \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\varepsilon_0/kT}} \right) = NkT \ln(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})$$

$$\mu_{\text{tit}} = \left(\frac{\partial A_{\text{tit}}}{\partial N} \right)_{T,V} = Nk \ln(1 - e^{-\varepsilon_0/kT}) \quad A_{\text{tit}} \text{ N'e göre derecelendirilirse, } \mu_{\text{tit}} = A_{\text{tit}} / N$$

$$U_{\text{tit}} = NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{tit}}}{dT} = -NkT^2 \frac{1}{(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})} \left(-e^{-\varepsilon_0/kT} \right) \left(\frac{\varepsilon_0}{kT^2} \right) = N\varepsilon_0 \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})} = N\varepsilon_0 \left(\frac{1}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1} \right)$$

$$C_{V,\text{tit}} = \frac{dU_{\text{tit}}}{dT} = N\varepsilon_0 \frac{-e^{-\varepsilon_0/kT} \left(-\frac{\varepsilon_0}{kT^2} \right)}{(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})} = Nk \left(\frac{\varepsilon_0}{kT^2} \right)^2 \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{(e^{\varepsilon_0/kT} - 1)^2}$$

$$S_{\text{tit}} = -\frac{A_{\text{tit}}}{T} + \frac{U_{\text{tit}}}{T} = Nk \left[-\ln(1 - e^{-\varepsilon_0/kT}) + \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{(e^{\varepsilon_0/kT} - 1)^2} \right]$$

Bu sonuçlar moleküllerde ve malzemelerdeki titreşimler açısından önemlidir

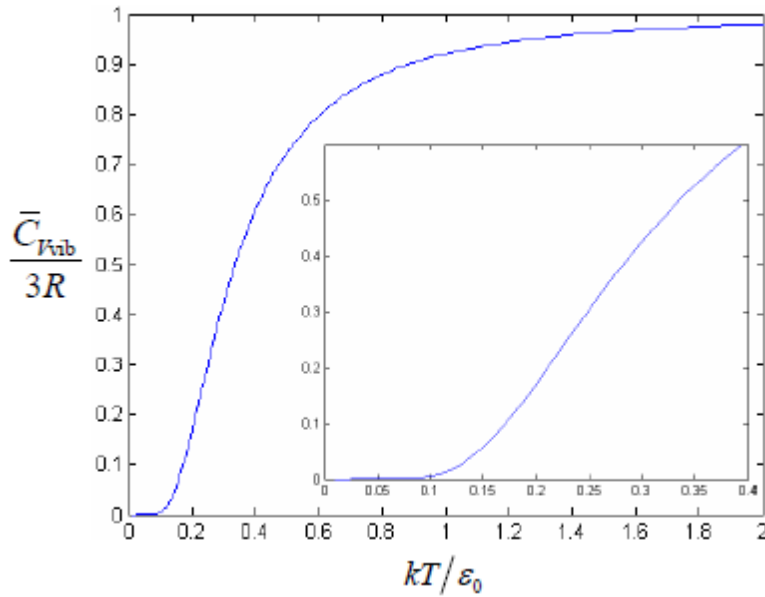
Titreşim enerjisi ve ısı kapasitesi sonuçları ve sınır değerleri

Düşük sıcaklık sınırında : $U_{\text{tit}} = 0$ ($= N(1/2 \epsilon_0)$) , $C_{V\text{tit}} = 0$

Yüksek sıcaklık sınırında: $\lim_{T \rightarrow \infty} q_{\text{tit}} = NkT, \lim_{T \rightarrow \infty} C_{V\text{tit}} = Nk$

Moleküler titreşim frekansları $\sim 1000-3000 \text{ cm}^{-1}$. 300K'de $kT \sim 200 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ oda sıcaklığında moleküllerin çoğu temel haldedir (düşük T sınırı)

Kristal örgü yapısının akustik titreşim frekansı $\sim 30 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ bir çok kristal yüksek T sınırındadır. Mesela N tane molekül için 3N tane titreşim şekli vardır dolayısıyla oda sıcaklığında $C_V = 3Nk = 3nR$. Bu moleküler ağırlıkların tayin edilmesinde kullanıldı



Einstein 1905'de enerjinin sürekli değil kuantlı olduğunu iddia edene dek kimse neden $C_V \rightarrow 0$ olduğunu kimse açıklayamıyordu çünkü bu durumda kT ilk uyarılmış hal enerjisinden çok daha düşük olur(enerjinin sürekli olması durumunda mümkün değildir)

Moleküler ötelenme ve dönme ve enerjinin klasik eş paylaşımı

Buradaki sonuçlar 5.62 istatistik mekanik kursunda çıkarılmıştı(tabi sizin notlarınızda da). Bir tane temel sonuç: Her serbestlik derecesinde(3 tane

ötelenme, 2 veya 3 tane dönme) yüksek sıcaklık sınırında enerji $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2}kT$ ve ısı

kapasitesi $C_V = \frac{1}{2}k$ olur

Buna göre

$$\langle \varepsilon_{\text{ötelenme}} \rangle = \frac{1}{2}kT \times 3 = \frac{3}{2}kT$$

$$\langle \varepsilon_{\text{dönme}} \rangle = \frac{1}{2}kT \times 2 = kT(\text{dogrusal}) \quad \text{veya} \quad \frac{1}{2}kT \times 3 = \frac{3}{2}kT(\text{dogrusal deęęi})$$

$$\langle \varepsilon_{\text{titreşit}} \rangle = kT \text{ her titreşimselikli için}$$

Bu enerjinin kasik eş paylaşımıdır.

Her serbestlik derecesi klasik olarak $\frac{1}{2}mv^2$ şeklinde verilen bir kinetik enerjiye sahiptir (bu enerji dönen cisimlerde $\frac{1}{2}I\omega^2$ olup ω açısal hızı, I 'da inertlik momentini göstermektedir)

Titreşimsel serbestlik derecelerinde kinetik enerji $\frac{1}{2}mv^2$ ve potansiyel enerji de $\frac{1}{2}kx^2$ şeklindedir. Tüm bu karesel enerji terimleri ay^2 şeklinde yazılabilir

Bu serbestlik derecelerinden herhangi biri için olan ortalama enerji

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \text{ şeklinde verilir.}$$

Ama eğer seviyeler birbirine çok yakınsa bu toplama terimlerini integrallere çevirebiliriz. Enerjiyi klasik olarak incelersek

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} ay^2 e^{-ay^2/kT} dy}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2/kT} dy} = \frac{kT \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx} \quad x^2 = ay^2 / kT$$

Payı kısımlara ayırarak integralini alırsak

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} x(xe^{-x^2}) dx && [x \equiv u, xe^{-x^2} \equiv dv, v = (-1/2)e^{-x^2}] \\ &= -\frac{1}{2}xe^{-x^2} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2}kT$$

Burada $\frac{1}{2} kT$ yüksek sıcaklık sınırında kinetik ve potansiyel enerji serbestisi başına olan enerjidir.