

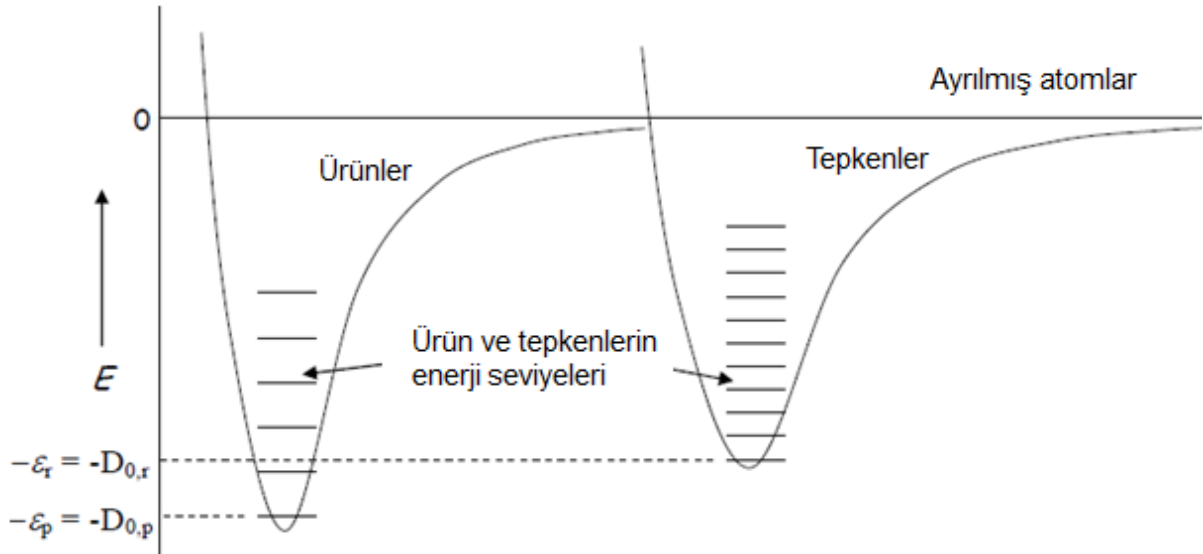
5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

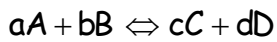
UYGULAMALAR : KİMYASAL VE FAZ DENGELERİ

İstatistik termodinamik kullanarak makroskopik problemleri çözmek için mikroskopik modeller geliştirelim



Kimyasal denge

Gaz Fası: Mikroskopik özellikleri kullanmak suretiyle K_p değerimin hesaplanması



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = cG_c^0 + dG_d^0 - aG_a^0 - bG_b^0$$

Dolayısıyla her tür için G^0 değerine ihtiyacımız var

$$G = A + pV = -kT \ln Q + pV = -kT \ln Q + NkT$$

$$Q = (q_{\text{ötelenme}}^N / N!) q_{\text{iç}}^N$$

$$\ln Q = N \ln(q_{\text{ötelenme}} q_{\text{iç}}) - \ln N! = N \ln(q_{\text{ötelenme}} q_{\text{iç}}) - N \ln N + N = N \ln(q_{\text{ötelenme}} q_{\text{iç}} / N) + N$$

$$G = -kT \ln Q + NkT = -NkT \ln(q_{\text{ötelenme}} q_{\text{iç}} / N) = -NkT \ln(q/N)$$

Gaz fazında olan moleküller için iç serbestlik dereceleri dönme, titreşim ve elektronik seviyelerinden oluşur .

$$q_{\text{iç}} = q_{\text{dönme}} q_{\text{titreşim}} q_{\text{elektronik}}$$

$$q_{\text{elektronik}} = e^{D_0 / kT}$$

Do temel seviyeden itibaren olan ayrışma enerjisi olup genelde diğer hiçbir elektronik seviyenin önemi yoktur

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

Görüldüğü üzere titreşim enerjisinin sıfır değeri olarak en düşük titreşim değerini aldık . Elektronik potansiyel enerjisinin tabanı yerine ayrışma enerjisini almak suretiyle sıfır noktası titreşim enerjisini $q_{\text{elektronik}}$ içine katmış bulunmaktayız

$$kT(300K) \leftrightarrow 200 \text{cm}^{-1}$$

Moleküler titreşim frekansları genellikle 500 cm⁻¹

$q_{\text{titreşim}} \approx 1$ - Bunu hesaplamamız gerekir ama o kadar büyük değildir

Şu ana kadar $q_{\text{dönme}}$ 'yi incelemedik. Burada seviyeler EŞİT OLARAK AYRILMAMIŞTIR: $\varepsilon_{\text{dönme}} = J(J+1) \varepsilon_{0,\text{dönme}}$ olup burada $J=0,1,2,\dots$ ve

$$\varepsilon_{0,\text{dönme}} \approx 1 \text{cm}^{-1}$$

Yüksek sıcaklık sınırında : $q_{\text{dönme}} = kT / \varepsilon_{0,\text{dönme}} \approx 100-1000$

Daha önceden $q_{\text{ötelenme}} \approx 10^{30}$, $q_{\text{ötelenme}} / N \approx 10^6$.

Çok sayıdaki türün kimyasal denge halinde olması durumunda her tür için Ni değeriyle ve pV teriminde kısmi basınçları kullanmamız gerekir

$$G_i = -N_i kT \ln(q_i / N_i) = -n_i RT \ln(q_i / N_i)$$

$$\bar{G}_i = -RT \ln(q_i / N_i) = \bar{G}_i^0 + RT \ln(p_i / p^0)$$

$$\bar{G}_i^0 = -RT \ln\left(\frac{q_i}{N_i} \frac{N_i kT}{p^0 V}\right) = -RT \ln\left(\frac{q_i kT}{p^0 V}\right)$$

Örnek: 300K deki basit bir reaksiyon alırsak $A-B + C-D \rightarrow A-C + B-D$

Tüm moleküllerin yüksek titreşim enerjilerine sahip olduğunu düşünelim yani \Rightarrow tüm türler için $q_{\text{titreşim}} \approx 1$ olsun. Ötellenme ve dönme yüksek sıcaklık değerlerinde olsun

Dönme enerjileri de benzer olsun (bu inertlik momentine bağlıdır) $\Rightarrow q_{\text{ötellenme}}$ ve $q_{\text{dönme}}$ katkıları eşittir

$$\Delta \bar{G}_i^0 = -RT \ln\left(\frac{q_{AC} q_{BD}}{q_{AB} q_{CD}}\right) = -RT \ln K_p$$

$$K_p = \frac{q_{AC} q_{BD}}{q_{AB} q_{CD}} = \frac{e^{D_{0,AC}/kT} e^{D_{0,BD}/kT}}{e^{D_{0,AB}/kT} e^{D_{0,DC}/kT}} = e^{(D_{0,AC} + D_{0,BD} - D_{0,AB} - D_{0,DC})/kT}$$

Burada sadece ayrışma enerjileri önemlidir çünkü diğer serbestlik dereceleri eşit katkı yapar. Genellikle enerji etkileri kimyasal dengelerde büyük rol oynar

Epey basit bir durum: $aA \rightleftharpoons bB$ şeklinde bir katı hal kimyasal tepkimesi alalım (örneğin organik bir moleküler kristalin dimerleşmesi)

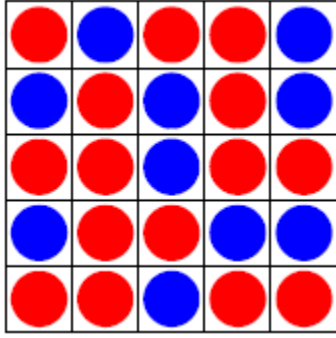
Elimizde N_A tane A ve N_B tane B molekülü olsun, $N_A + N_B = N$

pV de bir ötellenme veya dönme yoktur tüm değişim elektronik ve titreşim enerjilerinde olur

Eğer titreşim frekansları eşitse yalnızca ayrışma enerjileri arasındaki fark gerekir

$$Q = \sum_{i, \text{mikrohaller}} e^{-E_i/kT} = \sum_{E_i, \text{enerjiler}} \Omega(E_i) e^{-E_i/kT}$$

İki türün karışması için olan entropiyi hatırlayın



$$Q = \sum_{E_i, \text{enerjiler}} \Omega(E_i) e^{-E_i/kT} = \sum_{N_A=0}^N \frac{N!}{N_A! N_B!} e^{(N_A D_A + N_B D_B)/kT} = \sum_{N_A=0}^N \frac{N!}{N_A! N_A!} e^{(N_A/kT)^{N_A}} e^{(N_B/kT)^{N_B}}$$

$$= \sum_{N_A=0}^N \frac{N!}{N_A! N_A!} q_A^{N_A} q_B^{N_B} = (q_A + q_B)^N = q_A^N (1 + s)^N \quad \text{burada} \quad s = q_B / q_A = e^{(D_B - D_A)/kT} = e^{\Delta D_0 / kT}$$

Binom teoremi toplam için basit kapalı bir form verir

Burada enerjinin sıfır olduğu değeri $-D_A$ olarak almak çok kolaylık sağlar çünkü bu durumda $q_A = 1$ olur

$$Q = (1 + s)^N = 1 + a_1 s + a_2 s^2 + a_3 s^3 + \dots + a_N s^N$$

Temel seviyede tüm A molekülleri bulunur

Sistem enerjisi $E(N_B) = N_B \Delta D_0$

Sistemin bu enerjiye sahip olma olasılığı

$$p(N_A) = a_N s^{N_A} / Q$$

B moleküllerinin ortalama enerjisi

$$\langle N_B \rangle = \sum_{N_B} N_B p(N_B) = \frac{1 + 2a_1 s + a_2 s^2 + 3a_3 s^3 + \dots + N a_N s^N}{Q} = \frac{s}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial s} \right) = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln s} \right)$$

$$\text{ve } \langle E \rangle = U = \langle N_B \rangle \Delta D_0$$

Eğer titreşim enerjileri fark ediyorsa q_{tit} değerinin de katılması gerekir

Genel olarak seviyeler arası mesafe az olduğundan türlerde düşük titreşim frekansı daha yaygındır dolayısıyla ilgili türün çok sayıda düşük enerjili hali vardır

Kovalent bağların işe karıştığı kimyasal tepkimelerde bağ enerjileri entropiden daha önemlidir. Burada bize gösterilen inceleme CO kristalinde CO moleküllerinin dönmesinden kaynaklanan ufak değişimleri bulmakta da kullanılabilir

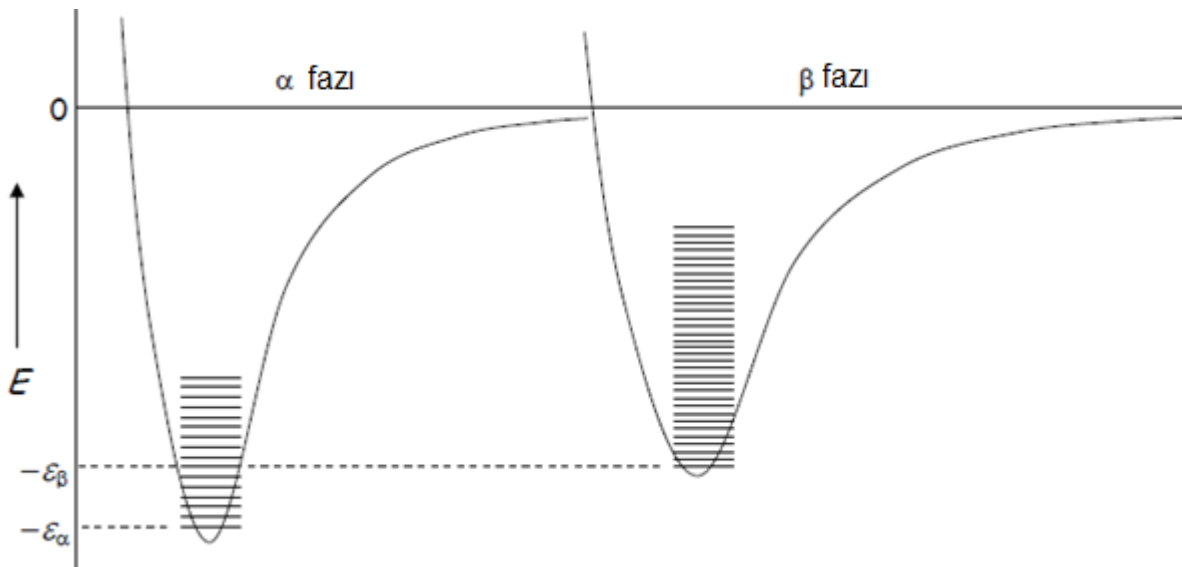
Bu irdelemede farklı birim hücreleri arasında hiçbir etkileşim olmadığına farz edildiğine dikkat ediniz . Bu şekilde denge ile sıcaklık arasında epey yumuşak bir bağımlık sağlanır .

Katı-katı faz dengeleri

Farklı kristal fazları arasındaki faz geçişlerini irdelemek kimyasal tepkimelerden daha kolay olabilir çünkü burada her sıcaklıkta sadece bir tek hal söz konusudur: ya α fazındaki kristal ya da β fazındaki kristal

Örnek problem

Kristalli α ve β fazları için olan Eintein modelinde frekanslar ν_α, ν_β olup atom başına olan bağlanma enerjileri de $-\varepsilon_\alpha$ ve $-\varepsilon_\beta$ şeklindedir



Bağlanma enerjileri de aynen ayrışma enerjileri gibidir. Sıfır noktası titreşim enerjisini içerdiklerinden bunun ayrı bir şekilde irdelenmesi gerekmez

Basit ilk prensipler modelini kullanmak suretiyle faz geçisi sıcaklığını tahmin etmek mümkündür

Faz geçişleri yüksek bağlanma enerjisi olan fazın(örneğin α fazı) aynı zamanda daha yüksek titreşim frekansına sahipse meydana gelebilir

Ancak bu irdelemede *tam bir bütünlük* farz edilmiştir .Kristal tamamen ya bir fazdadır yada öbüründe.Bu dengenin sıcaklığa çok keskin bir şekilde bağlı olmasına sebep olur.

Birçok ara durumda oluşabilir

Örnek: Biyopolimerlerde sarmal-makara(ing.helix-coil) geçişleri. Segmentler arasındaki etkileşim birkaç uzun segmentin sarmal veya makara şeklinde birçok ufak segmentten daha kararlı olmasını sağlar.(ferromagnetik bir kristalde magnetic ve magnetik olmayan kısımların olması ve her türlü etkileşimde olduğu gibi). Bu durumda sıcaklığa bağlılık o kadar keskin değildir ancak etkileşimin olmadığı sınırdaki gibi yavaş yavaş bir değişimde göstermez)

Ek örnek ($q_{\text{ötelenme}}$ için olan QM sonuçlarını kullanarak)

Biz aynı zamanda katı-gaz dengesini de hesaplayabiliriz örneğin kristalin buhar basıncını . Sadece çtelenme bölüşüm fonksiyona sahip olan tek atomlu bir ideal gaz alalım)

$$Q^g = q_{\text{ötelenme}}^N / N! = \frac{\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N}{N!} \quad A^g = -kT \ln Q^g \quad \mu^g = \left(\frac{\partial A^g}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$\ln Q^g = N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V - N \ln N + N$$

$$\left(\frac{\partial \ln A^g}{\partial N} \right)_{T,V} = \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V - \ln N - 1 + 1 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N}$$

$$\mu^g = -kT \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p} \text{ (ideal gaz)}$$

Denge şartı : $\mu^k = \mu^g$

$$\mu^k = -\varepsilon - 3kT \ln \left(\frac{kT}{h v_E} \right) = \mu^g = -kT \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{p}$$

$$\varepsilon = kT \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{p} \left(\frac{h v_E}{kT} \right)^3 = -kT \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} v_E^3}{(kT)^{1/2} p}$$

$$p = \frac{(2\pi m)^{3/2} v_E^3}{(kT)^{1/2} e^{\varepsilon/kT}}$$

Bu kristalin buhar basıncı p(T)'yi verir! Basınç yüksek bağlanma enerjisi veya düşük T değerlerinde beklenildiği gibi çıkar . Düşük titreşim frekansında kristalde daha yüksek entropiye sebep olduğundan düşük basınç verir .

Dolayısıyla buradan sadece makroskopik terimlerle tanımladığımız p-T faz diyagramını hesaplayabiliriz