

MIT Açık Ders Malzemeleri  
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Fizikokimya II  
2008 Bahar

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.

## **Ders 1: Topluluklar => **Topluluklar toplulukları, Ergodik Hipotezi****

### KAPSANAN BAŞLIKLAR

Bu, makroskobik olgular için mikroskobik modellerin oluşturulmasına ilişkin bir derstir. İlk yarının tamamına yakın çoğunluğu tanecikler arası etkileşimlerin ihmal edilebildiği ve taneciklerin basit enerji seviyesi formülleri ile (Kuantum Mekaniği 5.61 veya Klasik Mekanikten) yeterince tanımlandığı idealize edilmiş sistemlerle ilgilidir. İkinci yarı, katılarda ve gaz fazı çarpışmalarında ve kimyasal tepkimelerde olduğu gibi etkileşen atomlar, ideal olmayan durumlarla ilgilidir.

#### I. Denge İstatistiksel Mekaniği (J. W. Gibbs)

Makroskobik özellikler için mikroskobik temeller

#### **Denge Termodinamiği:5.60**

U, H, A, G, S,  $\mu$ , p, V, T,  $C_V$ ,  $C_p$   
(mikroskobik hiçbir şeyin gerekmediği)

ideal gaz, ideal çözelti

faz geçişleri

kimyasal denge

#### **Dengesizlik**

Kimyasal kinetik, Arrhenius taşınımı

#### **Kuantum Mekaniği:5.61**

öteleme  $\leftrightarrow$  kutuda tanecik

nükleer spin

dönme

titreşim

elektronik

elektronlar, atomlar, moleküller,

fotonlar

permütasyon simetrisi

spektroskopisi

#### **Klasik Mekanik:8.01**

Newton Kanunları

Kinematik, Faz uzayı

#### **İstatistiksel Mekanik:5.62**

mikrodan (tek molekül özellikleri) makro (YIĞIN)

idealize edilmiş mikro (tanecikler arası etkileşim yok)

idealize etkileşimler (model kurulması için ipuçları)

katılar için modeller: ısı kapasitesi, elektriksel iletkenlik

#### **Gazların Kinetik Teorisi**

(Çarpışma Teorisi)

taşınım (kütle, enerji, momentum)

Geçiş Hali Teorisi

## II. Katı-Hal Kimyası

katılar için modeller

mikroskobik etkileşimlerden makroskobik özelliklerin tahmini

## III. Kinetik Modeller

### • Gazların Kinetik Teorisi(Boltzman)

- hız dağılım ortalamalarından elde edilen yığın özellikleri
- ist.mek .den .daha az etkili fakat günlük olaylara uygulanması daha basit
- taşınım özellikleri — dengeye relaksasyon

## IV. Reaksiyon HızlarıTeorisi

mikroskobik özellikler ve makroskobik tepkime hızı arasında köprü:birçok mikroskobik çarpışma sonucu

Çarpışma Teorisi- kinetik teoriye dayalı- tepkimeye yol açan etkin çarpışma kesri

Geçiş-Hali Teorisi — özel bir halin ( geçiş hali) doldurulmuş olduğu istatis.mek. olasılığa dayalı

tepkime dinamiği,potansiyel enerji yüzeyleri

## Ders-Dışı

### Termodinamiğin Ayrıntılı Tekrarı

Birinci Kanun:  $dU = \delta q + \delta w$   
 $\oint dU = 0$

Hal fonksiyonları ve doğal değişkenlerinin tam dizinini bulunuz :

$$U(S, V, \{n_i\})$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (T_{\text{çvr}}, p_{\text{dış}})$$

$$H = U + pV$$

$$H(S, p, \{n_i\})$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$A = U - TS$$

$$A(T, V, \{n_i\})$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$G = H - TS = A + pV$$

$$G(T, p, \{n_i\})$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Birçok büyüklük kısmi türevler cinsinden tanımlanır.

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{n_i\}} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, \{n_i\}}$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{n_i\}} = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \{n_i\}}$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, \{n_i\}} = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \{n_i\}}$$

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \{n_i\}} = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{n_i\}}$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \{n_j\}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, \{n_j\}} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, \{n_j\}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_j\}}$$

Maxwell bağıntıları (birleşik ikinci türevler), örneğin

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_{\{n_i\}} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)_{\{n_i\}} \Rightarrow - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, \{n_i\}} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, \{n_i\}}$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_i} \right)_{T, \{n_j, n_k\}} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial p} \right)_{T, \{n_j, n_k\}} \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, \{n_j, n_k\}} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, \{n_j, n_k\}} = \bar{V}_i$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i} \right)_{p, \{n_j, n_k\}} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} \right)_{p, \{n_j, n_k\}} \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, \{n_j, n_k\}} = -\bar{S}_i$$

Bu, bize tüm Termodinamik büyüklüklerin G cinsinden ve G' nin ölçülebilir T, V, p, C<sub>v</sub>, C<sub>p</sub> büyüklükleri cinsinden açıklanabilmesini sağlar.

G(T,p)yi bildiğimizi varsayın.

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$U = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - p \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$A = G - p \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

Böylece tüm termodinamik büyüklükleri  $G(T,p)$ .den türetebiliriz. Eğer  $G(T,p)$  için, İstatistik Mekaniksel bir ifade türetebilirsek diğer tüm termodinamik hal fonksiyonlarına sahip olacağız.

Keza tüm Termodinamik büyüklüklerin  $p, V, T, C_p, C_v$ .ölçümlerinden nasıl türetilbileceğini göstermek mümkündür.

Doğal değişkenlerden denge koşullarını biliyoruz. (Esasında bu ,5.60'da tüm hal fonksiyonlarını ve doğal değişkenlerini nasıl bulduğumuzdur.)

Sabit tutulan büyüklükler	Denge koşulu	
$N, \rho, T$	G minimum olmasıdır	
$N, V, T$	A minimum olmasıdır	
$N, p, S$	H minimum olmasıdır	
$N, V, S$	U minimum olmasıdır	
$N, U, V$ or $N, H, \rho$ <small>Kapalı, izole sistem</small>	S maksimum olmasıdır	(2nci Kanun)

İki tür “ partisyon fonksiyonundan” 5.62 ‘de bahsedeceğiz.

Mikrokanonik  $\Omega(N, E, V) \Leftrightarrow S(N, E, V)$

Kanonik  $Q(N, T, V) \Leftrightarrow A(N, T, V)$

Başlayalım!

İstatistiksel Mekaniğin Amacı: makroskobik yığın Termodinamik özellikleri, mikroskobik atomik ve moleküler özellikler cinsinden tanımlayın. Bu mikroskobik özellikler genellikle spektroskopi ile ölçülür.

**Makroskobik:** U, H, A, G, S,  $\mu$ ,  $\rho$ , V, T,  $C_v$ ,  $C_p$

**yığın** bir sistemin şiddet özellikleri ile tam tanımı:  $N \approx 10^{23}$  tanecik

Örneğin,  $p\bar{V} = RT$

sadece iki şiddet değişkeni gerekir!

Gibbs Faz Kanunu

$$F = C - P + 2$$

serbestlik derecesi sayısı   
↙   
bileşen sayısı faz sayısı

Yığın bir sistemle ilgili ölçebileceğimiz (veya ihtiyacımız olan) sadece birkaç şey vardır!

**Mikroskobik:** N tanecikli tek atomlu gaz

Eğer etkileşmeyen tanecikler kabul edersek, sistemdeki her taneciğin "halini" tanımlamak zorundayız.

Bunu yapabileceğimiz iki yol.

Klasik Mekanik: her tanecik ( $\tilde{p}^{3N}, \tilde{q}^{3N}$ ) için  $p_x, p_y, p_z, x, y, z$

Kuantum Mekaniği: her tanecik için kuantum hali  $(n_x, n_y, n_z)$  Klasik

Mekanik: N tanecik, 6N serbestlik derecesi

Kuantum Mekaniği: N tanecik, 3N serbestlik derecesi

$N \approx 10^{23}$  gülünç miktarda bilgi gereklidir.

Tüm bu bilgilere sahip olduğumuzu varsayalım, her zaman bir çarpışma var, karmaşık bir hesaplama yapmamız gerekiyor. ( Bir çarpışma ne kadar süre alır?)

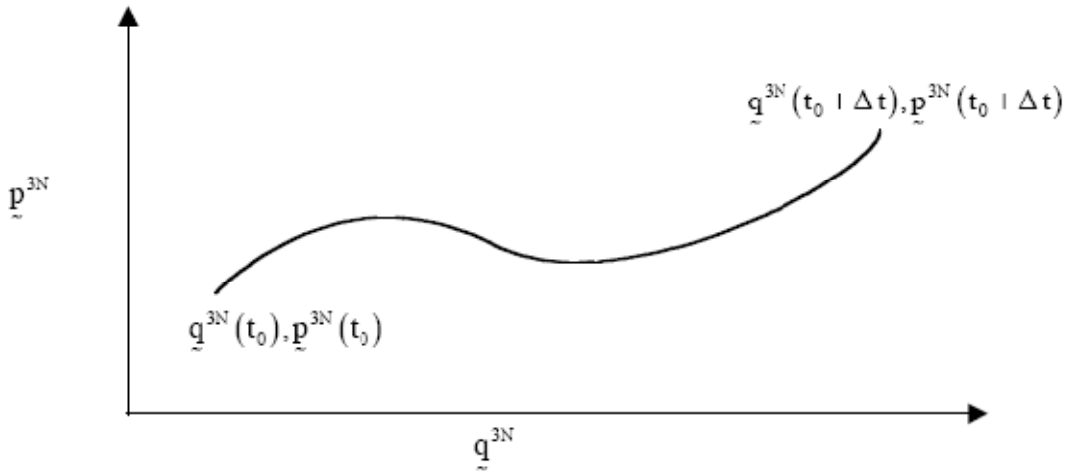
$$V_{\text{bağıl}} \approx 10^5 \text{ cm/s, molekül boyutu, } D \approx 2 \times 10^{-8} \text{ cm,}$$

çarpışma süresi  $\delta t = D/v \approx 2 \times 10^{-13} \text{ s} = 0.2 \text{ ps.}$ )dir.

7

Şematik tanım

Klasik Faz Uzayı



Verilen başlangıç koşullarında bir faz noktasının yolunun hesaplanması için birçok kinematik (8.01) eşitliği çözmek zorunda olacaktık. Onu yapabilirsek bile ,az sayıda bilinebilen yığın özelliklerine azaltmak için çok sayıda bilgiyi atmak zorunda olacaktık.

Kuantum Mekaniği

$$\Psi_{\underbrace{\{n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}\}}_{3N \text{ kuantum sayısı}}}(\underline{q}^{3N})$$

Klasik veya Kuantum Mekaniğini mi kullanmalıyız? Uygun olan birini veya her ikisini! İstatistiksel Mekanik, bize yığın bir sistemi ‘tam olarak’ tanımlamak için gerekli bilgiye nasıl büyük oranda indirgeneceğini söyleyecektir.



- \* idealleştirmeler (başlangıçta)
- \* çok büyük sayıda serbestlik derecesi üzerinden ortalamanın şaşırtıcı özellikleri
- \* kombinatorik
- \* ortalama ve en olası davranışlar

Formal ifade ediş;Çok sayıda taneciklerden oluşan bir sistemin ‘’halini’’\_nasıl tanımlarız: bir ‘’topluluk’’?

N tane etkileşmeyen tanecikten oluşan bir topluluğun her kuantum hali 3N sayıda kuantum sayısı ile tanımlanır.

hal	$n_{1x}$	$n_{1y}$	$n_{1z}$	$n_{2x}$	...	$n_{Nx}$
$\alpha$	1	2	1	1		1
$\beta$	1	1	1	2		1

$E_\alpha = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$  (topluluğun  $\alpha$  halinde i nci taneciğin enerjisi). Uzunluğu L olan sonsuz 3-B lu küpteki bir tanecik için

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]$$

$\alpha$  ve  $\beta$  halleri farklı doldurma sayıları dizinine sahip olduklarından prensipte ayırt edilebilirler,ancak aynı E ye sahiptirler.Dejenere hal.

Dejenerelik =  $\Omega(E,N)$ , aynı toplam E ve N ye sahip ayırt edilebilir toplulukların sayısı ( prensipte)

Ancak çarpışmalar, kuantum halinin hızla ve zamana bağlı öngörülemeyen değişimine yol açarlar .

Ne yaparız?

ERGODİK HİPOTEZİ oluşturun.

Mikroskobik tanım üzerinden olan **zaman ortalaması** yerine **topluluklar topluluğu ortalamasını** koyun.

TOPLULUKLAR TOPLULUĞU=muazzam sayıda topluluk kopyalarının toplamı.Bir anlamda bu, sonsuz süre sonra zamana bağlı halin geçeceği *tüm* mikroskobik halleri kapsar. BUNU YAPABİLİRİZ!