

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.

## **5.62 Ders #10: Klasiğe karşı Kuantum. $Q_{\text{ötel}}$ . Eşpaylaşım. İç Serbestlik Derecesi.**

AMAÇ: Ortalama öteleme enerjisini kuantum ve klasik tanımlar yoluyla hesaplayın ve sonuçları karşılaştırın.

KUANTUM TANIMLAMASI –  $\bar{\epsilon}_x$ 'i hesaplayın – x-yönünde ortalama kinetik enerji

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}_x &= \int_0^{\infty} \epsilon_x P(\epsilon_x) d\epsilon_x \\ P(\epsilon_x) &= (\pi kT)^{-1/2} \epsilon_x^{-1/2} e^{-\epsilon_x/kT} \\ \bar{\epsilon}_x &= \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} \epsilon_x^{1/2} e^{-\epsilon_x/kT} d\epsilon_x \\ \bar{\epsilon}_x &= \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{1/2} \frac{kT}{2} (\pi kT)^{1/2} = \frac{1}{2} kT\end{aligned}$$

Bu bir tesadüf değildir. Enerjinin, her bir bağımsız serbestlik derecesine  $\frac{1}{2}kT$  olan “eşit paylaşım”a ilk bakışımızdır.

İki yararlı integral için integral tablosu

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-ax} dx &= \frac{\pi^{1/2}}{2a^{3/2}} && \text{(boyut: uzunluk}^{3/2}\text{)} \\ \int_0^{\infty} x^{-1/2} e^{-ax} dx &= (\pi/a)^{1/2} && \text{(boyut: uzunluk}^{1/2}\text{)}\end{aligned}$$

Her bir boyutta öteleme enerjileri ilişkilendirilemediği için, ortalama toplam enerji, her bir yöndeki ortalama enerjinin toplamıdır. Keza, x,y,z koordinatlarına göre Hamiltonien ayrılabilirliğinin sonucu olarak, toplam E,  $E_x + E_y + E_z$  toplamıdır.

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_x + \bar{\epsilon}_y + \bar{\epsilon}_z$$

$$\frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

Her bir serbestlik derecesi, toplam enerjiye  $\frac{1}{2}kT$  katkıda bulunur.

Topluluk topluluğu ortalamasından elde edilen sonuca uyar.

$$\bar{\epsilon} = \bar{E} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{ötel.},i}}{\partial T} \right)_{N,V} = \sum_{\alpha} P_{\alpha} E_{\alpha} = \frac{3}{2} kT$$

KLASİK MEKANİKSEL TANIM –  $\epsilon$ 'yi hesaplayın

Bir molekülün hali,  $\underline{p}$  momentum,  $\underline{q}$  konum ile tanımlanır. N-moleküllü bir sistem enerjisi, 6N değişkenin sürekli fonksiyonu  $\epsilon(\underline{p}^{3N}, \underline{q}^{3N})$  'dir.

$$q_{\text{ötel.},i} = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

kuantum

benzeştirme yoluyla bunu kabul edelim  $\Rightarrow$

$$\int \dots \int e^{-\epsilon(\underline{p}, \underline{q})/kT} d\underline{p} d\underline{q}$$

klasik-her bir tanecik için 3 momentum ve 3 konum koordinatları üzerinden integral

$$\begin{aligned} q_{\text{ötel.},kl} &= \iiint d\underline{q}_x d\underline{q}_y d\underline{q}_z \iiint d\underline{p}_x d\underline{p}_y d\underline{p}_z e^{-\epsilon(\underline{p}, \underline{q})/kT} \\ &= V \int d\underline{p}_x e^{-\underline{p}_x^2/2mkT} \int d\underline{p}_y e^{-\underline{p}_y^2/2mkT} \int d\underline{p}_z e^{-\underline{p}_z^2/2mkT} \\ &= V \left[ \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{p}_x e^{-\underline{p}_x^2/2mkT} \right]^3 = V (2\pi mkT)^{3/2} \end{aligned}$$

$\downarrow = \underline{p}_x^2 + \underline{p}_y^2 + \underline{p}_z^2$

[ $q_{\text{ötel.},kl}$  boyutsuz olmalıdır, ancak bu  $m^3 l^6 t^{-3} = h^3$  birimindedir]  $q_{\text{ötel.},kl}$

Bir  $h^3$  faktörü ile bölme gereği, daha Planck'ın  $h$ 'yi “keşfetmesinden” bile önce Boltzmann tarafından fark edilmiştir. Faz uzayındaki bir yörüngenin kendi kendisi ile kesişmesi olanaksızdır. [Niçin? Çünkü, klasik Hamiltonien  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ 'nin bir fonksiyonudur. Eğer sistem  $t_1$ 'de  $\mathbf{q}(t_1), \mathbf{p}(t_1)$ 'de ise  $\mathbf{H}$  bize  $t_1 + \delta t$ 'de  $\mathbf{q}$  ve  $\mathbf{p}$ 'nin değerini verir. Eğer sistem  $t_2$ 'de  $\mathbf{q}(t_1), \mathbf{p}(t_1)$ 'e dönerse  $t_2 + \delta t$ 'de  $\mathbf{q}(t_1 + \delta t), \mathbf{p}(t_1 + \delta t)$ 'ye gitmelidir.] Ergodik hipotez; yörüngelerin, faz uzayında “her konuma” değil,  $h^{3N}$  hacımlı faz uzayında “her hücreyi” dolaşmasını gerektirir. Bu kendisiyle kesişen yörünge problemini önler.

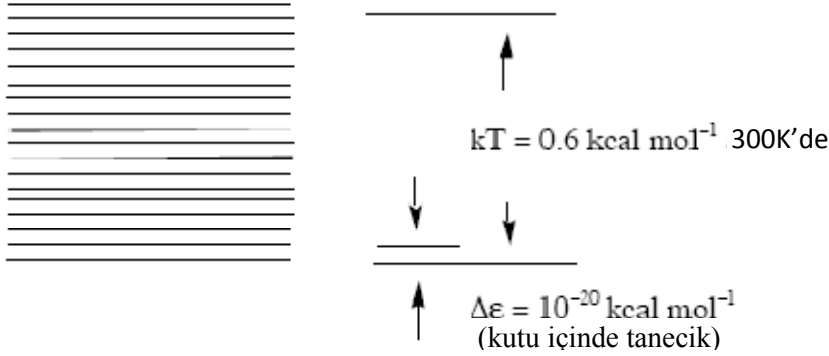
$$q_{\text{ötel.},kl} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V, \text{ ile karşılaştırıldığında } q_{\text{ötel.},kl} \text{ ifadesi paydasında } h^3 \text{ faktörüne}$$

ihtiyacımız olduğunu görürüz. Esasında, klasik Hamiltonien'den partiyon fonksiyonu eldesinde bu  $h^3$  faktörünün gerekli olduğu ortaya çıkar, bu nedenle yukarıdaki kabulümüzün düzeltilmesi gerekir:

$$q_{\text{ötel.},kl} = \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\epsilon_{\text{classical}}/kT} d\underline{p} d\underline{q} \quad (\text{boyutsuz})$$

$$Q_{\text{ötel,kl}} = \frac{q_{\text{ötel,kl}}^N}{N!} = \frac{1}{N!h^{3N}} \left[ \int \int e^{-\epsilon_{\text{klasik}}/kT} dp dq \right]^N = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2}$$

TARTIŞMA: Öteleme serbestlik derecesinin klasik ve kuantum tanımları uyumlu sonuçlar verir. KM klasik sınırdan iş görmektedir, zira öteleme hallerinin enerjileri öyle yakın konumlandırılmışlardır ki klasik mekanikteki gibi sürekli olarak kabul edilebilirler.



Ortalama moleküler öteleme enerjisi,  $3kT/2$ , molekül cinsine bağlı değildir ve daha kesin bir ifadeyle enerji seviye aralıklarından bağımsızdır, zira bu aralıklar  $kT$ 'den  $\sim 10^{20}$  kat daha küçüktür. Aralıklar, He'den  $C_6H_6$ 'ya, DNA'ya çok fazla değişmez. Eğer  $T$ ,  $10^{-19}$  K'e azaltılabilseydi He,  $C_6H_6$  ve DNA farklı  $E_{\text{ötel}}$ 'e sahip olacaktı.

## ENERJİNİN KLASİK EŞPAYLAŞIM PRENSİBİ

Tanecik enerjisindeki her momentum veya konum teriminin karesi ortalama enerjiye  $\frac{1}{2}kT$  katkısı yapar; bu prensibe göre, her koordinat eksenini boyunca öteleme  $\frac{1}{2}kT$  katkı yapar; her temel eksen etrafında dönme  $\frac{1}{2}kT$  katkı yapar; ve her titreşim modu ortalama enerjiye  $kT$  (kinetik ve potansiyel enerjinin her biri için  $\frac{1}{2}kT$ ) katkı yapar.

$$P(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)e^{-\epsilon(p^{3N}, q^{3N})/kT}}{\int \int e^{-\epsilon(p^{3N}, q^{3N})/kT} dp^{3N} dq^{3N} / N!h^{3N}}$$

Klasik Boltzmann dağılım fonksiyonu

$g(\epsilon)$  haller yoğunluğudur ve çoğunlukla  $\rho(\epsilon)$  ile gösterilir. Birimi,  $(\text{enerji})^{-1}$ 'dir.

$$\bar{\epsilon} = \int_0^{\infty} \epsilon P(\epsilon) d\epsilon = \bar{\epsilon}_x + \bar{\epsilon}_y + \bar{\epsilon}_z = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

### İÇ SERBESTLİK DERESESİ — Q'NUN ÇARPANLARINA AYRILMASI

ATOMLAR — bir serbestlik derecesine sahiptirler  
ELEKTRONİK serbestlik derecesi  
MOLEKÜLLER — diğer serbestlik derecelerine sahiptirler

Her biri toplam enerjiye ve diğer makroskobik özelliklere katkıda bulunan  
ELEKTRONİK, TİTREŞİM VE DÖNME

Nükleer ince yapı? [Nükleer spin dejenerelik faktörleri. DAHA SONRA.]

Toplam enerjiyi elde etmek için iç enerji, öteleme enerjisine eklenir

$\epsilon_{iç}$  = iç serbestlik derecesinden enerji olmak üzere

$$\epsilon = \epsilon_{\text{ötel}} + \epsilon_{iç}$$

$N, M, L$  kuantum sayıları                      iç kuantum sayıları

$$q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} = \sum e^{-(\epsilon_{\text{ötel}} + \epsilon_{iç})/kT}$$

tüm moleküler  
haller

tüm moleküler  
haller

Baştan başlamamıza gerek yok.  $q_{\text{ötel}}$  çarpanlarına ayrılır.

$$q = \left( \sum e^{-\epsilon_{\text{ötel}}/kT} \right) \left( \sum e^{-\epsilon_{iç}/kT} \right)$$

öteleme halleri

iç haller

$$q = q_{\text{ötel}} \cdot q_{iç}$$

İÇ MOLEKÜLER  
PARTİSYON  
FONKSİYONU

$$Q = \frac{(q_{\text{ötel}} q_{iç})^N}{N!} = \left( \frac{q_{\text{ötel}}}{N!} \right) q_{iç}^N$$

$Q = Q_{\text{ötel}} Q_{iç}$	KANONİK PARTİSYON FONKSİYONU
$Q_{\text{ötel}} = Q_{\text{ötel}}^N / N!$	KANONİK ÖTELEME PARTİSYON FONKSİYONU
$Q_{iç} = Q_{iç}^N$	KANONİK İÇ PARTİSYON FONKSİYONU

**NOT:**  $N!$ ,  $Q_{\text{ötel}}$ 'e dahil edilmişti. Bu  $N!$  faktörünü gerektiren, eşdeğer taneciklerin konumlarının değiş tokuşuna yolaçan öteleme hareketi nedeniyledir. İç hareketler tanecikleri değiş tokuş etmez.

Klasik olarak

$Q_{kl} = Q_{\text{ötel,kl}} Q_{\text{iç,kl}}$
$Q_{\text{ötel,kl}} = \frac{q_{\text{ötel,kl}}^N}{N!} = \frac{[\int e^{-\epsilon_{\text{ötel}}/kT} dpdq]^{3N}}{N! h^{3N}}$
$Q_{\text{iç,kl}} = q_{\text{iç}}^N = \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\epsilon_{\text{iç}}/kT} / h^{3N}$

### İÇ SERBESTLİK DERECELERİNİN MAKROSKOBİK ÖZELLİKLERE KATKISI

$$\bar{E} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{ötel}} Q_{\text{iç}}}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\bar{E} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{ötel}}}{\partial T} \right)_{N,V} + kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{iç}}}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{ötel}} + \bar{E}_{\text{iç}}$$

(eşpaylaşım burada uygulanabilecek mi?)

$$A = -kT \ln Q = -kT \ln Q_{\text{ötel}} Q_{\text{iç}}$$

$$= -kT \ln Q_{\text{ötel}} + -kT \ln Q_{\text{iç}}$$

$$= A_{\text{ötel}} + A_{\text{iç}}$$

Benzer şekilde :  $S = S_{\text{ötel}} + S_{\text{iç}}$

Ancak basınç için :  $p = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = P_{\text{ötel}} + P_{\text{iç}} = P_{\text{ötel}}$

zira iç koordinatlar için V bağımlılığı yoktur

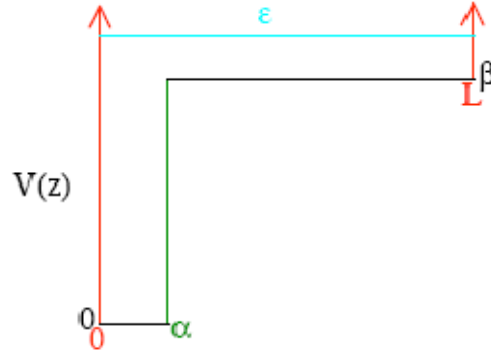
Örneğin, herhangi bir ortalama büyüklüğü hesaplamak için Klasik Mekaniksel yaklaşım kullanabiliriz.

**Pay ve paydadaki**  $\bar{x} = \frac{\int \dots \int dq^3 dp^3 \mathbf{x}(q^3, p^3) e^{-\epsilon(q^3, p^3)/kT}}{\int \dots \int dq^3 dp^3 e^{-\epsilon(q^3, p^3)/kT}}$   $h^{-3}$  faktörleri sadeleşir.

Tanecikler arasında etkileşim olduğunda klasik bakış çok yararlı olacaktır.

## Ders Dışı

Klasik mekaniksel bir hesaplama örneği: katı bir yüzey yakınındaki derin bir kuyuda bağlı tanecik.



$$0 \leq z \leq \alpha$$

$$\alpha \leq z \leq L$$

$$p_z = [2m\epsilon]^{1/2}$$

$$p_z = [2m(\epsilon - \beta)]^{1/2}$$

$$\epsilon_z = p_z^2/2m$$

$$\epsilon_z = p_z^2/2m + \beta$$

$q_{kl}$ 'i hesaplamak için

$$q_z = \int_0^L dz \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\epsilon(z, p_z)/kT} = \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_0^{\alpha} dz e^{-p_z^2/2mkT} + \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{\alpha}^L dz e^{-p_z^2/2mkT}$$

$$= [\alpha + (L - \alpha)e^{-\beta/kT}] \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-p_z^2/2mkT}$$

$$= [\alpha + (L - \alpha)e^{-\beta/kT}] [2\pi mkT]^{1/2}$$

$$q_z = [\alpha + (L - \alpha)e^{-\beta/kT}] \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{1/2}$$

ihtiyacımız var.

x ve y doğrultularından çarpımsal katkıların ön-faktörleri yoktur.

$$q_{kl} = [\alpha + (L - \alpha)e^{-\beta/kT}] \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} L^2$$

$$kT \gg \beta \text{ için } q_{kl} = \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} L^3$$

$$kT \ll \beta \text{ için } q_{kl} = \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} L^2 \alpha$$

Şüphesiz bu türetme nicel olarak doğru değildir zira  $kT \gg \beta$  olduğunu kabul etmek gerekir. Keza; derin, yüzeye yakın kuyudaki tam kuantum mekaniksel enerji seviyesi kuyunun dibinde olmadığından da doğru değildir. Ancak; bu hesaplama, düşük T sınırı (tüm moleküllerin

adsorbe olup  $L^2\alpha$  hacmine kapatıldığı) ve yüksek T sınırı (tüm moleküllerin desorbe olduğu) arasında  $q_{\text{ötel}}$ 'deki nitel değişimi ortaya koyar.