

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 #11: ATOM VE DİATOMİK MOLEKÜLLER İÇİN İÇ SERBESTLİK DERECELERİ

Okuma :	Hill, sayfa: 147-159;
	Maczek, sayfa: 42-

Sayfa 11-1, 11-2 ve 11-3 Ders No. 10'nun bir yeniden gözden geçirilmesidir.

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

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

$$q = \sum_{\epsilon} e^{-\epsilon_i/kT} = \sum_{\epsilon} g(\epsilon) e^{-(\epsilon_{\text{ötel.}} + \epsilon_{iç})/kT}$$

tüm moleküler haller tüm moleküler enerjiler

Baştan başlamamıza gerek yok. $q_{\text{ötel.}}$ ve $q_{iç}$ ayrı çarpımsal faktörler olarak görülür

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

öteleme halleri iç haller

$q = q_{\text{ötel.}} \cdot q_{iç} \leftarrow$ İÇ MOLEKÜLER PARTİSYON

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

NOT: $N!$, $q_{\text{ötel}}$ 'e dahil edilir. Bu $N!$ faktörünü gerektiren, eşdeğer taneciklerin konumlarının değiş tokuşuna (böylece onları ayırt edilemez hale getirerek) yolaçan öteleme hareketi nedeniyledir. İç hareketler tanecikleri değiş tokuş etmez.

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

Klasik olarak

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

İÇ SERBESTLİK DERECELERİNİN MAKROSKOBİK ÖZELLİKLERE KATKISI

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

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

$$E = E_{\text{ötel}} + E_{\text{iç}}$$

$$\begin{aligned}
 A &= -kT \ln Q = -kT \ln Q_{\text{ötel.}} Q_{\text{iç}} \\
 &= -kT \ln Q_{\text{ötel.}} + -kT \ln Q_{\text{iç}} \\
 &= A_{\text{ötel.}} + A_{\text{iç}}
 \end{aligned}$$

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

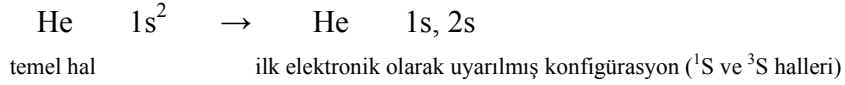
çünkü

$$\begin{aligned}
 A &= \bar{E} - TS \\
 S &= \bar{E}/T - A/T = \bar{E}/T - kT \ln Q / T
 \end{aligned}$$

Fakat: $p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = P_{\text{ötel.}} + P_{\text{iç}} = P_{\text{ötel.}}$ iç koordinatlar için V bağımlılığı yok

BİR ATOMUN İÇ SERBESTLİK DERECESESİ

Elektronik Uyarma: bir elektronun daha yüksek enerjili bir orbitale çıkması



Amaç : Elektronik moleküler partiyon fonksiyonunu türetin.

$$q_{\text{elek}} = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_{\varepsilon_j} g(\varepsilon_j) e^{-\varepsilon_j/kT}$$

elektronik haller izin verilen enerjiler

$\varepsilon_j \equiv j$ 'inci elektronik enerji seviyesinin enerjisi
 $g(\varepsilon_j) \equiv$ dejenerelik- ε_j elektronik enerjili izole atom halleri sayısı

Elektronik enerji ve dejenerelikler atomik spektroskopi deneyleri ile saptanır. Charlotte Moore'in NBS #467 sirküleri gibi tablolarda tablo halinde verilmiştir.

$$q_{\text{elek}} = g(\varepsilon_0) e^{-\varepsilon_0/kT} + g(\varepsilon_1) e^{-\varepsilon_1/kT} + g(\varepsilon_2) e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots$$

elektronik moleküler partiyon fonksiyonu

$1e^-$ li H, He^+ , Li^{2+} vb. atomlar hariç basit enerji seviyesi formülü yok

$\varepsilon_0 \equiv$ temel elektronik hal – enerji sıfırı (keyfi olarak) $\varepsilon_0 = 0$ 'da belirlenmiş

Genellikle $\epsilon_1 \gg kT$ 'dir. İlk uyarılmış hal ve daha yüksek enerjili hallerden katkı genellikle çok, çok küçüktür($L \neq 0$ ve $S \neq 0$ hariç, spin orbital yarılımlarını alın).

$$q_{iç} = q_{elek} = g(\epsilon_0)$$

ATOMLAR İÇİN

Örnek: Hidrojen Atomu'nun Elektronik Uyarılması-Rydberg Halleri

$$\epsilon_n = R_y \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad n \equiv \text{baş kuantum sayısı } (\epsilon_1 = 0, \epsilon_\infty = R_y)$$

$R_y \equiv$ Rydberg sabiti = 2.180×10^{-18} J/molekül = 313.76 kcal/mol = $hc(109737 \text{ cm}^{-1})$

$n = \infty$ olduğunda $\epsilon_\infty = 313.76 \text{ kcal/mol} = 13.60 \text{ eV}$

H atomunun iyonlaşma potansiyeli

Birimler: $350 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kcal/mol}$, $k = 0.695 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$

Rydberg enerji seviyesi dejenereliği $g(\epsilon_n) = 2n^2$ örneğin $n = 4$: 4s, 4p, 4d, 4f
 [L-S terimleri: $g(L,S) = (2L+1)(2S+1)$] herbirinin dejenereliği
 $2 \times (2L+1)$ olan 2^L hallerini verir.

H atomu için q_{elek} 'i hesaplayın ...

$T = 1000\text{K}$ 'de, $kT = 1.987 \text{ kcal mol}^{-1} = 8.315 \text{ kJ mol}^{-1}$

n	ϵ_n (kcal mol ⁻¹)	$g(\epsilon_n)$	$g(\epsilon_n)e^{-\epsilon_n/kT}$
1	0	2	2
2	235.3	8	2.98×10^{-51}
3	278.9	18	1.98×10^{-60}
⋮			
n	313.8	$2n^2$	$2n^2(2.58 \times 10^{-69})$

$$q_{elek} = 2 + 2.98 \times 10^{-51} + 1.98 \times 10^{-60} + \dots = 2$$

ε_2 enerjili molekül popülasyonunun ε_1 enerjili olanlara oranı.

$$\frac{\bar{n}_{\varepsilon_2}}{\bar{n}_{\varepsilon_1}} = \frac{g(\varepsilon_2)}{g(\varepsilon_1)} e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT} = \frac{2.98 \times 10^{-51}}{2} = 1.5 \times 10^{-51}$$

Sadece temel hal q_{elek} 'e önemli ölçüde katkı yapar ve sadece temel hal önemli ölçüde doludur. Ancak, toplam ,sıfır olmayan ∞ sayıda terim içerir! q_{elek} 'de sıfır olmayan, pozitif sonsuz sayıda terimin ihmal edilmesini nasıl savunuruz? Yol gösterme: $\langle r \rangle_n = a_0 n^2$.

Nükleer partiyon fonksiyonu, $q_{\text{nük}}$ için ne denebilir? $2I + 1$. Nükleer spin dejenereliği? Çekirdeğin uyarılmış halleri?

Nükleer hali değiştirmek genellikle çok büyük enerjiler gerektirir; elektronik durum içinse normal sıcaklıklarda düşünülmesi gereken tek bir nükleer enerji seviyesi vardır.

Ancak, nükleer temel halin nükleer kuantum sayısı I ile gösterilen birleşmiş spin açılal momentumu vardır. Dejenerelik vardır

$$g(I) = 2I + 1 = q_{\text{nük.}}$$

$$\text{örneğin } H(I = 1/2) \text{ } ^2P \quad J = 3/2 \rightarrow F = 2,1 \quad g = 5 + 3$$

$$J = 1/2 \rightarrow F = 1,0 \quad g = 3 + 1$$

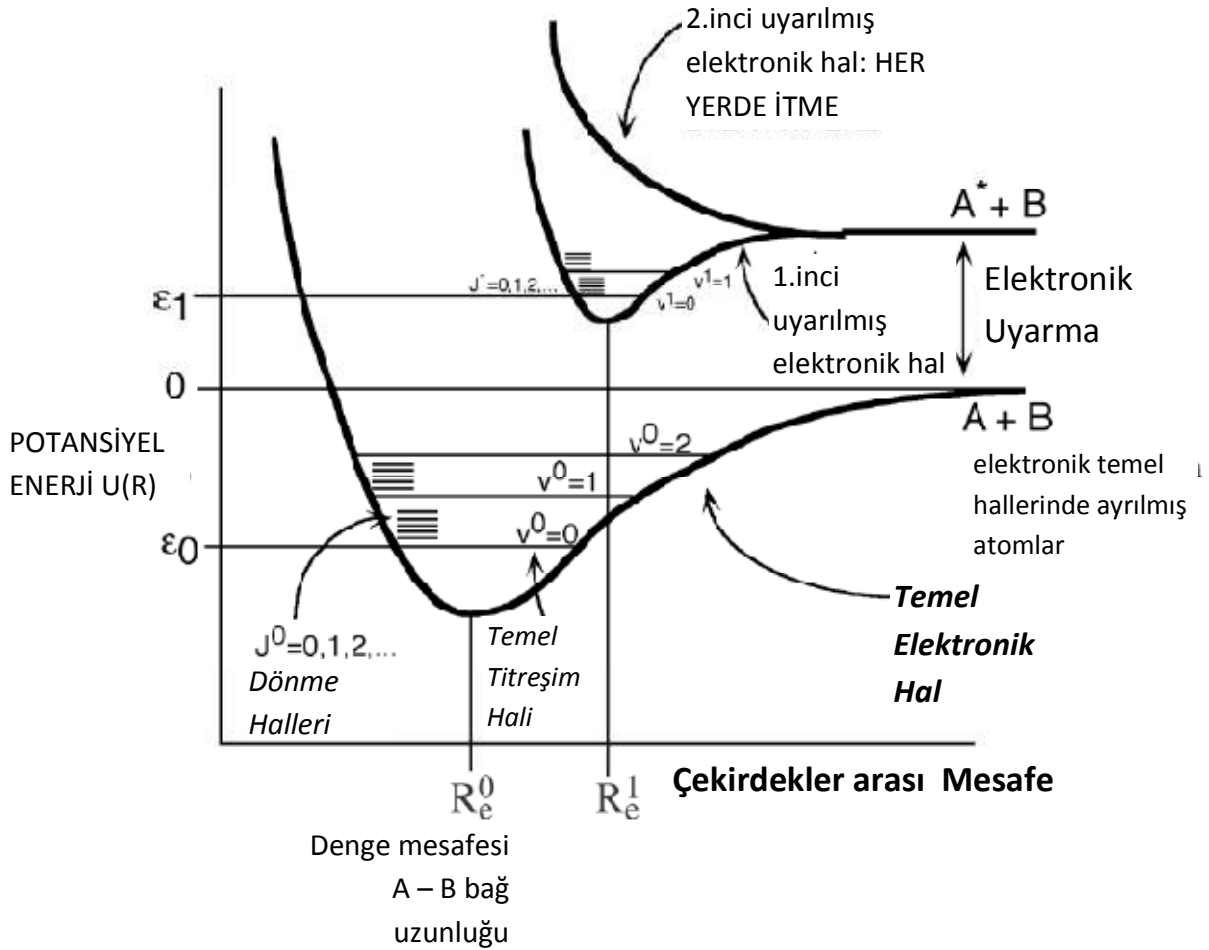
$$\text{toplam } g = 12 = 2 \times 2 \times 3$$

↑ ↑ ↑

S I L

En düşük enerjili seviyede mevcut birkaç nükleer hal olduğundan $L \neq 0$ veya $S \neq 0$ ve $I \geq 1/2$ için bu entropiyi etkileyecektir. Ancak, bu katkı genellikle $q_{\text{nük.}}$ 'e dahil edilmez çünkü *çok* düşük T 'ler dışında tüm ince-yapı seviyeleri eşit olarak doldurulmuştur. Bu nedenle *çok* düşük T hariç, S 'e nükleer spin katkısı yoktur. Termonükleer reaksiyonlar halinde I değişebilir ve $q_{\text{nük.}}$ dikkate alınmalıdır.

İÇ SERBESTLİK DERECELERİ – DİATOMİK MOLEKÜLLER
 DİATOMİK BİR AB MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜL İÇİ POTANSİYELİ



Not: J^0, v^0 , vs. deki 0 temel elektronik hali gösterir

[Spektroskopistler, 0, 1, 2... yerine X,A,B... a,b,c... kullanırlar]

DİATOMİK MOLEKÜLLERİN İÇ ENERJİ SEVİYELERİ

ELEKTRONİK ENERJİLER – atomlar için olanla aynı durum – analitik ifade yok – bu enerjilerin, spektroskopi deneyinde ölçüldüğü gibi, tablolar halinde – $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2 \dots$ Dejenerelik: $(2S + 1)(2-\delta_{0,\Lambda})$ olarak gösterilen – yer aldığı tablolara başvurun.

Notasyon: $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$

TİTREŞİM ENERJİLERİ – Schrödinger eşitliğinin çözümünde yaklaşık molekül içi potansiyel için kullanılan **harmonik osilatör** modeli.

$v = 0, 1, 2 \dots$ titreşim kuantum sayısı iken, titreşim enerji seviyeleri aşağıdakiyle verilir ...

$$\boxed{\epsilon_{\text{tit.}}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e} \quad (\omega_e \text{ cm}^{-1} \text{ biriminde})$$

$$v \text{ (s}^{-1}\text{)} = c/\lambda = \text{frekans [tipik } 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}\text{]} \quad (\omega_e = 1000 \text{ cm}^{-1}\text{)}$$

$$v = c\omega_e$$

$\omega_e = 1/\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)} \equiv \text{dalga sayısı [tüm spektroskopistler cm}^{-1} \text{ birimini Enerji ve Frekans'la eş anlamlı olarak kullanırlar!]$

- $\epsilon_{\text{tit.}}(v)$ 'yi hesaplamak için ω_e veya v 'ye ihtiyaç var – IR spektroskopi deneyinden elde edilir.
- titreşim frekansları her bir elektronik halde farklı değerlere sahiptir çünkü, kuvvet sabitleri farklıdır (örneğin, N_2 'de bağ \leftrightarrow karşı-bağ orbital uyarmasını düşünün)

$v^0 \equiv c\omega_e^0 \equiv \text{temel elektronik halde titreşim frekansı}$

$v^1 \equiv c\omega_e^1 \equiv \text{1.inci elektronik olarak uyarılmış halde titreşim frekansı}$

- her bir titreşim seviyesinin dejenereliği = 1
 $g_{\text{tit}} = 1$
- en düşük enerjinin $\frac{1}{2}h\nu$ veya “sıfır noktası enerjisi” olduğunu not edin.

[Titreşim enerjisi sıfırı için $v = 0$ veya $v = -1/2$ 'de olmak üzere iki bilinen tercih vardır. Tepkime denge sabitlerine izotop etkisini incelediğimizde buna döneceğiz.]

DÖNME ENERJİLERİ – rijit rotor yaklaşımını kullanın; dönme uyarması ile bağ uzunluğu değişmez.

$J = 0, 1, 2 \dots$ dönme kuantum sayısı [J tek veya çift sayıda e^- olmasına bağlı olarak $\frac{1}{2}$ tamsayı veya tamsayı olabilir] olmak üzere

dönme enerji seviyeleri ...

$$\epsilon_{\text{rot}}(J) = J(J+1)hcB_e = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2\mu R_e^2}$$

(B_e cm^{-1} biriminde, tipik $B = 1 \text{ cm}^{-1}$) [cm^{-1} 'den E birimlerine geçmek için hc ile çarpın]

$B_e \equiv$ dönme sabiti – molekül özelliği [daima cm^{-1} biriminde verilir]

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2\mu R_e^2 c} = \frac{h}{8\pi^2 I c} [\text{cm}^{-1}]$$

\uparrow
 $I =$ eylemsizlik momenti = μR_e^2 diatomikler için

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{ indirgenmiş kütle}$$

- Her bir dönme seviyesi dejenereliği = $2J + 1$
 $g_J = 2J + 1$
- Her bir elektronik halde dönme sabitleri B_e farklı değerlere sahiptir

B_e^0 temel elektronik halde dönme sabiti

B_e^1 ilk elektronik olarak uyarılmış halde dönme sabiti

İÇ MOLEKÜLER PARTİSYON FONKSİYONU – $q_{iç}$ – DİATOMİKLER

AMAÇ: Tüm serbestlik derecelerini dahil ederek $q_{iç}$ için bir ifade elde edin.

$$q_{i\dot{c}} = \sum_{\epsilon(n,v^n,J^n)} g(n,v^n,J^n) e^{-\epsilon(n,v^n,J^n)/kT} \quad (n, \text{ burada baş kuantum sayısı değil elektronik hal anlamına gelir})$$

tüm i enerji seviyeleri üzerinden toplam

İ enerjilerin ayrılabilir ve toplanabilir olduğunu kabul edin (pek doğru değildir):

$$\epsilon_{i\dot{c}}(n,v^n,J^n) = \epsilon_{el}(n) + \epsilon_{tit}(v^n) + \epsilon_{d\ddot{o}n}(J^n)$$

Bu yaklařım (Born-Oppenheimer) elektronuęın i serbestlik derecesinden ayrılması için doęrudur, ancak ω_e ve B_e her ikisi de elektronik hale baęlıdır. Ancak (ender toprak elementleri hariç) sadece en dūřuk elektronik hal genellikle katkıda bulunduęundan, burada DOęRU'dur. Titreřimin d\ddot{o}nmeden ayrılabilirlięi. dūřuk titreřim enerjileri için doęrudur.

Energiler toplanabilir olduğundan $q_{i\dot{c}}$ her bir elektronik hal için çarpanlarına ayrılır

$$q_{i\dot{c}} = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} \sum_{v^0} e^{-\epsilon_{tit}/kT} \sum_{J^0} g(\epsilon_j, 0) e^{-\epsilon_0 \ddot{d}o\ddot{n}/kT} \\ + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} \sum_{v^1} e^{-\epsilon_{tit}/kT} \sum_{J^1} g(\epsilon_j, 1) e^{-\epsilon_1 \ddot{d}o\ddot{n}/kT} + \dots$$

$$q_{i\dot{c}} = q_{0,el} q_{0,tit} q_{0,\ddot{d}o\ddot{n}} + q_{1,el} q_{1,tit} q_{1,\ddot{d}o\ddot{n}} + q_{2,el} q_{2,tit} q_{2,\ddot{d}o\ddot{n}} + \dots$$

$$q_{i\dot{c}} = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} q_{0,tit} q_{0,\ddot{d}o\ddot{n}} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} q_{1,tit} q_{1,\ddot{d}o\ddot{n}} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} q_{2,tit} q_{2,\ddot{d}o\ddot{n}} + \dots$$

genellikle sadece 1.inci terim \u00f6nemli katkıda bulunur

$$\text{çünkü } g_1 e^{-\epsilon_1/kT} \ll g_0 e^{-\epsilon_0/kT}$$

Çok y\u00fcksek sıcaklık veya elektronik temel halin $S \neq 0$ olması hariç sadece temel elektronik hal \u00f6nemli \u00f6l\u00fcdede katkıda bulunur. ("Multiplet haller", d\u00f6ř\u00fck-değerli Ω bileşenlerine sahiptir. Ω, \vec{J} 'nin cisim eksenine \u00fczerindeki fonksiyonudur.)

$q_{d\ddot{o}n}$ ve q_{tit} 'in bulunması gerek !!! Ancak genellikle sadece en d\u00f6ř\u00fck elektronik hal için.