

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.

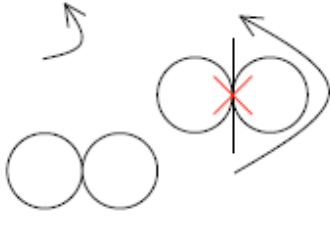
## 5.62 Ders #12: Dönme Partisyon Fonksiyonu. Eşitpaylaşım

Okuma : Hill, sayfa 153-159  
Maczek, sayfa 47-53  
Metiu, sayfa 131-142

### SERBESTLİK DERECESİ

n atomlu bir molekülün  $3n$  “serbestlik derecesi” veya konumunu tanımlamak için  $3n$  koordinatları vardır ve bu nedenle, n moleküldeki atom sayısı olmak üzere nükleer hareket nedeniyle enerjiyi dahil edeceği  $3n$  yolu vardır.

Diatomik veya lineer poliatomik molekül için:

	3 ÖTELEME	serbestlik derecesi
	2 DÖNME	serbestlik derecesi
	3n-5 TİTREŞİM	serbestlik derecesi
	3n TOPLAM	serbestlik derecesi

Diatomik bir molekül için titreşim serbestlik derecesi  $3n - 5 = 1$

### MOLEKÜLER DÖNME PARTİSYON FONKSİYONU – $q_{\text{dön}}$ – DİATOMİK

$$J = 0, 1, 2, \dots \text{ için } \epsilon_{\text{dön}}(J) = J(J+1) hcB_e \quad g_J = 2J + 1$$

$$q_{\text{dön}} = \sum_{\text{izin verilen dönme enerjileri}} g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-hcB_e J(J+1)/kT]$$

Soru: Toplama işlemini nasıl yaparsınız? İki durum ... ( Düşük-T sınır hali [gelecek ders])

Durum 1:  $\epsilon_{\text{dön}}/kT \ll 1$  veya  $hcB_e J(J+1)/kT \ll 1$

[Daha kesinlikle,  $E(J) \approx kT$ 'de  $(E(J+1) - E(J)) \ll kT$  istiyoruz.]

dönme halleri,  $kT$ 'ye göre enerjide daha yakın konumlanır – enerji aralıkları birbirine öyle yakındır ki  $\epsilon_{\text{dön}}$  sürekli gibi düşünülebilir ve Euler-MacLaurin Toplama Formülü kullanılabilir (bir resim çizin!)

bu durum klasik veya yüksek-sıcaklık sınırındır.

$$\sum_{J=m}^n f(J) = \int_m^n f(J) dJ + \frac{1}{2} [f(m) + f(n)] + \text{kalan}$$

böylece:

$$q_{\text{dön}} = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp[-hcB_e J(J+1)/kT] dJ + \frac{1}{2} [1 + 0] + \dots$$

↑  $J=0$      ↑  $J=\infty$

$\omega = J(J+1)$  yerine koyun böylece  $d\omega = (2J+1)dJ$

$$\begin{aligned} q_{\text{dön}} &= \int_0^{\infty} \exp[-hcB_e \omega / kT] d\omega + \frac{1}{2} + \dots \\ &= \frac{-kT}{hcB_e} e^{-hcB_e \omega / kT} \Big|_0^{\infty} + \frac{1}{2} + \dots \\ &= 0 - \left( \frac{-kT}{hcB_e} \right) + \frac{1}{2} + \dots \\ q_{\text{dön}} &= \frac{kT}{hcB_e} + \frac{1}{2} \approx \frac{kT}{hcB_e} \quad \text{ekseri } \frac{1}{2} \text{ ihmal edilebilir} \end{aligned}$$

0 yerine  $J_{\text{min}} = 2$  olduğunda  $^1\Delta$  haline ne olur?

Bekleyin –  $q_{\text{dön}}$  için bir düzeltme gerekli ...

SİMETRİ SAYISI  $\equiv \sigma \equiv$  molekül görünüşünü deyişmeden bırakan, uzaysal eşdeğer oryantasyonların sayısı – moleküllerin dönme sonucu bulunabildiği ayırt edilemeyen oryantasyon sayısı.

Homonükleer bir molekül,  $O_2$ ,  $\sigma = 2$  değerine sahiptir; zira uçtan uca (yarım)  $\pi$  kadar dönme  $O_2$ 'nin görünüşünü deyiştirmez.

Simetri sayısı büyük oranda nükleer spinlere dayanır. Ayrıntıları daha sonra göreceğiz.

$\sigma \equiv$  simetri sayısı     = 1 heteronükleer diatomikler için  
                                      = 2 homonükleer diatomikler için

olmak üzere

bu nedenle

$$q_{\text{dön}} = \frac{kT}{\sigma hcB_e} \quad \begin{array}{l} hcB_e \ll kT \\ \text{veya } \epsilon_{\text{dön}} \ll kT \text{ için} \end{array}$$

Gerçekte bu  $q_{\text{dön-nük}}$ 'dür, ama biz onu  $q_{\text{dön}}$  olarak adlandıracağız.

$$e_{\text{dön}} = \frac{hcB_e}{k} \quad \text{tanımlayın} \quad \text{“dönme sıcaklığı”, } \theta_{\text{dön}}$$

(K birimine sahiptir)

$\theta_{\text{dön}} \ll T$  için bu nedenle

$$q_{\text{dön}} = \frac{kT}{\sigma hcB_e} = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{dön}}}$$

Diatomikler için Moleküler Dönme Partisyon Fonksiyonu

keza

$$q_{\text{dön}} = \frac{8\pi^2 I k c T}{\sigma h^2} \quad \text{çünkü} \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad I = \mu R_e^2$$

şeklinde yazılır.

Şimdi geriye dönüp Euler-Maclaurin serisinde ekstra terimleri çıkarmanın iyi bir yaklaşım olup olmadığını kontrol edelim ...

$$q_{\text{dön}} = \frac{kT}{\sigma hcB_e} + \frac{1}{2} + \dots$$

MOLEKÜL	$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$	$\Theta_{\text{dön}}$ (K)	T = 300K'de $q_{\text{dön}} = T/\sigma\theta_{\text{dön}} + 1/2$	% hata (1/2'nin ihmalı)
HCl	10.59	1	15.24	19.688 + 0.5	2.5
CO	1.93	1	2.77	108.30 + 0.5	0.4
I <sub>2</sub>	0.037	2	0.1065	1408.5 + 0.5	0.04

$B_e$  küçüldükçe veya eşdeğer olarak  $\theta_{\text{dön}}$ , T'ye göre küçüldükçe ekstra terimleri çıkarmak daha iyi yaklaşım olur;

keza kesikli olandan sürekliye yaklaşım da daha iyi olur.

$\epsilon_{\text{dön}} \ll kT$  için Dönmenin Termodinamik Fonksiyonlara Katkıları

$$q_{\text{dön}} = \frac{kT}{\sigma hc B_e} \rightarrow Q_{\text{dön}} = (q_{\text{dön}})^N = \left( \frac{kT}{\sigma hc B_e} \right)^N$$

$$A_{\text{dön}} = -kT \ln Q_{\text{dön}} = -NkT \ln q_{\text{dön}} = -NkT \ln \left( \frac{kT}{\sigma hc B_e} \right)$$

$$p_{\text{dön}} = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{\partial}{\partial V} \left( NkT \ln \left( \frac{kT}{\sigma hc B_e} \right) \right)_{N,T} = 0$$

zira  $\epsilon_{\text{dön}}$   $V$ 'ye bağlı değildir.

$$\begin{aligned} E_{\text{dön}} &= kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{dön}}}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \frac{\partial \ln q_{\text{dön}}}{\partial T} \\ &= NkT^2 \frac{\partial \ln T}{\partial T} + nkT^2 \frac{\partial \ln(k / \sigma hc B_e)}{\partial T} = NkT^2 \left( \frac{1}{T} \right) + 0 \end{aligned}$$

diatomik bir molekülün ortalama dönme enerjisi

$$E_{\text{dön}} = NkT$$

$\theta_{\text{dön}} \ll T$  veya  $\epsilon_{\text{dön}} \ll kT$  için  $\left( \frac{1}{2} NkT \right)$  değil; niçin?)

bir “kuantum” sonucu (ancak, toplamın integralle yer değiştirme yaklaşımına dayalı)

DÖNME ENERJİSİ İÇİN KLASİK EŞPAYLAŞIM SONUCU

$$2 \left( \frac{1}{2} NkT \right) = NkT$$

Her bir öteleme ve dönme enerjisi derecesi toplam enerjiye  $(1/2)kT$  katkısı yapar. Diatomik bir molekül için, 2 dönme serbestlik derecesi vardır [Neden ??].

Bu nedenle  $2(1/2 NkT) = NkT$ .  $\bar{C}_v$ 'nin monoatomik gazlar için  $\sim(3/2)R$  ve diatomik gazların çoğu için **orta T'de**  $\sim(5/2)R$  olması bu nedenledir!

300K'de dönme için kuantum ve klasik yaklaşım aynı sonucu verir. Neden? Çünkü dönme enerji seviyeleri  $kT$ 'ye göre çok yakın olarak konumlanmıştır. Biz  $q_{\text{dön}}$ 'yi enerji seviyeleri üzerinden toplamı, enerji seviyeleri üzerinden integral olarak yaklaşıtarak hesapladık. Dönme enerji seviyeleri öyle yakın olarak konumlanmıştır ki moleküllerin çoğu için oda sıcaklığında  $kT$ 'ye göre sürekli "görünürler". Klasik sınırdaki  $E_{\text{dön}}$  molekül özelliklerine bağlı değildir!

$C_v$  için "kuantum" sonucu

$$C_v^{\text{dön}} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right) = Nk = R \quad \text{eğer } N = N_a \text{ (veya } C_v^{\text{dön}} = nR \text{) ise}$$

$\epsilon_{\text{dön}} \ll kT$  veya  $\theta_{\text{dön}} \ll T$  için  $(\epsilon_{\text{dön}}$ 'ün daha iyi tanımlanması gerekir, aşağıya bakın)

1. Toplama izin veren gereksinim olan yüksek sıcaklık sınırı hakkında daha fazlası,

$$q_{\text{dön}} = \sum_{J_{\text{min}}}^{\infty} g(\epsilon(J)) e^{-hcBJ(J+1)/kT},$$

integralle yer değiştirilerek

$$q_{\text{dön}} = \int_{J_{\text{min}}}^{\infty} dJ (2J+1) e^{-hcBJ(J+1)/kT} + \frac{1}{2} [(2J_{\text{min}} + 1) + 0].$$

$\epsilon_{\text{dön}} \approx kT$  de  $\Delta \epsilon_{\text{dön}} \ll kT$  olması gerekir. Dönme enerji seviyesi aralığı  $kT$ 'ye göre küçük olmalıdır.

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_{\text{dön}}(J) &= hcB[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= hcB2(J+1). \end{aligned}$$

$\epsilon_{\text{dön}} = kT$  olduğunda bu aralık  $kT$ 'ye göre küçük olmalıdır

$$\epsilon_{\text{dön}} = hcBJ(J+1) = kT$$

Böylece  $J \gg 2$  olmasını gerektiren  $hcBJ(J+1) \gg hcB2(J+1)$  olur.

Bu  $kT \gg \epsilon_{\text{dön}}(J=2) = 6hcB$ . istediğimiz anlamındadır.

$kT \gg 6hcB$ , toplamın integralle yer değiştirmesinin TAMAM olmasını belirten gereksinimdir.

2. Dönme seviyelerindeki kesirsel doluluğa ilişkin bazı yararlı bilgiler.

A. J.inci seviyede doluluk kesri

$$f_J = \frac{(2J+1)e^{-\theta_{\text{dön}} J(J+1)/T}}{T}$$

$$\theta_{\text{dön}} = \frac{hcB}{k}$$

B. En çok dolu J

$$\frac{df_J}{dJ} = 0 = \frac{2e^{-\theta_{\text{dön}} J(J+1)/T} - (2J+1)^2 (\theta_{\text{dön}}/T) e^{-\theta_{\text{dön}} J(J+1)/T}}{q_{\text{dön}}}$$

Böylece

$$2 = (2J+1)^2 \frac{\theta_{\text{dön}}}{T}$$

$$J_{\text{max}} = \frac{\left(\frac{2T}{\theta_{\text{dön}}}\right)^{1/2} - 1}{2}$$

$T / \theta_{\text{dön}} = 100$  için

$$J_{\text{max}} = 6.5$$

C. En çok dolu J seviyesinde kesirsel doluluk

$$f_{J_{\text{max}}} = \frac{\left[\frac{2T}{\theta_{\text{dön}}}\right]^{1/2} e^{-\frac{\theta_{\text{dön}}}{4T} \left[\left(\frac{2T}{\theta_{\text{dön}}}\right)^{1/2} - 1\right] \left[\left(\frac{2T}{\theta_{\text{dön}}}\right)^{1/2}\right]}}{T/\theta_{\text{dön}}} \approx \left(\frac{2\theta_{\text{dön}}}{T}\right)^{1/2} e^{-1/2} = 0.85 \left(\frac{\theta}{T}\right)^{1/2}$$

$T / \theta_{\text{dön}} = 100$  için  $\square\square\square\square = 0.085$ .

D.  $J = \frac{T}{\theta_{\text{dön}}}$  de kesirsel doluluk. Bu termal olarak erişilebilir “son” seviyenin doluluğu ile ilgili yalın sorma şeklidir.

$$f_{J=T/\theta_{\text{dön}}} = \frac{\left(2\frac{T}{\theta_{\text{rot}}} + 1\right) e^{-\left(\frac{T}{\theta_{\text{dön}}}\right)\left(\frac{T}{\theta_{\text{dön}}} + 1\right)\frac{\theta_{\text{dön}}}{T}}}{T/\theta_{\text{dön}}} = 2e^{-\left(\frac{T}{\theta_{\text{dön}}} + 1\right)} ..$$

$T/\theta_{\text{dön}} \approx 100$  için

$$f_{J=T/\theta_{\text{dön}}} = 2e^{-101} = 3 \times 10^{-44}.$$

Bu çok küçük kesirsel bir doldurmadır.

$$\sum_{J_{\text{min}}}^{J'} (2J + 1) = T/\theta_{\text{dön}},$$

olduğu  $J'$  değerinin kesirsel doldurmasını sormak daha uygun olacaktır; çünkü bu önemli ölçüde dolu  $J$ ,  $M_J$  seviyelerinin toplam sayısını  $q_{\text{dön}}$ 'e eşitler.

$$\sum_{J=0}^{J'} (2J + 1) = (J' + 1)^2$$

Kullanarak ve  $T/\theta_{\text{dön}} = 100$  için  $J' = 9$  ve  $f_{J'=9} = \frac{19e^{-9(10)/100}}{100} = 0.077$  elde ederiz.

$\bar{E}$  ve  $\bar{C}_v$  için düşük-T sınır sonuçları gelecek sefer. Ancak  $T \rightarrow 0$  sınırında hiçbir eşitlik olmadan  $\bar{E}$  ve  $\bar{C}_v$  hakkında ne biliyorsunuz?