

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 #15: Poliatomik Moleküller: Dönme ve Titreşim

Okuma: Hill, sayfa 151-153, 156-159  
Maczek, sayfa 53, 58-63

### MAKROSKOBİK ÖZELLİKLERE TİTREŞİMSSEL KATKILAR (DEVAMI)

$(E - E_0)_{\text{tit}}$  'in Yüksek Sıcaklık veya Klasik Sınırı:  $T \gg \theta_{\text{tit}}$

$$(E - E_0)_{\text{tit}} = \frac{Nk\theta_{\text{tit}}}{e^{\theta_{\text{tit}}/T} - 1} = \frac{Nk\theta_{\text{tit}}}{1 + \theta_{\text{tit}}/T + \dots - 1} = NkT$$

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad x < 1 \text{ için}$$

$T \gg \theta_{\text{tit}}$  veya  $\epsilon_{\text{tit}} \ll kT$  olduğunda bu kuantum sonucu  $(E - E_0)_{\text{tit}}$  için klasik yaklaşımla aynı sonucu verir. Klasik eş paylaşım prensibi, her bir serbestlik derecesinin toplam ortalama enerjiye  $NkT$  katkıda bulunduğunu ifade eder (fakat ancak  $T \gg \theta_{\text{tit}}$  ise). Ancak,  $T \gg \theta_{\text{tit}}$  çok sık elde edilmeyen bir koşuldur.

Diğer Termodinamik Fonksiyonlar:

$$A_{\text{tit}} = -kT \ln Q_{\text{tit}} = \frac{Nk}{2} \theta_{\text{tit}} - NkT \ln q_{\text{tit}}^*$$

\*

$$= \frac{Nk}{2} \theta_{\text{tit}} - NkT \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\text{tit}}/T}} \right)$$

$$(A - E_0)_{\text{tit}} = NkT \ln(1 - e^{-\theta_{\text{tit}}/T})$$

$$(A - E_0)_{\text{tit}} = NkT \ln(1 - e^{-x})$$

$$x = \theta_{\text{tit}}/T, NkT = nRT$$

$$\frac{(A - E_0)_{\text{tit}}}{nRT} = \ln(1 - e^{-x})$$

diğer bir Einstein fonksiyonu

\*

$S_{\text{TIT}}$

$$A = E - TS$$

$$S = \frac{E - A}{T} = \frac{(E - E_0) - (A - E_0)}{T}$$

Bu, entropinin, enerji sıfırı için rastgele seçimine bağlı olamayacağı gerçeğini açıklar.

$$S = \frac{nRx}{e^x - 1} - nR \ln(1 - e^{-x}) \quad , \quad x = \frac{\theta_{T/T}}{T}$$

$$\boxed{\frac{S_{tit}}{R} = \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})}$$

Diğer bir Einstein fonksiyonu

$$C_V^{tit} = \left( \frac{\partial(E - E_0)_{tit}}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$* C_V^{tit} = Nk\theta_{tit} \frac{\partial(e^{\theta_{t/T}} - 1)^{-1}}{\partial T}$$

$$C_V^{tit} = \frac{Nk\theta_{tit}^2}{T^2} \frac{e^{\theta_{t/T}}}{(e^{\theta_{t/T}} - 1)^2}$$

$$\boxed{\frac{C_V^{tit}}{nR} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}}$$

diğer bir Einstein fonksiyonu, grafiğe aktarılmış

### POLİATOMİK MOLEKÜLLER – İÇ SERBESTLİK DERECEŚİ

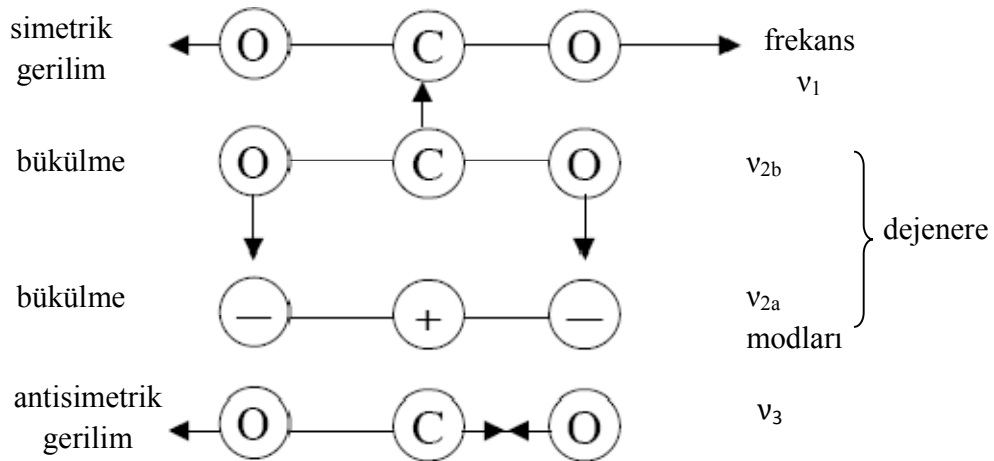
3N serbestlik derecesi – bir moleküldeki N atomun konumunu belirlemek için gerekli 3N bağımsız koordinat

	<u>diatomik veya lineer poliatomik</u>	<u>lineer olmayan poliatomik</u>
öteleme	3	3
dönme	2	3
titreşim	$\frac{3N - 5}{3N}$	$\frac{3N - 6}{3N}$

Örnek: CO<sub>2</sub>'nin titreşimleri

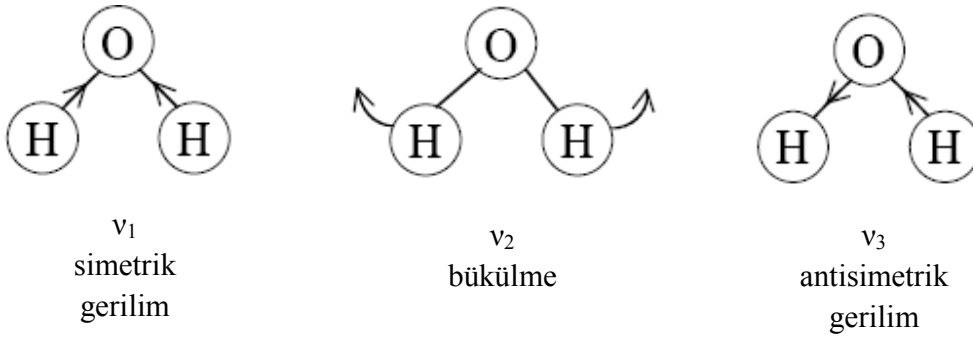
$$N = 3 \quad 3N = 9 \text{ toplam serbestlik derecesi}$$

$$\text{lineer molekül} \quad \Rightarrow \quad 4 \text{ titreşim serbestlik derecesi} \\ 4 \text{ titreşim modu}$$



Örnek:  $H_2O$ 'nun titreşimleri  $N = 3$   $3N = 9$  serbestlik derecesi

Lineer olmayan molekül  $\Rightarrow$  3 serbestlik titreşim derecesi



### POLİATOMİK MOLEKÜLLER – İÇ MOLEKÜLER PARTİSYON FONKSİYONU

$$q_{iç} = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} q_{tit}^0 q_{dön}^0 + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} q_{tit}^1 q_{dön}^1 + \dots$$

### MOLEKÜLER DÖNME PARTİSYON FONKSİYONU – LİNEER POLİATOMİK MOLEKÜL

2 dönme serbestlik derecesi

$$q_{dön} = \frac{kT}{\sigma h c B_e} = \frac{T}{\sigma \theta_{dön}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad \epsilon_{dön} \ll kT$$

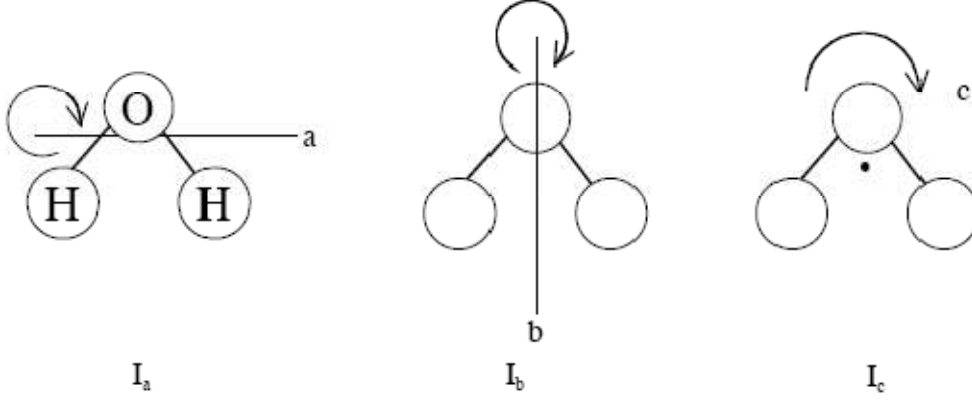
Diatomik molekül için olanla aynı form

$\sigma = 1$  simetrisi olmayan lineer molekül HCN, NNO

$\sigma = 2$  simetri merkezli lineer molekül  $CO_2$ ,  $C_2H_2$

MOLEKÜLER DÖNME PARTİSYON FONKSİYONU – LİNEER OLMAYAN POLİATOMİK MOLEKÜL

3 dönme serbestlik derecesi – herbiri farklı I ve farklı  $\epsilon_{\text{dön}}$ 'li, 3 temel dönme eksenini



Her bir rotasyon için ( $\theta_{\text{dön}} < T$  için) tüm dönme halleri üzerinden toplam alın:

$$q_{\text{dön}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left[ \frac{8\pi^2 I_a k T}{h^2} \right]^{1/2} \left[ \frac{8\pi^2 I_b k T}{h^2} \right]^{1/2} \left[ \frac{8\pi^2 I_c k T}{h^2} \right]^{1/2}$$

her bir eksen için dönme partiyon fonksiyonu

$$\theta_a = \frac{hcA_e}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a k} \quad \text{ve} \quad A_e = \frac{h}{8\pi^2 I_a c}$$

$$\theta_b = \frac{hcB_e^a}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b k} \quad \text{ve} \quad B_e^a = \frac{h}{8\pi^2 I_b c} \quad \text{olmak üzere}$$

$$= \frac{8\pi^2 (2\pi k T)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2}}{\sigma h^3} = \frac{\pi^{1/2} T^{3/2}}{\sigma \theta_a^{1/2} \theta_b^{1/2} \theta_c^{1/2}}$$

[ancak yayvan simetrik tepe için

$$E_{\text{dön}} = AK^2 + \frac{B+C}{2} [J(J+1) - K^2] \quad (B=C)$$

bu  $q_{\text{dön}}$ 'deki a, b, ve c eksen dönmelerinin eşdeğer rolünün sürpriz görünmesini sağlar.]

$\sigma \equiv$  simetri sayısı = sadece dönme ile elde edilen farklı yolların sayısı, sadece eşdeğer çekirdeklerdeki işaretlerde farklılık gösteren belli bir uzaysal oryantasyon (herhangi bir bağ kırılmaksızın).

örneğin,  $\text{HCCl}_3$ :  $\sigma = 3$        $\text{C}_2\text{H}_4$ :  $\sigma = 4$        $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $\sigma = 12$

Resimler?

Hem lineer hem de lineer olmayan poliatomik moleküller için; yüksek sıcaklık sınırı veya klasik sınır, çoğu kez  $q_{\text{dön}}$  için geçerlidir:  $\epsilon_{\text{dön}} \ll kT$ .

### MOLEKÜLER TİTREŞİM PARTİSYON FONKSİYONU – POLİATOMİK MOLEKÜLLER

Her titreşim modu ayrı ayrı işleme konulmalıdır. Herbir titreşim modu enerjisi toplanır, böylece herbir titreşim modu için tüm titreşim enerji seviyeleri üzerinden toplamın çarpımı olarak partiyon fonksiyonları çarpanlarına ayrılır. Titreşim enerji seviyeleri üzerinden toplam diatomik için olan gibi analitik bir ifade ile sonuçlanır. Enerji seviyeleri harmonik osilatör modelinde hesaplanır.  $\omega_i$  frekanslı her  $i$  modu, diğer modlardaki uyarımadan bağımsız olarak kabul edilir. İki kabul: harmonik ve çiftleşmemiş.

$$q_{\text{tit}}^* = \prod_{i=1}^{n_t} \frac{1}{1 - e^{-hc\omega_i/kT}} = \prod_{i=1}^{n_t} \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\text{tit}}^i/T}}$$

$i \equiv$  i.inci titreşim modu olmak üzere

çarpım tüm titreşim modları üzerindedir  $n_t =$  titreşim modları sayısı

$$q_{\text{tit}}^* = \prod_{i=1}^{n_t} \frac{e^{-hc\omega_i/2kT}}{1 - e^{-hc\omega_i/kT}} = \prod_{i=1}^{n_t} \frac{e^{-\theta_{\text{tit}}^i/2T}}{1 - e^{-\theta_{\text{tit}}^i/T}}$$

**BİTTİ!** Şimdi tüm gaz fazı moleküllerinin makroskobik özelliklerine tüm katkıları, öteleme ve iç, hesaplayabiliriz.