

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 #18: Model Moleküller Arası Potansiyeller

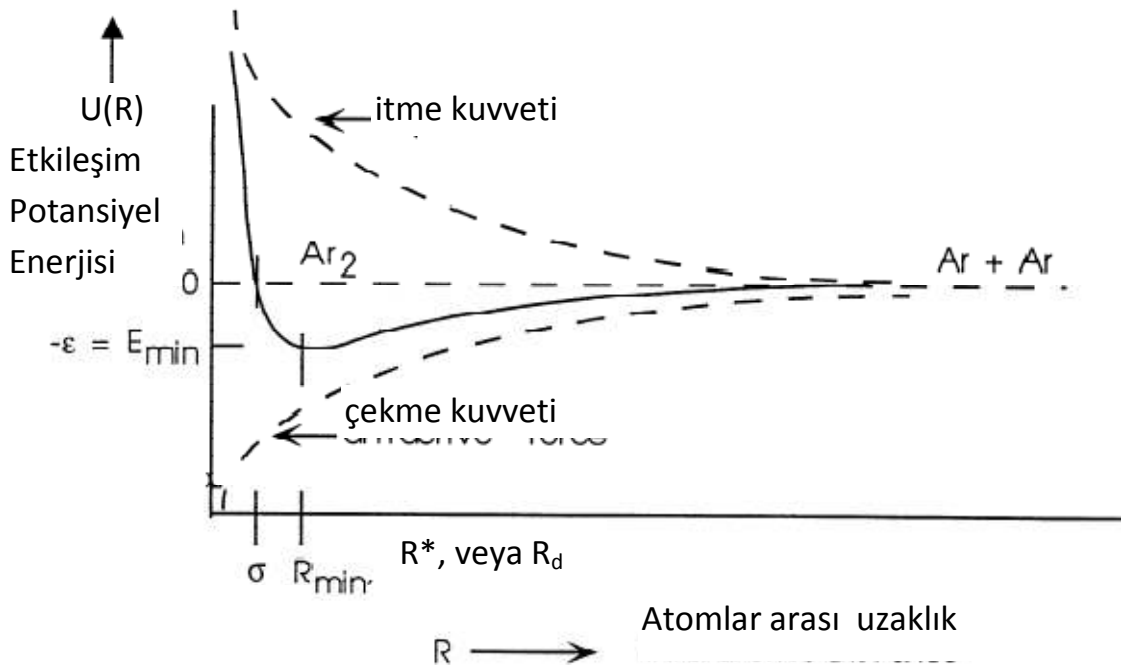
Okuma: Hill, sayfa 261-274

Moleküller arası potansiyeller, moleküller arasındaki etkileşimlerdir – bu noktaya kadar, tanecikler; bağımsız, etkileşmeyen ideal taneciklerolarak işlem gördü.

Yaklaşım, düşük basınçdaki gaz molekülleri için tamamdır.

Tüm atom ve moleküller birbirleriyle etkileşir, hatta asal gaz atomları bile.

Polar olmayan atomlar arası etkileşim potansiyeli



Çekme kuvvetleri:

London dispersiyon veya van der Waals kuvveti. Elektron dağılımındaki dalgalanmalar nedeniyle indüklenmiş dipol etkileşimi: Dalgalanma nedeniyle bir atomdaki yük dağılımı “merkez dışı”dır. Oluşan elektrik dipolü diğer atomda geçici bir dipol indükler. Dipol – dipol çekimi.

$$U(r) \propto \frac{1}{r^6}$$

KM pertürbasyon
teorisinden türetilbilir

İtme kuvvetleri:

Elektron orbital örtüşmesi (“örtüşme” veya “Pauli” itmesi) nedeni ile Belirgin uzaklık bağımlılığını türetmek zordur: ekseri kuvvetli itme olarak işlem yapılır, örneğin

$$U(r) \propto \frac{1}{r^{12}} \quad \underline{\text{VEYA}} \quad U(r) \propto \exp[-a(r - R_{\min})^d] \quad (d, \text{ tek tamsayıdır})$$

Potansiyelin çekme ve itme kısımlarını ekleyin – elde edilen etkileşim potansiyeli diatomik bir molekülüne benzer!! İki Ar atomu, kovalent olmayan bir “bağ” oluşturur, ancak bağ enerjisi oda sıcaklığında kT 'den çok küçük olan $\epsilon \simeq 0.8 \text{ kJ/mol}$ 'dür. Bu “van der Waals molekülü” sadece düşük sıcaklıkta kararlıdır.

Lennard-Jones “6-12” Potansiyeli - ampirik uyum

Hesaplama olarak yararlı ve fiziksel olarak makul, yaklaşık etkileşim potansiyeli

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

\uparrow kuyu derinliği (bunu gösterin) \uparrow küçük r 'de itme baskındır \uparrow daha büyük r için çekim baskındır

U_{ij} minimumu nerededir?
 r_{\min} ? $U(r_{\min})$?

Bu ,atomlar arası etkileşimdir. “I” ve “J” molekülleri arasındaki etkileşim için:

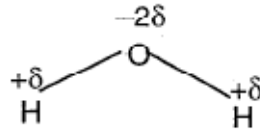
$$U_{IJ}(\vec{q}_I, \vec{q}_J) = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{tüm atomlar arasında ikişerli etkileşimler})$$

– σ_{ij} (i 'nci ve j 'inci tanecik yarıçaplarının toplamı) ve tüm atom çiftleri (parametreler) arasındaki ϵ_{ij} 'yi gerektirir.

Polar ve Yüklü Atomlar

yüklü atomlar (iyonlar) tam formal yük taşırlar (örneğin, Na^+ , Cl^- , Mg^{+2} , vb.)

polar bağlardaki atomların bazan kısmi atomik yük taşıdığı düşünülebilir:



Coulomb Kanunu ile verilen

yükler arası etkileşim

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{D r_{ij}} \quad \begin{array}{l} q_i, q_j \text{ atomik yüklerdir} \\ D = \text{dielektrik sabiti (vakum için)} \end{array}$$

NOT: Tüm atomlar van der Waals potansiyeli ile etkileşir. Polar veya yüklü atomlar keza Coulomb etkileşim potansiyeline maruz kalırlar.

Net yükü olmayan ancak μ kalıcı dipol momentli İki Molekül:

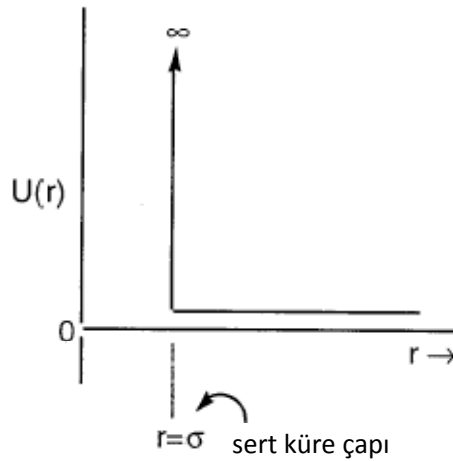
Dipol – dipol etkileşimi:

$$U \propto \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \quad \text{dipol – dipol etkileşimi (keza açılı bağımlılığı olan)}$$

Atomlar ve basit moleküller için moleküler demet saçılması, etkileşim potansiyeli ile ilgili bilgi elde etmek için kullanılabilir. Keza, potansiyeli yapısal (örneğin, spektroskopik veriler veya kristal iyonik yarıçaplar) ve termodinamik verilere (örneğin, süblimasyon ısısı) uydurabilir. Nihayet, ayrıntılı kuantum mekaniksel hesaplamalar bir etkileşim potansiyeli modellemesi yapmak için uyumlandırılabilir.

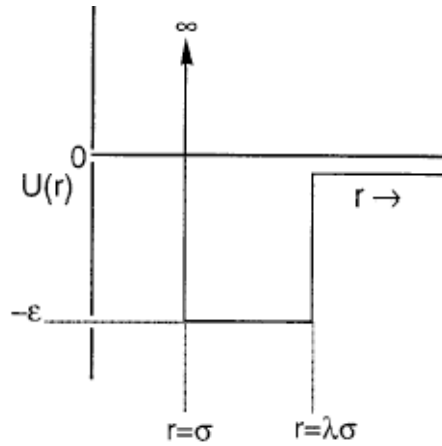
Basitleştirilmiş Ampirik Potansiyeller (İstatistiksel Mekanik hesaplamaları için uygun)

1. Sert Küre Potansiyeli



$$U(r) = \infty \quad r < \sigma$$

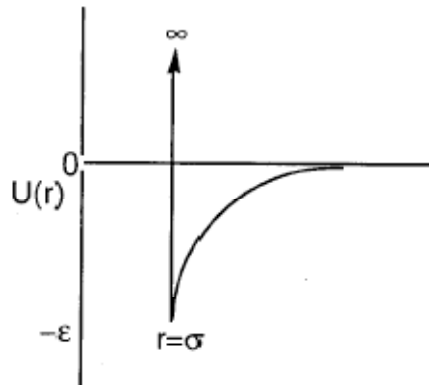
$$U(r) = 0 \quad r \geq \sigma$$

2. Kare Kuyu Potansiyeli

$$U(r) = 0 \quad (r \geq \lambda\sigma)$$

$$U(r) = -\epsilon \quad (\sigma \leq r < \lambda\sigma)$$

$$U(r) = \infty \quad (r < \sigma)$$

3. Sutherland Potansiyeli

$$U(r) = \infty \quad (r < \sigma)$$

$$U(r) = -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \quad (r \geq \sigma)$$

MOLEKÜLLER ARASI ETKİLEŞİMLER makroskobik özellikleri nasıl etkiler?

İdeal Gaz Kanunu (etkileşmeyen nokta tanecikler için tam olan)'nun etkileşim potansiyeli dahil edilerek nasıl "modifiye" edildiğini denetleyelim.

$$q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad \epsilon_i = \text{KM kinetik} + \text{iç} + \text{etkileşim enerjisi}$$

$$pV = nRT + \text{düzeltmeler}$$



sadece
kinetik
enerjiden



etkileşim potansiyel enerjisinden (iç enerji basınca katkı yapmaz zira hacma bağlı değildir). Bunlar şu ana kadar dahil etmediğimiz terimlerdir

– BU DÜZELTMELERİ BULALIM –

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\underline{q}^{3N})$$

Tam etkileşim potansiyeli ($U(\underline{q}^{3N})$ 'ni dahil ederek Q'yu bulmak için klasik tanımlamayı kullanacağız zira enerji seviyeleri yakın olarak konumlanmıştır.

toplamın eksponansiyeli, eksponansiyellerin çarpımıdır

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int d^3 \underline{p}_1 \dots d^3 \underline{p}_N d^3 \underline{q}_1 \dots d^3 \underline{q}_N \exp \left[- \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\underline{q}^{3N}) \right) / kT \right]$$

$$= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int d^3 \underline{p} e^{-p^2/2mkT} \right)^N \int \dots \int d^3 \underline{q}_1 \dots d^3 \underline{q}_N e^{-U(\underline{q}^{3N})/kT}$$

$$= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} Z(N, V, T)$$

d³p integralinden
d³q integralinden kalan herşey

burada

$$Z(N, V, T) \equiv \int d\underline{q}^{3N} e^{-U(\underline{q}^{3N})/kT}, \text{dir}$$

Konfigürasyonel İntegral veya Konfigürasyonel Partisyon Fonksiyonu

Bunu doğru olarak kurduğumuzun basit bir kontrolü olarak, $U(\underline{q}) = 0$ yapıldığında İdeal Gaz Kanunu'na hiç bir düzeltme gerekmemelidir.

$$U(\underline{q}) = 0 \Rightarrow Z = \int d\underline{q}^{3N} = V^N$$

Böylece $q_{\text{ötel}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$ iken

$$Q(N, V, T) = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} V^N = \frac{q_{\text{ötel}}^N}{N!}$$

Böylelikle

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = +kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{kTN}{V} = \frac{nRT}{V}$$
$$pV = nRT$$

Şüphesiz, kontrolümüz doğrulandı.

Ancak şimdi dört özel $U(q^{3N})$ potansiyel modelinin her biri için $Z(N,V,T)$ 'nin değerlendirilmesi zamanıdır.