5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

5.62 Ders #2: E, A, ve S: Mikroskobik $\{P_i\}$ Olasılıklardan Makroskobik Özellikler

Problem:	Zamanla değişim gösteren mikroskobik bir özellikten zamanla değişmeyen makroskobik bir özelliği nasıl hesaplarız?

Örnek: Kap çeperlerine çarpan herbir molekülün mikroskobik uyguladığı kuvvetten ortaya çıkan makroskobik bir özellik olan basınç. Herbir molekülün hız ve konumu 10^{-13}s'lik zaman ölçeğinde (çarpışma süresi) değişir!

Olası çözüm: Mikroskobik değişkenin ZAMAN ORTALAMASINI alın.

fgöz gözlenen makroskobik özelliktir.

$f(\underset{\sim}{q}^{3N},\underset{\sim}{p}^{3N})$ makroskobik özelliğe tüm mikroskobik katkıların üzerinden alınan toplamın anlık değeridir.

$f_{göz} = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} f\left(\underset{\sim}{q}^{3N},\underset{\sim}{p}^{3N}\right)d\tau'$ bu klasik mekaniğe göre zaman ortalamasının nasıl tanımlandığıdır.

Ancak, $\underset{\sim}{q_i}$, $\underset{\sim}{p_i}$ nin çok büyük sayıda, N, zaman bağımlılığı bilgisi gerektirdiği için bu hesaplama imkansızdır.

Yerine,J.Willard Gibbs(1839-1903) (İst.Mek.in kurucusu) tarafından geliştirilen TOPLULUKLAR TOPLULUĞU TEORİSinden yararlanırız.

TOPLULUKLAR TOPLULUĞU ≡BİR TOPLULUĞUN TÜM OLASI HALLERİNİN TOPLULUĞU

sistem (örneğin bir molekül) →sistemler topluluğu → topluluklar topluluğu

Termodinamikte, ''sistem''kelimesi kurulmakta olan makroskobik objeyi tanımlamak için kullanılır.

Örnek:

(1) Kuantum-sadece 2 tanecik içeren topluluk

$E=9\varepsilon_0$ değerine sahip sabit E değerli topluluklar topluluğu

$$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i$$

$$\varepsilon_i=\frac{h^2}{8m_i a^2}\left[n_{ix}^2+n_{iy}^2+n_{iz}^2\right]$$

$$\varepsilon_0=\frac{h^2}{8m_i a^2}$$

Hal	n_{1x}	n_{1y}	n_{1z}	n_{2x}	n_{2y}	n_{2z}
α	2	1	1	1	1	1
β	1	2	1	1	1	1
γ	1	1	2	1	1	1
δ	1	1	1	2	1	1
ε	1	1	1	1	2	1
η	1	1	1	1	1	2

2 tanecikli topluluk için $E=9\varepsilon_0$ ın elde edilebildiği sadece 6 yol vardır.

(2)Klasik- 1tanecik

Genelde $E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i$

$$\varepsilon_i=\frac{p_{ix}^2+p_{iy}^2+p_{iz}^2}{2m}$$

Bu durumda $E=\frac{p^2}{2m}=$ sabit

2 tanecikli toplulukta $E=9\varepsilon_0$ koşulunun sağlanabileceği sonsuz sayıda yol vardır.

Kuantum topluluklar topluluğu *tanımlanmış* bir dizi hal iken klasik topluluklar topluluğu *sürekli* değişkenlerce tanımlanan sonsuz sayıda çok durumu temsil eden dizidir.

TOPLULUKLAR TOPLULUĞU TEORİSİ: BİR TOPLULUĞUN BULUNABİLECEĞİ HALLERİ GERÇEK ZAMANDA GÖZLEMEDEN, OLASI TÜM HALLERİNİ HER NASILSA BİLEBİLİYORUZ. BU NEDENLE, GERÇEKLEŞTİRİLEBİLİR OLMAYAN ZAMAN ORTALAMASI YERİNE, BİR TOPLULUĞUN TÜM GERÇEKLEŞTİRİLEBİLİR HALLERİ ÜZERİNDEN BİR ORTALAMA HESAPLARIZ.

“Gerçek zamanda gözlem” yapmaksızın topluluk için olası halleri listelemek (numaralamak) çoğu kez gerçekleştirilebilir. Kombinatorik ve istatistik burada devreye girer.

İSTATİSTİKSEL MEKANİĞİN TEMEL BİR POSTÜLATI

ERGODİK HİPOTEZİ
ZAMAN ORTALAMASI ≡ TOPLULUKLAR TOPLULUĞU

(gerçekte, N tanecik sayısı olmak üzere herbirinin hacmı h^{3N} olan, faz uzayında yer alan hücreler üzerinden bir ortalamadır)

TOPLULUKLAR TOPLULUĞU ORTALAMASI

Özgün hal-Kuantum

makroskobik gözlenebilir büyüklük $\equiv \bar{f} = \sum_j P_j f_j$

f_j ≡topluluğun j^{inci} ayırtedilebilir halinin mikroskobik bir özelliği

topluluklar topluluğunda ayıtedilebilir topluluk halleri üzerinden toplam

Pj ≡ topluluğun *j* halinde olma olasılığı

dolayısı ile makroskopik $\bar{E} = \sum_j P_j E_j$ = enerji topluluklar topluluğu ortalama enerjisi

Sürekli hal – klasik

$P\left(\underset{\sim}{q}^{3N}, \underset{\sim}{p}^{3N}\right) d\underset{\sim}{q}^{3N} d\underset{\sim}{p}^{3N} \equiv$ $\underset{\sim}{q}^{3N}, \underset{\sim}{p}^{3N}$ de ortalanmış, $d\underset{\sim}{q}^{3N} d\underset{\sim}{p}^{3N}$ faz uzayı hacım elementinde topluluğun bulunma olasılığı olmak üzere

$$\bar{f} = \int \cdots \int P\left(\underset{\sim}{q}^{3N}, \underset{\sim}{p}^{3N}\right) f\left(\underset{\sim}{q}^{3N}, \underset{\sim}{p}^{3N}\right) d\underset{\sim}{q}^{3N} d\underset{\sim}{p}^{3N}$$

dir.

NOT: Topluluklar topluluğu ortalamasını hesaplamak $P_j \left(\text{or } P\left(\mathbf{q}^{3N}, \mathbf{p}^{3N}\right)\right)$ için değerlerine ihtiyacınız vardır.

PROBLEM: P_j nasıl belirlenir?

ÇÖZÜM: A'nın doğal değişkenlerini (N, T ve V) sabit tutarak Helmholtz serbest enerjisini $A = \bar{E} - TS$ minumum yapın.

P_j NİN SAPTANMASI

Topluluklar topluluğumuz

KANONİK TOPLULUKLAR $\equiv$ TOPLULUĞU N,V,T'nin sabit olması sınırlaması olan topluluklar topluluğudur. Kapalı,termodinamik olarak kararlı bir sistem.

N,V,T sabit için termodinamik kararlılık(denge) koşulu

$\equiv$ $A_{N;V;T}$ MİNİMUM olmasıdır.

$\{P_j\}$ ile verilen ,topluluklar topluluğunda mevcut topluluk halleri A'yı minimum yapmalıdır.

A'yı $\{P_j\}$ cinsinden yazmalıdır.

Γ_j topluluklar topluluğunda j nci topluluğun kopya sayısı, Γ topluluklar topluluğunda topluluk sayısı olmak üzere

$$A = \bar{E} - TS \quad \text{ve} \quad \bar{E} = \sum_j P_j E_j = \sum_j (\Gamma_j/\Gamma) E_j$$

$\frac{\Gamma_j}{\Gamma}$ topluluklar topluluğunda j'inci topluluğun olasılığıdır.

bu nedenle $A = \sum_j P_j E_j - TS$ dir

Şimdi S ve $\{P_j\}$ yi birleştirin.

Dengedeki izole bir sistem, maksimum entropili, S, bir sistemdir. – 2^{nci} Kanun. Eğer sistemin dengesi bozulursa, makro özellik olan maksimum entropiye erişecektir. Mikroskobik ölçekte, daha az olası bir halden daha olası bir hale geçerek erişir. Bu nedenle, entropi (makro bir özellik) ve P_j (mikro bir özellik) arasında bir ilişki olmalıdır. Bu ilişkinin

$$\boxed{S = -k \sum_j P_j \ln P_j}$$

ÇOK ÖNEMLİ
BİR VARSAYIM!.

olduğu varsayılır.

Boltzmann bunu birazcık farklı bir formda yazmıştır. Türetme yok. Sadece makul ifadelerle.

Bu istatistiksel mekaniğin dayandığı bir varsayımdır. İşe yarıyor!!!

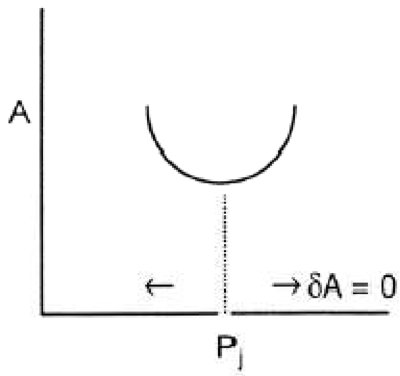
Bu nedenle şimdi :

$$A = \overline{E} - TS$$

$$A = \sum_j P_j E_j + kT \sum_j P_j \ln P_j$$

$$A = \sum_j P_j (E_j + kT \ln P_j)$$

A'yı minimum yapan P_j'leri bularak ...



P_j'yi, $P_j + \delta P_j$ ile değiştirin, sonra

$A \rightarrow A + \delta A$

{Pj}lerin "doğru" dizini, A'nın minimumuna karşı gelen $\delta A = 0$ verir.

$$\delta A = \delta \left[\sum_j P_j (E_j + kT \ln P_j \right] \quad \text{(N, V, T sabit)}$$

$$= \sum_j \left[E_j \delta P_j + P_j \delta E_j + kT(\ln P_j)\delta P_j + kTP_j \frac{1}{P_j} \delta P_j \right] \quad (\delta E_j = 0)$$

$$= \sum_j \delta P_j \left[E_j + kT(\ln P_j + 1) \right] \quad \text{ekstremum için 0'a eşitleyin}$$

Sınırlamayı getirin

$$\sum_j P_j = 1 = \sum_j (P_j + \delta P_j)$$

Bu $\sum_j \delta P_j = 0$ veya

$\delta P_{j=1} = -\sum_{j=2}^{N} \delta P_j$ olduğunu gösterir. Şaşırtmaca!

Toplamdan ilk terimi çıkarın:

$$\delta A = \delta P_1\left[E_1 + kT(\ln P_1 + 1)\right] + \sum_{j=2}^{N} \delta P_j\left[E_j + kT(\ln P_j + 1)\right]$$

Şimdi şaşırtmacayı uygulayın

$$\delta A = -\sum_{j=2}^{N} \delta P_j\left[E_1 + kT(\ln P_1 + 1)\right] + \sum_{j=2}^{N} \delta P_j\left[E_j + kT(\ln P_j + 1)\right]$$

$$\delta A = +\sum_{j=2}^{N} \delta P_j\left[(E_j - E_1) + kT(\ln P_j - \ln P_1)\right] = 0$$

Gelişigüzel δP_j için δP_j değerleri birbirinden tamamen bağımsızdır; j=2,3...., bu nedenle herbir δP_j'nin herbir katsayısı ayrı ayrı sıfır olmalıdır.

$$\therefore \quad E_j - E_1 + kT(\ln P_j - \ln P_1) = 0$$

$$\frac{E_j - E_1}{kT} = \ln(P_1/P_j)$$

$$e^{\frac{E_j - E_1}{kT}} = P_1/P_j$$

$$\therefore \quad P_i = P_1 e^{E_1/kT} e^{-E_j/kT} \qquad *$$

P_j'yi normalize etmek gerekir. $\sum_j P_j = 1$

$$\sum_j P_j = P_1 e^{E_1/kT} \sum_j e^{-E_j/kT} = 1$$

P_1 için çözün.

$$P_1 = \frac{1}{e^{E_1/kT} \sum_j e^{-E_j/kT}}$$

* Eşitliğini kullanın: $P_1 = P_j e^{E_j/kT} e^{-E_1/kT}$

$$\therefore \qquad P_j = \frac{1}{e^{E_1/kT} \sum_m e^{-E_m/kT}} \left[e^{E_1/kT} e^{-E_j/kT} \right]$$

$$\boxed{P_j = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum_m e^{-E_m/kT}}}$$

Kanonik Dağılım

Fonksiyonu!

Topluluklar topluluğundaki tüm topluluklar arasında E_j enerjili topluluk bulma olasılığı.

Bunlar, topluluklar topluluğunu termodinamik olarak kararlı yapan topluluk hallerinin olasılıklarıdır.

$\Rightarrow$ Minimum yapılmış A

$\Rightarrow$ $S = -k \sum_j P_j \ln P_j$ için olasılığa dayalı varsayım gerekir

Şimdi P_j'yi bildiğimize göre topluluklar topluluğu ortalamalarını hesaplayabiliriz. Böylece, zaman ortalaması yerine topluluklar topluluğu ortalamasını kullanarak mikroskobik özelliklerden makroskobik özellikleri hesaplayabiliriz.