

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.

## Ders Özeti #21

## KATILARIN TERMODİNAMIĞI: EINSTEIN VE DEBYE MODELLERİ

Okuma: Hill, sayfa 86-98

Bundan sonraki birkaç derste katılardan, özellikle taneciklerin düzenli bir örgüde yerleştiği kristal katılardan bahsedeceğiz.

- Örgü, yüzey merkezli kübik (YMK) veya iç merkezli kübik (İMK) gibi kristal düzende yer alan Ar veya  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  gibi tek atom veya atomik iyonlardan oluşmuş olabilir.
- Veya örgü, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, penisilin, hemoglobin vb. gibi daha kompleks moleküllerin kristali olabilir.

TOPLAM SERBESTLİK DERECESİ SAYISI =  $3N$  (  $N$  = kristaldeki atom sayısı olmak üzere)

$$\left. \begin{array}{l} 3 \text{ toplam ötelemeye karşı gelir} \\ 3 \text{ toplam dönmeye karşı gelir} \end{array} \right\} \text{ tüm kristalin}$$

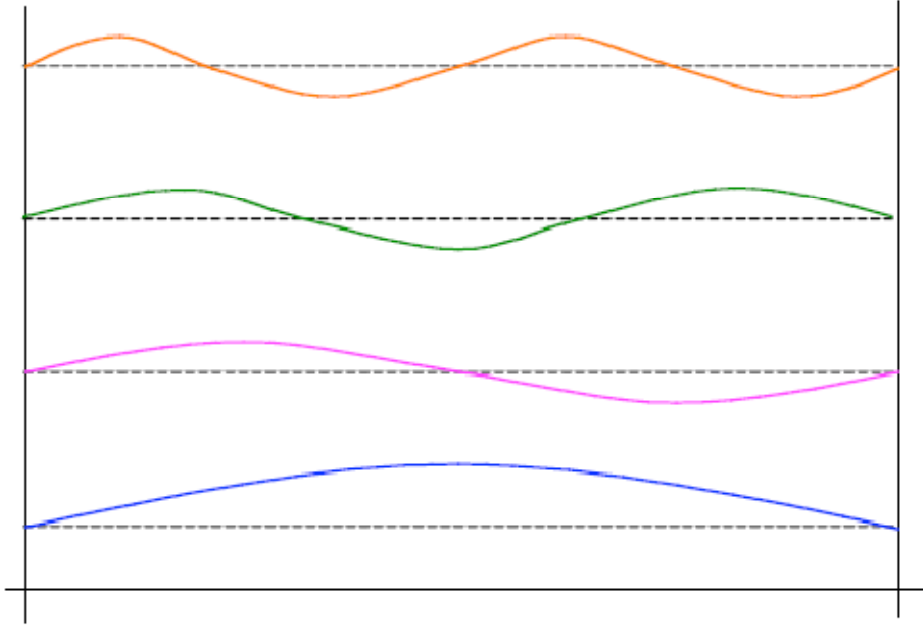
kalan  $3N-6$  kristaldeki iç titreşimlere karşı gelir.

Bu incelemede, kristal  $3N-6$  titreşim normal modlarının herbirinde basit harmonik hareket yapan dev bir poliatomik molekül olarak görülür.

Böyle harmonik moleküler bir kristalin davranışı, titreşim normal modları ile tanımlanır. Kristal içinde hareket ve enerjiyi tanımlamak için bağımsız olarak ( uygun bir idealleştirme) incelenebilen  $3N-6$  harmonik osilatör vardır.

Bir kristalde çok çeşitli titreşimler vardır. Belli bir yönde bakıldığında, lineer bir molekülün gerilme modlarına benzer, birbiri ardına genleşme ve sıkışmanın periyodik değişimleri olacaktır. Keza lineer bir molekülün bükülme modlarına benzer, belli bir doğrultunun altında ve üstünde atomların dönüşümlü yer değiştirmeleri olacaktır. Kristalin bu *boyuna* ve *enine* modları, bağ uzunluğu (yüksek frekans) gibi kısa değerlerden ve makroskobik kristalin kendisi gibi ( düşük frekans) uzun değerler arasında değişen dalgaboylarına sahip olabilir. Frekans dağılımı, yönleri (birim hücre eksenlerine göre) ve titreşim türleri çok karmaşık olabilir. Kristal katılar için en basit modeller,  $Q_{tit}^*$  hesabını ve termodinamik özelliklerin  $Q_{tit}^*$ 'den türetilmesini basitleştiren kristal titreşimleri ile ilgili kabullere dayandırılır. Keza bu modeller, kristal makroskobik özelliklerinin olası deneysel gözlemlerinin küçük sayısına ( $3N-6$ ' dan çok küçük) dayalı kristaldeki titreşimlerin doğası ile ilgili sonuç çıkarmaya yarar.

Keman yayı normal modları, kutu içinde tek boyutlu tanecik çözümlerine karşı gelir:



14 ve 15. derslerden hatırlayacağımız gibi tek bir harmonik osilatör (ve sıfır-noktası enerjisini hariç tutarak) için

$$q_{tit}^* = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vhv/kT} = \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} \quad \begin{array}{l} T \rightarrow 0, q^* \rightarrow 1 \\ T \rightarrow \infty, q^* \rightarrow \infty \end{array}$$

ve bağımsız (yani, çiftleşmemiş), harmonik bir osilatörler dizini için

$$Q_{tit}^* = q_{tit}^*(1)q_{tit}^*(2)q_{tit}^*(3) \dots q_{tit}^*(3N - 6) = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-hv_i/kT}}$$

Enerji

$$U_{tit} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{tit}}{\partial T} \right)_{N,V} = E_0 + kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{tit}^*}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$U_{tit} - E_0 = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{tit}^*}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \frac{1}{Q_{tit}^*} \left( \frac{\partial Q_{tit}^*}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\left( \frac{\partial Q_{tit}^*}{\partial T} \right)_{N,V} = \sum_j [1 - e^{-hv_j/kT}]^{-2} (-1) \left( \frac{hv_j}{kT^2} \right) e^{-hv_j/kT} \prod_{i \neq j}^{3N-6} [1 - e^{-hv_i/kT}]^{-1}$$

$$= \sum_j [1 - e^{-hv_j/kT}]^{-1} \left( \frac{hv_j}{kT^2} \right) e^{-hv_j/kT} \underbrace{\prod_{i=1}^{3N-6} [1 - e^{-hv_i/kT}]^{-1}}_{Q_{tit}^*}$$

$$kT^2 \frac{1}{Q_{tit}^*} \left( \frac{\partial Q_{tit}^*}{\partial T} \right)_{N,V} = \sum_j hv_j e^{-hv_j/kT} [1 - e^{-hv_j/kT}]^{-1}$$

$x_i = \frac{hv_i}{kT}$  olmak üzere

$$= \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{hv_i e^{-hv_i/kT}}{1 - e^{-hv_i/kT}} = kT \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{x_i}{e^{x_i} - 1}$$

Einstein Fonksiyonu

Önemli Not: Bu türetme, tüm osilatörleri harmonik ve çiftleşmemiş olarak ele almıştır.

### Isı Kapasitesi

$$\begin{aligned} C_v^{tit} &= \left( \frac{\partial U_{tit}}{\partial T} \right)_{N,V} = \left[ \frac{\partial (U_{tit} - E_0)}{\partial T} \right]_{N,V} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{j=1}^{3N-6} hv_j [e^{hv_j/kT} - 1]^{-1} \\ &= \sum_{j=1}^{3N-6} hv_j (-1) [e^{hv_j/kT} - 1]^{-2} (-1) \frac{hv_j}{kT^2} e^{hv_j/kT} \\ &= \sum_{j=1}^{3N-6} k \left( \frac{hv_j}{kT} \right)^2 e^{hv_j/kT} [e^{hv_j/kT} - 1]^{-2} \\ &= k \sum_{j=1}^{3N-6} x_j^2 e^{x_j} [e^{x_j} - 1]^{-2} \end{aligned}$$

Serbest Enerji (Helmholtz)

$$\begin{aligned} (A_{tit} - E_0) &= -kT \ln Q_{tit}^* = -kT \ln \left[ \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-hv_i/kT}} \right] \\ &= +kT \sum_{i=1}^{3N-6} \ln(1 - e^{-hv_i/kT}) = kT \sum_{i=1}^{3N-6} \ln(1 - e^{-x_i}) \end{aligned}$$

Einstein Fonksiyonu

Entropi

$$S_{tit} = \frac{U_{tit} - A_{tit}}{T} = \frac{(U_{tit} - E_0)}{T} - \frac{(A_{tit} - E_0)}{T}$$

aynı miktarı ekleyin ve çıkarın

$$= k \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} - \ln(1 - e^{-x_i}) \right]$$

Böylece, katıların tüm özelliklerini hesaplayabileceğiz, ancak tüm normal mod frekanslarını bilmemiz gerekir gibi gözüküyor.

1

 Klasik İnceleme – Eşpaylaşım Prensibi

Her normal titreşim modunda İKİ tane enerji depolama derecesi (biri kinetik, diğeri potansiyel enerji için) vardır; bu “enerji depolama derecelerinin” her birine  $\frac{1}{2} kT$ ’lik enerji ekleyin.

$$U_{tit} = \bar{E}_{tit}^{klas} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ \left( \frac{1}{2} kT \right)_{P.E.} + \left( \frac{1}{2} kT \right)_{K.E.} \right] = (3N - 6)(kT) \cong 3NkT$$

$\bar{E}_{tit}^{klas} = 3RT$  kristaldeki bir mol ATOM için

$$C_v^{klas} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = 3R \text{ mol başına}$$

Bu, YÜKSEK SICAKLIK’ta doğrudur ve DULONG VE PETIT KANUNU (~1819) olarak bilinir.

- Mol başına ısı kapasitesi, kabaca tüm maddeler için aynıdır
- Gram başına ısı kapasitesini ölçün ( tüm maddeler için farklıdır)
- Oran gram/mol= moleküler kütle’dir!

Ancak Klasik İnceleme, düşük sıcaklıkta yanlış sonuç verir.

2 Einstein İncelemesi

Kuantum teorisini kullanın( klasiğe karşı)

**Tüm  $v_i$ 'ler eşittir (tüm  $x_i$ 'ler eşittir) kabul edin**

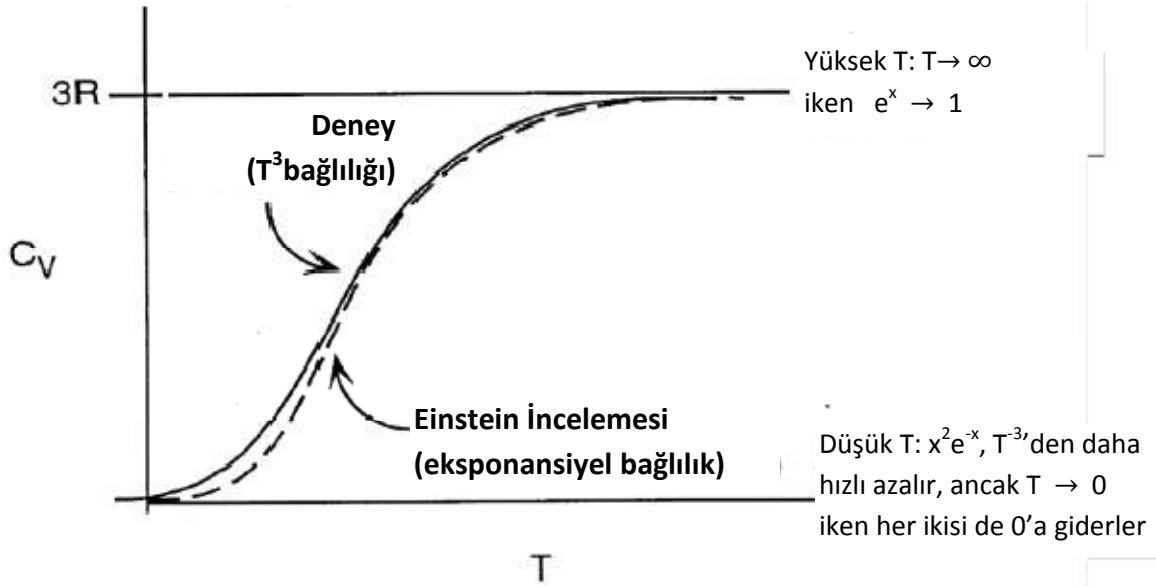
Bu titreşimler üzerinden toplamın değerlendirilmesini kolaylaştırır.

$$x = \frac{h\nu_E}{kT} = \frac{\theta_E}{T} \quad \text{olmak üzere}$$

$$C_V^{Einstein} = k \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} = k(3N-6) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \cong 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{mol başına } (N=N_a, kN_a=R)$$

Bu yaklaşım, klasik ( eşpaylaşım) sonucuna göre belirgin bir iyileşme sağlar, zira  $T \rightarrow 0$  için  $C_V \rightarrow 0$ 'dır.

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V^{Einstein} = \lim_{x \rightarrow \infty} C_V^{Einstein} = \lim_{x \rightarrow \infty} 3R x^2 \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} = 0$$



Einstein modelinin başarısı kuantum teorisine önemli başlangıç desteği vermiştir: Titreşim enerjisi kuantlaşmasının düşük T ısı kapasitesinden sorumlu olabileceğini göstermiştir.