5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

5.62 Ders #3: Kanonik Partisyon Fonksiyonu: $\{P_i\}$'yi Q ile değiştir

$$P_j = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum_m e^{-E_m/kT}}$$ Kanonik Dağılım Fonksiyonu

Kanonik dağılım fonksiyonunun paydasının özel bir adı vardır ...

$$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-E_j/kT}$$

KANONİK PARTİSYON FONKSİYONU

Orijinalinde "zustandsumme" ≡ Z ≡ haller üstünden toplam olarak adlandırılan topluluk halleri üzerinden "Boltzmann faktörü" toplamı, $e^{-E_j/kT}$

Q çok çok önemli bir büyüklüktür.

Q'yu mikroskobik özelliklerden makroskobik özellikleri hesaplamak için kullanacağız.

Kanonik Dağılım Fonksiyonunu, Q cinsinden yeniden yazın ...

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

P_j'NİN GÜCÜNÜ HİSSEDİN – şimdi topluluklar topluluğu ortalamasından makroskobik özellikleri hesaplayabiliriz.

... ancak Q'yu kullanmak daha elverişlidir.

TOPLULUKLAR TOPLULUĞU ORTALAMASINDA P_j'Yİ Q İLE DEĞİŞTİRMEK

örnek: $$\bar{E} = \sum_j P_j E_j = f(Q)$$

$\beta \equiv 1/kT$ Tanımlayın

$$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-E_j/kT} = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\sum_j E_j e^{-\beta E_j}$$

Şimdi $\quad P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q}$ o halde $e^{-\beta E_j} = QP_j$

Bu nedenle $\quad \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\sum_j P_j E_j Q = -Q \sum_j P_j E_j$

Ancak $\quad \overline{E} = \sum_j P_j E_j$

Dolayısı ile $\quad \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\overline{E} Q \quad$ veya $\quad \overline{E} = -\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial \beta}$

$$\overline{E} = -\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial (1/kT)} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial (1/kT)}$$

$$\overline{E} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\frac{\partial \ln T}{\partial T} = kT\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}$$

Bu, P_j yerine Q cinsinden yazılan, E için topluluklar topluluğu ortalamasıdır. S'yi P_j yerine Q cinsinden yazarak

$$S = -k\sum_j P_j \ln P_j = -k\sum_j P_j \ln\left(\frac{e^{-E_j/kT}}{Q}\right)$$

$$S = -k\sum_j P_j\left[\frac{-E_j}{kT} - \ln Q\right] = \frac{\sum_j P_j E_j}{T} + k\ln Q$$

$$S = k\ln Q + \frac{\overline{E}}{T} = k\ln Q + k\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\right)_{N,V}$$

TÜM TERMODİNAMİK FONKSİYONLAR VEYA MAKROSKOBİK ÖZELLİKLERİN Q CİNSİNDEN YAZILMASI

Termo... dan

$$A = \bar{E} - TS = \bar{E} - T\left(k \ln Q + \bar{E} / T\right) = \bar{E} - kT \ln Q - T\frac{\bar{E}}{T}$$

$\boxed{A = -kT \ln Q}$ Helmholtz serbest enerjisi

Ave Q'nun her ikisinin N, V, T doğal değişkenlerine sahip olduğunu kaydedin.

Termo... dan

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$$ basınç

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

termo... dan

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V}$$ kimyasal potansiyel (μ için daima doğal değişkenler sabit tutulur)

$$\mu = -kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$\left.\begin{aligned} H &\equiv \bar{E} + pV \\ G &\equiv A + pV \end{aligned}\right\}$$ ev ödevinde Q cinsinden yazın

Şimdi, Q , kanonik topluluklar topluluğunda mevcut topluluk halleri üzerinden toplam ile verilen mikroskobik halleri makroskobik veya termodinamik özelliklerle ilişkilendirmede temel bir yapı veya çerçeveye sahibiz. Q (veya P_j)'nin topluluklar topluluğunda mevcut topluluk halleri dağılımını gösterdiğini not edin. Onun, topluluklar topluluğunda olma olasılığını saptayan topluluk halinin enerjisi olduğunu görüyoruz. Bu nedenle şimdi topluluk enerjilerinin, E_j ne olduğunu bilmemiz gerekiyor, öyle ki <u>spesifik sistemler</u> için Q hesaplanabilsin. Bir kez Q bilinirse, yukarıdaki ifadelerden tüm makroskobik termodinamik özellikleri hesaplayabiliriz!!

GEVŞEK BİR UÇ: DEJENERELİK— Pj'YE DÖNÜŞ

Bazan P_j'nin daha yararlı bir formu p(E)'dir.

AMAÇ: P(E)'yi türetin.

P(E) ≡ E enerjili bir topluluk hali bulma olasılığı

Q'daki her j topluluğun ayırtedilebilir bir haline karşı gelir.

$$Q = \ldots + e^{-E_\alpha/kT} + e^{-E_\beta/kT} + e^{-E_\gamma/kT} + \ldots = \sum_j e^{-E_j/kT}$$

Ancak, ayırtedilebilir topluluk hallerinin bir çoğu dejeneredir (yani aynı enerjilidir)

$$E\alpha = E\beta = E\gamma = E$$

$$Q = \ldots + 3e^{-E/kT} + \ldots = \sum_E \Omega(N,V,E)e^{-E/kT}$$

≡dejenerelik=E $\Omega(N,V,E)$ enerjili, ayırtedilebilir topluluk halleri sayısı

Bu nedenle

$$Q(N,V,T) = \underbrace{\sum_j}_{\boxed{\text{topluluklar halleri üzerinden toplam}}} e^{-E_j/kT} = \underbrace{\sum_E}_{\boxed{\text{topluluklar topluluğunda mevcut enerji seviyeleri üzerinden toplam}}} \Omega(N,V,E)e^{-E/kT}$$

$$P(E) = \sum_{j \ni E_j = E} P_j = \sum_{j \ni E_j = E} e^{-E_j/kT}/Q(N,V,T)$$

E_j=E olan topluluk halleri dizinine karşı gelen topluluk halleri üzerinden toplamayı yapın.

$$P(E) = \frac{\Omega(N,V,E)e^{-E/kT}}{Q(N,V,T)}$$

topluluklar topluluğunda E enerjili topluluk hali bulma olasılığı