5.62 Fizikokimya II

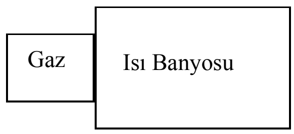
2008 Bahar

<u>5.62 Ders #4</u>: Mikrokanonik Topluluklar Topluluğu: $\{P_i\}$ yi Ω ile değiştirin. Ω'ya karşı Q

Bu noktaya kadar, KANONİK TOPLULUKLAR TOPLULUĞU ile çalıştık:

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

topluluklar topluluğunda E enerjili topluluk hali bulma olasılığı
E enerjili ‘’ gaz’’bulma olasılığı
Kanonik çerçeveyi tanımlayan fiziksel bir resim



- N sabittir
- V sabittir
- T sabittir
- E değişir (NE KADAR?)

Gazın enerjisi değişir (zamanla veya topluluklar topluluğundaki farklı haller için). Gazın sıcaklığı sabit kalacak şekilde ekstra enerji, ısı banyosundan çekilir veya ısı banyosunda depolanır.

Keza oldukça yararlı daha basit bir topluluklar topluluğu <u>mikrokanonik topluluklar topluluğu</u> dur.

MİKROKANONİK TOPLULUKLAR TOPLULUĞU,N,V,E'nin sabit olduğu hallerdeki toplulukların bir topluluğudur..

Mikrokanonik bir topluluklar topluluğunun tüm halleri aynı enerjili olduğundan

tüm $E_\alpha = E_\beta = E_\gamma = \ldots E,$ topluluk halleri <u>dejeneredir</u>.

$\Omega(N,V,E)$ = dejenerelik [örneğin küp içinde tanecikler:(n_x,n_y,n_z)=(211),(121),(112)]

= N, V ,E'nin sabit olduğu, ayırtedilebilir topluluk halleri sayısı

= mikrokanonik topluluklar topluluğunda topluluk hallerinin toplam sayısı

Mikrokanonik çerçevenin fiziksel bir resmi

<u>SİSTEM İZOLEDİR</u>

Gaz

- E sabittir
- T değişir

Neden farklı topluluklar toplulukları?

Bazı fiziksel durumlar bir topluluklar topluluğuna veya diğerine daha yakın karşı gelir(bu ikisinden daha fazlası vardır)

Bazı problemlerin bir topluluklar topluluğu kapsamında veya diğerinde çözülmesi daha kolaydır

Makroskobik özellikler için sonuçlar, hangi tür topluluklar topluluğunun kullanıldığına bağlı değildir

MİKROKANONİK TOPLULUKLAR TOPLULUĞU: TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI (Mikroskobik Özelliklerden Makroskobik Gözlenebilirler)

Ders 2'deki gibi, normalizasyon sınırlaması olan entropiyi maksimum yapan topluluk hal olasılıkları dizinini istiyoruz.

entropi: $$S = -k\sum_{j=1}^{\Omega} P_j \ln P_j$$

maksimum yapmak için diferansiyel alın (yani ekstremumu bulmak için)

kısıtlama:

$$\sum_{j=1}^{\Omega} P_j = 1 = \sum_{j=1}^{\Omega} (P_j + \delta P_j)$$

böylece

$$\sum_{j=1}^{\Omega} \delta P_j = 0 \quad \text{veya} \quad \delta P_1 = -\sum_{j=2}^{\Omega} \delta P_j.$$

Bu eşitliği, S için ekstremum koşulunda yerleştirerek

$$0 = \delta S = -k\delta P_1 \left(\ln P_1 + 1\right) - k\sum_{j=2}^{\Omega} \delta P_j \left(\ln P_j + 1\right)$$

δP_1'deki kısıtlamayı göstermek üzere toplamda ilk terim kısımlara ayrılmıştır

$$\delta S = +k\sum_{j=2}^{\Omega} \delta P_j \left(\ln P_1 + 1\right) - k\sum_{j=2}^{\Omega} \delta P_j \left(\ln P_j + 1\right)$$

$$\delta S = -k\sum_{j=2}^{\Omega} \delta P_j \left(\ln P_j - \ln P_1\right) = 0$$

ve δP_j, tüm j=2,3,4, ... , Ω değerlerinden bağımsız olduğu için, herbir δP_j teriminin katsayısı sıfırdır:

j=2,3,4, ... $\left.\begin{aligned} \ln P_j - \ln P_1 &= 0 \\ \ln P_j &= \ln P_1 \\ P_j &= P_1 \end{aligned}\right\}$, Ω için

Yani, mikrokanonik topluluklar topluluğunda her ayırt edilebilir (aynı E'li) hal aynı olasılık değerine sahiptir.

normalize edin: $1 = \sum_{i=1}^{\Omega} P_j = \sum_{i=1}^{\Omega} P_1 = \Omega P_1 \text{ so } P_1 = \frac{1}{\Omega} = P_j$

$$\boxed{P_j = \frac{1}{\Omega(N,V,E)}}$$ MİKROKANONİK DAĞILIM FONKSİYONU

Böylece

$$S = -k\sum_{j=1}^{\Omega} P_j \ln P_j = -k\sum_{j=1}^{\Omega} \left(\frac{1}{\Omega}\right)\ln\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$

$$= -k(\Omega)\left(\frac{1}{\Omega}\right)\ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = -k\ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = k\ln\Omega$$

Toplamda Ω terimleri

$$\boxed{S(N,V,E) = k \ln \Omega(N,V,E)}$$

Boltzmann'ın mezartaşında yazılı

TERMODİNAMİK FONKSİYONLARIN MİKROKANONİK ÇERÇEVE CİNSİNDEN YAZILIMI

termodinamikten:

dU = TdS – pdV (termodinamik U, burada kullanılan $\bar{E}$ ile aynı şeydir)

(mikrokanonik) izole edilmiş için dE = 0 olduğundan

TdS = pdV veya $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}$

S = k ln Ω olduğundan

basınç $$\boxed{p = kT\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}\right)_{E,N}}$$

termo....'dan

$$H = \bar{E} + pV = \bar{E} + kT\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}\right)_{E,N} V = \bar{E} + kT\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial \ln V}\right)_{E,N}$$

$$\boxed{H = \bar{E} + kT\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial \ln V}\right)_{E,N}}$$

entalpi

termo ... 'dan $A = \bar{E} - TS$

$$\boxed{A = \bar{E} - kT \ln \Omega}$$

Helmholtz serbest enerjisi

termo... ‘dan G = A + pV

$$\boxed{G = \bar{E} - kT\ln\Omega + kT\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial \ln V}\right)_{E,N}}$$ Gibbs serbest enerjisi

---

Hangi topluluklar topluluğu?

Gündeme gelen bariz soru,verilen bir problem çözümünde hangi topluluklar topluluğunun kullanılacağıdır.

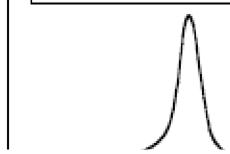
Çoğu kez problem koşulları aşağıdakileri belirleyecektir:

- Sabit N, V, T’de gerçekleştirilen bir deneyi yorumlama ⇔ kanonik
- İzole bir sistemde gerçekleştirilen bir deneyi yorumlama ⇔ mikrokanonik

Diğer durumlarda, hangi topluluklar topluluğunun kullanılması en kolay ise en iyisi odur, zira büyük N değerleri sınırında topluluklar toplulukları oldukça benzerdir. Örneğin, kanonik ve mikrokanonik topluluklar toplulukları için enerji dağılımını kıyaslayın:

KANONİK TOPLULUKLAR TOPLULUĞU

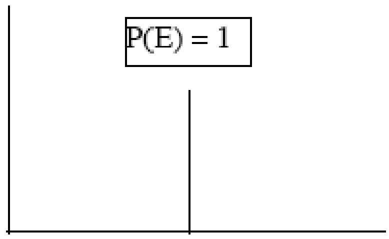
$$\boxed{P(E) = \frac{\Omega(N,V,E)e^{-E/kT}}{Q(N,V,\mathbf{T})}}$$



Pay, E’nin artan (Ω) ve azalan ($e^{-E/kT}$) fonksiyonları çarpımıdır

MİKROKANONİK TOPLULUKLAR TOPLULUĞU

$$\boxed{P(E) = 1}$$



Yüzeysel olarak, fonksiyonlar oldukça farklı gözükürler ancak genişliklerini kıyaslayalım. Mikrokanonik dağılım genişliği sıfırdır.

Kanonik için $\Delta E_i = E_i - \overline{E} =$ i^{inci} enerjinin ortalamadan sapması. Dağılım genişliğinin bir ölçüsü

$\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}} =$ kare ortalama karekök (kok) sapması'dır.

$$\overline{(\Delta E)^2} = \sum_i P_i \left(E_i - \overline{E}\right)^2 = \sum_i P_i \left(E_i^2 - 2\overline{E}E_i + \overline{E}^2\right)$$

$$= \overline{(E)^2} - 2\overline{E}^2 + \overline{E}^2 = \overline{(E)^2} - \overline{E}^2$$ kare ortalaması sapması

$$\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}} = \sqrt{\overline{(E)^2} - (\overline{E})^2}$$ kok sapması

Böylelikle

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2}\right)$$

burada gösterileceği gibi

$$\boxed{P_i = e^{-\beta E_i}/Q}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta} = \frac{\partial \sum_i e^{-\beta E_i}}{\partial \beta} = \sum_i (-E_i) e^{-\beta E_i} = -\sum_i E_i P_i Q = -\overline{E} Q$$

tekrar $\frac{\partial}{\partial \beta}$ alarak, Q'nun tanımından başlayarak

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} = \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \sum_i E_i^2 P_i Q = \overline{E^2} Q$$

Bu nedenle ... $\overline{\Delta E^2} \equiv \overline{E^2} - \overline{E}^2 =$

$$\underbrace{\frac{1}{Q}\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2}}_{\overline{E^2}} - (\bar{E})^2 = \frac{1}{Q}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\bar{E}Q\right) - (\bar{E})^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} - \bar{E}\underbrace{\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial \beta}}_{-\bar{E}} - (\bar{E})^2$$

$$\overline{\Delta E^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} + (\bar{E})^2 - (\bar{E})^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}$$

Şimdi, $\frac{\partial}{\partial T}$ ‘ye çevirmek için

$$\overline{\Delta E^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{N,V}$$

$$= -\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)^{-1}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{N,V} = -\left(\frac{\partial (1/kT)}{\partial T}\right)^{-1}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{N,V}$$

$$= \left(\frac{+1}{kT^2}\right)^{-1}\underbrace{\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{N,V}}_{C_V}$$

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2 C_V$$

Kanonik topluluklar topluluğunda ortalama enerji etrafında bağıl (kesirli) sapma

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta E^2}}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\bar{E}} \propto \frac{N^{1/2}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

[C_V ve $\bar{E}$ her ikisi de kapasite değişkenleri olup kapasitenin tanımından ötürü N ile orantılıdırlar]

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta E^2}}}{\bar{E}} \propto N^{-1/2}$$

Büyük $N \approx 10^{24}$ için

$10^{-12} \ll 1$

Çıkarım: Büyük N değeri için (makroskobik sistemler), P(E) kanonik çerçevede *çok dardır.* Çoğu amaçlar için, mikrokanonik çerçevedeki kadar dar olarak düşünülebilir.

$$\frac{\sqrt{\Delta E^2}}{\bar{E}} = \begin{cases} 0 & \text{mikrokanonik} \\ 10^{-12} & \text{kanonik} \end{cases}$$

Bu nedenle, topluluklar topluluğundan herhangi biri kullanılabilir

ÖZET

TERMODİNAMİK FONKSİYON	KANONİK	MİKROKANONİK
$\bar{E}$ OR T	$\bar{E}(N,V,T) = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$	$T = \left[k\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{N,V}\right]^{-1}$
S	$k \ln Q + \bar{E}/T$	$k \ln \Omega$
A	$-kT \ln Q$	$\bar{E} - kT \ln \Omega$
p	$kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T}$	$kT\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_{N,E}$
H	$kT\left[\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_{N,T}\right]$	$\bar{E} + kT(\partial \ln \Omega/\partial \ln V)_{N,E}$
G	$-kT \ln Q + kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_{N,T}$	$\bar{E} + kT(\partial \ln \Omega/\partial \ln V)_{N,E}$ $-kT \ln \Omega$
μ	$-kT(\partial \ln Q/\partial N)_{V,T}$	$-kT(\partial \ln \Omega/\partial N)_{E,V}$
Partisyon Fonksiyonları	$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-E_j/kT}$ $= \sum_E \Omega(E) e^{-E/kT}$	$\Omega(N,V,E) = \sum_i (1)$ E enerjili haller üzerinden toplam

$$T = \left[k\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{N,V}\right]^{-1}$$ ’yı türetin

$$Q = \sum_E \Omega e^{-E/kT}$$

E'ye bağlı olarak Q'daki ekstremumu bulun (yani, en olası E'yi)

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial E}\right)_{N,V} = 0 = \sum_{E} \left[\left(\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right)_{N,V} e^{-E/k\mathbf{T}} - \frac{\Omega}{kT} e^{-E/kT}\right]$$

toplamdaki her terim (E'nin herbir değeri için) 0 olmalıdır

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{\Omega}{kT} \qquad \frac{1}{\Omega}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{kT} \qquad k\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$