5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

<u>5.62 Ders #5</u>: Moleküler Partisyon Fonksiyonu: E(topluluk)'yi ε(molekül) ile değiştirin

Okuma: Hill, 59-70 sayfalar; Maczek, 16-19 sayfalar; Metiu, 49-55 sayfalar

<u>Genel bakış:</u> Bir sistemin termodinamik (makroskobik) özelliklerinin partisyon fonksiyonundan hesaplanmasını öğrenmiştik. Ancak; halen yazıldığı şekli ile partisyon fonksiyonu, *tüm çok-partiküllü sisteme* uygun enerji seviyelerine bağlıdır. Tek bir molekül (mikroskobik) için enerji seviyelerini tüm çoklu-partiküllü sistem (= topluluk) enerji seviyeleri tanımlanması ile anlamamız gerekiyor. Bugün, istatistik (kombinatorik) kullanarak bunu yapacağız.

<u>Amaç: Molekül topluluğu E_j enerjileri</u> yerine <u>**tek tek** molekül hallerine ait ε_j enerjilerinin</u> fonksiyonu olarak Q'yu yeniden formüle edin.

<u>Yöntem:</u> Halleri "α-tipi" (topluluk merkezli) tanımla işaretleme yerine (molekül merkezli) n-tipi tanım n_i doluluk sayısı ile değiştirin.

<u>α-tipi topluluk tanımı</u> (topluluktaki her molekül halini listeleyin)

$m_{1x}\ m_{1y}\ m_{1z}$	$m_{2x}\ m_{2y}\ m_{2z}$	$m_{3x}\ m_{3y}\ m_{3z}$	$m_{4x}\ m_{4y}\ m_{4z}$	$m_{5x}\ m_{5y}\ m_{5z}$
1 1 1	2 1 1	1 1 1	1 2 2	2 1 1
molekül 1	molekül 2	molekül 3	molekül 4 molecule 4	molekül 5 molecul
hal #1	hal #2	hal #1 state #2	hal #3 state #3	hal #2 state
enerji ε_1	enerji ε_2	enerji ε_1 energy ε_2	enerji ε_3 energy ε_3	enerji ε_2 energy

Aynı topluluk halinin <u>n-tipi tanımını</u> (izin verilen her molekül halinde sistem sayısını listeleyin = daha az bilgi) yapmak için:

---

n_i = doluluk sayısı = i. moleküler halde molekül sayısını tanımlayın. Örneğin (2,2,1):

$n_1 = 2$ molekül ε_1 enerjili #1 halinde

$n_2 = 2$ molekül ε_2 enerjili #2 halinde

$n_3 = 1$ molekül ε_3 enerjili #3 halinde

demektir.

Dolayısı ile α-tipi hal, tek tek tanecik enerji seviyesi doluluk sayısı ("konfigürasyon" denen) terimleri ile yeniden ifade edilebilir:

$\{n_i\} = \{n_1, n_2, n_3, \cdots\}$ $\qquad N = \sum_{i \text{ levels}} n_i \quad$ ve $\quad E = \sum_{i \text{ levels}} n_i \varepsilon_i \quad$ iken

kısa gösterim

toplam molekül sayısı

moleküler haller üzerinden toplam

topluluğun enerjisi

i. moleküler hal enerjisi

Bu ≈ 10^{23} molekülü tek tek tanımlayan işaretlemeden, moleküler halleri ve hallerden herbirindeki molekül sayısını tanımlayan işaretlemeye odaklanmayı getiren bir değişimdir.

Farklı (α-tipi) topluluk hallerinin aynı (n-tipi) doluluk sayısına sahip olabileceğini not edin. Örneğin, dolu enerji hallerini 1 ve 2 no.lu moleküller arasında kaydırın.

Dejenerelik tanımını, doluluk sayılarını kapsayacak şekilde genişletin:

$\Omega(\{n_i\})$ ≡ dejenerelik = doluluk sayısı (veya toplam E)için aynı $\{n_i\}$ seti ile (α-tipi) topluluk halleri sayısı

Q'yu yeniden yazın ...

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

topluluk için olası (α-tipi) halleri üzerinden toplam

$$= \sum_{\{n_i\}} \Omega(\{n_i\})\, e^{-E(\{n_i\})/kT}$$

$\sum_i n_i = N$ olacak şekilde $\{n_i\}$ doluluk sayıları için tüm setler üzerinden toplam

KOMBİNATORİK

Belli $\{n_i\}$ seti için Ω'nun saptanması:

Doluluk sayıları $\{n_i\}$ ile verilecek şekilde molekülleri yerleştirmek için kaç yol vardır? Bu Ω'dır. Soruyu sormanın diğer bir yolu ... #1 halinde n_1, #2 halinde n_2, vb. olacak şekilde moleküler haller setinde N molekülü yerleştirmek için kaç yol vardır?

hal sayısı	enerji	molekül sayısı
1	ε_1	n_1
2	ε_2	n_2
3	ε_3	n_3
⋮	⋮	⋮
i	ε_i	n_i
⋮	⋮	⋮

Bu basit bir kombinatorik problemdir. Tüm N sayıda molekülü sıralıyoruz ve ilk n_1'i 1 no.lu hale, bunu takip eden n_2'yi 2 no.lu hale koyuyoruz,vb. O halde hallere molekülleri yerleştirme yolu sayısı, dizilimdeki sayı kadar yani N! = N(N1)(N-2)(N-3)··· (2)(1) olur; çünkü ilk molekülü yerleştirmek için dizinde N konum, 2. için (N-1) konum vardır, vb.

Ancak, 1 no.lu moleküler hal için seçilen molekül sırası önemli olmadığı için, bu aşırı sayımdır. Yani, 1 no.lu halde moleküllerin yeniden numaralandırılmasında tüm yollar eşdeğerdir. ($n_i!$) kadar vardır. ($n_i!$)'nin benzer bir faktörü her bir halde aşırı sayımı düzeltmek için kullanılmak zorundadır.

Ayırt edilebilir moleküller için birinci hal n_1 molekül, ikinci hal n_2 molekül alacak şekilde bir seri hale N molekülün yerleştirilmesi için yol sayısı ...

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\cdots n_i!\cdots} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

Çok-terimli katsayı

Çok-terimli katsayı nedir?

$\sum_i n_i = N$ olmak üzere $(a + b + c)^N$ teriminin açılımında $a^{n1}b^{n2}c^{n3}$ terimi $\frac{N!}{n_1!n_2!n_3!}$ katsayısı ile çarpılır.

$$
\begin{array}{ccccccc}
(a+b+c+d)^3 & = & a^3 & + & 3a^2b & + & 6abc + \cdots \\
\dfrac{N!}{n_1!n_2!n_3!n_4!} & & \dfrac{3!}{3!0!0!0!} & & \dfrac{3!}{2!1!0!0!} & & \dfrac{3!}{1!1!1!0!}
\end{array}
$$

Not: 0! = 1

<u>Ω için Yeni İfade Terimleri cinsinden Q'yu yeniden yazın</u>

$$
\begin{aligned}
Q(N,V,T) &= \sum_{\{n_i\}} \Omega(\{n_i\}) e^{-E(\{n_i\})/kT} \\
&= \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} e^{-\sum_j n_j \varepsilon_j / kT}
\end{aligned}
$$

Bu, doluluk sayısı tüm setleri üzerinden toplamdır
ve

$$E(\{n_i\}) = \sum_j n_j \varepsilon_j$$

Q için ifadeyi yeniden formüle edin

i. moleküler hal enerjisi

$$Q(N,V,T) = \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} e^{-\Sigma_i n_i \varepsilon_i / kT} \qquad \text{where } E(\{n_i\}) = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

i halindeki molekül sayısı

Bunu, tek bir molekül halleri üzerinden toplamın bir fonksiyonuna indirgeyin:

$$= \sum_{\{n_i\}} \left(\frac{N!}{\prod_j n_j!} \right) \left[\prod_i \left(e^{-\varepsilon_i / kT} \right)^{n_i} \right]$$

$e^{-\varepsilon_i/kT}$ n_i. üsse yükseltildiğini not edin

Şimdi çok terimli sırrı uygulayın

$$= \left(e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT} + e^{-\varepsilon_3/kT} \ldots \right)^N$$

$$= \left(\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \right)^N$$

Tek bir molekül halleri üzerinden toplam

Tanımlayın:

$$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

tek bir molekül halleri üzerinden toplam

MOLEKÜLER PARTİSYON FONKSİYONU

ε_i= i halinin moleküler enerjisi

$$Q(N,V,T) = [q(V,T)]^N$$

N-molekül Kanonik Partisyon Fonksiyonu	Tek molekül Kanonik Partisyon Fonksiyonu

BAĞIMSIZ, AYIRT EDİLEBİLİR PARTİKÜLLER İÇİN !