5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

<u>5.62 Ders #6</u>: Moleküler Ayırtedilemezlik için Düzeltilmiş *Q*

Tüm bir N-moleküllü topluluk halleri üzerinden toplamdan tek bir molekül halleri üzerinden toplama dönüştürülmüş Q

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

topluluk halleri üzerinden toplam

bir molekül halleri üzerinden toplam

$$\sum_{\{n_j\}} \Omega\left(\{n_j\}\right) e^{-E(\{n_j\})/kT} = \sum_{\{n_j\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} e^{-\sum_i n_i \varepsilon_i/kT}$$

tüm doldurma sayıları dizini üzerinden toplam

BAĞIMSIZ, <u>AYIRTEDİLEBİLİR</u> TANECİKLER İÇİN

BÜYÜK PROBLEM: eşdeğer moleküller AYIRT EDİLEMEZ!!

1 no.lu taneciği, 2 no.lu tanecikten ayırt edebileceğimizi tam olarak kabul etmiştik, ancak kuantum mekaniği bize iki eşdeğer taneciğin ayırt edilemeyeceğini söyler. [Atomların konumlarını t_1'de işaretleyebilsek sonra atomları tek tek t_2'ye kadar takip edebilsek bile bu konum işaretleri çarpışma olduğu her seferde bozulacaktır.] İstisnalar? Bir kristaldeki veya bir katı yüzeyinde sınırlı bölgedeki moleküller.

Bu nedenle ,aynı tür moleküller ayırt edilemediği için moleküller için yukarıdaki sonucu düzeltmemiz gerekecektir. Daha önce; N ayırt edilebilir taneciğin, $\{n_i\}$ doldurma sayılı t sayıda hale konma yolları sayısının

$$\Omega\left(\{n_i\}\right) = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{t} n_i!}$$

olduğunu göstermiştik.

Ancak tüm tanecikler eşdeğer ise, yol sayısı sadece 1'dir. Bunun doğru olduğunu nasıl biliyoruz? 2 halde 3 molekülün olduğu örneği yapın.

Yani AYIRTEDİLEMEZ TANECİKLER için $\Omega(\{n_i\})=1$ dir.

Ancak, $\Omega = N!/\Pi n_i!$, Q'yu q'ya bağlayan bu "düzenli" sonucu elde etmek için gerekli çok terimli bir katsayıdır:

$$Q = \sum_j e^{-E_j/kT} = \sum_{\{n_j\}} \Omega\left(\{n_j\}\right) e^{-E(\{n_j\})/kT} = \left(\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}\right)^N = q^N$$

Eğer $\Omega(\{n_i\})=1$ ise bu sadeleştirmeden yararlanmanın hiçbir yolu yoktur. Ayırtedilebilir tanecik durumunu öncelikle yapmamızın nedeni budur. Şimdi bu "düzenli" sonucu almalı ve ayırtedilemezlik için yerleştirmeliyiz. Problem, bu toplamdaki herbir terimin $N!/\Pi n_i!$ faktörü kadar daha büyük olmasıdır. Özel bir sınırlayıcı hal (*neredeyse* evrensel olarak kabul edilebilir) için bu problemi Q'yı $N!/\Pi n_i!$'e bölerek çözeceğiz.

DÜZELTİLMİŞ BOLTZMANN İSTATİSTİĞİ – AYIRTEDİLEMEZLİK İÇİN

YAKLAŞIK BİR DÜZELTME

$\bar{n}_i \equiv$ bir topluluklar topluluğunda i'nci moleküler hal için ortalama doldurma sayısı veya i'nci halde molekül sayısının topluluklar topluluğu ortalaması'nı tanımlayın.

J'inci toplulukta i halinde n_i molekül bulma olasılığı

J'inci topluluğun i'nci halindeki molekül sayısı

$$\bar{n}_i = \sum_j P_j(n_i)\, n_i(j)$$

Topluluklar üzerinden toplam

Eğer i moleküler hallerinin sayısı N'den çok büyükse

$\bar{n}_i \ll 1$ olur.

Ortalama doldurma sayısı 1'den çok küçük olacaktır. Dolayısı ile, doldurma sayılarının büyük çoğunluğu

çok ender olmak üzere $n_i = 0$ veya $n_i = 1$, $n_i > 1$ olacaktır.

Bu koşullar altında

$1! = 0! = 1$ olduğundan

$\overline{n}_i \ll 1$ olduğunda $$\Omega = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{N!}{1} = N!$$

$\overline{n}_i \ll 1$ için, ayırtedilemezliği ihmal etmemiz nedeniyle $Q = \sum \Omega e^{-E/kT}$ deki her bir terim N! faktörü kadar arttığından Ω çok büyüktür.

Unutmayın $\Omega = 1$ olmasını istiyoruz. Öyleyse, ayırtedilebilir molekül sonucunu $Q = q^N$'i alın ve N!'e bölün. Bu bölme, $\Omega = 1$ yapacaktır ve $\overline{n}_i \ll 1$ *tüm* olduğu sürece geçerli bir düzeltmedir. Böylece N! ile bölerek, ayırtedilemezlik için "düzeltmiş" olduk.

$$\boxed{Q(N,V,T) = q^N / N!}$$

ayırtedilemezlik için düzeltilmiş

Boltzmann istatistiği

Diğer bir deyişle, "düzenli" bir sonuç elde etmek için daha önce $\Omega = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$ eşitliğini

kullandık ve şimdi onu bölerek dışlıyoruz. Ancak böldüğümüz $\frac{N!}{\prod n_i!}$ değer değilde N!'dir

çünkü tüm $\overline{n}_i \ll 1$'dir. Böylece, ayırtedilemezliği dikkate almak için "kanonik" partisyon fonksiyonunu sabitliyoruz. Bunu hangi genellikte doğru olarak kabul edebiliriz?

Ne zaman $\overline{n}_i \ll 1$ 'dir? $\overline{n}_i$ için bir ifade elde edilmesi gerekir. Topluluklar topluluğu ortalamasını, *tek bir hal* doldurma sayılarından ziyade hal doldurma sayıları *dizini* terimleri cinsinden ifade edin.

$$\overline{n}_i = \sum_j P_j(n_i)n_i(j) = \sum_{\{n_j\}} P(\{n_j\})n_i(\{n_j\})$$

J'inci toplulukta i'nci haldeki molekül sayısı

Topluluklar topluluğundaki doldurma sayısı tüm dizinleri üzerinden ortalama alınmış

$\{n_j\}$ doldurma sayılarının özgün bir seti için i'nci moleküler haldeki molekül sayısı

$P(\{n_j\})$'ye ihtiyaç var

$$P(E) = \frac{\Omega(E)e^{-E/kT}}{Q} \Rightarrow P(\{n_j\}) = \frac{\Omega(\{n_j\})e^{-E(\{n_j\})/kT}}{Q}$$

$$P(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_j n_j!}\exp\left\{\sum_i -n_i\varepsilon_i/kT\right\}\Big/Q$$

$\beta = 1/kT$; $\overline{n}_i$ için yukarıdaki eşitlikte $P(\{n_j\})$'yi koyun

n_i'nın ortalama değerini hesaplayarak

$$\overline{n}_i = \sum_{\{n_j\}}\left(\frac{N!}{n_1!n_2!\ldots n_i!\ldots}\right)e^{-\beta n_1\varepsilon_1}e^{-\beta n_2\varepsilon_2}\ldots n_i\, e^{-\beta n_i\varepsilon_i}\ldots/Q$$

N!'den N partisyon dışlama faktörü ve çarpımdan $e^{-\beta\varepsilon i}$ faktörü

$$= \sum_{\{n_j\}}\left(\frac{N(N-1)!}{n_1!n_2!\ldots(n_i-1)!\ldots}\right)e^{-\beta n_1\varepsilon_1}e^{-\beta n_2\varepsilon_2}\ldots\left(e^{-\beta(n_i-1)\varepsilon_i}\underbrace{e^{-\beta\varepsilon_i}}_{\text{Çıkarılan terim}}\right)\ldots/Q$$

Paydadaki, n_i'yi sadeleştirme faktörü

$$\overline{n}_i = \frac{Ne^{-\varepsilon_i/kT}}{Q}\sum_{\{n_j\}}\left(\frac{(N-1)!}{n_1!n_2!\ldots(n_i-1)!\ldots}\right)e^{-n_1\varepsilon_1/kT}e^{-n_2\varepsilon_2/kT}\ldots e^{-(n_i-1)\varepsilon_i/kT}\ldots$$

$\{n_j\}$ üzerinden toplam Q(N-1,V,T)'ye benziyor, ancak bunu kontrol etmemiz gerekecek.

$$\bar{n}_i = \frac{Ne^{-\varepsilon_i/kT}}{Q(N,V,T)} Q(N-1,V,T)$$

$\bar{n}_i$ ‘nin tam olarak normalize olduğundan emin olun.

$$\sum_i \bar{n}_i = N$$

$$\sum_i \bar{n}_i = \frac{NQ(N-1,V,T)}{Q(N,V,T)} \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \frac{N\left(q^{N-1}/(N-1)!\right)}{\left(q^N/N!\right)} q$$

$$= \frac{Nq^{N-1}N!}{q^N(N-1)!} q = N^2$$

N faktörü kadar çok büyük

Bu nedenle $\bar{n}_i$ orijinal eşitliği, N’ye bölünmelidir. Böylece

$$\bar{n}_i = e^{-\varepsilon_i/kT}\left[\frac{Q(N-1,V,T)}{Q(N,V,T)}\right]$$

$$\bar{n}_i = \frac{Ne^{-\varepsilon_i/kT}q^{N-1}}{q^N} = \frac{Ne^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$ elde edilir.

Daima $e^{-\varepsilon_j/kT} < 1$ olduğundan (zira $\varepsilon_j \geq 0$)

Eğer $q \gg N$ ise $\bar{n}_i \ll 1$ dir

$\boxed{\frac{N}{q} \ll 1}$ düzeltilmiş Boltzmann istatistiği için geçerlilik koşulu

Dolayısı ile tek tanecik partisyon fonksiyonunun değeri, sistemdeki molekül sayısından büyük olduğu her zaman, tanecik ayırtedilmezliğini yalnızca q^N’i N! ile bölerek düzeltmek TAMAM’dır. Ancak bu hiç doğru mudur? Tipik olarak $N \sim 10^{23}$. q bundan çok daha büyük nasıl olabilir?