5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

5.62 Ders #7: Boltzmann Partisyon Fonksiyonunun Öteleme Kısmı

BAĞIMSIZ, AYIRT-EDİLEMEYEN MOLEKÜLLER İÇİN KANONİK PARTİSYON FONKSİYONU

$$Q(N,V,T) = q^N/N!$$

Varsayım $q \gg N$ için geçerli olup, daima geçerli olması garanti değildir
"düzeltilmiş Boltzmann istatistiği"

$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ moleküler partisyon fonksiyonu olmak üzere

moleküllerden *birinin* halleri üzerinden toplam

HEDEF: $q \gg N$ ifadesinin geçerli olduğu sistemleri saptamak

YÖNTEM: 1) q için fiziksel bir resim (basitleştirilmiş) geliştirin

2) q için bir değer hesaplayın

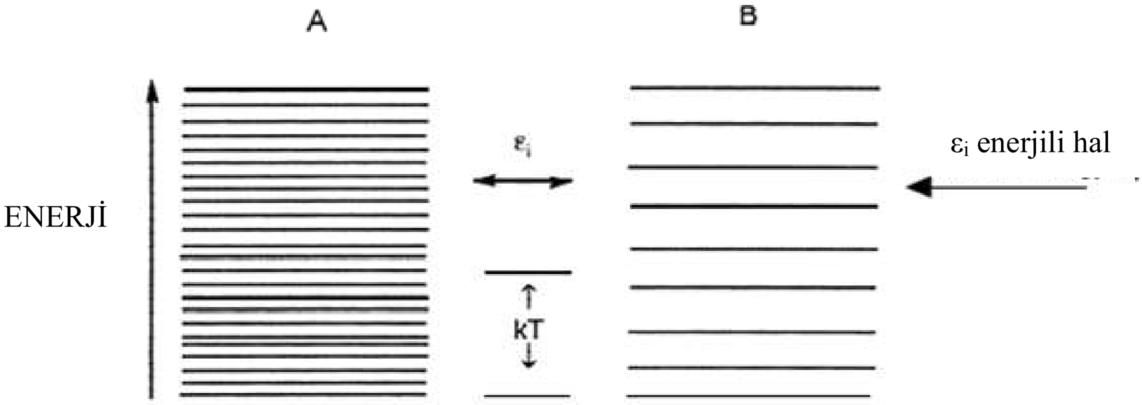
1) q'NUN ÖZELLİKLERİ

q, belli bir sıcaklıkta bir molekül için uygun moleküler hallerin toplam sayısının bir ölçüsüdür.

$e^{-\varepsilon_i/kT}$ T sıcaklığında i halinde popülasyonla orantılıdır

$q \approx$ T'de ulaşılabilir hallerin toplam sayısı

N atomlu sistemde i tek-partikül hali için popülasyon: $N\left(e^{-\varepsilon_i/kT}/q\right)$ olup parantez içindeki terim i halinde herhangi bir tek partikülü bulma olasılığıdır. Aşağıda enerji seviyeleri çizilen A ve B moleküllerini düşünün.



1. A molekülü enerji aralıkları daha dar olduğundan daha fazla hale sahiptir.
2. A molekülünde termal olarak ulaşılabilir hallerin toplam sayısı daha büyüktür, zira kT ile kıyaslanabilir ya da daha az ε_i değerli daha fazla hal vardır.

q tanımında her halin toplama katkısı, kT'ye göre enerjisine bağlıdır.

(kT bir enerjidir) $\qquad$ ($k = 1.38\text{x}10^{-23}$ J/K)

Dolayısı ile

$$\boxed{q_A > q_B}$$

Bu nedenle, molekülün i halinde olma olasılığının belirlenmesinde q önemli bir rol oynar.

$\overline{n_i} = \dfrac{Ne^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$ olduğundan

$$\frac{\overline{n_i}}{N} = P_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum\limits_m e^{-\varepsilon_m/kT}}$$

molekülü i halinde bulma olasılığı

P_i, sadece i'nci halin kT'ye göre enerjisi, ε_i'ye bağlı olmayıp ulaşılabilir hallerin toplam sayısı q'ya da bağlıdır.

$$P_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum\limits_m e^{-\varepsilon_m/kT}}$$

BOLTZMANN DAĞILIM FONKSİYONU

Tekrar A ve B moleküllerini düşünün. A ve B'nin her ikisi de ε_i enerjili i haline sahiptir. Bu nedenle

<u>i halinde A molekülünün olasılığı</u>

$$P_i^A = \left(\frac{\overline{n}_i}{N}\right)_A = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{q_A}$$

<u>i halinde B molekülünün olasılığı</u>

$$P_i^B = \left(\frac{\overline{n}_i}{N}\right)_B = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{q_B}$$

Böylece

$$\frac{P_i^A}{P_i^B} = \frac{q_B}{q_A} < 1$$ olur

A molekülünün ε_i enerjili i halinde bulunma olasılığı, B molekülünün ε_i enerjili i halinde bulunma olasılığından daha azdır; çünkü A molekülünde daha fazla hal vardır.

<u>Aynı</u> A molekülünü düşünün. j ve k iki halinde A'nın bulunma olasılıklarının oranı veya j ve k iki halindeki popülasyonların oranı

$$\frac{P_j^A}{P_k^A} = \frac{\overline{n}_j^A}{\overline{n}_k^A} = \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}/q_A}{e^{-\varepsilon_k/kT}/q_A} = e^{-(\varepsilon_j-\varepsilon_k)/kT}$$

dir.

T → 0 iken q'ya ne olur? Tüm P_j'lere ne olur?

<u>2. q'NUN HESABI</u>

GEREKSİNİM: molekül hallerinin enerjileri, ε_i: öteleme, dönme, titreşim, elektronik.

BAŞLAYIN: $q_{\text{öteleme}}$'yi hesaplamaya öteleme hallerinin enerjileriyle

$q_{\text{öteleme}}$
ÖTELEME MOLEKÜLER PARTİSYON FONKSİYONU

Öteleme halleri için ε_i, kutudaki bir tanecik için Schrödinger eşitliğinin çözümleridir.

a, b, c boyutlarındaki bir kutuda m kütleli, L, M, N kuantum sayılı bir tanecik için öteleme enerjisi

$$\varepsilon(L,M,N) = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{L^2}{a^2}+\frac{M^2}{b^2}+\frac{N^2}{c^2}\right]$$ 'dir.

$$q_{\text{ötel.}} = \sum e^{-\varepsilon(L,M,N)/kT}$$

$$q_{\text{ötel.}} = \sum_{L=1}^{\infty} \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} \exp\left[\frac{-h^2}{8mkT}\left(\frac{L^2}{a^2} + \frac{M^2}{b^2} + \frac{N^2}{c^2}\right)\right]$$

$$= \left[\sum_{L=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2L^2}{8mkTa^2}\right)\right] \left[\sum_{M=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2M^2}{8mkTb^2}\right)\right] \left[\sum_{N=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2N^2}{8mkTc^2}\right)\right]$$

Toplamları değerlendirmemiz gerekir

$$\sum_{L=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2L^2}{8mkTa^2}\right) = \sum_{L=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2L^2}{8mkTa^2}\right) - 1 \approx \sum_{L=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2L^2}{8mkTa^2}\right)$$

Şimdi $\dfrac{h^2}{8mkTa^2} \ll 1$ Haller enerji yönünden yakın olarak konumlandırılmıştır. İntegralle yaklaşık toplam

$$\sum_{L=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2L^2}{8mkTa^2}\right) \approx \int_0^{\infty} dL \exp\left(\frac{-h^2L^2}{8mkTa^2}\right) = \int_0^{\infty} dL \exp\left(-g^2L^2\right) = \frac{\pi^{1/2}}{2g}$$

$$g = \left(\frac{h^2}{8mkTa^2}\right)^{1/2} \qquad \text{ile} \qquad \int_0^{\infty} e^{-g^2x^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2g}$$

Böylece

$$\int_0^{\infty} dL \exp\left(\frac{-h^2L^2}{8mkTa^2}\right) = \left(\frac{8\pi a^2 mkT}{4h^2}\right)^{1/2}$$

o halde

$$q_{\text{ötel.}} = \left(\frac{2\pi a^2 mkT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi b^2 mkT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi c^2 mkT}{h^2}\right)^{1/2}$$

$$q_{\text{ötel.}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} abc = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

Bilebildiğimiz büyüklükler cinsinden $q_{\text{ötel.}}$'i hesapladık!!
Eğer varsa hangi idealleştirmeleri yaptık?

<u>BOLTZMANN İSTATİSTİĞİ İÇİN GEÇERLİLİK KOŞULUNU KONTROL EDİN,</u>
$q_{\text{ötel.}} \gg N$.

1 atm basınç, 273K'de 1 mol N_2 için $q_{ötel.}$'i hesaplayınız

$$m = \frac{28\,g/mol \times 10^{-3}\,kg/g}{6.0 \times 10^{23}\,mol^{-1}} = 4.67 \times 10^{-26}\,kg$$

$h = 6.63 \times 10^{-34}\,J \cdot s$ $\qquad$ $k = 1.38 \times 10^{-23}\,J \cdot K^{-1}$

$T = 273K$ $\qquad$ $V = 22.4\ \text{litre} = 22.4 \times 10^{-3}\ m^3$

Birim kontrolü:

$$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \left(\frac{kgJK^{-1}K}{J^2s^2}\right)^{3/2} m^3 = \left(\frac{kg \cdot K^{-1} \cdot K}{kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot s^2}\right)^{3/2} m^3$$

$$\left(\frac{1}{m^2}\right)^{3/2} m^3 \qquad \text{BİRİMSİZ}$$

1 mol N_2 için 273K, 1 atm değerlerini $q_{ötel.}$'de yerine koyarak:

$$q_{ötel.} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = 2.8 \times 10^{30} \quad \text{elde edilir.}$$

Boltzmann istatistiği için koşul kontrolü yapın $q \gg N$

1 mol N_2 için (22.4 litrelik hacmımızda) $N = 6 \times 10^{23}$

gerektiği $\quad \dfrac{N}{q} = \dfrac{6 \times 10^{23}}{2.8 \times 10^{30}} = 2.1 \times 10^{-7} \ll 1$ gibi

$\overline{n_i} = \dfrac{N}{q} e^{-\varepsilon_i/kT} < 10^{-7}$ Böylece $\quad e^{-\varepsilon_i/kT} < 1$ çünkü daima

- ortalama olarak, hal başına 10^{-7}'den az sayıda molekül
- herhangi bir halde 1'den fazla molekül olasılığı çok küçüktür (ε_i seviyesinde 2 veya daha fazla molekül bulma olasılığı nedir?)
- T > 300K'deki moleküller için düzeltilmiş Boltzmann istatistiği DOĞRU'dur.

Hesaplamalarda tekrarı önlemek için daima basit kısa yolları kullanın.

Örneğin; T'yi 273K'den 1K'ye azaltın.

$$q(1K) = q(273K)\left[\frac{1}{273}\right]^{3/2}$$

V'yi 22.4L = 2.24 x 10^4 cm^3'den 1 cm^3'e azaltın

$$q(1\ cm^3) = q(22.4L)\left[\frac{1}{2.24 \times 10^4}\right]$$

T = 273K'de V = 22.4 litre'de 1 mol elektron için düzeltilmiş Boltzmann istatistiği, q > N koşulunu kontrol edin.

Kütle hariç tüm parametreler N_2 hesabındaki ile aynıdır

$$m_e = 0.0005\ g \cdot mol^{-1}$$

$q \propto m^{3/2}$ olduğundan : $\frac{q^{e^-}_{\text{ötel}}}{q^{N_2}_{\text{ötel}}} = \left(\frac{m_e}{m_{N_2}}\right)^{3/2}$

$$q^{e^-}_{\text{ötel.}} = \left(\frac{0.0005}{28}\right)^{3/2} \underbrace{2.81\times10^{30}}_{q^{N_2}_{\text{ötel.}}} = 2.4\times10^{23}$$

$\frac{N}{q} = \frac{6x10^{23}}{2.4x10^{23}}$ Böylece olur ki $\ll 1$ değildir!

T=273K'de elektronlar için düzeltilmiş Boltzmann istatistiği kullanılamaz. ''Fermi Dirac'' istatistiği kullanılmalıdır! Hangi T'de bir elekton için Boltzmann istatistiği DOĞRU'dur?

Koşulların büyük çoğunluğunda atom ve moleküller için düzeltilmiş Boltzmann istatistiği geçerli olduğundan, şimdi ayırt edilemez moleküller için kanonik partisyon fonksiyonu Q'yu hesaplayabiliriz.

Fermi-Dirac (fermiyonlar) ve Bose-Einstein (bozonlar) istatistikleri gelecek ders.