

MIT Açık Ders Malzemeleri
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.

5.62 Ders #9: MİKROSKOBİK ENERJİ SEVİYELERİNDEN MAKROSKOBİK ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI:

q_{ötel}

Makroskobik termodinamik özellikler Q cinsinden yazılır. Q, moleküler enerji seviyeleri veya halleri üzerinden toplam olan tek-partikül partiyon fonksiyonu q'la ilişkilendirilir. Atomlar ve moleküller, farklı enerji seviyeleri veya hallerine sahiptirler. Her tip hal, incelenen makroskobik özelliğe q vasıtasıyla kendi katkısını yapar.

MAKROSKOBİK ÖZELLİKLERE ÖTELEME KATKISI

Tek-Molekül Öteleme Partiyon Fonksiyonu

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

Kanonik Öteleme Partiyon Fonksiyonu

$$Q_{\text{ötel}} = \frac{q_{\text{ötel}}^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N$$

$$\begin{aligned} \ln Q_{\text{ötel}} &= -\ln N! + N \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right] \\ &= -N \ln N + N + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2} N \ln T + N \ln V \end{aligned}$$

($\ln N! = N \ln N - N$ Stirling Yaklaşımı'dır)

Ortalama enerjiye (U, iç enerjiye katkılardan biri) öteleme katkısını hesaplayınız.

$$\begin{aligned} \bar{E} &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{ötel}}}{\partial T} \right)_{N,V} \\ \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{ötel}}}{\partial T} \right)_{N,V} &= \frac{3}{2} \frac{N}{T} \end{aligned}$$

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{3}{2} \frac{N}{T} \right) = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

Bir gazda N molekülün ortalama öteleme enerjisi

Öteleme enerjisinin ısı kapasitesine katkısı nedir.

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$C_V^{\text{ötel}} = \left(\frac{\partial \bar{E}_{\text{ötel}}}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3}{2} NkT \right]$$

$$= \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR$$

5.60'dan, ideal tek atomlu bir gaz için C_V 'nin çoğunlukla

$$\bar{C}_V = C_V / n = \frac{3}{2} R$$

olarak gözlendiğini hatırlayın.

İdeal tek atomlu bir gaz için iç enerjiye konacak ötelemeden başka önemli diğer bir alan yoktur.

Basınca öteleme katkısını hesaplayın:

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (dA = -pdV - SdT + \mu dN \text{ olduğunu anımsayın})$$

Zira, $A = -kT \ln Q$

$$\ln Q_{\text{ötel}} = N \ln V + \ln \left(\frac{1}{N!} \right) + N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{sadece ilk terim, } V \text{ bağımlıdır})$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{ötel}}}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{N}{V}$$

Böylece

$$p = NkT/V$$

$$pV = NkT = nRT$$

İDEAL GAZ

Entropiye öteleme katkısını hesaplayın

$$S = k \ln Q + \bar{E}/T$$

$$\ln Q_{\text{ötel}} = N \ln \left[\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{3}{2} N \ln m + \frac{3}{2} N \ln T + N \ln V - \ln N!$$

Yine $\ln N! \sim N \ln N - N$ Çok büyük N için geçerli Stirling Yaklaşımı

Bu nedenle
$$\ln Q_{\text{ötel}} = N \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3} \right] + 1 + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln T + \ln \left(\frac{V}{N} \right) \right\}$$

Şimdi $\frac{V}{N} = \frac{kT}{p} \quad \therefore \ln \frac{V}{N} = \ln k + \ln T - \ln p$

Bu nedenle
$$\ln Q_{\text{ötel}} = N \left[\ln \left[\frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right] + 1 + \frac{3}{2} \ln m + \frac{5}{2} \ln T - \ln p \right]$$

$$S = k \ln Q + \frac{\bar{E}}{T} = k \ln Q + (3/2) Nk$$

$$S = Nk \left[\ln \left[\frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right] + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln m + \frac{5}{2} \ln T - \ln p \right]$$

$$\frac{S}{Nk} = \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln m - \ln p + \frac{5}{2} + \ln(\text{sabitler})$$

$$\frac{S}{Nk} = \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln m - \ln p - 1.164871$$

[T] = K; [m] = g mol⁻¹; [p] = atm (S. I. değil)

$$\boxed{S/Nk = \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln m - \ln p - 1.15170} \quad [p] = \text{bar}$$

SACKUR-TETRODE EŞİTLİĞİ
1911-13

[Sackur ve Tetrode insandır, cihaz değil !]

ÖTELEME İÇİN $P(\epsilon)$

Öteleme için P_i 'yi biliyoruz

$$\epsilon(L, M, N) = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{L^2}{a^2} + \frac{M^2}{b^2} + \frac{N^2}{c^2} \right) \quad \text{olduğunda} \quad P_i = P_{L,M,N} = \frac{e^{-\epsilon(L,M,N)/kT}}{q_{\text{ötel.}}}$$

$$= \epsilon_x(L) + \epsilon_y(M) + \epsilon_z(N)$$

↑
kuantum
hali

L, M, N nolu üç
kuantum sayılı
öteleme halindeki
molekülün olasılığı

en düşük olası enerji $L = M = N = 1$ içindir.

Ancak $P(\epsilon)$, P_i 'den daha yararlı bir formudur.

$P_{L,M,N}$ 'yi $P(\epsilon)$ olarak yeniden yazın

$$P(\epsilon) = g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} / q_{\text{ötel.}}$$

ϵ enerjili
molekülün olas.

Dejenerelik (ϵ enerjili
moleküler hallerin sayısı)

GEREKSİNİM: $g(\epsilon)$ 'u hesaplamak

10 cm'lik küpte $L = 1, M = 1, N = 1$ halindeki N_2 molekülünün enerjisini düşünün.

$$\epsilon(1,1,1) = 3 \times 1.695 \times 10^{-20} \text{ kcal/mol} \quad (3 = 1 + 1 + 1)$$

Bir sonraki daha yüksek enerjili hal

$$\epsilon(2,1,1) = 6 \times 1.695 \times 10^{-20} \text{ kcal/mol} \quad (6 = 4 + 1 + 1) \text{ 'dir}$$

Haller enerji olarak **çok** yakındırlar: $\Delta\epsilon \approx 10^{-20} \text{ kcal/mol}$

Bir molekülün izin verilen enerjileri çok yakın konumlandığından kesikli $P(\epsilon)$, sürekli bir $P(\epsilon)$ de ile yaklaştırılabilir. Eğer $P(\epsilon)$ sürekli olarak işleme sokulursa $P_{L,M,N}$ 'de keza sürekli işleme sokulmalıdır; zira bu dağılımlar, birbiri üzerine örtüşmek zorundadır. Problem bir seferde 1 boyut için daha kolaylıkla çözülebilir. Sadece x-boyutunu düşünün

$P(\epsilon_x)d(\epsilon_x)$ x yönündeki öteleme nedeniyle enerjisi ϵ_x ve $\epsilon_x + d\epsilon_x$ arasında olan molekülün bulunma olasılığını temsil eder; biz bu sürekli dağılımı belirlemek istiyoruz.

$P(L)dL$ x-yönündeki hareket için kuantum sayısı L , L ile ve $L + dL$ arasında olan molekülün bulunma olasılığını temsil eder; kesikli P_L dağılımını bilmemiz nedeniyle bu dağılımı biliyoruz.

$$\frac{dL}{d\epsilon_x} = \frac{\text{L ve L + dL arasındaki hal sayısı}}{\epsilon_x(L + dL) - \epsilon_x(L)}$$

Çoğunlukla "birim ϵ_x başına hal sayısı" olarak tanımlanır.

$$q_x = \left(\frac{2\pi mkT a^2}{h^2} \right)^{1/2} \quad \text{olduğunda} \quad P(L) = \frac{e^{-\epsilon_x(L)/kT}}{q_x} \quad \text{a, x yönündeki kap}$$

Kuantum sayısı,uzunluk değil

uzunluğudur

çünkü

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

Şimdi $P(\epsilon_x)$ ve $P(L)$ bir diğeriyle örtüşmesi gereken iki sürekli dağılım fonksiyonudur. Esasında, aynı dağılımı gösterirler ama değişken değişmiştir. Problem, $P(L)$ 'yi $P(\epsilon_x)$ 'a ilişkilendirmektir. Bu aşağıdaki şekilde yapılabilir:

$$P(\epsilon_x)d\epsilon_x = P(L)dL$$

$$P(\epsilon_x) = P(L) \frac{dL}{d\epsilon_x}$$

Dönüşümün Jacobien'i
(değişken değişimi için
(sayfa 9-7, 9-8'e bakın))

Değişkenlerin bu değişimi için Jacobien esas olarak dejenereliktir. Bize ϵ_x 'deki küçük bir aralıkta kaç tane hal olduğunu anlatır ("haller yoğunluğu", dn/dE). [Kuantum mekaniğinde de haller yoğunluğu önemlidir. Tek boyutlu sistemlerde, bir potansiyeldeki hareket periyodu ile orantılıdır.]

$\frac{dL}{d\epsilon_x}$ 'i hesaplayın ki $P(\epsilon_x)$ hesaplanabilsin

$$\epsilon_x = \frac{L^2 h^2}{8ma^2} \text{ or } L \text{ veya } \left(\frac{8ma^2 \epsilon_x}{h^2} \right)^{1/2}$$

$$\frac{dL}{d\epsilon_x} = \frac{d}{d\epsilon_x} \left(\frac{8ma^2 \epsilon_x}{h^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{2ma^2}{h^2} \right)^{1/2} \epsilon_x^{-1/2}$$

bu

$$P(\epsilon_x) = P(L) \frac{dL}{d\epsilon_x} = \frac{e^{-\epsilon_x(L)/kT}}{q_x} \left(\frac{2ma^2}{h^2} \right)^{1/2} \epsilon_x^{-1/2} \quad \text{nedenle}$$

böylece

$$= \frac{e^{-\epsilon_x/kT}}{\left(\frac{2\pi mkT a^2}{h^2} \right)^{1/2}} \left(\frac{2ma^2}{h^2} \right)^{1/2} \epsilon_x^{-1/2}$$

$$P(\epsilon_x) = (\pi kT)^{-1/2} \epsilon_x^{-1/2} e^{-\epsilon_x/kT}$$

Normalizasyonu kontrol edin $\left(\int_0^\infty P(\epsilon_x) d\epsilon_x = 1 \text{ olması gerekir} \right)$

$$P(\epsilon_x) d\epsilon_x = \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{1/2} \epsilon_x^{-1/2} e^{-\epsilon_x/kT} d\epsilon_x$$

$$\int P(\epsilon_x) d\epsilon_x = \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{1/2} \frac{\pi^{1/2}}{(1/kT)^{1/2}} = 1$$

Tam olarak normalize edilmiştir. Bu nedenle:

$$P(\epsilon_x) = (\pi kT)^{-1/2} \epsilon_x^{-1/2} e^{-\epsilon_x/kT}$$

1 BOYUTTA
BOLTZMANN KİNETİK
ENERJİ DAĞILIM

FEVKALADE ÖNEMLİ!

x yönündeki öteleme nedeniyle kinetik enerjisi ϵ_x ve $\epsilon_x + d\epsilon_x$ arasında olan bir gaz içerisinde serbest bir molekülün bulunma olasılığı

Değişken(ler) Değişimi üzerine Not

Tek değişkenli fonksiyonlar için

$f(x)$ 'i biliyoruz, ancak $f(x)$ 'deki bilgiyi almak ve farklı bir değişken, y cinsinden yeniden ifade etmek istiyoruz.

$$f(x)dx \equiv g(y)dy$$

$g(y)$ 'yi ve $f(x)$ 'in yerine nasıl kullanılacağını bilmek istiyoruz.

$$dy = \frac{dy}{dx} dx$$

$$f(x)dx = g(y) \frac{dy}{dx} dx \quad \text{böylece} \quad f(x) = g[y(x)] \frac{dy}{dx}$$

ve

$$g(y) = f[x(y)] \frac{dx}{dy}$$

$g[y(x)]$: “ x 'de $y(x)$ fonksiyonu değeri ile saptanan y değerinde $g(y)$ fonksiyonunu değerlendirin” anlamına gelir.

İki ya da daha fazla değişken fonksiyonları için

$$f(x, y, z, \dots) dx dy dz \dots = g(r, s, t, \dots) dr ds dt \dots$$

$$f(x, y, z, \dots) = \frac{\partial(r, s, t, \dots)}{\partial(x, y, z, \dots)} g(r(x, y, z, \dots), s(x, y, z, \dots), t(x, y, z, \dots))$$

transformasyon
"Jacobien"i

Bir değişken için tek türev, N değişken için türevlerin N x N determinanti ile değiştirildiğinde

$$\frac{\partial(r, s, t, \dots)}{\partial(x, y, z, \dots)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial s}{\partial x} & \frac{\partial t}{\partial x} & \dots & \dots \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial s}{\partial y} & \frac{\partial t}{\partial y} & \dots & \dots \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial s}{\partial z} & \frac{\partial t}{\partial z} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Örnek: $x, y, z, \leftrightarrow r, \theta, \phi$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

3 x 3 determinant

$$dx dy dz = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial x}{\partial \phi} & \frac{\partial y}{\partial \phi} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} dr d\theta d\phi = \begin{vmatrix} s\theta c\phi & s\theta s\phi & c\phi \\ rc\theta c\phi & rc\theta s\phi & -rs\theta \\ -rs\theta s\phi & rs\theta c\phi & 0 \end{vmatrix} dr d\theta d\phi$$

ki bu da bilinen

$$dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \text{ sonucuna indirgenir.}$$

Negatif Sıcaklık Hakkında Bir Not

Moleküler partisyon fonksiyonunun

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

olduğunu ve bir molekülde i 'nci seviye kesirsel popülasyonunun

$$\bar{f}_i = e^{-\varepsilon_i/kT} / q$$

olduğunu ve N molekül içeren bir örnekte bu seviye popülasyonunun

$$\bar{n}_i = N\bar{f}_i.$$

olduğunu gördük.

i ve j seviyeleri için popülasyon oranı

$$\frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_j} = \frac{\bar{n}_i}{\bar{n}_j} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/kT}$$

$T > 0$ için

$\varepsilon_i < \varepsilon_j$ olduğunda $\bar{f}_j < \bar{f}_i$

$T \rightarrow 0K$ $\bar{f}_j \ll \bar{f}_i$ için

$T \rightarrow \infty$ ve $\varepsilon_i < \varepsilon_j$ $\bar{f}_j \approx \bar{f}_i$ için

Ancak $\bar{f}_j > \bar{f}_i$ eğer ise (lazer kazanç ortamında olduğu gibi) bu $T < 0$ anlamına gelir.

$T < 0K$ ile denge olasılığı yoktur, ancak bir popülasyon oranı çoğunlukla bir termometre gibi kullanılır. Bu nedenle, bir "yatışkın hal" (fakat denge değil) durumu ekseri bir negatif mutlak sıcaklıkla tanımlanır. Eğer " $T < 0K$ " olan bir yatışkın hal örneği ile başladığınız ve dengesiz yatışkın hali sürdüren enerji girdi kaynağını kapatırsanız, " T " (bir popülasyon oranı ile tanımlanan) giderek artan negatif değerler alacak, $-\infty$ 'dan doğrudan $+\infty$ 'a geçecek ve sonra çevrenin denge T 'ne azalacaktır.