5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

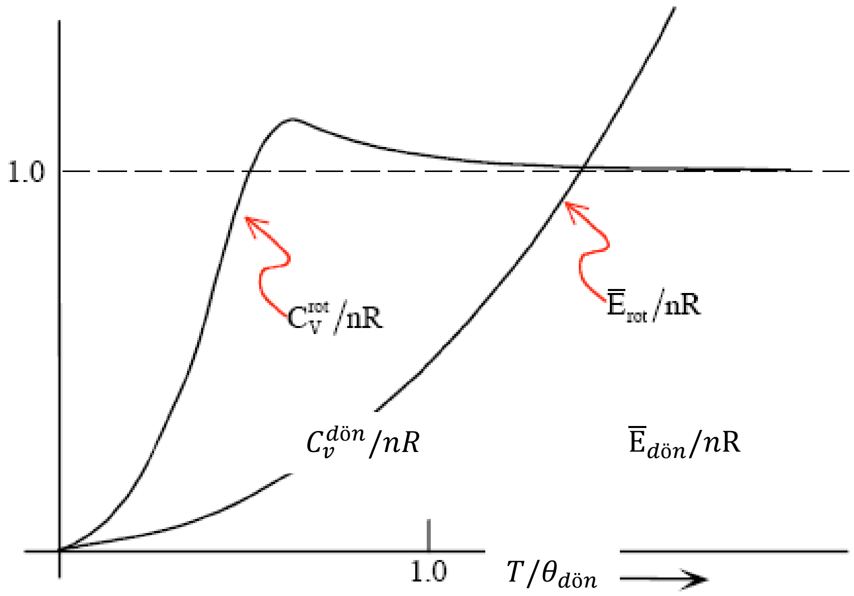
5.62 Ders #14: $q_{dön}$ ve q_{tit} için Düşük ve Yüksek-T Sınırları

Okuma: Hill,sayfa153-159, Maczek sayfa 51-53

$E_{dön}$ VE $C_v^{dön}$'ün SICAKLIĞA BAĞLILIĞI

$E_{dön}$'ün düşük T sınırı:

$$\lim_{T\to 0} E_{dön} = \lim_{T\to 0}\left(6Nk\theta_r e^{-2\theta_r/T}\right) = 0$$
$$\lim_{T\to 0} C_V^{dön} = \lim_{T\to 0}\left(\frac{12Nk\theta_r^2}{T^2} e^{-2\theta_r/T}\right) = 0$$



Düşük T sınırı

$$\frac{C_V^{dön}}{nR} \cong \frac{12\theta_r^2}{T^2} e^{-2\theta_r/T}$$

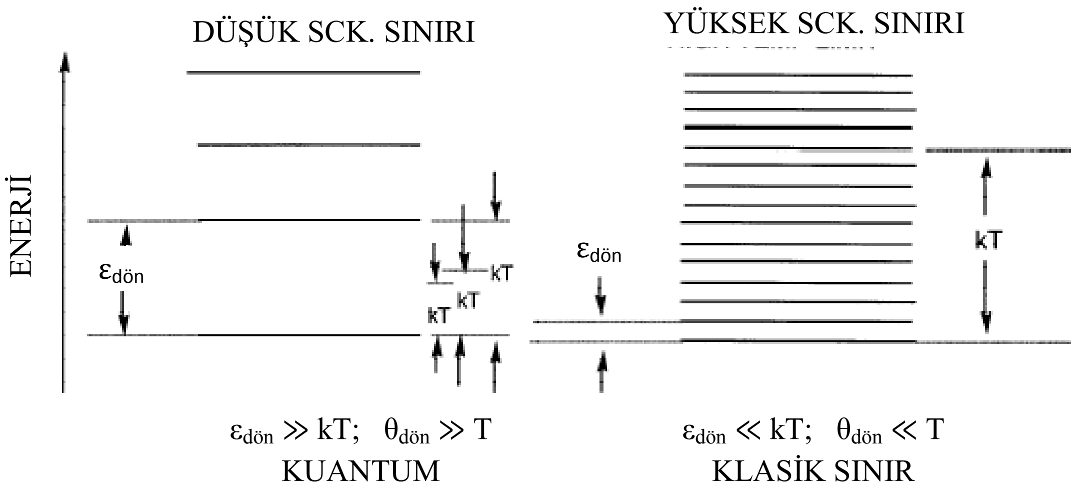
$$\frac{E_{dön}}{nR} \cong 6\theta_r e^{-2\theta_r/T}$$

Yüksek T sınırı

$$\frac{C_v^{dön}}{nR} \cong 1$$

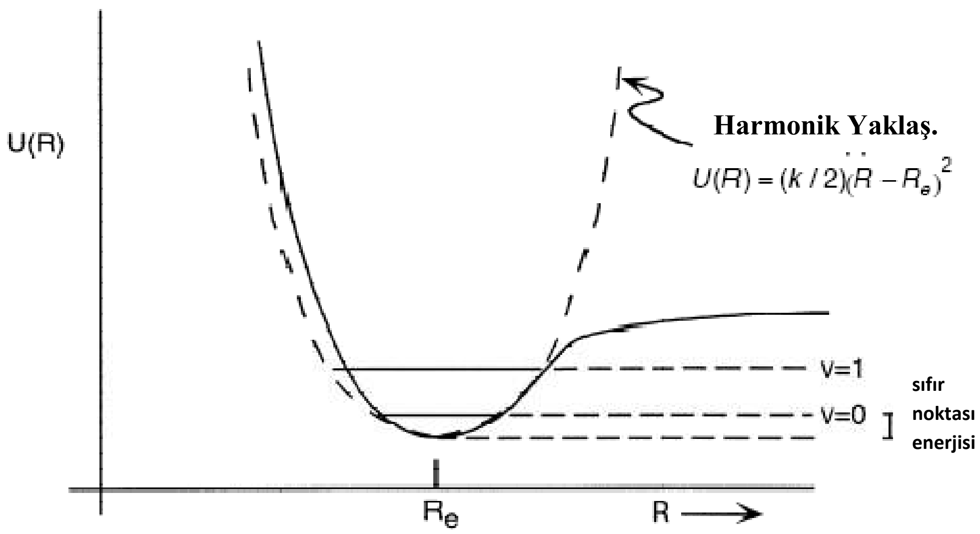
$$\frac{E_{dön}}{nR} \cong T$$

Düşük-T sınırı için iki terimli formülü elde tutarsak, $\frac{T}{\theta_{dön}}$ =1.0 iken $\frac{C_V}{R} \cong 1.624$'deki maksimumu kaydedin. Gerçek maksimum, tam $q_V^{dön}$'den üretilen, $T/\theta_{dön} = 0.8$'de $C_V/nR = 1.098$'dir. [C_V'deki hızlı değişim, kT biriminde ölçülen seviye aralıklarındaki boşluğun bir sinyalidir. Burada hangi boşluk yerinde olacaktır? C_V'deki en hızlı değişmenin hangi $T/\theta_{dön}$ değerinde olmasını beklersiniz?



TİTREŞİM MOLEKÜLER PARTİSYON FONKSİYONU q_{tit}

DİATOMİK MOLEKÜL



Harmonik yaklaşımı kullanarak:

$$\varepsilon(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu = \left(v + \frac{1}{2}\right)hc\omega_e$$

Sıfır noktası enerjisi – v = 0 olduğunda $\varepsilon(\mathrm{v} = 0) = \frac{1}{2}h\nu$

<u>q_{tit}'i hesapla</u>

$$q_{tit} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\varepsilon(v)/kT} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-hc\omega_e(v+1/2)/kT}$$

Tanımlayın $\theta_{tit} = \frac{hc\omega_e}{k}$ "titreşim sıcaklığı" [K]

$$q_{tit} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(v+1/2)\theta_{tit}/T}$$

Titreşim için hemen her zaman $\theta_{tit} > T$'dir. Herbir titreşim seviyesi üzerinden toplam alınmalıdır.

$$q_{tit} = e^{-\theta_{tit}/2T} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\theta_{tit}/T}$$ sıfır noktası enerjisini toplamdan çekin

$x = e^{-\theta_{tit}/T}$ olsun

$$q_{tit} = x^{1/2} \sum_{v=0}^{\infty} x^{v}$$

$\sum_{v=0}^{\infty} x^{v} = 1 + x + x^2 + \ldots = \frac{1}{1-x}$ Şimdi $|x| < 1$ için yakınsak olur, ancak tüm T için $0 \le e^{-\theta_{tit}/T} < 1$, böylece tüm T için geçerli q_{tit}'e sahip oluruz.

$$\boxed{q_{tit} = \frac{x^{1/2}}{1-x} = \frac{e^{-\theta_{tit}/2T}}{1 - e^{-\theta_{tit}/T}}}$$

Moleküler Titreşim Partisyon Fonksiyonu

E_{tit}'in sıfırı potansiyel enerji eğrisinin minimumuna yerleştirilir.

<u>q^{*}_{tit} 'i tanımlayın</u>

$$q_{tit} = e^{-\theta_{tit}/2T} \underbrace{\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\theta_{tit}/T}}_{q^{*}_{tit}}$$

Böylece $$q^*_{tit} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-(\varepsilon(v) - \varepsilon(v=0))/kT\right]$$

$$q^*_{tit} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\theta_{tit}/T} = \sum_{v=0}^{\infty} x^v = \frac{1}{1-x}$$

$$\boxed{\mathbf{q^*_{tit}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{1 - e^{-\theta_{tit}/T}}}}$$

θ_{tit}/T'nin tüm değerleri

Bu sonucu bir kenara koyun. Enerji sıfırlarını tekrar tanımlamada nasıl yararlı olduğunu daha sonra göreceğiz. q^*_{tit}, E_{tit} sıfırını etkin olarak v = 0 seviyesi enerjisine kaydırır.

<u>q^*_{tit}'in Yüksek Sıcaklık Sınırı</u> <u>$\theta_{tit} \ll T$ veya $\varepsilon_{tit} \ll kT$</u>

$$q^*_{tit} = \frac{1}{1-e^{-\theta_{tit}/T}}$$

Eğer $\theta_{tit} \ll T$ ise o halde $e^{-\theta_{tit}/T} \sim +1 - \frac{\theta_{tit}}{T} + \frac{\theta_{tit}^2}{2T^2} - \cdots$

Bu nedenle $$q^*_{tit} = \frac{1}{1-e^{-\theta_{tit}/T}} = \frac{1}{1-[1-\theta_{tit}/T+\theta_{tit}^2/2T^2]}$$

$$\boxed{q^*_{tit} = \frac{T}{\theta_{vib}} = \frac{kT}{hc\omega_e}}$$

yüksek sıcaklık sınırı

Yüksek sıcaklık sınır formu ne zaman yararlıdır? Moleküller için, sıklıkla değil ...

MOLEKÜL	θ_{tit}[K]	TAM q*(T=300K)	(300/θ_{tit})	TAM q*(3000K)	(3000/θ_{tit})
H_2	6328	$1 + 7 \times 10^{-10}$	0.0474	1.138	0.474
HCl	4302	$1 + 6 \times 10^{-7}$	0.0697	1.313	0.697
CO	3124	$1 + 3 \times 10^{-5}$	0.0961	1.546	0.961
Br_2	465	1.269	0.645	6.964	6.45
I_2	309	1.556	1.029	10.22	10.29
Cs_2	60.4	5.481	4.926	50.14	49.64

%1 hata

Sadece çok yüksek T'de çok ağır moleküller için q^*_{tit}'in yüksek sıcaklık sınır formu yararlıdır.

<u>TERMODİNAMİK FONKSİYONLARA TİTREŞİM KATKISI</u>

$$q_{TİT} = \frac{e^{-\theta_{tit}/2T}}{1 - e^{-\theta_{tit}/T}} = e^{-\theta_{tit}/2T} q^*_{tit}$$

$$Q_{TİT} = q^N_{tit} = e^{-N\theta_{tit}/2T} q^N_{tit}$$

$$\ln Q_{TİT} = -N\theta_{tit}/2T + N \ln q^*_{tit}$$

$$E_{tit} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{tit}}{\partial T}\right)_{N,V} = kT^2 \left[\frac{\partial(-N\theta_t/2T}{\partial T} + \frac{N\,\partial \ln q^*_{tit}}{\partial T}\right]$$

$$= \frac{NkT^2\theta_{tit}}{2T^2} + NkT^2 \left[\frac{\partial \ln\,(1 - e^{-\theta_t/T})^{-1}}{\partial T}\right]$$

$$= \frac{Nk}{2}\theta_{tit} + NkT^2(1 - e^{-\theta_t/T}) \left[\frac{\partial(1 - e^{-\theta_t/T})^{-1}}{\partial T}\right]$$

$$E_{tit} = \frac{Nk}{2}\theta_{tit} + \ NkT^2(1 - e^{-\theta_t/T}) \frac{\theta_{tit}}{T^2} \frac{e^{-\theta_t/T}}{(1 - e^{-\theta_t/T})^2}$$

$$(E - E_0)_{tit} = \frac{Nk\theta_{tit} e^{-\theta_t/T}}{1 - e^{-\theta_t/T}} = \frac{Nk\theta_{tit}}{e^{-\theta_t/T} - 1}$$

↑

Sıfır noktası enerjisi (potansiyel eğrisi minimumunun üstünde v = 0 enerjisi)

$E_0 = \frac{Nk}{2}\theta_{tit} = \frac{Nhc\omega_d}{2}$ tüm enerjileri sıfır noktası enerjisine göre referans alın

$x \equiv \theta_{tit}/T$'i tanımlayın . $(E - E_0)_{tit} = \frac{NkTx}{e^x - 1}$

$$\boxed{\frac{(E - E_0)_{tit}}{RT} = \frac{x}{e^x - 1}}$$

x'e karşı Einstein Fonksiyonu grafiği dağıtılacak