5.60 Thermodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Bölüşüm Fonksiyonları

Bölüşüm faktörleri istatistik mekanikte merkezi bir rol oynar. Bunları kullanmak suretiyle tüm termodinamik fonksiyonlar hesap edilebilir.

Ortalama enerjisi U=<E> olan bir sistem alalım

$\beta \equiv 1/kT$ koyalım

$$U = \langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Q} = \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

Aşağıdaki sonucu kullanarak:

$$U = \langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta}\sum_i e^{-\beta E_i}\right)_{V,N} = -\sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

Dolayısıyla

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Q}\sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_{V,N}$$

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{kT}\right) = -\frac{1}{kT^2}$$

$$\boxed{U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}}$$

Q(N,T,V) , A(N,T,V) ile direkt ilişkilidir

$$A = U - TS = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$dA = -pdV - SdT + \mu dN$$

İfadesini kullanarak

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(A)}{\partial T}\right)_{V,N} - \frac{A}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(A)}{\partial T}\right)_{V,N} - \frac{U}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(A)}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{U}{T^2}$$

$$U = -T^2\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_{V,N} = kT^2\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\boxed{\Rightarrow A = -kT\ln Q}$$

(integrasyon sabiti sıfır alınabilir)

U ve A'dan tüm diğer fonksiyonlar bulunabilir

$$S = -\frac{A}{T} + \frac{U}{T} = k\ln Q + kT\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = kT\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\mu = -\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$H = U + pV$$
$$G = A + pV$$

Mikrohal olasılıkları ve dejereneliği cinsinden entropi

$$\frac{S}{k} = \frac{U-A}{kT} = \frac{1}{kT}\frac{\sum_i E_i e^{-E_i/kT}}{Q} + \ln Q$$

Ancak

$$E_i = -kT\ln e^{-E_i/kT} \quad \text{buradan} \quad \frac{S}{k} = -\sum_i \frac{e^{-E_i/kT}}{Q}\left(\ln e^{-E_i/kT}\right) + \ln Q$$

$\sum_i P_i = \frac{\sum_i e^{-E_i/kT}}{Q} = 1$ olduğundan lnQ ile 1'i çarpar ve terimleri birleştirirsek

$$\frac{S}{k} = -\sum_i \frac{e^{-E_i/kT}}{Q}\left(\ln e^{-E_i/kT}\right) + \sum_i \frac{e^{-E_i/kT}}{Q}\ln Q = -\sum_i \frac{e^{-E_i/kT}}{Q}\ln\left(\frac{e^{-E_i/kT}}{Q}\right)$$

Bu da

$\boxed{S = -k\sum_i p_i \ln p_i}$ olup bu mikrohal özellikleri cinsinde S için olan Gibbs denklemidir

Eğer sistem izole ise tüm haller aynı enerjiye ve aynı olasılığa $p=1/\Omega$ sahip olur. Burada Ω djenere sistemlerin sayısıdır.Bu durumda

$\boxed{S = k\ln\Omega}$ dejenerelik cinsinden S'i veren Boltzman denklemidir(onun damgası)

Artık entropiyi düzensizlık veya farklı mevcut hallere bağlıyabiliriz.Entropinin bu mikroskopik tanımı istatitik mekaniğin kalbidir

Sistem izole olmasa bile yaklaşık 10^{24} molekül için olan enerji değişimleri ihmal edilebilir$\Rightarrow$ burada tüm hallerin aynı enerjiye ve eş bir olasılığa sahip olduğunu varsayabiliriz$\Rightarrow$S için Boltmann denklemini kullanabiliriz

Bölüşüm fonksiyonlarının ayrılması

Kanonik Bölüşüm fonksiyonlarını moleküler Bölüşüm fonksiyonlarının basit bir çarpımı olarak nasıl yazabiliriz

$Q_{ötelenme} = q^N_{ötelenme}$ ayırt edilebilen tanecikler

$Q_{ötelenme} = q^N_{ötelenme}/N!$ ayırt edilemeyen tanecikler

Bu sistemin mikrohal enerjisi E_i 'nin bağımsız molekül enerjileri ε_i'nin toplamı ise geçerlidir(burada ε_{n_i} olarak gösterilmiş olup n_i , i molekülü için olan çeşitli kuantum sayılarını göstermektedir)

$$E_i = \sum_{n_i} \varepsilon_{n_i} = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + ... + \varepsilon_{n_N}$$

Bu durumda sistemin tüm mikrohal enerjileri boyunca olan toplamı moleküler enerjilerin mümkün olan kombinasyonlarının toplamıdır$\left(\varepsilon_{n_1}, \varepsilon_{n_2}, ..., \varepsilon_{n_N}\right)$

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT} = \sum_{n_1}\sum_{n_2}....\sum_{n_N} e^{-(\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}+.....+\varepsilon_{n_N})/kT}$$

$$= \left(\sum_{n_1} e^{-\varepsilon_{n_1}/kT}\right)\left(\sum_{n_2} e^{-\varepsilon_{n_2}/kT}\right)....\left(\sum_{n_N} e^{-\varepsilon_{n_N}/kT}\right) = q_1 q_2 .....q_N = q^N$$

Yerlerini değiştirebilen ayrımlanamayan tanecikler için , 1/N! İle çarpmak suretiyle ayırt edilemeyen sistem hallerinin fazladan sayılmasını düzeltir

Dolayısıyla sistem enerjisi= bağımsız moleküler enerjilerin toplamı ise $\Rightarrow$ kanonik(toplulukların topluluğu) bölüşüm fonksiyonu = moleküler Bölüşüm fonksiyonlarının çarpımı

Moleküler Bölüşüm fonksiyonu içinde aynı yaklaşım kullanılabilir

Eğer moleküler enerji= serbesti derecelerinin enerjilerinin toplamı ise $\Rightarrow$

Moleküler Bölüşüm fonksiyonu = serbesti derecesi bölüşüm fonksiyonlarının çarpımıdır

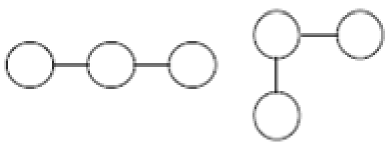
Başka bir deyişle moleküler enerji $\varepsilon = \varepsilon_{\text{ötelenme}} + \varepsilon_{\text{dönme}} + \varepsilon_{\text{titresim}} + \varepsilon_{\text{elektronik}}$

$\Rightarrow$moleküler Bölüşüm fonksiyonu $q = q_{\text{ötelenme}} q_{\text{dönme}} q_{\text{titresim}} q_{\text{elektronik}}$

Bir sıvıda bulunan bir polimer için $\varepsilon \approx \varepsilon_{\text{diğerherşey}} + \varepsilon_{\text{yapısal}} \Rightarrow \varepsilon \approx q_{\text{diğerherşey}} q_{\text{yapısal}}$

$\Rightarrow$diğer özelliklerin belirlenmesi zor olsa da $\varepsilon_{\text{yapısal}}$ve $q_{\text{yapısal}}$değerlerini belirleyebiliriz.

Örnek: Hemen hemen aynı enerjiye sahip olan 2 açık yapısı olan bir molekül $\varepsilon_{\text{yapısal}}$ =0



$\Rightarrow q_{\text{yapı}} = g_{\text{yapı}} = 2$

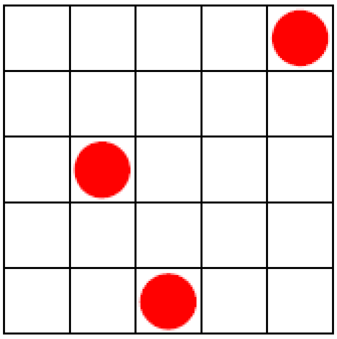
Ötelenmeyi de katmak moleküler ve kanonik Bölüşüm fonksiyonları q ve Q 'yi hesaplayınız

Ötelenme için örgü modeli:

Gaz fazında N tane molekül bulunsun

Moleküler hacım = v, toplam hacım=V olsun

Tüm moleküler yerler aynı enerjiye sahip olsun $\varepsilon_{ötelenme}$ =0



$$q_{ötelenme} = g_{ötelenme} = V/v$$
$$q = q_{yapıapı} q_{ötelenme} = 2V/v$$
$$Q_{ötelenme} = (q_{ötelenme})^N / N! = (V/v)^N / N!$$

$Q_{ötelenme} = (q_{ötelenme})^N / N!$ (hayır 1/N! Faktörü gerekir- yapısal hallerin fazla sayılmaması için)

$$Q_{ötelenme} = Q_{yapı} Q_{ötelenme} = (q_{yapı})^N (q_{ötelenme})^N / N! = 2^N (V/v)^N / N! \approx 2^N (10^{30})^N / N!$$

Bu irdeleme dönme, titreşim ve diğer serbesti derecelerini kapsayacak şekilde genişletilebilir