શ્રી
॥ कर्णवाणी प्रमायकौ ॥

૨૫/૦૬/૨૦૨૦ બુધવાર

Statistical Thermodynamics

Q.1 સ્ટેટેસ્ટીક્સના પ્રકાર આપો (Gives types of statistics)

Ans: સ્ટેટેસ્ટીક્સ ના ત્રણ પ્રકાર છે.

1. Maxwell-Boltzman statistics (M.B.S) (મેક્સવેલ-બોલ્ટ્ઝમેન સ્ટેટી.)
2. Boze-Einstein-statistics (B.E.S) (બોઝ-આઇન્સ્ટાઇન સ્ટેટી.)
3. Fermi-Dirac-statistics (F.D.S.) (ફર્મી ડીરાક સ્ટેટી.)

S.Q M.B.S ને ક્લાસીકલ સ્ટેટીસ્ટીક્સ કહે છે. કારણકે M.B.S નો વિકાસ ક્વોન્ટમ યંત્રશાસ્ત્ર પહેલા થયો હતો.

S.Q : B.E.S & F.D.S ને સંયુક્ત રીતે કઈ સ્ટેટીસ્ટીક્સ કહે છે

Ans: ક્વોન્ટમ સ્ટેટીસ્ટીક્સ

Q.1 Explain - Maxwell-Boltzman statistics (M.B.S)
સમજાવો - મેક્સવેલ-બોલ્ટ્ઝમેન સ્ટેટીસ્ટીક્સ

યાદ રાખો : એવા તમામ કણો કે જેમને અલગ-પાડી શકાય તેવા તથા સમાન શક્તિસ્તર ધરાવતા હોય તેવા કણો M.B.S. ને અનુસરે છે. તેઓને મેક્સવેલોન અથવા બોલ્ટ્ઝમેનોન તરીકે ઓળખાય છે. દા.ત. HCl, HBr.... વગેરે (MCQમાં કે S.Qમાં પૂછાય)

→ ધારોકે E_0, E_1, E_2..... શક્તિસ્તરો ધરાવતી અને એકબીજાથી અલગ પારખી શકાય તેવા <u>N</u> કણો ધરાવતી એક પ્રણાલી વિચારો

→ અહી કણોની ગોઠવણી એવી રીતે કરવામાં આવે છે. કે જેમાં

n_0 કણો ભૂમિ-અવસ્થા ધરાવતા શક્તિસ્તર E_0 માં

n_1 કણો પ્રથમ ઉત્તેજીત અવસ્થા ધરાવતા શક્તિસ્તર E_1 માં

n_2 કણો બીજી ઉત્તેજીત અવસ્થા ધરાવતા શક્તિસ્તર E_2 માં

માં ફરી..... આજ પ્રમાણે બીજા કણો માટે આગળ વિચારી શકાય

→ આમ આ ગોઠવણીની થર્મોડાયનેમિક સંભાવના W ને નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય

$$W = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \ldots n_i!}$$

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad \Rightarrow (1)$$

→ અહી N એ કણોની કુલસંખ્યા છે. એટલે કે $N = \sum_i n_i$

→ અહી પ્રણાલીમાં રહેલા શક્તિ સ્તરો એક કરતાં વધારે ક્વોન્ટમ અવસ્થાઓ ધરાવે છે. જેમની શક્તિ સમાન હોય છે. આવા સંજોગોમાં આ શક્તિસ્તર ને સમશક્તિક કે અપભ્રષ્ટતા (Degeneracy) શક્તિસ્તર કહે છે.
(સમજ્યો: $2p_x = 2p_y = 2p_z$)

→ જેમકે g_i એ E_i માં શક્તિસ્તર ની અપભ્રષ્ટતા છે. એટલે કે એક કણને i માં શક્તિસ્તરમાં g_i^1 માર્ગે આજ રીતે
બે કણોને i માં શક્તિસ્તરમાં g_i^2 માર્ગે ગોઠવી શકાય
ત્રણ કણોને i માં શક્તિસ્તર માં g_i^3 માર્ગે ગોઠવી શકાય
⋮ આમ

n_i કણોને i માં શક્તિસ્તર માં $g_i^{n_i}$ માર્ગે ગોઠવી શકાય

→ આપી N કણો ધરાવતી પ્રણાલી માટે કણોની થમોડાયનેમિક સંભાવના W નીચે પ્રમાણે થશે

$$W = N! \prod \left[\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}\right] \text{ ——— } (2)$$

સમજવા માટે

$$\frac{N!}{\frac{n_1!}{g_1^{n_1}} \quad \frac{n_2!}{g_2^{n_2}} \cdots\cdots \frac{n_i!}{g_i^{n_i}}} = N! \prod \left[\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}\right]$$

સ.ક. (2) ની બન્ને બાજુ log લેતાં

$$\ln W = \ln N! + \sum \ln g_i^{n_i} - \sum \ln n_i!$$

$$\ln W = \ln N! + \sum n_i \ln g_i - \sum \ln n_i! \text{ ——— } (3)$$

⇒ $\boxed{\text{સ્ટર્લીંગ નુ સન્નિકટ સૂત્ર } \ln x! = x \ln x - x}$ છે.

આથી ઉપરના સ.ક. માં બે પદોને સાદુરૂપ આપતાં

* $\ln N! = N \ln N - N$
* $\sum \ln n_i! = n_i \ln n_i - n_i = \sum n_i \ln n_i - \sum n_i$

બન્ને પદોનુ સાદુ સ્વરૂપ સ.ક. (3) માં મુકતાં

$$\Rightarrow \ln W = N \ln N - N + \sum n_i \ln g_i - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i \text{ ——— } (4)$$

હવે કણોની કુલ સંખ્યા $\sum n_i = N$ હોવાથી સ.ક. (4) માં મુકતાં

$$\ln W = N \ln N - \cancel{N} + \sum n_i \ln g_i - \sum n_i \ln n_i + \cancel{N}$$

$$= N \ln N - \sum n_i \ln g_i - \sum n_i \ln n_i \text{ ——— } (5)$$

$$\ln W = N \ln N + \sum n_i \ln g_i - \sum n_i \ln n_i \quad \text{--- (5)}$$

સ.ક. (5) માં N અને g_i ને અચળ માની લઈ સ.ક. (5) વિકલન કરતાં

N ને અચળ માનવાથી $d(N \ln N) = 0$ થાય જેનુ વિકલન શુન્ય થાય

g_i ને અચળ માનતા $d \ln g_i = 0$ થાય તેવા

સ.ક. (5) નુ વિકલન સ્વરૂપ

$$d \ln W = d\left(\sum n_i \ln g_i - \sum n_i \ln n_i\right)$$

$$d \ln W = \sum \ln g_i \, dn_i - \sum \ln n_i \, dn_i - \sum n_i \, d \ln n_i \quad \text{--- (6)}$$

સમજવા $d \sum n_i \ln g_i = \sum \ln g_i \, dn_i + \sum n_i \, \underbrace{d \ln g_i}_{=0}$ (∵ g_i અચળ છે)

હવે સ.ક. (6) માં

$$\sum n_i \, d \ln n_i = \sum n_i \frac{dn_i}{n_i} \quad \left(\because d \ln n_i = \frac{dn_i}{n_i} \text{ લેવા શક્ય}\right)$$

$$= \sum \cancel{n_i} \frac{dn_i}{\cancel{n_i}}$$

$$= \sum dn_i$$

યાદ રાખો
$N = \sum n_i =$ અચળ
$dN = \sum dn_i = 0$

પણ $\sum dn_i = 0$ આથી સ.ક. (6) માં નીચે મુજબ ફેરફાર થશે

$$d \ln W = \sum \ln g_i \, dn_i - \sum \ln n_i \, dn_i \quad \text{--- (7)}$$

મહત્તમ સંભાવના માટે $\ln W$ નુ વિકલન કરી-મળતા પરિણામ બરાબર શુન્ય મુકતા સ.ક. (7) નીચે મુજબ થશે

$$d\ln W = \sum(\ln g_i - \ln n_i)\, dn_i = 0 \quad \text{—} (8)$$

(dn_i સામાન્ય કાઢતા)

$$\sum \ln \frac{g_i}{n_i}\, dn_i = 0 \quad \text{——} (9)$$

હવે મહત્તમ સંભાવના નીચેની બે પરિસ્થિતિ ને આધિન છે.

(1) કણોની કુલ સંખ્યા અચળ રહે છે. એટલે કે

$N = \sum_i n_i =$ અચળ માટે તેનુ વિકલન કરતાં

$$\therefore dN = \sum dn_i = 0 \quad \text{——} (10)$$

(2) પ્રણાલીની કુલશક્તિ અચળ રહે છે. એટલે કે

$E = \sum \epsilon_i \cdot n_i =$ અચળ વિકલન કરતાં

$$dE = \sum \epsilon_i\, dn_i = 0 \quad \text{——} (11)$$

સ.ક. (10) અને (11) ને અનિર્ણીત ગુણાંકો વડે ગુણી સ.ક. (9) માંથી બાદ કરતાં

$$\sum \ln \frac{g_i}{n_i}\, dn_i - \alpha \sum dn_i - \beta \sum \epsilon_i\, dn_i = 0$$

$\sum$ બધા dn_i ને સામાન્ય કાઢતા

$$\sum \left[\ln \frac{g_i}{n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i\right] dn_i = 0$$

$$\ln \frac{g_i}{n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

$$\ln \frac{g_i}{n_i} = \alpha + \beta \epsilon_i$$

$$\frac{g_i}{n_i} = e^{\alpha + \beta \epsilon_i}$$

$$\boxed{n_i = g_i \cdot e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}} \quad \text{—} (12)$$

$$\frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}} = n_i$$

સ.ક. (12) ને બોલ્ટ્ઝમેન વિતરણ નિયમનું સ.ક. કહે છે. જે સ્થુપ અવસ્થામાં શક્ય મહત્તમ વિતરણ દર્શાવે છે

Q.3 બોઝ-આઇન્સ્ટાઇન સ્ટેટેસ્ટીક્સ ચર્ચો (B.E.S.)
Discuss - Boze - Einstein Statistics

યાદરાખો : એવા તમામ કણો કે જેમને અલગ પાડી શકાતા નથી અને આપેલ શક્તિસ્તરમાં ગમે તેટલા કણો (અણુ) રહી શકે છે. તેઓ B.E.S. ને અનુસરે છે. આવા કણો પૂર્ણાંક સ્પીન ધરાવે છે. દા.ત. H_2, D_2, N_2, હીલીયમ ${}^{4}_{2}He$ અને ફોટોન

M.CQ ⇒ જે અણુ BES ને અનુસરે છે. તેને "બોઝોન" કહે છે

Ans: B. E. Statistics

→ એકબીજાથી અલગ ન પાડી શકાય તેવા N કણો ધરાવતી એક પ્રણાલી વિચારો

→ ધારોકે દરેક કણ ϵ_i શક્તિ ધરાવતો હોય તો તેવા n_i કણોને g_i શક્તિ સ્તરમાં વિતરીત કરવા છે.

→ આમાં n_i કણોને g_i શક્તિસ્તર માં વહેંચવા માટે (g_i-1) પડદા (Partition) મળશે.

→ આ પ્રણાલીના કુલ N કણો પૈકી n_1 કણો પ્રથમ શક્તિ સ્તર છે n_2 કણો બીજા શક્તિસ્તર માં છે.

→ ક્યા ~~ક્યા~~ કણો ક્યા શક્તિસ્તરમાં છે. તે આપણે જાણી શકતા નથી પરંતુ શક્તિસ્તર માં રહેલા કણોની સંખ્યા જ જાણી શકાય છે.

→ જે i માં શક્તિસ્તરમાં n_i કણો આવેલા હોય તો, g_i ક્વોન્ટમ સ્તરમાં n_i કણો ના વિતરણની સંખ્યા નીચે છે.

• ગોઠવણી ની સંખ્યા $= \dfrac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!\,(g_i-1)!}$ —— (1)

⇒ આમ વિવિધ શક્તિસ્તરોમાં N કણોની વહેંચણી ની થર્મોડાયનેમિક સંભાવના W હોય તો તેને નીચે પ્રમાણે ગણી શકાય

$$W = \sum_i \frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!\,(g_i-1)!} \quad \text{—— (2)}$$

સ.(2) બન્ને બાજુ log લેતાં

$$\ln W = \sum\left[\ln (n_i+g_i-1)! - \ln n_i! - \ln (g_i-1)!\right] \quad \text{—— (3)}$$

$$\ln W = \sum\left[\ln(n_i+g_i-1)! - \ln n_i! - \ln(g_i-1)!\right] \quad \text{--- (3)}$$

⇛ અહીં $n_i >> 1$ અને $g_i >> 1$ હોવાથી પહેલા અને છેલ્લા પદ માં 1 ને અવગણતા

$$\ln W = \sum\left[\ln\underbrace{(n_i+g_i)!}_{x\text{- ધારતા}} - \ln n_i! - \ln g_i!\right] \quad \text{--- (4)}$$

હવે સ.ક (4) માં સ્ટર્લિંગ-સન્નિકટસૂત્ર $\boxed{\ln x! = x\ln x - x}$ લાગુ કરતાં નીચે મુજબ મળશે

$$\ln W = \sum\left[(n_i+g_i)\ln(n_i+g_i) - n_i - g_i - n_i\ln n_i + n_i - g_i\ln g_i + g_i\right]$$

$$= \sum\left[(n_i+g_i)\ln(n_i+g_i) - n_i\ln n_i - g_i\ln g_i\right] \quad \text{--- (5)}$$

* મહત્તમ શક્ય વિતરણ માટે $\ln W$ નુ વિકલન n_i ની સાપેક્ષમાં કરી મળતા પરિણામ બરાબર શૂન્ય લખતા... એટલે કે $d\ln W = 0$

$$d\ln W = \sum\left[\ln(n_i+g_i) - \ln n_i\right] dn_i = 0$$

$$\therefore \sum\left\{\ln\frac{(n_i+g_i)}{n_i}\right\} dn_i = 0 \quad \text{--- (6)}$$

→ હવે મહત્તમ સંભાવના ની બે શરત અનુસાર

$$N = \Sigma n_i = \text{અચળ} \Rightarrow dN = \sum dn_i = 0 \quad \text{--- (7)}$$

$$E = \sum n_i \epsilon_i = \text{અચળ} \Rightarrow dE = \sum \epsilon_i dn_i = 0 \quad \text{--- (8)}$$

સ.ક. (7) અને (8) ને અનિશ્ચિત અચળાંકો α & β વડે ગુણી સ.ક (6) માંથી બાદ કરતાં

$$\sum\left[\ln\frac{(n_i+g_i)}{n_i}\right] dn_i - \alpha\sum dn_i - \beta\sum \epsilon_i dn_i = 0$$

$$\sum\left[\ln\left(\frac{n_i+g_i}{n_i}\right) - \alpha - \beta\epsilon_i\right] dn_i = 0$$

$$\ln\left(\frac{n_i+g_i}{n_i}\right) - \alpha - \beta\epsilon_i = 0$$

$$\ln\left[\frac{n_i+g_i}{n_i}\right] = \alpha + \beta\epsilon_i$$

$$\therefore \frac{n_i+g_i}{n_i} = e^{\alpha+\beta\epsilon_i}$$

$$1 + \frac{g_i}{n_i} = e^{\alpha+\beta\epsilon_i}$$

$$\frac{g_i}{n_i} = e^{\alpha+\beta\epsilon_i} - 1$$

$$\boxed{n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} - 1}}$$

જે BES સ.ક. ૯

Q.4 ફર્મી-ડીરાક સ્ટેટેસ્ટીક્સ - સમજાવો

Explain: Fermi-Dirac statistics (F.D.S)

નોંધ: એવા તમામ કણો કે જેમને અલગ પાડી શકાતા નથી (In-distinguishable) તેમજ એક જ શક્તિસ્તર માં એક જ કણ રહી શકે છે. તેવા કણો F.D.S. ને અનુસરે છે.

MCQ ⇒ : જે કણો ફર્મીડીરાક-સ્ટેટ. ને અનુસરે છે. તેવા કણો ને "ફર્મીઓન" કહે છે.

આવા કણો અર્ધપૂર્ણાંક સ્પિન ધરાવે છે. દા.ત. પ્રોટોન ઇલેક્ટ્રોન, હિલીયમ $_3He^3$ અને નાઇટ્રીક ઓક્સાઇડ NO

* F.D. Statistics:

→ ધારોકે n_i કણો g_i અવસ્થામાં વિતરીત થયેલા છે. જ્યાં g_i એ i માં શક્તિસ્તર ની અપભ્રષ્ટતા છે.

→ ધારોકે કણો અલગ પાડી શકાય તેવા હોય તો આનો અર્થ એ થાય કે પ્રથમ કણ ને g_i અવસ્થા માં ગમે ત્યાં ગોઠવી શકાય. તેમજ બીજા કણને બાકીની g_i-1 અવસ્થાઓ માંથી ગમે તે અવસ્થામાં ગોઠવી શકાય અને આજ પ્રમાણે આગળ વિચારી શકાય.

→ આવી ગોઠવણી ની સંખ્યા નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય

$$\text{ગોઠવણી ની સંખ્યા} = \frac{g_i!}{(g_i-n_i)!}$$

⇒ પરંતુ જો કણો અલગ-ન-પાડી શકાય તેવા હોય તો આરોખ સ.ક. (1) નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય

$$\text{ગોઠવણી ની સંખ્યા} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)}$$

→ આવા N-કણોની પ્રણાલી માટે ગોઠવણીની સંભાવના W નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય

$$W = \prod \left(\frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!} \right) \quad \text{--- (1)}$$

→ સ.ક. (1) ની બન્ને બાજુ લઘુગુણક લેતાં

$$\ln W = \sum \left[\ln g_i! - \ln n_i! - \ln (g_i - n_i)! \right]$$ આ સ.ક માં સ્ટર્લિંગનું સન્નિકટ સૂત્ર લાગુ કરતાં $\ln x! = x \ln x - x$

$$\ln W = \sum \left[g_i \ln g_i - \cancel{g_i} - n_i \ln n_i + \cancel{n_i} - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) + \cancel{g_i} - \cancel{n_i} \right]$$

$$\ln W = \sum \left[g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) \right] \quad \text{--- (2)}$$

મહત્તમ સંભાવના એ $d \ln W = 0$ થાય છે. માટે સ.ક. (2) નું વિકલન કરી મળતા પરિણામ બરાબર શૂન્ય મુકતાં

$$d \ln W = \sum \left[\ln (g_i - n_i) - \ln n_i \right] dn_i = 0$$

$$d \ln W = \sum_i \left[\ln \frac{(g_i - n_i)}{n_i} \right] dn_i = 0 \quad \text{--- (3)}$$

મહત્તમ સંભાવના બે પરિસ્થિતિને આધીન છે.

⇒ $\Sigma n_i = N =$ અચળ $\therefore dN = \Sigma dn_i = 0$ --- (4)

⇒ $E = \Sigma \epsilon_i n_i =$ અચળ $\therefore dE = \Sigma \epsilon_i dn_i = 0$ --- (5)

સ.ક. (4) અને (5) ને લાગ્રાંજ અનિર્ણિત સહગુણકો α & β વડે ગુણી સ.ક (3) માંથી બાદ કરતાં

$\therefore \sum \left[\ln \frac{g_i - n_i}{n_i} - \alpha \Sigma dn_i - \beta \Sigma \epsilon_i dn_i = 0 \right.$, Σ ઈ dn_i સામાન્ય કરતાં

$$\left[\ln \frac{g_i - n_i}{n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i \right] = 0$$

$$\ln \frac{g_i - n_i}{n_i} = \alpha + \beta \epsilon_i$$

$$\frac{g_i - n_i}{n_i} = e^{\alpha + \beta \epsilon_i}$$

$$\frac{g_i}{n_i} - 1 = e^{\alpha + \beta \epsilon_i}$$

$$\frac{g_i}{n_i} = e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1$$

$$\boxed{n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}} \quad \text{--- (6)}$$

સ.ક (6) ફર્મી ડીરાક સ્ટેટીસ્ટીક્સનું શક્ય વિતરણ સ.ક છે

Q.5 સમજાવો: વિતરણ ફલન અને આદર્શ વાયુ માટે વિતરણ ફલન: Partition function & Molecular Partition function for ideal gas

Ans: વિતરણફલન ને સંજ્ઞા Q વડે દર્શાવાય છે. જેનુ સ.ક. નીચે મુજબ છે. ઘણીવાર તેને q વડે પણ દર્શાવાય છે

$$\boxed{Q = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

Q = વિતરણફલન

g_i = સાંખ્યિક વજન

ϵ_i = શક્તિ

T = નિરપેક્ષ તાપમાન, k = બોલ્ટ્ઝમેન અચળાંક

→ વિતરણફલન Q(q) એ પ્રણાલીની કુલ શક્તિ દર્શાવે છે.

→ જર્મનભાષામાં રાશિ Q ને અવસ્થા સરવાળો કહે છે

→ વિતરણ ફલન Q એ પરિમાણરહિત (એકમ રહિત) રાશિ છે

→ અર્થાત તે એક સંખ્યા છે.

→ પ્રણાલીની શક્તિ તેના કણો કે અણુઓ વચ્ચે કેવી રીત વિતરીત થયેલ છે. તે ટૂંકાણમાં ગાણિતીય રીતે વર્ણવે છે.

→ પાર્ટીશન ફંક્શન નુ મુલ્ય અણુભાર, અણુકદ, આંતરઅણુઅંતરો આંતરઅણુબળો વગેરે ઉપર આધાર રાખે છે

આમ વિતરણફલન એ પ્રણાલીની સ્થિતિ વર્ણવે છે

* **આદર્શ વાયુ માટે આણ્વીય વિતરણફલન :-**

→ આણ્વીય વિતરણફલન માટે આણ્વીય શક્તિસ્તરો જરૂરી છે.

→ આદર્શ-વાયુના અણુની કુલ શક્તિ એ સ્થાનાંતરીય E_{tr}, પરિભ્રમણીય E_{rot}, આંદોલનીય E_{vib}, ઈલેક્ટ્રોનિક E_{ele}. શક્તિનો સરવાળો છે

$$\therefore E = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} + E_{ele} \quad \text{—— (1)}$$

→ આ સ.ક. એવા અણુ કે જેઓ ઈલેક્ટ્રોનિય શક્તિ ધરાવે છે. તેમના માટે લખાય છે સામાન્ય રીતે બધા અણુઓ માટે શક્ય નથી. અણુઓને જ્યારે ઈલેક્ટ્રોનિય રીતે ઉત્તેજીત થાય છે. ત્યારે તેનો આકાર બદલાય છે.

→ આવી ઈલેક્ટ્રોનિય શક્તિસ્તરો ના ખ્યાલ મર્યાદિત ઉપયોગીતા

ઉપયોગિતા ધરાવે છે. આથી E_{ele} ઈલેક્ટ્રોનિય શક્તિ ને સ.ક્ર ① માં સમાપતા નથી. આ આથી સ.ક્ર. ① E_{ele} સિવાય નીચે મુજબ લખાય છે

$$E = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} \quad \text{—— ②}$$

આ સ.ક્ર.નો ઉપયોગ વિતરણ ફલન ના સ.ક્ર.માં કરતાં

$$Q = \sum g_i \cdot e^{-E_i/kT} \text{ માં કરતાં}$$

$$Q = \sum\sum\sum g_i \exp\left[\frac{-(E_{i_{tr}} + E_{j_{rot}} + E_{k\,vib})}{kT}\right]$$

$$Q = \sum_i g_i \exp\left[-\frac{E_{i\,tr}}{kT}\right] \times \sum_j g_i \exp\left[-\frac{E_{j\,rot}}{kT}\right] \times \sum_k g_k \cdot \exp\left[-\frac{E_{k\,vib}}{kT}\right]$$

$$Q = Q_{tr} \times Q_{rot} \times Q_{ele}$$

⇒ આ રીતે અણુનુ કુલ વિતરણ ફલન એ સ્થાનાંતરીય, પરિભ્રમણીય અને આંદોલનીય વિતરણ ફલન નુ પરિણામ છે.

⇒ પૂર્ણતા ના હેતુ માટે આપણે ઈલેક્ટ્રોનિય વિતરણફલન ને પણ ધ્યાનમાં લઈશું તેથી આણ્વીય વિતરણ ફલન

$$\boxed{Q = Q_{tr} \times Q_{rot} \times Q_{vib} \times Q_{ele}}$$

Q.1 સ્થાનાંતરીય વિભાજનફલન માટેનું સ.ક. મેળવો
Desire Translational Partition function

→ એક પરમાણ્વીય અણુ માટે સ્થાનાંતરીય વિભાજનફલન માટેનું સામાન્ય સ.ક. ને નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય

$$Q_{t(x)} = \sum g_t \cdot e^{-E_t/kT} \quad \text{--- (1)}$$

જ્યાં E_t = x-અક્ષને અનુલક્ષીને અણુની સ્થાનાંતરીય શક્તિ છે.
k = બોલ્ટ્ઝમેન અચળાંક
g_t = દરેક સ્થાનાંતરીય સપાટી માટે સાંખ્યિક વજન છે

⇒ જો દરેક સપાટી માટે સાંખ્યિક વજન $g_t = 1$ એકમ લેવામાં આવે તો સ.ક. (1) નીચે પ્રમાણે મળશે.

$$Q_{t(x)} = \sum e^{-E_t/kT} \quad \text{--- (2)}$$

→ સ્થાનાંતરીય શક્તિ E_t નું મુલ્ય નીચે મુજબ ક્વોન્ટમ યંત્રશાસ્ત્ર મુજબ મેળવી શકાય.

• ડીબ્રોગ્લીના સિદ્ધાંત અનુસાર m દળ ધરાવતા અને V વેગથી ગતિ કરતાં તરંગલંબાઈ λx ધરાવતા કણ માટે

$$\text{વેગમાન} = mv = P_x$$

$$P_x = \frac{h}{\lambda x} \quad \text{--- (3)}$$

જ્યાં h = પ્લાન્ક અચળાંક
P_x = ગતિ કરતાં કણનું વેગમાન છે.

આવા કણની શક્તિ નીચેના સ.ક. થી આપી શકાય

$$^{*}E_t = \frac{P_x^2}{2m} \quad \text{--- (4)}$$

કણની ગતિશક્તિ માટે $T_x = \frac{1}{2} m v_x^2$ આ સમી. ને $\frac{m}{m}$ વડે ગુણતાં

$$T_x = \frac{1}{2} \frac{m^2 v_x^2}{m} \quad \text{—— (1)}$$

પરંતુ $m v_x = P_x \quad \therefore P_x^2 = m^2 v_x^2$

આ કિંમત સમી. (1) માં મૂકતાં

$$= \frac{1}{2} \frac{P_x^2}{m}$$

$\therefore$ કણની શક્તિ $E_t = \frac{P_x^2}{2m}$

$$E_t = \frac{P_x^2}{2m} \quad \text{—— (4)} \qquad \left(P_x = \frac{h}{\lambda m} \text{ સમી. (3)} \right) \; P_x^2 = \frac{h^2}{\lambda m^2}$$

સમી. ૩નો વર્ગ

હવે સમી. (3) માં P_x ની કિંમત સમી. (4) માં મૂકતાં

$$E_t = \frac{h^2}{2m \lambda_x^2} \quad \text{—— (5)}$$

→ હવે જો કણ l_x લંબાઈ ધરાવતી સીધી રેખામાં ગતિ કરતો સ્થિર તરંગો માટે

$$l_x = \frac{n \lambda_x}{2} \quad \text{જ્યાં } n = \text{પૂર્ણાંક સંખ્યા}$$

$$\lambda_x = \frac{2 l_x}{n} \quad \text{—— (6) આમાં કિંમત}$$

સમી. (5) માં મૂકતાં

$$E_t = \frac{h^2}{2m \left(\frac{2 l_x}{n} \right)^2} = \frac{n^2 h^2}{8 m l_x^2} \qquad \left\{ \because \frac{h^2}{2m \left(\frac{4 l_x^2}{n^2} \right)} = \frac{n^2 h^2}{8 m l_x^2} \right.$$

$$E_t = \frac{n^2 h^2}{8 m l_x^2} \quad \text{—— (7)}$$

સ.ક (7) ની કિંમત આગળના સ.ક (2) માં મૂકતા

$$Q_{t(x)} = \sum e^{-\epsilon_t/kT} \quad \text{— (2)}$$

$$\epsilon_t = \frac{n^2h^2}{8ml_x^2} \quad \text{— (7)}$$

$$Q_{t(x)} = \sum e^{-\frac{n^2h^2}{8ml_x^2kT}} \quad \text{— (8)}$$

→ સ્થાનાંતરીય સપાટીઓ ખૂબજ નજીક હોવાથી સરવાળા ને બદલે સંકલન લઈ શકાય

$$Q_{t(x)} = \int_0^\infty e^{-\frac{n^2h^2}{8ml_x^2kT}}\, dn$$

$$Q_{t(x)} = \int_0^\infty e^{-n^2 a}\, dn \quad \text{— (9)}$$

જ્યાં $a = \frac{h^2}{8ml_x^2kT}$ ધારતા

$$Q_{t(x)} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

a ની કિંમત મૂકતાં

$$= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{h^2}{8ml_x^2kT}}}$$

$$= \frac{2}{2}\sqrt{\frac{\pi\cdot 2ml_x^2kT}{h^2}}$$

$\sqrt{4\times 2} \Leftarrow \sqrt{8}$
$\Downarrow$
$2\sqrt{2}$

$$Q_t = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \times l_x$$

આમ પ્રમાણે ત્રિપરિમાણીય અક્ષ x, y અને z માં ગતિ કરતાં અણુઓ માટે સ્થાનાંતરીય વિભાજન ફલન નીચે મુજબ લખી શકાય

$$Q_t = Q_{t(x)} \times Q_{t(y)} \times Q_{t(y)}$$

$$= \left(\frac{2\pi mkT}{h}\right)^{1/2} \cdot l_x \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot l_y \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h}\right)^{\frac{1}{2}} l_z$$

$$= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot l_x \cdot l_y \cdot l_z$$

$$Q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

$V = l_x \times l_y \times l_z =$ કણને આપી શકાય કદ

$$\boxed{Q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V} \quad \text{——— (13)}$$

Q.૨ પરિભ્રમણીય વિતરણફલન માટે નુ સ. ક. મેળવો

Rotational Partition function

→ દ્વિપરમાણ્વીય અણુ (HCl, HBr...)ઓ માટે પરિભ્રમણીય વિતરણફલન માટેનુ સામાન્ય સ.ક. નીચે મુજબ છે.

$$Q_r = \sum g_r \cdot e^{-E_r/KT} \quad \text{——— (1)}$$

→ ક્વોન્ટમ યંત્રશાસ્ત્ર મુજબ દ્વિ-પરમાણ્વીય અણુની J મી સપાટી માટે પરિભ્રમણીય શક્તિ E_r નુ મુલ્ય નીચે મુજબ આપી શકાય.

$$E_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad \text{——— (2)}$$

જ્યાં $J = 0, 1, 2, 3 \ldots$ પરિભ્રમણીય ક્વોન્ટમ આંક

$I =$ જડત્વની ચાકમાત્રા $= \mu r^2$

→ ચક્રી સાંખ્યિક ઘટકનું મુલ્ય નીચેના સ.ક. થી દર્શાવવામાં આવે છે.

$$g_r = \frac{(2J+1)}{\sigma} \quad \text{——— (3)}$$

જ્યાં σ = સંમિતિ આંક છે. સંમિતિવાળા દ્વિપરમાણ્વીય અણુ માટે તેનું મુલ્ય ૨ હોય છે. જ્યારે અસંમિતિવાળા અણુઓ માટે તેનું મુલ્ય 1 હોય છે.

સ.ક. (2) અને (3) ની કિંમત સ.ક. માં મુકતાં

$$Q_r = \sum g_r \cdot e^{-E_r/kT} \quad \text{—— (1)}$$

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \sum (2J+1) \cdot e^{\frac{-J(J+1)h^2}{8\pi^2 IkT}} \quad \text{—— (4)}$$

→ શક્તિ સપાટીઓ ખુબજ નજીક હોય તો, સરવાળાને બદલે સંકલન લઈ શકાય

$$\therefore Q_r = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1) \cdot e^{-J(J+1) \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 IkT}} \quad \text{—— (5)}$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} = \beta \text{ ધારતાં} \quad \text{——— (6)}$$

સ.ક. (5) ની સૂત્ર પરથી

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} 2(J+1) \cdot e^{-J(J+1)\beta} \cdot dJ \quad \text{——— (7)}$$

$$Z = J(J+1)$$

હવે $Z = J^2 + J$ ધારતાં અને J ને સાપેક્ષ વિકલન કરતાં

$$\therefore \frac{dZ}{dJ} = 2J+1$$

$$dZ = (2J+1)\,dJ \quad \text{——————— (8)}$$

સ.ક. 7 અને 8 નો સમન્વય કરતાં (16)

$$Q_r = \frac{1}{6}\int_0^{\alpha} e^{-\beta z}\, dz^{*}$$

સગવડતા $(2J+1)\cdot dJ = dz$ મુકતાં

$-J(J+1)\beta = -Z\beta$ મુકતાં

$$Q_r = \frac{1}{6\beta} \quad \text{——— (09)}$$

સ.ક. (9) માં β ની કિંમત સ.ક. (6) માંથી મુકતાં

$$Q_r = \frac{1}{\dfrac{6 \cdot h^2}{8\pi^2 IKT}}$$

$$Q_r = \frac{8\pi^2 IKT}{6h^2} \quad \text{——— (10)}$$

$$^{*} Q_r = \frac{1}{6}\int_0^{\alpha} e^{-\beta z}\, dz$$

$$= \frac{1}{6}\left(\frac{e^{-\beta z}}{-\beta}\right)_0^{\alpha}$$

$$= \frac{1}{-6\beta}\left(e^{-\beta z}\right)_0^{\alpha}$$

$$= \frac{1}{-6\beta}\left(\frac{1}{e^{\beta z}}\right)_0^{\alpha}$$

$$= \frac{1}{-6\beta}\left[\frac{1}{e^{\alpha}} - \frac{1}{e^{0}}\right]$$

βz ની કિંમત α મુકતાં

$$= \frac{-1}{6\beta}[0 - 1] = \frac{-1}{-6\beta}$$

$$= \frac{1}{6\beta}$$

Q.3 આંદોલનીય વિભાજન ફલન– સ.ક. મેળવો

Derive Vibrational Partition function

દ્વિપરમાણ્વીય અણુની આંદોલનીય શક્તિ માટેનું વિભાજન

સમીકરણ નીચેના સ.ક. થી દર્શાવવામાં આવે છે.

$$Q_V = \sum g_v . e^{-\epsilon_v/kT} \quad \text{—— (1)}$$

→ જો દરેક આંદોલનીય સપાટી માટે સાંખ્યિક વજન એકમ ($g_v = 1$) લેવામાં આવે તો સ.ક. (1) નીચે મુજબ થશે

$$Q_V = \sum e^{-\epsilon_v/kT} \quad \text{—— (2)}$$

→ તરંગશાસ્ત્ર મુજબ હાર્મોનિક તરંગની આંદોલનીય શક્તિ નીચેના સ.ક.થી આપવામાં આવે છે.

$$\epsilon_{v_i} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad \text{—— (3)}$$

જ્યાં v = આંદોલનીય ક્વો. આંક = 0, 1, 2...
ν_0 = આંદોલનીય આવૃત્તિ

→ ન્યુનતમ કક્ષા માટે આંદોલનીય શક્તિનુ મુલ્ય સ.ક. (3) $v = 0$ મુકવાથી મળે છે.

$$\epsilon_{v_0} = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad \text{—— (4)}$$

સ.ક. (3) માંથી (4) બાદ કરતાં ((3) − (4))

$$\epsilon_v = \epsilon_{v_i} - \epsilon_{v_0}$$

$$= \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \frac{1}{2} h\nu_0$$

$$= vh\nu_0 + \frac{1}{2}h\nu_0 - \frac{1}{2}\nu_0$$

$$\epsilon_v = vh\nu_0$$

$$\epsilon_v = vhcw \quad \text{—— (5)} \quad (\because \nu_0 = c\,w)$$ w = સમતોલન આવૃત્તિ
જ્યાં c = પ્રકાશનો હવામાં વેગ

સ.ક ⑤ ની કિંમત સ.ક ② માં મૂકતાં

$$Q_v = \sum e^{-vhc\omega/kT} \qquad \left\{ \begin{array}{l} \because Q_v = \sum e^{-E_v/kT} \text{ — ②} \\ E_v = vhc\omega \text{ — ⑤} \end{array} \right\}$$

$$Q_v = \sum e^{-vx}$$

જ્યાં $\frac{hc\omega}{kT} = x$ લેતાં

$$Q_v = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots\dots$$

આ સ.ક. ઉકેલતા ($\because v = 0, 1, 2, 3 \dots$ મૂકતાં)

$$Q_v = (1 - e^{-x})^{-1} \text{ —— ⑥}$$

દ્વિપદી પ્રમેય મુજબ

$$(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3$$

હવે $x = e^{-x}$ લેતાં

$$(1-e^{-x})^{-1} = 1 + e^{-x} + e^{-2x}$$

હવે $x = \frac{hc\omega}{kT}$ મૂકતાં

$$Q_v = \left[1 - e^{-hc\omega/kT}\right]^{-1} \text{ —— ⑦}$$

જો h, c, અને k ના મૂલ્યો ઉપરના સ.ક.માં મૂકવાથી સ.ક. ⑦ નીચે મુજબ મળશે

$$Q_v = \left(1 - e^{-1.439\,\omega/T}\right)^{-1}$$

⇒ બહુ આણ્વીય અણુ માટે આંદોલનીય વિભાજન ફલન માટે નુ સ.ક. નીચે મુજબ છે.

$$Q_v = \sum_{i=1} \left(1 - e^{-hc\omega/kT}\right)^{-1}$$

Q-4 ઇલેક્ટ્રોનિક- પાર્ટીશન-ફંક્શન પર નોંધ લખો (19)

(Write a note on Electronic P. F)

→ મોટાભાગ ના અણુઓ તેમની નિમ્નતમ ઇલેક્ટ્રોનીય અવસ્થામાં કે જ્યાં તેમની શક્તિ, વ્યાખ્યા પ્રમાણે શુન્ય હોય છે તે અવસ્થામાં (ભૂમિઅવસ્થા) માં હોય છે. આથી ઇલેક્ટ્રોનિય વિભાજનફલન નીચેના સ.ક. વડે દર્શાવી શકાય

$$Q_e = \sum g_e \cdot e^{-\epsilon_e/KT} \quad \text{—— (1)}$$

OR

$$Q_e = g_0 \cdot e^{0} + g_1 \cdot e^{-\epsilon_1/KT} + g_2 \cdot e^{-\epsilon_2/KT} + \ldots\ldots \quad \text{— (2)}$$

→ જો આપણે શક્તિના શુન્યબિંદુ તરીકે નિમ્નતમ અવસ્થાને લઈએ અને પહેલી ઉત્તેજીત અવસ્થા ઘણી ઊંચી હોય કે જેને માટે $\epsilon_e <<<< KT$ હોય તેથી

$e^{-\epsilon_e/KT} \longrightarrow 1$ હોવાથી   સ.ક (1) માં $e^{\epsilon_e/KT} = 1$ લઈ શકાય

$$Q_e = \sum g_e = g_0 ,$$

→ ઇલેક્ટ્રોનિય શક્તિ સપાટીઓના સાંખ્યિક વજનના મુલ્યો વર્ણપટ લેખીય પદ્ધતિઓમાંથી શોધી કાઢવામાં આવે છે. ઓક્સિજન માટે $g_0 = 3$ મુલ્ય મળે છે. તેથી કે

$$Q_e = 3$$