

Контрольная работа №3. Подготовительный вариант.

Задача №1. (3 балла)

Адсорбированные и не взаимодействующие друг с другом молекулы А образуют канонический ансамбль на поверхности сферы радиусом R. Запишите выражение для поступательной суммы по состояниям Z такого ансамбля из N молекул А. Объясните своё решение.

Решение.

Характеристическая температура для поступательных уровней такая же, как и в 6N-мерном пространстве. Поскольку частицы движутся только по поверхности, то размерность пространства – 4N (2 проекции импульсов и 2 проекции координат). Тогда

$$Z = \iint_{p,q} dZ_p dZ_q = \frac{1}{h^{2N}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m_A kT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2m_A kT}} dp_y \int_S dx dy \right)^N = \frac{1}{h^{2N}} (2\pi m_A kT)^N (4\pi R^2)^N$$

Задача №2. (3 балла)

На планете Нептун все характеристические колебательные температуры в 100 раз меньше, чем на Земле. Оцените изохорную теплоёмкость аммиака при земной комнатной температуре на Нептуне, если считать, что остальные характеристические температуры (не колебательные!) такие же, как на Земле. Вкладом электронных сумм по состояниям пренебрегите. Объясните своё решение.

Решение.

На Нептуне закон равнораспределения должен выполняться на всех степенях свободы: поступательной, вращательной и колебательной. Колебательная температура на всех частотах будет меньше 50 К. Аммиак – нелинейная 4-х атомная молекула. Следовательно,

$$C_v = 1,5R + 1,5R + (3N-6) R = 9R$$

Задача №3. (4 балла)

Фарнезол, непредельный одноатомный спирт с молярной массой 220 г/моль, содержится в цветах акации и обуславливает их запах. Рассчитайте среднюю скорость и среднюю мольную энергию молекул фарнезола при 20 °С в предположении идеального газа. Оцените минимальное среднее время, которое необходимо для того, чтобы при температуре 20 °С запах акации

дошёл до пчёл, находящихся на расстоянии 1 км от кустарника. Назовите 2 причины, почему в реальных условиях это потребует больше времени.

Решение.

Среднюю скорость и среднюю энергию вычисляем по известным формулам:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 293}{\pi \cdot 0,22}} \approx 168 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$\langle \varepsilon \rangle = N_A \langle \frac{mv^2}{2} \rangle = N_A \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT \approx 3,65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Если фарнезол отвечает требованиям распределения Максвелла по скоростям, то запах акации пройдёт расстояние 1 км в среднем за:

$$L = t \cdot v \Leftrightarrow \langle t \rangle = \frac{L}{\langle v \rangle} = \frac{1000}{168} \approx 6 \text{ с}.$$

В реальных условиях фарнезол не соответствует 2 положениям в использованном распределении частиц по скоростям:

- 1) Условия совсем не обязательно равновесные (учёт неравновесных явлений, например, диффузии),
- 2) Фарнезол, будучи многоатомной молекулой, не может являться одноатомным идеальным газом, имеющим только поступательные степени движения.

Задача №4. (4 балла)

Молекулярная сумма по состояниям Q для некоторого гипотетического газа выглядит следующим образом: $Q = \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)^{-2}$, где θ – характеристическая температура. Рассчитайте Q и получите выражения для энергии Гельмгольца и внутренней энергии, связанные с характеристической температурой, для 1 моля такого газа при температуре $T = 0,5\theta$.

Решение.

В квазиклассическом приближении имеем:

$$Z = \frac{Q^{N_A}}{N_A!} \Leftrightarrow \ln Z = N_A \ln \frac{Qe}{N_A}.$$

Величина Q в условиях задачи равна: $Q = \left(1 - e^{-\frac{2\theta}{\theta}}\right)^{-2} \approx 1,34.$

Тогда требуемые выражения определяют следующим образом:

$$F - E_0 = -kT \ln Z = -kTN_A \ln \frac{Qe}{N_A} = -RT \ln \frac{\left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)^{-2} e}{N_A} \approx 222,2 \cdot \theta \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для нахождения внутренней энергии или энтропии необходимо взять производную логарифма суммы по состояниям от температуры:

$$\begin{aligned} \ln Z = N_A \ln \frac{Qe}{N_A} &\Leftrightarrow \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = N_A \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = -2N_A \left(\frac{\partial \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)}{\partial T}\right)_V = \\ &= -2N_A \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)^{-1} \left(-\frac{\theta}{T^2} e^{-\frac{\theta}{T}}\right) = \frac{2N_A \theta}{T^2 \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)} e^{-\frac{\theta}{T}} = \frac{2N_A \theta}{T^2 \left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)} \end{aligned}$$

Тогда для внутренней энергии выражение имеет вид:

$$U - E_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = \frac{2kT^2 N_A \theta}{T^2 \left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)} = \frac{2R\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \approx 2,6 \cdot \theta \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача №5. (6 баллов)

Оцените константу равновесия K для равновесия $H_2(\text{пара}) \rightleftharpoons H_2(\text{орто})$ при температурах 40, 350, 1400 К. Известно, что $\theta_{\text{вр}}(H_2) = 85 \text{ К}$, $z_{\text{яд, орто}} = 3$, $z_{\text{яд, пара}} = 1$. Считайте стандартную энтальпию реакции (при $T = 0 \text{ К}$) равной $1,41 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а электронные суммы по состояниям обеих молекул одинаковыми.

Решение.

По сути орто- и пара-водород отличаются только вкладами вращательных и ядерных сумм по состояниям:

$$K = \frac{Q_{\text{пост}}(o-H_2) \cdot Q_{\text{вр}}(o-H_2) \cdot Q_{\text{кол}}(o-H_2) \cdot Q_{\text{эл}}(o-H_2) \cdot Q_{\text{яд}}(o-H_2)}{Q_{\text{пост}}(n-H_2) \cdot Q_{\text{вр}}(n-H_2) \cdot Q_{\text{кол}}(n-H_2) \cdot Q_{\text{эл}}(n-H_2) \cdot Q_{\text{яд}}(n-H_2)} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H_0^0}{RT}};$$

$$K = \frac{Q_{\text{вр}}(o-H_2) \cdot Q_{\text{яд}}(o-H_2)}{Q_{\text{вр}}(n-H_2) \cdot Q_{\text{яд}}(n-H_2)} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H_0^0}{RT}} = \frac{Q_{\text{вр}}(o-H_2) \cdot 3}{Q_{\text{вр}}(n-H_2) \cdot 1} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H_0^0}{RT}}.$$

При температурах 350 и 1400 К ($T \gg \theta_{\text{вр}}$) константы равны:

$$K(1400 \text{ K}) = \frac{3}{1} \cdot e^{-\frac{1410}{8,314 \cdot 1400}} \approx 2,66; \quad K(350 \text{ K}) = \frac{3}{1} \cdot e^{-\frac{1410}{8,314 \cdot 350}} \approx 1,85.$$

Т.е. при $T \rightarrow +\infty$ значение константы равновесия стремится к 3, т.е. на 1 молекулу *пара*-водорода в смеси будет приходиться 3 молекулы *орто*-водорода.

При низкой температуре (40 К) имеем:

$$Q_{ep} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \cdot e^{-\frac{J(J+1)\theta_{ep}}{T}} \Leftrightarrow Q_{ep}(o-H_2) = Q_{ep}(\text{нечёт. } J); \quad Q_{ep}(n-H_2) = Q_{ep}(\text{чёт. } J)$$

$$Q_{ep}(o-H_2) = 3 \cdot e^{-\frac{2\theta_{ep}}{T}} + \dots \approx 3 \cdot e^{-\frac{2 \cdot 85}{40}} \approx 0,043;$$

$$Q_{ep}(n-H_2) = 1 + 5 \cdot e^{-\frac{6\theta_{ep}}{T}} + \dots \approx 1 + 5 \cdot e^{-\frac{6 \cdot 85}{40}} \approx 1.$$

Тогда константа равновесия при 40 К будет равна:

$$K(40 \text{ K}) = \frac{3 \cdot 0,043}{1 \cdot 1} \cdot e^{-\frac{1410}{8,314 \cdot 40}} \approx 1,86 \cdot 10^{-3}.$$

Т.е. при $T \rightarrow 0 \text{ K}$ значение константы равновесия стремится также к 0, т.е. в пределе в смеси будет присутствовать только *пара*-водород.