C4040 Fyzikální chemie II Seminární cv. 10

Řešení k vybraným příkladům 1 – 9.

Příklad 1:

Řešení pomocí vztahu pro Boltzmannovo rozdělení pro poměr populací:

$$\frac{N_\mathrm{i}}{N_\mathrm{j}} = \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)},\ \beta = 1/kT \text{ a } \Delta\varepsilon = (\varepsilon_i - \varepsilon_j)$$

T/K	$\frac{N_i}{N_j}$
0.01	$3.50\cdot10^{-32}$
0.1	$7.15\cdot10^{-4}$
1	0.48467
10	0.93013
100	0.99278
300	0.99759
3 000	0.99976

Pro partiční funkci lze psát:

$$q = \sum_i^k g_i \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i}$$

Čili celková partiční funkce musí být dána sumací přes všechny hladiny (včetně degenerace):

Pro případ, kdy je nultá hladina ($\varepsilon_0 = 0\varepsilon = 0$) nedegenerovaná ($g_0 = 1$) a současně první hladina ($\varepsilon_1 = 1\varepsilon = \varepsilon$) rovněž nedegenerovaná ($g_1 = 1$), partiční funkce je pak:

$$q = 1\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_0} + 1\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_1} = 1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}$$

Pro případ druhý:

$$q = 1\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_0} + 2\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_1} = 1 + 2\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}$$

Pro případ třetí:

$$q = 1\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_0} + 3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_1} = 1 + 3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}$$

Populace stavu lze zapsat:

$$p_i = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i}}{q}$$

Pro nultý stav pak platí:

$$p_0 = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_0}}{q} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta 0\varepsilon}}{1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}$$

Pro první stav platí:

$$p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_1}}{q} = \frac{e^{-\beta 1\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}$$

Bude-li vyšší stav degenerovaný, je třeba čitatele degenerací vynásobit.

Pro poměr populací platí Boltzmannovo rozdělení se zahrnutím degenerací (*j* je hladina nižší):

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$$

Degenerace hladiny 1	q	p_0	p_1	$\frac{N_i}{N_j}$
1	1.48467	0.674	0.326	0.485
2	1.96933	0.508	0.492	0.969
3	2.45399	0.407	0.592	1.454

Příklad 2 + 3:

Aritmetický průměr je dán vztahem:

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{k} x_i$$

Kvadratický průměr je dán vztahem:

$$\langle x^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \bar{x}_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{k} x_i}{n}}$$

Aritmetický průměr pro př. 2 a) 2.5 b) 0 a př. 3 a) 3

Kvadratický průměr pro př. 2 a) 3.24 b) 4.05 a př. 3 a) 3.08

Příklad 4:

Tlak vzroste. $p_2 = \frac{3}{2} p_1$

Příklad 5:

5. Vypočítejte průměrnou energii a střední kvadratickou rychlost pro molekuly He,N_2,O_2,Xe při $T = 300$K.

   Řešení: Průměrná energie molekuly jakéhokoli ideálního plynu je $< \epsilon >= 3/2kT$ při 300 K tedy $6.2e(-21)$J. Průměrná kvadratická rychlost je dána vztahem $< v^2 >= 3kT/m$.

Příklad 6:

Využití vztahu níže pro průměrnou rychlost. Výsledek: $M = 20.18$ g mol^{-1}. Jedná se o neon.

Příklad 7:

Využití vztahu níže pro průměrnou rychlost. Z něj vyjádříme a vypočteme teplotu ze znalosti veličin pro kyslík (M = 32.00 g mol^{-1}), jehož průměrná rychlost je 600 m s^{-1} a tuto teplotu následně dosadíme opět do vztahu pro průměrnou rychlost, tentokrát s využitím průměrné rychlosti neznámé molekuly 641 m s^{-1}. Vyjádříme M. Výsledek: M = 28.03 g mol^{-1} (dusík). Pozn. lze využít i Grahamova zákona.

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \longrightarrow T = \frac{\pi M \bar{c}^2}{8R} \longrightarrow M = \frac{8RT}{\pi \bar{c}^2}$$

Řešení: Využití vztahů pro dané rychlosti: M dosazujeme v kg mol^{-1}; J = kg m^2 s^{-2}

$c_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ … střední kvadratická rychlost, též $\langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ nebo v_{rms} (český Atkins značí c)

$c^* = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$ … nejpravděpodobnější rychlost (často v_p)

$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ … průměrná rychlost, též $\langle v \rangle$

nebo pomocí k (Boltzmannova konstanta) ($m = M_{\mathrm{r}}\, m_{\mathrm{u}}$, kde $m_{\mathrm{u}} = 1.66054 \cdot 10^{-27}$ kg)

$$c_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}};\ c^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}};\ \bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}};$$

Příklad 8:

8. Uvažujme o směsi plynů o stejném složení jako má atmosferický vzduch při 25 °C a předpokládejme, že se chová podle modelu idálního plynu. Můžeme o něm říci, že (umisťujte křížky k nepravdivým tvrzením, fajfky k pravdivým):

   Vzduch obsahuje různé plyny: N_2,O_2,Ar,. . . , takže musíme uvažovat ideální chování směsy různých plynů.

   (a) Jednotlivé molekuly a atomy spolu neinteragují.
   Interagovat musí, když uvažujeme jako interakci srážku.

   (b) Jednotlivé molekuly a atomy spolu interagují jen když se srazí.
   Ano, kinetický model plynu uvažuje, že částice se pružně srážejí a jinak spolu neinteragují.

   (c) Jednotlivé molekuly a atomy spolu interagují od vzdálenosti odmocniny z průměru deseti atomových poloměrů uvažovaných částic.
   Navržená vzdálenost je větší než srážková. Poučení: složitost vztahu nezaručuje správnost řešení.

   (d) Všechny přítomné částice plynů se pohybují se stejnou rychlostí.
   Nikoli, z nejméně dvou důvodů:

      i. Stejné molekuly při stejné teplotě mají rozložení rychlostí (některé se pohybují rychle a jiné pomalu, rozložení se jmenuje Maxwellovo-Boltzmannovo).

      ii. Uvažujeme směs plynů, kde jednotlivé částice mají různé hmotnosti. A podle této hmotnosti mají při jedné teplotě různá rozložení.

(e) Všechny přítomné částice plynů mají stejnou kinetickou energii.
Nikoli, při jedné teplotě mají částice v plynu rozložení kinetických energií, rozložení se jmenuje Maxwellovo-Boltzmannovo

(f) Všechny přítomné částice plynů mají stejnou průměrnou kinetickou energii.
Průměr kinetických energií (průměrováno přes čas nebo přes množství částic) pro různě těžké částice musí být pro jednu teplotu konstantní.

Příklad 9: