

Статистическая термодинамика

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Определите поступательную составляющую суммы состояний СО при $1,0133 \cdot 10^5$ Па и 500 К.

Р е ш е н и е. После подстановки молекулярной массы, давления и температуры в уравнение (VIII. 39) получим

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi k)^{3/2} R M^{3/2} T^3 P^{-1}}{h^3 N_A^{5/2}} e.$$

$$\begin{aligned} \ln Q_{\text{пост}} &= 3,4539 \lg 28 + 5,7565 \lg 500 - 2,3026 \lg 1,0133 \cdot 10^5 + 8,8612 = \\ &= 4,9983 + 15,5365 - 11,5262 + 8,8612 = 17,8699, \\ \lg Q_{\text{пост}} &= 7,7607, \quad Q_{\text{пост}} = 5,764 \cdot 10^7. \end{aligned}$$

2. Определите вращательную составляющую суммы состояний СО при 500 К. Момент инерции СО равен $14,49 \cdot 10^{-47}$ кг·м².

Р е ш е н и е. Вращательную составляющую суммы состояний определим по уравнению (VIII.44). Молекула СО гетероядерная, следовательно, $\sigma = 1$:

$$\begin{aligned} \ln Q_{\text{вр}} &= 2,3026 \lg I + 2,3026 \lg T - 2,3026 \lg \sigma + 104,5265. \\ \ln Q_{\text{вр}} &= 2,3026 \lg 14,49 \cdot 10^{-47} + 2,3026 \lg 500 - 2,3026 \lg 1 + 104,5265 = \\ &= -105,5487 - 6,2146 + 104,5265 = 5,1924, \\ \lg Q_{\text{вр}} &= 2,2550, \quad Q_{\text{вр}} = 179,9. \end{aligned}$$

3. Определите колебательную суммы состояний СО при 500 К, если частота колебательного движения составляет $2,170 \cdot 10^5$ м⁻¹.

Р е ш е н и е. Определим характеристическую температуру по уравнению (VIII. 55):

$$\theta = (hc/k) \omega_e = 1,4387 \cdot 10^{-2} \omega_e.$$

$$\theta = 1,4387 \cdot 10^{-2} \cdot 2,170 \cdot 10^5 = 3123,$$

$$\frac{\theta}{T} = \frac{3123}{500} = 6,245.$$

Колебательную составляющую суммы состояний вычислим по уравнению (VIII. 57):

$$\ln Q = \sum_{i=1}^{3n-6(5)} \ln \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}}.$$

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-6,245}} = \frac{1}{1 - 0,00194} = 1,0019.$$

4. Определите сумму состояний СО при $1,0133 \cdot 10^5$ Па и 500 К.

Решение. Электронная составляющая суммы состояний СО равна единице ($g_{0, \text{эл}} = 1$), так как суммарный спин электронов равен нулю. У двухатомных молекул только одна степень свободы колебательного движения и отсутствует внутреннее вращение. По уравнению (VIII. 60) получим

$$S_{T, \text{эл}} = R g_{0, \text{эл}}.$$

$$Q = 5,764 \cdot 10^7 \cdot 179,9 \cdot 1,0019 = 1,0389 \cdot 10^{10}.$$

5. Определите долю молекул СО, находящихся на вращательном квантовом уровне $j = 5$, по отношению к нулевому колебательному уровню при 500 К, $Q_{\text{вр}} = 179,9$.

Решение. Из соотношения Больцмана получим

$$\frac{N_5}{N_A} = 2 \cdot (5 + 1) \frac{e^{-B_e 5(5+1)kT}}{Q_{\text{вр}}};$$

B_e найдем по уравнению (III.5):

$$B_e = \frac{2,79905 \cdot 10^{-44}}{I_c}.$$

$$B_e = \frac{(6,6256 \cdot 10^{-34})^2}{8\pi^2 14,49 \cdot 10^{-47}} = \frac{5,5593 \cdot 10^{-69}}{14,49 \cdot 10^{-47}} = 0,3837 \cdot 10^{-22} \text{ Дж},$$

$$\begin{aligned} \frac{N_5}{N_A} &= 11 \frac{e^{-30 \cdot 0,3837 \cdot 10^{-22} / (1,38054 \cdot 10^{-23} \cdot 500)}}{179,9} = \\ &= 11 \frac{e^{-0,16679}}{179,9} = 0,0518. \end{aligned}$$

6. Определите долю молекул СО, находящихся на колебательном квантовом уровне $v=1$ при 500 К, если $Z_{\text{кол}} = 1,0019$; $\omega_e = 2,170 \times 10^5 \text{ м}^{-1}$; $\omega_e x_e = 13,37 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Решение. Для этого рассчитываем показатель степени экспоненты:

$$\frac{E_{\text{кол}}}{kT} = \frac{1,5hc \omega_e - 2,25hc \omega_e x_e}{1,38054 \cdot 10^{-23} \cdot 500} = \frac{64,6537 \cdot 10^{-21} - 0,5975 \cdot 10^{-21}}{6,927 \cdot 10^{-21}} = 9,2473.$$

Долю молекул СО на колебательном уровне определяем по уравнению Больцмана

$$\frac{N_1}{N_A} = \frac{e^{-9,2473}}{Z_{\text{кол}}} = \frac{0,000096}{1,0019} = 0,0000958.$$

7. Определите поступательную составляющую внутренней энергии СО при 500 К.

Р е ш е н и е. Внутреннюю энергию поступательного движения определяем по уравнению (VIII.20):

$$U_{\text{пост}} = 1,5 RT,$$

$$U_{\text{пост}} = 1,5 \cdot 8,3143 \cdot 500 = 6,2357 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

ЗАДАНИЕ

1. Выписать в тетрадь рабочие формулы из главы главы VIII «Элементы статистической термодинамики» Сборника примеров и задач по физической химии Кудряшова, Каретникова.

2. Внимательно прочитать примеры задач с решениями.

3. Самостоятельно решить задачу из главы «Элементы статистической термодинамики» по вариантам №№ 1-9 стр. 111 и многовариантную задачу № 2 со стр. 115 из этой же главы.