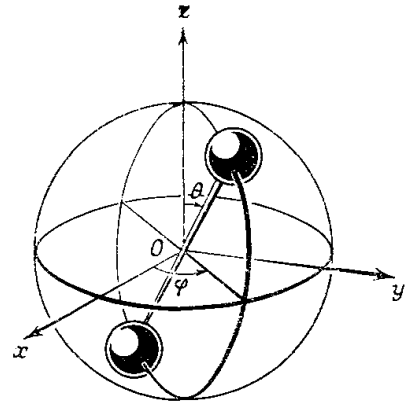
ЗАДАЧИ

[А]

1. Вычислить для аргона свободную энергию Гельмгольца, внутреннюю энергию, энтропию и химический потенциал на одну молекулу в приближении идеального газа. Атомный вес аргона равен 39,94.

2. Разность энергий основного электронного состояния $^1S_0$ и первого возбужденного состояния $^3S_1$ в атоме He составляет 159 843 $см^{-1}$. Вычислить относительное число возбужденных атомов в гелии при температуре 6000° K.

Замечание. Символы $^1S_0$, $^3S_1$ обозначают состояние атома. Верхний индекс обозначает мультиплетность по спину. В настоящей задаче значения 1 и 3 представляют собой степени вырождения соответствующих состояний.



Фиг. 63

3. Вращение двухатомной молекулы описывается двумя угловыми переменными θ, φ (фиг. 63) и соответствующими канонически сопряженными импульсами p_θ, p_φ. Принимая кинетическую энергию для вращательного движения равной

$$\varepsilon_{вр} = \frac{1}{2I} p_\theta^2 + \frac{1}{2I \sin^2\theta} p_\varphi^2,$$

получить классическую формулу для вращательной статистической суммы [см. (3.9)]

$$r(T) = \frac{2IkT}{\hbar^2}$$

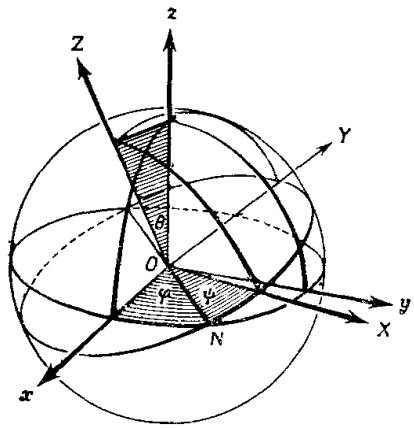
и вычислить соответствующую ей энтропию и теплоемкость.

4. Гамильтониан ротатора с главными моментами инерции (A, B, C) имеет вид

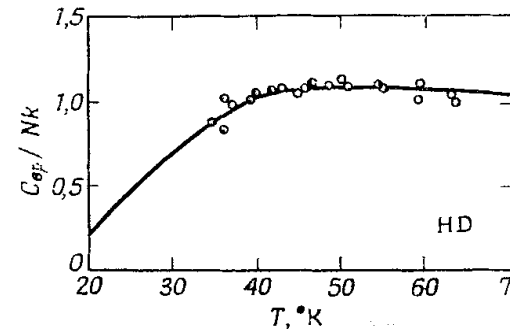
$$\mathscr{H} = \frac{1}{2A\sin^2\theta}\{(p_\varphi - \cos\theta p_\psi)\cos\psi - \sin\theta\sin\psi p_\theta\}^2 +$$
$$+ \frac{1}{2B\sin^2\theta}\{(p_\varphi - \cos\theta p_\psi)\sin\psi + \sin\theta\cos\psi p_\theta\}^2 + \frac{1}{2C} p_\psi^2.$$

Углы Эйлера θ, φ и ψ показаны на фиг. 64. Получить вращательную статистическую сумму для многоатомной молекулы в квази-

классическом приближении. (*Указание*. Интегрирование выполнять в следующем порядке: p_θ, p_φ, p_ψ.)



Фиг. 64



Фиг. 65

5. На фиг. 65 приведены экспериментальные значения части удельной теплоемкости, связанной с вращением, для молекулы HD. Объяснить причину возникновения максимума на этой кривой, используя высокотемпературное приближение для вращательной статистической суммы (см. пример 1).

6. Найти соотношение между числом молекул орто- и параводорода в газообразном водороде (H_2) при высокой температуре и ту же величину для D_2.

Замечание. У молекулы ортоводорода статистический вес ядерного спина больше. Ядерный спин атома H равен $^1/_2$, а атома D — единице.

7. Скорость превращения ортоводорода в параводород настолько мала, что орто- и параводород могут быть разделены, как если бы они представляли собой совсем различные газы. Найти теплоемкость при низких температурах и показать, что параводород имеет бо́льшую теплоемкость.

8. Определить молярную теплоемкость для NH_3 при 300° K. Использовать приближение идеального газа и следующие данные: главные моменты инерции

$$A = 4{,}44 \cdot 10^{-40}\ см^2 \cdot г, \qquad B = C = 2{,}816 \cdot 10^{-40}\ см^2 \cdot г,$$

частоты нормальных колебаний

$$\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_2 = 3336\ см^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3 = \tilde{\nu}_4 = 950\ см^{-1},$$
$$\tilde{\nu}_5 = 3414\ см^{-1}, \quad \tilde{\nu}_6 = 1627\ см^{-1}.$$

9. Найти вклад в свободную энергию Гельмгольца, вносимый первым возбужденным уровнем молекулы O_2 при 5000° К. Разность энергий первого возбужденного уровня $^1\Delta_g$ (вырождение $g_e = 2$) и основного уровня $^3\Sigma_g$ ($g_e = 3$) равна 7824 *см*$^{-1}$.

10. Вычислить константу равновесия $K_p = p_N^2/p_{N_2}$ реакции диссоциации $N_2 \rightleftarrows 2N$ при 5000° К в следующих предположениях: характеристические температуры для вращений и колебаний молекулы N_2 равны соответственно $\Theta_r = 2{,}84°$ К и $\Theta_v = 3{,}35 \cdot 10^3$ °К. Энергия диссоциации $D_0 = 169{,}3$ *ккал/моль* (с учетом поправки на энергию нулевых колебаний). Основное электронное состояние молекулы N_2 невырождено, но основное состояние атома азота имеет четырехкратное вырождение, обусловленное электронным спином.

11. Вычислить с помощью статистической механики константу равновесия для реакции $D_2 + H_2 \rightleftarrows 2HD$ при температурах, достаточно высоких, чтобы вращение можно было рассматривать в классическом приближении.

12. Показать, что константа равновесия для реакций типа $HCl + DBr \rightleftarrows DCl + HBr$ стремится к единице при достаточно высоких температурах.

13. Используя вириальное разложение (см. гл. 2, задача 6), получить формулу для давления реального газа

$$p = \frac{kT}{v}\left\{1 + \frac{1}{2v}\int_0^\infty [1 - e^{-u(r)/kT}]\, 4\pi r^2\, dr + o\left(\frac{1}{v}\right)\right\} \qquad \left(v = \frac{V}{N}\right).$$

Предполагается, что потенциал молекулярного взаимодействия $u(r)$ зависит только от расстояния.

[Б]

14. Энергетические уровни молекулы в виде симметричного волчка (два главных момента инерции одинаковы) описываются выражением

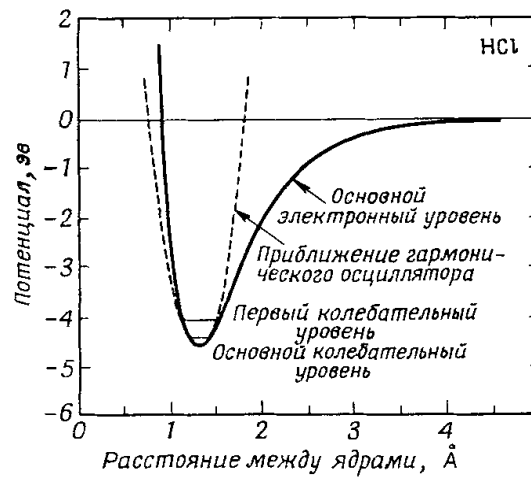
$$\varepsilon_{l,\lambda,m} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{l(l+1)}{A} + \lambda^2\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\right\};$$

A, A и C — главные моменты инерции, а l, λ, m — квантовые числа, причем m и λ принимают целочисленные значения от l до $-l$. Энергия вырождена по отношению к квантовому числу m. Вычислить вращательную статистическую сумму и найти ее классический предел.

15. Колебания двухатомной молекулы при достаточно больших амплитудах становятся ангармоничными, что связано с формой потенциальной кривой (фиг. 66). В этом случае энергетические уровни приближенно описываются выражением

$$\varepsilon_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu - x_e\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 h\nu \quad (n=0,\ 1,\ 2,\ \ldots),$$

где x_e — параметр, характеризующий степень ангармоничности. Найти влияние ангармоничности на колебательную теплоемкость с точностью до членов первого порядка по x_e.



Фиг. 66

16. Ответить на следующие вопросы, имея в виду метан (CH_4).

1. Сколько степеней свободы соответствует внутримолекулярным колебаниям?

2. Написать ядерно-вращательную часть статистической суммы в высокотемпературном приближении.

3. Определить химическую постоянную.

4. Каковы основные изменения термодинамических функций при замене H на D в ряду CH_4, CH_3D, CH_2D_2, CHD_3, CD_4?

17. Можно предположить, что замена атомов их изотопами не оказывает влияния на межмолекулярные силы. Показать, что при высоких температурах (когда для внутреннего движения молекул справедливо классическое приближение), используя лишь газовые реакции, невозможно провести разделение изотопов.

18. Рассмотрим газ, состоящий из молекул, взаимодействующих по закону

а) $$u(r) = \frac{\alpha}{r^n} \qquad (n > 0);$$

б) $$u(r) = \begin{cases} \infty & r < a, \\ -u_0 = \text{const}\,(< 0) & a < r < b, \\ 0 & r > b. \end{cases}$$

Найти второй вириальный коэффициент и коэффициент Джоуля — Томсона. Обсудить эффект Джоуля — Томсона.

[В]

19. Молекула H_2 при адсорбции ее некоторыми металлическими поверхностями разделяется на атомы. Найти соотношение между количеством адсорбированных атомов и давлением газообразного водорода.

20. Рассмотрим классическую систему, состоящую из N одинаковых молекул, не обладающих внутренними степенями свободы. Пусть $v^{-n} F_n(x_1, y_1, z_1, \ldots, z_n)\, dx_1 \ldots dz_n$ ($v = V/N$, где V — объем системы) есть вероятность обнаружения n частиц в области $(x_1, x_1 + dx_1), \ldots, (z_n, z_n + dz_n)$. В предположении парного взаимодействия получить следующее выражение:

$$e^{-\mu/kT} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \times$$

$$\times v \left[1 + \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{n!\, v^n} \int \ldots \int F_n(x_1, \ldots, z_n) \prod_{i=1}^{n} f_{0i}\, dx_1 \ldots dz_n\right],$$

где m — масса частицы, μ — химический потенциал, $f_{0i} = \exp(-u_{0i}/kT) - 1$, а u_{0i} — потенциал взаимодействия между нулевой и i-й молекулами.

21. Определить поправки первого порядка, показывающие отклонения величин F, G, S, U, C_V, C_p в случае реального газа от соответствующих величин для идеального газа (F — свободная энергия Гельмгольца, G — свободная энергия Гиббса, S — энтропия, U — внутренняя энергия, C_V — теплоемкость при постоянном объеме, C_p — теплоемкость при постоянном давлении). [*Указание.* Использовать формулы (3.31) и (3.30).]

22. Найти явное выражение для группового интеграла b_3 [см. (3.26)] и получить соотношение

$$b_3 = \frac{1}{2}\beta_1^2 + \frac{1}{3}\beta_2,$$

где β_1 и β_2 — неприводимые групповые интегралы:

$$\beta_1 = \frac{1}{V}\int\int f_{12}\,d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2, \qquad \beta_2 = \frac{1}{2V}\int\int\int f_{12}f_{23}f_{31}\,d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2\,d\boldsymbol{r}_3.$$

РЕШЕНИЯ

1. С помощью (3.1) и (3.2) можно получить связанную с поступательным движением часть свободной энергии, внутренней энергии, энтропии и химического потенциала:

$$\mu_{\text{пост}} = \frac{G_{\text{пост}}}{N} = kT\ln\left\{\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right\} = kT\chi(T, p), \tag{1}$$

$$\frac{F_{\text{пост}}}{N} = kT(\chi - 1), \quad \frac{U_{\text{пост}}}{N} = \frac{3}{2}kT, \quad \frac{S_{\text{пост}}}{N} = k\left(\frac{5}{2} - \chi\right), \tag{2}$$

$$Z_{\text{пост}} = e^{-N(\chi-1)}. \tag{3}$$

При температуре $T = 300°$ К и давлении $p = 1$ *атм* $= 1{,}01325 \times \times 10^6$ *эрг/см*^{3} имеем $kT = 4{,}1408\cdot 10^{-14}$ *эрг*, $\ln kT = -30{,}81506$, $\ln p = 13{,}82868$ и $\ln\{p/(kT)^{5/2}\} = 90{,}86633$. Используя эти значения, а также $\ln\hbar = -62{,}11702$, $\ln\{h^3/(2\pi)^{3/2}\} = -183{,}59424$[1]), получаем

$$\chi(300°\,\text{К},\ 1\,\text{атм}) = -92{,}72791 - \frac{3}{2}\ln m = -10{,}59475 - \frac{3}{2}\ln\frac{m}{m^*}, \tag{4}$$

где m измеряется в граммах, а $m^* = 1{,}65963\cdot 10^{-24}$ *г* есть выраженная в граммах масса атома с атомным весом, равным единице. Для аргона (с атомным весом 39,94) имеем из (4) $\chi = -16{,}126$, из (1) $\mu_{\text{пост}} = -0{,}6677\cdot 10^{-12}$ *эрг*, так что из (2) получаем $F_{\text{пост}}/N = -0{,}7092\cdot 10^{-12}$ *эрг*, $U_{\text{пост}}/N = 0{,}6211\cdot 10^{-13}$ *эрг*, $S_{\text{пост}}/N = 1{,}8808\cdot 10^{-15}$ *эрг/град*, а из (3) $Z_{\text{пост}} = \exp(17{,}126N)$. Число атомов в единице объема составляет $N = pV/kT = 2{,}447\cdot 10^{19}$. Таким образом, имеем окончательно:

$$F_{\text{пост}} = -1{,}7354\cdot 10^7 \text{ эрг},$$
$$S_{\text{пост}} = 4{,}6023\cdot 10^4 \text{ эрг/град},$$
$$U_{\text{пост}} = 1{,}5598\cdot 10^6 \text{ эрг},$$
$$Z_{\text{пост}} = \exp(4{,}189\cdot 10^{20}) = 10^{10^{20{,}26}}.$$

[1]) Такое большое число значащих цифр не является необходимым в нашем случае, однако мы приводим их, чтобы использовать в дальнейшем.