

Feladatok:

1. Határozza meg a 100 cm^3 -es tartályba zárt H_2 -, illetve D_2 -molekula haladó mozgásának állapotösszegét $25 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten.
2. Határozza meg az egyatomos tökéletes gáz állandó térfogathoz tartozó hőkapacitását.
3. Ismeretes, hogy valamely molekulának a nemdegenerált alapállapota fölött 540 cm^{-1} -gyel nemdegenerált gerjesztett állapota van. Milyen hőmérséklet szükséges ahhoz, hogy az összes molekulák 10%-a a nagyobb energiájú szinten tartózkodjon? (Csupán e két állapotot kell figyelembe venni.)

Megoldások:

1. Atkins: Fizikai kémia II., 19.4 példa (576. oldal)
2. Atkins: Fizikai kémia II., 19.5 példa (578. oldal)
3. Atkins: Fizikai kémia I-III. A tankönyvi feladatok megoldása, 19.7 gyakorlat (343. oldal)

1. feladat

A feladat lényegében egyszerű behelyettesítés az előadáson levezetett képletbe:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \text{ ahol } \Lambda = h \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2} \text{ és } \beta = 1/kT$$

H₂-molekulára a termikus hullámhossz:

$$\Lambda = h \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2} = h \sqrt{\frac{1}{2kT\pi m_{\text{H}_2}}} = h \sqrt{\frac{1}{2(R/N_A)T\pi(M_{\text{H}_2}/N_A)}} = hN_A \sqrt{\frac{1}{2RT\pi M_{\text{H}_2}}} =$$

$$6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \sqrt{\frac{1}{2 \times 3,14 \times 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 0,00202 \text{ kg mol}^{-1}}} =$$

$$7,16 \times 10^{-11} \text{ m} = 71,2 \text{ pm}$$

Majd az állapotösszeg:

$$q = \frac{1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{(7,16 \times 10^{-11} \text{ m})^3} = 2,77 \times 10^{26}$$

Ugyanez a D₂-re:

$$\Lambda = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \sqrt{\frac{1}{2 \times 3,14 \times 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 0,00403 \text{ kg mol}^{-1}}} = 50,4 \text{ pm}$$

$$q = \frac{1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{(5,04 \times 10^{-11} \text{ m})^3} = 7,80 \times 10^{26}$$

Kitérő: Mennyi a H₂-molekula de Broglie-hullámhossza ilyen hőmérsékleten?

$$v_{\text{átlag}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \lambda = \frac{h}{mv_{\text{átlag}}} = \frac{h}{M/N_A \sqrt{\frac{3RT}{M}}} = \frac{h}{\sqrt{\frac{3RTM^2}{MN_A^2}}} = \frac{N_A h}{\sqrt{3RTM}}$$

2. feladat:

Az állandó térfogaton mért hőkapacitás definíciója:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Az egyatomos tökéletes gáz belső energiájára az előadásban levezetett képlet:

$$U = U(0) - N \frac{\Lambda^3}{V} \left(\frac{-3V}{2\beta\Lambda^3} \right) = U(0) + \frac{3N}{2\beta}$$

A korábbiakból $N = nN_A$ és $\beta = 1/kT$:

$$U = U(0) + \frac{3nN_A}{2(1/kT)} = U(0) + \frac{3}{2}nN_A kT = U(0) + \frac{3}{2}nRT$$

Ennek a hőmérséklet szerinti deriváltja éppen $1,5nR$.

3. feladat:

Kétállapotú, csak nemdegenerált energiaszinteket tartalmazó rendszerre az állapotösszeg:

$$q = 1 + e^{-\beta\epsilon}$$

A felsőbb energiaszint betöltési hányada:

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{q} = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}$$

Ennek kell 0,1-nek lennie:

$$0,1 = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}$$

Az egyenletet megoldva:

$$0,1 + 0,1e^{-\beta\epsilon} = e^{-\beta\epsilon}$$

$$0,1 = 0,9e^{-\beta\epsilon}$$

$$\frac{1}{9} = e^{-\beta\epsilon}$$

$$\ln \frac{1}{9} = -\beta\epsilon$$

$$\beta = \frac{\ln 9}{\epsilon}$$

A $\beta = 1/kT$ behelyettesítéssel:

$$\frac{1}{kT} = \frac{\ln 9}{\epsilon}$$

$$T = \frac{\epsilon}{k \ln 9}$$

A feladat szerint 540 cm^{-1} az energiaszintek különbsége, ez szokásosabb energiaegységben: $E = h\nu = hc(1/\lambda) = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 54000 \text{ m}^{-1} = 1,07 \times 10^{-20} \text{ J}$. Tehát:

$$T = \frac{1,07 \times 10^{-20} \text{ J}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \times \ln 9} = 354 \text{ K}$$