STATISTICKÁ TERMODYNAMIKA A CHEMICKÁ KINETIKA V GRAFECH - Řešení

Důležité konstanty:

$k = 1.3806488 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}

$h = 6.62606957 \cdot 10^{-34}$ J s

$c = 2.99792458 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}

Úkol č. 1

Čemu je ve statistické termodynamice rovno β a jaká bude její hodnota při teplotě 25 °C? **[$\boldsymbol{\beta}$ = 2.4293 · 10^{20} J^{-1}]**

Řešení: $\beta = 1/kT$

Úkol č. 2

Vyhodnoťte a porovnejte 8! s využitím a) definice faktoriálu b) Stirlingovy aproximace. **[a) 40 320, b) 5.63 · 10^{3}]**

Řešení: a) 8 · 7 · 6 · 5 · 4 · 3 · 2 · 1

b) $\ln(x!) \approx x \ln x - x$ ...... $x! \approx e^{(x \cdot \ln x - x)}$ ......$8! \approx e^{(8 \cdot \ln 8 - 8)}$

Úkol č. 3

Vypočtěte váhu konfigurace a) 16 objektů rozmístěno dle schématu 0, 1, 2, 3, 8, 0, 0, 0, 0, 2 a b) 21 objektů rozmístěno podle 6, 0, 5, 0, 4, 0, 3, 0, 2, 0, 0, 1. S využitím Boltzmannova vztahu vypočtěte entropii pro obě konfigurace. Obě situace graficky znázorněte **[a) $\boldsymbol{W}$ = 21 621 600, $\boldsymbol{S}$ = 2.3318 · 10^{-22} J K^{-1}, b) $\boldsymbol{W}$ = 2.0532 · 10^{12}, $\boldsymbol{S}$ = 3.9142 · 10^{-22} J K^{-1}]**

Řešení: a) + b) $W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!...}$, $S = k \ln W$. Pro grafické znázornění lze využít hladinového modelu a dle schématu lze do něj poskládat dané objekty.

Úkol č. 4

Vzorek složený z pěti molekul má celkovou energii 5ε. Každá z molekul je schopna obsadit stavy s energiemi jε, j = 0, 1, 2, ... a) Vypočtěte váhu konfigurace, ve které jsou molekuly rozloženy rovnoměrně po dostupných stavech. b) Vytvořte tabulku, v níž v záhlaví sloupců budou energie stavů a v řádcích budou vypsány všechny konfigurace, které jsou konzistentní s celkovou energií. Vypočítejte váhy všech konfigurací a určete nejpravděpodobnější z nich. **[{2, 2, 0, 1, 0, 0} a {2, 1, 2, 0, 0, 0}]**

Řešení: a) Není taková konfigurace, ve které jsou molekuly rovnoměrně rozmístěny v dostupných stavech tak, aby respektovaly podmínku celkové energie 5ε.

b) Platí: $N = \sum_i n_i = 5$ (tzn. konstantní počet částic) a $E = \sum_i n_i \varepsilon_i = 5\varepsilon$, kde $\varepsilon_i = 0\varepsilon, 1\varepsilon, \ldots$ (tzn. konstantní energie). Konfigurace zapisujeme do řádků tak, aby respektovaly tyto podmínky. (Pozn.: $0\varepsilon = 0$). Váhu konfigurace vypočteme dle $W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\ldots}$

1. řádek: $4 \cdot 0\varepsilon + 0 \cdot 1\varepsilon + 0 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 1 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$
2. řádek: $3 \cdot 0\varepsilon + 1 \cdot 1\varepsilon + 0 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 1 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$
3. řádek: $3 \cdot 0\varepsilon + 0 \cdot 1\varepsilon + 1 \cdot 2\varepsilon + 1 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$
4. řádek: $2 \cdot 0\varepsilon + 2 \cdot 1\varepsilon + 0 \cdot 2\varepsilon + 1 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$
5. řádek: $2 \cdot 0\varepsilon + 1 \cdot 1\varepsilon + 2 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$
6. řádek: $1 \cdot 0\varepsilon + 3 \cdot 1\varepsilon + 1 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$
7. řádek: $0 \cdot 0\varepsilon + 5 \cdot 1\varepsilon + 0 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$

N_0	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	W
4	0	0	0	0	1	5
3	1	0	0	1	0	20
3	0	1	1	0	0	20
2	2	0	1	0	0	**30**
2	1	2	0	0	0	**30**
1	3	1	0	0	0	20
0	5	0	0	0	0	1

Úkol č. 5

Jaká je relativní populace stavů dvouhladinového systému za nekonečné teploty? Jaký je vliv teploty na distribuci částic? **[$N_1/N_0 = 1$]**

Řešení: Boltzmannovo rozdělení (poměr populací) je dán $\frac{N_i}{N_j} = e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$, $\beta = 1/kT$. Za nekonečné teploty bude β rovno 0 a $e^0 = 1$.

Na distribuci má teplota významný vliv. Při teplotě 0 K by byly všechny častice na základní hladině. S rostoucí teplotou jsou obsazovány i hladiny vyšší.

Úkol č. 6

Jaká je teplota dvouhladinového systému s hladinami vzdálenými o energii ekvivalentní 400 cm⁻¹, jestliže je populace horního stavu třetinou stavu dolního? **[T = 524 K]**

Řešení: Boltzmannovo rozdělení (poměr populací) je dán $\frac{N_i}{N_j} = e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$, $\beta = 1/kT$ a $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_i - \varepsilon_j) = h\nu = hc\tilde{\nu}$. Pozor na jednotky – c je v m s^{-1} a vlnočet v cm^{-1}. Poměr je 1/3.

Matematickou úpravou vyjádříme T, tedy $T = -\frac{\Delta\varepsilon}{k\ln\left(N_1/N_0\right)}$

Úkol č. 7

Určitá molekula má nedegenerovaný vzbuzený (excitovaný) stav ležící 540 cm^{-1} nad nedegenerovaným základním stavem. Při jaké teplotě bude 10 % v excitovaném stavu? **[T = 354 K]**

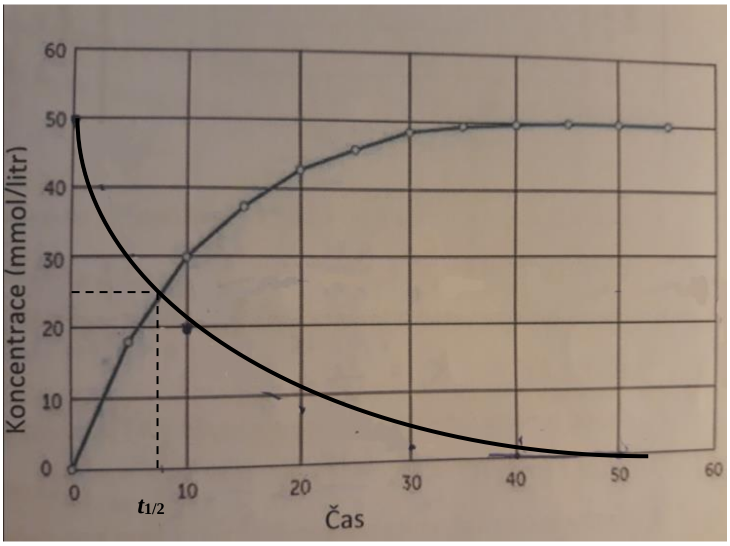
Řešení: Boltzmannovo rozdělení (poměr populací) je dán $\frac{N_i}{N_j} = e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$, $\beta = 1/kT$ a $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_i - \varepsilon_j) = h\nu = hc\tilde{\nu}$. Pozor na jednotky – c je v m s^{-1} a vlnočet v cm^{-1}. Poměr je 1/9, resp. 10%/90%.

Matematickou úpravou vyjádříme T, tedy $T = -\frac{\Delta\varepsilon}{k\ln\left(N_1/N_0\right)}$

Úkol č. 8

Pro reakci typu A $\longrightarrow$ P je v znik produktu P znázorněn následujícím grafem.

a) Vyznačte počáteční koncentraci [A_0] reaktantu.
b) Do grafu vyznačte koncentrace [A] reaktantu A v časech t = 10 s, 20 s, 30 s, 40 s, 50 s a jejich spojením vyznačte časový vývoj reaktantu A.
c) Kolika sekundám je přibližně roven poločas reakce $t_{1/2}$?
d) Jedná se o kinetiku 1. řádu. Napiště rychlostní rovnici v diferenciálním tvaru.



Řešení: a) počáteční koncentrace reaktantu $[A_0] = 50$ mM.

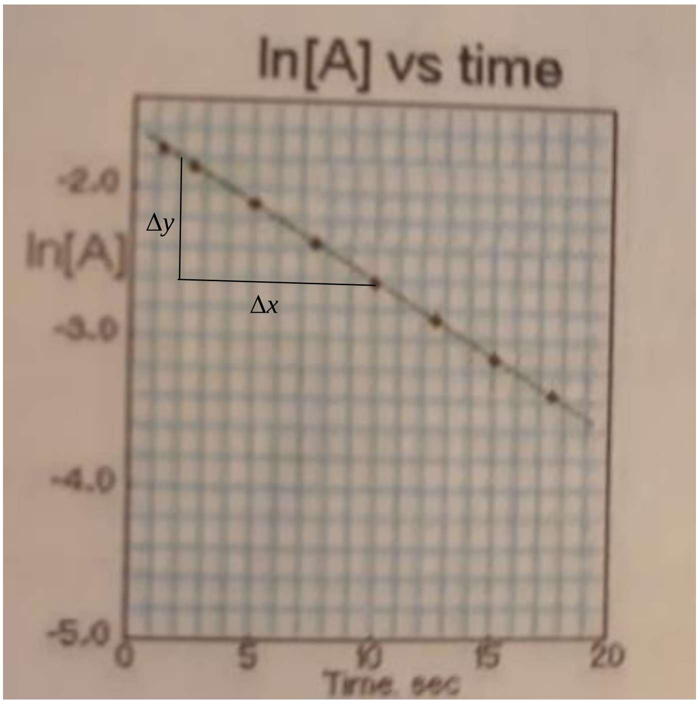
b) viz černá křivka v obrázku.

c) poločas reakce odpovídá době, kdy koncentrace reaktantu klesne na polovinu původní tj. na 25 mM. Tedy $t_{1/2}$ je přibližně 8 s.

d) $-\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = k\,[A]$

Úkol č. 9

Graf níže ukazuje závislost přirozeného logaritmu okamžité koncentrace látky A na čase pro kinetiku 1. řádu. Jak vypadá integrovaný tvar rychlostní rovnice? Dále určete velikost rychlostní konstanty k_r.



Řešení:

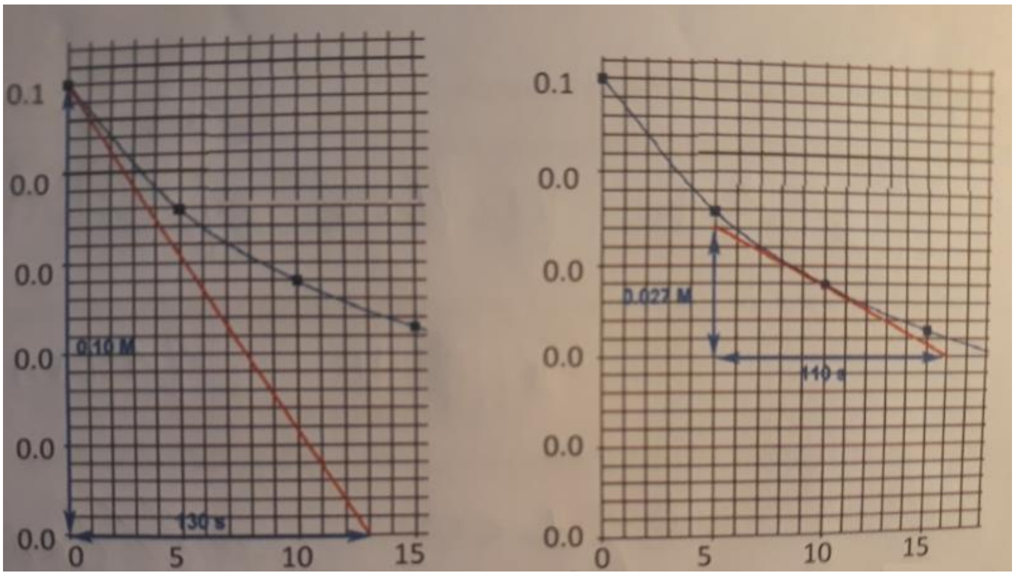
Integrovaný tvar rychlostní rovnice $[A] = [A_0]e^{-kt}$

https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/dynamika/1_rad.htm

Rychlostní konstantu z grafu lze určit poměrem $\Delta y/\Delta x$ (viz obrázek). Pro zvolený poměr úseků (0.8/8) vyjde rychlostní konstanta rovna 0.1 s^{-1}. Výběr dvou intervalů je individuální záležitostí, je možné zvolit jiné sady bodů, ovšem tak, aby bylo možno doplnit na pravoúhlý trojúhelník.

Úkol č. 10

Přiložený obrázek ukazuje návod na výpočet okamžité reakční rychlosti pomocí tečen ke grafu závislosti koncentrace na čase. Určete okamžité rychlosti reakce pomocí poměru změny koncentrace za čas v každém z těchto bodů.



Řešení:

Rychlost chemické reakce je dána změnou koncentrace v čase v = rate = dc/dt. Z obrázku lze tuto rychlost vyčíst pomocí tečny v daném bodě. S využitím již znázorněných tečen lze z obrázku vlevo stanovit hodnotu reakční rychlosti a tou je (0.10 M/130 s) $7.6923 \cdot 10^{-4}$ M s^{-1}. Pro situaci vpravo (0.027 M/110 s) pak $2.4545 \cdot 10^{-4}$ M s^{-1}.