Fyzikální chemie II C4040

Cvičení 10, verze: 24. listopadu 2019 **Zadání**

Vztah pro Boltzmannovo rozdělení dvouhladinového systému je $\frac{N_i}{N_j} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$, kde N_i je populace horní hladiny a N_j je populace hladiny spodní. Vzth pro více hladin, kde každá navíc může být degenerována g krát, pak je: $\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{\frac{-E_i}{kT}}}{\sum_j g_j e^{\frac{-E_j}{kT}}}$. Jmenovatel tohoto zlomku nazýváme partiční funkce $q = \sum_j g_j e^{\frac{-E_j}{kT}}$. Boltzmannova konstanta $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ J K^{-1}.

1. Uvažujme dvě nedegenerované rotační hladiny, které jsou od sebe vzdáleny 10^{-23} J.

   (a) Jaký je podíl obsazení horní hladiny oproti dolní hladině ($\frac{N_i}{N_j}$) při teplotách uvedených v tabulce

T/K	$\frac{N_i}{N_j}$
0,01	
0,1	
1	
10	
100	
300	
3000	

   (b) Pro hladiny vzdálené o stejný rozdíl energie 10^{-23} J při $T = 1$ K jaká bude partiční funkce (obecný vztah i konkrétní číslo), pravděpodobnost obsazení nulté hladiny, pravděpodobnost obsazení první hladiny a podíl populací $\frac{N_1}{N_0}$, je-li degenerace nulté hladiny vždy 1 a první hladiny 1, 2 a 3?

Degenerace hladiny 1	q	p_0	p_1	$\frac{N_1}{N_0}$
1				
2				
3				

   (c) Pravděpodobnost obsazení stavu jedna se dá vyjádřit jako $p_1 = \frac{N_1}{N_0+N_1}$. Pro dvouhladinový systém upravte vztah tak abyste dostali zlomek $\frac{N_1}{N_0}$.

Z pravděpodobnosti p_1 pak vypočtěte podíl zastoupení v prvním ku nultému stavu.

Příklad (a) chce ukázat, že nižší hladina je obsazena více a jak je podíl populací citlivý na teplotu. Předchozí věta platí pro nedegerované stavy. Příklad (b) demonstruje, že pokud horních stavů je více než spodních může se stát, že pravděpodobnost populace vyššího stavu bude vyšší než spodního.

2. Vypočítejte průměr $< x >$ a kvadratický průměr $< x^2 >^{\frac{1}{2}}$ souborům dat:
   (a) $x_i = 0, 1, 4, 5$
   (b) $x_i = 0, 4, 5, -5, -4$

3. Vypočítejte průměr $< x >$ a kvadratický průměr $< x^2 >^{\frac{1}{2}}$ pro $x_i = 2, 3, 3, 4$.
   (a) Pomocí vztahu $< x >= \frac{\Sigma x_i}{n}$ a $< x^2 >= \frac{\Sigma x_i^2}{n}$.
   (b) Vytvořte tabulku četností s třídami S_j a vyjádřete relativní četnosti ve třídách $P_j = N_j/N_T$. Pak spočítejte oba průměry vztahem $< x >= \sum_j S_j P_j$.

4. Molekuly o hmotnosti m a rychlosti v působí tlakem p na stěny nádoby. Polovina molekul byla nahrazena molekulami o hmotnosti $\frac{1}{2}m$ a rychlosti $2v$. Prvně odhadněte a pak spočítejte jak se změní tlak.

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. Střední kvadratická rychlost je dána vztahem $< v^2 >= 3kT/m$.

6. Při 350 K byla nalezena průměrná rychlost pohybu atomu v plynu $v = 657.68$ m/s. O jaký atom se jedná?

7. Uvažme plyn v termodynamické rovováze. Průměrná rychlost molekul O_2 je 600 m/s. Průměrná rychlost jiného druhu molekul je 641 m/s. O molekuly jaké relativní atomové hmotnosti se jedná?

8. Uvažujme o směsi plynů o stejném složení jako má atmosferický vzduch při 25 °C a předpokládejme, že se chová podle kinetického modelu 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.

(b) Jednotlivé molekuly a atomy spolu interagují jen když se srazí.

(c) Jednotlivé molekuly a atomy spolu interagují od vzdálenosti odmocniny z průměru deseti atomových poloměrů uvažovaných částic.

(d) Všechny přítomné částice plynů se pohybují se stejnou rychlostí.

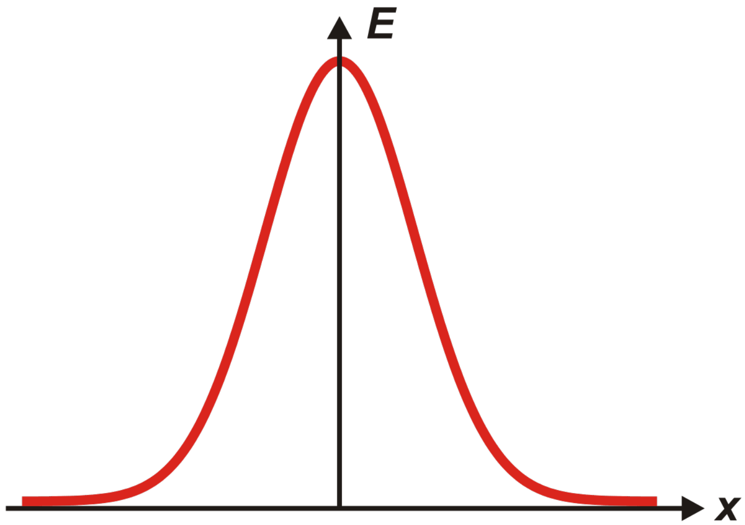
(e) Všechny přítomné částice plynů mají stejnou kinetickou energii.

(f) Všechny přítomné částice plynů mají stejnou průměrnou kinetickou energii.

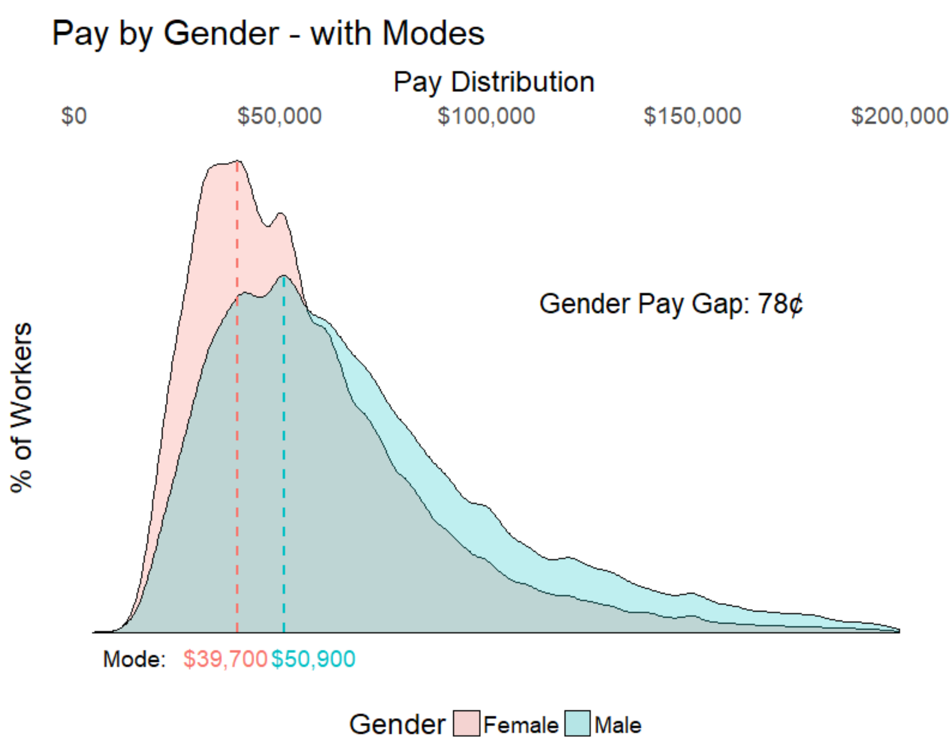
9. Nakreslete odhad závislost rozložení rychlostí na rychlosti pro molekulu N_2 za pokojové teploty a znázorněte na ní nejpravděpodobnější ($c^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$) a střední kvadratickou rychlost ($c_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$). Hodnocena bude správná šikmost rozložení a správné relativní umístění diskutovaných rychlostí. [2 b.]

10. Druhá mocnina střední kvadratické rychlosti $< v^2 >= (600\text{m s}^{-1})^2$. Jaká jsou nejpravděpodobnější a střední rychlosti?

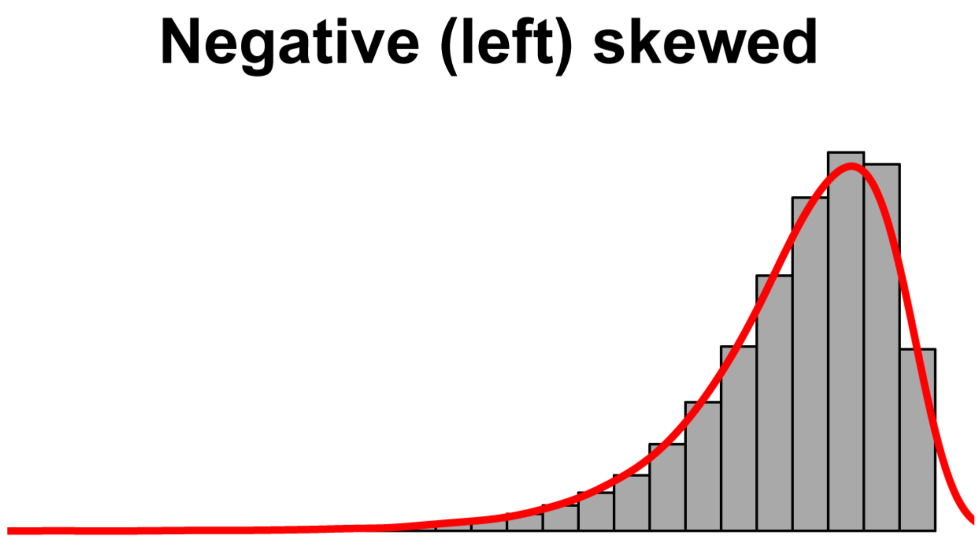
11. Následující funkce je sudá - symetrická vůči ose E. Vyznačte v grafu nejčastější, průměrnou a střední kvadratickou hodnotu.



12. Výška lidí, stejně jako příjmy či rychlosti molekul, má rozložení hustoty s těžkým pravým koncem. Vyznačte v grafu odhady (důležité je relativní rozmístění) nejčastější, průměrné a střední kvadratické hodnoty příjmů mužů. Nejčastější hodnota se také nazývá *modus*.



13. Rozložení hustoty s levým těžkým koncem bývá také označována jako rozložení se zápornou (levou) šikmostí. Vyznačte v grafu odhady (důležité je relativní rozmístění) nejčastější, průměrné a střední kvadratické hodnoty.



Příklad procvičující pravděpodobnostní a distribuční funkci:

14. Uvažme hod dvěma kostkama, konkrétně součet hodnot.
    (a) Jaké hodnoty mohou padnout? Jinými slovy, jaký je obor hodnot součetu hodu dvěma kostkama?
    (b) Vytvořte tabulku s výpisem všech možností, jak lze daných hodnot dosáhnout. Také zaznamenejte kolika možnostmi daný stav může nastat (váhu dané konfigurace). Pro přehlednost doporučuji vytvořit tabulku 6×6 ve které budou všechny možnosti dobře vidět.
    (c) Jaký je součet všech konfigurací?
    (d) Vytvořte pravděpodobnostní a následně distribuční funkci.
    (e) Z vytvořených funkcí vyčtěte:
        i. Na jaké číslo je nejlepší sázet při hodu dvěma kostkama? Jaká je pravděpodobnost výhry?
        ii. Jaká je pravděpodnobnost, že součet dvou hodů je sudé číslo?
        iii. Jaká je pravděpodnobnost, že součet dvou hodů bude 9?
        iv. Jaká je pravděpodnobnost, že součet dvou hodů bude 9 nebo méně?
    (f) Vizualizaci simulace náhodných hodů dvěma kostkami je možno zkusit na "https://www.stat.berkeley.edu/ stark/SticiGui/Text/standardError.htm".

Příklad procvičující hladání očekávané hodnoty rozložení (střední hodnoty)

15. Uvažte balíček karet. Eso, kluk, dáma a král mají hodnoty jedna, 11, 12 a 13. Spočítejte průměrnou hodnotu karty náhodně vytažené z celého balíčku.

    7

16. Včely mají rády med. Na stromě visí koule o průměru r_0 pokrytá vrstvičkou medu. Včely jsou ke kouli vábeny tak, že v objemové jdnotce vzdálené r od středu koule se průměrně nalézá Kr^{-5} včel. Včely se mohou vyskytovat jakkolik daleko od koule, ale nemohou být v ní. Pomocí daného rozložení vypočitejte nejpravděpodobnější vzdálenost ve které se včela od koule nachází. [Pomoc: Objemový prvek nezávislý na úhlu od koule lze vyjádřit jako $dV = 4\pi r^2 dr$].

Srážky

17. Hustota molekul je popsána vztahem $n* = \frac{nN_\mathrm{A}}{V}$. Slovně popište co tato veličina popisuje a uveďte její fyzikální rozměr.

18. Počet srážek molekuly 1 s molekulou 2 za jednotku času je dán vztahem $Z_2 = \pi b^2_{\mathrm{max}} < v_r > n^*_2$. Co představují jednotlivé symboly v rovnici a jaké mají fyzikální rozměry? Proveďte rozměrovou analýzu pro Z_2.

19. Kolikrát se molekula N_2 srazí s jinou molekulou N_2 za jednu vteřinu při $T = 300$ K a jedné atmosféře tlaku? Jaká je střední volná dráha molekuly dusíku? Kolikrát je to více než její průměr, který je $d = 218$ pm?

20. Mějme N_2 při 1 atmosféře a $T = 300$ K. Ke kolika srážkám v jednom m^3 každou vteřinu dochází?

21. Jak často se srazí NO s O_3 při 300 K, jestliže výskyt každého z plynů v jedné atmosféře je 0.2 ppm a když průměry molekul jsou 300 a 375 pm?

22. Uvažujme pozemskou atmosféru s objemovým procentem N_2 78.08 % a O_2 20.946 %. Jak často se při $T = 300$ K srazí dvě molekuly N_2,O_2, N_2 s O_2 a O_2 s N_2? Pro jednoduchost považujme molekulové poloměry obou molekul za $d = 218$ pm.

23. Spočítejte viskozitu kyslíku při 288 K. M(O_2)=32.00 g/mol, $< v >$=437 m s^{-1}, $d = 3.61 \mathring{A}$.

24. Nalezněte střední kvadratickou vzdálenost molekuly naftalenu ve vzduchu za jeden den, pokud je difusní koeficient $D = 1.5 \times 10^-6$ m^2 s^{-1}.