Zadanie 1.

Ułamek molowy cząsteczek pewnego karbenu w stanie trypletowym (degeneracja ω=3) wynosi x_t=0,60 w temperaturze T = 298 K. Zakładając, że układ ma tylko 2 stany: singletowy (s) (degeneracja ω=1) i trypletowy (t) (degeneracja ω=3):

a) obliczyć różnicę energii pomiędzy formą trypletową i singletową ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_t - \varepsilon_s$),

b) Wyprowadzić wzór na zależność zawartości formy trypletowej od temperatury. **We wzorze jedyną zmienną ma być temperatura, natomiast należy wstawić wartości liczbowe pozostałych wielkości, również stałych fizycznych, w odpowiednich jednostkach i wykonać na nich operacje arytmetyczne tak, aby wzór był jak najbardziej zwarty.**

Odpowiedź:

a) $\Delta\varepsilon$ =1,7 kJ/mol

b) $$x_t = \frac{3e^{\frac{-207}{T}}}{1+3e^{\frac{-207}{T}}} = \frac{3}{3+e^{\frac{207}{T}}}$$

Zadanie 2.

Suma statystyczna pewnego układu N cząstek w temperaturze bezwzględnej T i posiadającego objętość V wyraża się następującym wzorem:

$$Q = (AT)^{\frac{N}{2}} \left(\frac{V}{N}\right)^{N} e^{-N}$$

Gdzie A jest stałą. Wyprowadzić wyrażenia na (a) energię wewnętrzną, (b) potencjał chemiczny układu.

Odpowiedź:

a) $$E = \frac{1}{2} N k_B T \,,$$

b) $$\mu = -\frac{1}{2} k_B T \ln(AT) + k_B T \ln\left(\frac{N}{V}\right)$$

Zadanie 3.

Określić wkłady do pojemności cieplnej 1 mola atomowego boru w fazie gazowej, wyprowadzić wzory na te wkłady w zależności od temperatury (jeżeli takowa występuje) oraz obliczyć ich wartości w temperaturze t=0°C. Degeneracja poziomu podstawowego wynosi ω_0=2 (term $^2P_{1/2}$) a degeneracja i względna energia pierwszego stanu wzbudzonego wynosi odpowiednio ω_1=4, $\Delta\varepsilon_1$= 0,18 kJ/mol (term $^2P_{3/2}$). Energie wyższych stanów wzbudzonych są na tyle wysokie, że stany te można zaniedbać w sumie statystycznej. **Uwaga! Polecenie „wyprowadzić wzory" nie oznacza, że należy wyprowadzać je od początku ale, że do ogólnych wzorów podanych na wykładzie i ćwiczeniach, które są również zebrane w materiałach pt. „Użyteczne wzory", należy wstawić wartości liczbowe wielkości charakteryzujących układ oraz stałych fizycznych w odpowiednich jednostkach, wykonać na nich odpowiednie operacje arytmetyczne tak, aby wzór miał jak najprostszą postać (np. nie pisać 2*3 a 6) i podać jednostkę wielkości końcowej. Jedyną zmienną we wzorach ma być temperatura.**

Odpowiedź:

C_{vt} = 12,47 J/K; C_{vel} = 0,01 J/K (w temperaturze T=273 K).

$$C_V = 12{,}47 + \frac{31174\, e^{\frac{-21{,}6}{T}}}{T^2 \left(2 + 4 e^{\frac{-21{,}6}{T}}\right)^2} \left[\frac{J}{K}\right]$$

Zadanie 4.

Obliczyć charakterystyczne temperatury oscylacji i rotacji cząsteczki trytowodoru ($^1H^3H$), jeżeli stała siłowa wiązania H-H wynosi k=550 N/m a jego długość wynosi d=0,741 Å. Następnie obliczyć ułamek cząsteczek znajdujących się na

a) wszystkich wzbudzonych poziomach oscylacyjnych (n>0),
b) trzecim wzbudzonym poziomie rotacyjny (o liczbie kwantowej rotacji J=3),

w temperaturze T=2000 K.

Odpowiedź: Θ_{osc} = 5076 K, Θ_r = 58,9 K, P(n>0; T=2000 K) = 0,079; P(J=3; T=2000 K) = 0,145

Zadanie 5.

Dana jest reakcja wymiany izotopowej pomiędzy cząsteczką bromotrytu i cząsteczką trytowodoru:

$$^3H^{79}Br + {}^1H^3H = {}^1H^{79}Br + {}^3H_2$$

a) Napisać wyrażenia na zmianę energii translacyjnej, rotacyjnej, oscylacyjnej i elektronowej w wyniku zajścia tej reakcji. Najlepiej zestawić je w tabeli tak, jak na ćwiczeniach

b) Wyprowadzić wzór na całkowitą zmianę energii w wyniku reakcji, uwzględniając jej zależność od temperatury. **Uwaga! We wzorze oprócz temperatury powinny być wstawione konkretne wartości wielkości charakteryzujących cząsteczki oraz stałych fizycznych w odpowiednich jednostkach oraz wykonane na nich operacje arytmetyczne tak, aby wzór był jak najbardziej zwarty, patrz również uwagę do zadania 3.**

c) Obliczyć wartość energii reakcji w temperaturze t=25°C i określić, czy reakcja jest egzo- czy endotermiczna w tej temperaturze.

Stała siłowa wiązania H-Br wynosi k_{HBr} = 390 N/m a stała siłowa wiązania H-H wynosi k_{HH} = 550 N/m. Można również wykorzystać charakterystyczną temperaturę oscylacji $^1H^3H$ obliczoną w poprzednim zadaniu.

Odpowiedź:

a)

E	E_t	E_r	E_{osc}	E_{el}
$^1H^{79}Br$	$\frac{3}{2}RT$	RT	$\frac{1}{2}R\Theta_{osc}^{1H\,79Br} + \frac{R\Theta_{osc}^{1H\,79Br}}{e^{\frac{\Theta_{osc}^{1H\,79Br}}{T}} - 1}$	$-D_e^{HB}$
$^3H_2$	$\frac{3}{2}RT$	RT	$\frac{1}{2}R\Theta_{osc}^{3H_2} + \frac{R\Theta_{osc}^{3H_2}}{e^{\frac{\Theta_{osc}^{3H_2}}{T}} - 1}$	$-D_e^{H_2}$
$^3H^{79}Br$	$\frac{3}{2}RT$	RT	$\frac{1}{2}R\Theta_{osc}^{3H\,79Br} + \frac{R\Theta_{osc}^{3H\,79Br}}{e^{\frac{\Theta_{osc}^{3H\,79Br}}{T}} - 1}$	$-D_e^{H}$

$^1H^3H$	$\frac{3}{2}RT$	RT	$\frac{1}{2}R\Theta_{osc}^{1H3H}+\frac{R\Theta_{osc}^{1H3H}}{e^{\frac{\Theta_{osc}^{1H3Br}}{T}}-1}$	$-D_e^{H_2}$
ΔE	0	0	$\frac{1}{2}R\Theta_{osc}^{1H79Br}+\frac{R\Theta_{osc}^{1H79Br}}{e^{\frac{\Theta_{osc}^{1H79Br}}{T}}-1}+\frac{1}{2}R\Theta_{osc}^{3H_2}+\frac{R\Theta_{osc}^{3H_2}}{e^{\frac{\Theta_{osc}^{3H_2}}{T}}-1}$ $\frac{-1}{2}R\Theta_{osc}^{3H79Br}-\frac{R\Theta_{osc}^{3H79Br}}{e^{\frac{\Theta_{osc}^{3H79Br}}{T}}-1}-\frac{1}{2}R\Theta_{osc}^{1H3H}-\frac{R\Theta_{osc}^{1H3H}}{e^{\frac{\Theta_{osc}^{1H3Br}}{T}}-1}$	0

b)
Charakterystyczne temperatury oscylacyjne wynoszą odpowiednio: $\Theta_{osc}^{1H79Br} = 3725$ K, $\Theta_{osc}^{3H2} = 3589$ K, $\Theta_{osc}^{3H79Br} = 2177$ K, $\Theta_{osc}^{1H3H} = 5076$ K. Zatem wyrażenie na energię przyjmuje postać:

$$\Delta E=253{,}6+\frac{30972}{e^{\frac{3725}{T}}-1}+\frac{29841}{e^{\frac{3589}{T}}-1}-\frac{18101}{e^{\frac{2177}{T}}-1}-\frac{41291}{e^{\frac{5075}{T}}-1}\quad [\mathrm{J}]$$

c)
Ponieważ charakterystyczne temperatury oscylacyjne są znacznie wyższe niż zadana temperatura (t = 25°C = 298 K), będzie się liczył tylko pierwszy (niezależny od temperatury) wkład do energii (ok. 254 J). Suma wkładów zależnych od temperatury wynosi -11,5 J, zatem dokładna zmiana energii wynosi 242 J. Reakcja jest zatem endotermiczna (zmiana energii jest dodatnia).

Stała gazowa R=8,3145 J/(mol*K), stała Boltzmanna $k_B=R/N_A$=1,3806*10^{-23} J/K, liczba Avogadra N_A=6,0222*10^{23} mol^{-1}, stała Plancka h=6,6262*10^{-34} J*s, π=3,14159, 1 kcal = 4184 J, 0°C=273 K.