

Fizikai kémia 3: Statisztikus termodinamika 2. gyakorlat

1. Egy 2000 atomból álló Einstein kristályban az oszcillátorok sajátfrekvenciája $1,179 \cdot 10^{15}$ Hz. Mekkora a kristályra számított kanonikus partíciós függvény 1000 K hőmérsékleten? Mennyi ekkor a rendszer szabadenergiája?
2. Mekkora a rendszer belső energiája? És az entrópiája?
3. Állandó térfogatú, izolált rendszerünket kanonikus sokaságban írjuk le. A rendszert alkotó 30 molekula tekinthető két állapotúnak, az alap- és gerjesztett állapotok energiakülönbsége 230 cm^{-1} -nek felel meg. Mekkora az állapotösszeg és a rendszer szabadenergiája szobahőmérsékleten?
4. Határozzuk meg az $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$ reakció sebességi együtthatóját 300 K hőmérsékleten és 1 bar nyomáson, amennyiben ismert a I_2 -molekula rezgési frekvencia hullámszámban $\tilde{\nu} = 213,54 \text{ cm}^{-1}$ és forgási állandója $B = 0,0373 \text{ cm}^{-1}$, az átmeneti állapot forgási állandója $B = 0,0364 \text{ cm}^{-1}$ és a reaktáns és az átmeneti állapot közötti energiakülönbség 0 K-en $\Delta_r E_0^\ddagger = 205 \text{ kJ/mol}$.

Képletek:

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \quad F(T, V, N) = -kT \ln Q(T, V, N) \quad U = F + TS$$

$$1 \text{ E}_h = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad k = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \frac{E}{\hbar c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$Q = q^N = \left(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}\right)^N \quad F = -kT \ln Q = -NkT \ln \left(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}\right) \quad U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}$$

$$Q = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}}\right)^{3N} \quad F = -kT \ln Q = 3NkT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}) = 3nRT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}\right)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{q_{I_2^\ddagger}^\Theta}{q_{I_2}^\Theta}\right) \cdot e^{-\frac{\Delta_r E_0^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{q_{I_2^\ddagger}^{\text{tr}, \Theta}}{q_{I_2}^{\text{tr}, \Theta}} \cdot \frac{q_{I_2^\ddagger}^{\text{rot}, \Theta}}{q_{I_2}^{\text{rot}, \Theta}} \cdot \frac{q_{I_2^\ddagger}^{\text{vib}, \Theta}}{q_{I_2}^{\text{vib}, \Theta}} \cdot \frac{q_{I_2^\ddagger}^{\text{el}, \Theta}}{q_{I_2}^{\text{el}, \Theta}}\right) \cdot e^{-\frac{\Delta_r E_0^\ddagger}{RT}}$$

$$q^{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V \quad q^{\text{rot}} = \frac{k_B T}{h c B} \quad q^{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar \nu}{k_B T}}} \quad q^{\text{el}} = g_{e, \text{alap}} + \sum_{\forall i} g_{e, i} \exp\left(-\frac{\epsilon_i^*}{kT}\right)$$