21. Определить, на какой высоте в изотермической атмосфере её плотность уменьшится в 5 раз, если на высоте 5,5 км она уменьшается в 2 раза. **Ответ**: 12,8 км.

Решение

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g H}{RT}\right)$$

$$pV = \nu RT = \frac{m}{\mu} RT$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu}{RT} p \sim p \quad \Rightarrow \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{p}{p_0} = \alpha^{-1}$$

$$\ln \frac{p_0}{p} = \ln \alpha = \frac{\mu g}{RT} \cdot H$$

$$\frac{\ln \alpha_1}{\ln \alpha_2} = \frac{H_1}{H_2} \quad \Rightarrow \quad H_2 = H_1 \frac{\ln \alpha_2}{\ln \alpha_1} \simeq 12{,}8 \text{ км.}$$

22. Молекула может находиться на двух энергетических уровнях, разность энергий между которыми составляет $\Delta E = 6{,}0 \cdot 10^{-21}$ Дж. Какова вероятность того, что при 250 °С молекула будет находиться на верхнем энергетическом уровне? **Ответ**: 0,3.

Решение

Пусть $E_1 = 0$, $E_2 = \Delta E$

$$n_1 = A \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) = A;$$

$$n_2 = A \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right).$$

Доля молекул на верхнем уровне:

$$\alpha = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2/n_1}{1 + n_2/n_1} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} =$$

$$= \frac{0{,}435}{1 + 0{,}435} \approx 0{,}3.$$

! При $T \to \infty$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{2}$

23. Определить температуру, при которой средняя поступательная энергия молекулы Н2 будет равна энергии возбуждения её первого вращательного уровня. Расстояние между атомами равно $d = 0{,}74 \cdot 10^{-8}$ см. **Ответ**: 116 К.

Решение

Энергии вращательных уровней:

$$E_{вращ}(j) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad j = 0, 1, \ldots$$

Момент инерции молекулы:

$$I = 2m\left(\frac{d}{2}\right)^2 = \frac{md^2}{2} = \frac{\mu d^2}{2N_A} \approx 5 \cdot 10^{-48} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

$$\frac{3}{2}kT = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} \Rightarrow T = \frac{h^2}{6\pi^2 I k} \approx 116 \text{ К}.$$

24. Собственная частота колебаний атомов в молекуле Cl_2 равна 10^{14} $с^{-1}$. Оценить характеристическую температуру, выше которой колебательную теплоёмкость молекулы можно рассчитывать по классической теории. Какова будет при этом молярная теплоёмкость газа? Ответ: 760 К, $7R/2$.

Решение

Приближение по классической теории:

колебательная степень свободы <u>полностью</u> возбуждена!

$$E = \hbar\omega = k_Б T$$

$$T = \frac{\hbar\omega}{k_Б} = \frac{1{,}05\cdot10^{-34}\,Дж\cdot с\cdot 10^{14}\,с^{-1}}{1{,}38\cdot10^{-23}\,\frac{Дж}{К}} \approx 760\,К.$$

Степени свободы:

поступательные – 3

вращательные – 2

колебательные – 1 (сколько у C_6H_6?)

$$C_V = 3\cdot\frac{R}{2} + 2\cdot\frac{R}{2} + 1\cdot R = \frac{7}{2}R$$

8.11. Атмосфера планеты, на поверхности которой сила тяжести равна земной, состоит только из гелия и азота ($He:N_2 = 7:1$). Найти скорость звука у поверхности такой планеты. Атмосферу считать изотермической с температурой T = 200 К, изменением ускорения свободного падения с высотой пренебречь.

Решение

$$\frac{m_{He}}{m_{N_2}} = \frac{\mu_{He}\cdot\nu_{He}}{\mu_{N_2}\cdot\nu_{N_2}} = 1 \Rightarrow \frac{\rho_{He}}{\mu_{He}} = \frac{\rho_{N_2}}{\mu_{N_2}}$$

Число молей газов у поверхности одинаково!

$\nu_1 = \nu_2 = 0{,}5$ моль.

$$c_{зв} = \sqrt{\gamma\frac{RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{C_{p\,см}}{C_{V\,см}}\frac{RT}{\mu_{см}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{\nu_1 C_{p1} + \nu_2 C_{p2}}{\nu_1 C_{V1} + \nu_2 C_{V2}}\cdot\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2}RT} \approx 400 \text{ м/с.}$$

$C_{p1} = C_p(He) = \frac{5}{2}R$ $\qquad C_{V1} = C_V(He) = \frac{3}{2}R$

$C_{p2} = C_p(N_2) = \frac{7}{2}R$ $\qquad C_{V2} = C_V(N_2) = \frac{5}{2}R$

$\mu_{He} = 4\cdot10^{-3}\ \frac{кг}{моль}$ $\qquad \mu_{N_2} = 28\cdot10^{-3}\ \frac{кг}{моль}$

8.28. Измеряется распределение концентрации молекул белка в растворе, помещенном в центрифугу. На некотором расстоянии от оси центрифуги напряженность центробежных сил составляет $G = 100g$, а относительный градиент концентрации в этом месте оказывается равным $\alpha = \frac{1}{n}\frac{dn}{dr} = 10$ см$^{-1}$. Плотность белка $\rho = 1{,}1$ г/см^3, растворителя — $\rho_0 = 0{,}9$ г/см^3, температура $T = 20$ °С. Найти молярную массу белка μ.

Решение

$$F = m\omega^2 r$$

Потенциальная энергия:

$$E = -\int_R^r m\omega^2 r\,dr = \frac{1}{2}m\omega^2(R^2 - r^2)$$

$$\Rightarrow n = n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{m\omega^2(R^2-r^2)}{2kT}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\Delta n}{n_0}$$

$$\langle E\rangle = \frac{\int_0^R E\,n\,dr}{\int_0^R n\,dr} = \frac{\int_0^R \frac{1}{2}m\omega^2(R^2-r^2)\,n_0\exp\left(-\frac{m\omega^2(R^2-r^2)}{2kT}\right)2\pi r\,dr}{\int_0^R n_0\exp\left(-\frac{m\omega^2(R^2-r^2)}{2kT}\right)2\pi r\,dr}$$

$$\beta = \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \Rightarrow \beta \ll 1$$

$$\langle E\rangle = kT\,\frac{\beta e^{-\beta} - 1 + e^{-\beta}}{e^{-\beta} - 1} \approx kT\left(\frac{\beta}{2} - \frac{\beta^2}{12}\right) =$$

$$= \frac{m\omega^2R^2}{4} - \frac{(m\omega^2R^2)^2}{48kT}$$

$$C_V = N_A\frac{d\langle E\rangle}{dT} = \frac{1}{48}\left(\frac{m\omega^2R^2}{kT}\right)^2 R$$

8.56. Вычислить молярную теплоемкость идеального газа, в котором каждая молекула кроме трех поступательных степеней свободы имеет два внутренних дискретных уровня энергии $E_1 = 0$ и $E_2 = E$. Температура газа такова, что $kT = E$. Вращение молекул не учитывать.

Решение

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT + \frac{0 \cdot n_1 + E \cdot n_2}{n_1 + n_2} = \frac{3}{2}kT + E\frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

По распределению Больцмана:

$$n_1 = A\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) = A;$$

$$n_2 = A\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = n_1\exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2}kT + E\frac{1}{\frac{n_1}{n_2} + 1} = \frac{3}{2}kT + \frac{E}{\exp\left(\frac{E}{kT}\right) + 1}.$$

$$C_V = N_A\frac{d\langle E \rangle}{dT} = N_A\left(\frac{3}{2}k + E\exp\left(\frac{E}{kT}\right)\frac{E}{kT^2}\left[1 + \exp\left(\frac{E}{kT}\right)\right]^{-2}\right)$$

8.52. Найти значения средней колебательной энергии теплового движения для двух различных атомных осцилляторов при температуре T = 300 К. Частота колебаний осцилляторов $\nu_1 = 10^{13}$ Гц и $\nu_2 == 10^{14}$ Гц. Сравнить полученные значения с соответствующим классическим значением. Найти колебательную теплоемкость C_V одного моля газа таких осцилляторов для случая $\nu = 4{,}7 \cdot 10^{13}$ Гц (кислород O_2).

Решение

Р-м дискретные уровни: $E_n = n \cdot E_0$, $E_0 = h\nu$

Вероятность возбуждения на n-й уровень: $P_n = A\exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$

$$\sum_{i=0}^{\infty} P_n = 1 = A\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{E_0 \cdot n}{kT}\right) \Rightarrow P_n = \frac{\exp\left(-\frac{nE_0}{kT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{nE_0}{kT}\right)}$$

Средняя энергия: $\langle E\rangle = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{\infty} N_n E_n = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{N_n}{N}E_n =$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} P_n E_n = \frac{E_0\sum_{n=0}^{\infty} n\cdot\exp\left(-\frac{nE_0}{kT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{nE_0}{kT}\right)}$$

Пусть $x = \frac{E_0}{kT}$: $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1-e^{-x}}$;

Продифференцируем по x: $\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = \frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}$

$$\Rightarrow \langle E\rangle = \frac{E_0 e^{-x}}{1-e^{-x}} = \frac{E_0}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1} \quad \text{(Формула Планка)}$$

$\langle E_1\rangle = 1{,}6\cdot 10^{-14}$ эрг; $\langle E_2\rangle = 6\cdot 10^{-20}$ эрг; $\langle E\rangle = kT = 4{,}1\cdot 10^{-14}$ эрг.

$$C_V = N_A\frac{d\langle E\rangle}{dT} = kN_A\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)\left[\frac{h\nu}{kT\left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1\right)}\right]^2$$

$$x = \frac{h\nu}{kT} \ll 1 \Rightarrow e^x \approx 1 + x$$

$$\Rightarrow C_V = R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \approx 0{,}03\cdot R = 0{,}25\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$