

Задание 10-2. Молекулярная физика с химией.

Часть 1. Изотермический процесс.

1.1 Так как молекулы AB и B образуются только в результате распада молекулы A_2B , то их количества совпадают $N_2 = N_3$. Число двух молекул A_2B равно общему числу молекул минус число распавшихся молекул: $N_1 = N_0 - N_2$. Так все молекулы находятся в сосуде постоянного объема, то аналогичные соотношения будут выполняться и для концентраций, поэтому

$$\begin{aligned} n_3 &= n_2 \\ n_1 &= n_0 - n_2 \end{aligned} \quad (1)$$

Так как изначально в сосуде находился один моль молекул, то

$$n_0 = \frac{N_A}{V} \quad (2)$$

1.2 Изменение числа молекул AB определяется распадом трехатомных молекул и обратной рекомбинацией, поэтому

$$\Delta N_2 = aN_1\Delta t - bN_2n_3\Delta t \quad (3)$$

Разделим это уравнение на объем сосуда и воспользуемся полученными соотношениями для концентраций, в результате чего получим уравнение:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = a(n_0 - n) - bn^2 \quad (4)$$

1.3 В состоянии динамического равновесия изменение концентраций равно нулю, поэтому для определения равновесной концентрации \bar{n} следует решить квадратное уравнение:

$$a(n_0 - n) - bn^2 = 0 \Rightarrow bn^2 + an - an_0 = 0 \quad (5)$$

Решение этого уравнения выражается формулой:

$$\bar{n} = \sqrt{\left(\frac{a}{2b}\right)^2 + \frac{an_0}{b}} - \frac{a}{2b} \quad (6)$$

Отрицательный корень этого уравнения отброшен.

1.4 При выполнении условия $a \ll bn_0$ в формуле (6) следует оставить только слагаемые содержащие большую величину n_0 , поэтому в этом приближении

$$\bar{n}_2 = \bar{n}_3 = \bar{n} \approx \sqrt{\frac{an_0}{b}} \quad (7)$$

Тогда концентрация исходных молекул описывается формулой:

$$\bar{n}_1 = n_0 - \bar{n} \approx n_0 - \sqrt{\frac{an_0}{b}} \quad (8)$$

Подчеркнем, что число распавшихся молекул (и их концентрация) относительно мало.

1.5 Для расчета давлений удобно использовать известное выражение для давления газа через его концентрацию. Так начальное давление (и давление в сосуде 2) задается формулой

$$P_0 = n_0 k T_0. \quad (9)$$

После изменения концентрация смеси суммарное давление в сосуде 1 давление станет равным:

$$P = nkT_0 = (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + \bar{n}_3)kT_0 = (n_0 + \bar{n})kT_0. \quad (10)$$

Так давление газа при постоянной температуре пропорционально числу молекул (и не важно, каких именно молекул), то возрастание давление обусловлено простым возрастанием числа частиц в сосуде. Окончательно получаем, что установившаяся разность давлений описывается формулой

$$\Delta P = \bar{n}kT_0 = kT_0 \sqrt{\frac{an_0}{b}}. \quad (11)$$

1.6 Уравнение (4), описывающее динамику изменения числа частиц, является достаточно сложным дифференциальным уравнением. Решение данного уравнения не требуется. Так для оценки характерного времени установления равновесия можно воспользоваться следующим приближением: считать, что скорость изменения концентрации примерно постоянна до достижения равновесного значения. Учитывая, что начальная концентрация продуктов распада равна нулю, оценка времени имеет вид:

$$\tau \approx \frac{\bar{n}}{\left(\frac{\Delta n}{\Delta t}\right)_0} = \frac{\sqrt{\frac{an_0}{b}}}{(an_0)} = \frac{1}{\sqrt{abn_0}}. \quad (12)$$

Важно подчеркнуть, что время установления равновесия зависит от концентрации молекул. Это связано с тем, что процесс рекомбинации не линейно зависит от концентрации.

Часть 2. Процесс без теплообмена.

2.1 Для решения этой части задания следует учесть несколько существенных обстоятельств.

Первое. Так как процессы происходят без теплообмена и без совершения работы, то газ, находящийся в сосуде 1, является замкнутой системой. Следовательно, его внутренняя энергия сохраняется.

Второе. Если при объединении молекул (рекомбинации) выделяется некоторое количество теплоты, то такое же количество теплоты должно поглотиться при обратной реакции, т.е. при распаде трехатомной молекулы. А так как число распадов больше, чем число объединений, то в целом при химических реакциях в целом произойдет поглощение теплоты. Иными словами, часть внутренней энергии газа (т.е. кинетической энергии теплового движения молекул) перейдет в энергию химических связей. Еще одно пояснение: два атома, объединенные в одну молекулу, обладают отрицательной энергии связи атомов. Поэтому для распада молекулы требуется некоторая энергия.

Третье. Так как по условию задачи скорости реакций не зависят от температуры (хотя в реальности такая зависимость обязательно существует), то значения равновесных концентрация остаются теми же, что найдены в Части 1.

Таким образом, потеря тепловой энергии вследствие протекания химических реакций равна

$$Q = \bar{n}Vq \quad (13)$$

Здесь $\bar{n}V$ - разность между числом распадов и числом слияния.
Запишем теперь уравнение энергетического баланса:

$$\frac{5}{2}RT_0 - \bar{n}Vq = \frac{5}{2}RT \frac{(n_0 - \bar{n})V}{N_A} + \frac{5}{2}RT \frac{\bar{n}V}{N_A} + \frac{3}{2}RT \frac{\bar{n}V}{N_A}. \quad (14)$$

В правой части данного равенства стоит сумма внутренней энергии оставшихся трехатомных молекул и внутренней энергии образовавшихся молекул. Преобразуем данное уравнение (учитывая, что $\frac{\bar{n}V}{N_A} = \frac{\bar{n}}{n_0}$; $\bar{n}Vq = \frac{\bar{n}}{n_0}N_Aq$):

$$\frac{5}{2}RT_0 - \frac{\bar{n}}{n_0}N_Aq = \frac{5}{2}RT \frac{(n_0 - \bar{n})}{n_0} + \frac{8}{2}RT \frac{\bar{n}}{n_0} = \frac{5}{2}RT \left(1 + \frac{3\bar{n}}{5n_0}\right). \quad (15)$$

Из этого выражения находим температуру газа после достижения динамического равновесия:

$$T = \frac{T_0 \left(1 - \frac{2q\bar{n}}{5kT_0n_0}\right)}{1 + \frac{3\bar{n}}{5n_0}} \approx T_0 \left(1 - \frac{2q\bar{n}}{5kT_0n_0} - \frac{3\bar{n}}{5n_0}\right); \quad (16)$$

и изменение температуры:

$$\Delta T = -T_0 \left(\frac{2q}{5kT_0} + \frac{3}{5}\right) \frac{\bar{n}}{n_0} = -T_0 \left(\frac{2q}{5kT_0} + \frac{3}{5}\right) \sqrt{\frac{a}{bn_0}}; \quad (17)$$

Как следует из полученного выражения, температура газа уменьшается, причем по двум причинам: первая, уже описанное преобразование энергии химических связей; вторая – увеличения числа молекул. При увеличении числа частиц, энергия перераспределяется между ними, поэтому энергия, приходящаяся на одну молекулу (а именно эта энергия определяет температуру) уменьшается.

2.2 Расчет давления при изменении числа частиц и температуры не вызывает особых проблем:

$$P = (n_0 + \bar{n})k(T_0 + \Delta T) \approx n_0kT_0 \left(1 + \frac{\bar{n}}{n_0} + \frac{\Delta T}{T_0}\right) = n_0kT_0 \left(1 + \frac{\bar{n}}{n_0} - \left(\frac{2q}{5kT_0} + \frac{3}{5}\right) \frac{\bar{n}}{n_0}\right). \quad (18)$$

Изменение давления в теплоизолированном сосуде равно

$$\Delta P = P_0 \left(\frac{2}{5} - \frac{2q}{5kT_0}\right) \frac{\bar{n}}{n_0} = \frac{2}{5}P_0 \left(1 - \frac{q}{kT_0}\right) \sqrt{\frac{a}{bn_0}}. \quad (19)$$

Теоретический тур. Вариант 2.

10 класс. Решения задач. Бланк для жюри.