

-2. Молекулярная физика с химией

Условие

Задание 10-2. Молекулярная физика с химией.

Многие химические реакции протекают в газовой фазе. При изменении химического состава газовых смесей (вследствие протекания химических реакций) зависимости параметров газов (давления, температуры) меняют свой привычный вид. В данном задании вам необходимо рассмотреть влияние простой обратимой химической реакции на параметры газов. Все газы можно считать идеальными.

Трехатомная молекула A_2B (A и B - символы химических элементов, например, молекула CO_2) может самопроизвольно распасться под действием теплового движения на две молекулы:



Если в сосуде находится N_1 молекул A_2B , то за малый промежуток времени Δt распадается

$$\Delta N_1 = aN_1\Delta t \quad (2)$$

молекул A_2B . Постоянная a называется скоростью распада (считайте ее известной). Возможна и обратная реакция рекомбинации (объединения) молекул:



Если в сосуде находится N_2 молекул AB , то за малый промежуток времени Δt в реакцию вступают

$$\Delta N_2 = bN_2n_3\Delta t \quad (4)$$

молекул AB . Постоянная b называется скоростью рекомбинации (эта величина также известна). В формуле (4) n_3 - концентрация молекул B . При рекомбинации молекул выделяется теплота q (в расчете на одну образовавшуюся молекулу).

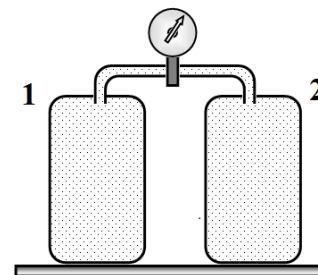
Для исследования этой реакции используется следующая установка. Два одинаковых герметических сосуда соединены трубкой, в которую вмонтирован манометр, позволяющий измерять малую разность давлений в сосудах $\Delta P = P_1 - P_2$. Также имеется возможность измерять температуры газов в сосудах. Объемы сосудов равны V . Первый сосуд заполняют одним молем исследуемого газа A_2B . Во втором сосуде содержится один моль идеального стабильного газа (т.е. никаких реакций в этом сосуде не происходит). Температура газа в этом сосуде поддерживается постоянной и равной T_0 . Считайте, что в начальный момент времени $t = 0$ в сосуде содержится только трехатомный газ A_2B . Затем в этом сосуде начинаются описанные

реакции (1) и (3). Обозначим: число молекул A_2B , AB , B в сосуде 1: N_1, N_2, N_3 , соответственно, а концентрации этих молекул - n_1, n_2, n_3 . Начальную концентрацию молекул A_2B (когда других молекул в сосуде нет) - n_0 .

Часть 1. Изотермический процесс.

В этой части задания будем считать, что температура газа в сосуде 1 поддерживается постоянной и равной T_0 .

1.1 Выразите начальную концентрацию молекул в сосуде n_0 через параметры, приведенные в условии задачи. Выразите концентрации молекул A_2B и B n_1, n_3 через концентрацию молекул AB - n_2 .



Так как все концентрации выражаются через концентрацию молекул AB , то далее эту концентрацию будем обозначать $n_2 = n$. Также можете использовать значение начальной концентрации n_0 как известное.

1.2 Получите уравнение, описывающее скорость изменения концентрации молекул AB с течением времени $\frac{\Delta n}{\Delta t}$.

По прошествии некоторого времени в сосуде устанавливается динамическое равновесие, при котором значения концентраций газов в сосуде не изменяются.

1.3 Рассчитайте равновесные концентрации всех газов в сосуде после достижения теплового равновесия $\bar{n}_1, \bar{n}_2, \bar{n}_3$.

Далее будем считать, что скорость распада молекул значительно меньше скорости их рекомбинации $a \ll bn_0$.

1.4 Получите приближенные формулы для равновесных концентраций всех газов в сосуде после достижения теплового равновесия $\bar{n}_1, \bar{n}_2, \bar{n}_3$ при выполнении условия (5).

Далее используйте эти приближенные формулы для равновесных концентраций. Также используйте приближенные методы и формулы. Например, при $x, y \ll 1$ можно использовать приближенную формулу

$$\frac{1+x}{1+y} \approx 1+x-y.$$

При наличии в формулах малого безразмерного параметра в разных степенях, оставляют слагаемые, в которых степень малого параметра минимальна.

1.5 Найдите разность давлений в сосудах ΔP после достижения динамического равновесия.
1.6 Оцените характерное время τ достижения динамического равновесия.

Часть 2. Процесс без теплообмена.

В этой части задания считайте, что сосуды являются теплоизолированными. Теплоемкостью сосудов можно пренебречь. По-прежнему, считайте, что в момент времени $t = 0$ в сосуде 1 содержится только газ A_2B при температуре T_0 в количестве одного моля. Молярные теплоемкости двухатомного AB и данного трехатомного газов A_2B в изохорном процессе равны $C_V = \frac{5}{2}R$, а одноатомного газа $C_V = \frac{3}{2}R$.

2.1 Рассчитайте изменение температуры газа $\Delta T = T - T_0$ при достижении динамического равновесия в сосуде. 2.2 Найдите разность давлений в сосудах ΔP после достижения динамического равновесия в теплоизолированном сосуде 1.

Решение

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.

Теоретический тур. Вариант 2. 10 класс. Решения задач. Бланк для жюри. 4

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:

$$P = n k T_0 = (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + \bar{n}_3) k T_0 = (n_0 + \bar{n}) k T_0. \quad (10)$$

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

$$\Delta P = \bar{n} k T_0 = k T_0 \sqrt{\frac{an_0}{b}}. \quad (11)$$

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 энергией связи атомов. Поэтому для распада молекулы требуется некоторая энергия.

Теоретический тур. Вариант 2. 10 класс. Решения задач. Бланк для жюри. 5

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 $\frac{\bar{n}V}{N_A} = \frac{\bar{n}}{n_0}$; $\bar{n}Vq = \frac{\bar{n}}{n_0}N_Aq$):

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

Из этого выражения находим температуру газа после достижения динамического равновесия:

$$T = \frac{T_0 \left(1 - \frac{2}{5} \frac{q}{kT_0} \frac{\bar{n}}{n_0}\right)}{1 + \frac{3}{5} \frac{\bar{n}}{n_0}} \approx T_0 \left(1 - \frac{2}{5} \frac{q}{kT_0} \frac{\bar{n}}{n_0} - \frac{3}{5} \frac{\bar{n}}{n_0}\right); \quad (16)$$

и изменение температуры:

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

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:

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

Изменение давления в теплоизолированном сосуде равно

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

Теоретический тур. Вариант 2. 10 класс. Решения задач. Бланк для жюри. 6