$i\hbar \frac{\partial|\psi\rangle}{} = \hat{H}|\psi\rangle$

Задача №1 | Z ид. газа без внутр. ур. энергии — ?

УРС — ? c — ?

$$Z_{\text{пост}} = \sum_{p,r} g_p e^{-\frac{p^2}{2mT}} = \int e^{-\frac{p^2}{2mT}} \frac{d^3p\, d^3r}{(2\pi\hbar)^3} =$$

g_p — степень свободного спектра

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mT}} d^3p = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mT}} p^2 dp \;\textcircled{=}$$

$x = \frac{p^2}{2mT}$

$d^3p = p^2 dp\, d\theta = p^2 dp \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ — в сфер. коорд.

$\underbrace{\sin\theta\, d\theta\, d\varphi}_{}$ — 2π после интег.

$\varphi \in [0; 2\pi]$

$\theta \in [0; \pi]$

$$\textcircled{=} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x}\, 2mT x \frac{dx\, 2mT}{2p} =$$

$$= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4 m^2 T^2 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{x} \frac{x}{\sqrt{2mTx}} dx =$$

$$= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4m^2T^2}{\sqrt{2mT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t}\sqrt{t}\,dt = \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$$

$$= \frac{16 m^{3/2} V T^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3\sqrt{2}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{8(mT\pi)^{3/2} V}{(2\pi\hbar)^3\sqrt{2}}$$

$$Z_{пост} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot (2\pi m T)^{3/2}$$

Св. энергия:

$$F = -TN \ln \frac{e Z^{N}_{пост}}{N} = -TN \ln\left(\frac{e V (2\pi m T)^{3/2}}{N (2\pi\hbar)^3}\right)$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = TN \frac{d}{dV} \ln V + TN \frac{d}{dV}(f(T)) =$$

$$= \frac{TN}{V} \; ; \quad \frac{N}{V} = n$$

Отсюда: $p = nT$ - у

Внутр. энергия:

$$E = NT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = NT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\ln\left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot (2\pi m T)^{3/2}\right)\right) = NT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\ln \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} + \ln (2\pi m)^{3/2} + \ln T^{3/2}\right) =$$

$$0 \quad = \frac{3}{2} NT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln T = \frac{3}{2} NT$$

Теплоёмкость: $C = \frac{1}{N}\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}(k_Б)$

<u>Results</u>: 1. поступательная статсумма.

$$Z_{пост} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m T)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_Б^3}$$

$$\lambda_Б = \frac{2\pi\hbar}{(2\pi m T)^{1/2}}$$

2. Ур С: $\quad p = n(k_Б)T$

3. Теплоёмкость: $\quad C = \frac{3}{2} k_Б$

для ид. газа без внутр. ст. свободы

Если добавить степени свободы, то в УРС ничего не изменится, т.к. газ идеальный! молекулы не взаимодействуют $F = -T \ln Z$

Теплоёмкость изменится; $F = -TN \ln\left(\frac{eZ}{N}\right) =$

$e = 2{,}71828$

$= -TN \ln(eZ) + TN \ln N$

$$Z = Z_{пост} \cdot Z_{вн} = \left(\frac{V}{\Lambda_Б^3}\right) Z_{вн}$$

Хим. потенциал:

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -T \ln(eZ) + T \ln(N) + T \ln(e) = T \ln\left(\frac{N}{Z}\right)$$

Подставим Z: $\mu = T \ln\left(\frac{N}{Z_{вн}} \cdot \frac{\Lambda_Б^3}{V}\right) =$

$$= T \ln\left(\frac{n \Lambda_Б^3}{Z_{вн}}\right)$$

|Задача №2|

$E(T)$ – ?

$C(T)$ – ?

УРС – ?

μ – ?] с внутр. ур. энергии

два сост для молекул газа: ε_1 и ε_2 – внутр энергии

g_1 и g_2 – стат веса

$\Delta = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$

ε_2, g_2

Δ

ε_1, g_1

Статсумма для ид. газа:

$$Z = \frac{Z^N}{N!}, \text{ где } Z \text{ – статсумма частицы}$$

$$Z = \sum g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}$$

$$Z = Z_{пост} \cdot Z_{вн}$$

$$Z_{вн} = \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j / T}$$

$$E_{вн} = NT^2 \frac{\partial \ln Z_{вн}}{\partial T}$$

$$C_{вн} = \frac{1}{N}\frac{\partial E}{\partial T}$$

Рассмотрим 2 случая:

1) $T \ll \Delta$ – частицы на основном уровне, низкие T

2) $T \gg \Delta$, высокие;

$$Z_{вн} = g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{T}} + g_2 e^{-\varepsilon_2/T}$$

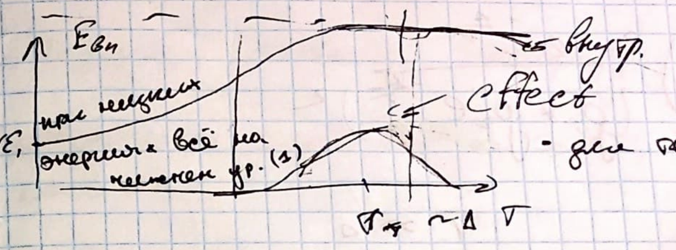
$$E_{вн} = N T^2 \frac{\partial(\ln Z_{вн})}{\partial T} = N T^2 \frac{1}{Z_{вн}}\frac{\partial Z_{вн}}{\partial T} =$$

$$= N \frac{1}{g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{T}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{T}}}\left(g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{T}}\varepsilon_1 + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{T}}\varepsilon_2\right) =$$

$$= N \frac{1}{g_1 + g_2 e^{-\frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{T}}}\left(g_1\varepsilon_1 + g_2 e^{-\frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{T}}\varepsilon_2\right) =$$

$$= N \frac{1}{g_1 + g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}}\left(g_1\varepsilon_1 + g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\varepsilon_2\right)$$

$$E_{вн} = N\cdot\left(g_1\varepsilon_1 f(T) + g_2\varepsilon_2\,\Theta(T) f(T)\right)$$



- для теплоёмкости

$$\frac{\partial E}{\partial T} = N\left(g_1\varepsilon_1 \frac{\partial f(T)}{\partial T} + g_2\varepsilon_2\left(\frac{\partial\Theta}{\partial T} f + \Theta\frac{\partial f}{\partial T}\right)\right)$$ каре

$$f(T) = \left(g_1 + g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\right)$$

$$\Theta(T) = e^{-\frac{\Delta}{T}}$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\left(g_1 + g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\right)^{-2} g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\cdot\frac{\Delta}{T^2}$$

$$\frac{\partial\Theta}{\partial T} = e^{-\frac{\Delta}{T}}\cdot\frac{\Delta}{T^2}$$

$$C_{вн} = \frac{1}{N}\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\cancel{N}}{\cancel{N}}\Big(g_1\varepsilon_1\cdot\left(-\left(g_1+g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\right)^{-2}\cdot g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\cdot\right.$$

$$\left.\cdot\frac{\Delta}{T^2}\right) + g_2\varepsilon_2\cdot\Big(e^{-\frac{\Delta}{T}}\cdot\frac{\Delta}{T^2}\cdot\left(g_1+g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\right) +$$

$$+ e^{-\frac{\Delta}{T}}\cdot\left(-\left(g_1+g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\right)^{-2}\cdot g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\cdot\frac{\Delta}{T^2}\right)\Big)\Big)$$

$$= g_1 g_2 \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\Delta}{T}}}{\left(g_1 + g_2 e^{-\frac{\Delta}{T}}\right)^2}$$

$T \ll \Delta$

$C_{внутр} \to 0$

$T \gg \Delta$

$$C_{внутр} = g_1 g_2 \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 \frac{1}{(g_1+g_2)^2} \to 0$$

$\frac{\Delta}{T} \to 0$

Оценка эффекта (всплеск теплоёмкости) за счёт внутренних уровней в диапазоне температур $\sim$ расст. между молекулами невелик, но заметен

$g_1 = g_2 = 1$

$$C_{внутр} = g_1 g_2 \frac{e^{-1}}{(g_1 + g_2 e^{-1})^2} \approx \frac{1}{5}$$

Result: разницы нет в кол-ве уровней (их конечное число)

- в пределе низких температур частицы ~~заселяют~~ основное сост., все лежат внизу
заселяют

- в пределе высоких температур частицы распределены согласно стат весам и энергия не зависит от температуры

μ и УРС см конец задачи №1

| Задача №3 | Z_{rot} - ? для ид. двухатомного молекулярного газа

C_{rot} - ?

Построить зависимость заселённостей вращ. ур. от вращ. квантового числа.

$\varepsilon_{вн} = \varepsilon_e + \varepsilon_v + \varepsilon_{rot}$ $\quad C = C_{пост} + C_{вн}$

$Z_{вн} = Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_e$; $Z = Z_{пост} \cdot Z_{вн}$

$$Z_{rot} = \sum_l g_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{T}}$$

орб. кв. число $l = 0, 1, 2, 3 \ldots$

$\varepsilon_l = Bl(l+1)$; $g_l = 2l+1$ $\quad B \sim 3K$ вращ. пост.

$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}} = \sum_{l=0}^{\infty} W_l =$

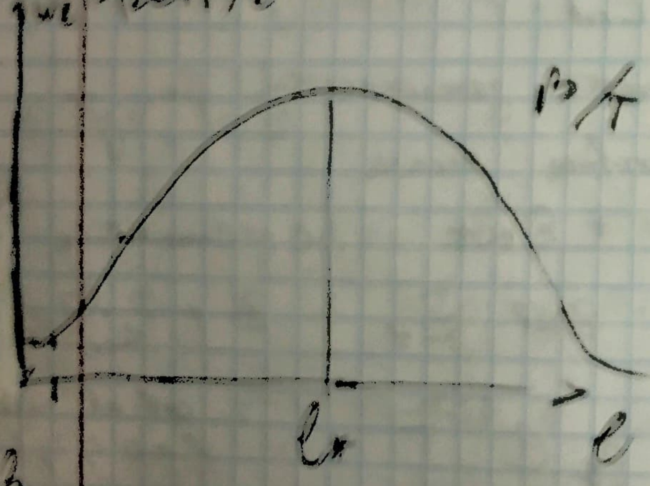
$= \int_0^{\infty} (2l+1)\, e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}}\, dl = \left[\begin{aligned}\frac{Bl(l+1)}{T} &= x \\ \frac{B(2l+1)}{T}\,dl &= dx\end{aligned}\right] =$

$= \frac{T}{B}\int_0^{\infty} e^{-x}\,dx = \frac{T}{B}$

$E_r = NT^2 \frac{\partial \ln Z_r}{\partial T} = NT^2 \frac{1}{T} = NT$

$C_r = \frac{1}{N}\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{N}\frac{\partial (NT)}{\partial T} = 1 \ (\ldots)$

$W_l = (2l+1)e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}}$



$B/T \ll 1$

Зависимость по вращ. ур:

Ищем максимум.

$W_l = (2l+1)\, e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}}$

$\frac{\partial W_l}{\partial l} = 2e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}} - (2l+1)e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}} \cdot \frac{B}{T}(2l+1)$

$(2l+1)^2 = \frac{2T}{B}$

$l_* \approx \sqrt{\frac{T}{2B}}$

Задача №4) Z_{vib} - ?

C_{vib} - ? колеб. квантовое число

$$\begin{cases} \varepsilon_v = \hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2 \ldots \\ \text{колеб. квант} \ (\sim 3000\,K \\ g_v = 1 \ \text{- ур. невырожденные, для которого состояние } 1 \\ Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} g_v\, e^{-\frac{\varepsilon_v}{T}} \end{cases}$$

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}} = \sum_{l=1}^{\infty} W_l \approx$$

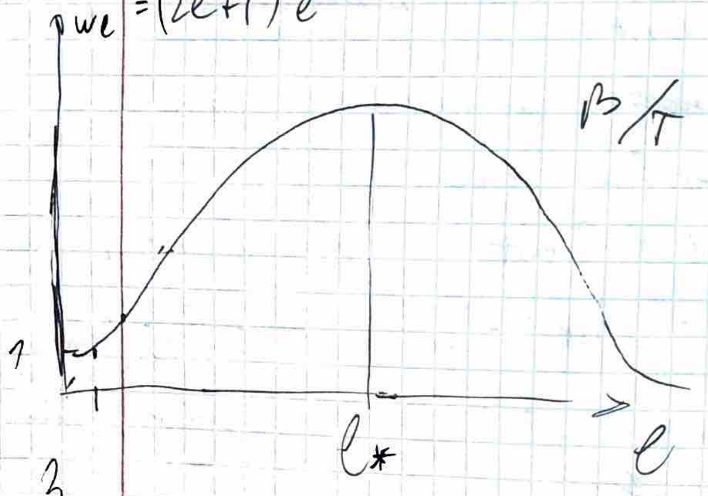
$$\approx \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}} dl = \left[\begin{array}{l} \frac{Bl(l+1)}{T} = x \\ \frac{B(2l+1)}{T} dl = dx \end{array} \right] =$$

$$= \frac{T}{B} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{B}$$

$$E_r = NT^2 \frac{\partial \ln Z_r}{\partial T} = NT^2 \cdot \frac{1}{T} = NT$$

$$C_r = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{N} \frac{\partial (NT)}{\partial T} = 1 \ (k_B)$$

$$W_l = (2l+1) e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}}$$



$B/T \ll 1$

Заселённость по вращ. ур.:

Ищем максимум:

$$W_l = (2l+1) e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}}$$

$$\frac{\partial W_l}{\partial l} = 2e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}} - (2l+1) e^{-\frac{Bl(l+1)}{T}} \frac{B}{T} \ldots$$

$$(\cancel{2l} + 1)^2 = \frac{2T}{B}$$

$$l_* \simeq \sqrt{\frac{T}{2B}}$$

Задача №4) Z_{vib} - ?

C_{vib} - ?

$$\varepsilon_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2 \ldots$$

колеб. квантовое число

$\hbar\omega$ — колеб. квант (~ 3000 K

$g_v = 1$ - ур. невырожденные, для каждого состояния 1

$$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{T}}$$

$$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{T}} = \sum_{v=0}^{\infty} \overset{=1}{g_v} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}\left(v+\frac{1}{2}\right)} =$$

$$= e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}\left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} + e^{-\frac{2\hbar\omega}{T}} + e^{-\frac{3\hbar\omega}{T}} + \dots\right) =$$

к геом. прогрессии

$$1 + x + x^2 + x^3 = \frac{1}{1-x}$$

$$= \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}},$$

Средняя колеб. энергия на 1 частицу:

$$\langle\varepsilon_v\rangle = T^2 \frac{\partial \ln Z_v}{\partial T} =$$

$$= T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\hbar\omega}{2T} - \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)\right) =$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}\, e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\hbar\omega) =$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\hbar\omega}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}-1} =$$

$$= \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2}}_{\text{энергия „нулевого" колебания}} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}-1}$$

$$C_{vib} = \frac{\partial}{\partial T}\left(T^2 \frac{\partial \ln Z_{vib}}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\langle\varepsilon_v\rangle =$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}-1}\right) = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{T}}-1\right)^2}$$

Рассмотрим случаи:

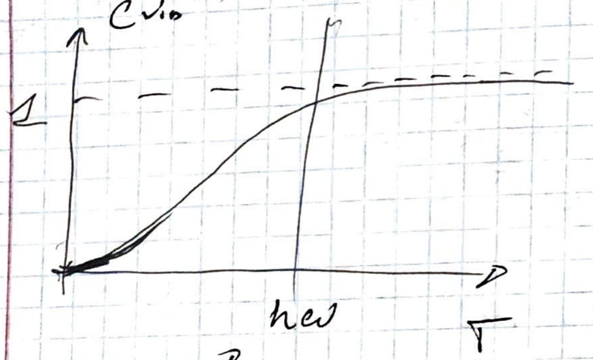
1) $T \ll \hbar\omega$ $\quad C_{vib} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \to 0$

2) $T \gg \hbar\omega$ $\quad C_{vib} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{1+\frac{\hbar\omega}{T}+\dots}{\left(1+\frac{\hbar\omega}{T}+\dots\right)^2} = 1$

Колебательная теплоёмкость изм. от 0 до 1

1 не достигается, т.к. молекулы

распадутся (до 3000К молекула не распадается)



$T = \hbar\omega$ →

Резюме: • колебательные ур. двухатомной молекулы при комн. T "заморожены", т.е. не возбуждены, на 1 ур., их вклад в теплоёмкость 0

• при $T \gtrsim$ неск тыс. ~~К~~ вклад заметен

макс вклад 1 ($k_Б$)

Задача №5 | Оценить вклад в теплоёмкость внутр. электронного ур. двухат. молекулы

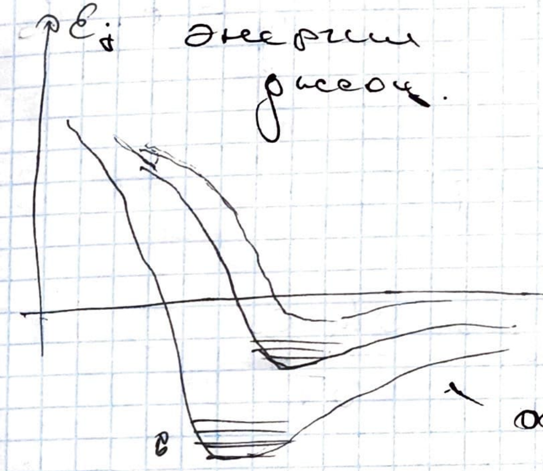
$\varepsilon_j = \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_e$

$\varepsilon_e \gg \varepsilon_v \gg \varepsilon_r$

$\varepsilon_e \approx 3$ эВ

$\varepsilon_v = 0{,}3$ эВ

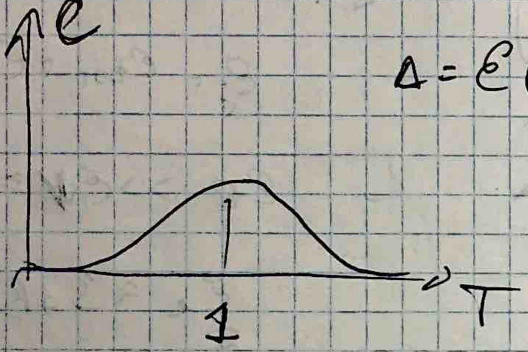
$\varepsilon_r = 3$ К $(30\cdot 10^{-5}$ эВ$)$



$$z_e = \sum g_e e^{-\frac{\varepsilon_e}{T}} = \underbrace{g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}}}_{\text{осн. сост.}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{T}} = g_0$$

Осн. сост: $\begin{cases} \varepsilon_0 = 0 \\ g_0 = g_0 \end{cases}$

(2) $\rho_0\, g_1 e^{-\frac{30000}{3000}} + \ldots \approx \rho_0$



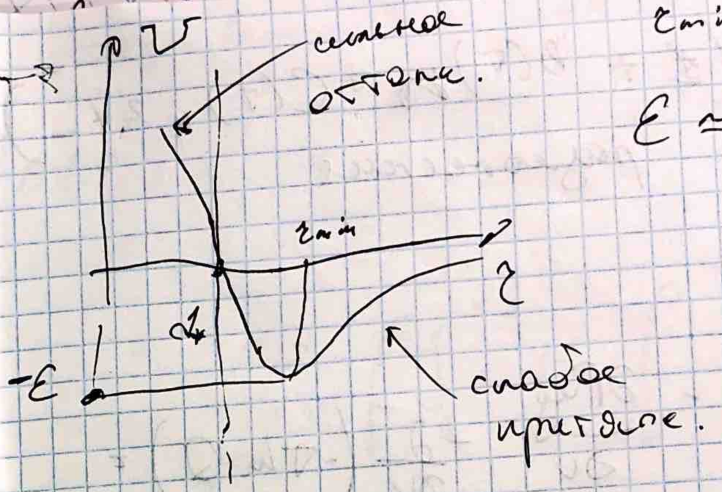
$\Delta = \mathcal{E}_{\text{возбужд.}} = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$

$$C_e = N T^2 \frac{\partial \ln Z_e}{\partial T} = N T^2 \frac{\partial \ln g_0}{\partial T}$$

Задача № 6 | Используя выражение вириального коэф. через парный потенц. взаимодейст. получить ур-е неид. газа

Рассмотрим потенц. энергию парного взаимодействия частиц:

$$U(r) = \begin{cases} U \gg T, & 0 < r < d_* \\ \frac{|U|}{T} \ll 1, & d_* < r \end{cases}$$



r_{min} ~ неск. Å

$\mathcal{E} \simeq 3 \cdot 10^{-3}$ эВ (30_k)

В ид. газе: $B(T) = 2\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U_{12}(r)}{T}}\right) r^2 dr$

$$Z = \underbrace{Z_{ид}}_{\text{ид.-сист}} \underbrace{Q}_{\text{конфигурационный интеграл}} ; \quad Z_{ид} = \frac{z^N}{N!}, \; z = z_{вн} z_{пост}$$

$$Q = 1 - \frac{N^2}{V} B(T)$$

$F = -T \ln Z$

$Z = Z_{ид} Q$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = nT\left(1 + B(T) n\right)$$

$$\boxed{\text{ур-е неид. газа}} \quad \frac{p}{nT} = 1 + B(T)\, n \; - \text{первые 2 члена в разлож. по ст. плотности}$$

$P = n T\left(\cancel{1} + B(T)\,\cancel{n} + C(T)\, n^2 + \dots\right)$

вириальное разложение

Подробнее:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial F_{id}}{\partial V} - \frac{\partial}{\partial V}\left(-T \ln Q\right) =$$

$$= P_{id} + \frac{\partial T \ln Q}{\partial V} = P_{id} + \frac{\partial}{\partial V} \ln\left(1 - \frac{N^2}{V} B(T)\right) \simeq \frac{N}{V} T - T \frac{\partial}{\partial V} \frac{N^2}{V} B(T) =$$

$$= \frac{N}{V} T + \frac{N^2}{V^2} B(T)\, T = nT + B(T) n^2 T =$$

$$= nT\left(1 + B(T)\, n\right)$$

~~[illegible]~~

Оценим зависимость $B(T)$, отталкивание на бл. сильного отталкивания и слабого притяжения

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U_{12}(r)}{T}}\right) r^2\, dr =$$

$$= 2\pi\left(\int_0^{d_*} + \int_{d_*}^\infty\right) = 2\pi \cdot \int_0^{d_*} r^2 \dots$$

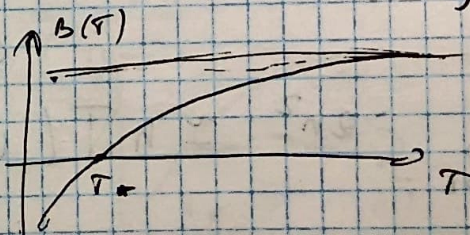
$$- \int_{d_*}^\infty \frac{|U_{12}|}{T} r^2\, dr = 2\pi\left(\frac{d_*^3}{3} - \frac{1}{T} \dots\right)$$

$$e^{-\frac{U_{12}(r)}{T}} \simeq 1 - \frac{U_{12}}{T}$$

$$\int_{d_*}^\infty |U_{12}(r)|\, r^2\, dr = b - \frac{a}{T}$$

$\mathrm{const}, > 0$

$B(T) = b - \frac{a}{T}$



Поправка к давл. может быть и "+", и "−" в неид. газе; при T^* $B(T)$ обр. в 0

темп. Бойля

$$2\pi \int_{r^*}^{\infty} |U_{12}(r)|\, r^2\, dr = a \leq const > 0$$

чтобы сходился, потенциал должен убывать быстрее чем $\frac{1}{r^{3+\alpha}}$ добавка

В газах это всегда так, в плазме нет

Ур Ван-дер-Ваальса:

слабое притяж

$$P = \frac{nT}{(V - Nb)} - an^2 =$$

число парных частиц $C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2} \sim N^2$

$$= \frac{nT}{1 - bn} - an^2 \simeq nT(1 + bn) - an^2$$

$$P = nT\left(1 + \left(b - \frac{a}{T}\right)n\right)$$

$$\frac{P}{nT} = 1 + \left(b - \frac{a}{T}\right)n$$

$$\frac{P}{nT} = 1 + B(T)\,n = 1 + \left(b - \frac{a}{T}\right)n$$

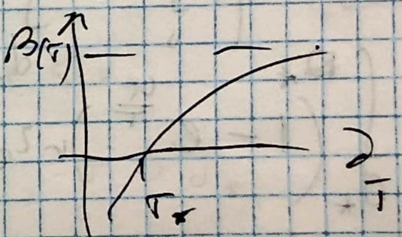
Задача № 7

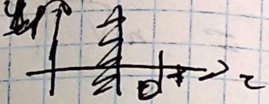
Темп. зависимость $B(T)$ при различных аппрокс. парного потенциала

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{U_{12}(r)}{T}}\right) dr$$

2-ой вириальный коэфф. (поправка к давл.) выражается через парный и знакопеременен

Оригинальный график:

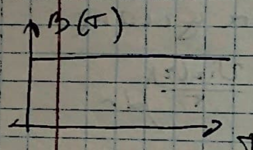


1. "чёрная стенка" 

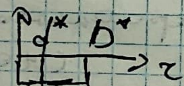
$$U_{12} = \begin{cases} \infty, & 0 < r < d_* \\ 0, & d_* < r < \infty \end{cases}$$

$$B(T) = 2\pi\left(\int_0^{d_*} + \int_{d_*}^{\infty}\right) = 2\pi\int_0^{d_*} r^2 dr +$$

$$+ 2\pi\int_{d_*}^{\infty} 0\, dr = 2\pi \frac{d_*^3}{3} = const$$



$$\frac{p}{nT} = (1 + B(T)\,n) \quad \underbrace{}_{>0}$$

2. Потенц. яма 

$$B(T) = 2\pi\left(\int_0^{d_*} + \int_{d_*}^{\infty}\right) = 2\pi\int_0^{d_*} r^2 dr +$$

$$2\pi\int_{d_*}^{D_*}\left(1 - e^{\frac{u}{T}}\right) r^2 dr + \int_{D_*}^{\infty} 0\, dr =$$

$$= 2\pi\frac{d_*^3}{3} - 2\pi\left(e^{\frac{U}{T}} - 1\right)\left(\frac{D_*^3}{3} - \frac{d_*^3}{3}\right) =$$

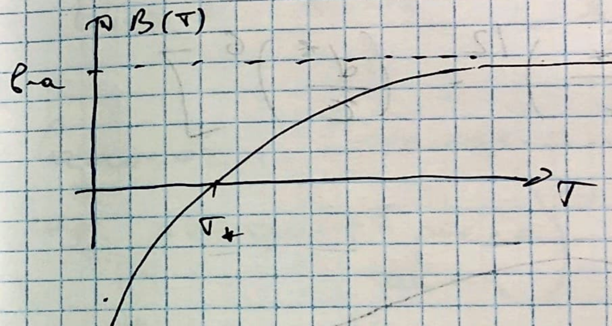
$$= \cancel{2\pi\frac{d_*^3}{3}} + 2\pi\frac{D_*^3}{3} - \cancel{2\pi\frac{d_*^3}{3}} - \frac{2\pi e^{u/T}}{3}(D_*^3 - d_*^3)$$

$= a = const$

$b'' = const$

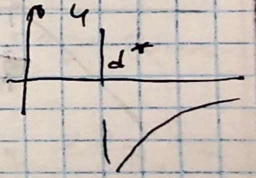
$$U_{12} = \begin{cases} \infty, & 0 < r < d_* \\ -u_*, & d_* < r < D_* \\ 0, & D_* < r < \infty \end{cases}$$

$$= b - a e^{u/T}$$



3) Lennard - Jones

$$U_{12} = \begin{cases} \infty & r < d_* \\ -\frac{b}{r^6}, & r > d_* \end{cases}$$



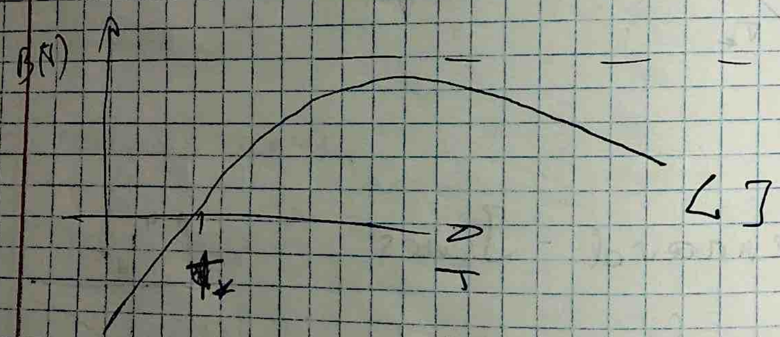
$$B(T) = 2\pi\left(\int_0^{d_*} + \int_{d_*}^{\infty}\right) = 2\pi\int_0^{d_*} r^2 dr +$$

$$+\, 2\pi\int_{d^*}^{\infty}\left(1 - e^{-\frac{\sigma}{r^6}}\right) r^2 dr = \left\{\frac{\sigma}{r^6} = t\right\}$$

Аналитически не берется

$$= 2\pi\frac{d_*^3}{3} + \dots$$

$$U(r) = U_*\left[\left(\frac{d^*}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d^*}{r}\right)^{6}\right]$$



Резюме: 1. неидеальность влияет на УРС
2. B(T) опр $U_{12}(r)$
3. поправка к T и может быть и >0 и <0

| Задача №8 | Дебаевский радиус в многокомпонентной неизотермической плазме

$$U_{12} = \frac{z_1 z_2 e^2}{r} - \frac{\cancel{1}}{r}$$

e - заряд эл.

Самосогл. потенциал $\varphi(r)$

(созд. пространств. распр. частиц)

$\nabla\vec{E} = 4\pi\rho_e$ (1) (Максвелл)

$E = -\nabla\varphi$ (2)

$\rho_e = \sum_a n_a e z_a$ (3)

заряд сорта a

(4) $n_a = \langle n_a\rangle e^{-\frac{e z_a \varphi}{T_a}}$

- распр. Больцмана

термодин. равновесие

$n_a,\ e z_a,\ T_a,\ V$

заданы у каждого свои

15) $\sum e z_a \langle n_a \rangle = 0$ – нейтральность плазмы.

Предположение: слабость взаимодействия

$$e^{-\frac{e z_a \varphi}{T_a}} \simeq 1 - \frac{e z_a \varphi_a}{T_a}$$

div к ур (8): $\nabla \cdot \nabla = \Delta$

$$\nabla \vec{E} = -\nabla \cdot \nabla \varphi = -\Delta \varphi$$

$$\Delta \varphi = -4\pi \rho_e = -4\pi \sum n_a e z_a =$$

$$= -4\pi \sum_a \langle n_a \rangle \left(1 - \frac{e z_a \varphi}{T_a}\right) e z_a =$$

$$= -4\pi \Big(\underbrace{\sum \langle n_a \rangle e z_a}_{=0} - \sum \langle n_a \rangle \cdot \frac{e z_a \varphi}{T_a} e z_a \Big)$$

$$\Delta \varphi = 4\pi \sum \langle n_a \rangle \frac{e^2 z_a^2 \varphi}{T_a} =$$

$$= 4\pi e^2 \left(\sum \frac{\langle n_a \rangle z_a^2}{T_a} \right) \varphi$$

Введём обозн. $\varkappa^2 = 4\pi e^2 \sum \frac{\langle n_a \rangle z_a^2}{T_a}$

$$\Delta \varphi = \varkappa^2 \varphi \quad (6)$$

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

$$\Delta_n = \frac{1}{r^{n-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{n-1} \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = \varkappa^2 \varphi$$

$$\varphi(r) = \frac{\chi(r)}{r}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\left(\frac{y(r)}{r}\right)\right) = \varkappa^2\frac{y(r)}{r}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\,\frac{y'(r)\cdot r - y(r)}{r^2}\right) = \varkappa^2\frac{y}{r}$$

$$\frac{1}{r}\left(y''(r)\,r\right) = \varkappa^2 y(r)$$

$$y''(r) = \varkappa^2 y(r)$$

$$y = C_1 e^{r\varkappa} + C_2 e^{-r\varkappa}$$

$$\varphi(r) = \frac{C_1 e^{\varkappa r}}{r} + \frac{C_2 e^{-\varkappa r}}{r}$$

Усл. по физике:

r – расст. от любого выбранного заряда; потенциал

1) $r \to \infty$, $C_1 = 0$
φ окр.

2) $r \to 0$, $\varphi \to \frac{e z_b}{r}$ будет его окружать (кулон.)

$$C_2 = e z_b$$

Внутри частицы вакуум частица

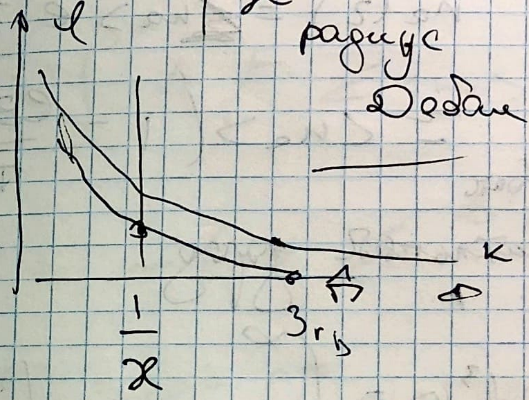
генерирует потенциал

$$\varphi(r) = \frac{e z_b}{r} e^{-\varkappa r}$$ – потенциал Дебая

$$\varkappa^2 = 4\pi e^2 \sum \frac{\langle n_a \rangle z_a^2}{T_a}$$

$\frac{1}{\varkappa} = r_D$ – радиус Дебая

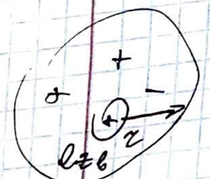
начинают влиять окр. частицы



(Задача №5) Ион окр. "облаком" из экранирующих электронов и ионов.

Суммарный заряд?

Заряд плазменного облака:



$$Q = \int_0^\infty \rho_e(r)\, d^3 r$$

$$\rho_e = \sum n_a e Z_a$$

$d^3 r = 4\pi r^2 dr$

Предположение:

$$n_a(r) = \langle n_a\rangle e^{-\frac{eZ_a\varphi}{T_a}} \approx \langle n_a\rangle\left(1 - \frac{eZ_a\varphi}{T_a}\right)$$

$Q = -eZ_b -$

Должно компенсировать выбранный положительный заряд

$$Q = \int_0^\infty \left(\sum n_a e Z_a\right) d^3 r = \int_0^\infty e Z_a \sum \langle n_a\rangle e^{-\frac{eZ_a\varphi}{T_a}} \cdot 4\pi r^2 dr \ \overset{*}{=}$$

$\frac{eZ_a\varphi}{T_a} \ll 1 \Rightarrow$ разложение

потенц. энергии мала по сравн. с кин.

$$\overset{*}{=} \int_0^\infty \sum \langle n_a\rangle e Z_a \cdot \left[1 - \frac{eZ_a\varphi}{T_a}\right] 4\pi r^2 dr =$$

$$= \int_0^\infty dr \left[\sum \langle n_a\rangle e Z_a\right] r^2 - \int_0^\infty dr \left[\sum \langle n_a\rangle e Z_a \cdot \frac{eZ_a\varphi}{T_a} r^2 \cdot 4\pi\right]$$

$\sum \langle n_a\rangle e Z_a = 0$

(квазинейтральность)

$$Q = -\left(4\pi \sum \frac{e^2 Z_a^2 \langle n_a\rangle}{T_a}\right) \int_0^{+\infty} dr\, \varphi(r) \cdot r^2$$

$$Q = -\text{æ}^2 \int_0^\infty \varphi(r)\, r^2 dr$$

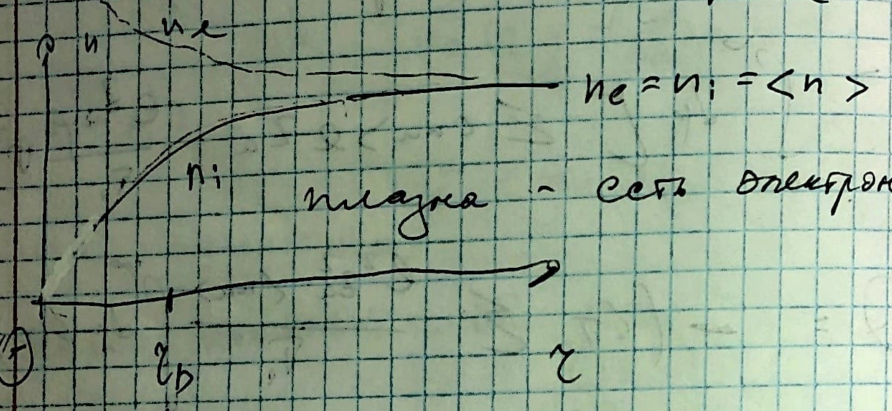
$$Q = -\text{æ}^2 \int_0^\infty \frac{eZ_b}{r} e^{-\text{æ} r} r^2 dr =$$

$$= -eZ_b \cancel{\text{æ}^2} \int_0^\infty e^{-\text{æ} r} d(\text{æ} r) =$$

$$= -e z_e \int_0^\infty e^{-x} x\,dx =$$

$$\left\{ \int_0^\infty e^{-x} x^n\,dx = n! \right\} = -e z_e$$

Пример $n_e = n_i$: распр. зарядов в облаке



плазма – есть электронейтр.

r – расст. от заряда

сфера Дебая – нет электронейтральности

$r_D \gg$ расст. между частицами

Параметр неид. Дебая $\Gamma = \dfrac{\langle \text{потенц. энергии взаимод.} \rangle}{\langle \text{кин. энергии} \rangle}$

$$\Gamma = \frac{e^2}{r_D T} \qquad \Gamma \ll 1 \text{ (в слабонеид. плазме)}$$

(Задача №10) Ф-ла диссоциативного равновесия двух молекул

$\alpha(T)$ – ? степень диссоц.

Заданы T, V, n_A, n_B, n_{AB}

$$AB \rightleftarrows A + B$$

Хим. потенциал (энергия на частицу) $\mu = \left(\dfrac{\partial F}{\partial N_a}\right)_{T,V}$

$$F = F(T, V, N_a) \qquad dF = -S\,dT - p\,dV + \mu_a\,dN_a$$

В ид. газе $F = \sum T N_a \ln\left(\dfrac{e z_a}{N_a}\right)$

$e \approx 2{,}71828$

z_a – статсумма частицы

$z_a = z_{пост} \cdot z_{вн}$

$z_{пост} = \dfrac{V}{\lambda_T^3}$

$$\Lambda_Б = \frac{2\pi\hbar}{(2\pi m T)^{1/2}} \qquad n_a = \frac{N}{V}$$

$$\mu_a = T\ln\left(\frac{n_a \Lambda_{aБ}^3}{Z_{вн a}}\right)$$

$$Z_{вн} = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{T}} + \dots + g_2 e^{-\varepsilon_2/T} + \dots = e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}}\left(g_0 + g_1 e^{-\frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}{T}} + g_2 e^{-\frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_0)}{T}} + \dots\right) \Rightarrow$$

$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \varepsilon_1'$

$\varepsilon_2 - \varepsilon_0 = \varepsilon_2'$

$\vdots$

$$Z_{вн} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} \underbrace{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i'}{T}}}_{Z'_{вн a}}$$

$$\mu_a = T\ln\left(\frac{n_a \Lambda_{Бa}^3}{e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} Z'_{вн a}}\right)$$

$\varepsilon_{0AB} = \varepsilon_{0A} + \varepsilon_{0B} - D$ — потенц. диссоц.

ε_{0AB} — связ. сост. ниже ссн.

Элементарный баланс энергии

$$\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B$$

$$T\ln\left(\frac{n_{AB}\Lambda_{ABБ}^3}{e^{-\frac{\varepsilon_{0AB}}{T}} Z'_{AB}}\right) = T\ln\left(\frac{n_A \Lambda_{AБ}^3}{e^{-\frac{\varepsilon_{0A}}{T}} Z'_A}\right) + T\ln\left(\frac{n_B \Lambda_B^3}{e^{-\frac{\varepsilon_{0B}}{T}} Z'_B}\right)$$

$$\frac{n_{AB}\Lambda_{AB}^3}{e^{-\frac{\varepsilon_{0AB}}{T}} Z'_{AB}} = \frac{n_A \Lambda_A^3 n_B \Lambda_B^3}{e^{-\frac{\varepsilon_{0A}}{T}} e^{-\frac{\varepsilon_{0B}}{T}} Z'_A Z'_B}$$

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{\Lambda_{AB}^3 e^{-\frac{\varepsilon_{0A}}{T}} e^{-\frac{\varepsilon_{0B}}{T}} Z'_A Z'_B}{e^{-\frac{\varepsilon_{0AB}}{T}} Z'_{AB} \Lambda_A^3 \Lambda_B^3} = \left(\frac{Z'_A Z'_B}{Z'_{AB}}\right)\left(\frac{\Lambda_{AB}}{\Lambda_A \Lambda_B}\right)^3 e^{\underbrace{\varepsilon_{0AB} - \varepsilon_{0A} - \varepsilon_{0B}}_{= -D}}$$

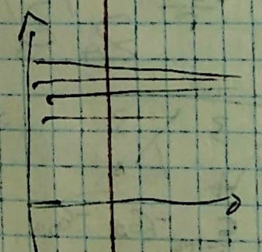
$$\frac{n_{AB}}{n_A n_B} = \frac{(2\pi m_A T)^{\frac{1}{2}}(2\pi m_B T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi m_{AB} T)^{\frac{1}{2}} 2\pi\hbar} =$$

$$= \frac{T^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}\right)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\hbar}$$

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \left(\frac{Z_A' Z_B'}{Z_{AB}'}\right)\left[\left(\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}\right)\frac{T}{2\pi\hbar^2}\right]^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-D/T}$$

Сокращаем по внутр. ур.:

$$Z_A' = g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1'}{T}} + g_2 \ldots \approx g_0$$



В обл. $T \ll \varepsilon_j'$ сокращены

энерг. возб.

совп. со статвесом осн. сост.

$$Z_{AB}' = Z_e' Z_v' Z_r' = \frac{g_{AB} T}{B\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)}$$

по эл. ур. $Z_e' \approx g_{AB}$

по колеб. ур. $Z_v' = \frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/T}}$

по вращ. ур. $Z_r' = \frac{T}{B}$

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{g_A g_B \left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)\frac{B}{T}}{g_{AB}}\left[\frac{m_A m_B}{m_A+m_B} \cdot \frac{T}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2} e^{-D/T} -$$

ф-ла диссоциативного равновесия (?).

2ат молекулы

$n_A = n_B$, $P = n(k_B)T = (n_{AB}+n_A+n_B)T$ ...

Степень диссоциации $= \dfrac{\text{число распавш.}}{\text{число расп.} + \text{число нераспав.}}$

$$\alpha = \frac{n_A}{n_A + n_{AB}}$$

$$n_0 = n_{AB} + n_A + n_B \qquad n_0 = \frac{P}{(k_B)T}$$

$$n_A = \alpha n_A + \alpha n_{AB}$$

$$n_{AB} = \frac{1-\alpha}{\alpha} n_A$$

$$n_0 = \frac{1-\alpha}{\alpha} n_A + 2n_A = \frac{1+\alpha}{2} n_A$$

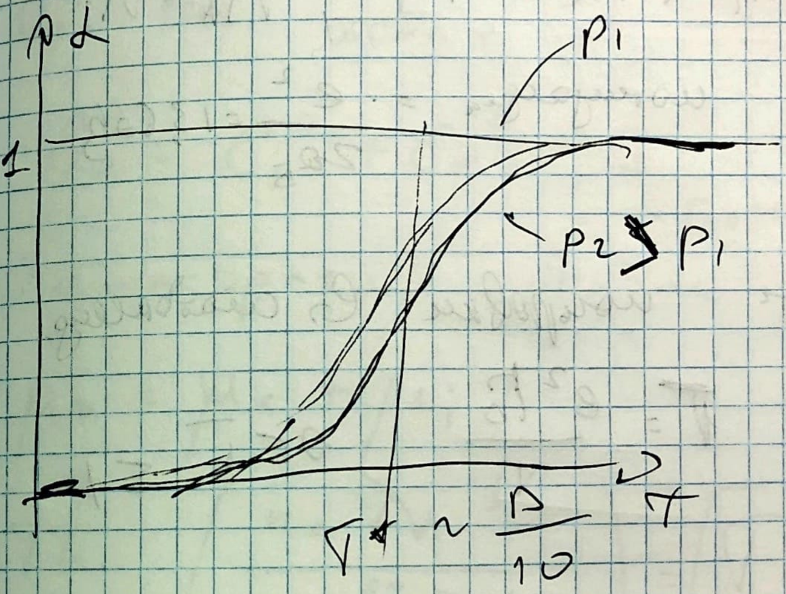
$$n_A = \frac{\alpha}{1+\alpha} n_0$$

$$n_A = n_B = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right) n_0$$

$$n_{AB} = \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) n_0$$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \left(\frac{g_A g_B}{g_{AB}}\right)\left[\frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)}\frac{T}{2\pi\hbar^2}\right]^{\frac{3}{2}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)\frac{B}{T} \cdot e^{-D/T}$$

$$\alpha^2 = (1-\alpha^2) K e^{-\frac{D}{T}}$$



Узкий диапазон темп ниже энергии диссоц).

Задача №11) получить ф-лу Саха и термодин. потенц. ионизации слабонеид. плазме

Равновесная ионизация:

$$A \rightleftarrows A^+ + e^-$$

$m_A \simeq m_i + m_e \simeq m_i$; $\lambda_A = \lambda_i$

Потенц. ионизации $= \frac{e^2}{2a_Б} = 13{,}6\,эВ$,

Термодин. поправки в слабонеид. плазме:

$$\Gamma = \frac{e^2 r_D}{T} \qquad 0 \le \Gamma \le 1$$

$$\frac{\Delta\mu_a}{T} = -\frac{\Gamma}{2} z_a^2$$

$$\frac{\Delta\mu_e}{T} = -\frac{\Gamma}{2} \qquad \frac{\Delta p}{nT} = -\frac{\Gamma}{6}\langle z\rangle^2$$

$$\frac{\Delta\mu_{атом}}{T} = 0$$

$$\mu_a = T\ln\left(\frac{n_a \lambda_a^3}{e^{-\varepsilon_{0a}/T} Z'_{вну}}\right)$$

$$\lambda_e = \frac{2\pi\hbar}{(2\pi m_a T)^{1/2}}$$

Осн. сост. атома:

$$\varepsilon_A^0 = \varepsilon_i^0 + \varepsilon_e^0 - I$$

Потенц. иониз.

Элементарный баланс энергии:

$$\mu_A = \mu_e + \mu_i$$

$$T\ln\left(\frac{n_A\lambda_A^3}{e^{-\frac{\varepsilon_A^0}{T}} Z'_A}\right) = \left[T\ln\left(\frac{n_i\lambda_i^3}{e^{-\frac{\varepsilon_i^0}{T}} Z'_i}\right) - \frac{\Gamma T}{2}\right] + \left[T\ln\left(\frac{n_e\lambda_e^3}{e^{-\frac{\varepsilon_e^0}{T}} Z'_e}\right) - \frac{\Gamma T}{2}\right]$$

$$\ln\left(\frac{n_a\lambda_a^3}{e^{-\frac{\varepsilon_{0A}}{T}} Z'_A}\right) = \ln\left(\frac{n_i\lambda_i^3}{e^{-\frac{\varepsilon_i^0}{T}} Z'_i}\right) + \ldots$$

$$+\ln\left(\frac{n_e\lambda_e^3}{e^{-\frac{\varepsilon_{0e}}{T}}Z'_e}\right)-\ln e^{\Gamma}$$

$$\frac{n_e n_i}{n_a}=\left(\frac{Z'_e Z'_i}{Z'_a}\right)\left(\frac{\lambda_a}{\lambda_i\lambda_e}\right)^3\cdot$$

$$e^{-I=\left(\frac{\varepsilon_a^0-\varepsilon_i^0-\varepsilon_e^0}{T}\right)+\Gamma}$$

$$\frac{n_e n_i}{n_a}=\frac{Z'_e Z'_i}{Z'_a}\frac{1}{\lambda_e^3}e^{-\frac{I}{T}+\Gamma}$$

$$\frac{1}{\lambda_e^3}=\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$\frac{n_e n_i}{n_a}=\frac{Z'_e Z'_i}{Z'_a}\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)e^{-\frac{I}{T}+\Gamma}$$

Расчёт статсуммы по внутр. ур.:

• электрон

$Z'_e=g_e+\cancel{\ldots}$ – только осн. сост.

нет структуры

$Z'_e=g_e=2$ – статвес электрона

• атом:

$Z'_a=\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}}=g_a+g'_a e^{-\frac{\varepsilon'_a}{T}}+\ldots$

$Z'_a=g_a$ если пренебр. возбужд. ур. ($\varepsilon'_i\gg T$)

• ион: $Z'_i=g_i$

Saha Classie (идеальная плазма, $\Gamma=0$, только осн. сост.)

$$\frac{n_e n_i}{n_a}=\left(\frac{g_e g_i}{g_a}\right)\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}e^{-I/T}$$

$$\frac{n_e n_i}{n_a}=\frac{g_e Z'_i}{Z'_a}\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}e^{-\frac{I}{T}+\Gamma}$$

Слабонеид. плазма:

$$\exp\left(-\frac{I}{T}+\Gamma\right)=\exp\left(-\frac{I-\Delta I}{T}\right),$$

$$\Delta I = \Gamma T$$

"Снижение" потенц. ионизации

Неид → увелич. ст. иониз.

Саха — ф-ла равновесной ионизации,

Задача №13 Влияние неид. на иониз. равновесие?

$$\alpha=\frac{n_e}{n_a+n_e} \qquad n_e=n_i=\frac{\alpha}{1+\alpha}n_0 \qquad n_a=\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)n_0$$

ф-ла ионизационного равновесия (для степени ионизации):

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}=\left(\frac{g_e Z_i'}{Z_a'}\right)\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^2\frac{1}{n_0}e^{-\frac{I}{T}}$$

УРС для плазмы:

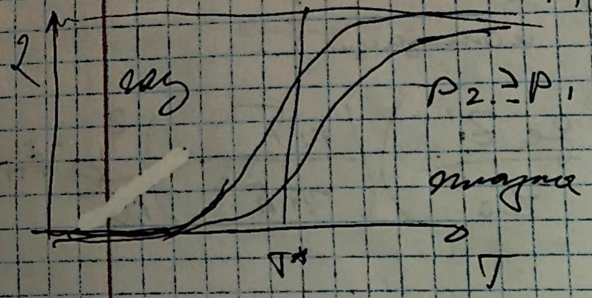
$$p=p_{ид}\left(1-\frac{\Gamma}{6}\langle Z\rangle^2\right)$$

$$p_{ид}=n_0 T$$

термодин. поправка для давления:

$$\frac{\Delta p}{nT}=-\frac{\Gamma}{6}\langle Z\rangle^2$$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}=\left(\frac{g_e Z_i'}{Z_a'}\right)\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{T}{p}e^{\left(-\frac{I}{T}+\Gamma\right)}\cdot\left(1-\frac{\Gamma\langle Z\rangle^2}{6}\right).$$



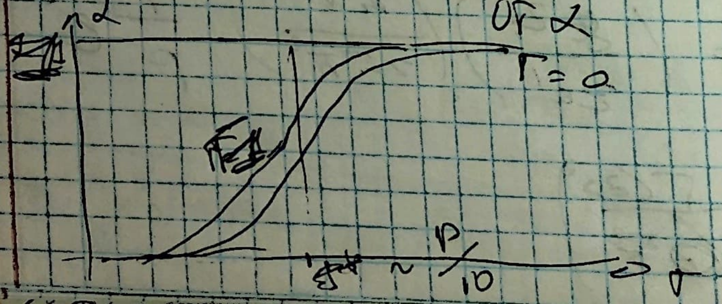
параметр неид.

$\Gamma = \dfrac{e^2}{r_D T}$ $\qquad r_D = \left(\dfrac{T}{4\pi e^2 (n_e + n_i)}\right)^{1/2}$

Ср. квадрат заряда:

$\langle Z^* \rangle^2 = \dfrac{\Sigma n_a Z_a^2}{\Sigma n_a} = \dfrac{n_e + n_i}{n_e + n_i + n_a}$

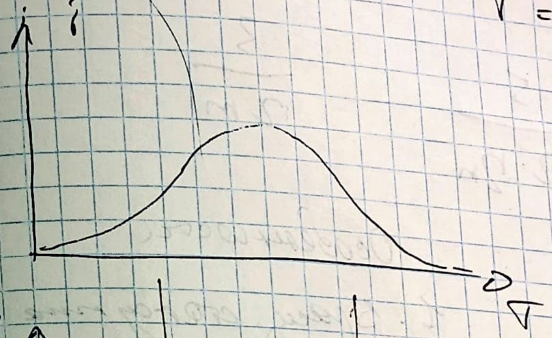
$\Gamma \sim \langle Z \rangle^2 \sim$ концентрации, т.е. не от α

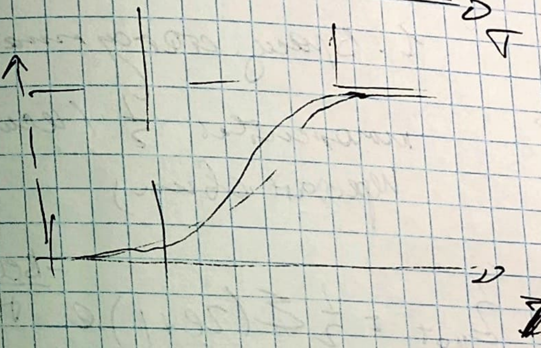


Учет неид → снижение потенц. ионизации

$\Gamma = e^2 / r_D T$

$\Gamma \ll 1$





Задача №14) Удельная теплоёмкость (на ед. массы) двухат. газа в обл. диссоц? (c =).

$c\,(T)$ - ? при разных давл.

Гомоядерные $A_2 \rightleftarrows A + A$

Гетероядерные $AB \rightleftarrows A + B$