

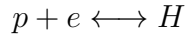
Praca Domowa Termodynamika i Fizyka Statystyczna R 2021/2022

Kacper Cybiński

21 kwietnia 2022

1 Zadanie 3

Rozważ reakcję zachodzącą pomiędzy gazem protonów (p), elektronów (e) i atomów wodoru (H):



Reakcja ta zachodzi w objętości V w kontakcie z termostatem o temperaturze T . Załóżmy też, że gazy można traktować jako gazy doskonałe nieoddziałujących cząstek, biorąc tylko pod uwagę degenerację stanów energetycznych ze względu na spin. Korzystając z zespołu wielkiego kanonicznego znajdź stężenie elektronów n_e jako funkcję stężenia atomów wodoru n_H i temperatury T zakładając obojętność elektryczną układu. Dla uproszczenia załóż, że atomy wodoru mogą być tylko w stanie podstawowym o energii $-E_0$. Dodatkowo, w przypadku atomów wodoru zaniedbaj masę elektronu w porównaniu do masy protonu.

2 Rozwiązanie

Mamy w jednym pojemniku gaz protonowy, elektronowy i wodorowy. Jako że nie oddziałują one ze sobą (poza reakcją), to możemy je potraktować jako 3 osobne układy. Dodatkowo potraktujemy reakcję $p + e \leftrightarrow H$ jako wymianę cząstek między tymi gazami, to znaczy przejście dodatkowej cząstki do gazu wodorowego jest równoważne zniknięciu po jednej cząstce z gazu protonowego i elektronowego i vice versa. Skoro gazy nie oddziałują ze sobą, to wielka suma statystyczna układu jest równa:

$$\Xi_{tot} = \Xi_e \Xi_p \Xi_H$$

Skoro w gazach stany energetyczne są zdegenerowane, to gazy możemy potraktować, jak gdyby były klasyczne. Policzmy wielkie sumy kanoniczne:

$$\Xi_e = \sum_N z_e^N \int d\Gamma_N \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m_e}\right) = \sum_N \frac{z_e^N V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}} = \exp\left(\frac{z_e V}{h^3} (2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}\right)$$

gdzie $z_e = \exp(\mu_e \beta)$. Dla uproszczenia zauważmy, że wyrażenie $\frac{h}{\sqrt{2\pi m_e kT}}$ jest równe termicznej długości fali de Broglie'a λ_e . Czyli wielka suma kanoniczna dla gazu elektronowego jest równa:

$$\Xi_e = \exp\left(\frac{z_e V}{\lambda_e^3}\right)$$

Analogicznie dla gazu protonowego mamy:

$$\Xi_p = \exp\left(\frac{z_p V}{\lambda_p^3}\right)$$

Natomiast dla atomu wodoru mamy:

$$\Xi_H = \sum_N z_H^N \int d\Gamma_N \exp \left(\beta E_0 - \beta \frac{p^2}{2m_p} \right)$$

Czyli postępując analogicznie jak weźśniej dostajemy:

$$\Xi_H = \exp \left(\frac{z_H V \exp(\beta E_0)}{\lambda_p^3} \right)$$

we wzorze pojawilo się λ_p zamiast λ_H , ponieważ pomijamy masę elektronu w atomie wodoru, więc dhugość termicznej fali de Broglie'a jest taka sama jak dla protonu. Stąd wielka suma całego układu:

$$\Xi_{tot} = \exp \left(\frac{z_H V \exp(\beta E_0)}{\lambda_p^3} \right) \exp \left(\frac{z_p V}{\lambda_p^3} \right) \exp \left(\frac{z_e V}{\lambda_e^3} \right)$$

Skoro układ jest elektrycznie obojętny to stężenie protonów i elektronów musi być równe. Dodatkowo skoro układ jest w równowadze termodynamicznej ($dS = 0, dE = 0, dV = 0$), to z równania:

$$TdS = dE + pdV - \mu_e dN_e - \mu_p dN_p - \mu_H dN_H$$

dostajemy, że

$$\mu_H dN_H = -\mu_e dN_e - \mu_p dN_p$$

ale skoro reakcja ma postać $p + e \leftrightarrow H$, to na pojawienie się jednego atomu wodoru przypada zniknięcie jednego elektronu i jednego protonu. Czyli mamy $dN_H = -dN_e = -dN_p$. Korzystając z tej obserwacji, dostajemy zależność na potencjały chemiczne gazów:

$$\mu_H = \mu_e + \mu_p$$

Policzmy teraz wielki potencjał:

$$\Omega = -kT \log \Xi_{tot} = -kT \left(\frac{z_e V}{\lambda_e^3} + \frac{z_p V}{\lambda_p^3} + \frac{z_H \exp(\beta E_0) V}{\lambda_p^3} \right)$$

Policzmy teraz średnią liczbę elektronów:

$$\begin{aligned} \langle N_e \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_e} \\ \langle N_e \rangle &= \frac{z_e V}{\lambda_e^3} \end{aligned}$$

Czyli stężenie elektronów jest równe:

$$n_e = \frac{z_e}{\lambda_e^3}$$

Postępując analogicznie dostajemy, że stężenie atomów wodoru jest równe:

$$n_H = \frac{z_H \exp(\beta E_0)}{3}$$

Chcemy teraz przekształcić wzór na stężenie elektronów, tak by stał się funkcją stężenia atomów wodoru i temperatury.

$$\begin{aligned} n_e &= \frac{\exp(\mu_e \beta)}{\lambda_e^3} = \frac{\exp(\beta(\mu_H - \mu_p))}{\lambda_e^3} = \frac{\exp(\mu_H \beta) \exp(\beta E_0) \exp(-\beta E_0) \lambda_p^3}{\exp(\mu_p \beta) \lambda_e^3 \lambda_p^3} \\ n_e &= \frac{n_H \exp(-\beta E_0)}{\lambda_e^3 n_p} \end{aligned}$$

Ale wiemy, że $n_e = n_p$. Więc równanie przybiera postać:

$$n_e = \frac{n_H \exp(-\beta E_0)}{n_e \lambda_e^3}$$

A stąd:

$$n_e = \frac{\sqrt{n_H} \exp\left(-\frac{\beta E_0}{2}\right)}{\lambda_e^{\frac{3}{2}}}$$