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):

$$p + e \longleftrightarrow H$$

Reakcja ta zachodzi w objętości Vw 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 oddziahują one ze sobą (poza reakcją), to możemy je potraktować jako 3 osobne uklady. Dodatkowo potraktujmy 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 oddziałuja ze sobą, to wielka suma statystyczna ukladu jest równa:

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

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

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

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

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

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 postępująę analogicznie jak weześniej 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 calego ukladu:

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

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

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

dostajeny, że

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

ale skoro reakcja ma postac $p + e \leftrightarrow H$, to na pojawienie sie jednego atomu wodoru przypada znikniecie jednego elektronu i jednego protonu. Czyli mamy $dN_h = -dN_e = -dN_p$. Korzystając z tej obserwacji, dostajemy zależnośc na potencjaly chemiczne gazów:

$$\mu_h = \mu_e + \mu_p$$

Policzmy teraz wielki potencjal:

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

Policzmy teraz średnią liczbę elektronów:

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

Czyli stçżnie elektronów jest równe:

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

Postepując analogicznie dostajemy, że stęenje atomów wodoru jest równe:

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

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

$$n_e = \frac{\exp(\mu_e \beta)}{\lambda_e^3} = \frac{\exp(\beta(\mu_H - \mu_p))}{\lambda_e^3} = \frac{\exp(\mu_h \beta)\exp(\beta E_0)\exp(-\beta E_0)\lambda_p^3}{\exp(\mu_p \beta)\lambda_e^3 \lambda_p^3}$$

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

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

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

A stąd:

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