МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
___________ О.Г. Локтионова
«17» 01 2022 г.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Методические указания к выполнению практических работ для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия»

Курск 2022

УДК 53

Составитель: П.А Красных

Рецензент
Кандидат физико-математических наук, доцент В.М. Пауков

Строение вещества: методические указания к выполнению практических работ для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия»/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: П.А. Красных. Курск, 2022.61 с, : Библиогр.:61 с..

Излагаются методические рекомендации по выполнению практических работ и задания для самостоятельного изучения по дисциплине « Строение вещества».

Методические указания соответствуют требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и учебному плану направления подготовки 04.03.01 Физика, степень (квалификация) – бакалавр. Предназначены для студентов всех форм обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 17.01.22. Формат 60 х 84 1/16.
Усл. печ. л. 3,5 . Уч.-изд. л. 3,2 . Тираж 30 экз. Заказ 266.
Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1. Практическое занятие № 1. Волновые свойства микрочастиц. Гипотеза де Бройля. Соотношения неопределенностей как проявление корпускулярно - волнового дуализма свойств вещества. 5
2. Практическое занятие №2. Простейшие задачи квантовой механики 13
3. Практическое занятие №3. Водородоподобные атомы. Атомные орбитали водородоподобного атома. 17
4. Практическое занятие №4. Спин электрона. Принцип Паули. Электронная конфигурация атомов. Электронное строение многоэлектронных атомов.… 23
5. Практическое занятие №5. Межмолекулярное взаимодействие. Силы Ван-дер-Ваальса. 27
6. Практическое занятие №67. Электронные спектры. Энергия диссоциации двухатомных молекул. 34
7. Практическое занятие №7. Вращательные спектры и строение многоатомных молекул. 36
8. Практическое занятие №8. Ангармонизм колебательного спектра. Структура колебательного спектра. 39
9. Практическое занятие №9. Первый закон термодинамики. Нециклические процессы. Теплоёмкость. Влияние температуры на теплоёмкость 44
10. Практическое занятие №10. Температурные ряды. Квантовая теория теплоёмкости кристаллов Эйнштейна. 49
11. Практическое занятие №11. Теория теплоёмкости Дебая. Теория теплоёмкости газообразного вещества. 52
12. Практическое занятие №12. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Второй закон термодинамики. 55
13. Практическое занятие №13. Энтропия. Изменение энтропии в нестатических процессах 58
14. Библиографический список 61

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические указания составлены в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и учебного плана направления подготовки 04.03.01 Физика, степень (квалификация) – бакалавр.

Изложение материала в методических указаниях предусматривает знание студентами математики в объеме школьной программы. Кроме того, предполагается, что студенты уже изучили или изучают параллельно читаемому курсу соответствующий "вузовский" материал (дифференциальное и интегральное исчисление, анализ функций, дифференциальные уравнения, векторную алгебру, ряды).

В методических указаниях рассматривается большое количество примеров решения задач и приведены основные понятия, определения и законы, что существенно повышает возможности для самостоятельного решения задач.

Практическое занятие № 1

Основные формулы

- Формула де Бройля, выражающая связь длины волн с импульсом *p* движущейся частицы, для двух случаев:

а) в классическом приближении ($v<<c$; $p=m_0 v$)

$$\lambda = 2\pi\hbar/p$$

б) в релятивистском случае (скорость *u* частицы сравнима со скоростью *с* света в вакууме; $p = mv^2 = m_0 v/\sqrt{1-v^2/c^2}$

- Связь длины волны де Бройля с кинетической энергией *T* частицы:

а) в классическом приближении $\lambda = \dfrac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_0 T}}$;

б) в релятивистском случае $\lambda = \dfrac{2\pi\hbar c}{\sqrt{T(T+2E_0)}}$, где E_0 — энергия покоя частицы $(E_0 = m_0c^2)$.

- Соотношения де Бройля: $E=\hbar\omega$, $p = \hbar k$,

где *E* — энергия движущейся частицы; *p* — импульс частицы; k — волновой вектор;

$\hbar$ - постоянная Планка $(\hbar = h/(2\pi) = 1{,}05.10^{-34}$ Дж.с).

- Соотношения неопределенностей:

а) для координаты и импульса частицы $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ где Δp_x — неопределенность проекции импульса частицы на ось *x;* Δx — неопределенность ее координаты;

б) для энергии и времени $\Delta E \Delta t \geq \hbar$, где ΔE — неопределенность энергии данного квантового состояния; Δt — время пребывания системы в этом состоянии.

Примеры решения задач

Пример 1. Электрон, начальной скоростью которого можно пренебречь, прошел ускоряющую разность потенциалов *U.* Найти длину волны де Бройля λ для двух случаев: 1) U_1= = 51 кВ; 2) U_2 = 510 кВ.

Решение. Длина волны де Бройля λ частицы зависит от ее импульса *p* и определяется формулой

$$\lambda = 2\pi\hbar/p \qquad (1)$$

Импульс частицы можно определить, если известна ее кинетическая энергия *T.* Связь импульса с кинетической энергией для нерелятивистского (когда $T<<E_0$) и для релятивистского (когда $T \approx E_0$) случаев соответственно выражается формулами:

$$p = \sqrt{2m_0T}; \qquad (2)$$

$$p = \frac{1}{c}\sqrt{(1E_0 + T)T} \qquad (3)$$

Формула (1) с учетом соотношений (2) и (3) запишется соответственно в нерелятивистском и релятивистском случаях:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_0T}}; \qquad (4)$$

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{(1/c)\sqrt{(2E_0 + T)T}} \qquad (5)$$

Сравним кинетические энергии электрона, прошедшего заданные в условии задачи разности потенциалов U_1 = 51 В и U_2 = 510 кВ, с энергией покоя электрона и в зависимости от этого решим вопрос, которую из формул (4) и (5) следует применить для вычисления длины волны де Бройля.

Как известно, кинетическая энергия электрона, прошедшего ускоряющую разность потенциалов U,

$$T = |e|U.$$

В первом случае $T_1 = |e|(U_1 = 51$ эВ $= 0{,}51 \cdot 10^{-4}$ МэВ, что много меньше энергии покоя электрона $E_0 = m_0c^2 = 0{,}51$ МэВ. Следовательно, можно применить формулу (4).

Для упрощения расчетов заметим, что $T_1 = 10^{-4}\ m^0c^2$. Подставив это выражение в формулу (4), перепишем ее в виде

$$\lambda_1 = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_0 \cdot 10^{-4} m_0c}} = \frac{10^2}{\sqrt{2}}\frac{2\pi\hbar}{m_0c}$$

Учтя, что $\left[\frac{2\pi\hbar}{m_0c}\right]$ есть комптоновская длина волны λ_C, получим $\lambda_1 = (10^2/\sqrt{2})\lambda_C$.

Так как $\lambda_C = 2{,}43 \cdot 10^{-12}$ м, то

$$\lambda_1 = \frac{10^2}{\sqrt{2}} \cdot 2{,}43 \cdot 10^{-12} м = 172 пм$$

Во втором случае кинетическая энергия $T_2= |e|\ U_2$ = 510 кэВ = 0,51 МэВ, т. е. равна энергии покоя электрона. Следовательно, необходимо применить релятивистскую формулу (5).

Учтя, что T_2 =0,51 МэВ=mc^2, по формуле (5) найдем

$$\lambda_2 = \frac{2\pi\hbar}{\frac{1}{c}\sqrt{(2m_oc^2 + m_oc^2)m_oc^2}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{3}m_oc}, или\ \lambda_o = \frac{\lambda c}{\sqrt{3}}$$

Подставив значение λ_c в последнюю формулу и произведя вычисления, получим -λ_2=1,4 пм.

Пример 2. На узкую щель шириной а = 1 мкм направлен параллельный пучок электронов, имеющих скорость = 3,65 Мм/с. Учитывая волновые свойства электронов, определить расстояние *x* между двумя максимумами интенсивности первого порядка в дифракционной картине, полученной на экране, отстоящем на L = 10 см от щели.

Решение. Согласно гипотезе де Бройля, длина волны λ, соответствующая частице массой *m,* движущейся со скоростью, выражается формулой

$$\lambda = 2\pi\hbar/(m\upsilon). \qquad (1)$$

Дифракционный максимум при дифракции на одной щели наблюдается при условии

$$\alpha \sin\varphi = (2k+1)(\lambda/2), \qquad (2)$$

где k = 0, 1, 2, 3, . . .—порядковый номер максимумов; α — ширина щели.

Для максимумов первого порядка (k=1) угол φ заведомо мал, поэтому sin φ = φ, и, следовательно, формула (2) примет вид

$$\alpha\varphi = {}^3/_2\lambda \qquad (3)$$

а искомая величина *x*

$$x = 2L\ tg\ \varphi = 2L\varphi \qquad (4)$$

так как tg φ = φ

Подставив значение ср из соотношения (3) в формулу (4), получим

$$x = 2L\frac{3}{2}\frac{\lambda}{a} = 3\frac{L\lambda}{a}.$$

Подстановка в последнее равенство длины волны де Бройля по формуле (1) дает $x = 6\dfrac{\pi\hbar L}{amv}$.

После вычисления по формуле (5) получим: x = 60 мкм.

Пример 3. На грань кристалла никеля падает параллельный пучок электронов. Кристалл поворачивают так, что угол скольжения θ изменяется. Когда этот угол делается равным 64°, наблюдается максимальное отражение электронов, соответствующее дифракционному максимуму первого порядка. Принимая расстояние *d* между атомными плоскостями кристалла равным 200 пм, определить длину волны де Бройля λ электронов и их скорость ν.

Решение. К расчету дифракции электронов от кристаллической решетки применяется то же уравнение Вульфа — Брэгга, которое используется в случае рентгеновского излучения

$$2d\sin\theta = k\lambda$$

где *d* — расстояние между атомными плоскостями кристалла: θ — угол скольжения; *k* —порядковый номер дифракционного максимума; λ — длина волны де Бройля. Очевидно, что

$\lambda = (2\, d \sin\theta)/k.$

Подставив в эту формулу значения величин и вычислив, получим

λ =360 пм.

Из формулы длины волны де Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/(mv)$ выразим скорость электрона:

$v = 2\pi\hbar/(m\lambda)$

Подставив в эту формулу значения π, $\hbar$, m (масса электрона), и произведя вычисления, найдем

v=2 *Мм/с*.

Пример 4. Кинетическая энергия T электрона в атоме водорода составляет величину порядка 10 эВ. Используя соотношение неопределенностей, оценить минимальные линейные размеры атома.

Решение. Неопределенность координаты и импульса электрона связаны соотношением

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar \qquad (1)$$

где Δx — неопределенность координаты электрона; Δp — неопределенность его импульса.

Из этого соотношения следует, что чем точнее определяется положение частицы в пространстве, тем более неопределенным становится импульс, а следовательно, и энергия частицы. Пусть атом имеет линейные размеры l, тогда электрон атома будет находиться где-то в пределах области с неопределенностью: $\Delta x = l/2$. Соотношение неопределенностей (1) можно записать в этом случае в виде $(l/2\}\ \Delta p \geq \hbar$, откуда

$$l \geq 2\hbar/(\Delta p) \qquad (2)$$

Физически разумная неопределенность импульса Δp, во всяком случае, не должна превышать значения самого импульса p, т. е. $\Delta p \leq p$

Импульс p связан с кинетической энергией T соотношением $p = \sqrt{2mT}$ Заменим Δp значением $\sqrt{2mT}$ (такая замена не увеличит l). Переходя от неравенства (2) к равенству, получим

$$l_{min} = 2\hbar/\sqrt{2mT}$$

Подставив числовые значения и произведя вычисления, найдем l_{min} = 124 пм.

Пример 5. Используя соотношение неопределенностей энергии и времени, определить естественную ширину $\Delta\lambda$ спектральной линии излучения атома при переходе его из возбужденного состояния в основное. Среднее время τ жизни атома в возбужденном состоянии принять равным 10^{-8} с, а длину волны λ излучения равной 600 нм.

Решение. При переходе атомов из возбужденного состояния в основное существует некоторый разброс (неопределенность) в энергии испускаемых фотонов. Это связано с тем, что энергия возбужденного состояния не является точно определенной, а имеет конечную ширину Г Согласно соотношению неопределенностей энергии и времени, ширина Г энергетического уровня возбужденного состояния связана со средним временем т жизни атомов в этом состоянии соотношением

$$\Gamma\tau \sim \hbar$$

Тогда ширина энергетического уровня определяется выражением

$$\Gamma = \hbar/\tau$$

Вследствие конечной ширины уровня энергии возбужденного состояния энергия фотонов, испускаемых атомами, также имеет разброс, равный ширине энергетического уровня, т. е. $\Delta\varepsilon = \Gamma$. Тогда

$$\Delta\varepsilon = \hbar/\tau \qquad (1)$$

Поскольку энергия е фотона связана с длиной волны λ соотношением

$$\varepsilon = 2\pi\hbar c/\lambda$$

то разбросу $\Delta\varepsilon(\Delta\varepsilon \ll \varepsilon)$ энергии соответствует разброс $\Delta\lambda$ длин волн ($\Delta\lambda \ll \lambda$)

$$\Delta\varepsilon = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda^2}\Delta\lambda \qquad (2)$$

Входящий в это выражение конечный интервал длин волн $\Delta\varepsilon$ и есть естественная ширина спектральной линии. Выразив $\Delta\varepsilon$ из формулы (2) и заменив $\Delta\varepsilon$ согласно (1), получим

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi c\tau}$$

Вопросы и задачи

Волны де Бройля

1. Определить длину волны де Бройля λ характеризующую волновые свойства электрона, если его скорость v =1 Мм/с. Сделать такой же расчет для протона.

2. Электрон движется со скоростью v = 200 Мм/с. Определить длину волны де Бройля λ, учитывая изменение массы электрона в зависимости от скорости.

3. Какую ускоряющую разность потенциалов U должен пройти электрон, чтобы длина волны де Бройля λ была равна 0,1 нм?

.4. Определить длину волны де Бройля λ электрона, если его кинетическая энергия T = 1 кэВ.

5. Найти длину волны де Бройля λ протона, прошедшего ускоряющую разность потенциалов U: 1) 1 кВ; 2) 1 МВ.

6. Найти длину волны де Бройля λ для электрона, движущегося по круговой орбите атома водорода, находящегося в основном состоянии.

7. Определить длину волны де Бройля λ, электрона, находящегося на второй орбите атома водорода.

8. С какой скоростью движется электрон, если длина волны де Бройля λ электрона равна его комптоновской длине волны λ_c

9. Определить длину волны де Бройля λ электронов, бомбардирующих антикатод рентгеновской трубки, если граница сплошного рентгеновского спектра приходится на длину волны λ = 3 нм.

10. Электрон движется по окружности радиусом r = 0,5 см в однородном магнитном поле с индукцией B = 8 мТл. Определить длину волны де Бройля λ электрона.

11. На грань некоторого кристалла под углом α = 60° к ее поверхности падает параллельный пучок электронов, движущихся с одинаковой скоростью. Определить скорость v электронов, если они испытывают интерференционное отражение первого порядка. Расстояние d между атомными плоскостями кристаллов равно 0,2 нм.

Соотношение неопределенностей

12. Определить неточность Δx в определении координаты электрона, движущегося в атоме водорода со скоростью v = 1,5 $\cdot 10^6$ м/с, если допускаемая неточность Δv в определении скорости составляет 10 % от ее величины. Сравнить полученную неточность с диаметром d атома водорода, вычисленным по теории Бора для основного состояния, и указать, применимо ли понятие траектории в данном случае.

13. Электрон с кинетической энергией T = 15 эВ находится в металлической пылинке диаметром d = 1 мкм. Оценить относительную неточность Δv, с которой может быть определена скорость электрона.

14. Во сколько раз дебройлевская длина волны λ частицы меньше неопределенности Δx ее координаты, которая соответствует относительной неопределенности импульса в 1 %?

15. Предполагая, что неопределенность координаты движущейся частицы равна дебройлевской длине волны, определить относительную неточность $\Delta p/p$ импульса этой частицы.

16. Используя соотношение неопределенностей $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$ найти выражение, позволяющее оценить минимальную энергию E электрона, находящегося в одномерном потенциальном ящике шириной l.

17. Приняв, что минимальная энергия E нуклона в ядре равна 10 МэВ, оценить, исходя из соотношения неопределенностей, линейные размеры ядра.

Практическое занятие №2

Основные формулы

- Одномерное временное уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial\Psi}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$$

где i — мнимая единица ($\sqrt{-1}$); m—масса частицы; $\psi\ (x,\ t)$— волновая функция, описывающая состояние частицы.

Волновая функция, описывающая одномерное движение свободной частицы, $W(x,t) = A exp\frac{i}{\hbar}(px - Et)$,

где A — амплитуда волны де Бройля; p — импульс частицы; E — энергия частицы.

Одномерное уравнение Шредингера для стационарных состояний

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$$

где E — полная энергия частицы; $U\ (x)$ - потенциальная энергия; $\psi\ (X)$ — координатная (или амплитудная) часть волновой функции

Для случая трех измерений $\psi(x,\ y,\ z,)$ уравнение Шредингера

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$$

или в операторной форме

$\Delta\psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$, где $\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа

При решении уравнения Шредингера следует иметь в виду стандартные условия которым должна удовлетворять волновая функция: конечность (во всем пространстве), однозначность, непрерывность самой ψ - функции и ее первой производной.

- Вероятность dW обнаружить частицу в интервале от x до $x + dx$ (в одномерном случае) выражается формулой

$$\mathrm{d}W = [\psi(x)]^2\,\mathrm{d}x$$

где $[\psi\ (x)]^2$— плотность вероятности.

Вероятность W обнаружить частицу в интервале от x_1 до x_2 находится интегрированием dW в указанных пределах

$$W = \int_{x_1}^{x_2} [\psi(x)^2\, dx$$

• Собственное значение энергии E_n частицы, находящейся на n-м энергетическом уровне в бесконечно глубоком одномерном прямоугольном потенциальном ящике, определяется формулой

$$En = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

где l — ширина потенциального ящика.

Соответствующая этой энергии собственная волновая функция имеет вид

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi n}{l} x.$$

• Коэффициент преломления n воли де Бройля на границе низкого потенциального барьера бесконечной ширины

$$n = \frac{\lambda 1}{\lambda 2} = \frac{k2}{k2}$$

где λ_1 и λ_2— длины волн де Бройля в областях ***I*** и ***II*** (частица движется из области ***I*** во ***II***); k_1—k_2 — соответствующие значения волновых чисел.

• Коэффициенты отражения ρ и пропускания τ волн де Бройля через низкий $(U < E)$ потенциальный барьер бесконечной ширины

$$\rho = \left| \frac{k1 - k2}{k1 + k2} \right|^2 \qquad \tau = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2}$$

где k_1 и k_2 — волновые числа волн де Бройля в областях ***I*** и ***II***.

• Коэффициент прозрачности D прямоугольного потенциального барьера конечной ширины

$$D \approx exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(U - E)d} \right],$$

где U — высота потенциального барьера; E — энергия частицы; d—ширина барьера.

Примеры решения задач

Пример 1. Электрон находится в бесконечно глубоком одномерном прямоугольном потенциальном ящике шириной /. Вычислить вероятность того, что электрон, находящийся в возбужденном состоянии (п=2), будет обнаружен в средней трети ящика.

Решение. Вероятность W обнаружить частицу в интервале $x_1<x<x_2$ определяется равенством

$$W = \int_{x_1}^{x_2} \left|\psi_n(x)\right|^2 dx \tag{1}$$

где $\psi(x)$ — нормированная собственная волновая функция, отвечающая данному состоянию.

Нормированная собственная волновая функция, описывающая состояние электрона в потенциальном ящике, имеет вид

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi n}{l} x$$

Возбужденному состоянию *(n=2)* отвечает собственная функция

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi}{l} x \tag{2}$$

Подставив $\psi_2(x)$ в подынтегральное выражение формулы (1) и вынося постоянные величины за знак интеграла, получим

$$W = \frac{2}{l} \int_{x_1}^{x_2} \sin^2 \frac{2\pi}{l} x dx. \tag{3}$$

Согласно условию задачи, $x_1 = {}^1\!/_3\, l$ и $x_2 = {}^2\!/_3$ (рис. 46.2). Подставим эти пределы интегрирования в формулу (3), произведем замену $Sin^2 \frac{2\pi}{l} x = \frac{1}{2}\left(1 - cos \frac{4\pi}{l} x\right)$ и разобьем интеграл на два:

$$W = \frac{2}{l} \int_{l/3}^{2l/3} \sin^2 \frac{2\pi}{l} x dx = \frac{1}{l}\left\{ \int_{l/3}^{2l/3} dx - \int_{l/3}^{2l/3} \cos \frac{4\pi}{l} x dx \right\} = \frac{1}{l}\left\{ \frac{l}{3} - \frac{1}{4\pi} \sin \frac{4\pi}{l} x \Big|_{l/3}^{2l3} \right\} =$$

$$= \frac{1}{3} - \frac{1}{4\pi}\left(\sin \frac{8\pi}{3} - \sin \frac{4\pi}{3} \right).$$

Заметив, что $\sin \frac{8\pi}{3} = \sin \frac{\pi}{3}$, а $\sin \frac{4\pi}{3} = -\sin \frac{\pi}{3}$, получим - $W = 0{,}195$

Вопросы и задачи

1. Известна волновая функция, описывающая состояние электрона в потенциальном ящике шириной l: $\psi(x) = C_1 \sin kx + C_2 \cos kx$ Используя граничные условия $\psi(0)=0$ и $\psi(l) = 0$ определить коэффициент C_2 и возможные значения волнового вектора k, при котором существуют нетривиальные решения.

2. Электрону в потенциальном ящике шириной l отвечает волновое число $k = \pi n/l$ (п==1, 2, 3, . . .). Используя связь энергии E электрона с волновым числом k, получить выражение для собственных значений энергии E_n.

3. Частица находится в потенциальном ящике. Найти отношение разности соседних энергетических уровней $\Delta E_{n+1,n}$ к энергии $E_п$ частицы в трех случаях: 1) п = 3; 2) n = 10; 3) $n \to \infty$

4. Электрон находится в потенциальном ящике шириной l = 0,5 им. Определить наименьшую разность ΔE энергетических уровней электрона. Ответ выразить в электрон-вольтах.

5. Изобразить на графике вид первых трех собственных функций $\psi_n(x)$, описывающих состояние электрона в потенциальном ящике шириной l, а также вид $[\psi_n(x)]^2$. Установить соответствие между числом N узлов волновой функции (т. е. числом точек, где волновая функция обращается в нуль в интервале $0<.x<l$) и квантовым числом n. Функцию считать нормированной на единицу.

6. Частица в потенциальном ящике шириной l находится в возбужденном состоянии (п = 2). Определить, в каких точках интервала ($0 < x < l$) плотность вероятности $[\psi_2(x)]^2$ нахождения частицы максимальна и минимальна.

7. Электрон находится в потенциальном ящике шириной l. В каких точках в интервале ($0 < x < l$) плотность вероятности нахождения электрона на первом и втором энергетических уровнях одинакова? Вычислить плотность вероятности для этих точек. Решение пояснить графически.

8. Электрон находится в одномерном потенциальном ящике шириной l. Определить среднее значение координаты $<x>$ электрона ($0<x<l$).

9. Электрон с кинетической энергией T движется в положительном направлении оси X. Найти выражение для коэффициента отражения ρ и коэффициента прохождения τ на границе потенциальной ступени высотой U (рис. 46.5).

10. Вычислить коэффициент прохождения τ электрона с энергией E = 100 эВ через потенциальный барьер высотой U = 99, 75 эВ.

11. Электрон проходит через прямоугольный потенциальный барьер шириной d = 0,5 нм. Высота U барьера больше энергии E электрона на 1 %. Вычислить коэффициент прозрачности D, если энергия электрона: 1) E = 10 эВ; 2) E = 100 эВ.

Практическое занятие №3

Основные формулы

- Уравнение Шредингера для стационарных состояний в сферических координатах

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2}\right]+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$$

где $\psi = \psi\ (r,\ \vartheta,\ \varphi)$ — волновая функция; E — полная энергия частицы; U — потенциальная энергия частицы (являющаяся функцией координат).

- В атоме водорода (или водородоподобном ионе) потенциальная энергия $U(r)$ имеет вид

$$U(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

где Z — зарядовое число; e — элементарный заряд; ε_0 электрическая постоянная.

- Собственное значение энергии E_n электрона в атоме водорода

$$E_n=-\frac{Z^2e^4m}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2n^2}$$

где ħ — постоянная Планка, n — главное квантовое число (n= 1,2,3, ..)

- Символическая запись ψ-функции, описывающей состояние электрона в атоме водорода,

$$\psi_{n,l,m}(r,\ \vartheta,\ \varphi),$$

где $n,\ l,\ m$ — квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное.

Вероятность dW того, что электрон находится в области, ограниченной элементом объема dV, взятого в окрестности точки с координатами r, ϑ, φ, $dW=\left|\psi_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi)\right|^2 dV$,

где $dV=r^2\sin\vartheta d\vartheta d\varphi dr$ (в сферических координатах).

В s-состоянии (l = 0, m = 0) волновая функция сферически-симметричная (т. е. не зависит от углов ϑ и φ). Нормированные собственные ψ-функции, отвечающие s-состоянию (основному) и 2s-состоянию,

$$\psi_{100}(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a} \quad \text{и} \quad \psi_{200}(r)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}}\left(2-\frac{r}{a}\right)e^{-r/(2a)}$$ или в

атомных единицах $\psi_{100}(\rho)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-\rho}$ и $\psi_{200}(\rho)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-\rho)e^{-\rho/2}$

где в качестве единицы длины принят боровский радиус. При таком выборе единицы длины расстояние от ядра $\rho = r/a$ будет выражаться в безразмерных единицах длины, называемых атомными единицами.

Вероятность dW найти электрон в атоме водорода, находящемся в s-состоянии, в интервале $(r, r+dr)$ одинакова по всем направлениям и определяется формулой

$$dW = [\psi_{n,0,0}(r)]^2\, 4\pi r^2\, dr$$

- Орбитальные момент импульса и магнитный момент электрона:

$$\Im_l=\hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad \mu_l=\mu_b\sqrt{l(l+1)},$$

где l — орбитальное квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, . . ., $(n—1)$; $\mu_в$ — магнетон Бора:

- Проекции орбитальных момента импульса и магнитного момента на направление внешнего магнитного поля (совпадающего с осью Z): $\Im_{l,z}=\hbar m_l \quad \mu_{l,z}=\mu_b m_l$
- Гиромагнитное отношение для орбитальных магнитного и механического моментов $\frac{\mu_l}{\Im_l}=\frac{\mu_{l,z}}{\Im_{l,z}}=\frac{\mu_B}{\hbar}=\frac{1}{2}\frac{e}{m}$.

Примеры решения задач

Пример 1. Атом водорода находится в состоянии 1s. Определить вероятность W пребывания электрона в атоме внутри сферы радиусом r = 0,1 a (где a — радиус первой боровской орбиты). Волновая функция, описывающая это состояние, считается известной.

Решение. Вероятность обнаружить электрон в окрестности точки с координатами r, ϑ, φ в объеме dV определяется равенством

$$dW=\left|\psi_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi)\right|^2 dV$$

В 1s-состоянии волновая функция ψ сферически симметрична, т. е. зависит только от r, и поэтому

$$dW=\left|\psi_{100}(r)\right|^2 dV \qquad (1)$$

где $\psi_{100}(r)$ — собственная нормированная волновая функция, отвечающая основному состоянию: $\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$

Благодаря сферической симметрии ψ-функции вероятность обнаружить электрон на расстоянии *r* одинакова по всем направлениям. Поэтому элемент объема dV, отвечающий одинаковой плотности вероятности, можно представить в виде объема сферического слоя радиусом r и толщиной d*r* : $dV = 4\pi r^2 dr$

С учетом выражений $\psi_{100}(r)$ и dV формула (1) запишется в виде

$$dW = \left| \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \right|^2 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a^3} e^{-2r/a} r^2 dr$$

При вычислении вероятности удобно перейти к атомным единицам, приняв в качестве единицы длины радиус первой боровской орбиты *a*. Если ввести безразмерную величину $\rho = r/a$, то $r^2 = \rho^2 a^2$, $dr = a\,d\rho$ и $dW = 4e^{-2\rho}\rho^2\,dr$.

Вероятность найдем, интегрируя dW в пределах от $r_1 = 0$ до $r_2 = 0{,}1$ *a* (или от $\rho_1 = 0$ до $\rho_2 = 0{,}1$): $W = 4\int_0^{0,1} \rho^2 e^{-2\rho} d\rho$.

Этот интеграл может быть точно вычислен интегрированием по частям, однако при малых $\rho(\rho_{max} = 0.1)$ выражение $e^{-2\rho}$ можно разложить в ряд Маклорена:

$$e^{-2\rho} = 1 - 2\rho + \frac{1}{2!}(2\rho)^2 - \ldots$$

и произвести приближенное вычисление.

Пренебрегая всеми членами степени выше первой, запишем интеграл в виде

$$W = 4\int_0^{0,1}(1-2\rho)\rho^2 d\rho = 4\int_0^{0,1}\rho^2 d\rho - 8\int_0^{0,1}\rho^3 d\rho$$

Первый и второй интегралы дают соответственно результаты

$$4\left[\frac{\rho^3}{3}\right]_0^{0,1} = \frac{4}{3}\cdot 10^{-3} \quad \text{и} \quad 8\left[\frac{\rho^4}{4}\right]_0^{0,1} = 0{,}2\cdot 10^{-3}$$

Таким образом, искомая вероятность

$W = 1{,}33\cdot 10^{-3} — 0{,}2\cdot 10^{-3} = 1{,}13\cdot 10^{-3}$

Пример 2. Электрон в возбужденном атоме водорода находится в 3 *p*-состоянии. Определить изменение магнитного момента, обусловленного орбитальным движением электрона, при переходе атома в основное состояние.

Решение. Изменение $\Delta\mu_l$ магнитного момента найдем как разность магнитных моментов в конечном (основном) и начальном (возбужденном) состояниях, т. е. $\Delta\mu_l = \mu_{l2} - \mu_{l1}$. Магнитный момент орбитального движения электрона зависит только от орбитального квантового числа l

$$\mu_1 = \mu_B\sqrt{l(l+1)}$$

Отсюда имеем: в основном состоянии $l = 0$ и $\mu_{l2} = 0$; в возбужденном ($3p$) состоянии $l = 1$ и $\mu = -\mu_B\sqrt{2}$. Следовательно, изменение магнитного момента

$$\Delta\mu_1 = -\mu_B\sqrt{2}$$

Знак минус показывает, что в данном случае магнитный момент уменьшился. Подставив значение ($\mu_B = 0{,}927 \cdot 10^{-23}$ Дж/Тл, получим $\Delta\mu_l = -1{,}31 \cdot 10^{-23}$ Дж/Тл

Вопросы и задачи

1. Атом водорода находится в основном состоянии. Собственная волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме, имеет вид $\psi(r) = Ce^{-r/a}$, где C—некоторая постоянная. Найти из условия нормировки постоянную С.

2. Собственная функция, описывающая основное состояние электрона в атоме водорода, имеет вид $\psi(r)=Ce^{-r/a}$, где $\alpha = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(e^2 m)$ (боровский радиус). Определить расстояние r, на котором вероятность нахождения электрона максимальна.

3. Электрон в атоме водорода описывается в основном состоянии волновой функцией $\psi(r) = Ce^{-r/a}$ Определить отношение вероятностей ω_1/ω_2 пребывания электрона в сферических слоях толщиной $\Delta r = 0{,}01\,a$ и радиусами $r_1 = 0{,}5\,a$ и $r_2=1{,}5\,a$.

4. Атом водорода находится в основном состоянии. Вычислить: 1) вероятность ω_1 того, что электрон находится внутри области, ограниченной сферой радиуса, равного боровскому радиусу a;

2) вероятность ω_2 того, что электрон находится вне этой области;

3) отношение вероятностей ω_2/ω_1. Волновую функцию считать известной: $\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$

5. Зная, что нормированная собственная волновая функция, описывающая основное состояние электрона в атоме водорода, имеет вид $\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$, найти среднее расстояние $\langle r \rangle$ электрона от ядра.

6. Принято электронное облако (орбиталь) графически изображать контуром, ограничивающим область, в которой вероятность обнаружения электрона составляет 0,9. Вычислить в атомных единицах радиус орбитали для ls-состояния электрона в атоме водорода. Волновая функция, отвечающая этому состоянию, $\psi_{100}(\rho) = e^{-\rho}/\sqrt{\pi}$ где ρ — расстояние электрона от ядра, выраженное в атомных единицах.

7. Волновая функция, описывающая 2s - состояние электрона в атоме водорода, имеет вид $\psi_{200}(\rho) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-\rho)e^{-\rho/2}$, где ρ —расстояние электрона от ядра, выраженное в атомных единицах. Определить: 1) расстояние ρ_1 от ядра, на которых вероятность обнаружить электрон имеет максимум; 2) расстояния ρ_2 от ядра, на которых вероятность нахождения электрона равна нулю; 3) построить графики зависимости $[\psi_{200}(\rho)]^2$ от ρ и $\rho^2[\psi_{200}(\rho)]^2$ от ρ.

8. Уравнение для угловой функции $Y(\vartheta, \varphi)$ в сферической системе координат может быть записано в виде

$$\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\vartheta^2}\right\}=-\lambda$$

где λ — некоторая постоянная. Показать, что это уравнение можно разделить на два, если угловую функцию представить в виде произведения двух функций: $Y(\vartheta,\varphi)=\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$, где $\Theta(\vartheta)$ — функция, зависящая только от угла ϑ; $\Phi(\varphi)$ — то же, только от угла φ.

9. Угловая функция $\Phi(\varphi)$ удовлетворяет уравнению $\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+m\Phi=0$ Решить уравнение и указать значения параметра m, при которых уравнение имеет решение.

10. Зависящая от угла φ угловая функция имеет вид $\Phi(\varphi) = Ce^{im\varphi}$. Используя условие нормировки, определить постоянную С.

11. Изобразить графически угловое распределение плотности вероятности нахождения электрона в атоме водорода, если угловая функция $Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$ имеет вид: 1) в s-состоянии ($l = 0$) $Y_{0,0}=1/\sqrt{\pi}$. 2) в *p*-состоянии (l=1) при трех значениях m: а) m = 1 $Y_{1,1}=\sqrt{3}/(8\pi)\sin\vartheta e^{i\varphi}$; б) m = 0, $Y_{1,0}=\sqrt{3}/4\pi\cos\vartheta$, в) m = -1 $Y_{1,-1}=\sqrt{3}/(8\pi)\sin\vartheta e^{-i\varphi}$. Для построений воспользоваться полярной системой координат.

12. Угловое распределение плотности вероятности нахождения электрона в атоме водорода определяется видом угловой функции $Y_{l,m}(\vartheta,m)$. Показать, что *p*-подоболочка имеет сферически симметричное распределение плотности вероятности. Воспользоваться данными предыдущей задачи.

Орбитальный момент импульса и магнитный момент электрона

13. Вычислить момент импульса $\Im_l$ орбитального движения электрона, находящегося в атоме: 1) в s-состоянии; 2) в *p*-состоянии.

14. Определить возможные значения проекции момента импульса $\Im_{lz}$ орбитального движения электрона в атоме на направление внешнего магнитного поля. Электрон находится в *d*-состоянии.

15. Атом водорода, находившийся первоначально в основном состоянии, поглотил квант света с энергией ε =10,2 эВ. Определить изменение момента импульса $\Delta\Im l$ орбитального движения электрона. В возбужденном атоме электрон находится в *p*-состоянии.

16. Используя векторную модель атома, определить наименьший угол ст, который может образовать вектор $\Im_l$ момента импульса орбитального движения электрона в атоме с направлением внешнего магнитного поля. Электрон в атоме находится в *d*-состоянии.

17. Электрон в атоме находится в *f*-состоянии. Найти орбитальный момент импульса $\Im_l$ электрона и максимальное значение проекции момента импульса $\Im_{l\,z\,max}$ направление внешнего магнитного поля.

18. Момент импульса $\Im_l$ орбитального движения электрона в атоме водорода равен $1{,}83\cdot10^{-34}$ Дж·с. Определить магнитный момент μl, обусловленный орбитальным движением электрона.

19. Вычислить полную энергию *E*, орбитальный момент импульса $\Im_l$ и магнитный момент μl ;электрона, находящегося в 2*p*-состоянии в атоме водорода.

20. Может ли вектор магнитного момента μ_l орбитального движения электрона установиться строго вдоль линий магнитной индукции?

21. Определить возможные значения магнитного момента μ_l, обусловленного орбитальным движением электрона в возбужденном атоме водорода, если энергия ε возбуждения равна 12,09эВ.

Практическое занятие №4

Основные формулы

- Спин и спиновый магнитный момент электрона:

$$\Im_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \quad \mu_s = 2\mu_B\sqrt{s(s+1)},$$

где s—спиновое квантовое число (s = ½)

- Проекции спиновых моментов импульса и магнитного момента на направление внешнего магнитного поля (совпадающего с осью Z):

$$\Im_{s,z} = \hbar m_s, \quad \mu_{s,z} = 2\mu_B m_s$$

где m_s — спиновое магнитное квантовое число (m_s = $-{}^1/_2$, $+{}^1/_2$) Гиромагнитное отношение для спиновых магнитного и механического моментов

$$\frac{\mu_s}{\Im_s} = \frac{\mu_{s,z}}{\Im_{s,z}} = 2\frac{\mu_B}{\hbar} = \frac{e}{m}$$

- Распределение электронов по состояниям в атоме записывается с помощью спектроскопических символов:

Значение орбитального квантового числа	0	1	2	3	4	5	6	7
Спектроскопический символ	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*

Электронная конфигурация записывается следующим образом: число, стоящее слева перед спектроскопическим символом, означает главное квантовое число *n,* а сам спектроскопический символ отвечает тому или иному значению орбитального квантового числа *l* (например, обозначению $2p$ отвечает электрон с $n = 2$ и $l = 1$; $2p^2$ означает, что таких электронов в атоме 2, и т. д.).

- Принцип Паули. В атоме не может находиться два (и более) электрона, характеризуемых одинаковым набором четырех квантовых чисел: n, l, m_l, m_s
- Полный момент импульса электрона

$$\Im_j = \hbar\sqrt{j(j+1)},$$

где j — внутреннее квантовое число ($j = l + 1/2$, l — 1/2).

- Полный орбитальный момент атома

$$\Im_L = \hbar\sqrt{L(L+1)},$$

где L — полное орбитальное квантовое число.

- Полный спиновый момент атома

$$\Im_S = \hbar\sqrt{S(S+1)},$$

где S — полное спиновое квантовое число.

- Полный момент импульса атома

$$\Im_J = \hbar\sqrt{J(J+1)},$$

где *J* — полное внутреннее квантовое число.

- Символическое обозначение состояния атома (спектральный терм)

$$^{2S+1}L_J,$$

где 2S+1 —мультиплетность. Вместо полного орбитального квантового числа ***L*** пишут символ в соответствии с таблицей:

Значен	0	1	2	3	4	5
Симво	*S*	*P*	*D*	*F*	*G*	*И*

Пример. Терм $^2P_{3/2}$ расшифровывается следующим образом: мультиплетность 2S + 1 = 2; следовательно, S = 1/2, символу *P* соответствует $L = 1$, а J=3/2.

- Магнитный момент атома

$$\mu_J = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$$

где g — множитель (или фактор) Ланде,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

- Проекция магнитного момента атома на направление внешнего магнитного поля (совпадающего с осью Z)

$\mu_{J,z} = g\mu_B m_J$

где m_J — полное магнитное квантовое число ($m_J = J, J—1, \ldots, -J$).

- Сила, действующая на атом в неоднородном магнитном поле,

$$F_z = \frac{\partial B}{\partial z}\mu_{J,z}$$

где $\partial B/\partial z$ — градиент магнитной индукции.

- Частота ларморовой прецессии

$$\omega_Л = eB/(2m)$$

где *m* — масса электрона.

- Энергия атома в магнитном поле

$$E = -\mu_{J,z}B$$

- Величина расщепления спектральной линии при эффекте Зеемана:

а) сложном (аномальном)

$\Delta\omega = (m''_J g'' - m'_J g')\omega_Л$

где m''_J, m'_J и g", g' — магнитные квантовые числа и множители Ланде соответствующих термов;

б) простом (нормальном)

$\Delta\omega = 0, \pm\,\omega_Л$

- Правила отбора для квантовых чисел S, L, J и m_S, m_L, m_J:

$\Delta S = 0$; $\Delta m_S = 0$;

$\Delta L = \pm\,1$; $\Delta m_L = 0, \pm 1$

$\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta m_J = 0, \pm 1$

Не осуществляются переходы $J = 0 \to J = 0$, а при $J = 0$ — переходы $m_J = 0 \to m_J = 0$.

Вопросы и задачи

1. Какое максимальное число *s*-, *p*- и *d*-электронов может находиться в электронных *K*-, *L*- и *M*- слоях атома?

2. Используя принцип Паули, указать, какое максимальное число N_{max} электронов в атоме могут иметь одинаковыми следующие квантовые числа: 1) n, l, m, m_s', 2) n, l, m; 3) n, l; 4) n.

3. Заполненный электронный слой характеризуется квантовым числом $n = 3$. Указать число N электронов в этом слое, которые имеют одинаковые следующие квантовые числа: 1) m_s=+ 1/2;

2) $m = 2$; 3) m_s = -1/2 и m= 0; 4) m_s = + 1/2 и l=2.

4. Найти число N электронов в атомах, у которых в основном состоянии заполнены: 1) *K*- и *L*- слои, 3*s*-оболочка и наполовину 3*p*-оболочка; 2) *K*,-, *L*- и *M*-слои и 4*s*-, 4*p*- и 4*d*-оболочки. Что это за атомы?

5. Написать формулы электронного строения атомов: 1) бора; 2) углерода; 3) натрия.

Векторная модель атома. Спектральные термы

6. Как можно согласовать использование векторной модели атома с соотношением неопределенностей для проекций момента импульса?

7. Электрон в атоме водорода находится в *p*-состоянии. Определить возможные значения квантового числа j и возможные значения (в единицах $\hbar$) полного момента импульса $\Im_j$, электрона. Построить соответствующие векторные диаграммы.

8. В возбужденном атоме гелия один из электронов находится в *p*-состоянии, другой в *d*-состоянии. Найти возможные значения полного орбитального квантового числа L и соответствующего ему момента импульса $\Im_L$. (в единицах $\hbar$). Построить соответствующие векторные диаграммы.

9. Определить угол φ между орбитальными моментами импульсов двух электронов, один из которых находится в *d*-состоянии, другой — в *f*-состоянии, при следующих условиях: 1) полное орбитальное квантовое число $L = 3$; 2) искомый угол — максимальный;

3) искомый угол—минимальный.

10. Система из трех электронов, орбитальные квантовые числа l_1, l_2, l_3 которых соответственно равны 1, 2, 3, находятся в *S*-состоянии. Найти угол $\varphi_{1,\,2}$ между орбитальными моментами импульса первых двух электронов.

11. Каковы возможные значения полного момента импульса $\Im_j$ электрона, находящегося в *d*-состоянии? Чему равны при этом углы φ между спиновым моментом импульса и орбитальным?

12. Спиновый момент импульса двухэлектронной системы определяется квантовым числом $S = 1$. Найти угол φ между спиновыми моментами импульса обоих электронов.

13. Система, состоящая из двух электронов, находится в состоянии с $L = 2$. Определить возможные значения угла φ между орбитальным моментом импульса *p*-электрона и полным орбитальным моментом импульса $\Im_J$ системы.

14. Найти возможные значения угла между спиновым моментом импульса и полным моментом: 1) одноэлектронной системы, состоящей из *d*-электрона; 2) двухэлектронной системы с $J = 2$.

15. Определить возможные значения (в единицах $\hbar$) проекции $\Im_{sz}$ спинового момента импульса электронной системы, находящейся в состоянии $^3D_3$, на направление полного момента.

16. Определить возможные значения квантового числа J электронной системы, для которой: 1) $S = 2$ и $L = 1$; 2) $S = 1$ и $L = 3$. Найти (в единицах ħ) возможные значения полного момента импульса $\Im_J$ системы и построить соответствующие векторные диаграммы.

17. Определить возможные значения квантового числа J, соответствующего полному моменту импульса $\Im_s$ электронной системы, у которой L = 3, а S принимает следующие значения: 1) 3/2; 2) 2; 3) 5/2; 4) 4. Построить соответствующие векторные диаграммы.

Практическое занятие №5

Основные формулы

• Диполь есть система двух точечных электрических зарядов равных по размеру и противоположных по знаку, расстояние l между которыми значительно меньше расстояния r от центра диполя до точек наблюдения.

Вектор **l** проведенный от отрицательного заряда диполя к его положительному заряду, называется плечом диполя.

Произведение заряда $|Q|$ диполя на его плечо **l** называется электрическим моментом диполя: $\mathbf{p}=|Q|\mathbf{l}$.

Напряженность поля диполя

$$E=\frac{p}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^3}\sqrt{1+3\cos^2\alpha}$$

где p - электрический момент диполя; r - модуль радиуса-вектора, проведенного от центра диполя к точке, напряженность поля в которой нас интересует; α - угол между радиусом-вектором **r** и плечом **l** диполя

Напряженность поля диполя в точке, лежащей на оси диполя (α=0), $E=\frac{p}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon r^3}$ и в точке, лежащей на перпендикуляре к плечу диполя, восставленном из его середины ($\alpha=\frac{\pi}{2}$),

$$E=\frac{p}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^3}.$$

- Потенциал поля диполя
- $\varphi=\frac{p}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2}\cos\alpha..$

Потенциал поля диполя в точке, лежащей на оси диполя (α=0),

$$\varphi=\frac{p}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2}$$

и в точке, лежащей на перпендикуляре к плечу диполя, восставленном из его середины ($\alpha=\pi/2$), φ = 0.

- Механический момент, действующий на диполь с электрическим моментом **p**, помещенный в однородное электрическое поле с напряженностью
- **E**, **M=[pE]**, или $M=pE\sin\alpha$,

где α - угол между направлениями векторов **p** и **E**.

В неоднородном электрическом поле кроме механического момента (пары сил) на диполь действует еще некоторая сила. В случае поля, обладающего симметрией относительно оси x, сила выражается соотношением

$$F_x = p\frac{\partial E}{\partial x}\cos\alpha,$$

где $\frac{\partial E}{\partial x}$ - частная производная напряженности поля, характеризующая степень неоднородности поля в направлении оси x.

При $\alpha > \pi/2$ сила F_x положительна. Это значит, что под действием ее диполь втягивается в область сильного поля.

- Поляризованность (при однородной поляризации)

$$P = \frac{1}{\Delta V}\sum_{i=1}^{N} p_i,$$

где p_i - электрический момент отдельной (i-й) молекулы (или атома); N - число молекул, содержащихся в объеме ΔV.

- Связь поляризованности с напряженностью E среднего макроскопического поля в диэлектрике $P=æ\,\varepsilon_0 E$, где æ - диэлектрическая восприимчивость; ε_0 - электрическая постоянная.
- Связь диэлектрической проницаемости ε с диэлектрической восприимчивостью $\varepsilon = 1+æ$.
- Напряженность E среднего макроскопического поля в диэлектрике связана с напряженностью E_0 внешнего поля соотношениями $E=E_0/\varepsilon$ и $E=E_0 - P/\varepsilon_0$.
- Напряженность $E_{лок}$ локального поля для неполярных жидкостей и кристаллов кубической сингонии выражается формулами

$$E_{лок} = E + \frac{1}{3}\frac{P}{\varepsilon_0} \text{ и } E_{лок} = \frac{\varepsilon+2}{3\varepsilon}E_0.$$

- Индуцированный электрический момент молекулы

$$p = \alpha\varepsilon_0 E_{лок},$$

где α - поляризуемость молекулы ($\alpha_e+\alpha_a$, где α_e - электронная поляризуемость; α_a - атомная поляризуемость).

- Связь диэлектрической восприимчивости с поляризуемостью молекулы

$$æ/(æ+3)=\alpha n/3$$

где n - концентрация молекул.

- Уравнение Клаузиуса - Мосотти

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{1}{3}\alpha n, \text{ или } \frac{M}{\rho}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{1}{3}\alpha N_A,$$

где M - молярная масса вещества; ρ - плотность вещества.

- Формула Лоренц- Лорентца

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{1}{3}\alpha_e n, \text{ или } \frac{M}{\rho}\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{1}{3}\alpha_e N_A,$$

где n - показатель преломления диэлектрика; α_e- электронная поляризуемость атома или молекулы. Ориентационная поляризуемость молекулы $\alpha_{op}=p^2/(3\varepsilon_0\kappa T)$,

где p - электрический момент молекулы; κ - постоянная Больцмана; T - термодинамическая температура.

- Формула Дебая - Ланжевена

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{1}{3}\left(\alpha+\frac{p^2}{3\varepsilon_0\kappa T}\right)n \text{ или } \frac{M}{\rho}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{1}{3}\left(\alpha+\frac{p^2}{3\varepsilon_0\kappa T}\right)N_A.$$

Примеры решения задач

Пример 1. В атоме йода, находящемся на расстоянии r=1 нм от альфа-частицы, индуцирован электрический момент p= $1{,}5*10^{-32}$ Кл·м. Определить поляризуемость α атома йода.

Решение. По определению поляризуемости, она может быть выражена по формуле $\alpha=p/\varepsilon_0 E_{лок}$, где p - индуцированный электрический момент атома; $E_{лок}$ напряженность локального поля, в котором этот атом находится.

В данном случае таким полем является поле, созданное α-частицей. Напряженность этого поля определяется выражением

$$E_{лок}=E=\frac{2|e|}{4\pi\varepsilon_0 r^2}.$$

Подставив выражение $E_{лок}$, найдем

$$\alpha=2\pi r^2 p/|e|.$$

Произведя вычисления по этой формуле, получим $\alpha=5{,}9\cdot10^{-30}$ м^3.

Пример 2. Криптон находится под давлением p=10 МПа при температуре T= 200 К, Определить: 1) диэлектрическую проницаемость ε криптона; 2) его поляризованность P, если напряженность E_0 внешнего электрического поля равна 1 МВ/м. Поляризуемость α криптона равна $4{,}5\cdot10^{-29}$ м^3,

Р е ш е н и е. 1. Для определения диэлектрической проницаемости криптона воспользуемся уравнением Клаузиуса - Мосотти, записанным в виде

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{1}{3}\alpha n$$

где n - концентрация атомов криптона. Выразим из этой формулы диэлектрическую проницаемость:

$$\varepsilon = \frac{1 + 2/3\,\alpha n}{1 - 1/3\,\alpha n}.$$

Так как концентрация молекул (атомов) связана с давлением и темпратурой соотношением $n = p/(\kappa T)$, то

Выразив все величины, входящие в эту формулу, в единицах СИ (α=4,5·10^{-29} м^3, p=10МПа=10^7 Па, κ =1,38·10^{-23}Дж/К, T=200 К) и произведя вычисления, получим ε=1,17

2. По определению, поляризованность

$$\vec{P} = \frac{1}{\Delta V}\sum \vec{p}_i,$$

где $\mathbf{p}_i$ - электрический дипольный момент, индуцированный в i-м атоме; N - число атомов в объеме ΔV. В однородном электрическом поле все p_i совпадают по модулю и направлению, поэтому геометрическую сумму можно заменить на арифметическую. Обозначив $|p_i|=p$, получим

$$P = \frac{Np}{\Delta V}$$

Отношение числа N атомов к объему ΔV есть концентрация n атомов. Тогда P=np.

Так как электрический дипольный момент атома пропорционален напряженности $E_{лок}$ локального поля ($p=\alpha\varepsilon_0 E_{лок}$), то поляризованность $P=\alpha\varepsilon_0 n E_{лок}$

Выразив $E_{лок}$ через напряженность E_0 внешнего поля ($E_{лок}=3\varepsilon E_0/(\varepsilon+2)$) и n через давление p и температуру T $(n=p/\kappa T)$, получим

$$P = \frac{3\alpha\varepsilon_0\varepsilon p}{(\varepsilon + 2)\kappa T}E_0.$$

Подставим числовые значения и произведем вычисления (при этом воспользуемся значением ε=1,17 найденным в п. 1 данного примера):

P=1,60·10^{-6} Кл/м^2=1,60 мкКл/м^2.

Пример 3. Жидкий бензол имеет плотность ρ=899 кг/м^3 и показатель преломления n= 1,50. Определить: 1) электронную поляризуемость α_e молекул бензола; 2) диэлектрическую проницаемость ε паров бензола при нормальных условиях.

Р е ш е н и е. 1. Для определения электронной поляризуемости воспользуемся формулой Лоренц -Лорентца:

$$\frac{M}{\rho}\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{1}{3}\alpha_e N_A,$$

Откуда

$$\alpha_e=\frac{3M(n^2-1)}{\rho N_A(n^2+2)}. \qquad (1)$$

В полученное выражение входит молярная масса M бензола. Найдем ее. Так как химическая формула бензола C_6H_6, то относительная молекулярная масса M_r=6·12+6·1=78. Следовательно, молярная масса M=78·10^{-3} кг/моль.

Подставим в формулу (1) числовые значения физических величин и произведем вычисления:

$$\alpha_e=\frac{3*78*10^{-3}[(1.50)^2-1]}{899*6.02*10^{23}[(1.50)^2+2]}\text{ м}^3 = 1{,}27*10^{-28}\text{ м}^3.$$

2. Диэлектрическую проницаемость паров бензола найдем, воспользовавшись уравнением Клаузиуса - Мосотти:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{1}{3}\alpha n, \qquad (2)$$

где n - концентрация молекул бензола.

Заметим, что молекулы бензола неполярны и поэтому обладают только двумя типами поляризации: электронной и атомной, причем атомная поляризация мала и ею можно пренебречь, считая $\alpha \approx \alpha_e$. Кроме того, при нормальных условиях ε мало отличается от единицы и приближенно можно считать $\varepsilon+2\approx 3$. Учитывая эти соображения, формулу (2) можно упростить: $\varepsilon-1\approx\alpha_e n$, откуда $\varepsilon = 1+\alpha_e n$.

При нормальных условиях концентрация n молекул известна и равна числу Лошмидта ($n_л$=2,69·10^{19}см$^{-3}$). Выразим концентрацию молекул бензола в СИ (n=2,69·10^{25} м$^{-3}$) и произведем вычисления:

$\varepsilon = 1 + 1{,}27\cdot10^{-28}\cdot2{,}69\cdot10^{25} = 1{,}00342$.

Вопросы и задачи

1. Определить напряженность E и потенциал φ поля, создаваемого диполем с электрическим моментом p=4 пКл·м на расстоянии r=10 см от центра диполя, в направлении, составляющем угол α=60° с вектором электрического момента.

2. Диполь с электрическим моментом p= 1 пКл·м равномерно вращается с частотой n= 10^3 с$^{-1}$ относительно оси, проходящей через центр диполя и перпендикулярной его плечу. Вывести закон изменения потенциала как функцию времени в некоторой точке, отстоящей от центра диполя на r= 1 см и лежащей в плоскости вращения диполя. Принять, что в начальный момент времени потенциал φ_0 интересующей нас точки равен нулю. Построить график зависимости $\varphi(t)$.

3. Диполь с электрическим моментом p= 1 пКл·м равномерно с вращается с угловой скоростью ω= 10^4 рад/с относительно оси, перпендикулярной плечу диполя и проходящей через его центр. Определить среднюю потенциальную энергию <П> заряда Q=1 нКл, находящегося на расстоянии r=2 см от центра диполя и лежащего в плоскости вращения, за время, равное: 1) полупериоду (от t_1=0 до $t_2=T/2$); 2) в течение времени $t>>T$. В начальный момент считать П=0.

4. Два диполя с электрическими моментами p_1=1 пКл·м и p_2=4 пКл·м находятся на расстоянии r=2 см друг от друга. Найти силу их взаимодействия, если оси диполей лежат на одной прямой.

Поляризация диэлектриков

5. Указать, какими типами поляризации (электронной - *е*, атомной - а, ориентационной - о) обладают следующие атомы н молекулы: 1) Н; 2) Не; 3) O_2; 4) HCl; 5) H_2O; 6) СО; 7) CO_2; 8) CH_3; 9) CCl_4.

6. Молекула HF обладает электрическим моментом p= $6{,}4\cdot10^{-30}$ Кл·м. Межъядерное расстояние $d=92$ пм. Найти заряд Q такого диполя и объяснить, почему найденное значение Q существенно отличается от значения элементарного заряда $|e|$.

7. Расстояние d между пластинами плоского конденсатора равно 2 мм, разность потенциалов U=1,8 кВ. Диэлектрик - стекло. Определить диэлектрическую восприимчивость χ стекла и поверхностную плотность σ' поляризационных (связанных) зарядов на поверхности стекла.

8. Металлический шар радиусом R=5 см окружен равномерно слоем фарфора толщиной d=2 см. Определить поверхностные плотности σ'_1 и σ'_2 связанных зарядов соответственно на внутренней и внешней поверхностях диэлектрика. Заряд Q шара равен 10 нКл.

9. Эбонитовая плоскопараллельная пластина помещена в однородное электрическое поле напряженностью E_0=2 МВ/м. Грани пластины перпендикулярны линиям напряженности. Определить поверхностную плотность σ' связанных зарядов на гранях пластины.

Электрическое поле в диэлектрике

10. Пространство между пластинами плоского конденсатора заполнено диэлектриком, молекулы которого можно рассматривать как жесткие диполи с электрическим моментом $\mu_М=2\cdot10^{-30}$ Кл·м. Концентрация n диполей равна 10^{26} м$^{-3}$. Определить напряженность E

среднего макроскопического поля в таком диэлектрике, если при отсутствии диэлектрика напряженность E_0 поля между пластинами конденсатора была равна 100 МВ/м. Дезориентирующим действием теплового движения молекул пренебречь.

Поляризованность диэлектрика

11. При какой поляризованности P диэлектрика (ε=5) напряженность $E_{лок}$ локального поля равна 10 МВ/м?

12. Определить поляризованность p стекла, помещенного во внешнее электрическое поле напряженностью E_0=5 МВ/м.

13. Связь поляризуемости α с диэлектрической восприимчивостью χ для неполярных жидкостей и кристаллов кубической сингонии задается выражением $\chi/(\chi+3)=\alpha n/3$, где n - концентрация молекул. При каком наибольшем значении χ погрешность в вычислении α не будет превышать 1 % , если воспользоваться приближенной формулой $\chi\approx\alpha n$?

14. При каком наибольшем значении произведения αn формула Клаузиуса - Мосотти $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)=\alpha n/3$ Может быть заменена более простой $\varepsilon = 1 +\alpha n$ при условии, что погрешность в вычислении ε не превысит 1% ?

Практическое занятие №6

Основные формулы

- Приведенная масса двухатомной молекулы

$\mu = m_1 m_2 (m + m_2)$,

где m_1 и m_2 — массы атомов, входящих в состав молекулы.

- Собственная круговая частота осциллятора

$$\omega = \sqrt{\beta / \mu},$$

где β — коэффициент квазиупругой силы.

- Нулевая собственная волновая функция одномерного квантового гармонического осциллятора

$$\psi_0 = C_0 \exp\left(-\alpha^2 x^2 / 2\right)$$

где параметр $\alpha = \sqrt{\mu\omega / \hbar}$

- Энергия колебания гармонического осциллятора

$E_n, = \hbar\omega\ (n + 1{,}2)$,

где n — колебательное квантовое число ($n = 0, 1, 2, 3, \ldots$).

Для квантового числа n существует правило отбора, согласно которому $\Delta n = \pm 1$.

- Нулевая энергия

$E_0 = {}^1/_2\, \hbar\omega$

- Максимальное значение квантового числа v

$\upsilon_{max} = \frac{1}{2\gamma} - 1$

- Максимальная энергия колебательного движения

$E_d = \hbar\omega(4\gamma)$.

- Энергия диссоциации двухатомной молекулы

$$E_d = \frac{\hbar\omega}{4\gamma}(1 - 2\gamma).$$

Вопросы и задачи

1. Изобразить графически зависимость $\psi_0(x)$ и $[\psi_0(x)]^2$ Для нулевой собственной волновой функции осциллятора.

2. Используя условие нормировки, определить нормировочный множитель C_0 нулевой собственной волновой функции осциллятора.

3. Рассматривая молекулу как квантовый гармонический осциллятор, находящийся в основном состоянии ($n = 0$), найти амплитуду A классических колебаний, выразив ее через параметр α.

4. Гармонический осциллятор находится в основном состоянии (n = 0). Какова вероятность W обнаружения частицы в области (—$A<x<A$}, где A — амплитуда классических колебаний?

5. Определить среднюю потенциальную энергию $\{U(x)\}$ гармонического осциллятора, находящегося в основном состоянии, выразив ее через нулевую энергию E_0.

6. Собственная круговая частота со колебаний молекулы водорода равна $8{,}08 \cdot 10^{14}$ $с^{-1}$. Найти амплитуду A классических колебаний молекулы.

Практическое занятие №7

Основные формулы

- Приведенная масса двухатомной молекулы

$\mu = m_1 m_2 (m + m_2)$,

где m_1 и m_2 — массы атомов, входящих в состав молекулы.

- Собственная круговая частота осциллятора

- Момент инерции двухатомной молекулы относительно оси, проходящей через ее центр инерции перпендикулярно прямой, соединяющей ядра атомов,

$J = \mu d^2$

где μ — приведенная масса молекулы; d — межъядерное расстояние.

- Вращательная постоянная

$B = \hbar^2/(2¥)$.

- Энергия вращательного движения двухатомной молекулы

$E_{¥} = B¥\,(¥+1)$,

где ¥—вращательное квантовое число (¥ =0, 1, 2, . . .).

- Спектроскопическое волновое число

$\acute{v} = 1/\lambda$,

где λ—длина волны излучения.

- Энергия ε фотона излучения связана с спектроскопическим волновым числом v соотношением

$\varepsilon = 2\pi\hbar c\acute{v}$,

где c — скорость распространения электромагнитного излучения.

Примеры решения задач

Пример 1. Для молекулы HF определить: 1) момент инерции J, если межъядерное расстояние d = 91,7 им; 2) вращательную постоянную B; 3) энергию, необходимую для возбуждения молекулы на первый вращательный уровень.

Решение. 1. Если воспользоваться формулой приведенной массы μ молекулы, то ее момент инерции можно выразить соотношением

$$J = \mu d^2, \text{ или } \quad J = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2,$$

где m_1 и m_2 — массы атомов водорода и фтора.

Приведенную массу молекулы удобно сначала выразить в а. е. м.

$$\mu = \frac{1 \cdot 19}{1+19} а.е.м = 0,95 а.е.м.$$

Выразив приведенную массу в единицах СИ $\mu = 0,95 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг = $1,59 \cdot 10^{-27}$ кг), найдем момент инерции молекулы HF:

$J = 1,33 \cdot 10^{-47}$ кг/м^2

2. Вращательная постоянная B с учетом выражения для ¥ равна

$B = \hbar/(2\mu d^2)$

Подставив значения h, μ, d и произведя вычисления, получим

$B = 4,37 \cdot 10^{-22}$ *Дж* или $B = 2,73$ мэВ.

3. Энергия, необходимая для возбуждения молекулы на первый вращательный уровень, равна разности энергий молекулы.

Вопросы и задачи

1. Найти момент импульса $\Im$ двухатомной молекулы, соответствующий низшему возбужденному состоянию.

2. Определить изменение $\Delta\Im$ момента импульса двухатомной молекулы при переходе ее с первого вращательного уровня на второй.

3. Определить угловую скорость ω вращения молекулы S_2, находящейся на первом возбужденном вращательном уровней Межъядерное расстояние d =189 пм.

4. Вычислить вращательную постоянную B для молекулы CO, если межъядерное расстояние d = 113 пм. Ответ выразить в миллиэлектрон-вольтах.

5. Найти момент импульса $\Im$ молекулы кислорода, вращательная энергия $E_{¥}$ которой равна 2,16 мэВ.

6. Найти момент инерции J и межъядерное расстояние d молекулы CO, если интервалы ΔE между соседними линиями чисто вращательного спектра испускания молекул CO равны 0,48 мэВ.

7. Определить для молекулы HC1 вращательные квантовые числа ¥ двух соседних уровней, разность энергий $\Delta E_{¥+1,\, ¥}$, которых равна 7,86 мэВ.'

8. Для молекулы N_2 найти: 1) момент инерции J, если межъядсрное расстояние d = =110пм; 2) вращательную постоянную B; 3) изменение $|\Delta E|$ энергии при переходе молекулы с третьего вращательного энергетического уровня на второй. Относительная масса A_N= =14.

9. Для молекулы O_2 найти: 1)приведенную массу μ; 2) межъядерное расстояние *d*, если вращательная постоянная B = 0,178 мэВ; 3) угловую скорость ω вращения, если молекула находится на первом вращательном энергетическом уровне. Относительная атомная масса A_o= =16.

10. Для молекулы NO найти: 1) момент инерции *J* молекулы, если межъядерное расстояние *d* = 115 пм; 2) вращательную постоянную *B* молекулы; 3) температуру *T*, при которой средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы равна энергии, необходимой для ее возбуждения на первый вращательный энергетический уровень. Относительные атомные массы A_N и A_O равны соответственно 14 и 16.

11. Установить числовое соотношение между энергией ε излучения и спектроскопическим волновым числом ύ.

12. Найти расстояние *d* между ядрами молекулы CH, если интервалы Δύ между соседними линиями чисто вращательного спектра испускания данной молекулы равны 29 $см^{-1}$.

13. Определить, насколько изменится импульс молекул азота при испускании спектральной линии с длиной волны λ = 1250 мкм, которая принадлежит чисто вращательному спектру.

14. Длины волн λ_1 и λ_1 двух соседних спектральных линии в чисто вращательном спектре молекулы HC1 соответственно равны 117 и 156 мкм. Вычислить вращательную постоянную ($см^{-1}$) для молекулы HC1.

15. Будет ли монохроматическое электромагнитное излучение с длиной волны λ = 3 мкм возбуждать вращательные и колебательные уровни молекулы HF, находящейся в основном состоянии?

Практическое занятие №8

Основные формулы

- Приведенная масса двухатомной молекулы

$$\mu = m_1 m_2 (m + m_2),$$

где m_1 и m_2 — массы атомов, входящих в состав молекулы.

- Собственная круговая частота осциллятора

$$\omega = \sqrt{\beta/\mu},$$

где β — коэффициент квазиупругой силы.

- Нулевая собственная волновая функция одномерного квантового гармонического осциллятора

$$\psi_0 = C_0 \exp\left(-\alpha^2 x^2/2\right)$$

где параметр $\alpha = \sqrt{\mu\omega/\hbar}$

- Энергия колебания гармонического осциллятора

$E_n, = \hbar\omega\,(n + 1{,}2)$,

где n — колебательное квантовое число ($n = 0, 1, 2, 3, \ldots$).

Для квантового числа n существует правило отбора, согласно которому $\Delta n = \pm 1$.

- Нулевая энергия

$E_0 = {}^1/_2\,\hbar\omega$

- Энергия колебания ангармонического осциллятора

$E_v = \hbar\omega\,[(v + ½) - \gamma(v + {}^1/_2)^2]$,

где v — колебательное квантовое число ($v = 0, 1,2,\ldots$); γ — коэффициент ангармоничности; Δv — любое целое число. Для квантового числа v нет правила отбора, поэтому Δv может принимать любые целочисленные значения.

- Разность энергий двух соседних колебательных уровней

$\Delta E_{v+1,\,v} = \hbar\omega\,[1-2\gamma(v+1)]$

- Максимальное значение квантового числа v $\upsilon_{max} = \frac{1}{2\gamma} - 1$

- Максимальная энергия колебательного движения

$E_d = \hbar\omega(4\gamma)$.

- Энергия диссоциации двухатомной молекулы

$$E_d = \frac{\hbar\omega}{4\gamma}(1 - 2\gamma).$$

- Момент инерции двухатомной молекулы относительно оси, проходящей через ее центр инерции перпендикулярно прямой, соединяющей ядра атомов, $J = \mu d^2$

где μ — приведенная масса молекулы; d — межъядерное расстояние.

- Вращательная постоянная

$B = \hbar^2/(2\text{¥})$.

- Энергия вращательного движения двухатомной молекулы

$E_{\text{¥}} = B\text{¥}\,(\text{¥}+1)$,

где ¥—вращательное квантовое число (¥ =0, 1, 2, . . .).

- Спектроскопическое волновое число $\acute{\upsilon} = 1/\lambda$,

где λ—длина волны излучения.

- Энергия ε фотона излучения связана с спектроскопическим волновым числом v соотношением $\varepsilon = 2\pi\hbar c\acute{\upsilon}$,

где c — скорость распространения электромагнитного излучения.

Примеры решения задач

Пример 1. Собственная угловая частота ω колебаний молекулы HC1 равна $5{,}63\cdot10^{14}$ с$^{-1}$, коэффициент ангармоничности $\gamma = 0{,}0201$. Определить: 1) энергию $\Delta E_{2,\ 1}$(в электрон-вольтах) перехода молекулы с первого на второй колебательный энергетический уровень;

2) максимальное квантовое число v_{max}; 3) максимальную колебательную энергию $E_{\max}$, 4) энергию диссоциации E_d.

Решение. 1. Энергию перехода $\Delta E_{v+1,\ v}$ между двумя соседними уровнями найдем как разность двух значений колебательной энергии: $\Delta E_{v+1,\ v} = E_{v+1} - E_v$.

Так как колебательная энергия двухатомной молекулы определяется соотношением

$$E_v = \hbar\omega\left[\left(v+\frac{1}{2}\right)-\gamma\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\right], \text{ то}$$

$$\Delta E_{\upsilon+1,\upsilon} = \hbar\omega\left\{\left[\left(\upsilon+\frac{3}{2}\right)-\gamma\left(\upsilon+\frac{3}{2}\right)^2\right]-\left[\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)-\gamma\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)^2\right]\right\} = \hbar\omega\left[1-2\gamma(\upsilon+1)\right]$$

Подставив значения h, ω, γ и произведя вычисления, найдем

$\Delta E_{2,\,1} = 1{,}09\cdot10^{-19}$ Дж, или

$\Delta E_{2,\,1} = 0{,}682$ эВ.

2. Максимальное квантовое число v_{max} найдем, приравняв разность соседних энергетических уровней нулю:

$$\Delta E_{\upsilon+1,\upsilon} = \hbar\omega\left[1-2\gamma\left(\upsilon_{\max}+1\right)\right]=0$$

или 1-2γ(ν_{max}+1) = 0, откуда

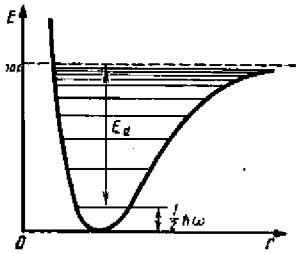
$$\upsilon_{\max} = \frac{1}{2\gamma}-1 \tag{2}$$

Подставив сюда значение γ и округлив до ближайшего (снизу) целого значения найденного $\nu_{\max}$ получим

3. Максимальную колебательную энергию E_{max} найдем, если в выражение (1) вместо ν подставим $\nu_{\max}$ формулу (2)

$$E_{\max} = \hbar\omega\left[\left(\frac{1}{2\gamma}-1+\frac{1}{2}\right)-\gamma\left(\frac{1}{2\gamma}-1+\frac{1}{2}\right)^2\right]$$

Выполняя простые преобразования и пренебрегая γ/4 по сравнению с γ/(4γ), получаем



$E_{\max} = \hbar\omega/(4\gamma)$.

Подставим значения h, ω, γ и произведем вычисления:

$E_{\max} = 7{,}38\cdot10^{-19}$Дж, или $E_{\max} = 4{,}61$ эВ

4. Энергия диссоциации есть энергия, которую необходимо затратить, чтобы отделить атомы в молекуле друг от друга и удалить их без сообщения им кинетической энергии на расстояние, на котором взаимодействие атомов пренебрежимо мало. На рис 48.1 эта энергия отвечает переходу с нулевого колебательного уровня на самый высокий возбужденный, соответствующий $\nu_{\max}$. Тогда энергия диссоциации

$E_d = E_{\max} - E_0 = \dfrac{\hbar\omega}{4\gamma} - \dfrac{1}{2}\hbar\omega$ или $E_d = \dfrac{\hbar\omega}{4\gamma}(1-2\gamma)$

Заменив $\hbar\omega/(4\gamma)$ на $E_{\max}$ получим

$E_d = E_{max}(1 - 2\gamma)$.

Произведя вычисления, найдем E_d =4,43 эВ на первом и нулевом вращательных уровнях.

Так как вращательная энергия двухатомной молекулы выражается соотношением $E_{¥}$ = =B¥(¥+1), то разность энергий двух соседних вращательных уровней

$\Delta E_{¥+1}$, ¥ = $E_{¥+1}$ - $E_{¥}$ = {[B(¥ + 1)(¥ + 2)] – [B¥(¥ + 1)]}

После упрощений получим

$\Delta E_{¥+1,}$ ¥=2B(¥ + 1)

Положив здесь ¥ = 0, найдем значение энергии, необходимое для возбуждения молекулы с нулевого уровня на первый:

$\Delta E_{1,0} = 2B = 5{,}46$мэВ.

Вопросы и задачи

1. Определить среднюю потенциальную энергию $\{U(x)\}$ гармонического осциллятора, находящегося в основном состоянии, выразив ее через нулевую энергию E_0.

2. Собственная круговая частота со колебаний молекулы водорода равна $8{,}08 \cdot 10^{14}$ $с^{-1}$. Найти амплитуду A классических колебаний молекулы.

3. Зная собственную круговую частоту со колебаний молекулы СО ($\omega = 4{,}08 \cdot 10^{14}$ $с^{-1}$), найти коэффициент β квазиупругой силы.

4. Определить энергию $E_{возб}$ возбуждения молекулы НС1 с нулевого колебательного энергетического уровня на первый, если известны собственная круговая частота $\omega = 5{,}63 \cdot 10^{14}$ $с^{-1}$и коэффициент ангармоничности $\gamma = 0{,}0201$.

5. Определить число N колебательных энергетических уровней, которое имеет молекула НВг, если коэффициент ангармоничности $\gamma = 0{,}0208$.

6. Во сколько раз отличаются максимальная и минимальная (отличная от нуля) разности двух соседних энергетических уровней для молекулы H_2($\gamma = 0{,}0277$)?

7. Определить максимальную колебательную энергию E_{max} молекулы O_2, для которой известны собственная круговая частота $\omega = 2{,}98\text{-}10^{14}$ $с^{-1}$ и коэффициент ангармоничности $\gamma = 9{,}46 \cdot 10^{-3}$.

8. Определить энергию диссоциации D (в электрон-вольтах) молекулы СО, если ее собственная частота $\omega = 4{,}08\text{-}10^{14}$ $с^{-1}$ и коэффициент ангармоничности $\gamma = 5{,}83 \cdot 10^{-3}$. Изобразить на потенциальной кривой схему колебательных энергетических уровней и отметить на ней энергию диссоциации.

9. Найти коэффициент ангармоничности γ молекулы N_2, если ее энергия диссоциации $D = 9{,}80$эВ и собственная круговая частота ($\omega = 4{,}45\text{-}10^{14}$ $с^{-1}$. На потенциальной кривой изобразить схему энергетических уровней молекулы и отметить на ней энергию диссоциации.

10. Молекула NO переходит из низшего возбужденного состояния в основное. Определить длину волны γ испущенного при этом фотона, если собственная круговая частота ω =3,59-10^{14} $с^{-1}$ и коэффициент ангармоничности γ = 8,73-10^{-3}. На потенциальной кривой изобразить схему колебательных энергетических уровней молекулы и отметить на ней соответствующий энергетический переход.

11. Определить среднюю потенциальную энергию $\{U(x)\}$ гармонического осциллятора, находящегося в основном состоянии, выразив ее через нулевую энергию E_0.

12. Собственная круговая частота со колебаний молекулы водорода равна $8{,}08 \cdot 10^{14}$ $с^{-1}$. Найти амплитуду *A* классических колебаний молекулы.

13. Зная собственную круговую частоту со колебаний молекулы СО ($\omega = 4{,}08 \cdot 10^{14}$ $с^{-1}$), найти коэффициент β квазиупругой силы.

14. Определить энергию $E_{возб}$ возбуждения молекулы НС1 с нулевого колебательного энергетического уровня на первый, если известны собственная круговая частота ω =$5{,}63 \cdot 10^{14}$ $с^{-1}$и коэффициент ангармоничности γ = 0,0201.

15. Определить число *N* колебательных энергетических уровней, которое имеет молекула НВг, если коэффициент ангармоничности γ = 0,0208.

16. Во сколько раз отличаются максимальная и минимальная (отличная от нуля) разности двух соседних энергетических уровней для молекулы H_2(γ = 0,0277)?

17. Определить максимальную колебательную энергию E_{max} молекулы O_2, для которой известны собственная круговая частота ω = 2,98-10^{14} $с^{-1}$ и коэффициент ангармоничности $\gamma = 9{,}46 \cdot 10^{-3}$.

Практическое занятие №9

Основные формулы

 Связь между молярной (C_m) и удельной (с) теплоемкостями газа

$C_m=cM$, где M — молярная масса газа.

 Молярные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении соответственно равны

$C_v=iR/2$; $C_p=(i+2)R/2$

где i — число степеней свободы; R — молярная газовая постоянная.

 Уравнение Майера

$C_p—C_v=R$.

 Внутренняя энергия идеального газа

$U=N\langle\varepsilon\rangle$ или $U=\nu C_v T$,

где $\langle\varepsilon\rangle$—средняя кинетическая энергия молекулы; N—число молекул газа; ν — количество вещества.

объем газа; V_2 — его конечный объем.

Первое начало термодинамики:а) при изобарном процессе

$$Q = \Delta U + A = \frac{m}{M} C_v \Delta T + \frac{m}{M} R\Delta T = \frac{m}{M} C_p T$$

б) при изохорном процессе (A=0)

$$Q = \Delta U = \frac{m}{M} C_v \Delta T;$$

в) при изотермическом процессе ($\Delta U=0$)

$$Q = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

г) при адиабатном процессе (Q=0)

$$A = -\Delta U = -\frac{m}{M} C_v \Delta T .$$

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить удельные теплоемкости c_v и c_p смеси неона и водорода. Массовые доли газов соответственно равны $\omega_1=0{,}8$ и $\omega_2=0{,}2$. Значения удельных теплоемкостей газов взять из примера 1.

Решение. Удельную теплоемкость смеси при постоянном объеме c_v найдем из следующих рассуждений. Теплоту, необходимую для нагревания смеси на ΔT, выразим двумя соотношениями:

$$Q=c_v(m_1+m_2)\Delta T \quad (1)$$

где c_v — удельная теплоемкость смеси; m_1 — масса неона; m_2 — масса водорода, и

$$Q=(c_{v1}m_1+ c_{v2}m_2)\Delta T \quad (2)$$

где c_{v1} и c_{v2} — удельные теплоемкости неона и водорода соответственно.

Приравняв правые части выражений (1) и (2) и разделив обе части полученного равенства на ΔT, найдем

$c_v(m_1+m_2)= c_{v1}m_1+ c_{v2}m_2$,

откуда

$$c_v = c_{v1}\frac{m_1}{m_1+m_2} + c_{v2}\frac{m_2}{m_1+m_2}$$

Отношения $\omega_1=m_1/(m_1+m_2)$ и $\omega_1=m_2/(m_1+m_2)$ выражают массовые доли соответственно неона и водорода. С учетом этих обозначений последняя формула, примет вид

$$c_v=c_{v1}\omega_1+ c_{v2}\omega_2.$$

Подставив в эту формулу числовые значения величин, найдем

$c_v=2{,}58$ кДж/(кг·К).

Рассуждая таким же образок, получим формулу для вычисления удельной теплоёмкости смеси при постоянном давлении:

$c_p=c_{p1}\omega_1+ c_{p2}\omega_2$

Произведя вычисления по этой формуле, найдем

$\mathbf{c_p}=3{,}73$ кДж/(кг·К).

Пример 2. Определить количество теплоты, поглощаемой водородом массой $m=0{,}2$ кг при нагревании его от температуры $t_1=0$°С до температуры $t_2=100$ °С при постоянном давлении. Найти также изменение внутренней энергии газа и совершаемую им работу.

Решение. Количество теплоты Q, поглощаемое газом при изобарном нагревании, определяется по формуле

$$Q=mc_p\Delta T, \qquad (1)$$

где m — масса нагреваемого газа; c_p — его удельная теплоемкость при постоянном давлении; ΔT — изменение температуры газа.

Как известно, $c_p = \frac{i+2}{2}\frac{R}{M}$. Подставив это выражение c_p в формулу (1), получим $Q = m\frac{i+2}{2}\frac{R}{M}\Delta T$

Произведя вычисления по этой формуле, найдем Q=291 кДж.

Внутренняя энергия выражается формулой $U = \frac{i}{2}\frac{m}{M}RT$, следовательно, изменение внутренней энергии

$$\Delta U = \frac{i}{2}\frac{m}{M}R\Delta T .$$

После подстановки в эту формулу числовых значений величин и вычислений получим $\Delta U=208$ кДж.

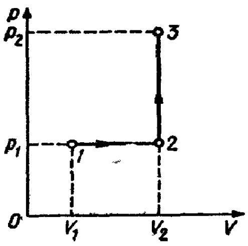


Рис..1

Работу расширения газа определим по формуле, выражающей первое начало термодинамики: $Q=\Delta U+A$, откуда

$A=Q - \Delta U$.

Подставив значения Q и ΔU, найдем

$A = 83$ кДж.

Пример 3. Кислород занимает объем $V_1=1$ м^3 и находится под давлением $p_1=200$ кПа. Газ нагрели сначала при постоянном давлении до объема $V_2=3$ м^2, а затем при постоянном объеме до давления $p_2=500$ кПа. Построить график процесса и найти: 1) изменение ΔU внутренней энергии газа; 2) совершенную им работу A; 3) количество теплоты Q, переданное газу.

Решение. Построим график процесса (рис. 1). На графике точками 1, 2, 3 обозначены состояния газа, характеризуемые параметрами (p_1, V_1, T_1), (p_1, V_2, T_2), (p_2, V_2, T_3).

1. Изменение внутренней энергии газа при переходе его из состояния 1 в состояние 3 выражается формулой

$$\Delta U=c_v m\Delta T,$$

где c_v — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме; m — масса газа; ΔT — разность температур, соответствующих конечному **3** и начальному 1 состояниям, т. е. $\Delta T=T_3 - T_1$. Так как $c_V = \frac{i}{2}\frac{R}{M}$;

где M — молярная масса газа, то

$$\Delta U = \frac{i}{2}\frac{m}{M}R(T_3 - T_1). \qquad (1)$$

Температуры T_1 и T_3 выразим из уравнения Менделеева — Клапейрона ($pV = \frac{m}{M}RT$):

$$T_1 = \frac{Mp_1V_1}{mR};T_2 = \frac{Mp_2V_2}{mR}$$

С учетом этого равенство (1) перепишем в виде

$\Delta U=(i/2)(p_2V_2-p_1V_1)$.

Подставим сюда значения величин (учтем, что для кислорода, как двухатомного газа, $i=5$) и произведем вычисления:

$\Delta U=3{,}25$ МДж. $A=0{,}4$ МДж

Вопросы и задачи

1. Азот массой $m=5$ кг, нагретый на $\Delta T=150$ К, сохранил неизменный объем V. Найти: 1) количество теплоты Q, сообщенное газу; 2) изменение ΔU внутренней энергии; 3) совершенную газом работу A.

2. Водород занимает объем V_1=10 м^3 при давлении p_1=100 кПа. Газ нагрели при постоянном объеме до давления p_2=300 кПа. Определить: 1) изменение ΔU внутренней энергии газа; 2) работу A, совершенную газом; 3) количество теплоты Q, сообщенное газу.

3. При изохорном нагревании кислорода объемом V=50 л давление газа изменилось на Δp=0,5 МПа. Найти количество теплоты Q, сообщенное газу.

4. Баллон вместимостью V=20 л содержит водород при температуре Т=300 К под давлением p=0,4 МПа. Каковы будут температура T_1 и давление p_1, если газу сообщить количество теплоты Q=6 кДж?

5. Кислород при неизменном давлении p=80 кПа нагревается. Его объем увеличивается от V_1=1 м^3 до V_2=3 м^3**.** Определить: 1) изменение ΔU внутренней энергии кислорода; 2) работу A, совершенную им при расширении; 3) количество теплоты Q, сообщенное газу.

6. Азот нагревался при постоянном давлении, причем ему было сообщено количество теплоты Q=21 кДж. Определить работу A, которую совершил при этом газ, и изменение ΔU его внутренней энергии.

7. Кислород массой m=2 кг занимает объем V_1=1 м^3 и находится под давлением p_1=0,2 МПа. Газ был нагрет сначала при постоянном давлении до объема V_2=3 м^3**,** а затем при постоянном объеме до давления p_2=0,5 МПа. Найти: 1) изменение внутренней энергии ΔU газа; 2) совершенную им работу A; 3) количество теплоты Q, переданное газу. Построить график процесса.

8. Гелий массой m=1 г был нагрет на ΔT=100 К при постоянном давлении p. Определить: 1) количество теплоты Q, переданное газу; 2) работу A расширения; 3) приращение ΔU внутренней энергии газа.

9. Какая доля ω_1 количества теплоты Q_1, подводимого к идеальному газу при изобарном процессе, расходуется на увеличение ΔU внутренней энергии газа и какая доля ω_2 — на работу A расширения? Рассмотреть три случая, если газ: 1) одноатомный; 2) двухатомный; 3) трехатомный.

10. Водяной пар расширяется при постоянном давлении. Определить работу A расширения, если пару передано количество теплоты Q=4 кДж.

11. Азот массой m=200 г расширяется изотермически при температуре T=280 К, причем объем газа увеличивается в два раза. Найти: 1) изменение ΔU внутренней энергии газа; 2) совершенную при расширении газа работу А; 3) количество теплоты Q, полученное газом.

12. В цилиндре под поршнем находится азот массой m=0,6 кг, занимающий объем V_1=1,2 м^3 при температуре T=560 К. В результате подвода теплоты газ расширился и занял объем V_2=4,2 м^3, причем температура осталась неизменной. Найти: 1) изменение ΔU внутренней энергии газа; 2) совершенную им работу A; 3) количество теплоты Q, сообщенное газу.

13. Водород массой m=10 г нагрели на ΔT=200 К, причем газу было передано количество теплоты Q=40 кДж. Найти изменение ΔU внутренней энергии газа и совершенную им работу A.'

14. При изотермическом расширении водорода массой m=1 г, имевшего температуру T=280 К, объем газа увеличился в три раза. Определить работу A расширения газа и полученное газом количество теплоты Q.

15. Азот, занимавший объем V_1=10 л под давлением p_1=0,2 МПа, изотермически расширился до объема V_2=28 л. Определить работу А расширения газа и количество теплоты Q, полученное газом.

Практическое занятие №10

Основные формулы

- Молярная внутренняя энергия химически простых (состоящих из одинаковых атомов) твердых тел в классической теории теплоемкости выражается формулой

$$U_m = 3RT,$$

где R — молярная газовая постоянная; T — термодинамическая температура.

- Теплоемкость C системы (тела) при постоянном объеме определяется как производная от внутренней энергии U по температуре, т. е.

$$C = dU/dT.$$

- Закон Дюлонга и Пти. Молярная теплоемкость C_m химически простых твердых тел

$$C_m = 3R$$

- Закон Неймана — Коппа. Молярная теплоемкость химически сложных тел (состоящих из различных атомов)

$$C_m = n \cdot 3R,$$

где n — общее число частиц в химической формуле соединения.

- Среднее значение энергии $\langle\varepsilon\rangle$ квантового осциллятора, приходящейся на одну степень свободы, в квантовой теории Эйнштейна выражается формулой

$$\langle\varepsilon\rangle = \varepsilon_0 + \frac{\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)] - 1}$$

где ε_0 — нулевая энергия ($\varepsilon_0 = {}^1/_2\hbar\omega$); $\hbar$ — постоянная Планка; ω — круговая частота колебаний осциллятора; k — постоянная Больцмана; T — термодинамическая температура.

- Молярная внутренняя энергия кристалла в квантовой теории теплоемкости Эйнштейна определяется по формуле

$$U_m = U_{m0} + 3R\frac{\theta_E}{\exp(\theta_E/T) - 1}$$

где U_{mo} = $3/2R\theta_E$ — молярная нулевая энергия по Эйнштейну; $\theta_E = \hbar\omega/k$ — характеристическая температура Эйнштейна.

- Молярная теплоемкость кристалла в квантовой теории теплоемкости Эйнштейна

$$C_m = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T)-1)^2}$$

При низких температурах $(T \ll \theta_E)$ $C_m = 3R(\theta_E/T)\exp(-\theta_E/T)$.

Вопросы и задачи

1. Вычислить удельные теплоемкости с кристаллов алюминия и меди по классической теории теплоемкости;

2. Пользуясь классической теорией" вычислить удельные теплоемкости с кристаллов NaCI и $CaCl_2$.

3. Вычислить по классической теории теплоемкости теплоёмкость C кристалла бромида алюминия $AlBr_3$ объемом $V=1м^3$. Плотность ρ кристалла бромида алюминия равна $3{,}01\text{-}10^3$ кг/м³.

4. Определить изменение ΔU внутренней энергии кристалла никеля при нагревании его от t=0°С до t_2=3OO°C. Масса m кристалла равна 20г. Теплоёмкость C вычислить.

5. Вывести формулу для средней энергии <ε> классического линейного гармонического осциллятора при тепловом равновесии. Вычислить значение <ε> при T=300K.

6. Определить энергию U и теплоемкость C системы, состоящей из $N=10^{25}$ классических трёхмерных независимых гармонических осцилляторов. Температура T=300K.

7. Определить: 1)среднюю энергию <ε> линейного одномерного квантового осциллятора, при температуре $T=\theta_E$ (θ_E =200K); 2)энергию U системы, состоящей из $N=10^{25}$ квантовых трехмерных независимых осцилляторов, при температуре $T=\theta_E$ (θ_E =300K).

8. Найти частоту ν колебаний атомов серебра по теории теплоемкости Эйнштейна, если характеристическая температура θ_E серебра равна 165K.

9. Во сколько раз изменится средняя энергия <ε> квантового осциллятора, приходящаяся на одну степень свободы, при повышении температуры от $T_1=\theta_E/2$ до $T_2=\theta_E$? Учесть нулевую энергию.

10. Определить отношение $\langle\varepsilon\rangle/\langle\varepsilon_T\rangle$ средней энергий квантового осциллятора к средней энергии теплового движения молекул идеального газа при температуре $T=\theta_E$.

11. Используя квантовую теорию теплоёмкости Эйнштейна, вычислить изменение ΔU_m молярной внутренней энергий кристалла при нагревании его на ΔT=2K от температуры $T=\theta_E/2$.

12. Пользуясь теорией теплоёмкости Эйнштейна, определить изменение ΔUm молярной внутренней энергии кристалла при нагревании его от нуля до $T_1=0,1\theta_E$. Характеристическую температуру θ_E Эйнштейна принять для данного Кристалла равной 300К.

13. Определить относительную погрешность, которая будет допущена, если при вычислений теплоемкости С вместо значения, даваемого теорией Эйнштейна (при $T=\theta_E$), воспользоваться значением, даваемым законом Дюлонга и Пти.

14. Вычислить по теории Эйнштейна молярную нулевую энергию U_{m0} кристалла цинка. Характеристическая температура θ_E для цинка равна 230К.

Практическое занятие №11

Основные формулы

- Частотный спектр колебаний в квантовой теории теплоемкости Дебая задается функцией распределения частот g(ω). Число dZ собственных частот тела, приходящихся на интервал частот от ω до ω dω, определяется выражением

$$dZ = g(\omega)d\nu$$

Для трехмерного кристалла содержащего N атомов,

$$dZ = \frac{gN}{\omega_{\max}^3}\omega^2 d\omega,$$

где $\omega_{\max}$ — максимальная частота, ограничивающая спектр колебаний.

- Энергия U твердого тела связана с средней энергией $\langle\varepsilon\rangle$ квантового осциллятора и функцией распределения частот g(ω) соотношением

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} \langle\varepsilon\rangle g(\omega)d\omega$$

- Молярная внутренняя энергия кристалла по Дебаю

$$U_m = U_{m0} + 3RT\cdot\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\exp(x)-1}dx$$

Где $U_{mo} = \frac{9}{8}R\theta_D$-молярная нулевая энергия кристалла по Дебаю; $\theta_D = \hbar\omega_{\max}/\kappa$-характеристическая температура Дебая.

- Молярная теплоёмкость, кристалла по Дебаю

$$C_m = 3R\left[12(T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3dx}{\exp(x)-1} - \frac{3(\theta_D/T)}{\exp(\theta_D/T-1)}\right]$$

Предельный закон Дебая. В области низких температур ($T \ll \theta_B$) последняя формула принимает вид

$$C_m = \frac{12\pi^3}{5}R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

- Энергия ε фонона связана с круговой частотой ω колебаний классической волны соотношением

$$\varepsilon = \hbar\omega.$$

- Квазиимпульс фонона

$\rho = 2nh/\lambda.$

• Скорость фонона является групповой скоростью звуковых волн в кристалле $-u=d\varepsilon/d\rho$.

При малых значениях энергии фонона дисперсией волн можно пренебречь и тогда групповая и фазовая скорости совпадут:

$$u=\upsilon=\varepsilon/p.$$

Вопросы и задачи

1. Рассматривая в дебаевском приближений твердое тело как систему из продольных и поперечных стоячих волн установить функцию распределения частот $g(\omega)$ для кристалла с трехмерной кристаллической решеткой. При выводе принять, что число собственных колебаний Z ограничено и равно 3N (N - число атомов в рассматриваемом объеме).

2. Зная функцию распределения частот $g(\omega)=\frac{9N}{\omega_{max}^3}\omega^2$ для трехмерной кристаллической решетки, вывести формулу для энергии кристалла, содержащего число N (равное постоянной Авогадро) атомов.

3. Вычислить по теории Дебая молярную нулевую энергию $U_{m,0}$ кристалла меди. Характеристическая температура θ_D меди равна 320К.

4. Определить максимальную частоту ωmax собственных колебаний в кристалле золота по теорий Дебая. Характеристическая температура θD равна 180К.

5. Вычислить максимальную частоту ωmax Дебая, если известно, что молярная теплоемкость C_m серебра при T=20К равна 1,7Дж/(моль·К).

6. Найти отношение изменения ΔUm внутренней энергии кристалла при нагревании его от нуля до $\Delta=0,1\ \theta_D$ к нулевой энергий U_0. Считать $T<<\theta_D$.

7. Пользуясь теорией теплоемкости Дебая, определить изменение ΔUm молярной внутренней энергий кристалла при нагревании его от нуля до $T=0,l\theta_D$. Характеристическую температуру θ_D Дебая принять для данного кристалла равной 300К. Считать $T<<\theta_D$.

8. Используя квантовую теорию теплоемкости Дебая, вычислите изменение ΔUm молярной внутренней энергии кристалла при нагревании его на $\Delta T=2K$ от температуры $T=\theta_D/2$.

9. При нагреваний серебра массой от m=10г от $T_1=10K$ до $T_2=2OK$ было подведено $\Delta Q=0,7l$Дж теплоты. Определить характеристическую температуру θ_D Дебая серебра. Считать $T<<\theta_D$.

10. Определить относительную погрешность, которая будет допущена при вычислении теплоемкости кристалла, если вместо

значения, даваемого теорией Дебая (при $T=\theta_D$), воспользоваться значением, даваемым законом Дюлонга и Пти.

11. Найти отношение θ_E/θ_D характеристических температур Эйнштейна и Дебая.

Указание. Использовать выражения для нулевых энергий, вычисленных по теориям Эйнштейна и Дебая.

12. Рассматривая в дебаевском приближении твердое тело как систему из продольных и Поперечных стоячих волн, установить функцию распределение частот $g(\omega)$ для кристалла с двухмерной решеткой (т. е. кристалла, состоящего из невзаимодействующих слоев). При выводе принять, что число собственных колебаний ограничено и равно 3N (N - число атомов в рассматриваемом объеме).

13. Зная функцию распределения частот $g(\omega)=\frac{6N}{\omega_{max}^3}\omega$ для кристалла с двухмерной решеткой, вывести формулу для внутренней энергий U кристалла, содержащего N (равное постоянной Авогадро) атомов.

14. Вычислить молярную Внутреннюю энергию Um кристаллов с двухмерной решеткой, если характеристическая температура θ_D Дебая равна 350К.

15. Рассматривая в дебаевском приближении твердое тело как систему из продольных и поперечных стоячих волн, установить функцию распределения частот $g(\omega)$ для кристалла с одномерной решеткой (т. е. кристалла, атомы которого образуют цепи, не взаимодействующие друг с другом). При выводе принять, что число собственных колебаний Z ограничено и равно 3N (N - число атомов в рассматриваемом объеме).

16. Зная функцию распределения частот $g(\omega)=3N/\omega_{max}$ для кристалла с одномерной решеткой, вывести формулу для внутренней энергий кристалла, содержащего число N (равное постоянной Авогадро) атомов.

17. Вычислить молярную нулевую энергию U_{max} кристалла с одномерной решеткой, если характеристическая температура θ_D Дебая равна 300К.

Практическое занятие №12

Основные формулы

 Термический коэффициент полезного действия (КПД) цикла в общем случае

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

где Q_1—количество теплоты, полученное рабочим телом (газом) от нагревателя; Q_2—количество теплоты, переданное рабочим телом охладителю.

КПД цикла Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \text{ или } \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где T_1 — температура нагревателя; T_2 — температура охладителя.

 Изменение энтропии

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

где A и B — пределы интегрирования, соответствующие начальному и конечному состояниям системы. Так как процесс равновесный, то интегрирование проводится по любому пути.

 Формула Больцмана

$$S = k \cdot \ln W,$$

где S — энтропия системы; W — термодинамическая вероятность ее состояния; k — постоянная Больцмана.

Примеры решения задач

Пример 1. Нагреватель тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, имеет температуру t_1=200°C. Определить температуру T_2, охладителя, если при получении от нагревателя количества теплоты Q_1= 1 Дж машина совершает работу A=0,4 Дж? Потери на трение и теплоотдачу не учитывать.

Решение. Температуру охладителя найдем, использовав выражение для термического КПД машины, работающей по циклу Карно, $\eta=(T_1 - T_2)/T_1$. Отсюда

$$T_2 = T_1(1-\eta). \qquad (1)$$

Термический КПД тепловой машины выражает отношение количества теплоты, которое превращено в механическою работу A, к количеству теплоты Q_1, которое получено рабочим телом тепловой машины из внешней среды (от нагревателя), т. е. $\eta=A/Q_1$. Подставив это выражение в формулу (1), найдем

$$T_2= T_1(1-A/Q). \qquad (2)$$

Учтя, что T_1=473 К, после вычисления по формуле (2) получим T_2=284 К.

Вопросы и задачи

1. В результате кругового процесса газ совершил работу A=1 Дж и передал охладителю количество теплотыQ_2=4,2 Дж. Определить термический КПД η цикла.

2. Совершая замкнутый процесс, газ получил от нагревателя количество теплоты Q_1=4 кДж. Определить работу A газа при протекании цикла, если его термический КПД η=0,1.

3. Идеальный двухатомный газ, содержащий количество вещества ν=l моль, совершает цикл, состоящий из двух изохор и двух изобар. Наименьший объем V_{min}=l0 л, наибольший V_{max}=20 л, наименьшее давление p_{min}=246 кПа, наибольшее $p_{max}=410$ кПа. Построить график цикла. Определить температуру T газа для характерных точек цикла и его термический КПД η.

4. Идеальный двухатомный газ, содержащий количество вещества ν=l моль и находящийся под давлением p_1=0,1 МПа при температуре T_1=300 К, нагревают при постоянном объеме до давления p_2=0,2 МПа. После этого газ изотермически расширился до начального давления и затем изобарно был сжат до начального объема V_1. Построить график цикла. Определить температуру T газа для характерных точек цикла и его термический КПД η.

5. Одноатомный газ, содержащий количество вещества ν=0,1 кмоль, под давлением p_1=100 кПа занимал объем V_1=5 м^3. Газ сжимался изобарно до объема V_2=1 м^3, затем сжимался адиабатно и расширялся при постоянной температуре до начальных объема и давления. Построить график процесса. Найти: 1) температуры T_1, T_2, объемы V_1, V_2 и давление p_3, соответствующее характерным точкам цикла; 2) количество теплоты Q_1, полученное газом от нагревателя; 3) количество теплоты Q_2, переданное газом охладителю; 4) работу A, совершенную газом за весь цикл; 5) термический КПД η цикла.

6. Идеальный многоатомный газ совершает цикл, состоящий из двух изохор и двух изобар, причем наибольшее давление газа в два раза больше наименьшего, а наибольший объем в четыре раза больше наименьшего. Определить термический КПД η цикла.

7. Идеальный газ, совершающий цикл Карно, 2/3 количества теплоты Q_1, полученного от нагревателя, отдает охладителю. Температура T_2 охладителя равна 280 К. Определить температуру T_1 нагревателя.

8. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура T_2 охладителя равна 290 К. Во сколько раз увеличится КПД цикла. если температура нагревателя повысится от T'_1=400 К до T''_2=600 К?

9. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура T_1 нагревателя в три раза выше температуры T_2 охладителя. Нагреватель передал газу количество теплоты Q_1=42 кДж. Какую работу A совершил газ?

10. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура T_1 нагревателя равна 470 К, температура T_2 охладителя равна 280 К. При изотермическом расширении газ совершает работу A=100 Дж. Определить термический КПД η цикла, а также количество теплоты Q_2**,** которое газ отдает охладителю при изотермическом сжатии.

11. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура T_1 нагревателя в четыре раза выше температуры T_2 охладителя. Какую долю ω количества теплоты, получаемого за один цикл от нагревателя, газ отдает охладителю?

12. Идеальный газ, совершающий цикл Карно, получив от нагревателя количество теплоты Q_1=4,2 кДж, совершил работу A=590 Дж. Найти термический КПД η этого цикла. Во сколько раз температура T_1 нагревателя больше температуры T_2 охладителя?

13. Идеальный газ совершает цикл Карно. Работа A_1 изотермического расширения газа равна 5 Дж. Определить работу A_2 изотермического сжатия, если термический КПД η цикла равен 0,2.

14. Наименьший объем V_1 газа, совершающего цикл Карно, равен 153 л. Определить наибольший объем V_3, если объем V_2 в конце изотермического расширения и объем V_4 в конце изотермического сжатия равны соответственно 600 и 189 л.

Практическое занятие №13

Основные формулы

• Изменение энтропии

$$\Delta S = \int\limits_{A}^{B} \frac{dQ}{T}$$

где A и B — пределы интегрирования, соответствующие начальному и конечному состояниям системы. Так как процесс равновесный, то интегрирование проводится по любому пути.

• Формула Больцмана

$$S = k \cdot \ln W,$$

где S — энтропия системы; W — термодинамическая вероятность ее состояния; k — постоянная Больцмана.

Примеры решения задач

Пример 1. Найти изменение ΔS энтропии при нагревании воды массой m=100 г от температуры t_1=0°C до температуры t_2=100 °C и последующем превращении воды в пар той же температуры.

Решение. Найдем отдельно изменение энтропии ΔS' при нагревании воды и изменение энтропии ΔS" при превращении ее в пар. Полное изменение энтропии выразится суммой ΔS' и ΔS".

Как известно, изменение энтропии выражается общей формулой

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int\limits_{0}^{2} \frac{dQ}{T} \tag{1}$$

При бесконечно малом изменении dT температуры нагреваемого тела затрачивается количество теплоты dQ=mcdT, где m — масса тела; c — его удельная теплоемкость. Подставив выражение dQ в равенство (1), найдем формулу для вычисления изменения энтропии при нагревании воды:

$$\Delta S' = \int\limits_{T_1}^{T_2} \frac{mc\,dT}{T}.$$

Вынесем за знак интеграла постоянные величины и произведем интегрирование, тогда получим

$\Delta S' = mc\ln(T_2/T_1)$.

После вычислений найдем ΔS'=132 Дж/К.

При вычислении по формуле (1) изменения энтропии во время превращения воды в пар при той же температуре, постоянная T 'выносится за знак интеграла. Вычислив интеграл, найдем

$$\Delta S'' = \frac{1}{T}\int_1^2 dQ = \frac{Q}{T} \qquad (2)$$

где Q — количество теплоты, переданное при превращении нагретой воды в пар той же температуры.

Подставив в равенство (2) выражение количества теплоты $Q=\lambda m$, где λ — удельная теплота парообразования, получим

$$\Delta S'' = \frac{\lambda m}{T} \qquad (3)$$

Произведя вычисления по формуле (3), найдем - $\Delta S''=605$ Дж/К.

Полное изменение энтропии при нагревании воды и последующем превращении ее в пар $\Delta S=\Delta S'+\Delta S''=737$ Дж/К.

Пример 2. Определить изменение ΔS энтропии при изотермическом расширении кислорода массой m=10 г от объема V_1=25 л до объема V_2=100 л.

Решение. Так как процесс изотермический, то в общем выражении энтропии $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ температуру выносят за знак интеграла. Выполнив это, получим

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_1^2 dQ = \frac{Q}{T} \qquad 1)$$

Количество теплоты Q, полученное газом, найдем по первому началу термодинамики: $Q=\Delta U+A$. Для изотермического процесса $\Delta U=0$, следовательно,

$$Q=A, \qquad (2)$$

а работа A для этого процесса определяется по формуле

$$A=(m/M)RT\ln(V_2/V_1). \qquad (3)$$

С учетом (2) и (3) равенство (1) примет вид

$$\Delta S=(m/M)R\ln(V_2/V_1). \qquad (4)$$

Подставив в (4) числовые значения и произведя вычисления, получим

$$\Delta S=(10\cdot10^{-3}/(32\cdot10^{-3}))\cdot 8{,}31\ln(100\cdot10^{-3}/(25\cdot10^{-3}))\text{ Дж/К}=3{,}60\text{ Дж/К}.$$

Вопросы и задачи

1. Смешали воду массой m_1=5 кг при температуре T_1=280 К с водой массой m_2=8 кг при температуре T_2=350 К. Найти: 1) температуру θ смеси; 2) изменение ΔS энтропии, происходящее при смешивании.

2. В результате изохорного нагревания водорода массой m=1 г давление p газа увеличилось в два раза. Определить изменение ΔS энтропии газа.

3. Найти изменение ΔS энтропии при изобарном расширении азота массой m=4 г от объема V_1=5 л до объема V_2=9 л

4. Кусок льда массой m=200 г, взятый при температуре t_1=-10 °С, был нагрет до температуры t_2=0 °С и расплавлен, после чего образовавшаяся вода была нагрета до температуры t=10 °С. Определить изменение ΔS энтропии в ходе указанных процессов.

5. Лед массой m_1=2 кг при температуре t_1=0 °С был превращен в воду той же температуры с помощью пара, имеющего температуру t_2=100°С. Определить массу m_2 израсходованного пара. Каково изменение ΔS энтропии системы лед–пар?

6. Кислород массой m=2 кг увеличил свой объем в n=5 раз один раз изотермически, другой – адиабатно. Найти изменения энтропии в каждом из указанных процессов.

7. Водород массой m=100 г был изобарно нагрет так, что объем его увеличился в n=3 раза, затем водород был изохорно охлаждён так, что давление его уменьшилось в n=3 раза. Найти изменение ΔS энтропии в ходе указанных процессов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная учебная литература

1. Чертов А.Г., Воробьев А.А. Задачник по физике. [Текст]: Учеб. пособие для Втузов. – 7-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Физико-математической литературы, 2003. – 640 с.

2. Общая и неорганическая химия. [Электронный ресурс]: учебное пособие/ В. В. Денисов [и др.]; под ред.: В.В. Денисова, В.М. Таланова.- Ростов-на-Дону: Феникс, 2013.-576 с. // Режим доступа- http:// biblioclub.ru/

3. Практикум по решению задач по общему курсу физики. Основы квантовой физики. Строение вещества. Атомная и ядерная физика. [Текст]: учебное пособие/ Н.М. Кожевников, Т.В. Котырло, Г.Г. Спирин; авт. ред., Н.П. Калашников.- Санкт-Петербург: Лань, 2014. – 240 с.:ил.-Библиогр.: с. 235.

Дополнительная учебная литература

4 Паничев С.А. Строение атомов и молекул [Текст]: учебное пособие/ С.А. Паничев; Российская федерация. М-во образования и науки, Федеральное агенство по образованию, ГОУ ВПО Тюменский гос. ун-т, Центр трансляции и экспорта образовательных программ.- Тюмень: Изд-во Тюменского гос. ун-та, 2008.- 153 с.

5. Физическая химия [Текст]: учебник в 2-х кн.: кн. 1/ Под ред. К.С. Краснова.- 3-е изд., испр.- М.: Высшая школа, 2001.- 512 с.