

Theoretische Physik IV (Statistische Physik)

Vorlesung: PD Dr. Stefan Förste

Übungsleitung: M.Sc. Fabian Fischbach

<http://www.th.physik.uni-bonn.de/people/fischbach/ws1819/tp4>

–HAUSAUFGABEN–

Abgabe der Hausaufgaben: Di./Mi. 15./16.01.2019 (in den Übungen)

Besprechung der Hausaufgaben: Di./Mi. 22./23.01.2019 (in den Übungen)

H.12.1 Tripelpunkt

(5 Punkte)

In der Nähe des Tripelpunktes für Ammoniak lautet die Gleichung der Sublimationskurve

$$\log P = 27,79 - 3726/T \quad (1)$$

und die der Verdampfungskurve

$$\log P = 24,1 - 3005/T. \quad (2)$$

Dabei sind der Druck P in Pascal und die Temperatur T in Kelvin gemessen. Betrachten Sie gasförmiges Ammoniak als ideales Gas und nehmen Sie an, dass die spezifischen Volumina des flüssigen und festen Ammoniaks vernachlässigbar klein sind.

Zum Lösen der folgenden Aufgaben ist es sinnvoll, die Clausius-Clapeyron-Gleichung durch die spezifische¹ latente Wärme q_L und spezifischen Volumina v auszudrücken

$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{q_L}{T\Delta v}. \quad (3)$$

a) Wie groß sind Druck und Temperatur am Tripelpunkt?

(1 Punkt)

b) Wie groß sind die latente Sublimations- und die latente Verdampfungswärme am Tripelpunkt?

(2 Punkte)

c) Zeigen Sie, dass am Tripelpunkt für die Sublimationskurve gilt

$$\left(\frac{dP_0}{dT}\right)\Big|_{\text{sub}} = \frac{v_{\text{fl}} - v_{\text{fest}}}{v_{\text{gas}} - v_{\text{fest}}} \left(\frac{dP_0}{dT}\right)\Big|_{\text{schmelz}} + \frac{v_{\text{gas}} - v_{\text{fl}}}{v_{\text{gas}} - v_{\text{fest}}} \left(\frac{dP_0}{dT}\right)\Big|_{\text{dampf}}. \quad (4)$$

(1 Punkt)

d) Wie groß ist die latente Schmelzwärme am Tripelpunkt?

(1 Punkt)

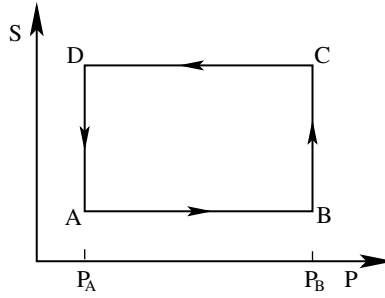


Abbildung 1: Brayton-Joule-Zyklus im S - P -Diagramm

H.12.2 Der Brayton-Joule-Zyklus

(5 Punkte)

Der Brayton-Joule-Zyklus ist in Abbildung 1 dargestellt. Die einzelnen Schritte lauten:

- adiabatische Kompression,
- isobare Erhitzung,
- adiabatische Expansion und
- isobare Abkühlung.

a) Wie unterscheidet sich dieser Prozess vom Carnot-Prozess?

(1 Punkt)

b) Berechnen Sie für jeden Schritt des Prozesses mit einem idealen Gas als Arbeitssubstanz die Arbeit und den Wärmetransfer.

Hinweis: Drücken Sie δQ durch die geeignete spezifische Wärmekapazität aus.

(2 Punkte)

c) Zeigen Sie, dass der Wirkungsgrad des Brayton-Joule-Prozesses gegeben ist durch

$$\eta_{\text{BJ}} = 1 - \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{1-\frac{1}{\kappa}}, \quad (5)$$

wobei P_A der niedrigste und P_B der höchste Druck im Prozess ist, siehe hierzu auch Abbildung 1.

(2 Punkte)

H.12.3 Massenwirkungsgesetz

(6 Punkte)

In dieser Aufgabe betrachten wir das chemische Gleichgewicht zwischen mono- und diatomarem Sauerstoff



¹Hiermit ist gemeint, dass die folgenden Größen auf die Teilchenzahl N normiert sind.

in einem Gasgemisch bei Gesamtdruck P und Temperatur T . Die Teilchenzahlen werden mit N_1 (für O) bzw. $N_2 = N - N_1$ (für O_2) bezeichnet. Ziel ist es, das Massenwirkungsgesetz zu obigem Gleichgewicht in expliziter Form zu berechnen, also die Funktion $K(T)$ in

$$\frac{c_1^2}{c_2} = \frac{K(T)}{P}, \quad c_i := \frac{N_i}{N} \quad (7)$$

ausgehend von einem mikroskopischen Modell der Freiheitsgrade mit Mitteln der statistischen Physik zu bestimmen. Monoatomarer Sauerstoff sei als ideales Gas beschrieben und diatomarer Sauerstoff als idealisiertes Molekülgas wie in den Übungen H.10.2 und H.11.1 mit der Modifikation, dass hier nur über gerade Drehimpulsquantenzahlen $l = 0, 2, 4, \dots$ summiert wird.² Wir nehmen an, dass die Temperatur des Gasgemischs hoch im Vergleich zu den charakteristischen Temperaturen der Rotation und Vibration ist, diese also thermisch angeregt sind, die Harmonizität der Vibrationsbewegung jedoch gewährleistet ist,

$$\frac{T}{\Theta_r} \gg \frac{T}{\Theta_v} \gg 1. \quad (8)$$

Damit haben wir für die kanonischen Zustandssumme der inneren Freiheitsgrade pro Teilchen

$$z_i^{O_2} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \cdot z_{\text{rot}}^{(l \text{ gerade})} \cdot z_{\text{vib}}. \quad (9)$$

Hierin beinhaltet $\varepsilon < 0$ den konstanten Beitrag des Atom-Atom-Potenzials im Minimum, um das die Vibration stattfindet sowie den elektronischen Grundzustand des Moleküls. Es sei $|\varepsilon| \gg k_B T$.

- a) Berechnen Sie die freie Energie $F_1(T, V, N_1)$ des idealen Gases von Sauerstoffatomen in Stirlingscher Näherung und erhalten Sie hieraus das zugehörige chemische Potential $\mu_1(T, V, N_1)$.

Hinweis: Erinnern Sie Sich an Aufgabe H.8.1. (1 Punkt)

- b) Berechnen Sie $F_2(T, V, N_2)$ mit Hochtemperaturnäherung für Vibrations- und Rotationsanteil und hieraus das chemische Potenzial $\mu_2(T, V, N_2)$. Verfahren Sie dabei analog zu den Übungen H.10.2 und H.11.1. Sie Sollten folgendes Ergebnis finden³:

$$\mu_2 \approx \varepsilon + k_B T \left[\log\left(\frac{N_2 \lambda_2^3}{V}\right) + \log\left(\frac{\Theta_v}{T}\right) + \log\left(\frac{\Theta_r}{T}\right) \right]. \quad (10)$$

Hinweis: Nach geeigneter Substitution kann für $z_{\text{rot}}^{(l \text{ gerade})}$ wieder die Euler-MacLaurin-Näherung aus Gl. (4) in Übung H.11.1 genutzt werden. Nutzen Sie aber abkürzend

$$\sum_{n=0}^{\infty} (4n+1) \exp[-xn(2n+1)] \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{6} + \frac{1}{60}x + \dots, \quad x \ll 1. \quad (11)$$

(2 Punkte)

- c) Leiten Sie aus der chemischen Gleichgewichtsbedingung das Massenwirkungsgesetz (7) ab und geben Sie $K(T)$ an. Wie verhält sich $K(T)$, dementsprechend das Konzentrationsverhältnis, mit steigender Temperatur? (3 Punkte)

²Dies ist dadurch begründet, dass das häufigste stabile Sauerstoffisotop (^{16}O - wir nehmen an, dass nur dieses vorliegt) den Kernspin $S = 0$ besitzt, die Gesamtwellenfunktion der beiden bosonischen Kerne (im Born-Oppenheimer-Bild) damit symmetrisch unter Vertauschung der Kerne im Molekül sein muss. Der Spinanteil dieser Wellenfunktion ist trivialerweise symmetrisch, der Ortsanteil in Kugelkoordinaten ist für gerade l symmetrisch und für ungerade l antisymmetrisch.

³Zur Erinnerung: Die thermische Wellenlänge ist $\lambda_i := \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}}$.