

## Theoretische Physik IV (Statistische Physik)

Vorlesung: Prof. Dr. Albrecht Klemm

Übungsleitung: M. Sc. Fabian Fischbach

<http://www.th.physik.uni-bonn.de/people/fischbach/ws1920/tp4/index.php>

–HAUSAUFGABEN–

Abgabe der Hausaufgaben: Mo.-Mi. 20.-22.01.2020 (in den Übungen)

Besprechung der Hausaufgaben: Mo.-Mi. 27.-29.01.2020 (in den Übungen)

### H.13.1 Gas aus zweiatomigen Molekülen (23 Punkte)

Wir wollen in dieser Aufgabe ein nicht-wechselwirkendes Gas aus  $N \gg 1$  gleichartigen, zweiatomigen Molekülen samt innerer Freiheitsgrade betrachten. Diese Freiheitsgrade sind durch Operatoren  $H_{i,n}$  ( $n$  ist hier ein Teilchenindex) mit Energieeigenwerten  $\varepsilon_{i,n}(\alpha_n)$  (abhängig von inneren Quantenzahlen  $\alpha_n$ ) im Hamilton-Operator  $H$  repräsentiert:

$$H = \sum_{n=1}^N \left( \frac{\vec{p}_n^2}{2m} + H_{i,n} \right). \quad (1)$$

Die Impulse liefern hier, analog zu unserer bisherigen Betrachtung des idealen Gases, den Beitrag der Translationsbewegung der Molekülschwerpunkte ( $m$  ist die Molekülmasse). Behandelt man letztere klassisch<sup>1</sup>, lautet die kanonische Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^3p_1 \dots d^3p_N e^{-\sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2mk_B T}} \prod_{n=1}^N \sum_{\alpha_n} e^{-\frac{\varepsilon_{i,n}(\alpha_n)}{k_B T}}, \quad (2)$$

wobei  $V$  das Gasvolumen und  $T$  die absolute Temperatur bezeichnet.

a) Zeigen Sie zunächst die Beziehung

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} Z_i \right)^N \quad (3)$$

mit  $Z_i = \sum_{\alpha_n} \exp \left[ -\frac{\varepsilon_{i,n}(\alpha_n)}{k_B T} \right]$  und einem beliebigen Teilchenindex  $n \in \{1, \dots, N\}$ .  
(1 Punkt)

b) Folgern Sie unter Nutzung der Stirlingschen Formel<sup>2</sup> folgende Näherung der freien Energie:

$$F(T, V, N) \approx -Nk_B T \left[ 1 + \log \frac{V}{N\lambda^3} + \log Z_i \right]. \quad (4)$$

(2 Punkte)

<sup>1</sup>Diese Näherung ist akzeptabel, wenn das Volumen pro Molekül  $V/N$  viel größer ist als die dritte Potenz der thermischen Wellenlänge  $\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi mk_B T}$ , das Gas in diesem Sinne also verdünnt ist.

<sup>2</sup>Nutzen Sie:  $N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}$  für  $N \gg 1$ .

- c) Bestimmen Sie den Druck  $P$  und zeigen Sie, dass die Zustandsgleichung des idealen Gases

$$PV = Nk_B T \quad (5)$$

weiterhin gilt.

(1 Punkt)

- d) Berechnen Sie die Entropie  $S$  und zeigen Sie anschließend für die innere Energie  $E$

$$E = Nk_B T \left[ \frac{3}{2} + T \frac{\partial \log Z_i}{\partial T} \right]. \quad (6)$$

Hinweis: Nutzen Sie die thermodynamische Relation  $F = E - TS$ . (2 Punkte)

- e) Nutzen Sie die Zwischenergebnisse, um die spezifischen Wärmen  $C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$  und  $C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N}$  zu errechnen. Bestimmen Sie ferner den Adiabatenkoeffizient  $\kappa = C_P/C_V$  dieses Gases.

Hinweis: Drücken Sie die Kapazitäten durch Ableitungen der inneren Energie  $E$  bzw. der Enthalpie  $H = E + PV$  nach der Temperatur  $T$  aus. (3 Punkte)

Das Ergebnis zeigt, dass die spezifischen Wärmekapazitäten im Vergleich zum Ergebnis des idealen Gases einen zusätzlichen Beitrag aus den inneren Freiheitsgraden erhalten:

$$C_V = Nk_B \left[ \frac{3}{2} + \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial \log Z_i}{\partial T} \right) \right]. \quad (7)$$

Im Folgenden sollen die Beiträge zur spezifischen Wärmekapazität  $C_V$  aus Molekülrotationen und relativen Schwingungen der Atome im Molekül berechnen werden. Für die inneren Energieniveaus  $\varepsilon_i = \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{el}}$  eines jeden Moleküls betrachten wir Rotationsbeiträge<sup>3</sup>

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (8)$$

mit konstant angenommenem Trägheitsmoment  $I$  und Drehimpulsquantenzahlen  $l, m$  sowie Vibrationsenergien

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

mit konstant angenommener Vibrationsfrequenz  $\omega$ . Für kleine Temperaturen  $T \ll \varepsilon_{\text{diss}}/k_B$  sind die Moleküle nicht dissoziiert und müssen sich im elektronischen Grundzustand (Energie  $\varepsilon_{\text{el}}^0$ ) befinden, da die elektronische Anregungsenergie im Bereich der Dissoziationsenergie  $\varepsilon_{\text{diss}}$  liegt. Es sind also unter genannten Annahmen noch zwei Beiträge zur Zustandssumme  $Z_i$  der inneren Freiheitsgrade zu berechnen:

$$Z_i = \exp \left( -\frac{\varepsilon_{\text{el}}^0}{k_B T} \right) Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}. \quad (10)$$

<sup>3</sup>Die Born-Oppenheimer-Näherung liefert für heteronukleare zweiatomige Moleküle wie HCl eine effektive Einteilchen-Schrödinger-Gleichung für die Relativkoordinaten der Kernpositionen, welche in Kugelkoordinaten auf den bekannten Zentrifugalterm  $\hbar^2 l(l+1)/(2m_{\text{red}} r^2)$  im effektiven Potential führt, siehe hierzu z. B. Kap. 15 in F. Schwabl, *Quantenmechanik: Eine Einführung*, Springer 2007 (7. Auflage). Da der Kernabstand  $r$  neben der reduzierten Masse  $m_{\text{red}}$  in das Trägheitsmoment  $I = m_{\text{red}} r^2$  eingeht, sind Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade prinzipiell gekoppelt, wir wollen hier aber annehmen, dass diese Kopplung schwach ist und werden sie daher vernachlässigen.

### Vibrationsbeitrag

- f) Berechnen Sie die Zustandssumme  $Z_{\text{vib}}$  und drücken Sie das Ergebnis durch die Temperatur  $\Theta_v := \hbar\omega/k_B$  aus. (1 Punkt)
- g) Bestimmen Sie hieraus die zugehörige innere Energie  $E_{\text{vib}}$ . (1 Punkt)
- h) Finden Sie  $C_V^{\text{vib}}$ , skizzieren Sie dessen Abhängigkeit von  $T/\Theta_v$  und bestimmen Sie das Verhalten in den Grenzfällen  $T/\Theta_v \gg 1$  und  $T/\Theta_v \ll 1$ . (3 Punkte)

### Rotationsbeitrag

- i) Berechnen Sie  $Z_{\text{rot}}$  zunächst approximativ im Grenzfall  $T \ll \Theta_r$ , indem Sie die dominierenden Terme identifizieren. Hierbei wurde  $\Theta_r := \hbar^2/(Ik_B)$  gesetzt. (1 Punkt)
- j) Leiten Sie für  $T \gg \Theta_r$  unter Nutzung der Euler-MacLaurin-Summationsformel in der Form
- $$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) \approx \int_0^{\infty} f(l) dl + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f^{(3)}(0) \quad (11)$$
- das Hochtemperaturverhalten von  $Z_{\text{rot}}$  ab. (2 Punkte)
- k) Bestimmen Sie hieraus die zugehörige innere Energie  $E_{\text{rot}}$  in genannten Grenzfällen. (2 Punkte)
- l) Finden Sie  $C_V^{\text{rot}}$  in genannten Grenzfällen. (1 Punkt)

### Größenvergleich

- m) Zeigen Sie durch qualitative Überlegungen bzw. eine Abschätzung der Größenordnungen der Energiebeiträge  $\varepsilon_{\text{el}}$ ,  $\varepsilon_{\text{vib}}$  und  $\varepsilon_{\text{rot}}$  (bzw. derer dimensionsbehafteter Koeffizienten), dass diese je etwa im Verhältnis  $(m_e/m_{\text{Kern}})^{-1/2}$  stehen.  
Hinweis: Nehmen Sie an, dass das Molekül eine typische Abmessung  $a$  hat. Hier werden nur einfachste Formeln benötigt. (2 Punkte)
- n) Folgern Sie eine größenordnungsmäßige Separation der charakteristischen Temperaturen  $\Theta_{r,v}$  und skizzieren Sie den Temperaturverlauf von  $C_V = C_V^{\text{trans}} + C_V^{\text{rot}} + C_V^{\text{vib}}$ .  
Hinweis: Der Translationsbeitrag wurde bereits in Teilaufgabe e) bestimmt. (1 Punkt)

## H.13.2 Massenwirkungsgesetz

(10 Punkte)

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



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 sog. *Massenwirkungsgesetz* zu obigem Gleichgewicht in expliziter Form zu berechnen, also die Funktion  $K(T)$  in der Beziehung

$$\frac{c_1^2}{c_2} = \frac{K(T)}{P}, \quad c_i := \frac{N_i}{N} \quad (13)$$

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 der Übung H.13.1 mit der Modifikation, dass hier nur über gerade Drehimpulsquantenzahlen  $l = 0, 2, 4, \dots$  summiert wird.<sup>4</sup> 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,

$$\frac{T}{\Theta_r} \gg \frac{T}{\Theta_v} \gg 1. \quad (14)$$

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

$$z_i^{O_2} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \cdot z_{\text{rot}}^{(l \text{ gerade})} \cdot z_{\text{vib}}. \quad (15)$$

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.7.1. bzw. H.11.1. (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 der Übung H.13.1. Sie Sollten folgendes Ergebnis finden<sup>5</sup>:

$$\mu_2 \approx \varepsilon + k_B T \left[ \log\left(\frac{N_2 \lambda_2^3}{V}\right) + \log\left(\frac{\Theta_v}{T}\right) + \log\left(\frac{\Theta_r}{T}\right) \right]. \quad (16)$$

Hinweis: Nach geeigneter Substitution kann für  $z_{\text{rot}}^{(l \text{ gerade})}$  wieder die Euler-MacLaurin-Näherung aus Gl. (11) in Übung H.13.1 genutzt werden. Nutzen Sie aber abkürzend

$$\sum_{n=0}^{\infty} (4n+1) \exp[-xn(2n+1)] \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{6} + \frac{1}{60}x + \dots, \quad x \ll 1. \quad (17)$$

(2 Punkte)

An dieser Stelle sei allgemein bemerkt, dass eine chemische Gleichgewichtsreaktion auch in der Form

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i \rightleftharpoons 0 \quad (18)$$

mit den sog. stöchiometrischen Faktoren<sup>6</sup> geschrieben werden kann. Wir wollen kurz überlegen, was für eine derartige Reaktion die (chemische) Gleichgewichtsbedingung ist.

<sup>4</sup>Dies ist dadurch begründet, dass das häufigste stabile Sauerstoffisotop ( $^{16}\text{O}$  – wir nehmen an, dass nur dieses vorliegt) den Kernspin  $S = 0$  besitzt, die Gesamtenwellenfunktion 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.

<sup>5</sup>Zur Erinnerung: Die thermische Wellenlänge ist  $\lambda_i := \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}}$ .

<sup>6</sup>Im Beispiel (12) ist  $\nu_{O_2} = -2$  und  $\nu_O = 2$ .

- c) Begründen Sie anhand des ersten und (verallgemeinerten) zweiten Hauptsatzes, dass die freie Enthalpie  $G := E - TS + PV$  in einem geschlossenen System bei festem Druck  $P$ , Temperatur  $T$  und Gesamtteilchenzahl  $N$  nicht anwachsen kann:

$$dG \leq 0 . \quad (19)$$

(2 Punkte)

- d) Folgern Sie aus (19) für homogene Mischungen im Gleichgewicht, die (18) unterliegen, die chemische Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0 . \quad (20)$$

(2 Punkte)

Wir kehren nun zur Sauerstoffdissoziation (12) als Spezialfall zurück.

- e) Leiten Sie für (12) aus der chemischen Gleichgewichtsbedingung das Massenwirkungsgesetz (13) ab und geben Sie  $K(T)$  an. Wie verhält sich  $K(T)$ , dementsprechend das Konzentrationsverhältnis, mit steigender Temperatur? (3 Punkte)