Physikalisches Institut
Universität Bonn
Theoretische Physik

Übungsblatt 6
16. November 2012
WS 12/13

Übungen zu Theoretische Physik IV

Priv.-Doz. Dr. Stefan Förste

http://www.th.physik.uni-bonn.de/people/forste/exercises/ws1213/tp4

–Anwesenheitsübungen–

A 6.1 Ideale Gase mit inneren Freiheitsgraden

Bei der bisherigen Behandlung von Gasen haben wir die Teilchen als Massepunkte beziehungsweise harte Kugeln ohne innere Freiheitsgrade angenommen. Die meisten Gase bestehen aber aus Molekülen, die innere Bewegungen, wie Rotationen oder Vibrationen ausführen können. Den Einfluss dieser Faktoren auf die thermodynamischen Eigenschaften solcher Gase wollen wir nun berechnen. Dabei werden wir die einzelnen Freiheitsgrade als voneinander unabhängig annehmen, sodass die Hamiltonfunktion eines einzelnen Moleküls als

$$H = H_{\mathrm{trans}}(Q,P) + H_{\mathrm{rot}}(\phi_i, p_{\phi_i}) + H_{\mathrm{vib}}(q,p)$$

geschrieben werden kann. Dabei beschreibt H_{trans} die Schwerpunktsbewegung des Moleküls, H_{rot} ist die Rotationsenergie und hängt von den *Euler-Winkeln* $\phi_i \in \{\theta, \phi, \psi\}$ und den dazugehörigen Drehimpulsen p_{ϕ_i} ab und H_{vib} beschreibt die Energie der Schwingungen des Moleküls, die von den generalisierten Koordinaten der f Normalschwingungen und den dazugehörigen Impulsen abhängt.
Die kanonische Einteilchenzustandssumme

$$Z(T,V,1) = \frac{1}{h^{6+f}} \int \mathrm{d}^3R \int \mathrm{d}^3P \int \mathrm{d}^3\phi \int \mathrm{d}^3p_\phi \int \mathrm{d}^fq \int \mathrm{d}^fp \, \exp\{-\beta\,(H_{\mathrm{trans}} + H_{\mathrm{rot}} + H_{\mathrm{vib}})\}\,,$$

faktorisiert dann gemäß

$$Z(T,V,1) = Z_{\mathrm{trans}} Z_{\mathrm{rot}} Z_{\mathrm{vib}}$$

mit

$$\begin{aligned}
Z_{\mathrm{trans}} &= \frac{1}{h^3} \int \mathrm{d}^3R \int \mathrm{d}^3P \, \exp\{-\beta H_{\mathrm{trans}}\}\,,\\
Z_{\mathrm{rot}} &= \frac{1}{h^3} \int \mathrm{d}^3\phi \int \mathrm{d}^3p_\phi \, \exp\{-\beta H_{\mathrm{rot}}\}\,,\\
Z_{\mathrm{vib}} &= \frac{1}{h^f} \int \mathrm{d}^fq \int \mathrm{d}^fp \, \exp\{-\beta H_{\mathrm{vib}}\}\,.
\end{aligned}$$

Weiterhin nehmen wir das Gas als wechselwirkungsfrei an, sodass die kanonische Zustandssumme des Gases mit N Teilchen durch

$$Z(T,V,N) = \frac{1}{N!}[Z(T,V,1)]^N = \frac{1}{N!} Z_{\mathrm{trans}}^N Z_{\mathrm{rot}}^N Z_{\mathrm{vib}}^N$$

gegeben ist. Außerdem wollen wir hier die Beiträge der Vibrationsenergie vernachlässigen.

(a) Nimm $H_{\text{trans}}(Q,P) = \frac{P^2}{2M}$ an und zeige, dass

$$Z_{\text{trans}} = V \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2}$$

und dass für die freie Energie

$$F_{\text{trans}} = -NkT \left[\log \left\{ \frac{Z_{\text{trans}}(T,V,1)}{N} \right\} + 1 \right]$$

gilt. F_{trans} ist also genau die freie Energie eines idealen Gases.

Nun wollen wir Z_{rot} berechnen. Die Lagrangefunktion eines symmetrischen Kreisels mit Trägheitsmomenten I_1, $I_2 = I_1$, I_3 lautet

$$L_{\text{rot}} = \frac{I_1}{2} \left(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi} \sin^2 \theta \right) + \frac{I_3}{2} \left(\dot{\psi} + \dot{\phi} \cos \theta \right)^2 .$$

Dabei ist $\theta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi]$, $\psi \in [0, 2\pi]$.

(b) Zeige, dass man durch Übergang zu den kanonischen Impulsen $p_{\phi_i} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}_i}$, die Hamiltonfunktion

$$H_{\text{rot}} = \frac{p_\theta^2}{2I_1} + \frac{p_\psi^2}{2I_3} + \frac{\left(p_\phi - p_\psi \cos \theta\right)^2}{2 I_1 \sin^2 \theta} ,$$

erhält, wobei $I_1, I_3 \neq 0$ angenommen wird.

(c) Zeige, dass Z_{rot} durch

$$Z_{\text{rot}} = \frac{(2\pi)^3}{h^3} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I_3}{\beta}}$$

gegeben ist.

(d) Betrachte ein zweiatomiges Molekül. Begründe, dass für diesen Spezialfall

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{I_1}{\beta}$$

gilt. Wie verändert sich Z_{rot} im Falle eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls?

(e) Zeige, dass für die innere Energie

$$E = \begin{cases} \frac{5}{2} NkT & \text{für zweiatomige Gase,} \\ 3NkT & \text{für mehratomige Gase} \end{cases}$$

gilt.

Man kann nun die *spezifische Wärme* $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$ berechnen und erhält eine beeindruckende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für Gase aus z.B. He, Ar, O_2, N_2, H_2, CO_2 und N_2O, die um maximal 7% abweichen.

–Hausübungen–

H 6.1 Isotherm-Isobares Ensemble *(7+3=10) Punkte*

Betrachte, analog zum großkanonischen Ensemble, ein kleines Untersystem 1 das in ein großes System 2 eingebettet ist. Dabei seien die Teilchenzahlen der beiden Systeme N_1 und N_2 fix. Das Volumen V_1 des Untersystems sei aber variabel, während das Gesamtvolumen $V_1 + V_2 = V$ konstant sei. Außerdem sei Energieaustausch zwischen den beiden Systemen bei konstanter Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$ möglich. Ein Beispiel für ein solches System wäre ein mit Gas befüllter Ballon in einem Wärmebad.

(a) Zeige, durch Schritte analog zur Herleitung der großkanonischen Dichtematrix, dass die Dichtematrix dieses Ensembles durch

$$\rho_{\mathrm{II}} = Z_{\mathrm{II}}^{-1} \mathrm{e}^{-\beta(H_1+pV_1)} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta(H_1+pV_1)}}{\mathrm{Sp}\ \mathrm{e}^{-\beta(H_1+pV_1)}}$$

gegeben ist, wobei p den Gleichgewichtsdruck und $T = \frac{1}{k\beta}$ die Gleichgewichtstemperatur bezeichnet.
Tipp: Der Druck ist definiert als $p = kT\frac{\partial}{\partial V}\log\Omega(E,N,V)$.

(b) Definiere $G = -kT\log Z_{\mathrm{II}}$ und zeige die Relation

$$G = \bar{E} + p\bar{V} - TS_{\mathrm{II}}\,,$$

wobei wir hier die Indizes, die auf das Untersystem 1 hinweisen unterdrücken. G ist die *freie Enthalpie* beziehungsweise die *Gibbs'sche freie Energie*, der wir im Rahmen der Thermodynamik wieder begegnen werden.

H 6.2 Energiedichte eines kanonischen Ensembles *(3+2+3+2=10) Punkte*

Betrachte ein kanonisches Ensemble, das der Zustandsgleichung

$$PV = \alpha E(T,V)$$

genügt, wobei α eine positive Konstante ist.

(a) Benutze die Integrabilitätsbedingung der freien Energie F,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\,,$$

um die folgende partielle Differentialgleichung für $E(T,V)$ herzuleiten

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -\frac{\alpha}{V}E + \frac{\alpha T}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\,.$$

(b) Verifiziere, dass diese Differentialgleichung durch den Ansatz

$$E(T,V) = V^{-\alpha}\phi(TV^{\alpha})$$

gelöst wird, wobei ϕ eine beliebige, differenzierbare Funktion ist. Bemerke (ohne Beweis), dass dies die allgemeine Lösung dieser partiellen Differentialgleichung ist.

(c) Zeige, dass die Entropie von der Form $S = \psi(TV^\alpha)$ sein muss, wobei die Funktion ψ die Relation $\phi'(x) = x\,\psi'(x)$ erfüllt.

(d) Nimm an, dass die Energiedichte E/V nur von T abhängt. Zeige, dass in diesem Fall

$$\frac{E}{V} = \sigma T^{\frac{1+\alpha}{\alpha}}$$

gelten muss, wobei σ eine Proportionalitätskonstante ist. Für $\alpha = 1/3$ erhält man das Stefan-Boltzmann-Gesetz für die Schwarzkörperstrahlung.