

Statistische Physik II (SS 2018): Tutorium 1

1. Das ideale Molekülgas

In der Vorlesung wurde die kanonische Zustandssumme für das verdünnte ideale Molekülgas mit

$$Z_K(T, V, N) = Z_K^{\text{id}}(T, V, N) \times Z_{\text{int}}^N \quad (1)$$

angegeben. Für die Translationsfreiheitsgrade gilt (klassisch) $Z_K^{\text{id}} = \frac{1}{N!} \frac{V}{\lambda_T^3}$ mit $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. Die inneren Freiheitsgrade (Rotationen, Vibrationen, elektronische Anregungen) sollen quantenmechanisch, aber unabhängig voneinander behandelt werden.

- Leiten Sie ausgehend von der freien Energie F einen Ausdruck für die Entropie S und das chemische Potential μ für eine allgemeine Zustandssumme Z_{int} her.
- Für 2-atomige Moleküle kann die Auslenkung der Atome um den Gleichgewichtsabstand R_0 durch eine harmonische Schwingung mit Hamiltonoperator

$$H = \hbar\nu a^\dagger a \quad (2)$$

approximiert werden. Berechnen Sie den Beitrag $C_V^{\text{vib}}(T)$ der Schwingungsfreiheitsgrade zur spezifischen Wärmekapazität als Funktion der charakteristischen Temperatur $\Theta_{\text{vib}} = \hbar\nu/k_B$.

- Für 2-atomige Moleküle sind die quantisierten Rotationsenergien, $H_{\text{rot}}|l, m\rangle = \epsilon_{\text{rot}}(l, m)|l, m\rangle$, durch

$$\epsilon_{\text{rot}}(l, m) = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad (3)$$

mit dem Trägheitsmoment $I = m_{\text{red}} R_0^2$ und der reduzierten Masse m_{red} gegeben. Der Abstand der Kerne R_0 soll hier als starr angenommen werden.

Zeigen Sie, dass der Beitrag der Rotationsfreiheitsgrade zur spezifischen Wärmekapazität für niedrige Temperaturen $T \ll \Theta_{\text{rot}}$ durch

$$C_V^{\text{rot}} = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 e^{-\Theta_{\text{rot}}/T} \left(1 - 6e^{-\Theta_{\text{rot}}/T} + \dots \right) \quad (4)$$

und für hohe Temperaturen $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ durch

$$C_V^{\text{rot}} = Nk_B \left(1 + \frac{1}{180} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \dots \right) \quad (5)$$

genähert werden kann. Dabei ist $\Theta_{\text{rot}} = \hbar^2/(k_B I)$.

Hinweis: Für niedrige Temperaturen tragen nur $l = 0, 1, 2$ zur Zustandssumme bei, für hohe Temperaturen muss die Zustandssumme über alle l Werte ausgeführt werden. Verwenden Sie die Euler-McLaurin Summenformel

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) = \int_0^{\infty} dl f(l) + \frac{1}{2} f(0) + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{(-1)^k B_k}{(2k)!} f^{(2k-1)}(0) + \text{Rest}_n. \quad (6)$$

für den Spezialfall $f(\infty) = f'(\infty) = \dots = 0$. Es gilt $B_1 = 1/6, B_2 = 1/30$. Dazu werden Sie $f^{(k)}(l)$ bis zur dritten Ableitung $k = 3$ auswerten müssen.

2. Rotation von mehratomigen Molekülen

Die Rotation von symmetrischen Molekülen mit mehr als 2 Atomen wird abgesehen von den üblichen Drehimpulsquantenzahlen $l = 0, 1, 2, \dots$ und $m = -l, \dots, +l$ noch durch eine weitere Quantenzahl $K = -l, \dots, +l$ charakterisiert, welche die Drehung um die Symmetrieachse beschreibt. Die Rotationsniveaus sind dann durch

$$\epsilon_{\text{rot}}(l, m, K) = Bl(l+1) + (A-B)K^2 \quad (7)$$

gegeben, wobei $A > B$ und B geometrieabhängige Konstanten sind.

Berechnen Sie wie oben den Rotationsbeitrag zur spezifischen Wärme, $C_V^{\text{rot}}(T)$, im Grenzfall niedriger und hoher Temperaturen, wobei jeweils **nur der führende Term** bestimmt werden muss. Nähern Sie dazu Summen durch Integrale.

3. Virialentwicklung

(Die Virialentwicklung von verdünnten wechselwirkenden Gasen wird am Di. 16.3. in der Vorlesung behandelt.)

(a) Gegeben sei das folgende Bindungspotential zwischen zwei Atomen:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -U_0 \exp\left(-\frac{r-\sigma}{\sigma}\right), & \sigma \leq r. \end{cases}$$

Skizzieren Sie das Potential und berechnen Sie den Virialkoeffizienten $B_2(T)$ bis zur ersten Ordnung in $1/(k_B T)$. Bestimmen Sie damit die Parameter a und b der van der Waals-Gleichung.

(b) Leiten Sie analog zu dem in der Vorlesung hergeleiteten 2. Virialkoeffizienten einen Ausdruck für den dritten Virialkoeffizienten $B_3(T)$ ab. Stellen Sie $B_3(T)$ als Funktion der Zustandssummen $Z_N \equiv Z_K(N)$ dar.

Freiwillige Zusatzaufgabe: Stellen Sie $B_3(T)$ durch die entsprechenden Integrale über die Ortskoordinaten dar.

Kreuze für: 1a), 1b), 1c), 2, 3a), 3b)