

Abgabe: Di., 25.01.2022 bis 11:30 Uhr in Stud.IP

Übungsblätter gibt es unter <https://lnk.tu-bs.de/HVwt0v>.

39. Wissensfragen (3 Punkte)

Bitte benennen Sie alle verwendeten Symbole und antworten Sie in vollständigen Sätzen.

- (a) Unter welchen Voraussetzungen gilt die Clausius-Clapeyron-Gleichung?
- (b) Geben Sie jeweils den Hamilton-Operator für folgende Systeme an:
 - i. Harmonischer Oszillator in Besetzungszahldarstellung
 - ii. Starrer Kreisel

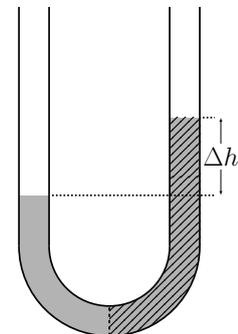
40. Gleichgewichtsverschiebungen in Lösungen (6 Punkte)

- (a) Wie viel Gramm Salz müssen in einem Liter Wasser gelöst werden, damit der Siedepunkt um ein Kelvin steigt? Nehmen Sie an, dass der Dampfdruck von Salz gegenüber dem von Wasser vernachlässigbar klein ist. Beachten Sie die Dissoziation von Salz in Wasser.

- (b) Betrachten Sie den abgebildeten Versuchsaufbau:

In einem U-Rohr befindet sich auf einer Seite eine halbdurchlässigen, ortsfesten Membran eine Salzwasserlösung, auf der anderen Seite reines Wasser. Durch den Konzentrationsunterschied des gelösten Salzes entsteht ein osmotischer Druck, der zu unterschiedlichen Höhen der Flüssigkeitssäulen führt.

Leiten Sie mit Hilfe der idealen Gasgleichung, der barometrischen Höhenformel und der van't Hoff'schen Formel



$$\Delta P = k_B T \Delta n \quad (1)$$

einen Ausdruck für die Höhendifferenz Δh her. Dabei sind ΔP die Druckdifferenz und Δn die Differenz der Teilchendichten.

41. Clausius-Clapeyron und der Tripelpunkt von Wasser (6 Punkte)

- (a) Bestimmen Sie approximativ den Tripelpunkt von Wasser mit Hilfe der unten angegebenen Messdaten. Verwenden Sie dazu $p(T)$ in linearer Näherung, d. h. $p(T) \approx p_0(T_0) + \frac{dp}{dT}(T - T_0)$. Geben Sie zum Vergleich den Literaturwert für Temperatur und Druck am Tripelpunkt an.
- (b) Was gilt für die intensiven Variablen am Tripelpunkt?

Messdaten von Wasser

Größe	Wert	Randbedingungen
Dampfdruck p_1	$6.105 \times 10^2 \text{ Pa}$	$T_1 = 0^\circ \text{C}$
Dampfdruck p_2	$6.567 \times 10^2 \text{ Pa}$	$T_2 = 1^\circ \text{C}$
spez. Volumen v_{Eis}	$1.091 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	$T_0 = 0^\circ \text{C}$ und $p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$
spez. Volumen v_{Wasser}	$1.000 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	$T_0 = 0^\circ \text{C}$ und $p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$
latente Wärme q_{Schmelz}	$334.94 \text{ kJ kg}^{-1}$	
latente Wärme q_{Dampf}	2257 kJ kg^{-1}	

42. Zweiatomiges ideales Gas (15 Punkte)

Wir betrachten ein ideales Gas bestehend aus zweiatomigen Molekülen. In diesem trägt neben der kinetischen Energie der Translation auch die kinetische Energie der Rotation sowie die Schwingungsenergie des Moleküls zur Gesamtenergie eines Teilchens bei:

$$\epsilon(p, j, n) = \frac{p^2}{2(m_1 + m_2)} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Im Folgenden sollen die Beiträge der Rotation und der Schwingung des Moleküls zur Zustandssumme berechnet werden:

- (a) Der Rotationsanteil der Zustandssumme Z_{rot} ist (unter Berücksichtigung der Entartung) gegeben durch

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{2T} j(j+1)},$$

wobei $\theta_r = \frac{\hbar^2}{kI}$ die charakteristische Temperatur des Rotationssystems ist.

- i. Für niedrige Temperaturen lässt sich die Summe durch die ersten Terme abschätzen:

$$\lim_{T \ll \theta_r} Z_{\text{rot}} = 1 + 3 e^{-\theta_r/T} + \dots$$

Geben Sie hierfür eine einfache Begründung.

- ii. Für hohe Temperaturen lässt sich mithilfe der Euler'schen Summenformel die Summe näherungsweise durch ein Integral ersetzen und der Rest abschätzen:

$$\int_{j_0}^{j_1} f(j) dj = \sum_{j_0}^{j_1} f(j) - \frac{1}{2} [f(j_0) + f(j_1)] + \frac{1}{12} [f'(j_0) - f'(j_1)] - \frac{1}{720} [f'''(j_0) - f'''(j_1)] + \dots$$

Zeigen Sie hiermit, dass gilt:

$$\lim_{T \gg \theta_r} Z_{\text{rot}} = 2 \frac{T}{\theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{30} \frac{\theta_r}{T} + \dots$$

- iii. Berechnen Sie aus den obigen Näherungen die Energie E_{rot} und die Wärmekapazität $C_{V,\text{rot}}$. Entwickeln Sie $C_{V,\text{rot}}$ bei hohen Temperaturen bis zur zweiten Ordnung in $\frac{\theta_r}{T}$. Skizzieren Sie den Verlauf $C_{V,\text{rot}}/Nk$ in Abhängigkeit von $\frac{\theta_r}{T}$.

- (b) Der Schwingungsanteil der Zustandssumme Z_{osc} ist gegeben durch

$$Z_{\text{osc}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\theta_v}{T} (n + \frac{1}{2})},$$

wobei $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k}$ die charakteristische Temperatur des Schwingungssystems ist.

- i. Berechnen Sie die Summe mithilfe einer geometrischen Reihe und anschließend die Energie E_{osc} .
ii. Entwickeln Sie die E_{osc} für hohe und niedrige Temperaturen. Zeigen Sie, dass gilt:

$$\lim_{T \ll \theta_v} E_{\text{osc}} = Nk\theta_v \left(e^{-\theta_v/T} + \frac{1}{2} + \dots \right)$$

$$\lim_{T \gg \theta_v} E_{\text{osc}} = NkT \left(1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 - \frac{1}{720} \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^4 + \dots \right)$$

- iii. Berechnen Sie damit die Wärmekapazität $C_{V,\text{osc}}$ und skizzieren Sie diese.
iv. Skizzieren Sie den Verlauf der Wärmekapazität des gesamten Systems (Translation, Rotation und Schwingung) unter der Annahme, dass $\theta_v \gg \theta_r$. Was bedeutet Ihr Ergebnis?