



1. Zweiatomiges ideales Gas

Betrachten Sie ein ideales Gas von N Molekülen, bestehend aus zwei verschiedenen Atomsorten. Für eines dieser Moleküle ist die Energie gegeben durch

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

Der erste Summand entspricht dabei der kinetischen Energie der Translationsbewegung, der zweite Summand der kinetischen Energie der Rotation und der dritte schliesslich der Schwingungsenergie des Moleküls.

- (a) Zeigen Sie, dass sich die Zustandssumme durch $\ln Z = \ln Z_{\text{trans}} + N \ln (\ln z_{\text{rot}} + \ln z_{\text{vib}})$ schreiben lässt, wobei Z_{trans} die Zustandssumme des einatomigen, idealen Gases mit einer Teilchenmasse $m = m_1 + m_2$ ist. z_{rot} sowie z_{vib} entsprechen den einmolekularen Anteilen von Rotation und Vibration zur Zustandssumme.
- (b) Zeigen Sie, dass für z_{rot} bei niedrigen Temperaturen gilt:

$$z_{\text{rot}} = 1 + 3e^{-\Theta_r/T} + 5e^{-3\Theta_r/T} + \dots$$

Tip: Entartung beachten!

- (c) Zeigen Sie, dass für z_{vib} gilt:

$$z_{\text{vib}} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}.$$

- (d) Kleine Erinnerung: Wie erhält man aus Kenntnis der Zustandssumme die Energie E , Entropie S und spezifische Wärme C_V eines Systems?
- (e) Plotten Sie den Rotations- und Vibrationsanteil der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur mit geeigneten Software-Paketen Ihrer Wahl (alle Konstanten dürfen eins gesetzt werden). Werten Sie eventuell auftretende Summen numerisch aus und beachten Sie dabei die unterschiedliche Konvergenz in Abhängigkeit der Temperatur.

2. Ortho- und Parastickstoff

Ein ${}^7N_{14}$ -Kern hat Kernspin $I = 1$. Nehmen Sie an, dass das zweiatomige N_2 rotieren kann, aber weder schwingt noch Translationsbewegungen ausführt. Berechnen Sie das Verhältnis $N_{\text{ortho}}/N_{\text{para}}$ von Ortho- zu Paramolekülen bei tiefen Temperaturen. Berechnen Sie auch den Grenzwert für $T = 0$. Hinweis: Man vergewissere sich, dass Kopplung der Kernspins 6 symmetrische und 3 antisymmetrische Kernspinwellenfunktionen des Moleküls ergibt.

Bitte Rückseite beachten! \implies

3. Herleitung der van der Waals Zustandsgleichung

Wir betrachten wieder einmal das ideale Gas in der kanonischen Gesamtheit, welches in dieser Aufgabe aber erweitert wird! Die Teilchen sollen nun einen endlichen Radius c erhalten, d.h. es gibt ein Wechselwirkungspotential mit unendlich hoher Abstoßung für Teilchenabstände $|r_i - r_j| < 2c$. Weiterhin soll es eine schwache und kurzreichweitige Anziehung der Teilchen geben, verursacht durch die van der Waals Wechselwirkung. Wir erhalten zusätzlich zur herkömmlichen Hamilton-Funktion H_{alt} :

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{alt}} + H_{\text{Kernabstoßung}} + H_A \\ &:= H_0 + H_A \end{aligned}$$

- (a) Betrachten Sie H_A als kleine Störung indem Sie H_A durch einen kleinen Parameter λ in die Hamilton-Funktion H einkoppeln. Zeigen Sie durch eine Entwicklung der freien Energie (ja, um was denn?), dass gilt:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 + \langle H_A \rangle_0$$

wobei Z_0 die Zustandssumme eines Teilchens inklusive der unendlich hohen Kernabstoßung ist, d.h. die zu H_0 zugehörige Zustandssumme. $\langle \rangle_0$ ist die Erwartungswertbildung im ungestörten System.

- (b) Zeigen Sie, dass für Z_0 gilt:

$$Z_0 = \frac{1}{N!} \left(\frac{V - V_0}{\lambda^3} \right)^N.$$

- (c) Werten Sie $\langle H_A \rangle_0$ aus mit $H_A = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$. Erklären Sie den Faktor $1/2$. Ein Zwischenergebnis Ihrer Rechnung sollte

$$\langle H_A \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{(V - V_0)^2} \int_{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \geq 2c} w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

sein. Versuchen Sie die Dichte $n = N/V$ in die Gleichung einzubauen und substituieren Sie die Differenz $r_1 - r_2$ im Integral (die van der Waals Wechselwirkung ist isotrop und hängt nur vom Abstand ab). Als Endergebnis sollten Sie

$$\langle H_A \rangle \approx -an^2V$$

erhalten, wobei Ihnen das a aus der Virialentwicklung (siehe Vorlesung) bekannt vorkommen könnte.

- (d) Berechnen Sie nun aus der freien Energie die Zustandsgleichung des van der Waals Gases.

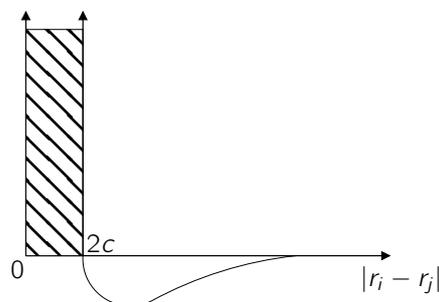


Abbildung 1: Skizze zum van der Waals Gas: unendlich hohe Abstoßung zweier Teilchen im Abstand $|r_i - r_j| < 2c$ und schwache Anziehung durch van der Waals Kräfte für $|r_i - r_j| \geq 2c$.