

Aufgabe 2

Der Gleichverteilungssatz

Prof. Dr. K. H. Rehren

Hintergrund Der Gleichverteilungssatz der Thermodynamik besagt, dass jeder Freiheitsgrad eines Moleküls mit $\frac{1}{2}R$ zur molaren spezifischen Wärme eines Gases beiträgt. Neben den drei translatorischen Freiheitsgraden gibt es Rotationsfreiheitsgrade, die wie folgt gezählt werden: Atome haben keine Rotationsfreiheitsgrade, gestreckte (“eindimensionale”) Moleküle wie O_2 oder CO_2 haben zwei Rotationsfreiheitsgrade und kompliziertere (“geknickte” oder “dreidimensionale”) Moleküle wie H_2O oder NH_4 haben drei Rotationsfreiheitsgrade. Dieses Gesetz ist ein empirisches Gesetz, das in einem bestimmten Temperaturbereich gültig ist.

Quantenstatistische Mechanik erklärt diese Zählregeln dadurch, dass die Wahrscheinlichkeit für Anregungen der “fehlenden” Rotationsfreiheitsgrade sehr gering ist. Wir wollen diese Aussage in dieser Aufgabe genauer quantifizieren.

a) [1 Punkt] In einer extremen Vereinfachung können wir Moleküle als starre Körper betrachten, die aus Kernen mit Masse M und Radius r sowie der zugehörigen Elektronenwolke mit Masse m und Radius R_A bestehen. Der Abstand zwischen zwei Kernen beträgt ebenfalls R_A , wobei $R_A \approx 10^5 r$ und $M \approx 4000m$. Die Trägheitsmomente eines gestreckten Moleküls sind $I_1 = I_2$ und I_3 . Schätzen Sie die Größenordnung des Verhältnisses $I_1 : I_3$ ab.

b) [2 Punkte] Sei \vec{L} der Gesamtdrehimpuls. Dann ist der Rotationshamiltonoperator

$$\hat{H}^{\text{rot}} = \frac{\hat{L}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{L}_2^2}{2I_2} + \frac{\hat{L}_3^2}{2I_3}.$$

Eine Basis des Vektorraums der Wellenfunktionen über dem “Orientierungsraum” des starren Körpers (Eulerwinkel) sind Funktionen $W_{l,m,m'}(\phi, \theta, \psi)$, wobei $l \in \mathbb{N}_0$ und $m, m' = -l, \dots, l$, für die gilt $\hat{L}_3 W_{l,m,m'} = m\hbar W_{l,m,m'}$ und $\hat{L}^2 W_{l,m,m'} = l(l+1)\hbar^2 W_{l,m,m'}$. Berechnen Sie für $I_1 = I_2$ die Eigenwerte $E_{l,m,m'}^{\text{rot}}$ des Hamiltonoperators \hat{H}^{rot} .

c) [1 Punkt] Nun muss die kanonische Einteilchenzustandssumme für die Rotationsfreiheitsgrade

$$Z^{\text{rot}}(\beta) = \sum_{l,m,m'} e^{-\beta E_{l,m,m'}^{\text{rot}}}$$

berechnet werden, wobei $\beta = 1/k_B T$. Bei bekanntem $Z^{\text{rot}}(\beta)$ ist der Beitrag zur molaren spezifischen Wärme gegeben durch $c_{\text{mol}}^{\text{rot}}(T) \equiv \partial_T U_{\text{mol}}^{\text{rot}}(T)$ mit

$$U_{\text{mol}}^{\text{rot}}(T) = -N_{\text{mol}} \partial_\beta \ln Z^{\text{rot}}(\beta) \equiv RT^2 \partial_T \ln Z^{\text{rot}}(\beta).$$

Schreiben Sie $Z^{\text{rot}}(\beta)$ als Summe über l und m mit den aus Aufgabenteil b) bekannten Eigenwerten.

d) [2 Punkte] Bei Raumtemperatur gilt für gestreckte Moleküle (z.B. Sauerstoff O_2) $\beta\hbar^2/I_1 \approx \frac{1}{100}$. Erklären Sie, warum bei Raumtemperatur Terme mit $m \neq 0$ vernachlässigt werden können und

bei welchen Temperaturen diese Terme relevant werden. Wie vereinfacht sich dagegen $Z^{\text{rot}}(\beta)$ für dreidimensionale Atome mit $I_1 = I_2 = I_3$?

e) [2 Punkte] Da $\beta\hbar^2/I_1$ klein ist, kann man $\sum_l \dots$ durch $\int_0^\infty dx \dots$ ersetzen, wobei $x = l + \frac{1}{2}$. Berechnen Sie $Z^{\text{rot}}(\beta)$ und $c_{\text{mol}}^{\text{rot}}(T)$ für gestreckte Moleküle (unter Vernachlässigung der $m \neq 0$ Beiträge) und für dreidimensionale Moleküle $I_1 = I_2 = I_3$.

f) [2 Punkte] Erklären Sie analog das Fehlen der Rotationsfreiheitsgrade für Atome.