

## Vorbemerkung

Dies ist ein abgegebener Übungszettel aus dem Modul physik521.

Dieser Übungszettel wurde nicht korrigiert. Es handelt sich lediglich um meine Abgabe und keine Musterlösung.

Alle Übungszettel zu diesem Modul können auf [http://martin-ueding.de/de/university/bsc\\_physics/physik521/](http://martin-ueding.de/de/university/bsc_physics/physik521/) gefunden werden.

Sofern im Dokument nichts anderes angegeben ist: Dieses Werk von Martin Ueding ist lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz](#).

[disclaimer]

# physik521: Übungsblatt 07

Lino Lemmer

lino.lemmer@uni-bonn.de

Martin Ueding

mu@martin-ueding.de

Paul Manz

p.m@uni-bonn.de

7. Juli 2014

## H 7.1. Zweiatomiges Molekül

### H 7.1.a. Schwingung

Die möglichen Energien eines harmonischen Oszillators sind gegeben durch

$$E_n^{\text{Ozs}} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right).$$

Die kanonische Zustandssumme für  $N$  unabhängige Oszillatoren ist das Produkt aller einzelnen, wegen der Unabhängigkeit gleichen, Zustandssummen. Mit  $\beta = (k_B T)^{-1}$  erhält man

$$\begin{aligned} (Z_C^{\text{Ozs}})^N &= \left( \sum_n^N \exp(-\beta E_n^{\text{Ozs}}) \right)^N \\ &= \left( \sum_n^N \exp\left(-\beta \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)\right) \right)^N \\ &= \left( \exp\left(-\frac{1}{2} \hbar\omega \beta\right) \sum_n^N \exp(-\hbar\omega \beta n) \right)^N \end{aligned}$$

Die Summe kann man mit einer geometrischen Reihe Umschreiben.

$$\begin{aligned} &= \left( \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \hbar\omega \beta\right)}{1 - \exp(-\hbar\omega \beta)} \right)^N \\ &= \left( \frac{1}{2 \sinh\left(-\frac{1}{2} \hbar\omega \beta\right)} \right)^N \end{aligned}$$

Die innere Energie des Systems ist, auch hier wegen der Unabhängigkeit, die Summe aller mittleren Energien. Bei  $N$  Molekülen erhalten wir daher

$$\begin{aligned}
 U^{\text{Osz}} &= N \langle E \rangle \\
 &= \frac{N}{Z_C^{\text{Osz}}} \sum_n E_n^{\text{Osz}} \exp(-\beta E_n) \\
 &= -\frac{N}{Z_C^{\text{Osz}}} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_n \exp(-\beta E_n)}_{=Z_C^{\text{Osz}}} \\
 &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log(Z_C^{\text{Osz}}) \\
 &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log\left(\frac{1}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\hbar\omega\beta\right)}\right) \\
 &= N \frac{\partial}{\partial \beta} \log\left(2 \sinh\left(\frac{1}{2}\hbar\omega\beta\right)\right) \\
 &= N \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{1}{2}\hbar\omega\beta\right).
 \end{aligned}$$

Die spezifische Wärme ist definiert als

$$\begin{aligned}
 C_V^{\text{Osz}} &= \frac{\partial U^{\text{Osz}}}{\partial T} \\
 &= N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\partial}{\partial T} \coth\left(\frac{1}{2}\hbar\omega\beta\right) \\
 &= N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\partial}{\partial T} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \\
 &= N \frac{(\hbar\omega)^2}{4k_B} \frac{1}{T^2 \sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \\
 &= N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}
 \end{aligned}$$

Das Verhalten der spezifischen Wärme für  $k_B T \ll \hbar\omega$  ist in Abbildung 1 und für  $k_B T \gg \hbar\omega$  in Abbildung 2 gezeigt.

### H 7.1.b. Rotation

$$\begin{aligned}
 E_l^{\text{Rot}} &= \frac{J^2}{2I} \\
 &= \frac{\hbar l(l+1)}{2I}
 \end{aligned}$$

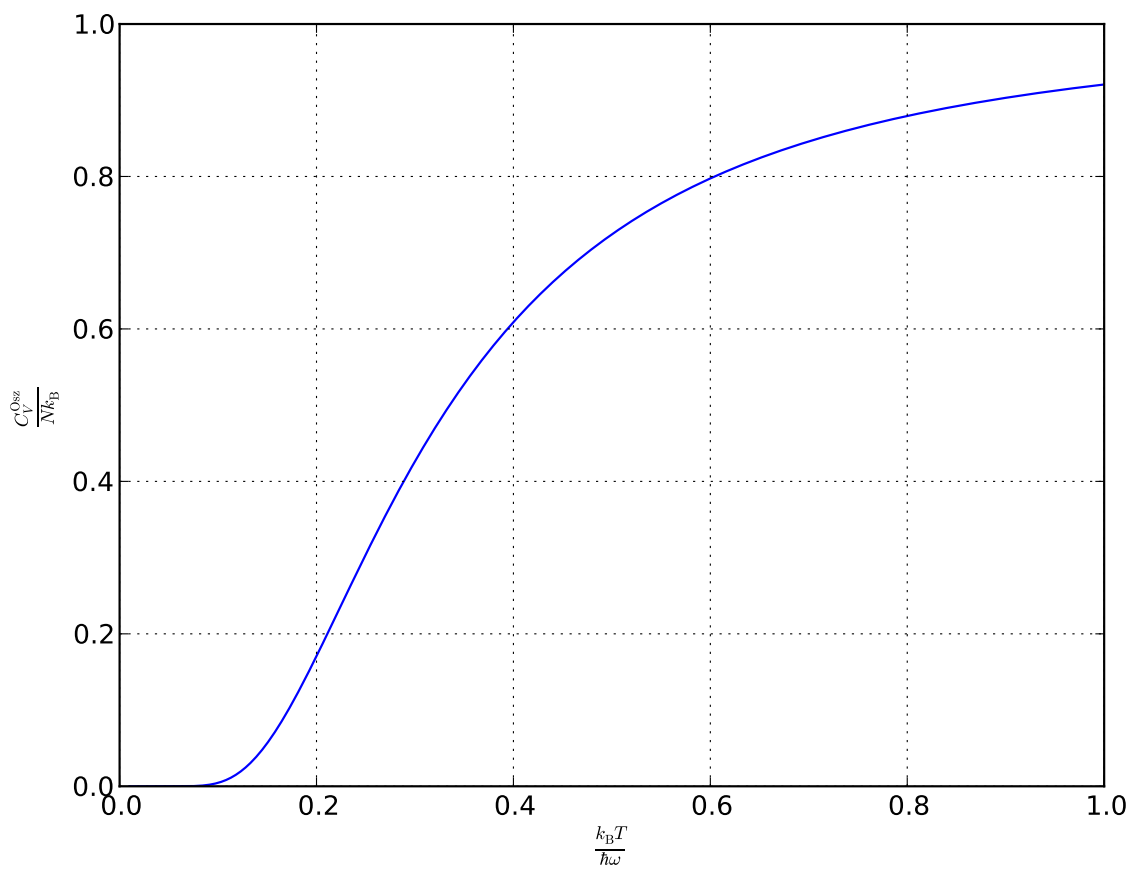


Abbildung 1: Verhalten der spezifischen Wärme

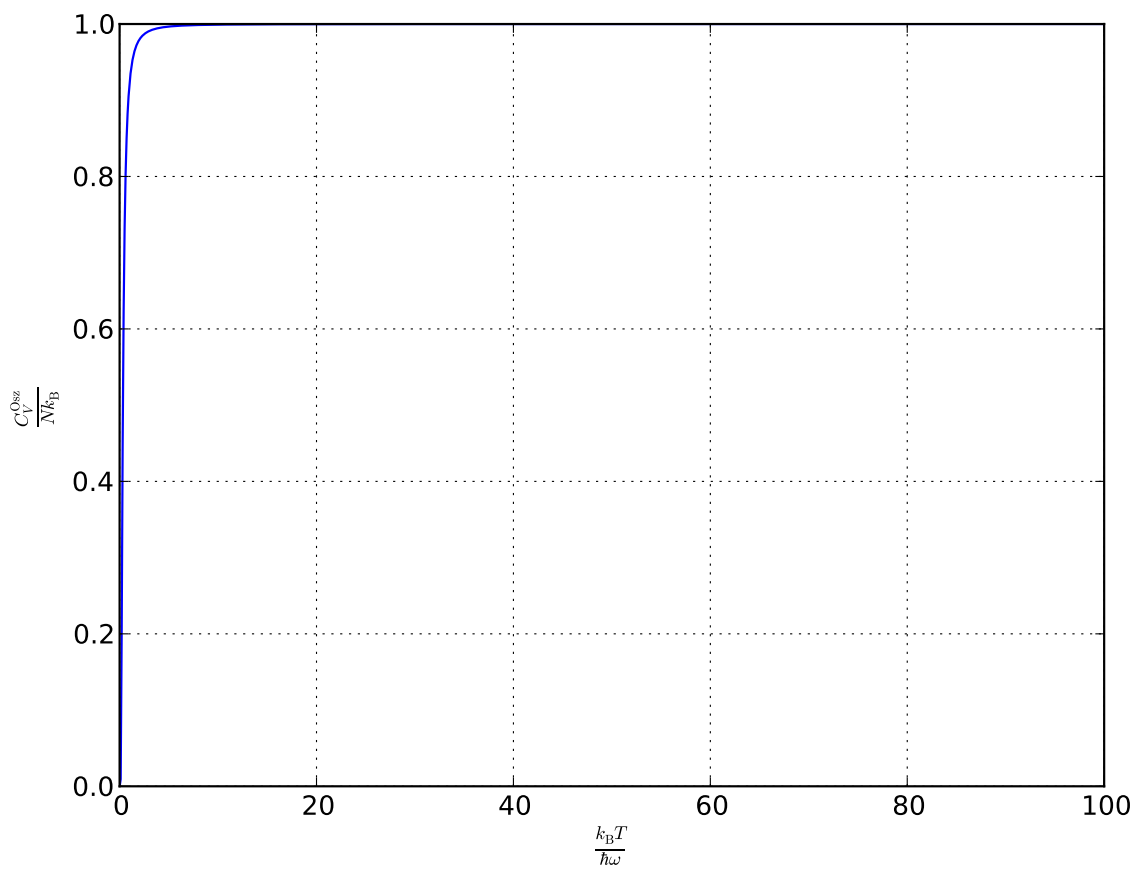


Abbildung 2: Verhalten der spezifischen Wärme

Die kanonische Zustandssumme ist auch die eines einzelnen Moleküls in  $N$ -ter Potenz. Wir berechnen zunächst für ein Molekül. Da wir hier eigentlich über  $m_l$  summieren müssten, nehmen wir für die Entartung einen Faktor  $2l + 1$  hinzu:

$$\begin{aligned} Z_C^{\text{Rot}} &= \sum_l^N (2l + 1) \exp(-\beta E_l^{\text{Rot}}) \\ &= \sum_l^N (2l + 1) \exp\left(-\beta \frac{\hbar l(l+1)}{2I}\right) \end{aligned}$$

Wir schauen uns nun zwei Näherungen an. Für niedrige Temperaturen kann nach Euler-MacLaurin folgendes geschrieben werden

$$\begin{aligned} Z_C^{\text{Rot}} &= 0,5 + \int_0^\infty dl (2l + 1) \exp\left(-\beta \frac{\hbar l(l+1)}{2I}\right) \\ &= 0,5 - \frac{2I}{\beta\hbar} \left[ \exp\left(-\beta \frac{\hbar l(l+1)}{2I}\right) \right]_0^\infty \\ &= 0,5 + \frac{2I}{\beta\hbar} \end{aligned}$$

Für hohe Temperaturen benötigt man zwei Terme zusätzlich:

$$\begin{aligned} Z_C^{\text{Rot}} &= 0,5 + \frac{2I}{\beta\hbar} - \frac{1}{12} \frac{\partial}{\partial l} (2l + 1) \exp\left(-\beta \frac{\hbar l(l+1)}{2I}\right) \Big|_{l=0} + \frac{1}{720} \frac{\partial^3}{\partial l^3} (2l + 1) \exp\left(-\beta \frac{\hbar l(l+1)}{2I}\right) \Big|_{l=0} \\ &= 0,5 + \frac{2I}{\beta\hbar} - \frac{1}{12} \left(2 - \frac{\beta\hbar}{2I}\right) + \frac{1}{720} \left( \left(\frac{\beta\hbar}{2I}\right)^3 - 12 \left(\frac{\beta\hbar}{2I}\right)^2 + 12 \frac{\beta\hbar}{2I} \right) \\ &= \frac{1}{3} + \frac{2I}{\beta\hbar} + \frac{1}{10} \frac{\beta\hbar}{2I} - \frac{1}{60} \left(\frac{\beta\hbar}{2I}\right)^2 + \frac{1}{720} \left(\frac{\beta\hbar}{2I}\right)^3 \end{aligned}$$

Analog zur inneren Energie für die Schwingung erhalten wir

$$U^{\text{Rot}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log \left( \frac{1}{3} + \frac{2I}{\beta\hbar} + \frac{1}{10} \frac{\beta\hbar}{2I} - \frac{1}{60} \left(\frac{\beta\hbar}{2I}\right)^2 + \frac{1}{720} \left(\frac{\beta\hbar}{2I}\right)^3 \right)$$

## H 7.2. Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung

### H 7.2.a. Entropie

Hier ist nach der kanonischen Zustandssumme gefragt, daher betrachten wir dieses System auch im kanonischen Formalismus. Wir bestimmen  $Z_C$ :

$$\begin{aligned} Z_C &= \prod_{i=1}^N \sum_{s_i=-1,0,1} \exp\left(\frac{\mu B s_i}{kT}\right) \\ &= \left( \sum_{s_i=-1,0,1} \exp\left(\frac{\mu B s_i}{kT}\right) \right)^N \\ &= \left( 1 + 2 \cosh\left(\frac{\mu B s_i}{kT}\right) \right)^N. \end{aligned}$$

Daraus können wir die freie Energie  $F(T) = -kT \ln(Z_C)$  bestimmen:

$$F(T) = -NkT \ln\left( 1 + 2 \cosh\left(\frac{\mu B s_i}{kT}\right) \right).$$

Aus der freien Energie bestimmen wir die Entropie:

$$\begin{aligned} S(T) &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= Nk \left( \ln\left( 1 + 2 \cosh\left(\frac{\mu B s_i}{kT}\right) \right) - \frac{\mu B}{kT} \frac{2 \sinh\left(\frac{\mu B s_i}{kT}\right)}{1 + 2 \cosh\left(\frac{\mu B s_i}{kT}\right)} \right). \end{aligned}$$

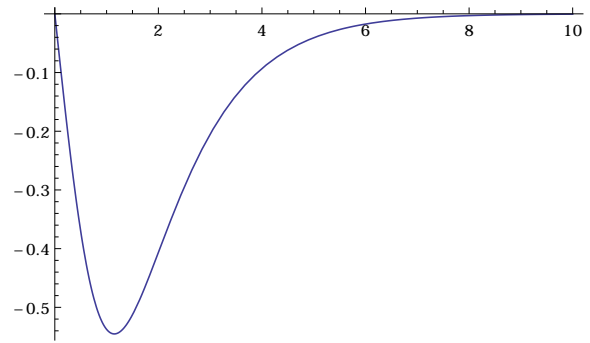
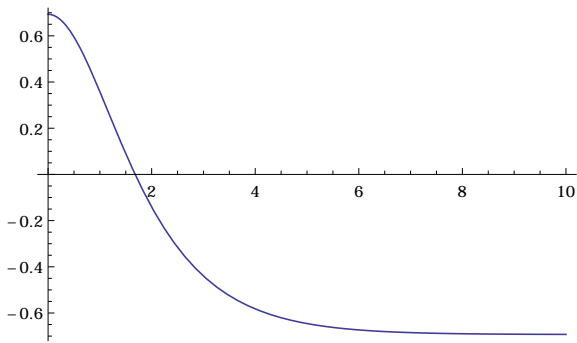
Dies stimmt mit dem Kontrollergebnis überein.

### H 7.2.b. Abkühlung

Die Temperatur wird auf  $T_1$  fixiert. Wenn es adiabatisch geändert wird, ist  $\delta Q = 0$ . Außerdem geht es so schnell, dass die Teilsysteme sich nicht verändern können.  $W_C$  bleibt also fest. Daher muss auch  $Z_C$  sowie  $F$  und  $S$  konstant bleiben.

### H 7.2.c. Neue Temperatur

Wir haben es nicht geschafft, analytisch zu zeigen, dass  $S(T)$  injektiv ist. Dies bedeutet, dass zwei verschiedene Entropien durch zwei verschiedene  $B/T$  kommen muss. Als Anschauung haben wir zwei Plots erstellt, in denen Qualitativ  $S(B/T)$  und die Ableitung  $S'(B/T)$  geplottet worden sind:



Es ist zu sehen, dass die Funktion streng monoton fallend ist, die Ableitung ist immer negativ. Daher ist die Funktion sogar bijektiv, also auch injektiv.

Es muss

$$\frac{B_1}{T_1} = \frac{B_2}{T_2}$$

gelten, da  $S$  konstant ist,  $S$  injektiv ist und daher  $\mu B/kT$  konstant sein muss.

Man muss  $B_2 < B_1$  wählen, damit es passt.

### H 7.2.d. Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ist laut Skript definiert als:

$$c_B(T) = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_B = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B.$$

Diese Ableitung bestimmen wir jetzt.

$$c_B(T) = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_B Nk \left( \ln \left( 1 + 2 \cosh \left( \frac{\mu B s_i}{kT} \right) \right) - \frac{\mu B}{kT} \frac{2 \sinh \left( \frac{\mu B s_i}{kT} \right)}{1 + 2 \cosh \left( \frac{\mu B s_i}{kT} \right)} \right)$$

Die beiden ersten Terme, die durch den Logarithmus und durch den Bruch vor dem Bruch entstehen, sind zusammen gerade 0. Es bleibt die Ableitung nach  $T$  im zweiten Bruch, die sich mit der Quotientenregel gerade zu dem angegebenen Zwischenergebnis umformen lässt.

$$\begin{aligned} &= Nk \left( \frac{\mu B}{kT} \right)^2 \frac{2 \cosh \cdot (1 + 2 \cosh) - 4 \sinh^2}{(1 + 2 \cosh)^2} \\ &= Nk \left( \frac{\mu B}{kT} \right)^2 \frac{2 \cosh + 4}{(1 + 2 \cosh)^2} \end{aligned}$$

Die Energie, die das Spinsystem verliert, geht in das andere. Die Differenz ist:

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} dT c_B(T).$$

Im anderen System wird dies eine Temperaturänderung von  $\Delta T = \Delta Q/c_V^p$  verursachen. Das Integral sieht schwer aus, allerdings dürfen wir den Integranden nähern zu:

$$c_B(T) \approx 4Nk \left( \frac{\mu B}{kT} \right)^2.$$



Somit wird das Integral lösbar und wir erhalten:

$$\Delta T = 4N \frac{\mu^2 B^2}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

## H 7.3. Polymer-Modell (Gummi)

### H 7.3.a. Wahrscheinlichkeitsverteilung

Es soll wohl der großkanonische Formalismus verwendet werden. Die Randbedingungen sind, dass die Wahrscheinlichkeit normiert ist,

$$\sum_n W(n) - 1 = 0,$$

der Energiemittelwert fest ist,

$$\sum_n E_n W(n) - \langle E \rangle = 0,$$

sowie eine festlegung des Längenmittelwerts:

$$\sum_n L_n W(n) - \langle L \rangle = 0.$$

Mit diesen Bedingungen maximieren wir die Entropie

$$S = -k \sum_n W(n) \ln(W(n)).$$

So erhalten wir:

$$S_G = -k \sum_n W(n) \ln(W(n)) + \lambda \left( \sum_n E_n W(n) - \langle E \rangle \right) + \eta \left( \sum_n L_n W(n) - \langle L \rangle \right) + \xi \left( \sum_n W(n) - 1 \right).$$

Jetzt muss

$$\frac{\partial S_G}{\partial W(n)} = 0$$

sein. Da wir nach einem speziellen  $n$  in  $W(n)$  ableiten, fallen die ganzen Summen weg. Wir erhalten daher folgende Gleichung:

$$-k \ln(W(n)) - k + \lambda E_n + \eta L_n + \xi = 0.$$

Diese stellen wir nach  $W(n)$  um:

$$W(n) = \exp \left( -1 + \frac{\xi}{k} + \frac{\lambda E_n + \eta L_n}{k} \right)$$

Mit der Definition

$$\frac{1}{Z_G} := \exp \left( -1 + \frac{\xi}{k} \right)$$

erhalten wir schon fast die gesuchte Form:

$$W(n) = \frac{1}{Z_G} \exp \left( \frac{\lambda E_n + \eta L_n}{k} \right).$$

Jetzt muss noch hergeleitet werden, dass  $n/k$  gerade  $K$  ist. Dazu muss die Verbindung zur Thermodynamik benutzt werden. Eine Zustandsänderung mit  $\tilde{K} \mapsto \tilde{K} + d\tilde{K}$  verändert  $\tilde{K} dL$  nicht, da dies eine quadratisch infinitesimale Änderung ist, die keine Auswirkung hat. Im Skript ist auf Seite 66 eine ähnliche Aufgabe gerechnet, jedoch haben wir dies nicht nachvollziehen können. Jedenfalls sollte es möglich sein, zu zeigen, dass sich das  $\tilde{K}$  hier genauso verhält wie das thermodynamische  $K$  und diese daher identisch sind.

Für die Relation zwischen  $Z_G$  und  $G$  gilt:

$$\ln(Z_G) = -\frac{E_r}{kT} + \frac{KL}{kT}$$
$$-kT \ln(Z_G) = E - KL$$

Mit  $E = TS + \mu N$  ist dies gerade  $G$ .