

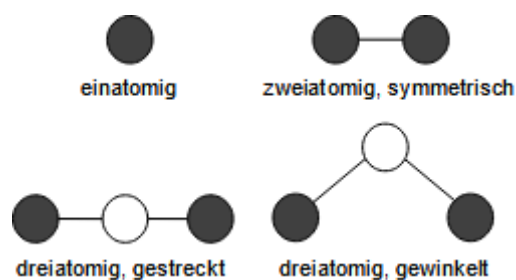
Übungen zu den „Grundlagen der Materialwissenschaft“

Übung 7: Thermodynamik und Statistik

Aufgabe 16: Gleichverteilungssatz und Wärmekapazität

Der Gleichverteilungssatz für die Energie besagt, daß die *mittlere* Energie eines klassischen „Teilchens“ (Atom, Molekül) in einem thermodynamischen System (= aus einer großen Anzahl solcher „Teilchen“ bestehend) für hinreichend große Temperaturen genau $\frac{1}{2}k_B T$ pro „thermodynamischem Freiheitsgrad“ (= Freiheitsgrad der Energiespeicherung) beträgt, so daß bei f solcher Freiheitsgrade insgesamt $E_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2}fk_B T$ gilt. Als Freiheitsgrad zählt dabei jeder einzelne Beitrag zur Gesamtenergie. Das betrifft zum einen sowohl kinetische als auch potentielle Energie, zum anderen bezieht sich das auf voneinander unabhängige Werte dieser Energiebeträge, die aus der Bewegung in verschiedene Raumrichtungen resultieren. (Beispiele: Ein vertikal schwingender Massenpunkt an einer Feder hat zwei solche Freiheitsgrade, weil $E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$; ein Massenpunkt, der sich frei im Raum bewegt, hat wegen $E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = E_{\text{kin},x} + E_{\text{kin},y} + E_{\text{kin},z}$ drei Freiheitsgrade.) Daraus folgt, daß sich die Anzahl f dieser Freiheitsgrade von der Anzahl der Moden der Bewegung unterscheiden kann, je nach den Energiebeiträgen zur Gesamtenergie, die mit einer bestimmten Mode (Translations-, Rotations- oder Schwingungs-mode) verbunden sind. Zunächst betrachten wir nur die Moden der Bewegung.

- a) In der folgenden Abbildung sind verschiedene Atome bzw. Moleküle schematisch dargestellt. Ermitteln Sie die jeweilige Anzahl der unterschiedlichen Moden der Bewegung für ein einzelnes Atom (z. B. ein Edelgas), für ein zweiatomiges, symmetrisches Molekül (z. B. Cl_2), für ein dreiatomiges, gestrecktes Molekül (z. B. CO_2) sowie für ein dreiatomiges, gewinkeltes Molekül (z. B. H_2O). Unterscheiden Sie die Fälle, daß die Moleküle (i) starr bzw. (ii) schwingungsfähig sind, und geben Sie eine Begründung für die Formel zur Berechnung der Anzahl der Schwingungsmoden an (siehe Anleitung).



Zur Ermittlung der Art und Anzahl von Moden der Bewegung
und der thermodynamischen Freiheitsgrade von Molekülen

Anleitung: Jedes solitäre Atom kann sich in die drei Raumrichtungen mit voneinander unabhängigen Geschwindigkeiten bewegen, d. h. man benötigt drei unabhängige Parameter, um seine Bewegung mathematisch zu beschreiben. Das gilt auch für Atome, die in einem schwingungsfähigen Molekül gebunden sind, denn auch dort können sie sich (trotz der Rückstellkräfte) unabhängig voneinander bewegen. Die *Gesamtzahl* der benötigten Parameter zur Beschreibung der Bewegung von N Atomen beträgt also ganz allgemein $3N$,

d. h. N Atome haben *immer* $3N$ Moden der Bewegung. Durch die Bindung der Atome im Molekül werden diese Bewegungen zum Teil zu Translationen und Rotationen des gesamten Moleküls, alle übrigen führen zu Schwingungen der Atome innerhalb des Moleküls.

Überlegen Sie sich, wieviele der $3N$ unabhängigen Parameter jeweils für die Beschreibung von Translationen und Rotationen des gesamten Moleküls dienen; dazu stellen Sie sich die Moleküle als starr (nicht zu inneren Schwingungen fähig) vor. Was folgt daraus für die Anzahl der Schwingungsmoden? – Bei Molekülen mit wenigen Atomen kann man sich die unterschiedlichen Schwingungsmoden noch anschaulich klarmachen und sie dann direkt abzählen (versuchen Sie es mal; paßt die Zahl zum Ergebnis Ihrer Formel?), aber mit steigender Atomanzahl wird das immer schwieriger.

- b) Geben Sie für die in Teil a) behandelten Stoffe bei gegebener Temperatur T mittels des Gleichverteilungssatzes die molare Gesamtenergie U_{mol} an (= die innere Energie pro Mol) und ermitteln Sie daraus die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen, $C_{V,\text{mol}} = (\partial U_{\text{mol}} / \partial T)_{V=\text{const.}}$; geben Sie diese als Vielfaches der universellen Gaskonstante R an und unterscheiden Sie dabei die obigen Fälle (i) und (ii) [Aufgabenteil a)].

Hinweise: Zur molaren Wärmekapazität bei konstantem Volumen¹ trägt die *gesamte* innere Energie (hier die molare innere Energie U_{mol}) bei, d. h. es müssen *alle* „thermodynamischen Freiheitsgrade“ berücksichtigt werden. Der Gleichverteilungssatz („im Mittel $\frac{1}{2}k_B T$ pro Freiheitsgrad“) bezieht sich auf einzelne Moleküle. Die Avogadro-Konstante N_A gibt die Zahl der Teilchen pro Mol an. Die universelle Gaskonstante ist $R = N_A k_B$.

- c) Geben Sie die molare Wärmekapazität eines Festkörpers mit N_A Atomen an – ohne Rechnung (fast; eine ganz kleine Kopfrechnung tut's bereits), aber mit Begründung.
- d) Die tatsächliche spezifische Wärmekapazität des Wassers bei konstantem Druck beträgt $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Vergleichen Sie diesen Wert mit dem in Teil b) erhaltenen Wert für das dreiatomige, gewinkelte Molekül und versuchen Sie, eine Erklärung für den Unterschied zu geben. (1 cal = 4,1855 J ist die Energie, die man benötigt, um 1 g luftfreies Wasser von 14,5 °C bei Normaldruck um 1 K zu erwärmen.)
- e) Wievielen thermodynamischen Freiheitsgraden entspricht die tatsächliche spezifische Wärmekapazität des Wassers (näherungsweise)? Vergleichen Sie diesen Wert mit den zuvor ermittelten [in Teil b) und c)]: Gibt es eine Möglichkeit, dieses Ergebnis sinnvoll einzuordnen? Was folgt damit für die „Flüssigkeit“ Wasser?

Aufgabe 17: Zustandsbetrachtungen beim idealen Gas – Entropie und Gleichgewicht

Betrachten Sie als Ausgangszustand eines Systems ein Gas aus 400 gleichartigen, bis auf Stöße wechselwirkungsfreien klassischen Teilchen mit vernachlässigbarem Eigenvolumen (d. h. ein ideales einatomiges Gas), das die Hälfte eines Behälters mit dem Gesamtvolumen $V_2 = 2V_1$ ausfüllt, wobei die Ausdehnung des Gases zunächst durch eine eingeschobene Wand verhindert wird. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wird die Wand, die das zugängliche Volumen auf V_1 beschränkt,

¹ „Wärmekapazität bei konstantem Volumen“ bedeutet, daß keine makroskopischen Effekte auftreten, die aus der thermischen Ausdehnung resultieren könnten. Genau dies ist bei der davon zu unterscheidenden Wärmekapazität bei konstantem Druck, C_p , relevant: Der Druck eines Gases bleibt bei Temperaturerhöhung nur konstant, wenn es sich ausdehnt, und dabei arbeitet es gegen den Umgebungsdruck an. Weil ein Teil der zugeführten Energie für diese Arbeit draufgeht, steigt T bei gleicher Wärmezufuhr weniger an; daher ist allgemein $C_p > C_V$.

„extremst schnell“ entfernt, und ein neuer Zustand des Systems stellt sich ein, in dem das Gas das gesamte zur Verfügung stehende Volumen (V_2) füllt.

- Warum ändert sich die innere Energie des Gases dabei nicht? (Hinweis: Wodurch ist die innere Energie bei dem betrachteten System mikroskopisch gegeben?)
- Warum ändert sich die Temperatur des Gases dabei nicht? (Hinweis: Wie hängt die Temperatur „mikroskopisch“ mit der inneren Energie zusammen?)
- Wie ändert sich dabei der Druck im System? (Hinweis: Verwenden Sie die Zustandsgleichung des idealen Gases in der Form $pV = Nk_B T$, wobei N die Teilchenanzahl ist.)
- Wie ändert sich dabei die freie Energie, wenn man als Temperatur 418 K annimmt? Was bedeutet diese Änderung?

Anleitung: Im Unterschied zu dem in der Vorlesung behandelten Problem der Leerstellen im Kristall (oder von im Zimmer verstreuten Socken) gibt es hier wegen der fehlenden Ausdehnung der Gasteilchen keine Begrenzung der Anzahl von Plätzen im Raum, die sie einnehmen können. Daher ist die Anzahl der „mikroskopischen Anordnungsmöglichkeiten“ der 400 Gasteilchen unbestimmt, was bedeutet, daß die Entropie darüber nicht berechnet werden kann. Eine Aussage über die Änderung der Entropie kann hier dadurch getroffen werden, daß ein anderes Maß für die „Zahl mikroskopischer Anordnungsmöglichkeiten des Systems“ betrachtet wird, und zwar eines, das aus der *Wahrscheinlichkeit* resultiert, mit der sich ein Gasteilchen in einem bestimmten *Teil* des Systems aufhält: Im Ausgangszustand befinden sich alle Gasteilchen im selben Teil des Behälters (mit dem Volumen V_1), im Endzustand können sie sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit dort oder im zuvor unzugänglichen Teil befinden, d. h. es gibt dann für ein Gasteilchen zwei gleich wahrscheinliche Aufenthaltsmöglichkeiten.

Quantitativ wird das so gefaßt: Als Information über das gesamte System der Gasteilchen vor dem Herausziehen der Wand bedeutet „alle Teilchen auf einer Seite der Wand“, daß es nur eine Anordnungsmöglichkeit gibt ($p_{\text{vorher}} = 1$). Es bleibt damit, die dazu passende „Anzahl“ p_{nachher} („Anordnungsmöglichkeiten“ nach dem Herausziehen der Wand) anzugeben, um auf dieser Grundlage der mikroskopischen Information über das System die *Änderung* der Entropie aus der folgenden Gleichung zu ermitteln: $\Delta S = S_{\text{nachher}} - S_{\text{vorher}} = k_B \ln(p_{\text{nachher}}) - k_B \ln(p_{\text{vorher}}) = k_B \ln\left(\frac{p_{\text{nachher}}}{p_{\text{vorher}}}\right)$.

- Mit welchem Energieaufwand wäre das Volumen isotherm wieder auf V_1 zu bringen? (Hinweise: Nur bei konstanter Kraft lautet die Arbeit $\Delta W = F \Delta s$, und bei konstantem Druck und konstanter Fläche kann das als $\Delta W = \frac{F}{A} \Delta s = p \Delta V$ geschrieben werden. Weil hier aber beim Komprimieren des Gases der Druck steigt, ist über $p(V) dV$ zu integrieren. Beim Komprimieren wird das Volumen kleiner, und die Arbeit geht ins System hinein; verwenden Sie daher das richtige Vorzeichen!)

Aufgabe 18: Fermi-Verteilung

- Geben Sie die Fermi-Verteilung $f(E; E_F, T)$ formelmäßig an, und erklären Sie ihre physikalische Bedeutung.
- Zeigen Sie, daß für alle $T > 0$ K gilt: $f(E_F; E_F, T) = \frac{1}{2}$.

- c) Zeigen Sie: Der Energiebereich, in dem die Fermi-Verteilung von 90 % auf 10 % abfällt, ist $\Delta E = 0,11$ eV bei $T = 300$ K. Geben Sie ΔE auch in Einheiten von $k_B T$ an.
- d) * Begründen Sie anhand einer fundamentalen Eigenschaft der Fermi-Verteilung, warum dieser Wert nicht von der Fermi-Energie E_F abhängt. (Hinweis: Für Fermionen gilt der Gleichverteilungssatz nicht. Was bedeutet dann „Temperatur“ bei Fermionen?)
- e) Bestimmen Sie den Wendepunkt der Fermi-Verteilung und die Steigung an der Stelle des Wendepunktes.

Hinweis: Für die zweite Ableitung nach der Energie (die Sie nicht nachzurechnen brauchen!) erhält man:

$$\frac{\partial^2 f(E, E_F, T)}{\partial E^2} = \frac{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)\right] \cdot \left[\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) - 1\right]}{(k_B T)^2 \cdot \left[1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)\right]^4}$$

- f) Zeigen Sie, daß die Wendetangente [siehe Aufgabenteil e)] durch die Punkte $(E_F - 2k_B T, 1)$ und $(E_F + 2k_B T, 0)$ verläuft. (Das Intervall $[E_F - 2k_B T, E_F + 2k_B T]$ nennt man daher **Aufweichungsintervall**.)
- g) * Zeigen Sie, daß die Fermi-Verteilung punktsymmetrisch bezüglich des Wendepunktes ist.
- h) Zeichnen Sie die Fermi-Verteilungen für Kupfer bei den Temperaturen $T_1 = 0$ K, $T_2 = 300$ K, $T_3 = 8000$ K und $T_4 = 40000$ K unter Berücksichtigung der bislang ermittelten Eigenschaften von f . Die Fermi-Energie von Kupfer beträgt etwa 7 eV.

Die Fermi-Temperatur T_F eines Teilchengases ist definiert via $k_B T_F = E_F$. Gilt $T \ll T_F$, so ist das Teilchengas ein Fermi-Gas, andernfalls ein klassisches Gas. Bei einem Fermi-Gas ist die Besetzung der Elektronen-Zustände maßgeblich durch das Pauli-Prinzip bestimmt.

- i) Begründen Sie, daß das Elektronengas in Kupfer bei $T = 300$ K ein Fermi-Gas ist. (Zur Erinnerung [Aufgabenteil h)]: Die Fermi-Energie von Kupfer beträgt etwa 7 eV.)
- j) Für welche Energien E kann die Fermi-Verteilung in sehr guter Näherung durch die Boltzmann-Verteilung ersetzt werden? Führen Sie zur Beantwortung dieser Frage die Näherung explizit durch.
- k) * Was bedeutet diese Ersetzbarkeit [Aufgabenteil j)] physikalisch?