INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK
TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG

Prof. Dr. U. Motschmann
Dipl.-Phys. S. Simon

Thermodynamik und Statistische Mechanik — WS 2004/2005

19. Übungsblatt — Abgabe: Donnerstag, 27.01.05 (bis 11.25 Uhr)

Fragen zu den Übungsaufgaben: S. Simon, Raum A317, Tel. 391-5187, sven.simon@tu-bs.de

62. **Debye-Approximation II** **(15 Punkte)**
Betrachten Sie einen Debyeschen Festkörper der Temperatur T, der das Volumen V einnimmt und aus N Gitteratomen besteht.

(a) Beschreiben Sie knapp und präzise die grundlegenden Annahmen des Debye-Modells. Vergleichen Sie mit dem Einstein-Modell.

(b) Die *Debye-Funktion* ξ ist durch

$$\xi(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 \, \mathrm{d}x}{\exp(x) - 1}$$

definiert. Drücken Sie $\ln \mathcal{Z}$, U, p und S durch ξ und die Debye-Temperatur Θ_D aus.

(c) Wie lauten $\ln \mathcal{Z}$, U, p und S für $T \gg \Theta_D$ und $T \ll \Theta_D$?

(d) Zeigen Sie, daß die Wärmekapazität C_V für $T \gg \Theta_D$ dem Gesetz von Dulong-Petit genügt.

(e) Geben Sie die erste Korrektur für C_V zum Dulong-Petitschen Gesetz an.

(f) Berechnen Sie $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ und geben Sie das Resultat in Abhängigkeit von C_V an. Wie lautet folglich die Beziehung zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α, der isothermen Kompressibilität K_T und der Wärmekapazität C_V ?
Hinweis: Der thermische Ausdehnungskoeffizient und die isotherme Kompressibilität wurden in Aufgabe 38(b) eingeführt.

63. **Starrer Rotator** **(10 Punkte)**
Die Einstellmöglichkeiten eines Hantelmoleküls werden durch einen Punkt auf der Einheitssphäre

$$S^2 = \left\{ (x_1, x_2, x_3) \in \mathbb{R}^3 \;\middle|\; \sum_{i=1}^{3} x_i^2 = 1 \right\}$$

dargestellt. Im Hilbertraum $\mathcal{H} = L^2\left(S^2\right)$ wirken die Drehimpulsoperatoren L_i als Differentialoperatoren erster Ordnung. Nach klassischer Analogie setzen wir den Hamilton-Operator als

$$H = \frac{1}{2I} \sum_{i=1}^{3} L_i^2$$

an, wobei I das Trägheitsmoment der Hantel ist. Als Spektrum erhält man die Eigenwerte

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \ldots \quad ,$$

von denen jeder $(2l+1)$-fach entartet ist.

(a) Drücken Sie die innere Energie U als Quotient zweier Summen über l aus, und werten Sie diesen Ausdruck für kleine Temperaturen aus.

(b) Berechnen Sie den Limes von U für kleine β, indem Sie die Summe in ein Integral verwandeln.

(c) Schätzen Sie die charakteristische Temperatur

$$T_C = \frac{\hbar^2}{2kI}$$

für ein H_2-Molekül ab.

Rückseite beachten! ⟶

64. **Kritischer Punkt** **(5 Punkte)**
Im kritischen Punkt haben die Isothermen im $p(V)$-Diagramm gerade einen Sattelpunkt.

(a) Begründen Sie dies anschaulich anhand einer Skizze für das Van-der-Waals-Gas.

(b) Berechnen Sie für die folgenden Gase jeweils die Größen T_c, p_c und V_c, die den kritischen Punkt beschreiben. Überprüfen Sie, ob sich die Zustandsgleichung in den reduzierten Variablen $\tilde{p} = p/p_c$, $\tilde{V} = V/V_c$ und $\tilde{T} = T/T_c$ so schreiben läßt, daß diese materialunabhängig wird (*Gesetz der korrespondierenden Zustände*).

i. Van-der-Waals-Gas: $p = \frac{NkT}{V-Nb} - a\frac{N^2}{V^2}$;

ii. Dieterici-Gas: $p = \frac{NkT}{V-Nb} \exp\left(-\frac{aN}{kTV}\right)$;

iii. Zweite Dieterici-Gleichung: $\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b) = NkT$.

65. **Ein Integral** **(Zusatzaufgabe; + 5 Punkte)**
Zeigen Sie:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \, \frac{x^3}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad .$$

66. **Ordnung in einer zweikomponentigen Legierung** **(Zusatzaufgabe; + 15 Punkte)**
Man betrachte ein Kristallgitter, das aus zwei Untergittern a und b aus je N Gitterplätzen besteht (man denke z.B. an ein bcc-Gitter). Im geordneten Fall ($T = 0$) seien alle Plätze des a-Gitters mit Atomen der Sorte A und alle des b-Gitters mit Atomen der Sorte B besetzt (z.B. NaCl). Bei thermischer Anregung wird der Kristall zusehends in Unordnung geraten. Diese Unordnung beschreibt man mit dem long-range-order Parameter $0 \leq \mathcal{X} \leq 1$, der so definiert ist, daß

$$n_a^A = \tfrac{1}{2}N(1+\mathcal{X}) \qquad n_b^A = \tfrac{1}{2}N(1-\mathcal{X})$$
$$n_a^B = \tfrac{1}{2}N(1-\mathcal{X}) \qquad n_b^B = \tfrac{1}{2}N(1+\mathcal{X})$$

gilt, wobei n_x^X die mittlere Anzahl der Atome X auf dem Untergitter x bezeichnet. Wie man sieht, bedeutet $\mathcal{X} = 0$ totale Unordnung und $\mathcal{X} = 1$ absolute Ordnung.

Es wird ein einfaches Wechselwirkungsmodell der Atome untereinander angenommen. Ein Paar aus zwei direkt benachbarten A-Atomen trage zur inneren Energie den Beitrag ϵ_{AA}, ein Paar aus B-Atomen ϵ_{BB} und ein A-B-Paar ϵ_{AB} bei. Je nach Vorzeichen dieser Beiträge kann man verschiedene Situationen modellieren (z.B. mischbare oder nicht mischbare Legierungen, oder auch Antiferromagneten), was aber hier nicht weiter beachtet werden soll.

(a) Angenommen, die Anordnung der Atome auf die Gitterplätze sei rein zufällig, jedoch mit einer Verteilung, die durch $\mathcal{X}$ wie oben beschrieben wird. Die mittlere Anzahl von direkt benachbarten XY-Paaren sei n^{XY}, wobei angenommen werden soll, daß jeder a-Gitterplatz q nächste b-Nachbarn und umgekehrt haben soll (im bcc-Gitter wäre z.B. $q = 8$). Bestimmen Sie n^{AA}, n^{BB} und n^{AB}.

(b) Bestimmen Sie die Konfigurationsentropie $S = k \ln g$ für eine solche Anordnung.

(c) Zeigen Sie, daß die freie Energie des Systems für

$$\mathcal{X} = \tanh\left(\frac{q\epsilon}{2kT}\mathcal{X}\right)$$

extremal wird, wobei

$$\epsilon = \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} - \epsilon_{AB}$$

ist.

(d) Skizzieren Sie die grafische Lösung für obige Gleichung und bestimmen Sie die Übergangstemperatur T_c, oberhalb der keine Ordnung im Kristall mehr vorhanden ist.