Aufgabe 1

Um die Bindung zwischen Gitterbausteinen zu beschreiben, setzt man deren Wechsel-Wirkungsenergie ϕ_{ij} aus einem anziehenden und abstoßenden Term zusammen:

$$\phi_{ij} = -\frac{a}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}}$$

a) Diskutieren Sie mögliche Ursachen für anziehende und abstoßende Wechselwirkungen im Potential zwischen Gitterbausteinen.

b) Zeigen Sie, dass ein stabiler Zustand nur für $n > m$ möglich ist.

c) Zeigen Sie, dass sich aus der Form von $\phi_{i,j}$ bei $T = 0$ die statistische Gleichgewichts-energie ergibt zu:

$$U_{b0}|_{T=0} = -\frac{N_P A}{V_0^{m/3}}(1 - \frac{m}{n})$$

Hinweis: Vereinfachen Sie die Gleichgewichtsenergie zunächst zu $U_b = -\frac{N_P A}{V^{m/3}} + \frac{N_P A}{V^{n/3}}$. Setzen Sie dazu $r_{ij} = p_{ij} r_0$, wobei r_0 = Abstand nächster Nachbarn und $r_0 = V/N$ mit V = Volumen des Körpers bei beliebiger Temperatur, V_0 = Volumen des Körpers bei $T = 0$, N = Zahl der Gitterbausteine und N_P = Zahl der wechselwirkenden Paare. Zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Temperatur T betrachtet man dann die freie Energie $F = U - TS$.

d) Welcher Zusammenhang besteht zwischen n, m und dem isothermen Kompressionsmodul $K = -V_0(\partial p/\partial V)T$ bei $T = 0$? Hinweis: Benutzen Sie $dU_b = -pdV$ bzw. $p = -\partial U_b$ und setzen Sie erst am Schluss die Beziehung zwischen den Koeffizienten ∂V A und B ein, die Sie im Teil c) für $T = 0$ gefunden haben.

LSG Aufgabe 1 a)

Anziehend:

- Van-der-Waals: Dipol-Dipol-WW (Fluktuationsbindung)
- Coulomb-WW: (Ionenbindung)
- Kovalente Bindung

Abstoßend:

- Auswirkung des Pauli-Prinzips (e^- müsste Angeregt werden, kostet Energie → repulsive Kraft)

<u>LSG Aufgabe 1 b)</u>

$$\phi_{ij} = -\underbrace{\frac{a}{r_{ij}^m}}_{Anziehung} + \underbrace{\frac{b}{r_{ij}^n}}_{Absto\ss ung}$$

$$\frac{d}{dr}\phi_{ij} = 0 = amr^{-(m+1)} - bnr^{-(n+1)}$$

$$\Leftrightarrow amr^{-(m+1)} = bnr^{-(n+1)}$$

$$\frac{r^{-(m+1)}}{r^{-(n+1)}} = \frac{bn}{an}$$

$$(*) r^{n-m} = \frac{bn}{am}$$

$$\frac{d^2}{dr^2}\phi_{ij} = -am(m+1)r^{-(m+2)} + bn(n+1)r^{-(n+2)} > 0$$

$$\Leftrightarrow bn(n+1)r^{-(n+2)} > am(m+1)r^{-(m+2)}$$

$$\frac{r^{-(n+2)}}{r^{-(m+2)}} > \frac{am(m+1)}{bn(n+1)} \quad \Big|^{-1}$$

$$\frac{r^{-(m+2)}}{r^{-(n+2)}} < \frac{bn(n+1)}{am(m+1)}$$

$$r^{n-m} < \frac{bn(n+1)}{am(m+1)}$$
$$^{(*)} = r^{n-m} = \frac{bn}{am} < \frac{bn(n+1)}{am(m+1)}$$
$$\Rightarrow m < n$$

LSG Aufgabe 1 c)

Mit $r_0^m = (r_0^3)^{m/3} = (\frac{V}{N})^{m/3}$, $r_{ij} = p_{ij} r_0$ und $U_b = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\phi_{ij}$

$$\phi_{ij} = -\frac{a}{r_{ij}^m} + \frac{b}{r_{ij}^n} \tag{0.1}$$
$$= -\frac{a}{p_{ij}^m r_0^m} + \frac{b}{p_{ij}^n r_0^n} \tag{0.2}$$
$$= -\frac{aN^{m/3}}{p_{ij}^m V^{m/3}} + \frac{bN^{n/3}}{p_{ij}^n N^{n/3}} \tag{0.3}$$

$$U_b = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\phi_{ij} \tag{0.4}$$
$$= \frac{N}{2}\sum_{i\neq j}\phi_{ij} \tag{0.5}$$
$$= N_p \sum_{i\neq j} -\frac{aN^{m/3}}{p_{ij}^m V^{m/3}} + \frac{bN^{n/3}}{p_{ij}^n V^{n/3}} \tag{0.6}$$
$$\tag{0.7}$$

mit $A = \sum_{i\neq j}\frac{aN^{m/3}}{p_{ij}^m}$ und $B = \frac{bN^{n/3}}{p_{ij}^n}$

$$\Rightarrow U_b = -\frac{N_P A}{V^{m/3}} + \frac{N_P B}{V^{n/3}} \equiv F \qquad \text{da } F = U - \underbrace{TS}_{=0, T=0}$$

Gleichgewicht $\rightarrow \frac{\partial F}{\partial V}\big|_{V_0} = 0$ (V_0 eingesetzt)

$$\frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_{V_0} = \frac{m}{3}\frac{N_P A}{V^{m/3+1}} - \frac{n}{3}\frac{N_P B}{V^{n/3+1}} \stackrel{!}{=} 0$$
$$\leftrightarrow \frac{m}{3}\frac{N_P A}{V^{m/3+1}} = \frac{n}{3}\frac{N_P B}{V^{n/3+1}}$$
$$m\frac{A}{V^{m/3+1}} = n\frac{B}{V^{n/3+1}}$$
$$B = \frac{m}{n}\frac{V^{n/3+1}}{V^{m/3+1}}A$$
$$\Rightarrow U_{b0} = -\frac{N_p A}{V^{m/3}}(1 - \frac{m}{n})$$

LSG Aufgabe 1 d)

$$\kappa = -V_0\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{\partial^2 U_b}{\partial^2 V} \tag{0.8}$$
$$= V_0\frac{\partial^2}{\partial^2 V}\left(-\frac{N_P A}{V^{m/3}} + \frac{N_P B}{V^{n/3}}\right) \tag{0.9}$$
$$= V_0\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{m}{3}\frac{N_P A}{V^{m/3+1}} - \frac{n}{3}\frac{N_P B}{V^{n/3+1}}\right) \tag{0.10}$$
$$= V_0\left(-\frac{m+1}{3}\frac{N_P A}{V^{m/3+2}} + \frac{n+1}{3}\frac{N_P B}{V^{n/3+2}}\right) \tag{0.11}$$
$$\tag{0.12}$$

mit $B = \frac{m}{n}\frac{V^{n/3+1}}{V^{m/3+1}}A$

$$\kappa = V_0\left(-\frac{m+1}{3}\frac{N_P A}{V^{m/3+2}} + \frac{n+1}{3}\frac{N_P}{V^{n/3+2}}\frac{m}{n}\frac{V^{n/3+1}}{V^{m/3+1}}A\right) \tag{0.13}$$

$$= V_0 A N_P\left(-\frac{m+1}{3}\frac{1}{V^{m/3+2}} + \frac{n+1}{3}\frac{1}{V^{n/3+2}}\frac{m}{n}\frac{V^{n/3+1}}{V^{m/3+1}}\right) \tag{0.14}$$

$$= V_0 A N_P\left(-\frac{m+1}{3}\frac{1}{V^{m/3+2}}\frac{n}{n} + \frac{n+1}{3}\frac{m}{n}\frac{1}{V^{m/3+2}}\right) \tag{0.15}$$

$$= V_0 A N_P\left(\frac{-(m+1)n + (n+1)m}{3V^{m/3+2}}\right) \tag{0.16}$$

$$= V_0 A N_P\left(\frac{-nm - n + nm + m}{3V^{m/3+2}}\right) \tag{0.17}$$

$$= V_0 A N_P\left(\frac{m-n}{3V^{m/3+2}}\right)??? \tag{0.18}$$

$$^{Muster} = \frac{N_P A m}{9V_0^{m/3+1}}(n-m) \tag{0.19}$$

<u>LSG Aufgabe 2)</u>