

Übungen zu den „Grundlagen der Materialwissenschaft“

Lösungen zu Übung 7: Thermodynamik und Statistik

Aufgabe 16: Gleichverteilungssatz und Wärmekapazität

- a) Jedes einzelne Atom und jedes Molekül (unabhängig davon, ob es starr oder schwingungsfähig ist) kann sich in die drei Raumrichtungen mit voneinander unabhängigen Geschwindigkeiten bewegen. Es gibt also in jedem Fall drei Translationsmoden.

Bei den Rotationsmoden ist zu beachten, daß ein einzelnes Atom keine hat, weil man ein „rotierendes“ Atom nicht von einem „ruhenden“ unterscheiden kann: Zum einen ist die Elektronenhülle nicht starr, sondern in ständiger Bewegung (wobei man, quantenmechanisch gesehen, sowieso nicht weiß, „wo“ sich welches Elektron gerade befindet), zum anderen ist der Kern, in dem sich praktisch die gesamte Atommasse befindet, so klein, daß das für die Rotationsenergie relevante Trägheitsmoment θ verschwindend gering ist.

Bei der Drehung eines gesamten (als in sich starr angenommenen) Moleküls um zueinander orthogonale Achsen (was hier den unabhängigen Bewegungsmöglichkeiten entspricht) sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Bei gestreckten Molekülen gibt es nur zwei zueinander orthogonale Drehachsen; beide stehen senkrecht auf der Längsachse des Moleküls, die selber keine Drehachse ist – weil ein gestrecktes Molekül, das „sich um seine Längsachse dreht“, von einem „sich nicht um seine Längsachse drehenden“ Molekül nicht zu unterscheiden ist (bzw. weil das relevante Trägheitsmoment θ verschwindend gering ist; vgl. die „Drehung“ eines einzelnen Atoms). Es gibt also in diesem Fall zwei Rotationsmoden.
- Gewinkelte Moleküle besitzen drei zueinander orthogonale Drehachsen. Es gibt also in diesem Fall drei Rotationsmoden.

Zu Fall (i): Bei starren (nicht schwingungsfähigen) Molekülen gibt es keine weiteren Moden der Bewegung; durch die starre Kopplung können sich die Atome nicht unabhängig voneinander bewegen. Zur mathematischen Beschreibung von Translation (Bewegung des Molekülschwerpunktes) und Rotation (Drehung um den Schwerpunkt) werden also nur $3 + 2 = 5$ (gestrecktes Molekül) bzw. $3 + 3 = 6$ (gewinkeltes Molekül) unabhängige Parameter benötigt. Im Vergleich zur Beschreibung der Bewegung von N unabhängigen Atomen, wofür $3N$ voneinander unabhängige Parameter benötigt werden, sind also $3N - 5$ (gestrecktes Molekül) bzw. $3N - 6$ (gewinkeltes Molekül) unabhängige Parameter „übrig“; man sagt, diese Bewegungsmoden seien „eingefroren“.

Zu Fall (ii): Bei schwingungsfähigen Molekülen ist eine (im Rahmen der innermolekularen Bindung) unabhängige Bewegung der Atome möglich, also bleibt im allgemeinen Fall die Gesamtzahl der unabhängigen Parameter erhalten. Daher ist die Zahl der „übriggebliebenen“ Parameter gleich der Zahl der Schwingungsmoden (periodische Bewegung einzelner Atome oder Atomgruppen eines Moleküls relativ zueinander), d. h. je nachdem, ob das Molekül gestreckt oder gewinkelt ist, besitzt es eine unterschiedliche Anzahl davon. Das wird in der folgenden Tabelle zusammengefaßt; die Summe ergibt immer $3N$.

Anschaulich ist es völlig klar, daß das zweiatomige Molekül nur genau eine Streckschwingungsmoden besitzt. Bei dreiatomigen Molekülen kommen noch Knickschwingungsmoden

hinzu. Das gewinkelte dreiatomige Molekül besitzt zwei unterschiedliche Streckschwingungsmoden (Auslenkungen symmetrisch bzw. antisymmetrisch zur Mitte) sowie eine Knickschwingungsmoden (Auslenkungen in der Molekülebene). Dagegen besitzt das gestreckte dreiatomige Molekül neben den beiden Streckschwingungsmoden *zwei* Knickschwingungsmoden, weil das Abknicken in zwei zueinander orthogonale Richtungen erfolgen kann.

Molekültyp	Anzahl der Moden für . .			Σ
	Translation	Rotation	Schwingung	
einatomig	3	0	0	3
zweiatomig	3	2	1	6
dreiatomig, gestreckt	3	2	4	9
dreiatomig, gewinkelt	3	3	3	9

- b) Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen, $C_{V, \text{mol}} = (\partial U_{\text{mol}} / \partial T)_{V=\text{const}}$, folgt aus der molaren inneren Energie, die nach dem Gleichverteilungssatz $U_{\text{mol}} = N_A \cdot U_{\text{Teilchen}} = N_A \cdot \frac{1}{2} f k_B T = \frac{f}{2} RT$ beträgt (mit $R = N_A k_B$). Die Ableitung von U_{mol} nach T liefert also einfach $C_{V, \text{mol}} = \frac{f}{2} R$.

Zunächst zu Fall (ii): Mikroskopisch tragen zur inneren Energie bei einzelnen Atomen nur die kinetische Energie, bei Molekülen kinetische und potentielle Energie bei: $U_{\text{mol}} = E_{\text{kin, mol}} + E_{\text{pot, mol}}$. Zur kinetischen Energie tragen alle $3N$ Bewegungsmoden bei, zur potentiellen Energie nur die $3N - 5$ bzw. $3N - 6$ Schwingungsmoden. Daraus ergibt sich folgende Anzahl thermodynamischer Freiheitsgrade: Für einzelne Atome ist $f = 3$, für gestreckte Moleküle ($N \geq 2$) ist $f = 3N + 3N - 5 = 6N - 5$, und für gewinkelte Moleküle ($N \geq 3$) ist $f = 3N + 3N - 6 = 6N - 6$. Insgesamt kann f auch so gedeutet werden: $f = f_{\text{Trans}} + f_{\text{Rot}} + f_{\text{Schwing}}$, wobei $f_{\text{Schwing}} = 2 \cdot (3N - f_{\text{Trans}} - f_{\text{Rot}}) = 2 \cdot \text{Schwingungsmodenanzahl}$, denn weil die Schwingungsmoden sowohl zur kinetischen als auch zur potentiellen Energie beitragen, zählen sie bei den thermodynamischen Freiheitsgraden doppelt¹ mit. Insgesamt ergibt sich $f = 6N - f_{\text{Trans}} - f_{\text{Rot}}$.

Energieterm(e)	$\frac{1}{2} m v_i^2$	$\frac{1}{2} \theta \omega_i^2$	$\frac{1}{2} m v_i^2, \frac{1}{2} k_{\text{Fed}} x_i^2$	$\frac{1}{2} k_B T$
zugeh. Freiheitsgrade	f_{Trans}	f_{Rot}	f_{Schwing}	$f_{\text{Trans}} + f_{\text{Rot}} + f_{\text{Schwing}}$ $= 6N - (f_{\text{Trans}} + f_{\text{Rot}})$
einatomig	3	0	$2 \cdot (3 - 3) = 0$	3
zweiatomig	3	2	$2 \cdot (6 - 5) = 2$	7
dreiatomig, gestreckt	3	2	$2 \cdot (9 - 5) = 8$	13
dreiatomig, gewinkelt	3	3	$2 \cdot (9 - 6) = 6$	12

Zu Fall (i): Beim starren Molekül tragen nur die Translations- und Rotationsmoden bei ($f_{\text{starr}} = f_{\text{Trans}} + f_{\text{Rot}}$). Damit ergeben sich folgende molare Wärmekapazitäten (mit der universellen Gaskonstante $R = N_A k_B = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$; die expliziten Zahlenwerte sind auf vier gültige Stellen gerundet angegeben, weil die Rechengenauigkeit durch den hier verwendeten Zahlenwert von R auf vier gültige Stellen beschränkt ist):

¹ Für harmonische Schwingungen gilt das exakt, weil bei diesen die Gesamtenergie gleich der Summe der Mittelwerte von kinetischer und potentieller Energie ist und diese beiden Mittelwerte gleich groß sind; bei anharmonischen Schwingungen treten Abweichungen auf.

	(i) starres Molekül	(ii) schwingungsfähiges Molekül
einatomig	$\frac{3}{2} R = 12,47 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	$\frac{3}{2} R = 12,47 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$
zweiatomig	$\frac{5}{2} R = 20,79 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	$\frac{7}{2} R = 29,10 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$
dreiatomig, gestreckt	$\frac{5}{2} R = 20,79 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	$\frac{13}{2} R = 54,04 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$
dreiatomig, gewinkelt	$\frac{6}{2} R = 24,94 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	$\frac{12}{2} R = 49,88 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$

Anmerkung: Im Vergleich mit den theoretisch ermittelten Werten stellt man fest, daß gemessene $C_{V,\text{mol}}$ -Werte nicht konstant sind, sondern eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, wobei in vielen Fällen der Wert für das schwingungsfähige Molekül nur bei sehr hohen Temperaturen vorliegt, bei niedrigen Temperaturen dagegen der für das starre Molekül; bei sehr niedrigen z. T. sogar ein noch kleinerer (weiter unten noch ergänzendes Anschauungsmaterial dazu). Diese Beobachtung kann nur durch eine quantenmechanische Rechnung verstanden werden; dies geht aber über den hier behandelten Stoff hinaus.

- c) Im Sinn der bisherigen Rechnung ist ein Festkörper ein einzelnes großes Molekül, das in dem zu betrachtenden Fall aus $N = N_A \cdot 1 \text{ mol} \approx 6 \cdot 10^{23}$ Atomen besteht. Dabei beziehen sich die Translations- und Rotationsmoden auf den Festkörper als Ganzes (Bewegung seines Schwerpunktes, Drehung um den Schwerpunkt) – was aber bedeutet, daß sie *nicht* zur Wärmekapazität beitragen, denn bei Wärmezufuhr fängt der Festkörper nicht an, sich als Ganzes zu drehen oder sich im Raum zu bewegen. Zur Wärmekapazität tragen also nur die Schwingungsfreiheitsgrade bei, d. h. wir haben $f = f_{\text{Schwing}} = 2 \cdot (3N - f_{\text{Trans}} - f_{\text{Rot}})$. Wegen der großen Anzahl der Atome ist nun $f_{\text{Schwing}} = 6N - 12 \approx 6N$. Damit läßt sich die molare Wärmekapazität sofort angeben als $C_{V,\text{mol}} = 3R$.
- d) 1 cal = Energie, die man benötigt, um 1 g Wasser von 14,5 °C bei Normaldruck um 1 K zu erwärmen: 1 cal = 4,1855 J. Damit hat man für die spezifische Wärmekapazität:

$$c_p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1 \text{ cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} = 4,1855 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}.$$

Umrechnung $c_p(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow C_{p,\text{mol}}(\text{H}_2\text{O})$ und Vergleich mit dem Theoriewert:

$$\text{Molare Masse } M \text{ von } \text{H}_2\text{O} = 2 \cdot M_{\text{H}} + 1 \cdot M_{\text{O}} = (2 \cdot 1 + 1 \cdot 16) \text{ g/mol} = 18 \text{ g/mol}$$

$$C_{p,\text{mol}}(\text{H}_2\text{O}) = M \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}) = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 4,1855 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} = 75,34 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$C_{\text{mol, theo}} = 49,88 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad [\text{aus b): schwingungsf. gew. Molekül}]$$

Die Abweichung erklärt sich zum Teil aus dem Unterschied der Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen (hier: der theoretische Wert) und konstantem Druck (hier: die tatsächliche spezifische Wärmekapazität), denn $C_{p,\text{mol}}$ ist immer größer² als $C_{V,\text{mol}}$, weil sich bei konstantem Druck das Volumen ändert (positiver thermischer Ausdehnungskoeffizient), was mit Arbeit gegen den äußeren Druck verbunden ist. Außerdem tragen insbesondere die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen zur Wärmekapazität bei, da sie ebenfalls Energie aufnehmen können. Alle bislang betrachteten Energiebeiträge resultierten ja nur aus innermolekularen Vorgängen, d. h. effektiv wurde ein ideales Gas behandelt. Bei

² Allgemein gilt: $C_{p,\text{mol}} = C_{V,\text{mol}} + TV_{\text{mol}} \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$, mit dem molaren Volumen V_{mol} , dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und der isothermen Kompressibilität κ_T .

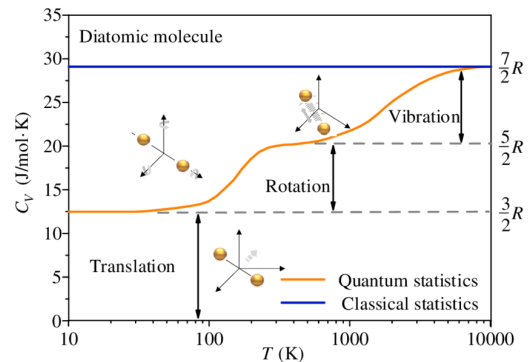
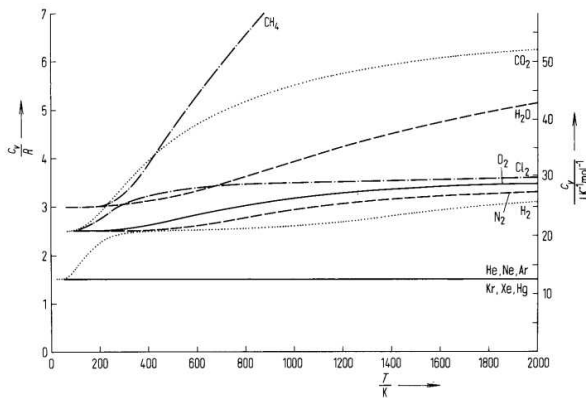
realen Gasen und Flüssigkeiten kommt bei der inneren Energie noch die aus der Wechselwirkung der Moleküle resultierende potentielle Energie hinzu. Sofern diese temperaturabhängig ist, liefert sie einen Beitrag zur Wärmekapazität.

- e) Der Zahlenwert der Wärmekapazität von Wasser ist etwa $9R = 74,83 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$ und läßt sich damit als Vorhandensein von 18 Freiheitsgraden interpretieren – was bedeutet, daß die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung stark ist, denn sie führt zu Beiträgen potentieller Energie, welche offenbar die gleiche Relevanz wie die der innermolekularen Bindung haben.

Das kann man so verstehen, daß zu den 12 *inner*molekularen Freiheitsgraden des gewinkelten dreiatomigen Moleküls 6 weitere *inter*molekulare hinzukommen – was so interpretiert werden kann, daß jedes Wassermolekül quasi als Ganzes in alle 3 Raumrichtungen schwingt; das führt zu 6 Freiheitsgraden, weil Schwingungen doppelt zählen.

Man kann auch sagen, daß $9R$ das Dreifache des Festkörperwertes $3R$ ist, was dadurch zustande kommt, daß das Wassermolekül drei Atome enthält (Wasser enthält $3N_A$ Atome pro Mol) und effektiv alle Atome um ihre jeweilige Ruhelage schwingen – was bedeutet, daß sich Wasser bezüglich seiner Wärmekapazität effektiv wie ein Festkörper verhält (was letztlich nicht weiter überraschend ist).

In Ergänzung zu Aufgabenteil b) ist links eine Abbildung von temperaturabhängig gemessenen Wärmekapazitäten gezeigt (kopiert aus <http://www.vorwerg-net.de/Chemie/3.Physikalische%20Chemie/3.3.S.5.Die%20thermodynamische%20Definition.pdf>³). Nur die Edelgase verhalten sich exakt so, wie es die Theorie erwarten läßt; bei allen anderen Stoffen treten Abweichungen auf. Diese können auf quantenmechanischer Grundlage (diskrete Anregungszustände statt kontinuierlicher Werte) verstanden werden (Bild rechts; Quelle: <https://arxiv.org/pdf/2303.01305>, Abb. 2).



Aufgabe 17: Zustandsbetrachtungen beim idealen Gas – Entropie und Gleichgewicht

- a) Innere Energie: Die idealen Gasteilchen haben nur kinetische Energie. Da die Wand „extremst schnell“ weggenommen wird, wird dabei weder Arbeit verrichtet noch Wärme ausgetauscht; damit wird U nicht verändert (keine Wechselwirkung zwischen Wand und Gasteilchen während des Herausziehens). Also gilt:

$$U = \sum_{i=1}^{400} \frac{1}{2} m |\vec{v}_i|^2 = \text{const.}$$

³ Die eigentliche Herkunft (Buch, Zeitschrift) ist unklar.

- b) Temperatur: Der Gleichverteilungssatz liefert für die mittlere Energie pro Teilchen (hier ist $f = 3$; der Querstrich bedeutet die Mittelwertbildung):

$$\frac{1}{400} U = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \text{const} = \frac{f}{2} k_B T \Rightarrow T = \frac{m \overline{v^2}}{3 k_B} = \text{const.}$$

- c) Druck: Mit der Idealgasgleichung in der Form $pV = Nk_B T$ und dem Ergebnis von b) ($T_2 = T_1$) hat man:

$$p_1 V_1 = N k_B T_1 = N k_B T_2 = p_2 V_2 \Rightarrow p_2 = \frac{V_1}{V_2} p_1 = \frac{1}{2} p_1, \text{ weil } V_2 = 2V_1.$$

- d) Freie Energie: Die Änderung von $G = U - TS$ folgt aus

$$\Delta G = \Delta(U - TS).$$

Das läßt sich offensichtlich auch schreiben als

$$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS).$$

Da die innere Energie U konstant ist [siehe a)], ist $\Delta U = 0$. Die Temperatur T ist ebenfalls konstant [siehe b)], somit ist $\Delta(TS) = T\Delta S$. Deshalb ergibt sich für die freie Gibbs-Energie folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = -T\Delta S.$$

Für die Berechnung von ΔS wird die gegebene Formel verwendet:

$$\Delta S = k_B \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{nachher}}}{p_{\text{vorher}}}\right).$$

Nun zur Berechnung der Anordnungsmöglichkeiten für das System:

– Zustand vorher: alle 400 Teilchen in $V_1 \Rightarrow p_{\text{vorher}} = 1 \Rightarrow \Delta S = k_B \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{nachher}}}{p_{\text{vorher}}}\right) = k_B \cdot \ln(p_{\text{nachher}}).$

- Zustand nachher: 400 gleichartige Teilchen, die sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit im gesamten Volumen aufhalten können.

\Rightarrow Jedes Teilchen hatte vorher eine, jetzt zwei Anordnungsmöglichkeiten – sich im ersten Teilvolumen aufzuhalten oder nicht; die Wahrscheinlichkeiten sind für beide Möglichkeiten gleich groß. Weil es keine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen gibt, sind diese Anordnungsmöglichkeiten für alle 400 Teilchen unabhängig voneinander. Daher ergibt sich die Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten durch Multiplikation der 400 Einzelwerte: $p_{\text{nachher}} = 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \dots \cdot 2 = 2^{400}.$

$$\Rightarrow \Delta S = k_B \cdot \ln(p_{\text{nachher}}) = k_B \cdot \ln(2^{400}) = k_B \cdot 400 \cdot \ln(2).$$

Daraus ergibt sich $\Delta G = -418 \text{ K} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 400 \ln(2) = -1,6 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -10 \text{ eV}$. Das negative Vorzeichen von ΔG bedeutet, daß das System in einen thermodynamisch stabileren Zustand übergegangen ist; dies entspricht dem Minimierungsprinzip für G zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts.

- e) Die Arbeit, die beim Komprimieren des Gases anfällt, ergibt sich aus dem Integral von „Kraft mal Weg“, was hier als „Druck mal Volumen“ geschrieben wird; das Minuszeichen berücksichtigt, daß $dV < 0$ ist:

$$W = - \int_{V_2}^{V_1} p \, dV = - \int_{V_2}^{V_1} \frac{Nk_B T}{V} dV = Nk_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = Nk_B T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = Nk_B T \ln(2).$$

Mit $N = 400$ und $T = 418$ K folgt daraus für W der gleiche Wert wie zuvor für ΔG , bloß mit positivem Vorzeichen, d. h. hier ist $W = |\Delta G|$ (wodurch sich der Wert von ΔG anschaulich verstehen läßt – zumindest in diesem sehr einfachen Beispiel).

Es entspricht dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, daß bei spontan ablaufenden Prozessen (wie es hier bei der Expansion des Gases der Fall ist) die Entropie möglichst groß wird; dies bedeutet, daß der Prozeß irreversibel ist. Natürlich ist es möglich, alle Gasteilchen wieder in das Anfangsvolumen zu bekommen, aber dazu ist es nötig, von außen Arbeit aufzuwenden, d. h. es müßte Energie ins System gesteckt werden, die vorher nicht frei geworden war, und das macht die Irreversibilität aus – denn es wäre, um zum Ausgangszustand zurückzugelangen, ein Prozeß nötig, der die Umgebung verändert; Reversibilität dagegen bedeutet, daß *alles* so ist wie zuvor.

Aufgabe 18: Fermi-Verteilung

- a) Die Fermiverteilung lautet $f(E; E_F, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)+1}$.

Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der in einem Fermionensystem ein Zustand mit der Energie E bei gegebener Temperatur T und Fermienergie E_F besetzt wird; k_B ist die Boltzmannkonstante.

- b) Für $E = E_F$ gilt: $f(E; E_F, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_F-E_F}{k_B T}\right)+1} = \frac{1}{\exp(0)+1} = \frac{1}{2}$.

- c) Zu bestimmen ist die Energiedifferenz $\Delta E = E_2 - E_1$ aus den folgenden beiden Beziehungen:

$$f(E_1, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_1-E_F}{k_B T}\right) + 1} = 0,9 = \frac{9}{10} \quad \text{und} \quad f(E_2, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_2-E_F}{k_B T}\right) + 1} = 0,1 = \frac{1}{10}$$

$$\text{Kehrwerte:} \quad \exp\left(\frac{E_1 - E_F}{k_B T}\right) + 1 = \frac{10}{9} \quad \text{und} \quad \exp\left(\frac{E_2 - E_F}{k_B T}\right) + 1 = 10$$

$$\exp\left(\frac{E_1 - E_F}{k_B T}\right) = \frac{1}{9} \quad \text{und} \quad \exp\left(\frac{E_2 - E_F}{k_B T}\right) = 9$$

$$\Rightarrow E_1 = E_F + k_B T \ln\left(\frac{1}{9}\right) = E_F - k_B T \ln(9) \quad \text{und} \quad E_2 = E_F + k_B T \ln(9)$$

$$\Rightarrow E_2 - E_1 = 2k_B T \ln(9)$$

Man erhält bei 300 K also einen Energiebereich von $\Delta E = 2 k_B T \ln(9) \approx 0,11$ eV.

- d) Die Fermiverteilung beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht in einem Fermionensystem. Hat das System ein fest vorgegebenes Volumen, ist das Gleichgewicht bei $T = 0$ K

durch die Minimierung der Gesamtenergie erreicht, wobei die zur Verfügung stehenden Zustände in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip besetzt werden; oberhalb von E_F befinden sich keine Fermionen. Für eine Besetzung dieser höhergelegenen Zustände bei höheren Temperaturen kommt es nur auf die für diese Temperaturerhöhung relevante Energiezufuhr an, und die ist unabhängig von der Lage von E_F .

e) Mit dem Hinweis

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

ergibt sich die Stelle des Wendepunktes aus der Bedingung $f''(E) = 0 = \left[\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) - 1\right] \Rightarrow E = E_F$ (alle anderen Terme im Zähler können nicht null werden). Die Steigung der Fermi-Verteilung folgt aus ihrer ersten Ableitung (nach Kettenregel berechnet):

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

Also beträgt die Steigung an der Stelle $E = E_F$: $\frac{\partial f(E_F; E_F, T)}{\partial E} = -\frac{1}{4k_B T}$.

f) Für die Wendetangente gilt nach der Taylor-Entwicklung folgende Gleichung:

$$t(E) = f(E_F; E_F, T) + \left. \frac{\partial f(E; E_F, T)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \cdot (E - E_F).$$

Die obigen Ergebnisse führen auf $t(E) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4k_B T} (E - E_F)$. Damit folgt für $t(E_F - 2k_B T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4k_B T} (-2k_B T) = 1$ und für $t(E_F + 2k_B T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4k_B T} (2k_B T) = 0$.

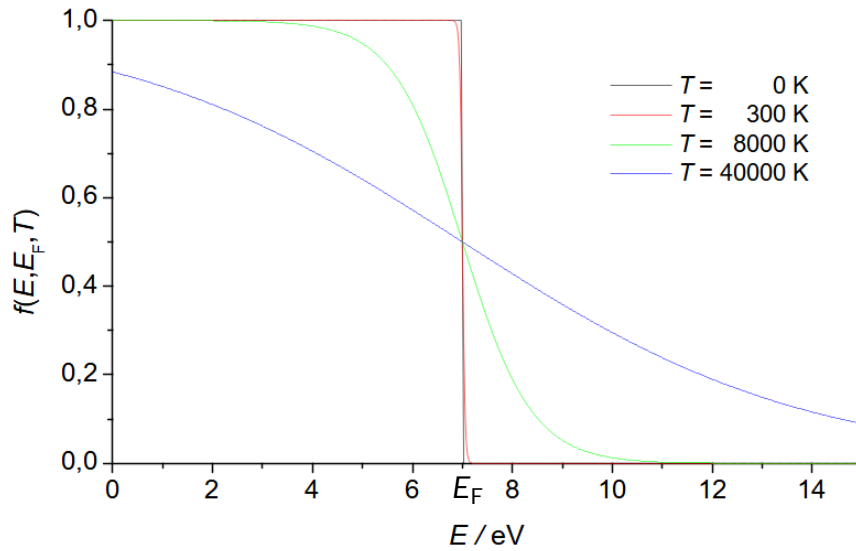
g) Um die Punktsymmetrie leichter beweisen zu können, wird die Fermi-Verteilung durch zwei Substitutionen so verschoben, daß der Wendepunkt in den Ursprung des Koordinatensystems gelangt. Mit der Substitution $x = \frac{E-E_F}{k_B T}$ lautet die Fermi-Verteilung einfach $f(x) = \frac{1}{\exp(x)+1}$; dann liegt die Wendestelle bei $x = 0$, außerdem reduziert dies den Formelausdruck der Fermi-Verteilung auf das Wesentliche. Jetzt wird die Funktion $g(x) = f(x) - \frac{1}{2}$ eingeführt; der Wendepunkt dieser Funktion liegt im Ursprung des Koordinatensystems. Um die geforderte Punktsymmetrie zu beweisen, genügt nun die Prüfung, ob $g(-x) = -g(x)$. Also schauen wir mal, wo wir landen, wenn wir bei $g(-x)$ starten:

$$g(-x) = f(-x) - \frac{1}{2} = \frac{1}{\exp(-x) + 1} - \frac{1}{2} = \frac{2 - [\exp(-x) + 1]}{2 [\exp(-x) + 1]} = \frac{1 - \exp(-x)}{2 [\exp(-x) + 1]}$$

Jetzt wird mit $\exp(x)$ erweitert und in eine neue Partialbruchzerlegung übergegangen:

$$\begin{aligned} &= \frac{\exp(x) - 1}{2 [1 + \exp(x)]} = \frac{1 + \exp(x) - 2}{2 [1 + \exp(x)]} = \frac{1 + \exp(x)}{2 [1 + \exp(x)]} - \frac{2}{2 [1 + \exp(x)]} \\ &= \frac{1}{2} - \frac{1}{1 + \exp(x)} = \frac{1}{2} - f(x) = -\left[f(x) - \frac{1}{2}\right] = -g(x); \text{ q.e.d.} \end{aligned}$$

- h) Für die Temperaturen $T_1 = 0 \text{ K}$, $T_2 = 300 \text{ K}$, $T_3 = 8.000 \text{ K}$ und $T_4 = 40.000 \text{ K}$ sehen die Fermiverteilungen rein mathematisch⁴ wie folgt aus:



- i) Aus der Fermienergie von Kupfer, $E_{F,\text{Kupfer}} \approx 7 \text{ eV}$, ergibt sich der Wert für die Fermitemperatur von Kupfer zu $T_F = \frac{E_F}{k_B} \approx 84.000 \text{ K}$. Dies ist sehr viel größer als Raumtemperatur, und somit bilden die Kupferelektronen bei Raumtemperatur ein Fermi-Gas. Das bedeutet, daß die Besetzung der Zustände maßgeblich durch das für die Fermionen relevante Pauli-Prinzip bestimmt ist.

(Anmerkungen: Statt von einem Fermi-Gas spricht man auch von einem entarteten Gas. Verhältnisse wie bei den Elektronen im Kupfer [d.h. Relevanz des Pauli-Prinzips für die Besetzung der Zustände] findet man auch in einem Neutronenstern und einem Weißen Zwerg – Stabilisierung durch einen „Entartungsdruck“, der der eigenen Gravitation entgegen wirkt.)

- j) Zur Boltzmann-Näherung gelangt man, wenn im Nenner der Fermiverteilung die „+1“ gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigt werden kann, falls letztere wegen $E - E_F \gg k_B T$ sehr groß wird:

$$f(E; E_F, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} = \frac{\exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$$

- k) Physikalisch bedeutet diese Ersetzbarkeit, daß sich die Fermionen dann wie klassische Teilchen verhalten, d. h. daß für die Besetzung der Zustände das Pauli-Prinzip nicht mehr maßgeblich ist. Das tritt auf, wenn es viel mehr freie Zustände als Teilchen gibt, d. h. wenn die Teilchendichte sehr klein ist – so daß sich, anschaulich gesprochen, die Elektronen bei der Besetzung der vorgegebenen Plätze nicht ins Gehege kommen.

⁴ Physikalisch gesehen, ist die blaue Kurve problematisch, denn möglicherweise widerspricht sie der Teilchenzahl-erhaltung: Die Besetzung von Zuständen oberhalb von E_F kommt dadurch zustande, daß Zustände unterhalb davon geringer besetzt sind; es geschieht eine reine Umverteilung. Bei der hier gezeigten Kurve für $T = 40.000 \text{ K}$ ist diese symmetrische Umverteilung [vgl. Aufgabenteil h)] auf den Bereich bis $E = 2E_F$ beschränkt, alle darüberliegenden Zustände sind besetzt, ohne daß diese Besetzung bei Zuständen niedrigerer Energie fehlt – weil es keine Zustände im negativen Bereich gibt. Weil aber die Fermiverteilung allein die Besetzungswahrscheinlichkeit angibt und nicht die tatsächliche Besetzung, kann dieses Problem nur gelöst werden, wenn mittels der Zustandsdichte die Zahl tatsächlich vorhandener Teilchen ermittelt wird; nur deren Gesamtzahl ist eine Erhaltungsgröße. Im Endeffekt führt das dazu, daß die Fermienergie nicht konstant ist, sondern von der Temperatur abhängen kann.