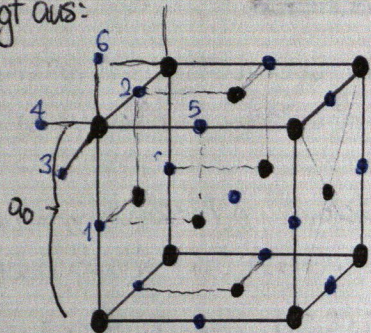


# MUSTERLÖSUNG 5

A1) a) Laut der Angabe kristallisiert Palladium sich in einer fcc-Struktur (kubisch flächenzentriert). Das heißt, dass die Einheitszelle des Kristalls kubisch ist und die Gitterpunkte sich an allen 8 Ecken und an den Mittelpunkten aller 6 Seitenflächen befinden. Es ist ~~nur noch~~ auch gegeben, dass Pd viel Wasserstoff speichern kann und die H-Atome sich dabei auf Zwischengitterplätzen des Pd-Kristalls einlagern. Der Grund dafür ist, dass H viel kleiner als Pd ist (Ordnungszahlen: 1 gegen 46) und damit in die Zwischengitterplätze reinpasst. Nun wird noch einer Skizze des Pd-Kristalls mit den entsprechenden Zwischengitterplätzen gefragt. Dabei wird auch die Koordinaten eines Zwischengitterpunkts mit  $r = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})^T \cdot a_0$  gegeben, d.h. dass dieser sich genau im räumlichen Mittelpunkt des kubischen Kristalls befindet. In der fcc-förmigen Kristallstruktur liegen die anderen Zwischengitterplätze an den Kantenmitten der Einheitszelle. Die Einheitszelle sieht also wie folgt aus:



- ~~●~~ = Hauptgitterplätze (Pd)
- = Zwischengitterplätze (H)

→ Um die Zwischengitterplätze zu finden, muss man von allen Hauptgitterplätzen ausgehend die Verschiebung um  $r = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})^T \cdot a_0$  anwenden.

Die Zahl der nächsten Nachbarn kann man bestimmen, indem man zuerst den Abstand der nächsten Nachbarn bestimmt. In diesem Fall ~~ist~~ ist dieser Abstand  $\frac{a_0}{2}$ , da ~~●~~ zueinander am nächsten liegende Atome, die H-Atome an Zwischengitterplätzen und die auf der gleichen Kante bzw. gleichen Seitenfläche liegenden Pd-Atome sind. Die Zahl der nächsten Nachbarn ergibt sich damit zu 6. Diese Zahl kann man entweder um den Zwischengitterplatz im Raummittelpunkt zählen oder man kann ein ~~●~~ anderes Atom wählen und die darum liegenden Atome (mit Abstand  $\frac{a_0}{2}$ ) zählen. Dabei muss man aber vorsichtig sein und auch die nächsten Nachbarn in den Nachbar-Elementarzellen berücksichtigen, da das Kristall nicht aus einer, sondern sich wiederholenden Elementarzellen besteht.

⇒ Zahl d. nächsten Nachbarn = 6

b) Die Teilchendichte  $n_T$  des eingelagerten Wasserstoffs berechnet man, indem man die Anzahl der H-Atome, die sich in der Elementarzelle befinden, bestimmt und diese durch das Volumen der EZ dividiert. Dabei muss man aber beachten, dass die H-Atome an den Kantenmitten nur zu ~~●~~  $\frac{1}{4}$  in der EZ liegen (geometrisch vorstellen). Deshalb muss man diese H-Atome mit dem Faktor  $\frac{1}{4}$  versehen. Das H-Atom im räumlichen Mittelpunkt ist dagegen als Ganzes in der EZ drinnen. Deshalb gilt:

$$\text{Zahl der H-Atome in EZ} = \frac{1}{4} \cdot 12 + 1 = 3 + 1 = 4$$

(Zahl der Kanten)

$$\Rightarrow n_T = \frac{4}{V_{EZ}} = \frac{4}{a_0^3} = \frac{4}{(0,389 \cdot 10^{-9} \text{ m})^3} \approx 6,8 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} = 6,8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$V_{EZ} = a_0^3$ , da die EZ kubisch mit der Kantenlänge  $= a_0$  ist.

(Teilchendichten werden meistens mit der Einheit  $\text{cm}^{-3}$  gegeben.)

c) Nun muss der Druck des Wasserstoffs mit der Teilchendichte  $n_T = 6,8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , bei der Temperatur  $T = 300 \text{ K}$  bestimmt werden, wobei H als ideales Gas betrachtet wird. Es gilt deshalb die ideale Gasgleichung:

$$pV = n_m RT \quad \text{mit} \quad p: \text{Druck}, \quad n_m: \text{Stoffmenge in mol}, \quad T: \text{Temperatur},$$

$V: \text{Volumen}, \quad R: \text{Gaskonstante } (R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}})$

Es gilt für die Gaskonstante  $R = k_B N_A$ , wobei  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$  die Boltzmann-Konstante und  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$  die Avogadrokonstante sind. Da die Teilchendichte  $n_T$  aber nicht die Stoffmenge  $n_m$  bekannt ist, soll man  $n_T$  in  $n_m$  umrechnen. Die Stoffmenge ist definiert als die Anzahl der Atome eines Stoffes ~~im Volumen V~~ dividiert durch  $N_A$  (da  $N_A$  die Anzahl der Atome in 1 mol der Substanz angibt und  $n_m$  die Molzahl angibt).



Deshalb gilt für  $n_m$ :  $n_m = \frac{N}{NA}$ . Setzt man diese beiden Formeln in die ideale Gasgleichung ein, so ergibt sich:

$$pV = \frac{N}{NA} \cdot k_B \cdot NA \cdot T \Leftrightarrow pV = Nk_B T \Leftrightarrow p = \frac{N}{V} k_B T$$

In dieser Gleichung ist aber der Quotient  $\frac{N}{V}$  genau die Teilchendichte (~~wähle~~ wähle  $V = V_{EZ} \Rightarrow N = \text{Anzahl der Atome in der EZ}$ ). Deshalb kann man wie folgt den Druck rechnen:

$$p = n_T k_B T = 6,8 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 300 \text{ K} \stackrel{\substack{\uparrow \\ J = N \cdot m}}{=} 2,8152 \cdot 10^8 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 2,8152 \cdot 10^8 \text{ Pa} = 2,8152 \cdot 10^3 \text{ bar} \stackrel{\substack{\uparrow \\ 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}}}{=}$$

$$\Rightarrow p = 2,8152 \text{ kbar}$$

A2) a) Die Bindungsenergie der metallischen Bindung in einem Metall ~~setzt sich aus der Energie~~ ist mit der Formel

$$V(R) = \frac{-\alpha}{R} + \frac{\beta}{R^2}$$

anziehend      abstoßend

gegeben, die sich aus der Energie der anziehenden und abstoßenden Kräfte zusammensetzt. Dabei ist  $R_0$  der interatomare Abstand,  $r_A$  den Radius eines Metallatoms dar.

Es ist außerdem der Gleichgewichtsabstand  $R_0 = 2r_A$  gegeben. Wenn die Metallatome im Abstand  $R_0$  stehen, dann ist die Bindungsenergie  $V(R_0)$  bei ihrem Minimum und die anziehenden und abstoßenden Kräfte heben sich gegenseitig auf. Deshalb gilt  $F(R_0) = 0$  für die Kraft, die sich folgendermaßen aus der Bindungsenergie  $V(R)$  berechnen lässt:

$$F(R) = -\frac{dV(R)}{dR}$$

Aus der Kraft und dem Gleichgewichtsabstand kann man außerdem den sogenannten Elastizitätsmodul  $E_1$  berechnen:

$$E_1 = \left. \frac{-1}{R_0} \cdot \frac{dF(R)}{dR} \right|_{R=R_0}$$

Nun kann man diese beiden Gleichungen ( $E_1 = \frac{-1}{R_0} \cdot \frac{dF(R)}{dR} \Big|_{R=R_0}$  und  $F(R_0) = 0$ ) nutzen um die Unbekannten  $\alpha$  und  $\beta$  zu bestimmen. Dafür leitet man  $V(R)$  ab:

$$\frac{dV(R)}{dR} = \frac{d}{dR} \left( \frac{-\alpha}{R} + \frac{\beta}{R^2} \right) = \frac{\alpha}{R^2} - \frac{2\beta}{R^3} \Rightarrow F(R) = -\frac{dV(R)}{dR} = \frac{-\alpha}{R^2} + \frac{2\beta}{R^3}$$

Und im Gleichgewichtsabstand gilt:

$$F(R_0) = \frac{-\alpha}{R_0^2} + \frac{2\beta}{R_0^3} \stackrel{!}{=} 0 \Leftrightarrow \frac{2\beta}{R_0^3} = \frac{\alpha}{R_0^2} \Leftrightarrow \beta = \frac{\alpha R_0}{2} \text{ bzw. } \alpha = \frac{2\beta}{R_0}$$

Leitet man  $F(R)$  ab, so kann man den Elastizitätsmodul  $E_1 = 1,3 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$  (laut Angabe) berechnen:

$$\frac{dF(R)}{dR} = \frac{d}{dR} \left( \frac{-\alpha}{R^2} + \frac{2\beta}{R^3} \right) = \frac{2\alpha}{R^3} - \frac{6\beta}{R^4} \Rightarrow E_1 = \left. \frac{-1}{R_0} \cdot \frac{dF(R)}{dR} \right|_{R=R_0} = \frac{-1}{R_0} \left( \frac{2\alpha}{R_0^3} - \frac{6\beta}{R_0^4} \right) = \frac{-2\alpha}{R_0^4} + \frac{6\beta}{R_0^5}$$

Setzt man nun bspw.  $\alpha = \frac{2\beta}{R_0}$  für  $\alpha$  ein, kann man  $\beta$  zahlenmäßig berechnen, da  $E_1$  gegeben ist:

$$\Rightarrow E_1 = \frac{-4\beta}{R_0^5} + \frac{6\beta}{R_0^5} = \frac{2\beta}{R_0^5} \stackrel{!}{=} 1,3 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \Leftrightarrow \beta = \frac{E_1 R_0^5}{2} = \frac{1,3 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot (2 \cdot 128 \cdot 10^{-12} \text{ m})^5}{2} \approx 7,147 \cdot 10^{-38} \text{ Nm}^3 = 7,147 \cdot 10^{-38} \text{ Jm}^2$$

$R_0 = 2r_A$   
 $r_A = 128 \text{ pm}$



Rechnet man die Einheit  $\text{Jm}^2$  in  $\text{eV}\cdot\text{m}^2$ , wie in der Angabe erwünscht, um, so kriegt man für  $\beta$ :

$$\beta = 7,147 \cdot 10^{-38} \text{Jm}^2 \approx 4,46 \cdot 10^{-19} \text{eVm}^2$$
$$1\text{J} = \frac{1\text{eV}}{1,6 \cdot 10^{-19}}$$

Durch den Zusammenhang  $\alpha = \frac{2\beta}{R_0}$  kann man nun  $\alpha$  ganz einfach rechnen:

$$\alpha = \frac{2\beta}{R_0} = \frac{2 \cdot 4,46 \cdot 10^{-19} \text{eVm}^2}{2,128 \cdot 10^{-12} \text{m}} = 3,48 \cdot 10^{-9} \text{eVm}$$

Mithilfe dieser beiden Werte kann man die Bindungsenergie  $V(R=R_0)$  im Gleichgewicht berechnen:

$$V(R_0) = \frac{-\alpha}{R_0} + \frac{\beta}{R_0^2} = \frac{-3,48 \cdot 10^{-9} \text{eVm}}{2,128 \cdot 10^{-12} \text{m}} + \frac{4,46 \cdot 10^{-19} \text{eVm}^2}{(2,128 \cdot 10^{-12} \text{m})^2} \approx -6,79 \text{eV}$$

Diese ist genau die minimale Bindungsenergie in diesem Metall.

b) Der Zusammenhang zwischen mechanischer Spannung ( $\frac{F}{A}$ )  $\sigma$  und Dehnung  $\epsilon$  bei Werkstoffen wird anhand  $\sigma$ - $\epsilon$ -Diagramme in ( $\epsilon$ - $\sigma$ -Ebene) dargestellt (siehe Bild 2.7 im Skript).

Eine solche Kurve kann man wie folgt interpretieren:

Bei kleineren Dehnungen gibt es ein lineares Zusammenhänge zwischen  $\sigma$  und  $\epsilon$ , festgelegt von dem Elastizitätsmodul  $E$  durch  $\sigma = E \cdot \epsilon$ . Eine solche Verformung bezeichnet man als elastisch, sie ist reversibel, d.h. ist die ~~Kraft~~ nicht mehr vorhanden, dann kehrt der Werkstoff zu seinem Anfangszustand zurück. Nach einer Streckgrenze  $\sigma_s$  tritt irreversible plastische Verformung auf, die bei zunehmender Kraft endlich zum Bruch führt (bei Bruchdehnung  $\epsilon_B$ ).

Nun soll man die theoretische Bruchdehnung  $\epsilon_B = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_B - R_0}{R_0}$  berechnen, wobei  $R_B$  den Bruchabstand (Abstand der Atome beim Bruch) ~~beschreibt~~ beschreibt. Da  $R_0$  bekannt ist, soll bloß  $R_B$  berechnet werden um  $\epsilon_B$  bestimmen zu können. Dabei soll man den Tipp in der Aufgabenstellung nutzen, dass beim Bruchabstand  $R=R_B$  der Elastizitätsmodul  $E_1$  verschwindet, also folgendes gilt:

$$E_1(R=R_B) = \frac{-2\alpha}{R_B^4} + \frac{6\beta}{R_B^5} \stackrel{!}{=} 0$$

Durch Umstellung der Gleichung kann man  $R_B$  berechnen:

$$\frac{2\alpha}{R_B^4} = \frac{6\beta}{R_B^5} \Leftrightarrow \alpha \cdot R_B = 3\beta \Leftrightarrow R_B = \frac{3\beta}{\alpha}$$

Es gilt immer noch  $\alpha = \frac{2\beta}{R_0}$  (siehe oben):

$$R_B = \frac{3\beta}{\frac{2\beta}{R_0}} = \frac{3}{2} R_0$$

Damit kann man  $\epsilon_B$  bestimmen:

$$\epsilon_B = \frac{R_B - R_0}{R_0} = \frac{\frac{3}{2} R_0 - R_0}{R_0} = \frac{1}{2}$$

Außerdem ist noch eine Erklärung der experimentell gemessenen sehr viel kleineren Bruchdehnungen ( $\epsilon_B \sim 10^{-2}$ ) gefragt. Der Grund für diese Diskrepanz ist, dass die Formel für die theoretische Bruchdehnung die Querkontraktion beim Metall nicht berücksichtigt. In der Realität bilden sich aber Netzebenen im Werkstoff, die an Ebenen mit hoher Packungsdichte abgleiten und damit den Querschnitt des Materials ändern. Für diesen Abgleitprozess ist aber eine viel niedrigere Energie benötigt, die in der viel kleineren Bruchdehnung resultiert (siehe Skript S.64, Bild 2.8, sowie Musterlösung des Lehrstuhls).