

1. Otto-Kreisprozess

(35 P.)

i. Vorbereitung (10 P.)

a) (8 P.) Erster Hauptsatz: Es existiert Zustandsgröße: innere Energie U . Sie ist konstant bei isolierten Systemen (Energieerhaltung). Bei infinitesimalen Prozessen gilt $dU = \delta W + \delta Q$ mit am System geleisteter Arbeit δW und vom System empfangener Wärme δQ .

Zweiter Hauptsatz: Es existieren 2 Zustandsgrößen: Entropie S , Temperatur T . Bei infinitesimalen reversiblen Prozessen gilt $dS = \delta Q/T$; bei irreversiblen Prozessen: $dS > \delta Q/T$.

b) (2 P.) Adiabatischer Index $\gamma = C_p/C_v$ mit isobarer Wärmekapazität C_p und isochorer Wärmekapazität C_v .

Bei adiabatischen Transformationen gilt $PV^\gamma = \text{konstant}$.

ii. (10 P.)

- $A \rightarrow B$. Das Volumen nimmt ab: das System empfängt Arbeit, $W_{A \rightarrow B} > 0$.
Adiabatisch: $Q_{A \rightarrow B} = 0$.
- $B \rightarrow C$. Isochor: $W_{B \rightarrow C} = 0$.
Druck, und damit Temperatur nimmt zu: System empfängt Wärme, $Q_{B \rightarrow C} > 0$.
- $C \rightarrow D$. Das Volumen nimmt zu: das System leistet Arbeit, $W_{C \rightarrow D} < 0$.
Adiabatisch: $Q_{C \rightarrow D} = 0$.
- $D \rightarrow A$. Isochor: $W_{D \rightarrow A} = 0$.
Druck, und damit Temperatur nimmt ab: System gibt Wärme ab, $Q_{D \rightarrow A} < 0$.

$$\text{Wirkungsgrad} = \frac{\text{nutzbare Arbeit} = -\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}}; \eta = \frac{-(W_{A \rightarrow B} + W_{C \rightarrow D})}{Q_{B \rightarrow C}}$$

iii. (15 P.)

a) (2 P.) Thermische Zustandsgleichung: $PV = nRT$. Innere Energie $U = C_v T$.

b) (11 P.)

- $A \rightarrow B$. „Reversible“ Arbeit: $\delta W = -P dV$. Hier mit $P = P_A \left(\frac{V_A}{V}\right)^\gamma = P_B \left(\frac{V_B}{V}\right)^\gamma$ dank Adiabaticität:

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P_B \left(\frac{V_B}{V}\right)^\gamma dV = \frac{P_B V_B^\gamma}{\gamma - 1} (V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}) = \frac{P_B V_B}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{1-\gamma}\right] > 0.$$

$$\text{Mit } PV = (\gamma - 1)U \text{ kommt } W_{A \rightarrow B} = U_B \left[1 - \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{1-\gamma}\right].$$

- $C \rightarrow D$: ähnliche Berechnung mit $P = P_C (V_C/V)^\gamma$:

$$W_{C \rightarrow D} = - \int_C^D P_C \left(\frac{V_C}{V}\right)^\gamma dV = \frac{P_C V_C}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{1-\gamma} - 1\right] = U_C \left[\left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{1-\gamma} - 1\right] < 0.$$

$$\text{Unter Nutzung von } V_D = V_A \text{ und } V_C = V_B \text{ kommt } W_{C \rightarrow D} = U_C \left[\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{1-\gamma} - 1\right].$$

- $B \rightarrow C$. Entweder mit $\delta Q = C_v dT$ und der Form der inneren Energie, oder „direkt“ mit dem 1. Hauptsatz bei verschwindender Arbeit kommt $Q_{B \rightarrow C} = U_C - U_B$.
- $D \rightarrow A$ (nicht gebraucht für η): $Q_{D \rightarrow A} = U_D - U_A$.

Aus $W_{A \rightarrow B}$ und $W_{C \rightarrow D}$ folgt die Gesamtarbeit

$$W = W_{A \rightarrow B} + W_{C \rightarrow D} = (U_B - U_C) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_B} \right)^{1-\gamma} \right].$$

Mit der Form der zugeführten Wärme $Q_{B \rightarrow C}$ erhält man dann den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{-W}{Q_{B \rightarrow C}} = 1 - \left(\frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_B} \right)^{1-\gamma}.$$

Alternative Lösung: Da es sich um ein Kreisprozess handelt, gilt $\Delta U = 0$, d.h. (1. Hauptsatz) $W + Q = 0$. Daher ist $-W = Q = Q_{B \rightarrow C} + Q_{D \rightarrow A}$: man braucht nur $Q_{B \rightarrow C} = C_{\mathcal{V}}(T_C - T_B)$ und $Q_{D \rightarrow A} = C_{\mathcal{V}}(T_A - T_D)$ zu berechnen. Dann lautet der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{Q_{B \rightarrow C} + Q_{D \rightarrow A}}{Q_{B \rightarrow C}} = 1 + \frac{Q_{D \rightarrow A}}{Q_{B \rightarrow C}} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}.$$

Aus der thermischen Zustandsgleichung folgert man $T_C = (\mathcal{P}_C/\mathcal{P}_B)T_B$ (weil $\mathcal{V}_C = \mathcal{V}_B$) und $T_D = (\mathcal{P}_D/\mathcal{P}_A)T_A$ (weil $\mathcal{V}_D = \mathcal{V}_A$) und daher

$$\frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \frac{\frac{\mathcal{P}_D}{\mathcal{P}_A} - 1}{\frac{\mathcal{P}_C}{\mathcal{P}_B} - 1} \frac{T_A}{T_B} = \frac{\frac{\mathcal{P}_D}{\mathcal{P}_A} - 1}{\frac{\mathcal{P}_C}{\mathcal{P}_B} - 1} \left(\frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_B} \right)^{1-\gamma},$$

wobei die letzte Gleichung aus $T_A \mathcal{V}_A^{\gamma-1} = T_B \mathcal{V}_B^{\gamma-1}$ (s. unten unter **c**) folgt.

Schließlich kann man $\mathcal{P}_D = \mathcal{P}_C (\mathcal{V}_C/\mathcal{V}_D)^\gamma$ und $\mathcal{P}_A = \mathcal{P}_B (\mathcal{V}_A/\mathcal{V}_B)^\gamma$ dank der Adiabaticität von $C \rightarrow D$ und $A \rightarrow B$ schreiben. Daher gilt

$$\frac{\mathcal{P}_D}{\mathcal{P}_A} = \frac{\mathcal{P}_C}{\mathcal{P}_B} \left(\frac{\mathcal{V}_C}{\mathcal{V}_D} \right)^\gamma \left(\frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A} \right)^\gamma = \frac{\mathcal{P}_C}{\mathcal{P}_B},$$

wobei die letzte Gleichung aus $\mathcal{V}_C = \mathcal{V}_B$ und $\mathcal{V}_D = \mathcal{V}_A$ folgt. Insgesamt findet man also

$$\eta = 1 - \left(\frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_B} \right)^{1-\gamma}.$$

c) (2 P.) Aus $\mathcal{P}\mathcal{V} = nRT$ und $\mathcal{P}_A \mathcal{V}_A^\gamma = \mathcal{P}_B \mathcal{V}_B^\gamma$ folgt $T_A \mathcal{V}_A^{\gamma-1} = T_B \mathcal{V}_B^{\gamma-1}$, und daher $(\mathcal{V}_A/\mathcal{V}_B)^{1-\gamma} = T_A/T_B$. Somit kann der Wirkungsgrad noch in der Form

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_B}$$

geschrieben werden.

2. Approximative Dampfdruckkurve

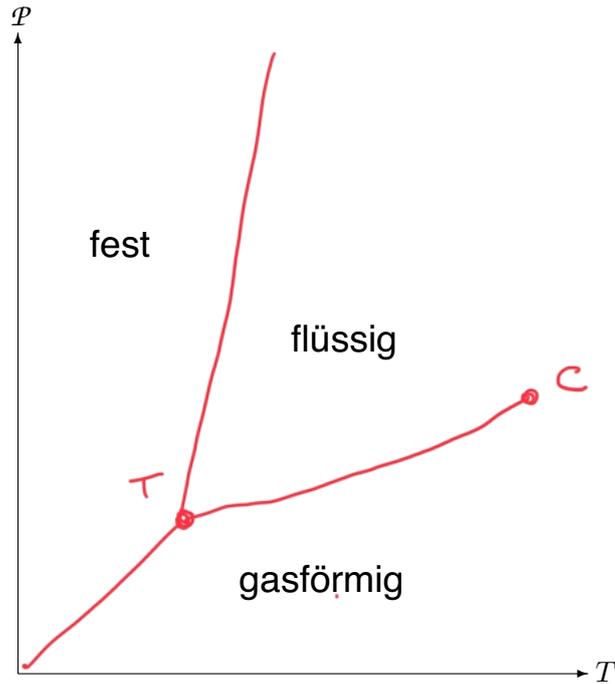
(20 P.)

i. (12 P.) (Phasendiagramm auf der nächsten Seite)

Besondere Linien: da, wo zwei Phasen koexistieren können: Schmelzkurve, Verdampfungskurve, Sublimationskurve (Festkörper \rightarrow Dampf). Phasenübergänge erster Ordnung.

Besondere Punkte: Tripelpunkt T , wo die drei Phasen koexistieren können. Kritischer Punkt C , am Ende der Verdampfungskurve: dort findet ein kontinuierlicher Phasenübergang statt.

ii. (2 P.) Die latente Wärme $L_{I \rightarrow II}$ gibt an, wie viele Wärme einem System zugeführt werden muss, um es von einer Phase I zu einer Phase II umzuwandeln. Wenn die Phase I stabil bei niedrigeren Temperaturen ist, ist $L_{I \rightarrow II} > 0$.



iii. (6 P.) Clausius-Clapeyron-Gl.: $\frac{dP}{dT} = \frac{L_{I \rightarrow II}}{T(v_{II} - v_I)}$ mit molaren Volumina v_I, v_{II} .

Hier: I = Flüssigkeit, II = Dampf, mit $v_I \ll v_{II}$.

Dampf als ideales Gas: $v_{II} = \frac{\mathcal{V}}{n} = \frac{RT}{P}$: daraus folgt $\frac{dP}{dT} = \frac{L_{I \rightarrow II}}{R} \frac{P}{T^2}$.

Nach Separation der Variablen: $\frac{dP}{P} = \frac{L_{I \rightarrow II}}{R} \frac{dT}{T^2}$, d.h. $\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{L_{I \rightarrow II}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$ und daher

$$P(T) = P_0 \exp \left[\frac{L_{I \rightarrow II}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right].$$

3. Thermodynamik

(10 P.)

Um mit den Variablen T, P, \mathcal{E} zu arbeiten, führt man das thermodynamische Potential

$$G(T, P, \mathcal{E}) \equiv U(S, \mathcal{V}, D) - TS + P\mathcal{V} - \mathcal{E}D$$

ein, mit dem totalen Differential

$$dG = -S dT + \mathcal{V} dP - D d\mathcal{E}.$$

D.h., die partiellen Ableitung von G sind

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \mathcal{E}} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \mathcal{E}} = \mathcal{V} \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, P} = -D.$$

Die darausfolgenden Maxwell-Relationen sind dann

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_{\mathcal{E}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, \mathcal{E}} = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_{P, \mathcal{E}} \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \mathcal{E}} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, P} = - \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{P, \mathcal{E}}$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial \mathcal{E}} \right)_T = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, P} = - \left(\frac{\partial D}{\partial P} \right)_{T, \mathcal{E}}.$$

Somit gibt eine Messung von $\left(\frac{\partial D}{\partial P} \right)_{T, \mathcal{E}}$ die gesuchte Änderungsrate $\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{E}} \right)_P$.

4. Zweiniveausystem im kanonischen Gleichgewicht (15 P.)

i. (2 P.) Kanonische Zustandssumme: für ein Teilchen $Z_1(\beta) = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} = e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} = e^{-\beta \varepsilon_1} (1 + e^{-\beta \Delta \varepsilon})$ mit $\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$.

Für N unabhängige Teilchen: $Z_N(\beta) = [Z_1(\beta)]^N$.

ii. (3 P.) Besetzungswahrscheinlichkeiten der Niveaus: $p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z_1(\beta)}$ für $i = 1, 2$.

Daraus folgt die mittlere Besetzungszahl des oberen Niveaus: $N p_2 = \frac{N e^{-\beta \Delta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \Delta \varepsilon}}$.

Dies ist nur dann größer als $N/2$, wenn $\beta < 0$.

iii. (5 P.) Innere Energie: $U = N p_1 \varepsilon_1 + N p_2 \varepsilon_2 = \frac{N}{1 + e^{-\beta \Delta \varepsilon}} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-\beta \Delta \varepsilon})$.

Man kann noch $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-\beta \Delta \varepsilon} = \varepsilon_1 + (\varepsilon_1 + \Delta \varepsilon) e^{-\beta \Delta \varepsilon}$ schreiben, woraus

$$U = N \left(\varepsilon_1 + \frac{\Delta \varepsilon e^{-\beta \Delta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \Delta \varepsilon}} \right)$$

folgt.

Für $T \rightarrow 0$, d.h. $\beta \rightarrow \infty$, geht $U \rightarrow N \varepsilon_1$: alle Teilchen sind im Grundzustand.

Für $T \rightarrow +\infty$, d.h. $\beta \rightarrow 0$, geht $U \rightarrow N(\varepsilon_1 + \frac{1}{2} \Delta \varepsilon)$: die Hälfte der Teilchen sind im Grundzustand, die andere Hälfte auf dem angeregten Niveau.

iv. (5 P.) Wärmekapazität: $C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta}$.

Aus $\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{N \Delta \varepsilon e^{-\beta \Delta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \Delta \varepsilon}} \right) = -N (\Delta \varepsilon)^2 \frac{e^{-\beta \Delta \varepsilon}}{(1 + e^{-\beta \Delta \varepsilon})^2}$ folgt $C(\beta) = N k_B \frac{e^{-\beta \Delta \varepsilon}}{(1 + e^{-\beta \Delta \varepsilon})^2} (\beta \Delta \varepsilon)^2$.

Für $T \rightarrow 0$, ($\beta \rightarrow \infty$), gilt $C \rightarrow 0$ wegen der exponentiellen Abnahme von $e^{-\beta \Delta \varepsilon}$.

Für $T \rightarrow \infty$, d.h. $\beta \rightarrow 0$, gilt $C \sim \frac{N k_B}{2} (\Delta \varepsilon)^2 \rightarrow 0$.

5. Harmonische Oszillatoren im kanonischen Gleichgewicht (20 P.)

i. (3 P.)

a) (1 P.) Energieniveaus eines eindimensionalen harmonischen Oszillators (h.O.): $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ mit $n \in \mathbb{N}$. Die Energieniveaus sind nicht entartet.

b) (2 P.) Kanonische Zustandssumme eines 1D h.O.: $Z_1(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n}$, d.h.

$$Z_1(\beta) = e^{-\beta \varepsilon/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \varepsilon} = \frac{e^{-\beta \varepsilon/2}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} \quad (\text{geometrische Reihe})$$

mit $\varepsilon = \hbar \omega$.

ii. (2 P.) Bei unabhängigen Systemen faktorisiert die kanonische Zustandssumme: für ein System aus N unabhängigen identischen 1D h.O.:

$$Z_N(\beta) = [Z_1(\beta)]^N = \frac{e^{-N \beta \varepsilon/2}}{(1 - e^{-\beta \varepsilon})^N}$$

iii. Thermodynamik (15 P.)

a) (7 P.) Innere Energie $U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$. Aus $\ln Z_1(\beta) = -\frac{\beta \varepsilon}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon})$ folgt

$$-\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{2} \left(1 + \frac{2}{e^{\beta \varepsilon} - 1} \right) = \frac{\varepsilon}{2} \coth \frac{\beta \varepsilon}{2}$$

Für die N h.O.: $U = \frac{N\varepsilon}{2} \coth \frac{\beta\varepsilon}{2} = \frac{N\varepsilon}{2} \left(1 + \frac{2}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right)$.

Wärmekapazität: $C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta}$, weil $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Mit $U(\beta)$ kommt

$$C = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{N\varepsilon}{2} \coth \frac{\beta\varepsilon}{2} \right) = N k_B \beta^2 \frac{\varepsilon}{2} \frac{\varepsilon/2}{\sinh^2(\beta\varepsilon/2)} = \frac{N k_B}{4} \frac{\beta^2 \varepsilon^2}{\sinh^2(\beta\varepsilon/2)} = \frac{N k_B \beta^2 \varepsilon^2}{(e^{\beta\varepsilon/2} - e^{-\beta\varepsilon/2})^2}.$$

Für $T \rightarrow 0$, d.h. $\beta \rightarrow \infty$, geht $C \rightarrow 0$.

Für $T \rightarrow \infty$, d.h. $\beta \rightarrow 0$, geht $C \rightarrow \frac{N k_B}{4}$ (weil $\sinh x \sim x$ für kleinen x).

b) (1 P.) Freie Energie $F = U - TS$.

c) (2 P.) Die freie Energie ist mit der kanonischen Zustandssumme verknüpft: $F = -k_B T \ln Z_N$.

Aus $\ln Z_N = N \ln Z_1$ folgt $F = -N k_B T \left[-\frac{\beta\varepsilon}{2} - \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \right] = \frac{N\varepsilon}{2} + N k_B T \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon})$.

d) (5 P.) Aus $F = U - TS$ folgt $S = \frac{U - F}{T}$. Mit den Formen von U und F erhält man

$$S = \frac{1}{T} \left[\frac{N\varepsilon}{2} \left(1 + \frac{2}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right) - \frac{N\varepsilon}{2} - N k_B T \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \right] = N k_B \left[\frac{\beta\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \right].$$

Für $T \rightarrow 0$, d.h. $\beta \rightarrow \infty$, gilt $e^{\beta\varepsilon} \rightarrow \infty$ (exponentiell schneller als $\beta\varepsilon$ selbst), d.h. $e^{-\beta\varepsilon} \rightarrow 0$. Somit gehen beide Terme in den eckigen Klammern nach 0: $S \rightarrow 0$. Dies ist in Übereinstimmung mit dem 3. Hauptsatz.

6. Quantengase

(15 P.)

i. (6 P.) Fermi-Dirac-Verteilung: $f^{(F)}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$.

Bose-Einstein-Verteilung: $f^{(B)}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$.

Diese Verteilungen geben die mittlere Besetzungszahl eines Energieniveaus — ohne Berücksichtigung der Entartung — bei der inversen Temperatur $\beta (= 1/k_B T)$ und dem chemischen Potential μ . Bei Bosonen muss μ kleiner als die Energie des Grundzustands sein.

ii. (9 P.) Bei Temperatur Null sind vorzugsweise die niedrigeren Energieniveaus besetzt.

Bei Fermionen darf jeder Ein-Teilchen-Zustand nur maximal einmal besetzt werden (Pauli-Prinzip). Daher kann es maximal g_n Teilchen auf den Zuständen mit Energie ε_n geben. Bei $T = 0$ sind die niedrigeren Niveaus voll besetzt, bis zur Fermi-Energie ε_F . Oberhalb ε_F sind die Niveaus leer.

Bei Bosonen gibt es keine Einschränkung über die Besetzung der Ein-Teilchen-Zustände. Daher können bei $T = 0$ alle Teilchen im Grundzustand ε_0 sein: sie bilden ein Bose-Kondensat.