

5|a)

kalorische Zustandsgleichung ideales Gas

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

bei konstanter Teilchenzahl  $N$  folgt daraus

$$dE = \frac{3}{2} N k_B dT$$

Zeitgleich haben wir aus dem ersten Hauptsatz

$$dE = \delta Q + \delta W = \delta W = -pdV$$

$\delta Q = 0$  da keine Wärmeübertragung

$$\Rightarrow \frac{3}{2} N k_B dT = - \underbrace{pdV}_{= -\frac{Nk_B T}{V} dV}$$

$= \frac{Nk_B T}{V}$ ; thermische Zustandsgf. ideales Gas

$$\Leftrightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{T} dT = - \frac{1}{V} dV$$

$$\text{für } \frac{\Delta V}{V} \ll 1 \text{ folgt direkt: } \Delta T = - \frac{2}{3} T \frac{\Delta V}{V} //$$

5|b)

gehen analog wie in a) vor

$$\text{mit } E = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{\alpha N^2}{V} \text{ folgt}$$

$$dE = \frac{3}{2} N k_B dT + \alpha \frac{N^2}{V^2} dV \text{ und } dE = -pdV = \frac{\alpha N^2}{V^2} dV - \frac{N k_B T}{V-Nb} dV$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{T} dT = - \frac{1}{V-Nb} dV$$

$$\text{bzw.: } \Delta T = - \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V-Nb} T // \quad \left( \text{da } \frac{\Delta V}{V-Nb} \ll 1 \right)$$

6|a) Jedes Glied der Kette hat Länge  $l_0$ . Die gesamte ~~Länge~~ <sup>Länge</sup> der ~~Kette~~ <sup>Kette</sup> ist daher gegeben durch ein Vielfaches dieser Länge, also  $L = K l_0$ , mit  $K \in \mathbb{Z}$ .

$K$  ist nun gegeben durch die Anzahl an Kettengliedern in die positive Richtung, minus der Anzahl an Kettengliedern in die

negative Richtung,  $K = N_+ - N_-$

$$\rightarrow \frac{L}{L_0} = N_+ - N_-.$$

Die gesamte Anzahl an Kellengliedern ist

$$\rightarrow N = N_+ + N_-.$$

Daraus haben wir  $N_- = N - N_+$ , also

$$\frac{L}{L_0} = 2N_+ - N.$$

- Für ein gegebenes  $N$ , ist  $L$  direkt berechenbar bzw. bestimmt durch die Anzahl an pos. Kellengliedern  $N_+$ .
- Das Problem reduziert sich also darauf, die Anzahl an Möglichkeiten abzuzählen, wie man  $N_+$  Kellenglieder auf eine  $N$ -teilige Kelle aufteilen kann.
- Dies ist das gleiche Problem, wie  $N_+$  ununterscheidbare Bälle auf  $N$  leere Boxen zu verteilen, mit max. einem Ball pro Box.
- Die gesamte Anzahl an Möglichkeiten  $N_+$  unterscheidbare Bälle zu verteilen, ist gegeben durch das Produkt der Möglichkeiten wie man jeden einzelnen Ball verteilen kann. Für den ersten Ball hat man  $N$  Möglichkeiten, für den zweiten  $(N-1)$  und für den letzten  $(N-N_++1)$ .
- Gesamtanzahl  $L = N \cdot (N-1) \cdots (N-N_++1) = \frac{N!}{(N-N_+)!}$
- ⇒ Da die Bälle, bzw. die Kellenglieder, aber ununterscheidbar sind, müssen wir noch durch die Anzahl der möglichen Permutationen der Bälle dividieren, gegeben durch  $N_+!$

$$\Rightarrow L(L, N) = \frac{N!}{N_+!(N-N_+)!} = \binom{N}{N_+}$$

$$\text{da nun } N_+ = \frac{1}{2} \left( \frac{L}{L_0} + N \right)$$

$$\Rightarrow \Omega(L, N) = \binom{N}{\frac{1}{2} \left( \frac{L}{L_0} + N \right)}$$

b) Ausgeschrieben haben wir

$$\Omega(L, N) = \frac{N!}{\left(\frac{K+N}{2}\right)! \left(\frac{N-K}{2}\right)!} \quad \text{mit } K = \frac{L}{L_0}$$

für die Entropie wollen wir  $\log(\Omega(L, N))$  berechnen

Für große Ketten, bzw. große  $N$ , können wir die Stirling Formel verwenden. Diese besagt, dass

$$\log(n!) = n \log(n) - n + O(\log n).$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \log(\Omega) &\approx N \log(N) - N - \left( \frac{N+K}{2} \right) \log \left( \frac{N+K}{2} \right) + \left( \frac{K+N}{2} \right) \\ &\quad - \left( \frac{N-K}{2} \right) \log \left( \frac{N-K}{2} \right) + \left( \frac{N-K}{2} \right) \\ &= N \log(N) - \cancel{\left( \frac{N+K}{2} \right)} \log \left( \frac{N+K}{2} \right) - \left( \frac{N-K}{2} \right) \log \left( \frac{N-K}{2} \right) \\ &= N \log(N) + N \ln(2) - \left( \frac{N+K}{2} \right) \log(N+K) - \left( \frac{N-K}{2} \right) \log(N-K) \end{aligned}$$

Schreiben nun um

$$\log(N+K) = \log(N) + \log\left(1 + \frac{K}{N}\right)$$

$$\log(N-K) = \log(N) + \log\left(1 - \frac{K}{N}\right)$$

Aus der Angabe wissen wir, dass  $\frac{K}{N} \ll 1$

$\Rightarrow$  Wir machen eine Taylor Entwicklung von

$$\log(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + O(x^3)$$

$$\log(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} + O(x^3)$$

|| bis 2. Ordnung, da 1. Ordnung bei Summe Terme wie  $\pm x$  wegfallen

$$\Rightarrow \log(N+K) = \log(N) + \frac{K}{N} - \frac{1}{2} \left( \frac{K}{N} \right)^2$$

$$\log(N-K) = \log(N) - \frac{K}{N} - \frac{1}{2} \left( \frac{K}{N} \right)^2$$

Einsetzen in  $\log(\Omega)$  liefert

$$\begin{aligned}\log(\Omega) &= N\log(N) + N\log(2) - N\log(N) + \frac{N}{2} \left[ 2 \frac{1}{2} \left( \frac{K}{N} \right)^2 \right] + \frac{K}{2} \left[ -2 \frac{K}{N} \right] \\ &= N\log(2) - \frac{1}{2} \frac{K^2}{N} = N\log(2) - \frac{L^2}{2NL_0} // \\ \Rightarrow F(T, L, N) &= -k_B T \left[ N\log(2) - \frac{L^2}{2NL_0} \right]\end{aligned}$$

für die Kraft gilt  $f = -\frac{\partial E}{\partial L}$

$$\rightarrow f(T, L, N) = -k_B T \frac{L}{NL_0} //$$

7a) Für das chem. Potential  $\mu$  gilt

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V, T} = 0$$

↑ da  $E$  nicht von  $N$  abhängt

Nun berechnen wir die Entropie  $S$

$$\begin{aligned}\text{aus } E &= 3pV \quad \text{und} \quad p = 5T^4 \quad \text{nach } b = \frac{\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3} \\ \Rightarrow E &= 3bVT^4 \Rightarrow T = \left( \frac{E}{3bV} \right)^{1/4}\end{aligned}$$

$$\text{Aus } T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \Rightarrow \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$$

mit  $T$  von oben haben wir also

$$\rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = (3bV)^{1/4} E^{-1/4}$$

Integration liefert

$$\Rightarrow S = (3bV)^{1/4} \frac{4}{3} E^{3/4} + \underbrace{(V, N)}_{\text{Integrationskonstante}}$$

$$\Rightarrow S(E, T) = (35V)^{1/4} \frac{4}{3} (35VT^4)^{3/4}$$

$$= \frac{4}{3} (35V)T^3 = \frac{4}{3} \frac{E}{T} //$$

7|b) Die Änderung der Entropie in der Zeit kann berechnet werden durch

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{T} \dot{Q}$$

Da wir uns im Gleichgewicht zwischen auf- und abgegebener Strahlungsleistung befinden, haben wir

$$\dot{Q}_{\text{ein}} - \dot{Q}_{\text{aus}} = 0$$

Unter der Annahme, dass ein-/abgestrahlte Photonen mit Sonnen-/Erdoberfläche im Gleichgewicht sind, folgt, dass

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{ein}}}{dt} - \frac{dS_{\text{aus}}}{dt} = \dot{Q}_{\text{ein}} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_\oplus} \right)$$

Die eingestrahlte Leistung ist nun gegeben durch das Stefan-Boltzmann Gesetz

$$\dot{Q}_{\text{ein}} = \sigma A T_\oplus^4$$

$\sigma R_\oplus^2$  (Hier wird angenommen, dass die Sonnenstrahlen nur diesen Querschnitt erreichen)

$$\Rightarrow \frac{dS}{dt} = \sigma \pi R_\oplus^2 T_\oplus^4 \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_\oplus} \right) \approx -5,6 \cdot 10^{11} \text{ W/K} //$$

8|a) Da es sich bei dem Gesamtbehälter um ein nach außen abgeschlossenes System handelt, wird sich die Gesamtenergie E des Systems nicht ändern. Sprich, es muss

$$E_{\text{vor}} = E_{\text{nach}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{3}{2} N k_B T_1 + \frac{3}{2} N k_B T_2 = \frac{3}{2} 2 N k_B T'$$

$$\Leftrightarrow T' = \frac{1}{2} (T_1 + T_2) //$$

Die gesamte Änderung der Entropie ist nun gegeben durch die Summe der Entropieänderung der Teilsysteme, also

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Die Entropieänderung eines Teilsystems bestimmen wir aus der Fundamentalaufgleichung

$$dE = T dS - \rho dV + \mu dN$$

$T = 0$  da sich Teilchenzahl des Teilsystems nicht ändert

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} [dE + \rho dV]$$

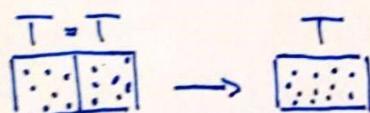
$$= \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{T} dT + \frac{Nk_B}{V} dV$$

aus kalorischer Zustandsglg.

aus thermischer Zustandsglg.

Wir müssen nun aufpassen. Der Anteil an der Entropieänderung welcher durch  $\frac{Nk_B}{V} dV$  entsteht, wird auch "Mischentropie" genannt und führt von der Durchmischung von zwei unterscheidbaren Gasen her.

Wir arbeiten hier aber mit einem unterscheidbaren Gas! haben also die Situation



Entropie bleibt gleich; Einführen einer Trennwand würde uns wieder in den Anfangszustand bringen

Nun wissen wir: Entropie ist eine Zustandsgröße, also unabhängig vom genauen Prozess zwischen zwei Endzuständen. Wissen,  $T' = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$

⇒ können Modellprozess entwerfen: i) Isochorer Temperaturausgleich in beiden Volumina  
ii) Entfernung der Trennwand.

$$\Rightarrow dS = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{T} dT$$

$$\Leftrightarrow \Delta S_1 = \frac{3}{2} N k_B \int_{T_1}^{T'} \frac{1}{T} dT = \frac{3}{2} N k_B \ln\left(\frac{T'}{T_1}\right) //$$

$$\Rightarrow \Delta S_2 = \frac{3}{2} N k_B \ln\left(\frac{T'}{T_2}\right)$$

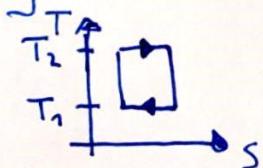
$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{3}{2} N k_B \ln\left(\frac{T'^2}{T_1 T_2}\right) //$$

Für  $T_1 \neq T_2$  ist also  $\Delta S \neq 0$  und der Prozess damit irreversibel!

8|b) Die Situation ist physikalisch ident zu a) und führt zu den gleichen Ergebnissen.

8|c) Der Gesamtbehälter ist nun nicht mehr nach außen hin isoliert, es wird eine Carnot Maschine damit betrieben.

Im TS-Diagramm ist dieser



nach einem durchlaufenen Zyklus ist hier also  $\Delta S = 0$

Suchen also jenes  $T'$ , für das  $\Delta S = 0$  gilt

$$\text{aus } \Delta S = 0 = \frac{3}{2} N k_B \ln\left(\frac{T'^2}{T_1 T_2}\right)$$

$$\Rightarrow \text{dass } T' = \sqrt{T_1 T_2} //$$

da  $\Delta S = 0$  ist, ist der Prozess reversibel