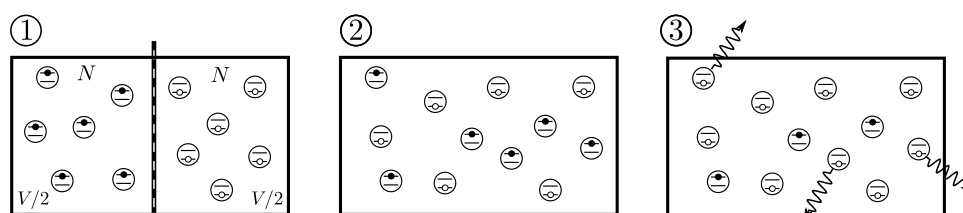


Ihre Lösung ist bis zum 08.11.2017 um 12 Uhr in das Postfach von Prof. Dr. Heiko Rieger im Erdgeschoss von Gebäude E2 6 einzuwerfen.

1. [4.5 Punkte] Das Gibbssche Paradoxon

Ein Volumen V sei durch eine Trennwand in zwei gleiche Teilvolumina unterteilt, in denen sich jeweils N Gasteilchen befinden. Das Gesamtsystem wird von einem Wärmebad auf der konstanten Temperatur T gehalten. Die Gasteilchen besitzen zwei Energiezustände, den Grundzustand $|g\rangle$ mit Energie 0 und den angeregten Zustand $|e\rangle$ mit Energie E (Abb.①). Nach Entfernen der Trennwand findet eine Durchmischung der Gasteilchen statt (Abb.②), wobei die Entropie des Systems durch die Mischungsentropie erhöht wird. Durch spontane Emission (Abb.③) gehen Atome vom angeregten in den Grundzustand über, was zur Verringerung der Mischungsentropie und damit der Entropie des Gesamtsystems führt. Dieses vermeintliche Paradoxon soll im Folgenden genauer betrachtet werden.



- 1 (a) Gehen Sie von einem idealen Gas aus und zeigen Sie, dass sich die Entropie des Systems nach Entfernen der Trennwand durch Durchmischung der Gasteilchen um $\Delta S = 2Nk_B \ln(2)$ erhöht. Die Besetzungszahlen des angeregten Zustandes und des Grundzustandes werden hierbei als konstant angenommen (Abb.②).
- 0.5 (b) Durch die Kopplung an das Wärmebad der Temperatur T wird sich ein Gleichgewichtszustand einstellen (Abb.③). Zeigen Sie für den Dichteoperator im kanonischen Ensemble für das interne Zweizustandssystem:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-x}}{1+e^{-x}} |e\rangle \langle e| + \frac{1}{1+e^{-x}} |g\rangle \langle g|, \quad x := \frac{E}{k_B T} .$$

- 1 (c) Zeigen Sie, dass sich zwischen Abb.① und Abb.③ nach Einstellen des Gleichgewichts für das Zweizustandssystem die Entropiezunahme $\Delta S_1 = 2Nk_B \left[\ln(1 + e^{-x}) + \frac{x}{1+e^x} \right]$ ergibt.
- 1 (d) Mit dem Übergang zwischen dem Zustand in Abb.② und Abb.③ geht eine Energieabgabe an das umgebende Wärmebad einher. Zeigen Sie, dass die mit der Übertragung der Wärmeenergie verbundene Erhöhung der Entropie des Wärmebades $\Delta S_2 = Nk_B x \frac{e^x - 1}{e^x + 1}$ beträgt.
- 1 (e) Zeigen Sie, dass die Summe $\Delta S_1 + \Delta S_2$ mindestens so groß wie die in Aufgabenteil (a) berechnete Mischungsentropie ist, um diesen vermeintlichen Widerspruch aufzulösen.

2. [4 Punkte] N -Teilchensystem

- 1.5 (a) Sei Z_N die Zustandssumme eines Systems aus N nicht wechselwirkenden, identischen und **unterscheidbaren** Teilchen, S_N dessen Entropie, E_N der Erwartungswert der Energie und F_N die freie Energie. Zeigen Sie, dass $Z_N = (Z_1)^N$, $S_N = N \cdot S_1$, $E_N = N \cdot E_1$ und $F_N = N \cdot F_1$, wobei Z_1 , S_1 , E_1 und F_1 die jeweiligen Größen für ein einzelnes Teilchen bezeichnen.
- 1.5 (b) Berechnen Sie mit Aufgabenteil (a) die Zustandssumme eines klassischen idealen Gases in $\alpha = 1, 2, 3$ Dimensionen mit jeweils N unterscheidbaren Teilchen im Volumen $V = L^\alpha$ bei der Temperatur T in der kanonischen Gesamtheit.
- 1 (c) Berechnen Sie nun S , E und F unter den gleichen Voraussetzungen wie in Aufgabenteil (b). Drücken Sie dabei S einmal als Funktion von E und einmal als Funktion von T aus sowie E und F als Funktionen von T (und natürlich V und N).

3. [3.5 Punkte] Dichteoperatoren

- 1.5 (a) Zeigen Sie, dass ein Operator der Form $\hat{\rho} = \sum_n w_n |n\rangle \langle n|$ mit $w_n \geq 0$, $\sum_n w_n = 1$ und $\{|n\rangle\}$ orthonormiert die Eigenschaften eines Dichteoperators erfüllt:
- $\hat{\rho}$ ist hermitesch.
 - $\hat{\rho}$ ist positiv semidefinit.
 - $Sp(\hat{\rho}) = 1$.

- 1 (b) Leiten Sie mithilfe der Schrödinger-Gleichung für den allgemeinen Fall eines zeitabhängigen Hamilton-Operators die von Neumann-Gleichung

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}(t)]$$

her und geben Sie im Falle eines zeitunabhängigen Hamilton-Operators $\hat{\rho}(t)$ in Abhängigkeit von $\hat{\rho}(t=0)$ an.

- 1 (c) Bei welchen der folgenden Matrizen handelt es sich um Matrixdarstellungen von Dichteoperatoren? Beschreiben sie einen reinen oder einen gemischten Zustand?

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 & 3/4 \\ 3/4 & 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

4. [3.5 Punkte] Legendre-Transformation

Sei $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ eine streng konvexe Funktion ($f(tx + (1-t)y) < tf(x) + (1-t)f(y)$ für $t \in (0,1)$ und $x, y \in \mathbb{R}$). Die Legendre-Transformierte von $f(x)$ ist gemäß $g(s) := s \cdot x(s) - f(x(s))$ mit $s := f'(x) = \frac{df}{dx}$ definiert, kurz: $g(s) + f(x) = s \cdot x$.

- 0.5 (a) Erläutern Sie geometrisch, weshalb man statt x auch die Ableitung $s = f'(x)$ als unabhängige Variable einführen kann.
- 0.5 (b) Bestimmen Sie das totale Differential dg von $g(s)$ und zeigen Sie, dass die Steigung von $g(s)$ durch x gegeben ist, d. h. zeigen Sie $g'(s) = \frac{dg}{ds} = x$.
- 0.5 (c) Zeigen Sie, dass die Legendre-Transformierte von $g(s)$ wieder $f(x)$ ist.
- 0.5 (d) Sei $f(x)$ extremal in x_{ext} und $g(s)$ extremal in s_{ext} . Zeigen Sie:
- $g(0) + f(x_{ext}) = 0$,
 - $g(s_{ext}) + f(0) = 0$.
- 0.5 (e) Zeigen Sie, dass für $g''(s) \neq 0$, $f''(x) \neq 0$ gilt: $g''(s) \cdot f''(x) = 1$.
- 0.5 (f) Zeigen Sie, dass die Funktion $f(x) = c \cdot \frac{x^2}{2}$, $c > 0$ streng konvex ist, und überprüfen Sie für sie die Aufgabenteile (b)-(e) explizit.
- 0.5 (g) Betrachten Sie nun die Entropie S . Diese ist konkav als Funktion der inneren Energie U . Bestimmen Sie die Legendre-Transformierte von S bezüglich U . Diese wird als Massieu-Potential oder Helmholtzsche freie Entropie Φ bezeichnet. Wie lauten die natürlichen Variablen von Φ ?

5. [4.5 Punkte] Spins im Magnetfeld

Betrachten Sie N Ising-Spins mit magnetischem Moment μ in einem Magnetfeld B bei der Temperatur T . Jeder Spin kann zwei Zustände annehmen, entweder parallel (\uparrow) oder antiparallel (\downarrow) zum Magnetfeld. Ihre Energie beträgt $\varepsilon_{\uparrow} = -\mu B$ bzw. $\varepsilon_{\downarrow} = \mu B$. Die Magnetisierung des Systems ist definiert als $M := (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \mu$.

- 1.5 (a) Berechnen Sie die Zustandssumme Z und die freie Energie F des Systems.
- 2 (b) Stellen Sie einen Zusammenhang zwischen der freien Energie des Systems und der Entropie bzw. der Magnetisierung her und berechnen Sie die beiden Größen für das betrachtete System.
Hinweis: Nutzen Sie eine Analogiebetrachtung zum idealen Gas.
Magnetische Arbeit: $dW = -MdB$
- 1 (c) Berechnen Sie die innere Energie des magnetischen Systems einmal direkt unter Verwendung der Definition der Magnetisierung und einmal unter Verwendung der Resultate der vorherigen Aufgabenteile. Drücken Sie das Ergebnis über die Magnetisierung und das Magnetfeld aus.