

Literatur

- Balian, R.: *From Microphysics to Macrophysics – Methods and Applications of Statistical Physics*, Vols. I and II, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2007)
- Bamberg, P., Sternberg, S.: *A course in mathematics for students of physics*, Vol. 2, Chap. 22 (Cambridge University Press, Cambridge 1990)
- Becker, R.: *Theorie der Wärme* (Springer-Verlag, Heidelberg 1966)
- Binder, K., Landau, D. P.: *Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge 2005)
- Brenig, W.: *Statistische Theorie der Wärme – Gleichgewichtsphänomene* (Springer-Verlag, Heidelberg 1992)
- Callen, H. B.: *Thermodynamics* (John Wiley & Sons, New York 1960)
- Dyson, F. J., Lenard, A.: *J. Math. Phys.* **8** (1967) 423; **9** (1968) 698
- Falk, G., Ruppel, W.: *Energie und Entropie* (Springer-Verlag, Heidelberg 1976)
- Fischer, H., Kaul, H.: *Mathematik für Physiker 1–3* (Teubner, Stuttgart 2003)
- Honerkamp, J., Römer, H.: *Grundlagen der Klassischen Theoretischen Physik* (Springer-Verlag, Heidelberg 1986)
- Huang, K.: *Statistische Mechanik*, I – III (Hochschultaschenbücher, BI Bände 68–70), 3. Auflage
- Jelitto, R.: *Theoretische Physik*, Band 6, *Thermodynamik und Statistik*, (Aula-Verlag, Wiesbaden 1989)
- Landau, L., Lifshitz, E. M.: *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Band 5, (Akademie-Verlag, Berlin 1990)
- Lieb, E. H.: *The Stability of Matter: From Atoms to Stars* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2004)
- Nolting, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik* (Springer-Verlag, Heidelberg 2004)
- Römer, H., Filk, Th.: *Statistische Mechanik* (VHC-Konzepte der Theoretischen Physik, Weinheim 1994)
- Scheck, F.: *Theoretische Physik*, Bände 1–4 (Springer-Verlag, Heidelberg 2007, 2006, 2006, 2007)
- Straumann, N.: *Thermodynamik* (Lecture Notes in Physics, Springer-Verlag, Heidelberg 1986)
- Thompson, C. J.: *Mathematical Statistical Physics* (Princeton University Press, Princeton 1979)
- Toda, M., Kubo, R., Saitô: *Statistical Physics I* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1995)
- Kubo, R., Toda, M., Hashitsume, N.: *Statistical Physics II* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1995)

- Thirring, W.: *Stabilität der Materie* Naturwissenschaften **73** (1986) 605–613
- Thirring, W.: *Lehrbuch der Mathematischen Physik, Band 4: Quantenmechanik großer Systeme* (Springer-Verlag, Wien New York 1990)
- Wightman, A. S.: *Convexity and the Notion of Equilibrium State in Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Einführung zur Monografie Israel, R. B.: *Convexity in the Theory of Lattice Gases* (Princeton University Press, Princeton 1979)

Aufgaben, Hinweise und ausgewählte Lösungen

Aufgaben: Kapitel 1

1.1 Man soll mittels vollständiger Induktion die Formel (1.8a), d. h.

$$\int d^n x = \int_0^{+\infty} dr r^{n-1} \int_0^{2\pi} d\phi \prod_{k=1}^{n-2} \int_0^{\pi} d\theta_k \sin^k(\theta_k) \quad (\text{A.1})$$

beweisen.

Hinweis: Man weiß, dass die Formel für die Dimensionen $n = 1$, $n = 2$ und $n = 3$ gilt. Man nimmt an, dass sie für ein beliebiges $n \geq 3$ gilt, und beweist sie daraus für die Dimension $(n + 1)$, indem man $\tilde{r} = r \sin \theta_{n-1}$ und $x^{n+1} = r \cos \theta_{n-1}$ setzt.

1.2 Ein Schwarm von Teilchen werde durch die Hamiltonfunktion

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \equiv \frac{1}{2} (P^2 + Q^2)$$

$$\text{mit } P = \frac{p}{\sqrt{m}}, \quad Q = \sqrt{m} \omega^2 q^2$$

beschrieben. Man berechne das Volumen des Phasenraums für das Intervall $(E - \Delta, E)$ der Energie und bestimme die Dichtefunktion der mikrokanonischen Gesamtheit. Mit dem Ergebnis berechne man die Mittelwerte $\langle T \rangle$ der kinetischen und $\langle U \rangle$ der potentiellen Energien.

Hinweis: Für ein einzelnes Teilchen ist das Volumen des Phasenraums – in den Variablen (Q, P) – der Ring zwischen den Kreisen mit Radien $R_1 = \sqrt{2(E - \Delta)}$ und $R_2 = \sqrt{2E}$. Für einen Schwarm von N Teilchen ist es die Kugelschale zwischen $S_{R_1}^{2N-1}$ und $S_{R_2}^{2N-1}$. Damit lässt sich Ω in Analogie zu Abschn. 1.2 berechnen.

1.3 Man soll das Gauß'sche Grundintegral herleiten,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}, \quad (\text{A.2})$$

indem man zunächst sein Quadrat unter Verwendung von ebenen Polarkoordinaten ausrechnet. Mit seiner Hilfe berechne man das allgemeinere Integral

$$\int_0^{+\infty} dx x^{2n} e^{-x^2}$$

sowie die im Text nach (1.53c) angegebenen Spezialfälle.

Hinweis: Siehe Band 2, Abschn. 1.3.3.

1.4 Die Energie E eines Teilchens, das sich im Potential des harmonischen Oszillators bewegt, sei vorgegeben. Betrachtet man die allgemeinste Lösung zu fester Energie, so zeigt man, dass der Oszillator die Ergodenhypothese erfüllt.

1.5 Eine Integraldarstellung der Gammafunktion, die für positives Argument gilt, lautet

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} dt t^{z-1} e^{-t} \quad (z > 0). \quad (\text{A.3})$$

1. Beweisen Sie die Funktionalgleichung $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ und daraus die Form für ganzzahliges Argument $n! = \Gamma(n+1)$. Bestimmen Sie $\Gamma(\frac{1}{2})$.

2. Mithilfe der Substitution $v = \ln t/z$ leiten Sie den führenden Term der Asymptotik der Gammafunktion her,

$$\Gamma(z) \sim \sqrt{2\pi} z^{z-1/2} e^{-z} \quad (\text{Stirling'sche Formel}). \quad (\text{A.4})$$

Hinweis: Aus $t = e^{vz}$ folgt $dt = ze^{vz} dv = zt dv$ und

$$\Gamma(z) = z \int_{-\infty}^{+\infty} dv e^{f(v)} \quad \text{mit} \quad f(v) = vz^2 - e^{vz}.$$

Eine Abschätzung für große z bekommt man, wenn man $f(v)$ durch sein Maximum ersetzt, d. h. $f'(\bar{v}) = 0$ setzt. Aus

$$\frac{d f(v)}{d v} = z(z - e^{vz}) = 0 \quad \text{folgt} \quad \bar{v} = \frac{\ln z}{z}.$$

Ersetzt man die Variable v durch $y := v - \ln z/z$, so erhält man

$$\Gamma(z) = z^{z+1} e^{-z} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-[\frac{1}{2}z^3 y^2 + \dots]}.$$

Mit der Gauß'schen Formel aus Aufgabe 1.3 ist $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\lambda x^2} = \sqrt{\pi/\lambda}$ und es folgt die behauptete Asymptotik (A.4).

1.6 Ein Beispiel für symplektische Geometrie auf dem Phasenraum: Man berechne und skizziere das Hamilton'sche Vektorfeld X_H für den eindimensionalen harmonischen Oszillator. Vergleichen Sie dieses mit dem Gradientenfeld $\sum_i (\nabla H)^i \partial_i$. Welche Form haben die Bahnen im Phasenraum?

1.7 Die barometrische Höhenformel beschreibt die Abnahme des Luftdrucks bzw. der Teilchendichte mit der Höhe z , wobei im Gleichgewicht

überall dieselbe Temperatur herrscht. Indem man annimmt, dass Luft als Ideales Gas behandelt werden kann, stellt man die Bilanz für den Druckgradienten bei der Höhe z auf und leitet daraus die barometrische Höhenformel ab. Leiten Sie dieselbe Formel auf der Basis der Wahrscheinlichkeitsdichte der kanonischen Gesamtheit her.

Lösung: 1. Bezeichnet z die Höhe über dem Erdboden, $n(z)$ die Teilchendichte bei z und m die Masse der Luftmoleküle, so ist die Massendichte $\varrho(z) = mn(z)$. Der Druckgradient ist gleich der Schwerkraft bezogen auf eine Volumeneinheit,

$$\frac{d p(z)}{d z} = -\varrho(z)g .$$

Für die Luft als Ideales Gas gilt $p = nkT$, s. (1.31). Setzt man dies ein, so folgt

$$\varrho(z) = \varrho_0 e^{-mgz/(kT)} = \varrho_0 e^{-U(z)\beta} ,$$

worin $U(z)$ die potentielle Energie bezeichnet. Das Ergebnis ist zugleich proportional zur Wahrscheinlichkeit $\varrho(z)dz$, ein Luftmolekül im Intervall $(z, z + dz)$ zu finden.

2. Wenn dafür gesorgt ist, dass die Temperatur überall gleich ist und konstant bleibt, so kann man die Luft als kanonische Gesamtheit behandeln. Die Dichtefunktion einer solchen Gesamtheit ist in (1.39) angegeben, hier mit

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p^{(i)2}}{2m} + m\mathbf{g} \cdot \mathbf{q}^{(i)} \right) \quad \text{mit} \quad \mathbf{g} = (0, 0, -g)^T .$$

Ähnlich wie in Beispiel 1.7 integriert man über alle Variablen bis auf diejenige, deren Verteilung man berechnen möchte, nämlich die Höhe im Ortsraum. Gleichung (1.39) zeigt, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Intervall $(z, z + dz)$ der Höhe zu finden, proportional zu $\exp\{-mgh(z)/(kT)\} dz = \exp\{-\beta U(z)\}$ ist.

1.8 Maxwell hat die nach ihm benannte Geschwindigkeitsverteilung (1.53d) wie folgt berechnet. Man gehe von den folgenden Annahmen aus:

1. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die i -te Komponente der Geschwindigkeit zwischen v_i und $v_i + dv_i$ liegt, ist $\varrho(v_i) dv_i$.
2. Die Verteilung hängt nur vom Betrag der Geschwindigkeit ab, d. h. es gilt

$$\varrho(v_1^2)\varrho(v_2^2)\varrho(v_3^2) dv_1 dv_2 dv_3 = \varphi(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) dv_1 dv_2 dv_3 .$$

Damit zeigte er, dass ϱ folgende Form haben muss

$$\varrho(v_i^2) = C e^{-Bv_i^2} .$$

Lösung: Setzt man zunächst $v_2 = v_3 = 0$, so sieht man, dass $\varrho(x^2)$ bis auf den Faktor $(\varrho(0))^2$ dieselbe Funktion wie $\varphi(x^2)$ ist. Mit $z \equiv x^2$ gilt

dann $\ln \varphi(z) = \ln \varrho(z) + 2 \ln \varrho(0)$. Setzt man andererseits $v_1^2 = v_2^2 = v_3^2 \equiv z$, so folgt

$$\ln \varphi(3z) = 3 \ln \varrho(z) = \ln \varrho(3z) + 2 \ln \varrho(0), \quad \text{oder}$$

$$\ln \varrho(3z) = 3 \ln \varrho(z) - 2 \ln \varrho(0).$$

Eine Funktion $f(z)$, die die Beziehung $f(3z) = 3f(z) - 2f(0)$ oder, anders geschrieben,

$$f(z) - f(0) = \frac{1}{3} [f(3z) - f(0)]$$

erfüllt, muss linear in z sein. Hier folgt somit $\ln \varrho(z) = az + b$ und daraus $\varrho(v^2) = C e^{av^2}$ mit $C = e^b$. Die Konstante a muss negativ sein, wie man an folgendem Argument sieht: Der Mittelwert von v^2 berechnet sich aus

$$\langle v^2 \rangle = \int d^3v v^2 \varrho(v^2) = \frac{d}{da} \ln \left(\int d^3v e^{av^2} \right).$$

Das rechts stehende Integral ist proportional zu $a^{-3/2}$, seine logarithmische Ableitung gibt $\langle v^2 \rangle = -3/(2a)$.

1.9 Wenn bekannt ist, dass die Maxwell'sche Verteilung auf eins normiert ist und dass der Mittelwert der kinetischen Energie gleich $3kT/2$ ist, bestimmen Sie die Konstanten C und B der vorhergehenden Aufgabe 1.8.

1.10 Ein Teilchen mit der Energie E bewege sich mit relativistischer Geschwindigkeit frei in einem Kasten, dessen Volumen V ist. Man berechne das Volumen $\Phi(E)$ des zur Verfügung stehenden Phasenraums.

Lösung: Das Volumen ist $V 4\pi R^2$ mit $R^2 = (E/c)^2 - (mc)^2$. Wenn die Bewegung nur schwach relativistisch ist, so ist $E \simeq mc^2 + E_{\text{n.r.}}$ und $R^2 \simeq 2mE_{\text{n.r.}}$.

1.11 Man bestimme die Legendre-Transformation der Funktion $f(x) = x^\alpha/\alpha$. Aus dem Ergebnis folgt die Ungleichung

$$x \cdot z \leq \frac{x^\alpha}{\alpha} + \frac{z^\beta}{\beta},$$

die für alle positiven x und z sowie für alle Paare (α, β) gilt, die folgende Bedingungen erfüllen:

$$\alpha > 1, \quad \beta > 1 \quad \text{und} \quad \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} = 1.$$

Lösung: 1. Die Legendre-Transformierte von $f(x) = (1/\alpha)x^\alpha$, mit $z = f'(x)$, lautet

$$\begin{aligned} \Phi(z) &= x(z)z - f(x(z)) = z^{1/(\alpha-1)}z - \frac{1}{\alpha}z^{\alpha/(\alpha-1)} \\ &= \frac{\alpha-1}{\alpha}z^{\alpha/(\alpha-1)} \equiv \frac{1}{\beta}z^\beta \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} = 1. \end{aligned}$$

2. Bildet man die „hybride“ Funktion $F(x, z) = xz - f(x)$ und vergleicht die Graphen der Funktion $y = f(x)$ und der Geraden $y = zx$ über x (bei festem z), so liefert die Bedingung $\partial F(x, z)/\partial x = 0$ denjenigen Punkt $x(z)$, an dem der vertikale Abstand der beiden Graphen maximal ist. An diesem Punkt ist $x(z)z - f(x(z)) = \Phi(z)$. An allen anderen Punkten ist $xz - f(x) < \Phi(z)$ ($f(x)$ ist konvex!). Unter den gegebenen Voraussetzungen gilt also allgemein

$$xz \leq f(x) + \Phi(z) .$$

Illustrationen hierzu findet man in Band 1, in Aufgabe 2.14 und ihrer Lösung.

1.12 Zwei Ideale Gase mit den vorgegebenen Teilchenzahlen N_1 bzw. N_2 und festen Volumina V_1 bzw. V_2 werden in Kontakt gebracht. Anfänglich haben diese mikrokanonischen Systeme die Energien E_1 bzw. E_2 . Nachdem sich Gleichgewicht eingestellt hat, sind die Temperaturen gleich, $T^0 = T_1 = T_2$, die Energien sind $E_i^0 = (E_1 + E_2)N_i/(N_1 + N_2)$. Das vereinigte System ist wieder mikrokanonisch. Nehmen Sie an, die Teilchenzahlen seien von der Größenordnung 10^{23} . Schätzen Sie ab, wie groß typische Schwankungen Δ um die Mittelwerte sind (normiert auf die Energie).

Hinweis: Berechnen Sie die Entropien S_1 bzw. S_2 für $E_1 = E_1^0 + \Delta$ (und somit $E_2 = E_2^0 - \Delta$) mit $\Delta \ll E_i^0$, bzw. den Koeffizienten in

$$\Omega_i = (\Omega_i)_{(\max)} e^{-\alpha \Delta^2}, \quad i = 1, 2 .$$

1.13 Man führe dieselbe Abschätzung wie in Aufgabe 1.12 für das Ideale Gas als kanonische Gesamtheit durch, d. h. für ein Ideales Gas im Wärmebad. Zu zeigen ist, dass die Wahrscheinlichkeit

$$w = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E-TS)},$$

das Gas mit der zur Temperatur T gehörenden Gleichgewichtsenergie E^0 zu finden, praktisch gleich eins ist.

1.14 Die Atome eines Gases in einem Kasten mögen sich gemäß der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung bewegen. Wieviele Atome schlagen pro Sekunde auf eine Einheitsfläche auf?

Aufgaben: Kapitel 2

2.1 Im Zusammenhang mit der Definition der Entropie ist folgende Übung interessant: Man zeige, dass die Funktionalgleichung

$$\sigma(x \cdot y) = \sigma(x) + \sigma(y) \tag{A.5a}$$

als einzige differenzierbare Lösung

$$\sigma(x) = c \ln x \quad \text{mit } c \text{ einer Konstanten}$$

zulässt. Man kann sogar folgendes zeigen: Wenn für alle x_i und alle y_k , deren Summen auf eins normiert sind, die Funktionalgleichung

$$\sum_{i,k} x_i y_k \sigma(x_i \cdot y_k) = \sum_i x_i \sigma(x_i) + \sum_k y_k \sigma(y_k) \quad (\text{A.5b})$$

gilt, so ist $\sigma(x)$ proportional zu $\ln x$.

Lösung: (a) Es ist offensichtlich, dass $\sigma(x) = c \ln x$ die Funktionalgleichung (A.5a) erfüllt. Umgekehrt, nimmt man die Ableitung von (A.5a) nach x an der Stelle $x = 1$, so folgt die Differentialgleichung

$$y\sigma'(y) = \sigma'(1) = c,$$

deren Lösung $\sigma(y) = c \ln y$ ist. (b) Die Nebenbedingung $\sum_k y_k = 1$ berücksichtigt man, indem man den ersten Term auf der rechten Seite von (A.5b) damit multipliziert. Ebenso führt man die Nebenbedingung $\sum_i x_i = 1$ als Faktor des zweiten Terms auf der rechten Seite dieser Gleichung mit. Somit entsteht die Gleichung

$$\sum_{i,k} x_i y_k [\sigma(x_i y_k) - \sigma(x_i) - \sigma(y_k)] = 0.$$

Nun zeigt man, dass dieser Ausdruck termweise gleich Null ist. Damit folgt die Gleichung (A.5a) für x_i und y_k , die Aufgabe ist auf den ersten Teil zurückgeführt.

2.2 Es sei eine beliebige Temperaturskala Θ ausgewählt, die Funktionen $\partial p / \partial \Theta|_V$ und $T \partial S / \partial V|_{\Theta}$ seien gegeben.

1. Es ist $dS = (dE + p dV) / T$, T und V sind unabhängige Variable. Man zeige

$$T \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial V} + p \quad \text{sowie} \quad T(\Theta) = T_0 e^{I(\Theta)} \quad \text{mit}$$

$$I(\Theta) = \int_{\Theta_0}^{\Theta} d\Theta' \frac{\partial p / \partial \Theta'|_V}{\partial E / \partial V|_{\Theta'} + p}.$$

2. Der Nenner des Integranden kann alternativ als $T \partial S / \partial V|_{\Theta}$ geschrieben werden. Zeigen Sie, dass

$$T = (T_1 - T_0) \frac{e^I}{e^{I_1} - 1}. \quad (\text{A.6})$$

Wie muss man $(T_1 - T_0)$ wählen, das dem Intervall $(\Theta_1 - \Theta_0) = 100^\circ$ entsprechen soll, um die Kelvin-Skala festzulegen?

Lösung: 1. Es gilt $T dS = dE + p dV$ (erster Hauptsatz) und daraus für die Ableitungen nach V bei konstanter Temperatur

$$T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + p.$$

Verwendet man zum Beispiel ein großkanonisches Potential (2.7b), so folgt aus den Gleichungen (2.8a) und (2.8b) die Maxwell-Relation

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

und somit die Beziehung

$$T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + p.$$

Ersetzt man T durch eine anders definierte Temperatur Θ , so gilt in derselben Weise

$$T \left. \frac{\partial p}{\partial \Theta} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{\Theta} + p.$$

Wenn Θ fest ist, so ist auch T fest und umgekehrt. Die aus (2.8a) und (2.8b) folgende Maxwell-Relation ist dann ähnlich wie oben

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{\Theta} = - \left. \frac{\partial^2 K}{\partial T \partial V} \right|_{\Theta} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V.$$

Man schreibt die Ableitung auf der rechten Seite um in

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial p}{\partial \Theta} \right|_V \left. \frac{\partial \Theta}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial p}{\partial \Theta} \right|_V \frac{d\Theta}{dT},$$

und erhält die Differentialgleichung

$$\frac{dT}{d\Theta} = T \frac{\partial p / \partial \Theta|_V}{\partial E / \partial V|_{\Theta} + p},$$

die zur angegebenen Formel integriert wird.

2. Mit $T(\Theta) = T_0 e^{I(\Theta)}$ und $T_1 > T_0$ einer beliebigen Referenztemperatur, sowie mit $I_0 \equiv I(\Theta_0) = 0$, $I_1 = I(\Theta_1)$ folgt die Formel (A.6). Die Anpassung der Temperatur an die Kelvin-Skala ist im Haupttext, in Abschn. 1.4, behandelt.

2.3 Alternative Formulierungen des zweiten Hauptsatzes sind die folgenden:

(C) Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Änderung eintritt.

(Nach Rudolf Clausius)

(P) Es kann keine periodisch arbeitende Maschine geben, die nichts weiter bewirkt als die Hebung einer Last und die Abkühlung eines Wärmereservoirs, d. h. es gibt kein *perpetuum mobile* zweiter Art.

(Nach Max Planck)

Beweisen Sie folgendermaßen, dass diese äquivalent sind: Nehmen Sie an, (P) gälte nicht und zeigen Sie, dass dann auch (C) nicht gilt. Für die Umkehrung, d. h. für die Aussage: wenn (C) falsch ist, so muss auch (P) falsch sein, betrachten Sie eine thermodynamische Maschine, die dem wärmeren

Körper die Wärmemenge Q_1 entnimmt, an den kälteren die Menge Q_2 abgibt und dabei die Arbeit $A = Q_1 - Q_2$ leistet. (Siehe auch die Diskussion in [Straumann 1986].)

2.4 Ein Ideales Gas hat die molare spezifische Wärme c_V bei konstantem Volumen. Diese hängt nicht von der Temperatur ab. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen wird mit $\gamma = c_p/c_V$ bezeichnet. Das Gas ist thermisch isoliert und expandiert quasistatisch vom Anfangsvolumen V_i bei der Temperatur T_i zum Endvolumen V_f .

1. Man bestimme die Endtemperatur mithilfe der Beziehung $pV^\gamma = \text{const.}$
2. Man benutze die Konstanz der Entropie bei diesem Prozess, um die Temperatur T_f im Endzustand zu berechnen.

2.5 Ein als ideal angenommenes Gas befindet sich in in einem vertikal aufgestellten, zylindrischen Gefäß mit Schnittfläche A . Der atmosphärische Druck ist p_0 . Die Gassäule trägt einen frei beweglichen Kolben mit derselben Querschnittsfläche und der Masse m , der sich im Gleichgewicht befindet (Schwerkraft und Gasdruck). In diesem Zustand sei das Volumen des Gases V_0 . Wird der Kolben geringfügig aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt, so führt er kleine Schwingungen mit der Frequenz ν um diese Lage aus. (Diese Schwingungen sind langsam, so dass das Gas immer im Gleichgewicht bleibt, dennoch schnell genug, dass das Gas keine Wärme mit dem Außenraum austauscht.) Alle Änderungen von Druck und Volumen geschehen quasistatisch und adiabatisch.

Man berechne γ als Funktion von m , g , p_0 , A , V_0 und ν . Dieses Experiment kann zur Messung von γ dienen.

Lösung: Der Gasdruck wirkt in positiver z -Richtung und hat den Betrag pA , der Druck der Atmosphäre wirkt in negativer z -Richtung mit Betrag p_0A , ebenso wie die Schwerkraft mit Betrag mg . Die Bewegungsgleichung lautet somit

$$m\ddot{z} = (p - p_0)A - mg.$$

Als adiabatischer Prozess erfüllt er die Beziehung $pV^\gamma = \text{const.}$ und Gleichgewicht herrscht, wenn $V = V_0$ und $p^{(0)} = p_0 + mg/A$ sind. Daraus folgt

$$pV^\gamma = \left(p_0 + \frac{mg}{A}\right) V_0^\gamma.$$

Mit $z = (V - V_0)/A$ folgt

$$m\ddot{z} = (Ap_0 + mg) \left(\frac{V_0}{V_0 + zA}\right)^\gamma - (Ap_0 + mg).$$

Kleine Schwingungen liegen vor, wenn die Bedingung $|(V - V_0)/V_0| \ll 1$, d. h. wenn $|zA| \ll V_0$ erfüllt ist. Dann kann man wie folgt nähern

$$\left(\frac{V_0}{V_0 + zA}\right)^\gamma = \left(1 + \frac{zA}{V_0}\right)^{-\gamma} \simeq 1 - \gamma \frac{zA}{V_0}.$$

Die Bewegungsgleichung vereinfacht sich zur Differentialgleichung eines harmonischen Oszillators,

$$m\ddot{z} \simeq -\frac{\gamma A}{V_0}(Ap_0 + mg)z = -m\omega^2 z,$$

dessen Frequenz durch

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{(p_0 A + mg) \frac{\gamma A}{m V_0}}$$

gegeben ist. Hieraus erschließt man den Exponenten γ zu

$$\gamma = \frac{4\pi^2 \nu^2 m V_0}{(p_0 A + mg) A}.$$

2.6 Die periodische Bewegung in einem Motor soll näherungsweise durch den idealisierten Kreisprozess $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ in der (V, p) -Ebene der Abb. A.1 beschrieben werden. Der Zweig $a \rightarrow b$ stellt die adiabatische Kompression des Benzin-Luftgemisches dar, der Zweig $b \rightarrow c$ das durch die Explosion bewirkte Ansteigen des Drucks bei konstantem Volumen, der Zweig $c \rightarrow d$ die adiabatische Expansion des Gemisches während der Motor mechanische Arbeit leistet, und der Zweig $d \rightarrow a$ schließlich das Abkühlen des Gases bei konstantem Volumen. Wir nehmen an, dass dieser Kreisprozess mit einer gegebenen Menge Gases quasistatisch durchgeführt wird.

Man berechne den Wirkungsgrad des Motors und drücke das Ergebnis durch V_1 , V_2 und $\gamma = c_p/c_V$ aus.

Lösung: Auf den Zweigen $a \rightarrow b$ und $c \rightarrow d$ wird keine Wärme aufgenommen oder abgegeben, d. h. $dE = -pdV$. Da für ein Ideales Gas $E = c_V T$ ist, sind die auf diesen Zweigen abgegebenen oder aufgenommenen Arbeiten A_{ab} und A_{cd} durch die Temperaturdifferenzen $T_b - T_a$ bzw. $T_d - T_c$ bestimmt, die man mittels $pV^{\gamma-1} = \text{const.}$ auf die Volumina V_1 und V_2 umrechnen kann. Die auf dem Zweig $b \rightarrow c$ aufgenommene Wärmemenge ist $Q_1 = E_c - E_b$ und ist daher proportional zu $T_c - T_b$. Der Wirkungsgrad ist

$$\eta = \frac{A_{ab} + A_{cd}}{Q_1} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

2.7 Ein Gas, das so stark verdünnt ist, dass die Wechselwirkung der Gasatome untereinander vernachlässigt werden kann, verhält sich wie ein Ideales Gas. In dieser Aufgabe soll gezeigt werden, dass man dieses System

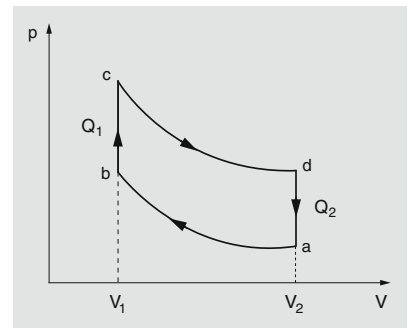


Abb. A.1. Schematisches Modell für einen Motor, s. Aufgabe 2.6

als großkanonische Gesamtheit mit veränderlicher Teilchenzahl N beschreiben kann. Die Zustandssumme ist

$$Y(T, V, \mu_C) = \sum_N Z(T, V, N) e^{\mu_C N / (kT)}, \quad (\text{A.7})$$

wobei $Z(T, V, N)$ die Zustandssumme der kanonischen Verteilung von N Teilchen im Volumen V bei der Temperatur T ist.

1. Zu zeigen ist, dass Y nach N entwickelt gleich

$$Y(T, V, \mu_C) = 1 + Z(T, V, 1) e^{\mu_C / (kT)} + Z(T, V, 2) e^{2\mu_C / (kT)} + \dots$$

ist und dass $e^{\mu_C / (kT)} \ll 1$ ist, so dass man sich bei

$$\ln Y = Z(T, V, 1) e^{\mu_C / (kT)} + \dots$$

auf den ersten Term beschränken kann. Dazu berechne man $Z(T, V, 1)$ und N durch Differentiation der Funktion $\ln Y$. Man zeige, dass

$$N = \frac{V}{\lambda^3} e^{\mu_C / (kT)} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (\text{A.8})$$

gilt. Die Größe λ wird thermische de Broglie-Wellenlänge genannt.

2. Für das großkanonische Potential $K = -kT \ln Y$ gilt bekanntlich

$$dK = -SdT - pdV - Nd\mu_C.$$

Berechnen Sie daraus die Entropie S , den Druck p und die Teilchenzahl N . Schreiben Sie die Entropie und das chemische Potential als Funktionen von T , V und N .

Vergleichen Sie die thermische de Broglie-Wellenlänge mit dem mittleren Abstand $(V/N)^{1/3}$ der Teilchen. Berechnen Sie den zweiten Term in der Entwicklung von $\ln Y$. Das für ein bzw. zwei Teilchen erhaltene Resultat reicht offenbar aus, um ein System mit $N \gg 1$ zu beschreiben.

Hinweis: Siehe die Diskussion in [Brenig 1992], Abschnitt 23.

2.8 1. Ein Mol eines Idealen Gases wird von der Temperatur T_1 und dem Molvolumen V_1 auf die Temperatur T_2 und das Volumen V_2 gebracht. Zeigen Sie, dass die Entropie sich dabei wie folgt ändert,

$$\Delta S = c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

2. Das Gas durchlaufe den folgenden dreistufigen Kreisprozess im (V, p) -Diagramm: (i) Adiabatische Expansion von $A = (V_1, p_1)$ nach $B = (V_2, p_2)$; (ii) Kompression entlang der Isobaren $p_2 = \text{const.}$ von B nach $C = (V_1, p_2)$; (iii) Erhöhung des Drucks bei konstantem Volumen V_1 von C zurück nach A .

Zeichnen Sie diesen Prozess in der (V, p) -Ebene und berechnen Sie die auf den Wegen $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow C$ geleistete Arbeit sowie die auf dem Weg $C \rightarrow A$ zugeführte Wärme. Zeigen Sie, dass der Wirkungsgrad

$$\eta = 1 - \gamma \frac{V_2/V_1 - 1}{p_1/p_2 - 1}$$

ist. Dabei ist γ das Verhältnis von c_p zu c_V .

Lösung: 1. Für das Ideale Gas gilt $pV = RT$. Aus der Gleichung $dS = (dE + pdV)/T$ folgt die Formel für die Entropieänderung.

2. Die auf dem Adiabatenstück $A \rightarrow B$ und auf dem Isobarenstück $B \rightarrow C$ abgegebene Arbeit ist

$$A = \int_A^B dV p + p_2(V_1 - V_2).$$

Einsetzen der Beziehungen $pV = RT$ und $c_p = c_V + R$ des Idealen Gases gibt für den ersten Term

$$\begin{aligned} \int_A^B dV p &= - \int_A^B dT c_V = -c_V(T_2 - T_1) \\ &= \frac{1}{1-\gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1), \end{aligned}$$

mit $\gamma = c_p/c_V$, und somit für die gesamte Arbeit

$$A = \frac{1}{1-\gamma} [\gamma p_2 (V_2 - V_1) + V_1 (p_2 - p_1)].$$

Die zugeführte Wärmemenge ist

$$\begin{aligned} Q &= \int_C^A dS T = \int_C^A dT c_V = c_V(T_1 - T_2) \\ &= \frac{1}{1-\gamma} V_1 (p_2 - p_1). \end{aligned}$$

Aus dem Verhältnis $\eta = A/Q$ ergibt sich die behauptete Formel.

2.9 Beweisen Sie die Formeln (2.28a) und (2.28b) mit der Methode der Jacobi-Determinanten.

Lösung: 1. Die allgemeine Formel, die wir hier benutzen, ist in Gleichung (2.27) angegeben. Damit ist

$$\frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \left\{ \frac{\partial(p, S)/\partial(p, T)}{\partial(V, S)/\partial(V, T)} \right\} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)}.$$

Setzt man die Definitionen von c_p und c_V ein, die unter der Formel (2.27) stehen, sowie die Formeln

$$\begin{aligned} \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)}, \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)}, \end{aligned}$$

so ist

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\partial(p, S)/\partial(V, S)}{\partial(p, T)/\partial(V, T)}.$$

Der Ausdruck in geschweiften Klammern der ersten Gleichung ist aber das Verhältnis der spezifischen Wärmen, so dass folgt $\kappa_T/\kappa_S = c_p/c_V$.

2. Die spezifische Wärme c_V kann man umschreiben

$$\begin{aligned} c_V &= T \frac{\partial(S, V)/\partial(T, p)}{\partial(T, V)/\partial(T, p)} \\ &= \frac{T}{\partial V/\partial p|_T} \left[\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T - \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right]. \end{aligned}$$

Bildet man die Differenz $c_p - c_V$ und benutzt die Maxwell-Relation

$$\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p,$$

die sich aus den zweiten gemischten Ableitungen der freien Enthalpie (2.5c) ergibt, und setzt die Definitionen (2.20) und (2.21) ein, dann folgt die Beziehung (2.28b).

Aufgaben: Kapitel 3

3.1 Gegeben ein Hamilton'sches System mit einem Freiheitsgrad, $f = 1$, mit der Hamiltonfunktion $H(q, p)$. Der Phasenraum \mathbb{P} wird mittels Koordinaten q und p beschrieben. Es sei

$$\theta = p dq. \quad (\text{A.9})$$

1. Man werte die Form (A.9) auf der allgemeinen Lösung der Bewegungsgleichungen zu $H = (p^2 + q^2)/2$ aus.

2. Man berechne die Zweiform

$$\omega = -d\theta. \quad (\text{A.10})$$

Das Hamilton'sche Vektorfeld ist

$$X_H = \begin{pmatrix} \partial H/\partial p \\ -\partial H/\partial q \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

Man werte $\omega(X_H, \cdot)$ aus und vergleiche dies mit der äußeren Ableitung dH von H . (Der Punkt bedeutet eine Leerstelle.)

3. Mit $f(q, p)$ und $g(q, p)$ zwei glatten Funktionen auf dem Phasenraum \mathbb{P} bilde man die Vektorfelder

$$V^{(f)} = \begin{pmatrix} \partial f(q, p)/\partial p \\ -\partial f(q, p)/\partial q \end{pmatrix}, \quad V^{(g)} = \begin{pmatrix} \partial g(q, p)/\partial p \\ -\partial g(q, p)/\partial q \end{pmatrix}.$$

Werten Sie $\omega(V^{(f)}, V^{(g)})$ aus. Welche Funktion entsteht dabei? Beispiele: $f(q, p) = H(q, p)$ und $g(q, p) = q$ bzw. $g(q, p) = p$.

Lösung: 1. Die allgemeinste Lösung ist

$$q(t) = a \cos(t + \varphi), \quad p(t) = -a \sin(t + \varphi).$$

Damit gibt die Auswertung der Einsform auf dem Vektor $(q(t), p(t))$:

$$\theta(q(t), p(t)) = p^2(t) = a^2 \sin^2(t + \varphi).$$

2. Es ist $\omega = -dp \wedge dq = dq \wedge dp$ und $\omega(X_H, \cdot) = p dp + q dq = dH$.

3. $\omega(V^{(f)}, V^{(g)}) = dq(V^{(f)}) dp(V^{(g)}) - dq(V^{(g)}) dp(V^{(f)}) = \{g, f\}$, die Poisson-Klammer in der Definition von Band 1. Die Beispiele geben mit $f = H(q, p)$

$$\omega(H, q) = \{q, H\} = -\frac{\partial H}{\partial p}, \quad \omega(H, p) = \{p, H\} = \frac{\partial H}{\partial q}.$$

3.2 Es seien v und w zwei Vektorfelder auf der Mannigfaltigkeit Σ . Zeigen Sie, dass der Kommutator $vw - wv =: z$ wieder ein Vektorfeld auf Σ ist.

Hinweis: Der Schlüssel zu dieser Aufgabe liegt in der Leibniz-Regel für Vektorfelder,

Mit v einem Vektorfeld, f und g zwei Funktionen und $x \in \Sigma$:

$$v(f \cdot g)(x) = v(f)(x)g(x) + f(x)v(g)(x).$$

Man prüft nach, dass das Produkt vw diese Regel nicht erfüllt, wohl aber der Kommutator $vw - wv$.

3.3 Bei den folgenden Einsformen soll entschieden werden, ob sie exakt sind oder nicht.

$$\omega_1 = \frac{-y}{x^2 + y^2} dx + \frac{x}{x^2 + y^2} dy,$$

$$\omega_2 = (y - x^2) dx + (x + y^2) dy,$$

$$\omega_3 = (2y^2 - 3x) dx + 4xy dy.$$

Wenn eine dieser Formen exakt ist, so gebe man die Funktion $f(x, y)$ an, für die $\omega = df$ gilt.

Lösung: Mit $\omega = f(x, y) dx + g(x, y) dy$ ist bekanntlich

$$\begin{aligned} d\omega &= \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy \wedge dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx \wedge dy \\ &= \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} - \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right) dx \wedge dy \end{aligned}$$

womit für die drei Formen folgendes gilt,

$$d\omega_1 = \frac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2} dy \wedge dx + \frac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2} dx \wedge dy = 0,$$

$$d\omega_2 = dy \wedge dx + dx \wedge dy = 0,$$

$$d\omega_3 = 4y (dy \wedge dx + dx \wedge dy) = 0.$$

Da die Ebene einfach zusammenhängt, steht im Fall der Formen ω_2 und ω_3 dem Poincaré'schen Lemma nichts im Wege. Diese beiden Formen sind

nicht nur geschlossen, sondern auch exakt. Es gilt

$$\omega_i = df_i = \frac{\partial f_i}{\partial x} dx + \frac{\partial f_i}{\partial y} dy, \quad i = 1, 2,$$

$$\text{mit } f_2 = xy - \frac{1}{3}(x^3 - y^3) + C_2,$$

$$\text{und } f_3 = 2xy^2 - \frac{3}{2}x^2 + C_3.$$

Die erste Form ω_1 lässt sich zwar auch als totales Differential $\omega_1 = df_1(x, y)$ mit $f_1 = -\arctan(x/y) + C_1$ schreiben, das Poincaré'sche Lemma kann aber nur auf Sternbereiche angewandt werden, die die Gerade $y = 0$ nicht enthalten.

3.4 Ein zweidimensionales System Σ werde entweder durch die Zustandsvariablen (V, T) oder durch (p, T) beschrieben. Die Wärme-Einsform ist somit

$$\alpha = \Lambda_V dV + c_V dT \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \Lambda_p dp + c_p dV. \quad (\text{A.12})$$

1. Das Gradientenfeld einer Funktion f ist $\nabla f = (\partial_1 f, \partial_2 f)^T$; Tangential- und Normalvektoren an eine Kurve $S = \text{konst.}$ sind proportional zu

$$\mathbf{v} \propto (-\partial_2 S, \partial_1 S) \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{n} \propto (\partial_1 S, \partial_2 S).$$

Zu zeigen: Für $\alpha = T dS$ und zwei glatte Funktionen f und g gilt

$$\frac{\alpha \wedge df}{\alpha \wedge dg} = \frac{df}{dg} \Big|_S.$$

2. Es gilt auch $(dT \wedge dp)/(dT \wedge dV) = dp/dV|_T$. Man beweise die Beziehung

$$\frac{dp}{dV} \Big|_{\text{adiabatisch}} = \frac{dp}{dV} \Big|_T.$$

Man beweise die Formel

$$\frac{dp}{dV} \Big|_{\text{adiabatisch}} = \gamma \frac{dp}{dV} \Big|_{\text{isotherm}},$$

ausgehend von (A.12).

3.5 Ein thermodynamisches System Σ mit $\dim \Sigma = 2$, werde durch die Variablen T und V beschrieben.

1. Beweisen Sie unter Verwendung der Relation $dT \wedge dS = dp \wedge dV$

$$\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_{\text{adiabatisch}} = - \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{\text{isotherm}} = \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V.$$

2. Die isotherme Kompressibilität κ_T und der isobare Ausdehnungskoeffizient α sind in den Formeln

$$dV \wedge dT = \kappa_T dT \wedge dp \quad \text{und} \quad dV \wedge dp = \alpha dT \wedge dp$$

enthalten. Man beweise die Relation

$$c_p = c_v + VT \frac{\alpha^2}{\kappa_T}.$$

Lösung: 1. Wertet man $dT \wedge dS = dp \wedge dV$ auf Basisfeldern ∂_T und ∂_V aus, so folgt unmittelbar

$$(dT \wedge dS)(\partial_T, \partial_V) = dS(\partial_V) = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N},$$

$$(dp \wedge dV)(\partial_T, \partial_V) = dp(\partial_T) = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N}.$$

Dies gibt die zweite der beiden Beziehungen. Die erste folgt aus

$$(dT \wedge dS)(\partial_V, \partial_S) = dT(\partial_S) = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_{S,N},$$

$$(dp \wedge dV)(\partial_V, \partial_S) = -dp(\partial_S) = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V,N}.$$

2. Dies ist im Wesentlichen die Lösung von Aufgabe 2.9, hier noch konsequenter in der Sprache der Jacobi-Determinanten. Man geht von

$$c_p = T \frac{dS \wedge dp}{dT \wedge dp}, \quad c_v = T \frac{dS \wedge dV}{dT \wedge dV},$$

aus und berechnet hieraus

$$\begin{aligned} \frac{1}{T}(c_p - c_v) &= \frac{dS \wedge dp}{dT \wedge dp} - \frac{dS \wedge dV}{dT \wedge dV} \\ &= - \frac{dT \wedge dV}{dT \wedge dp} \frac{dS \wedge dT}{dV \wedge dT} \frac{dp \wedge dV}{dT \wedge dV}. \end{aligned}$$

An dieser Stelle verwendet man die Maxwell-Relation (s. Teil 1)

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{dS \wedge dT}{dV \wedge dT} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{dp \wedge dV}{dT \wedge dV},$$

sowie mehrfach Relationen wie die folgende,

$$\frac{dp \wedge dV}{dT \wedge dV} = \frac{dp \wedge dV}{dp \wedge dT} \frac{dp \wedge dT}{dT \wedge dV},$$

und erhält hieraus

$$\frac{1}{T}(c_p - c_v) = \frac{(dp \wedge dV)^2}{(dT \wedge dp)^2} \frac{dT \wedge dp}{dV \wedge dT}.$$

Der erste Faktor auf der rechten Seite wird verglichen mit (2.21) und gibt $V^2 \alpha^2$. Der zweite Faktor ist proportional zum Kehrwert von (2.20) und gibt somit $1/(V\kappa_T)$. Damit folgt die behauptete Relation.

3.6 Wenn für die Einsform α weder $d\alpha = 0$ noch $\alpha \wedge d\alpha = 0$ gilt, dann lässt sich jeder Punkt p mit jedem anderen Punkt q durch eine Nullkurve verbinden, vgl. Definition 3.6. Man zeige dies durch geeignete Wahl eines Weges zwischen $p = (0, 0, 0)^T$ und $q = (a, b, c)^T$.

Lösung: O.B.d.A. wählt man die Standardform $\alpha = x^1 dx^2 + dx^3$. Den Weg von p nach q zerlegt man in gerade Strecken wie folgt:

(a) Wenn $b \neq 0$: Von $q = (0, 0, 0)^T$ nach $q_1 = (-c/b, 0, 0)^T$ entlang der x^1 -Achse, dann von q_1 nach $q_2 = (-c/b, b, c)^T$ mittels

$$q(t) = \begin{pmatrix} -c/b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + (t-1) \begin{pmatrix} 0 \\ b \\ c \end{pmatrix}, \quad 1 \leq t \leq 2.$$

Von q_2 geht man nach $p = (a, b, c)^T$ mittels

$$q(t) = \begin{pmatrix} -c/b \\ b \\ c \end{pmatrix} + (t-2) \begin{pmatrix} a+c/b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad 2 \leq t \leq 3.$$

Alle Wegintegrale geben Null.

(b) Wenn $b = 0$ ist, geht man von $(0, 0, 0)^T$ nach $(1, c, 0)^T$ in drei Schritten wie oben, dann nach $(1, 0, c)^T$ und schließlich entlang der x^1 -Achse nach $(a, 0, c)^T$.

(c) Wenn sowohl $b = 0$ als auch $c = 0$ sind, läuft man ausschließlich entlang der x^1 -Achse. In allen Fällen ist das Wegintegral gleich Null.

3.7 Für alle Einsformen α , die nicht in die Klassen (a) oder (b) von Abschn. 3.2.4 fallen, können je zwei Punkte p und q durch eine Nullkurve verbunden werden. Man zeige dies für \mathbb{R}^6 .

Lösung: Im \mathbb{R}^6 gibt es folgende Fallunterscheidungen und Standardformen für α

- (a) $\alpha \neq 0$ und $d\alpha = 0$: Standardform $\alpha = dx^3$.
- (b) $d\alpha \neq 0$ und $\alpha \wedge d\alpha = 0$: Standardform $\alpha = x^1 dx^2$.
- (c) $\alpha \wedge d\alpha \neq 0$ und $d\alpha \wedge d\alpha = 0$: Standardform $\alpha = x^1 dx^2 + dx^3$.
- (d) $d\alpha \wedge d\alpha \neq 0$ und $\alpha \wedge d\alpha \wedge d\alpha = 0$: Standardform $\alpha = x^1 dx^2 + x^4 dx^5$.
- (e) $\alpha \wedge d\alpha \wedge d\alpha \neq 0$ und $d\alpha \wedge d\alpha \wedge d\alpha = 0$: Standardform $\alpha = x^1 dx^2 + x^4 dx^5 + dx^3$.
- (f) $d\alpha \wedge d\alpha \wedge d\alpha \neq 0$: Standardform $\alpha = x^1 dx^2 + x^4 dx^5 + x^6 dx^3$.

Bei (c) bis (f) ist es immer möglich, zwei beliebige Punkte $p = (0, 0, 0, 0, 0, 0)^T$ und $q = (x^1, x^2, x^3, x^4, x^5, x^6)^T$ durch eine Nullkurve zu verbinden, die aus geeignet gewählten geraden Strecken besteht. Standardform (c): Man bleibt im Unterraum $x^4 = x^5 = x^6 = 0$ und geht von p zum Punkt $(x^1, x^2, x^3, 0, 0, 0)^T$. Dann bei konstanten x^1 , x^2 und x^3 entlang einer Geraden nach q . Standardform (e): Im ersten Schritt wie oben vorgehen, dann x^1 und x^2 konstant halten, x^4 und x^5 anpassen. Entlang jeder Kurve $x^2 = \text{const.}$ hat α dieselben Werte wie $x^4 dx^5 + dx^3$ (vgl. mit dem Fall des \mathbb{R}^3). Dann passt man x^6 an, während alle anderen Koordinaten konstant gehalten werden. Standardform (f): Angenommen $x^6 \equiv r \neq 0$. Dann geht man zunächst im Unterraum $x^1 = x^2 = x^3 = x^4 = x^5 = 0$ nach

$p_1 = (0, 0, 0, 0, 0, r)^T$, bleibt dann in der Hyperebene $x^6 = r$. Dann ist

$$\alpha' = x^1 dx^2 + x^4 dx^5 + r dx^3 \equiv x^1 dx^2 + x^4 dx^5 + dx'^3 \quad \text{mit} \quad x'^3 = rx^3$$

und man fährt weiter wie oben. Wenn $x^1 \neq 0$ oder $x^4 \neq 0$ ist, so geht man analog vor. Wenn q im Unterraum $x^1 = x^4 = x^6 = 0$ liegt, so ist jede Kurve von p nach q Nullkurve von α , solange sie ganz in diesem Unterraum liegt. Die Standardform (d) wird analog behandelt. ([Bamberg, Sternberg 1990]).

Aufgaben: Kapitel 4

4.1 Gegeben ein System von N untereinander nicht wechselwirkenden halbklassischen Spins, $s_3^{(i)} = \pm \frac{1}{2}$, $i = 1, 2, \dots, N$, in einem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B} = B\hat{e}_3$, die alle das magnetische Moment μ tragen.

1. Berechnen Sie die Energieniveaus und deren Entartungsgrad $\Omega(E)$.

Hinweis: $H = -\mu B \sum_i s_3^{(i)}$.

2. Mithilfe der Stirling'schen Formel (A.3) bestimme man $\Omega(E)$ im Grenzfall $N \gg 1$ und $|E| \ll N\mu B$.

Lösung: 1. Die Eigenzustände des Hamiltonoperators sind die Produktzustände $|\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle$ mit $\lambda_i = \pm 1/2$. Es gilt

$$s_3^{(i)} |\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle = \lambda_i |\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle ,$$

$$H |\lambda\rangle = E_\lambda |\lambda\rangle , \quad E_\lambda = -\mu B \sum_{i=1}^N \lambda_i = -\frac{1}{2}\mu B (N_+ - N_-) ,$$

wo N_+ die Zahl der „Spins nach oben“ \uparrow , N_- die Zahl der „Spins nach unten“ \downarrow sind. Mit $N_+ + N_- = N$, bzw. $N_- = N - N_+$ hat man

$$E_\lambda = -\mu B (2N_+ - N) ,$$

$$N_+ = \frac{1}{2}N \left(1 - \frac{E_\lambda}{\mu B N} \right) , \quad N_- = \frac{1}{2}N \left(1 + \frac{E_\lambda}{\mu B N} \right) .$$

Der Entartungsgrad ergibt sich aus der Frage, auf wieviele Arten eine gegebene Zahl N_+ von \uparrow -Spins auf die N Möglichkeiten verteilt sind, d. h.

$$\Omega(E_\lambda) = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+! N_-!} .$$

2. Mit der Stirling'schen Formel findet man

$$\Omega \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{N^{N+1/2}}{N_+^{N_++1/2} (N - N_+)^{N - N_++1/2}} .$$

Für $N \gg 1$ und $N \gg N_+$ vereinfacht sich dies zu

$$\Omega(E_\lambda) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi N_+} N_+^{N_+}} .$$

4.2 Unter Verwendung der in Aufgabe 4.1 erhaltenen Näherung für $\Omega(E)$ im Grenzfall ($N \gg 1$, $|E| \ll N\mu B$) berechnet man die Entropie dieses Systems. Man gebe den Zusammenhang zwischen der Energie E des Systems und seiner Temperatur T an. Wann wird T negativ? Das Ergebnis für die Entropie verwendet man, um das magnetische Moment $M = \mu \sum_i s_3^{(i)}$ als Funktion von N , B und T anzugeben.

Lösung: Die Entropie ist mit dem Ergebnis von Aufgabe 4.1 und mit der Näherung $\ln(N!) \simeq N(\ln N - 1) + \mathcal{O}(\ln N)$

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega = k (\ln(N!) - \ln(N_+!) - \ln(N_-!)) \\ &\simeq k \left(N_+ \ln \frac{N}{N_+} + N_- \ln \frac{N}{N_-} \right). \end{aligned}$$

Setzt man $\Delta = N_+ - N_-$, so ist

$$S \simeq \frac{1}{2} \left[(N + \Delta) \ln \left(\frac{2N}{N + \Delta} \right) + (N - \Delta) \ln \left(\frac{2N}{N - \Delta} \right) \right].$$

Die Temperatur bekommt man aus (1.26), d. h. aus der Gleichung $1/T = \partial S / \partial E = (\partial S / \partial \Delta)(\partial \Delta / \partial E)$, und mit $E = -\mu B \Delta$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= -\frac{k}{\mu B} \frac{\partial S}{\partial \Delta} = \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{N + \Delta}{N - \Delta} \right) \\ &= \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{1 - E/(\mu B N)}{1 + E/(\mu B N)} \right). \end{aligned}$$

Hieraus erschließt man die Energie

$$E_\lambda = -N\mu B \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right).$$

Wenn $|E| \ll \mu B N$, so geht $T \rightarrow 0$. Die Temperatur wird *negativ*, wenn $N_+ < N_-$ ist. Dies sieht man auch, wenn man die Funktion $\sigma := 2S/N$ über der Variablen $\varepsilon := E_\lambda / N\mu B$ aufträgt. Mit $\Delta = -E_\lambda / (\mu B) = -N\varepsilon$ ist

$$\sigma = (1 - \varepsilon) \ln \left(\frac{2}{2 - \varepsilon} \right) + (1 + \varepsilon) \ln \left(\frac{2}{2 + \varepsilon} \right).$$

Diese Funktion ist in Abb. A.2 aufgetragen. Für positive Werte von ε (bzw. der Energie) ist ihre Ableitung negativ. Zur physikalischen Interpretation dieses merkwürdigen Phänomens siehe [Brenig 1992], Abschn. 36.

Für das gesamte magnetische Moment findet man

$$M = \frac{1}{2} \mu \Delta = -\frac{E_\lambda}{2B} = \frac{1}{2} N\mu \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right).$$

4.3 Mit klassisch-mechanischer Dynamik ist der Erwartungswert einer Observablen $A(q, p)$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \iint dp dq A(q, p) e^{-\beta H(q, p)}, \quad (\text{A.13})$$

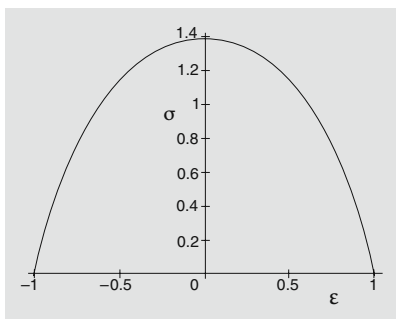


Abb. A.2. Die Funktion $\sigma(\varepsilon)$ aus Aufgabe 4.2

wo Z die kanonische Zustandssumme und H die Hamiltonfunktion der kanonischen Gesamtheit ist. Man zeige:

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = kT^2 c_V. \quad (\text{A.14})$$

Leiten Sie daraus die Aussage $c_V \geq 0$ her.

4.4 Es seien zwei identische Teilchen gegeben, denen drei Zustände mit Energien

$$E_n = nE_0 \quad \text{mit} \quad n = 0, 1, 2 \quad (\text{A.15})$$

zur Verfügung stehen. Der energetisch tiefste Zustand sei zweifach ausgeartet, die beiden anderen Zustände seien dagegen nicht entartet. Das thermodynamische System, das entsteht, wenn man die Teilchen auf die Zustände (A.14) verteilt, sei bei Temperatur T im Gleichgewicht (d. h. ein kanonisches System).

1. Berechnen Sie Zustandssumme und Energie für den Fall, dass die Teilchen der Fermi-Dirac-Statistik genügen. Man skizziere die sechs möglichen Konfigurationen. (Es ist hilfreich, die Entartung im Grundzustand durch Symbole \uparrow und \downarrow darzustellen.)

2. Wieviele Zustände gibt es und welches sind deren Energien, wenn die Teilchen Bosonen sind? Berechnen Sie Zustandssumme und Energien.

3. Wenn die Teilchen unterscheidbar sind, d. h. wenn sie der Maxwell Boltzmann-Statistik genügen, dann gibt es 16 Zustände. Stellen Sie diese zeichnerisch dar und geben Sie an, welche davon energetisch ausgeartet sind. Berechnen Sie Zustandssumme und Energie.

Falls $kT \gg E_0$ ist, können sowohl Bosonen als auch Fermionen als unterscheidbare Teilchen angesehen werden, die Energie wird gleich $(3/2)E_0$.

4.5 Wenn ein System nur diskrete, nicht ausgeartete Energieniveaus E_n hat und wenn das Maß auf jedem Zustand den Wert 1 annimmt, dann ist die Zustandssumme

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}. \quad (\text{A.16})$$

1. Wie lautet der Mittelwert $\langle E \rangle$, wenn er als Ableitung nach β oder nach der Temperatur T ausgedrückt wird?

2. Man studiere das Beispiel des eindimensionalen harmonischen Oszillators, $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, in thermischem Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur T . Man zeige, dass

$$Z = \frac{2}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

und berechne den Mittelwert $\langle E \rangle$ und die Schwankung $\sqrt{\langle (E)^2 \rangle}$.

3. Man gebe die Grenzwerte dieser Größen in den Fällen $kT \ll \hbar\omega$ und $kT \gg \hbar\omega$ an.

Hinweis: Man schreibe den inversen hyperbolischen Sinus als geometrische Reihe.

4.6 Im Beispiel 4.9 und mit $W = \ln Z$ wie in (4.18a) definiert, zeige man, dass

$$\frac{\partial W}{\partial V} dV = -\beta \omega$$

ist, wobei $\omega = -p dV$ die Arbeits-Einsform ist.

4.7 Wenn ein Teilchen sich in einem Quader mit den Seitenlängen a_1 , a_2 und a_3 und Volumen $V = a_1 a_2 a_3$ befindet, dann bietet sich als natürliches, normiertes Basissystem die Menge der Eigenfunktionen des Impulsoperators an,

$$\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} \quad \text{mit} \quad \mathbf{p} = 2\pi\hbar \left(\frac{n_1}{a_1}, \frac{n_2}{a_2}, \frac{n_3}{a_3} \right).$$

Das elementare Volumen im Impulsraum,

$$\tilde{V}_p = \frac{(2\pi\hbar)^3}{a_1 a_2 a_3} = \frac{h^3}{V}$$

enthält genau einen Eigenzustand des Impulses. Ist $\underline{f}(\underline{q}, \underline{p})$ ein Operator, bei dem alle Impulsoperatoren rechts von den Ortsoperatoren stehen, so zeige man, dass seine Spur durch

$$\text{Sp } \underline{f}(\underline{q}, \underline{p}) = \frac{1}{V} \sum_p \int d^3 q f(\underline{q}, \underline{p})$$

gegeben ist. Im klassischen Limes gilt $\sum_p \tilde{V} \rightarrow \int d^3 p$ und es gilt die Ersetzung (4.74).

4.8 Ein stark verdünntes Gas von N zweiatomigen Molekülen sei ins Volumen V eingeschlossen und habe die Temperatur T . Die zwei Atome eines Moleküls innerhalb des Volumens werden durch die Hamiltonfunktion

$$H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \frac{1}{2}\alpha |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^2$$

mit $\alpha > 0$ beschrieben.

1. Man berechne die klassische, kanonische Zustandssumme und stelle die Zustandsgleichung in (p, V, T) auf.
2. Man berechne die spezifische Wärme c_V und den mittleren quadratischen Moleküldurchmesser.

Lösung: 1. Da keine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen auftritt, ist

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{\hbar^{6N} (2N)!} \mathcal{I}^N \quad \text{mit}$$

$$\mathcal{I} = \iiint d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 x_1 d^3 x_2 e^{-\beta H}.$$

Im Integral I treten die folgenden Integrale im Impuls- bzw. dem Koordinatenraum auf:

$$I^{(p)} := \int d^3 p e^{-\beta p^2/(2m)}, \quad I^{(x)} := \iint d^3 x_1 d^3 x_2 e^{-\beta \alpha |x_1 - x_2|^2}.$$

Das erste hiervon ist gleich $I^{(p)} = (2\pi m k T)^{3/2}$. Das zweite berechnet man in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten $\mathbf{R} = (\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2)/2$ und $\mathbf{r} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$, wobei zwar $\int d^3 R \dots$ den Faktor V liefert, das Integral über $r \equiv |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ aber wegen des exponentiell abklingenden Integranden bis Unendlich genommen werden kann. Damit ist

$$I^{(x)} = V 4\pi \int_0^\infty r^2 dr e^{-\beta \alpha r^2/2} = V \left(\frac{2\pi}{\beta \alpha} \right)^{3/2}.$$

Die Zustandssumme ist gleich

$$Z_N(T, V) = C(N) V^N (kT)^{9N/2} \quad \text{mit} \quad C(N) = \frac{(2\pi \sqrt{2\pi m})^{3N}}{\hbar^{6N} (2N)! \alpha^{3N/2}}.$$

Die freie Energie ist gemäß (1.51) $F(T, N, V) = -kT \ln Z_N(T, V)$. Aus dieser berechnet man nach (2.2b)

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = kT \frac{N}{V}.$$

Das verdünnte Gas verhält sich wie ein Ideales Gas.

2. Dies wird auch durch den Wert der spezifischen Wärme bestätigt, die aus der (inneren) Energie

$$E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T, V) = \frac{9}{2} N k T$$

gemäß Formel (2.18) berechnet wird,

$$c_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{9}{2} N k T.$$

Den mittleren quadratischen Abstand erhält man aus dem mit der Zustandsfunktion gewichteten Mittel

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \frac{\iint d^3 x_1 d^3 x_2 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^2 \exp\{-(\alpha\beta/2)|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^2\}}{\iint d^3 x_1 d^3 x_2 \exp\{-(\alpha\beta/2)|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^2\}} \\ &= - \frac{2}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln I^{(x)} = \frac{3}{\alpha\beta} = \frac{3}{\alpha} k T, \end{aligned}$$

wobei wir $dE = T dS$ benutzt haben, da $dV = 0 = dN$.

Aufgaben: Kapitel 5

5.1 Man betrachte eine lineare Kette mit N Gliedern, mit $N \gg 1$, an der jedes Kettenglied genau zwei mögliche Zustände annehmen kann: Entweder entlang der Kette ausgerichtet, wobei es die Länge a hat, oder senkrecht

dazu, wobei es die Länge 0 hat. Die beiden Enden der Kette haben den Abstand Nx .

1. Stellen Sie die Entropie $S(x)$ als Funktion von x auf.
2. Bei gegebener Temperatur T wird die Kette einer Spannung F ausgesetzt derart, dass die Länge Nx gehalten wird. Die Energiedifferenz eines Kettengliedes zwischen der zur Kette senkrechten und der parallelen Position ist Fa . Man gebe die mittlere Länge ℓ eines Kettengliedes bei der Temperatur T an. Daraus bekommt man eine Gleichung, die die Länge $L = N\ell$ mit F und T verknüpft.
3. In welchem Grenzfall folgt aus dem Ergebnis das Hooke'sche Gesetz?

Lösung: 1. Wenn die augenblickliche Länge der Kette Nx ist, so liegen $M = Nx/a$ Kettenglieder entlang der Kette, $N - M$ liegen senkrecht zu ihr. Die Zahl der Mikrozustände ist

$$\Omega = \frac{N!}{M!(N-M)!}.$$

Die Entropie ist somit

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left(\frac{N!}{(Nx/a)!(N - Nx/a)!} \right).$$

2. Die Kettenglieder können nur zwei Stellungen annehmen, senkrecht zur Kette mit Energie $-Fa$, parallel zur Kette mit Energie Null. Die Zustandssumme ist

$$Z = 1 + \exp\{e^{\beta Fa}\},$$

(vgl. Beispiel 4.5 und (4.44c)). Bei der Temperatur T ist die mittlere Länge eines Kettengliedes gleich

$$\ell = \frac{a e^{Fa/(kT)}}{1 + e^{Fa/(kT)}},$$

womit der Zusammenhang zwischen Länge der Kette und Temperatur durch $L = N\ell$ gegeben ist.

3. Bei hohen Werten der Temperatur kann man L entwickeln,

$$L \simeq \frac{1}{2} Na \left(1 + \frac{Fa}{kT} \right).$$

Dies ist das Hooke'sche Gesetz.

5.2 Man soll die folgenden Fälle durch die jeweils zutreffenden Maxwell'schen Relationen ergänzen:

1. Die Energie $E(S, N, V)$ als thermodynamisches Potential, mit

$$dE = T dS - p dV + \mu_C dN,$$

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial E}{\partial V}, \quad \mu_C = \frac{\partial E}{\partial N};$$

2. Die freie Energie $F(T, N, V) = E - TS$, mit

$$dF = -S dT - p dV + \mu_C dN ;$$

3. Die Enthalpie $H(S, N, p) = E + pV$, mit

$$dH = T dS + V dp + \mu_C dN ;$$

4. Die freie Enthalpie $G(T, N, p) = E - TS + pV$, mit

$$dG = -S dT + V dp + \mu_C dN ;$$

5. Das großkanonische Potential $K(T, \mu_C, V) = E - TS - \mu_C N$, mit

$$dK = -S dT - p dV - N d\mu_C .$$

5.3 Gegeben sei ein System, das die kritische Temperatur T_c besitzt, das (V, T) -Diagramm für diese Substanz sei bekannt und habe qualitativ die in Abb. A.3 skizzierte Form. Setzt man zwei nichtwechselwirkende Kopien derselben Substanz zusammen, so nehmen diese im Gleichgewicht dieselbe Temperatur an. Wie sieht das (V_1, V_2, T) -Diagramm des kombinierten Systems aus? Die koexistierenden reinen Phasen $(T, V^{(a)}(T))$ und $(T, V^{(b)}(T))$ mit $T < T_c$ mögen dieselbe freie Energie haben. Gilt die Gibbs'sche Phasenregel?

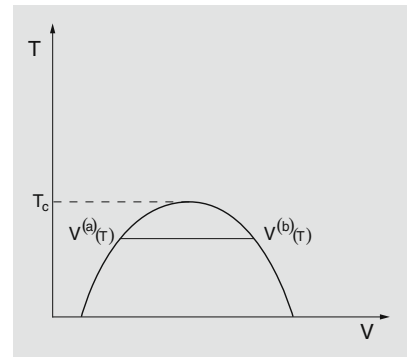


Abb. A.3. Qualitatives (V, T) -Diagramm einer einzelnen Substanz (Aufgabe 5.3)

5.4 Man bestimme die Nullstelle der Funktion (5.64c)

$$d(x) = (1 - \sinh(2x))^2$$

mittels einer numerischen Methode.

Hinweis: Eine Möglichkeit, diese Aufgabe zu lösen, bietet das Newton'sche Verfahren. Man wählt einen Versuchswert x_0 für die Nullstelle, berechnet $d(x_0)$ und $d'(x_0)$. Die Tangente im Punkt $(x_0, d(x_0))$ schneidet die x -Achse im Punkt x_1 . Diesen Punkt benutzt man für die nächste Iteration und setzt das Verfahren fort, bis die Näherungen x_n und x_{n+1} sich um weniger als ein vorgebares ε unterscheiden. Die Iterationsgleichung ist

$$x_{n+1} = x_n - \frac{d(x_n)}{d'(x_n)} .$$

Das Verfahren konvergiert, solange $|d'(x)| < 1$ bleibt. (Im vorliegenden Beispiel ist etwas Vorsicht geboten, da $d'(x)$ an der Nullstelle selbst verschwindet.) Die Antwort ist in (5.65) angegeben.

5.5 Man untersucht das Integral (5.66) in der Nähe der Singularität.

5.6 Sind die Kräfte zwischen Fermionen beim Abstand Null nichtsingulär, kurzreichweitig und immer anziehend, so geht die potentielle Energie mit $-N^2$, das System kollabiert. Man mache diese Aussage plausibel.

Sachverzeichnis

A

Ableitung
 – äußere 71
 – Cartan'sche 71
 Antiferromagnetismus 138, 139
 Atlas
 – vollständiger 65
 Ausdehnungskoeffizient
 – isobarer 40
 Avogadro-Loschschmidt'sche Zahl 41

B

Basis-Einsform 69
 Basisfelder 67
 Boltzmann-Faktor 24
 Bosonen 151
 Boyle-Mariotte'sches Gesetz 82

C

Carathéodory
 – Satz von 74
 Celsius
 – Temperatur 17

D

Differentialformen
 – äußere 68
 Druck
 – als Potential 134

E

Einsform 68
 – der Arbeit 77
 – der Wärme 77, 80
 – glatte 69
 Energie
 – freie 24
 – innere 24
 Enthalpie 34
 – freie 35
 Entropie
 – informationstheoretische 104

– statistisch-mechanische 11, 104
 – thermodynamische 104
 Entropiefunktion 98
 Erwartungswert 95
 Euklidischer Raum 66
 Expansion
 – reversibel-adiabatische 45
 Extensive Zustandsgrößen 4

F

Fahrenheit
 – Temperatur 17
 Fermionen 152
 Ferromagnetismus 138, 139
 Flüchtigkeit
 – oder fugacity 138
 Formen
 – äußere, über \mathbb{R}^3 72
 Freie Energie 24, 34, 134
 Freie Enthalpie 134
 Funktionen
 – auf Mannigfaltigkeiten 66

G

Gauß'sches Maß 94
 Gesamtheit
 – großkanonische 8, 36, 38, 42, 101
 – kanonische 8, 24, 38, 42
 – mikrokanonische 8, 42
 Gibbs'sche Fundamentalform 21, 42
 Gibbs'sches Paradoxon 15
 Gitter-Gas 136
 Glatte Mannigfaltigkeit 64
 Gleichgewichtszustand 101

H

Hauptsatz
 – dritter 56
 – erster 54
 – nullter 54
 – zweiter 53, 55, 77
 Homogene Funktion 60
 Homogenitätsrelation 60

I

Ideales Gas 40
 Intensive Zustandsgrößen 5
 Inversionskurve 46, 48
 Ising-Modell
 – eindimensionales 141
 – zweidimensionales 143
 Isotherme 4

J

Jacobi-Determinante 43
 Joule-Thomson-Koeffizient 46
 Joule-Thomson-Prozess 45

K

Kohäsionsdruck 47
 Kompressibilität
 – adiabatische 42
 – isotherme 40
 Konkave Funktion 121
 Konvexe Funktion 121
 Konvexe Kombination 120
 Konvexer Körper 121
 Kovolumen 47
 Kreisprozess 49

L

Lagrange'sche Mannigfaltigkeit 85
 Landsberg
 – Satz von 122
 Latente Wärme
 – bezüglich Druck 81
 – bezüglich Volumen 81
 Liouville'sches Maß 95

M

Magnetismus
 – im Modell 138
 Makrozustand 6
 Massieu-Funktion 88, 97
 Materialgrößen 39
 Maxwell-Boltzmann-Verteilung 101

Maxwellverteilung der Geschwindigkeit 96
 Mikrozustand 6
 Mittelwert 103
 Mollier-Diagramm 84

N

Normalverteilung 103
 Nullkurve 74
 Nullraum 74

O

Observable 94

P

Partitionsfunktion 98
 Phasenregel
 – von Gibbs 135
 Phasenübergang 43
 Planck'sche Strahlungsformel 117
 Poisson-Verteilung 104
 Potential
 – thermodynamisches 22
 Produkt
 – äußeres 69
 Prozess 43
 – Carnot'scher 52
 – irreversibler 44
 – isentropischer 43
 – isobarer 43
 – isochorer 43
 – isoenergetischer 43
 – isothermer 43
 – reversibler 44

Q

Quantengas 105

R

Richtungsableitung 67

S

Schwarzer Körper 114
 Simplex
 – k -Simplex 120
 Spezifische Wärmen 39
 Spinzustände 93
 Stabilität
 – der Materie 148
 Statistik
 – Bose-Einstein 107
 – Einstein-Bose 106
 – Fermi-Dirac 106, 107
 – Maxwell-Boltzmann 107
 Stefan-Boltzmann-Gesetz 116
 System
 – abgeschlossenes 2
 – adiabatisch abgeschlossenes 2
 – thermodynamisches 2

T

Teilchen
 – mit Bose-Einstein Statistik 92
 – mit Fermi-Dirac-Statistik 92
 Temperatur 3
 – absolute 17, 54, 80
 Thermodynamischer Limes 143

U

Überlappung
 – glatte 65

V

Van der Waals Gas 47
 Van der Waals Gleichung 47
 Varianz 103
 Vektorfeld 67

W

Wärme
 – latente 81
 – spezifische 39
 Wärme-Kraft-Maschine 52
 Wahrscheinlichkeitsmaß 90
 Wien'sches Strahlungsgesetz 118
 Wien'sches Verschiebungsgesetz 117
 Wirkungsgrad
 – Carnot'scher 52

Y

Zustand
 – statistisch-mechanischer 91
 Zustandssumme 98
 Zustandsvariable 2