

Jürgen Schnakenberg

Thermodynamik und Statistische Physik

Einführung in die Grundlagen
der Theoretischen Physik
mit zahlreichen Übungsaufgaben

2., durchgesehene Auflage

 **WILEY-VCH**

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Thermodynamische Systeme und der 1. Hauptsatz der Thermodynamik | 19 |
| 1.1 | Thermodynamische Systeme | 19 |
| 1.2 | Mikrodynamik | 21 |
| 1.3 | Makrodynamik | 23 |
| 1.4 | Die Wechselwirkungen thermodynamischer Systeme | 24 |
| 1.4.1 | Mechanische Wechselwirkungen | 24 |
| 1.4.2 | Chemische Wechselwirkungen | 25 |
| 1.4.3 | Elektrische Wechselwirkungen | 27 |
| 1.4.4 | Magnetische Wechselwirkungen | 30 |
| 1.4.5 | Thermische Wechselwirkungen | 32 |
| 1.5 | Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik | 33 |
| 1.6 | Randbedingungen | 35 |
| 2 | Gleichgewicht und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik | 39 |
| 2.1 | Gleichgewicht isolierter Systeme | 39 |
| 2.2 | Der 2. Hauptsatz in einem Modellsystem | 41 |
| 2.2.1 | Anhang: Entwicklung von p_n für $N \rightarrow \infty$ | 45 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.3 | Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik | 46 |
| 2.4 | Entropie in partiellen Gleichgewichten | 49 |
| 2.5 | Gleichgewicht in offenen Systemen | 51 |
| 2.6 | Thermodynamik des Gleichgewichts | 53 |
| 2.7 | Extensive und intensive Variablen: die Gibbs–Duhem–Relation | 57 |
| 3 | Irreversible Thermodynamik | 61 |
| 3.1 | Prozesse mit Wärmeaustausch | 62 |
| 3.2 | Irreversible und reversible Prozesse | 63 |
| 3.3 | Prozesse mit Austausch von Wärme, Volumen und Teilchen | 66 |
| 3.4 | Elektrische Leitung | 69 |
| 3.5 | Chemische Reaktionen | 72 |
| 3.6 | Kontinuierliche Bilanzgleichungen | 76 |
| 3.6.1 | Das Schema von Bilanzgleichungen | 77 |
| 3.6.2 | Bilanz der Gesamtmasse | 78 |
| 3.7 | Die Bilanz der Komponentenmasse, Diffusion | 81 |
| 3.8 | Bilanz des Impulses, Hydrodynamik | 85 |
| 3.8.1 | Ideale Flüssigkeiten, Eulersche Gleichung | 86 |
| 3.8.2 | Zähigkeit, Navier–Stokes–Gleichung | 88 |
| 3.8.3 | Anhang: Gaußscher Integralsatz | 91 |
| 3.9 | Bilanz der inneren Energie und der Entropie, Wärmeleitung | 92 |
| 3.9.1 | 1. Hauptsatz: innere Energie und Wärmeleitung | 92 |
| 3.9.2 | 2. Hauptsatz: Entropie | 95 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Thermodynamische Potentiale | 101 |
| 4.1 | Maximale Entropie und minimale Energie | 102 |
| 4.2 | Freie Energie und freie Enthalpie | 104 |
| 4.3 | Fundamentalrelationen, Legendre-Transformation | 108 |
| 4.4 | Thermodynamische Umformungen, Maxwell-Relationen | 113 |
| 4.5 | Magnetische Systeme | 116 |
| 5 | Thermodynamische Stabilität und verallgemeinerte Suszeptibilitäten | 121 |
| 5.1 | Variationen höherer Ordnung | 121 |
| 5.2 | Hinreichende Kriterien für Stabilität | 124 |
| 5.3 | Thermische, mechanische und chemische Stabilität | 125 |
| 5.4 | Verallgemeinerte Suszeptibilitäten | 131 |
| 6 | Thermodynamische Prozesse | 137 |
| 6.1 | Die maximale Arbeit eines thermodynamischen Systems | 137 |
| 6.2 | Periodische Prozesse | 139 |
| 6.3 | Wärmekraftmaschinen | 142 |
| 6.4 | Kältemaschinen | 145 |
| 6.5 | Thermodynamische Temperaturskala | 146 |
| 7 | Ideale Systeme | 151 |
| 7.1 | Ideales Gas | 151 |
| 7.2 | Thermodynamik des idealen Gases im Gleichgewicht | 155 |
| 7.3 | Mehrkomponentiges ideales Gas | 160 |
| 7.4 | Die Mischungsentropie | 163 |
| 7.5 | Verdünnte Lösungen | 165 |
| 7.6 | Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz | 168 |
| 7.7 | Osmose | 171 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 8 | Reale Gase und Phasenübergänge | 177 |
| 8.1 | Das van-der-Waals-Modell | 177 |
| 8.2 | Kondensation, Phasenübergang und Maxwell-Konstruktion | 180 |
| 8.2.1 | Kondensation | 180 |
| 8.2.2 | Maxwell-Konstruktion | 182 |
| 8.3 | 2-Phasen-Beschreibung, Gibbssche Phasenregel | 185 |
| 8.4 | Der kritische Punkt | 188 |
| 8.5 | Kontinuierlicher Phasenübergang | 190 |
| 9 | Magnetische Systeme und das Landau-Modell | 197 |
| 9.1 | Paramagnetismus | 197 |
| 9.1.1 | Paramagnetische Zustandsgleichung | 197 |
| 9.1.2 | Entropie und freie Energie des Paramagneten | 199 |
| 9.1.3 | Innere Energie und Wärmekapazität | 202 |
| 9.2 | Weißsche Theorie des Ferromagnetismus | 204 |
| 9.2.1 | Der Ferromagnet ohne äußeres Feld: $\mathbf{B}_0 = 0$ | 205 |
| 9.2.2 | Der Ferromagnet mit einem äußeren Feld $\mathbf{B}_0 \neq 0$ | 207 |
| 9.3 | Das Landau-Modell | 210 |
| 9.3.1 | Die Lösungen für verschwindendes Feld $y = 0$ | 211 |
| 9.3.2 | Die Lösungen für nicht verschwindendes Feld $y \neq 0$ | 213 |
| 9.3.3 | Das Verhalten der Wärmekapazität | 215 |
| 9.4 | Ortsabhängiger Ordnungsparameter | 217 |

| | |
|--|------------|
| <i>INHALTSVERZEICHNIS</i> | 11 |
| 10 Thermodynamik tiefer Temperaturen | 225 |
| 10.1 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik | 225 |
| 10.2 Verallgemeinerte Suszeptibilitäten bei $T \rightarrow 0$ | 228 |
| 10.3 Kühlprozesse | 231 |
| 10.3.1 Der Joule–Thomson–Prozess | 231 |
| 10.3.2 Kopplung isothermer und adiabatischer Prozesse | 234 |
| 10.3.3 Adiabatische Entmagnetisierung | 237 |
| 11 Die statistische Physik des Gleichgewichts | 241 |
| 11.1 Mikrodynamik im klassischen Phasenraum | 242 |
| 11.2 Ensemble und der Liouvillesche Satz | 246 |
| 11.3 Das mikrokanonische Ensemble des Gleichgewichts | 250 |
| 11.4 Mikrodynamik im Hilbert–Raum | 255 |
| 11.5 Quantenstatistische Ensemble und der von Neumannsche Satz | 259 |
| 11.6 Das mikrokanonische Ensemble in der Quantenstatistik | 262 |
| 12 Allgemeine kanonische Ensemble | 269 |
| 12.1 Die Form des allgemeinen kanonischen Ensembles | 269 |
| 12.1.1 Die Entropie im Ensemble | 270 |
| 12.1.2 Das allgemeine kanonische Ensemble | 271 |
| 12.1.3 Die klassische Formulierung | 274 |
| 12.1.4 Das mikrokanonische Ensemble | 275 |
| 12.2 Das kanonische Ensemble | 276 |
| 12.2.1 Die quantenstatistische Formulierung | 276 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 12.2.2 | Die klassische Formulierung | 278 |
| 12.2.3 | Die Formulierung mit der Zustandsdichte | 279 |
| 12.3 | Das großkanonische Ensemble | 279 |
| 12.3.1 | Die quantenstatistische Formulierung | 279 |
| 12.3.2 | Die klassische Formulierung | 283 |
| 12.4 | Fluktuationen und die Äquivalenz der Ensemble | 284 |
| 12.4.1 | Die Fluktuation der Energie im kanonischen Ensemble | 285 |
| 12.4.2 | Fluktuation der Teilchenzahl im großkanonischen Ensemble | 286 |
| 12.5 | Der informationstheoretische Zugang | 287 |
| 13 | Allgemeine Aussagen der statistischen Theorie | 293 |
| 13.1 | Grundbegriffe der Statistik | 293 |
| 13.1.1 | Verbunddichten, bedingte und marginale Dichten | 295 |
| 13.1.2 | Erwartungswerte | 296 |
| 13.2 | Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung und barometrische Formel | 297 |
| 13.2.1 | Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung | 298 |
| 13.2.2 | Barometrische Formel | 300 |
| 13.3 | Der Gleichverteilungssatz | 301 |
| 13.3.1 | Formulierung des Gleichverteilungssatzes | 301 |
| 13.3.2 | Anwendungen des Gleichverteilungssatzes | 302 |
| 13.4 | Der Virialsatz | 305 |
| 13.5 | Die Einsteinsche Schwankungsformel | 308 |
| 13.6 | Multivariate Gauß-verteilte Dichte | 312 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 13.6.1 | Die Normierung | 313 |
| 13.6.2 | Die Bedeutung der Matrix g | 315 |
| 13.6.3 | Die konjugierten Variablen | 316 |
| 13.7 | Korrelationsfunktionen und die Onsagerschen Reziprozitätsrelationen | 317 |
| 13.7.1 | Zeitliches Verhalten der Fluktuationen | 317 |
| 13.7.2 | Korrelationsfunktionen | 320 |
| 13.7.3 | Symmetrien der Korrelationsfunktion und Onsagersche Reziprozitätsrelationen | 322 |
| 14 | Statistische Physik unabhängiger Teilchen | 327 |
| 14.1 | Unabhängige Freiheitsgrade | 328 |
| 14.1.1 | Die klassisch-statistische Version | 328 |
| 14.1.2 | Die quantenstatistische Version | 330 |
| 14.2 | Die kanonische 1-Teilchen-Zustandssumme für freie Teilchen | 331 |
| 14.2.1 | Die quantenstatistische Rechnung | 332 |
| 14.2.2 | Die klassisch-statistische Rechnung | 334 |
| 14.3 | Thermodynamik des einatomigen idealen Gases | 335 |
| 14.4 | Einatomiges ideales Gas im großkanonischen Ensemble | 339 |
| 14.5 | Thermodynamik eines zweiatomigen idealen Gases | 341 |
| 14.5.1 | Die Rotationsbeiträge | 346 |
| 14.5.2 | Moleküle mit zwei gleichartigen Atomen | 349 |
| 14.5.3 | Die Schwingungsbeiträge | 351 |
| 14.5.4 | Entkopplung von Rotation und Schwingung | 352 |
| 14.6 | Moleküle mit mehr als zwei Atomen | 354 |
| 14.6.1 | Die Rotationsbeiträge | 355 |
| 14.6.2 | Die Schwingungsbeiträge | 356 |

| | |
|--|------------|
| 15 Magnetismus und Wechselwirkungen | 363 |
| 15.1 Unabhängige magnetische Momente | 363 |
| 15.1.1 Allgemeine Formulierung | 364 |
| 15.1.2 Anwendungen | 365 |
| 15.2 Das Ising-Modell | 367 |
| 15.2.1 Formulierung und die Molekularfeld-Näherung | 367 |
| 15.2.2 Thermodynamik in der Molekularfeld-Näherung | 370 |
| 15.3 Das 1-dimensionale Ising-Modell | 371 |
| 15.3.1 Die Transfermatrix | 372 |
| 15.3.2 Magnetisierung | 374 |
| 15.4 Van der Waals-Modell: Molekularfeld-Theorie | 375 |
| 15.5 Die Virialentwicklung | 379 |
| 15.5.1 Die Entwicklung | 379 |
| 15.5.2 Auswertung der Virialentwicklung und das van der Waals- Modell | 383 |
| 15.5.3 Anhang: Kumulanten-Entwicklung für die niedrigsten Terme | 385 |
| 16 Quantenstatistik: Fermionen und Bosonen | 389 |
| 16.1 Besetzungszahlen | 389 |
| 16.1.1 Die kanonische Zustandssumme | 389 |
| 16.1.2 Die großkanonische Zustandssumme | 391 |
| 16.2 Ununterscheidbarkeit in der Quantentheorie | 393 |
| 16.2.1 Die Symmetrie der Wellenfunktion | 393 |
| 16.2.2 Die 2. Quantisierung | 395 |
| 16.3 Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik | 397 |
| 16.4 Freie Bosonen und Fermionen | 401 |

| | |
|---|------------|
| 17 Anwendungen der Quantenstatistik | 407 |
| 17.1 Die Bose–Einstein–Kondensation | 407 |
| 17.1.1 Kondensat | 411 |
| 17.1.2 Zustandsgleichung | 415 |
| 17.1.3 Wärmekapazität | 416 |
| 17.2 Thermodynamik des Photonen–Gases | 418 |
| 17.2.1 Schwingungsmoden im elektromagnetischen Feld | 418 |
| 17.2.2 Thermodynamik der Photonen | 422 |
| 17.3 Debyesche Theorie der Phononen | 425 |
| 17.3.1 Schwingungsmoden des Schalls | 425 |
| 17.3.2 Thermodynamik der Phononen | 428 |
| 17.4 Das entartete Fermi–Gas | 429 |
| 17.4.1 Rechnungen: Elimination von μ | 431 |
| 17.4.2 Diskussion der Ergebnisse | 436 |
| 18 Die kinetische Theorie | 441 |
| 18.1 Die Verteilungsfunktion | 442 |
| 18.2 Bewegungsgleichungen | 445 |
| 18.3 Die Relaxationszeitnäherung, Stoßzeit und freie Weglänge | 449 |
| 18.4 Transporttheorie | 452 |
| 18.4.1 Elektrische Leitung | 452 |
| 18.4.2 Impulsabhängige Relaxationszeit | 454 |
| 18.4.3 Zähigkeit | 455 |

| | |
|---|------------|
| 18.5 Stoßintegral | 458 |
| 18.5.1 Beschreibung von Stößen | 459 |
| 18.5.2 Der Stoßterm | 461 |
| 18.5.3 Die Voraussetzung des "molekularen Chaos" | 463 |
| 18.6 Das Boltzmannsche H-Theorem | 464 |
| 18.7 Bilanzgleichungen | 468 |
| 18.7.1 Explizite Bilanzgleichungen | 468 |
| 18.7.2 Bilanz der Gesamtmasse und substantielle Bilanzgleichungen . | 471 |
| 18.7.3 Bilanz des Impulses | 472 |
| 18.7.4 Bilanz der inneren Energie | 474 |
| 18.7.5 Anhang: Verschwinden des Stoßbeitrags | 476 |
| A Übungsaufgaben | 481 |
| A.1 Aufgaben | 481 |
| A.2 Lösungen der Aufgaben | 503 |
| B Kommentiertes Literaturverzeichnis | 585 |