
Florian Scheck

Theoretische Physik 5

Statistische Theorie der Wärme



Springer

Professor Dr. Florian Scheck

Fachbereich Physik, Institut für Physik
Johannes Gutenberg-Universität, Staudingerweg 7
55099 Mainz
e-mail: scheck@thep.physik.uni-mainz.de

ISBN 978-3-540-79823-1

e-ISBN 978-3-540-79824-8

DOI 10.1007/978-3-540-79824-8

Springer-Lehrbuch ISSN 0937-7433

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten waren und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Einbandgestaltung: WMXDesign GmbH, Heidelberg

Satz und Herstellung: le-tex publishing services oHG, Leipzig, Germany

Gedruckt auf säurefreiem Papier

9 8 7 6 5 4 3 2 1

springer.com

Vorwort

zur Theoretischen Physik

Mit diesem mehrbändigen Werk lege ich ein Lehrbuch der Theoretischen Physik vor, das dem an vielen deutschsprachigen Universitäten eingeführten Aufbau der Vorlesungen folgt: die Mechanik und die nichtrelativistische Quantenmechanik, die in Geist, Zielsetzung und Methodik nahe verwandt sind, stehen nebeneinander und stellen die Grundlagen für das Hauptstudium bereit, die eine für die klassischen Gebiete, die andere für Wahlfach- und Spezialvorlesungen. Die klassische Elektrodynamik und Feldtheorie und die relativistische Quantenmechanik leiten zu Systemen mit unendlich vielen Freiheitsgraden über und legen das Fundament für die Theorie der Vielteilchensysteme, die Quantenfeldtheorie und die Eichtheorien. Dazwischen steht die Theorie der Wärme und die wegen ihrer Allgemeinheit in einem gewissen Sinn alles übergreifende Statistische Mechanik.

Als Studentin, als Student lernt man in einem Zeitraum von drei Jahren fünf große und wunderschöne Gebiete, deren Entwicklung im modernen Sinne vor bald 400 Jahren begann und deren vielleicht dichteste Periode die Zeit von etwas mehr als einem Jahrhundert von 1830, dem Beginn der Elektrodynamik, bis ca. 1950, der vorläufigen Vollendung der Quantenfeldtheorie, umfasst. Man sei nicht enttäuscht, wenn der Fortgang in den sich anschließenden Gebieten der modernen Forschung sehr viel langsamer ist, diese oft auch sehr technisch geworden sind, und genieße den ersten Rundgang durch ein großartiges Gebäude menschlichen Wissens, das für fast alle Bereiche der Naturwissenschaften grundlegend ist.

Die Lehrbuchliteratur in Theoretischer Physik hinkt in der Regel der aktuellen Fachliteratur und der Entwicklung der Mathematik um einiges nach. Abgesehen vom historischen Interesse gibt es keinen stichhaltigen Grund, den Umwegen in der ursprünglichen Entwicklung einer Theorie zu folgen, wenn es aus heutigem Verständnis direkte Zugänge gibt. Es sollte doch vielmehr so sein, dass die großen Entdeckungen in der Physik der zweiten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts sich auch in der Darstellung der Grundlagen widerspiegeln und dazu führen, dass wir die Akzente anders setzen und die Landmarken anders definieren als beispielsweise die Generation meiner akademischen Lehrer um 1960. Auch sollten neue und wichtige mathematische Methoden und Erkenntnisse mindestens dort eingesetzt und verwendet werden, wo sie dazu beitragen, tiefere Zusammenhänge klarer hervortreten zu lassen und gemeinsame Züge scheinbar verschiedener Theorien erkennbar zu machen. Ich verwende in diesem Lehrbuch in einem ausgewogenen Maß moderne mathematische Techniken und traditionelle, physikalisch-intuitive Methoden, die ersteren vor allem dort, wo sie die Theorie präzise fassen, sie effizienter formulierbar und letzten Endes einfacher und transparenter machen – ohne

wie ich hoffe in die trockene Axiomatisierung und Algebraisierung zu verfallen, die manche neueren Monographien der Mathematik so schwer lesbar machen; außerdem möchte ich dem Leser, der Leserin helfen, die Brücke zur aktuellen physikalischen Fachliteratur und zur Mathematischen Physik zu schlagen. Die traditionellen, manchmal etwas vage formulierten physikalischen Zugänge andererseits sind für das veranschaulichende Verständnis der Phänomene unverzichtbar, außerdem spiegeln sie noch immer etwas von der Ideen- und Vorstellungswelt der großen Pioniere unserer Wissenschaft wider und tragen auch auf diese Weise zum Verständnis der Entwicklung der Physik und deren innerer Logik bei. Diese Bemerkung wird spätestens dann klar werden, wenn man zum ersten Mal vor einer Gleichung verharrt, die mit raffinierten Argumenten und eleganter Mathematik aufgestellt ist, die aber nicht zu einem *spricht* und verrät, wie sie zu interpretieren sei. Dieser Aspekt der *Interpretation* – und das sei auch den Mathematikern und Mathematikerinnen klar gesagt – ist vielleicht der schwierigste bei der Aufstellung einer physikalischen Theorie.

Jeder der vorliegenden Bände enthält wesentlich mehr Material als man in einer z. B. vierstündigen Vorlesung in einem Semester vortragen kann. Das bietet den Dozenten die Möglichkeit zur Auswahl dessen, was sie oder er in ihrer/seiner Vorlesung ausarbeiten möchte und, bei Wiederholungen, den Aufbau der Vorlesung zu variieren. Für die Studierenden, die ja ohnehin lernen müssen, mit Büchern und Originalliteratur zu arbeiten, bietet sich die Möglichkeit, Themen oder ganze Bereiche je nach Neigung und Interesse zu vertiefen. Ich habe den Aufbau fast ohne Ausnahme „selbsttragend“ konzipiert, so dass man alle Entwicklungen bis ins Detail nachvollziehen und nachrechnen kann. Die Bücher sind daher auch für das Selbststudium geeignet und „verführen“ Sie, wie ich hoffe, auch als gestandene Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen dazu, dies und jenes noch einmal nachzulesen oder neu zu lernen.

Bücher gehen heute nicht mehr, wie noch vor zwei Jahrzehnten, durch die klassischen Stadien: handschriftliche Version, erste Abschrift, Korrektur derselben, Erfassung im Verlag, erneute Korrektur etc., die zwar mehrere Iterationen des Korrekturlesens zuließen, aber stets auch die Gefahr bargen, neue Druckfehler einzuschmuggeln. Der Verlag hat ab Band 2 die von mir in LaTeX geschriebenen Dateien (Text und Formeln) direkt übernommen und bearbeitet. Auch bei den neueren Auflagen von Band 1 (ab der siebten), der vom Fotosatz in LaTeX konvertiert wurde, habe ich direkt an den Dateien gearbeitet. So hoffe ich, dass wir dem Druckfehlerteufel wenig Gelegenheit zu Schabernak geboten haben. Über die verbliebenen, nachträglich entdeckten Druckfehler berichte ich, soweit sie mir bekannt werden, auf einer Webseite, die über den Hinweis *Buchveröffentlichungen/book publications* auf meiner homepage zugänglich ist. Die letztere erreicht man über <http://www.thep.physik.uni-mainz.de>

Dies gilt auch für die englischsprachigen Bücher „Quantum Physics“ und „Mechanics – From Newton’s Laws to Deterministic Chaos“, die ebenfalls im Springer-Verlag erschienen sind.

Den Anfang hatte die zuerst 1988 erschienene, seither kontinuierlich weiterentwickelte *Mechanik* gemacht. Ich würde mich sehr freuen, wenn auch die anderen Bände sich so rasch etablieren würden und dieselbe starke Resonanz fänden wie dieser erste Band. Dass die ganze Reihe überhaupt zustande kam, daran hatten die Herren Dr. Hans J. Kölsch und Dr. Thorsten Schneider vom Springer-Verlag durch Rat und Ermutigung wesentlichen Anteil. Beiden möchte ich an dieser Stelle hierfür ganz herzlich danken.

Mainz, Mai 2008

Florian Scheck

Vorwort zu Band 5

Die Theorie der Wärme spielt eine Sonderrolle in der Theoretischen Physik. Wegen ihrer Allgemeinheit erfüllt sie eine Art Brückenfunktion zwischen so verschiedenen Gebieten wie der Theorie der Kondensierten Materie, der Elementarteilchenphysik, der Astrophysik und der Kosmologie. Als klassische Thermodynamik beschreibt sie überwiegend gemittelte Eigenschaften von Materie, angefangen mit Systemen aus wenigen Teilchen, über die Aggregatzustände der uns umgebenden Materie bis hin zu stellaren Objekten, ohne auf die Physik der elementaren Bausteine einzugehen. Diese Facette der Theorie reicht weit in die klassische Physik der kondensierten Materie hinein. In ihrer statistischen Interpretation umfasst sie dieselben Themen und Gebiete, geht aber in größere Tiefe und vereinheitlicht die klassische statistische Mechanik mit der Quantentheorie von Vielteilchen-Systemen.

Im ersten Kapitel beginne ich mit den Grundbegriffen der Thermodynamik und den empirischen Variablen, die man zur Beschreibung thermodynamischer Systeme im Gleichgewicht braucht. Solche Systeme leben auf niederdimensionalen Mannigfaltigkeiten. Die Variablen, die auf vielerlei Weise gewählt werden können, sind Koordinaten auf diesen. Die Definitionen der wichtigsten thermodynamischen Gesamtheiten, die sich an den im Labor vorgegebenen Randbedingungen orientieren, werden durch einfache Modelle illustriert. Das zweite Kapitel behandelt die thermodynamischen Potentiale und deren Zusammenhang über Legendre-Transformation, stetige Zustandsänderungen, über Kreisprozesse bis hin zu den Hauptsätzen der Thermodynamik.

Kapitel 3 beleuchtet einige geometrische Aspekte der Thermodynamik von Systemen im Gleichgewicht. Der erste und der zweite Hauptsatz erhalten in ihrer geometrischen Interpretation eine besonders einfache und transparente Gestalt. Auch der Begriff der latenten Wärme wird in diesem Rahmen klarer verständlich. Bei Systemen, die nur von zwei thermodynamischen Variablen abhängen, stellt sich eine interessante Parallele zu Lagrange'schen Mannigfaltigkeiten der Mechanik heraus.

In Kapitel 4 behandle ich die wichtigsten Begriffe der statistischen Theorie der Wärme, darunter Wahrscheinlichkeitsmaße und Zustände in der Statistischen Mechanik, die durch die drei Statistiken illustriert werden, die klassische, die fermionische und die bosonische. Besonders instruktiv ist der direkte Vergleich der klassischen Statistik und der Quantenstatistik, der in diesem Rahmen möglich wird.

Kapitel 5 behandelt zunächst Phasengemische und Phasenübergänge, sowohl im Rahmen der Gibbs'schen Thermodynamik als auch mit Methoden der Statistischen Mechanik. Der letzte große Abschnitt des Kapitels behandelt – als Novum – das Problem der Stabilität der Materie, das erst relativ

spät, rund ein halbes Jahrhundert nach Entdeckung der Quantenmechanik, gelöst wurde. Hier begegnen sich klassische Mechanik, Quantentheorie und Thermodynamik zu einer schönen Synthese anhand einer grundlegenden Frage, die wir ohne deren positive Beantwortung gar nicht hätten stellen können.

Den Stoff dieses Bandes habe ich in Kursen an der Johannes Gutenberg-Universität erprobt. Ich danke den teilnehmenden Studenten und Studentinnen, sowie den betreuenden Assistenten für Diskussionen, für ihre kritischen Fragen und mancherlei Anregungen.

Die Zusammenarbeit mit dem Springer-Verlag in Heidelberg und mit der LE-TeX GbR in Leipzig war wie immer ausgezeichnet und effizient. Hierfür danke ich besonders Herrn Dr. Thorsten Schneider bei Springer, der die ganze Reihe umsichtig und konstruktiv betreut, sowie Herrn Tom Schmidt von der LE-TeX Gruppe für viele Tipps und technische Hilfe vor der Erarbeitung der Originaldateien.

Mainz, Juni 2008

Florian Scheck

Inhaltsverzeichnis

1. Grundbegriffe der Theorie der Wärme	
1.1 Erste Definitionen und Aussagen	1
1.2 Mikrokanonische Gesamtheit und Ideales Gas	8
1.3 Die Entropie, ein erster Zugang	11
1.4 Temperatur, Druck und Chemisches Potential	15
1.4.1 Thermischer Kontakt	16
1.4.2 Thermischer Kontakt und Austausch von Volumen	19
1.4.3 Austausch von Energie und Teilchen	20
1.5 Die Gibbs'sche Fundamentalform	21
1.6 Kanonische Gesamtheit, Freie Energie	23
1.7 Exkurs zur Legendre-Transformation konvexer Funktionen	25
2. Klassische Thermodynamik	
2.1 Thermodynamische Potentiale	33
2.1.1 Übergang zur freien Energie	33
2.1.2 Enthalpie und freie Enthalpie	34
2.1.3 Großkanonisches Potential	36
2.2 Materialeigenschaften	39
2.3 Einige thermodynamische Relationen	42
2.4 Stetige Zustandsänderungen: Erste Beispiele	43
2.5 Stetige Zustandsänderungen: Kreisprozesse	49
2.5.1 Wärmeaustausch ohne Arbeit	49
2.5.2 Ein reversibler Prozess	51
2.5.3 Periodisch arbeitende Maschinen	52
2.5.4 Die absolute Temperatur	54
2.6 Die Hauptsätze der Thermodynamik	54
2.7 Weitere Eigenschaften der Entropie	59
3. Geometrische Aspekte der Thermodynamik	
3.1 Motivation und Fragen	63
3.2 Mannigfaltigkeiten und Observable	64
3.2.1 Differenzierbare Mannigfaltigkeiten	64
3.2.2 Funktionen, Vektorfelder, Äußere Formen	66
3.2.3 Äußeres Produkt und äußere Ableitung	69
3.2.4 Nullkurven und Standardformen über \mathbb{R}^n	73
3.3 Die Einsformen der Thermodynamik	76
3.3.1 Wärme- und Arbeits-Einsformen	76
3.3.2 Mehr zur Temperatur	78
3.4 Systeme, die nur von zwei Variablen abhängen	80
3.5 *Eine Analogie zur Mechanik	84
4. Wahrscheinlichkeiten, Zustände, Statistiken	
4.1 Der Zustandsbegriff in der Statistischen Mechanik	89
4.2 Observable und deren Erwartungswerte	94
4.3 Zustandssumme und Entropie	98
4.4 Klassische Gase und Quantengase	105
4.5 Klassische und quantenmechanische Statistik	110
4.5.1 Der Fall der klassischen Mechanik	110
4.5.2 Quantenstatistik	111
4.5.3 Planck'sche Strahlungsformel	114

5. Phasengemische, Phasenübergänge, Stabilität der Materie	
5.1 Phasenübergänge	119
5.1.1 Konvexe Funktionen und Legendre Transformation	119
5.1.2 Phasengemische und Phasenübergänge	127
5.1.3 Systeme mit zwei oder mehr Substanzen	131
5.2 Thermodynamische Potentiale als konvexe oder konkave Funktionen	133
5.3 Die Gibbs'sche Phasenregel	135
5.4 Diskrete Modelle und Phasenübergänge	136
5.4.1 Ein Gitter-Gas	136
5.4.2 Modelle für Magnetismus	138
5.4.3 Eindimensionale Modelle mit und ohne Magnetfeld	141
5.4.4 Ising-Modell in Dimension Zwei	143
5.5 Stabilität der Materie	148
5.5.1 Voraussetzungen und erste Überlegungen	148
5.5.2 Kinetische und potentielle Energien	151
5.5.3 Relativistische Korrekturen	154
5.5.4 Materie bei positiven Temperaturen	158
 Literatur	 165
 Aufgaben, Hinweise und ausgewählte Lösungen	 167
 Sachverzeichnis	 191