

Klaus Goeke

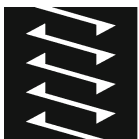
Statistik und Thermodynamik

Klaus Goeke

Statistik und Thermodynamik

Eine Einführung für Bachelor und Master

STUDIUM



VIEWEG+
TEUBNER

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.

Prof. Dr. Klaus Goeke

Studium der Physik in Tübingen und Freiburg, Promotion 1972 in Münster, Wissenschaftler 1971 – 1988 am Forschungszentrum Jülich, Habilitation 1977 in Bonn, 1985 Professor für Theoretische Physik in Bonn, 1988 Lehrstuhlinhaber für Kern- und Teilchenphysik an der Ruhr-Universität Bochum. Verschiedene Forschungsaufenthalte in USA, Kanada, Japan, Großbritannien, Italien, Polen, Südkorea, Südafrika, Indien, Frankreich etc.
Mitglied in Verbundforschung und Sonderforschungsbereichen etc.
Seit 2009 im Ruhestand.

Forschungs- und Interessensgebiete:
Quark-Gluon-Struktur des Nukleons, Lepton-Nukleon- und Hadron-Nukleon-Reaktionen, angeregte Nukleonenzustände; Astrophysik, Kosmologie

1. Auflage 2010

Alle Rechte vorbehalten

© Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2010

Lektorat: Ulrich Sandten | Kerstin Hoffmann

Vieweg+Teubner Verlag ist eine Marke von Springer Fachmedien.

Springer Fachmedien ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media.

www.viewegteubner.de



Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

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 wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Umschlaggestaltung: KünkelLopka Medienentwicklung, Heidelberg

Druck und buchbinderische Verarbeitung: MercedesDruck, Berlin

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Printed in Germany

ISBN 978-3-8348-0942-1

Vorwort

Dieses Buch basiert auf theoretischen Vorlesungen des Autors an der Ruhr-Universität Bochum, die Studentinnen und Studenten des Diplom-Studiengangs Physik im 6. Semester angeboten wurden. Um den modernen Anforderungen eines Bachelor- und Master-Studiengangs zu genügen, wurde der Stoff umgearbeitet und explizit in Teil I für Bachelor- und Teil II, basierend auf Teil I, für Master- bzw. Diplom-Studentinnen und -Studenten aufgebaut. Dabei wurde in Übereinstimmung mit den gegenwärtigen Curricula vorausgesetzt, dass die Grundzüge der Quantentheorie den Studierenden vertraut sind, so dass es möglich war, in Teil I zunächst einfache (mikrokanonische) statistische Methoden zu verwenden, aus denen die klassische Thermodynamik mit ihren vielen Anwendungen abgeleitet werden kann. Die Kenntnisse der Quantenmechanik wurden verwendet, makroskopische Systeme aus gewohnter mikroskopischer Perspektive zu betrachten. Dieses Vorgehen erleichtert das Verständnis sehr und schwierige Begriffe, wie z.B. die Entropie, werden leicht verständlich. Teil II konzentriert sich dann auf gehobenere Themen, wie die verschiedenen Ensembles und Quantenstatistik. Hier finden sich auch Beispiele aus Astrophysik und Kosmologie und modernen Entwicklungen der Bose-Einstein-Kondensation.

Insgesamt entspricht der Umfang des Buches etwa dem, was in den heutigen Curricula im Bereich Theorie der Statistik und Thermodynamik bei einem Bachelor- bzw. Master- und Diplom-Studiengang geboten und verlangt wird. Teil I ist auch für Nebenfächler in Physik geeignet. Im gesamten Buch werden alle Formeln im Detail abgeleitet unter Vermeidung überflüssiger abstrakter mathematischer Formulierung. Jedes Kapitel beginnt mit einer Betrachtung, die das Folgende motiviert und in den großen Zusammenhang einordnet, damit es dem Leser erleichtert wird, den physikalischen Argumenten und dem Formalismus zu folgen. Am Ende eines Kapitels findet sich eine knappe Zusammenfassung. Bei den Anwendungsbeispielen wurde mehr Wert auf das Prinzipielle als auf Aktualität gelegt. Ausnahmen sind moderne Forschungsgebiete wie die Mikrowellenhintergrundstrahlung des Universums und das Bose-Einstein-Kondensat mit den Experimenten zu ultrakalten Quantengasen. Ein Anhang mit wichtigen physikalischen Konstanten und häufig benötigten Umrechnungsfaktoren hilft bei konkreten Rechnungen. Ein detailliertes Inhaltsverzeichnis und ein umfangreicher Index erlauben eine schnelle Orientierung im gesamten Buch.

Es gibt etliche gute Darstellungen der Statistik und der Thermodynamik. Nur einige verwenden den überaus hilfreichen und didaktischen Zugang über die Quantenmechanik. Hier sei auf die Bücher von *Brenig* [Bre92], *Fließbach* [Fli99], *Nolting* [Nol05, Nol07], *Schulz* [Sch05], *Schwabl* [Sch06] und insbesondere *Reif* [Rei87] hingewiesen. Neben dem Werk von *Huang* [Hua87] wurden bisweilen auch die Bücher in Refs. [Bec66, Bre89, Lan87, Man89, Pat72, Röm94, Sch08] zurate gezogen. Die Formeln der erwähnten Vorlesung wurden von stud. Junyi Wu nachgerechnet. Herr Jens Ossmann hat das Skriptum in LATEX gesetzt und Herr Stephan Meißner stellte für das Buch die Abbildungen her. Bei all diesen ehemaligen Mitarbeitern bedanke ich mich. Besonders bin ich meiner Frau Anne dankbar, ohne die dieses Werk nicht geschrieben worden wäre: Sie stand mir trotz ihres eigenen Lehr-Berufes während meines gesamten akademischen Lebens hilfreich und geduldig zur Seite. Die letzten zwei Jahre mussten sie und unsere beiden erwachsenen Kinder, Astrid und Jens, sich immer wieder anhören, dass dieses Buch ganz bestimmt innerhalb der nächsten vier Wochen fertig werde.

Inhaltsverzeichnis

I	Grundlagen der Statistik und Thermodynamik	1
1	Einleitung	3
2	Grundlagen der Statistischen Mechanik	5
2.1	Mikrozustand	5
2.2	Ensemble und sein Makrozustand	7
2.2.1	Definition	7
2.2.2	Ensemble-Mittel und Zeit-Mittel	7
2.2.3	Zulässige Zustände	8
2.2.4	Gleichgewichtszustand	9
2.3	Mikrokanonisches Ensemble	10
2.3.1	Mikrokanonische Zustandssumme	10
2.3.2	Mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases	12
2.4	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	15
2.4.1	Definition: Wärme, Arbeit	16
2.4.2	Differentiale	17
2.5	Quasistatische Prozesse, Generalisierte Kräfte	19
2.5.1	Quasistatische Prozesse	19
2.5.2	Generalisierte Kräfte	20
2.5.3	Druck des idealen Gases	22
2.6	Entropie, Temperatur, der zweite und dritte Hauptsatz	23
2.6.1	Zulässige Zustände, $\Omega(E, x)$, Gleichgewicht	23
2.6.2	Reversibilität, Irreversibilität	24
2.6.3	Entropie, Temperatur	26
2.6.4	Eigenschaften der Entropie und der Temperatur	30
2.6.5	Entropie und Zustandsgleichung des idealen Gases	31
2.6.6	Schärfe der Verteilung	31
2.6.7	Der zweite Hauptsatz, Entropiezunahme	33
2.6.8	Der dritte Hauptsatz (Nernstsches Theorem)	34
2.6.9	Positive und negative Temperaturen	34
2.6.10	Wärmereservoir	35
2.7	Quasistatische Prozesse: Entropieänderung, generalisierte Kräfte	36
2.7.1	Quasistatisch: $\bar{d}Q = T dS$	36
2.7.2	Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen	38
2.7.3	Beispiele	39

2.8	Mikrokanonisches Ensemble: Zusammenfassung	42
3	Grundlagen der Thermodynamik	43
3.1	Postulate der klassischen Thermodynamik	43
3.2	Makroskopische Größen und ihre Messung	45
3.2.1	Innere Energie	45
3.2.2	Wärme	47
3.2.3	Verallgemeinerte Kräfte	48
3.2.4	Temperatur	48
3.2.5	Spezifische Wärme, Wärmekapazität	48
3.2.6	Entropie	50
3.3	Der erste Hauptsatz, dQ -Gleichungen	50
3.4	Der zweite Hauptsatz	53
3.4.1	Die Sätze von Clausius und Kelvin	54
3.4.2	Expansionsprozesse des idealen Gases	56
3.5	Wärme­kraft­ma­schin­en, Kühl­ma­schin­en	61
3.5.1	Wärme­kraft­ma­schin­e	61
3.5.2	Carnot-Maschine	63
3.5.3	Anwendungen	67
3.5.4	Kühl­ma­schin­en, Wärmepumpen	70
3.5.5	Beispiele	72
3.5.6	Kreisprozesse allgemein	74
3.6	Der zweite Hauptsatz, quasistatische Prozesse, TdS-Gleichungen	75
3.6.1	TdS-Gleichungen: Definitionen, Eigenschaften	75
3.6.2	TdS-Gleichungen: Beweise	76
3.6.3	Eigenschaften von Wärmekapazitäten	79
3.7	Freie Energie, Gibbssche Energie	81
3.7.1	Innere Energie	81
3.7.2	Freie Energie (Helmholtzsche Freie Energie)	82
3.7.3	Gibbssche Energie (Freie Enthalpie)	83
3.7.4	Stabilitätsbedingungen: Homogene Substanz	85
3.8	Thermodynamische Potentiale	89
3.8.1	Definitionen und Eigenschaften	89
3.8.2	Maxwell-Relationen	91
3.8.3	Berechnung der thermodynamischen Potentiale und Zustandsgleichungen	93
3.8.4	Berechnung von $F(T, V)$ ausgehend von $P(T, V)$ und $C_V(T, V_0)$	94
3.8.5	Das van der Waals-Gas	97
3.9	Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik	99
3.9.1	Wärmekapazität, Expansionskoeffizient	99
3.9.2	Unerreichbarkeit von $T = 0$, adiabatisches Kühlen	101
3.10	Phasen und Phasenübergänge	103
3.10.1	Gleichgewichtsbedingungen	103
3.10.2	Phasengleichgewichtslinie, latente Wärme	105
3.10.3	Phasenübergänge	108

3.11 Phasenübergang im van der Waals-Gas 110
 3.11.1 Stabilität und Instabilität, kritischer Punkt 110
 3.11.2 Maxwell-Konstruktion des Gleichgewichtsdrucks 112
 3.11.3 Ordnung eines Phasenübergangs 116
 3.11.4 Berechnung der latenten Wärme 118
 3.12 Systeme mit mehreren Komponenten 118
 3.12.1 Generalisierte Potenziale, Gibbs-Duhem-Relation 119
 3.12.2 Chemische Gleichgewichte 125
 3.12.3 Massenwirkungsgesetz 127

II Statistische Ensembles und Quantenstatistik 133

4 Das kanonische und großkanonische Ensemble 135
 4.1 Das kanonische Ensemble 136
 4.1.1 Mikroskopisches Untersystem 137
 4.1.2 Makroskopisches kleines Untersystem 141
 4.1.3 Kanonische Verteilung bei gegebenem \bar{E} 141
 4.2 Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung 142
 4.2.1 Herleitung aus der kanonischen Verteilung 142
 4.2.2 Eigenschaften der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung 144
 4.3 Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem) 146
 4.4 Die kanonische Zustandssumme 151
 4.4.1 Mittlere Energie, Schwankungsquadrat 152
 4.4.2 Generalisierte Kräfte, Zustandsgleichungen 154
 4.4.3 Entropie 155
 4.4.4 Freie Energie 156
 4.4.5 Dritter Hauptsatz, Adiabatische Entmagnetisierung 158
 4.4.6 Kanonische Verteilung: Zusammenfassung 160
 4.4.7 Bezug zwischen mikrokanonischem und kanonischem Ensemble 161
 4.5 Großkanonisches Ensemble 165
 4.5.1 Definition 165
 4.5.2 Mittelwerte, generalisierte Kräfte, Entropie 167
 4.5.3 Großkanonisches Potenzial Φ 168
 4.5.4 Großkanonische Verteilung: Zusammenfassung 169
 4.6 Ensembles: Vergleich 170
 4.6.1 Statistischer Operator und Entropie 171
 4.6.2 Extremalprinzipien 174
 4.6.3 Vergleich der Wahrscheinlichkeitsverteilungen 177

5 Elementare Anwendungen der statistischen Mechanik 179
 5.1 Das Ideale Gas als kanonisches Ensemble 179
 5.1.1 Kanonische Zustandssumme 179
 5.1.2 Thermische Zustandsgleichung, mittlere Energie 180

5.1.3	Entropie	181
5.1.4	Gibbssches Paradoxon und Ununterscheidbarkeit von Teilchen	182
5.1.5	Relativistisches ideales Gas	184
5.1.6	Gemisch realer Gase	186
5.2	Ideales Gas in großkanonischer Form	186
5.3	Spezifische Wärme eines Festkörpers (Einstein-Modell)	188
5.3.1	Der harmonische Oszillator	189
5.3.2	Einstein-Modell	190
5.4	Paramagnetismus	191
5.5	Verdünnte Gase und Lösungen, Osmose	193
6	Quantenstatistik idealer Gase	197
6.1	Identische Teilchen und Statistik	198
6.1.1	(Anti)symmetrische Vielteilchenzustände	198
6.1.2	Besetzungszahlen, Zustandssummen	199
6.2	Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik	200
6.2.1	Großkanonische Zustandssumme der Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik	201
6.2.2	Bosonen	202
6.2.3	Fermionen	205
6.2.4	Photonen, Phononen	207
6.2.5	Maxwell-Boltzmann-Statistik und klassischer Grenzfall der Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik	208
6.2.6	Druck	210
7	Anwendungen der Quantenstatistik	213
7.1	Wärmestrahlung, Planck-Verteilung	213
7.1.1	Energiedichte	214
7.1.2	Strahlungsdichte	217
7.2	Kosmischer Mikrowellenhintergrund	219
7.2.1	Energiedichten des Universums	219
7.2.2	Expansion und Thermodynamik des Universums	220
7.2.3	Ursprung des Mikrowellenhintergrundes, Saha-Gleichung	222
7.3	Nukleosynthese im frühen Universum	226
7.3.1	Protonen und Neutronen, "Freeze-out"	227
7.3.2	Deuteron-Synthese	229
7.3.3	Leichte Kerne und Baryonische Materie	230
7.4	Gitterschwingungen	232
7.4.1	Normalschwingungen	232
7.4.2	Zustandssumme, spezifische Wärme	233
7.4.3	Debye-Approximation	235
7.5	Bose-Einstein-Kondensation	238
7.5.1	Berechnung des chemischen Potentials	239
7.5.2	Phasenübergang	241

7.5.3	Eigenschaften des kondensierten Bose-Gases	245
7.5.4	Experimente: Ultrakalte Quantengase	247
7.6	Leitungselektronen im Festkörper: Spezifische Wärme, Fermidruck	252
7.6.1	Fermi-Verteilung, Fermikante	253
7.6.2	Die spezifische Wärme	256
7.6.3	Der Fermidruck	259
7.7	Weiße Zwerge, Neutronensterne	260
7.7.1	Stabilität der Weißen Zwerge	260
7.7.2	Neutronensterne	267
7.8	Ferromagnetismus	269
7.8.1	Weiss'sche Molekularfeldnäherung	270
7.8.2	Spontane Symmetriebrechung	275
8	Irreversible Prozesse, Transport, Fluktuationen	279
8.1	Mastergleichung	279
8.1.1	Abgeschlossene Systeme	279
8.1.2	Boltzmann-Gleichung und Transportphänomene	282
8.1.3	Nichtgleichgewichts-System im Kontakt mit Wärmereservoir	285
8.2	Magnetische Resonanz	289
8.2.1	Statisches Magnetfeld	289
8.2.2	Statisches Magnetfeld und Wechselfeld	291
8.3	Dynamische Kernpolarisation	293
8.4	Brownsche Bewegung	295
8.4.1	Langevin-Gleichung	295
8.4.2	Dissipation, Diffusion	298
9	Der zentrale Grenzwertsatz der Statistik	303
9.1	Das Random-Walk-Problem	303
9.1.1	Gesetz großer Zahlen	303
9.1.2	Normalverteilung	306
9.2	Zentraler Grenzwertsatz	308
	Anhang	312
	Literaturverzeichnis	313
	Sachverzeichnis	315