

L. D. Landau · E. M. Lifschitz
Lehrbuch der Theoretischen Physik
Band V

L. D. Landau · E. M. Lifschitz

Lehrbuch der Theoretischen Physik

Der Klassiker der gesamten Theoretischen Physik für den Studenten und Wissenschaftler.

Band 1:

Mechanik

unveränderter Nachdruck der 14., korrigierten Auflage 1997, 2016, 231 Seiten, 56 Abbildungen, gebunden, ISBN 978-3-8085-5612-2

Band 2:

Klassische Feldtheorie

unveränderter Nachdruck der 12. Auflage 1992, 2014, 496 Seiten, 25 Abbildungen, gebunden, ISBN 978-3-8085-5562-0

Band 3:

Quantenmechanik

unveränderter Nachdruck der 9. Auflage 1986, 2012, 660 Seiten, 57 Abbildungen, 11 Tabellen, Leinen, ISBN 978-3-8085-5636-8

Band 4:

Quantenelektrodynamik

unveränderter Nachdruck der 7., berichtigten Auflage 1991, 2009, 628 Seiten, 25 Abbildungen, Leinen, ISBN 978-3-8085-5632-0

Band 5:

Statistische Physik Teil 1

unveränderter Nachdruck der 8., berichtigten Auflage 1991, 2016, 535 Seiten, 78 Abbildungen, gebunden, ISBN 978-3-8085-5654-2

Band 6:

Hydrodynamik

korrigierter Nachdruck der 5., überarbeiteten Auflage 1991, 2014, 705 Seiten, 136 Abbildungen, gebunden, ISBN 978-3-8085-5554-5

Band 7:

Elastizitätstheorie

unveränderter Nachdruck der 7. Auflage 1991, 2010, 223 Seiten, 32 Abbildungen, Leinen, ISBN 978-3-8085-5498-2

Band 8:

Elektrodynamik der Kontinua

unveränderter Nachdruck der 5., ergänzten Auflage 1990, 2014, 565 Seiten, 65 Abbildungen, gebunden, ISBN 978-3-8085-5500-2

Band 9:

Statistische Physik Teil 2

4., berichtigte Auflage 1992, 404 Seiten, 18 Abbildungen, Leinen, ISBN 978-3-8085-5656-6

Band 10:

Physikalische Kinetik

unveränderter Nachdruck der 2. Auflage 1990, 2012, 480 Seiten, 35 Abbildungen, Leinen, ISBN 978-3-8085-5624-5

Das **Gesamtwerk** ist auch zum günstigen Satzpreis erhältlich:

L. D. Landau · E. M. Lifschitz, **Lehrbuch der Theoretischen Physik**

ISBN 978-3-8085-5588-0



Edition
Harri 
Deutsch 

L. D. Landau • E. M. Lifschitz

Statistische Physik Teil 1

Mit 78 Abbildungen und 3 Tabellen

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsselderger Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten

Europa-Nr.: 56542

Titel der Originalausgabe:

Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицу
Статистическая физика. Часть 1

Erschienen im Verlag NAUKA, Moskau 1976 (3., von E. M. Lifschitz und L. P. Pitajewski
ergänzte Auflage)

In deutscher Sprache herausgegeben von Prof. Dr. Richard Lenk (Chemnitz) und Prof. Dr. habil.
Paul Ziesche (Dresden), übersetzt aus dem Russischen von Dr. Eberhard Jäger (Jena).

Unveränderter Nachdruck der 8., berichtigten Auflage 1991, 2016
Druck 5 4 3

ISBN 978-3-8085-5654-2

Alle Rechte vorbehalten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung außerhalb
der gesetzlich geregelten Fälle muss vom Verlag schriftlich genehmigt werden.

© 2016 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten
<http://www.europa-lehrmittel.de>

Umschlaggestaltung: Medienwerkstatt Dreimaster / www.3master.de, 60388 Frankfurt/Main
Druck: Media-Print Informationstechnologie GmbH, 33100 Paderborn

VORWORT DER HERAUSGEBER ZUR DEUTSCHEN AUSGABE

Im fünften Band dieser Enzyklopädie der modernen theoretischen Physik werden die Grundlagen der Statistischen Physik und Thermodynamik (fast ausschließlich des Gleichgewichtes) zusammen mit einem ungewöhnlich breiten Spektrum wichtiger Anwendungen entwickelt. Immer wieder beeindruckt wie es den Autoren — so auch in diesem Band — gelingt, den Bogen von der Darstellung der allgemeinen Theorie über die Beherrschung traditioneller Beispiele bis zu modernsten Anwendungen zu spannen. Selten findet man in ähnlichen Werken solche Themen wie das ideale Gas, Lösungen, Fluktuationen, Symmetrie von Kristallen, Phasenübergänge zweiter Art, kritische Phänomene, Oberflächen u. a. in so ausführlicher Darstellung. Gerade diese Breite sowie die Grundlichkeit, mit der die einzelnen Probleme behandelt werden, machen das Werk so wertvoll.

Dieser neuen deutschen Auflage liegt die dritte überarbeitete russische Auflage von 1976 zugrunde. Da es sich um eine sehr weitgehende Überarbeitung handelt, machte sich eine vollständige Neübersetzung notwendig, die in bewährter Weise von Herrn Dr. K. Jäger besorgt wurde. Wir waren bemüht, dem großen Ansehen, das dieses Werk international genießt, durch sorgfältige Redaktion der deutschen Ausgabe Rechnung zu tragen.

Herrn Prof. E. M. Lifschitz gebührt unser herzlichster Dank für seine freundliche Unterstützung bei der Vorbereitung dieser deutschen Auflage. Beim Korrekturlesen leisteten Herr Dr. W. SCHILLER und Frau M. BERNER wertvolle Hilfe.

Dresden und Karl-Marx-Stadt, im Juli 1978

P. ZIESECKE · R. LENS

VORWORT

Für die vorliegende Auflage wurde das Buch merklich ergänzt und überarbeitet; diese Arbeit wurde von mir gemeinsam mit L. P. PITAEWSKI durchgeführt.

Neu hinzugefügt wurden Paragraphen über die magnetischen Eigenschaften von Gasen, über die Thermodynamik des entarteten Plasmas, über flüssige Kristalle, über die Fluktuationstheorie der Phasenübergänge zweiter Art und die kritischen Phänomene. Wesentlich ergänzt wurden die Kapitel über die Festkörper und über die Symmetrie der Kristalle, insbesondere durch eine ausführlichere Darlegung der Theorie der irreduziblen Darstellungen der Raumgruppen bei der Anwendung auf die Physik des kristallinen Zustandes. Überarbeitet und ergänzt wurden die Paragraphen, die sich mit dem Fluktuation-Dissipationstheorem befassen.

Gleichzeitig wurden aus diesem Buch einige Paragraphen herausgenommen, die sich mit der Theorie der Quantenflüssigkeiten und mit der Theorie der schwach nicht-idealen, entarteten Gase beschäftigen. Beide Punkte hängen ja zusammen. Die Physik der Quantenflüssigkeiten, die zu einem entscheidenden Maße durch die experimentellen, pionierhaften Untersuchungen von P. L. KAPITZA und die theoretischen Arbeiten von L. D. LANDAU entwickelt wurde, weitet sich gegenwärtig zu einem ungeheuren Gebiet aus, dessen Bedeutung weit über die Grenzen seines ursprünglichen Objektes, der flüssigen Heliumisotope, hinausgeht. Eine Darstellung der Theorie der Quantenflüssigkeiten muß jetzt einen gebührenden Platz in einem allgemeinen Lehrbuch der Theoretischen Physik einnehmen, die dieser Theorie in den vorhergehenden Auflagen dieses Buches gewidmeten wenigen Paragraphen sind inzwischen unzureichend geworden.

In erheblich erweiterter Form werden sie in einem anderen Band dieses Lehrbuchs (Statistische Physik, Teil 2) eingehen, an dem L. P. PITAEWSKI und ich gegenwärtig arbeiten. In diesem Band wird eine detaillierte Darstellung der Methode der GREEN'schen Funktionen und der Diagramm-Technik gegeben, die die Entwicklung der statistischen Physik während der letzten zwanzig Jahre wesentlich bestimmten. Die Abtrennung dieser (und auch einer Reihe anderer) Fragen wird nicht nur dadurch diktiert, daß ein Einbeziehen in das vorliegende Buch zu einer übermäßigen Ausdehnung seines Umfangs und zu einer wesentlichen Änderung seines ganzen Charakters führen würde. Es handelt sich auch darum, daß diese Fragen ihrer Natur nach auch in einem starken Maße mit der Hydrodynamik und der makroskopischen Elektrodynamik zusammenhängen (es ist z. B. sinnvoll, sich bei der Behandlung der mikroskopischen Theorie der Supraleitfähigkeit auf die schon bekannte makroskopische Theorie dieser Erscheinung zu stützen). Aus diesem Grunde soll das neue Buch seinen Platz in der

Reihenfolge der Bände dieses Lehrbuchs nach der Mechanik und Elektrodynamik der Kontinua finden.

Die erste Variante des vorliegenden Buches (die damals nur die klassische Statistik enthielt) erschien im Jahre 1938. Dem heutigen Leser mag es verwunderlich erscheinen, daß die Verwendung der allgemeinen GIBBS'schen Methode in der statistischen Physik noch in den dreißiger Jahren eine Argumentation erforderte, ähnlich der, die in den hier wiedergegebenen Auszügen aus dem Vorwort zu der damaligen Auflage des Buches enthalten ist. Es ist möglich, daß gerade bei der Darstellung der allgemeinen Prinzipien und der zahlreichen Anwendungen der Statistik in einem hohen Maße die erstaunliche Breite des Gesichtskreises von LEW DAWIDOWITSCH LANSDAU sichtbar wird, seine erstaunliche Fähigkeit, den geradesten und effektivsten Weg zu finden, um alle Resultate der Theorie zu erhalten, sowohl die kleinen als auch die großen.

Schließlich möchte ich, auch im Namen von L. P. PITAJEWSKI, I. E. DSJALOSCHINSKI, I. M. LIFSCHITZ und W. L. POKROWSKI, aufrichtig für viele Diskussionen zu Fragen danken, die mit der Überarbeitung dieses Buches zusammenhängen.

Institut für Physikalische Probleme
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Moskau, im Mai 1975

E. M. LIFSCHITZ

AUS DEM VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE

Unter den Physikern ist der Irrtum ziemlich weit verbreitet, daß die statistische Physik das am wenigsten begründete Gebiet der Theoretischen Physik sei. Dabei wird gewöhnlich darauf verwiesen, daß einige Schlussfolgerungen der Statistik nicht streng mathematisch bewiesen sind, man vergißt, daß auch andere Gebiete der Theoretischen Physik ebenso unexakte Beweise enthalten, das wird aber keinesfalls als Merkmal für eine nicht ausreichende Strebhaltigkeit dieser Gebiete betrachtet.

Indessen wurde die statistische Physik, die von CLAUDE MAXWELL und BOLTZMANN geschaffen wurde, durch die Arbeiten von GIUSSI in ein logisch zusammenhängendes und geordnetes System umgewandelt. GIUSSI gab eine allgemeine Methode, die prinzipiell auf alle Aufgaben anwendbar ist, welche man in der statistischen Physik stellen kann. Leider fand die Giussische Methode nicht die gebührende Verbreitung. Der entscheidende Mangel, den die meisten gegenwärtigen Bücher über statistische Physik haben, besteht gerade darin, daß ihre Autoren, verstatt die so allgemeine Methode als Grundlage zu nehmen, sie nur nebenbei anführen.

Statistik und Thermodynamik bilden zusammen ein einheitliches Ganzes. Alle Begriffe und Größen der Thermodynamik ergeben sich natürlich, einfach und streng aus den Begriffen der Statistik. Wenn auch die allgemeinen Grundlagen der Thermodynamik ohne Statistik formuliert werden können, so fordert ihre Anwendung auf konkrete Fälle doch immer die Anwendung der Statistik.

Wir strebten in dem vorliegenden Buch danach, eine systematische Darstellung der statistischen Physik zusammen mit der Thermodynamik zu geben. Als Grundlag wurde die Giussische Methode gewählt. Alle konkreten Aufgaben der Thermodynamik und der Statistik werden mit Hilfe allgemeiner Methoden untersucht. Bei den Beweisen streben wir nicht nach mathematischer Strenge, die in der Theoretischen Physik überhaupt schwer erreichbar ist, sondern hauptsächlich danach, die gegenseitige Verknüpfung der verschiedenen physikalischen Behauptungen zu betonen.

Bei der Begründung der klassischen Statistik betrachten wir von Anfang an die statistische Verteilung für kleine Teile des Systems (für Untersysteme), nicht für geschlossene Systeme als Ganzes. Diese Methode entspricht gerade den Grundaufgaben und Zielen der physikalischen Statistik und erlaubt es, das Problem der Ergodenhypothese oder ähnlicher Hypothesen zu umgehen, das für diese Ziele nicht wirklich wesentlich ist.

Das ideale Gas wird vom Standpunkt allgemeiner Methoden als Spezialfall betrachtet. Deshalb haben wir die Boltzmannsche Methode als solche nicht dargestellt. Diese Methode kann für sich selbst nicht begründet werden; es ist insbesondere schwierig, die Einführung von a-priori-Wahrscheinlichkeiten zu begründen. Der Boltzmannsche Ausdruck für die Entropie des idealen Gases folgt aus allgemeinen Formeln der Gibbs'schen Methode.

1937—1939

L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel I. Die Grundprinzipien der Statistk	1
§ 1. Die statistische Verteilung	1
§ 2. Die statistische Unabhängigkeit	6
§ 3. Das Liouville-Theorem	8
§ 4. Die Rolle der Energie	10
§ 5. Die Dichtematrix	13
§ 6. Die statistische Verteilung in der Quantenstatistik	16
§ 7. Die Entropie	22
§ 8. Das Gesetz über das Anwachsen der Entropie (Entropiesatz)	27
Kapitel II. Die thermodynamischen Größen	32
§ 9. Die Temperatur	32
§ 10. Die makroskopische Bewegung	34
§ 11. Adiabatische Prozesse	36
§ 12. Der Druck	39
§ 13. Arbeit und Wärmering	42
§ 14. Die Enthalpie	44
§ 15. Freie Energie und freie Enthalpie	45
§ 16. Beziehungen zwischen den Ableitungen der thermodynamischen Größen	48
§ 17. Die thermodynamische Temperaturskala	61
§ 18. Der Joule-Thomson-Prozess	52
§ 19. Die maximale Arbeit	54
§ 20. Die von einem Körper, der sich in einem äußeren Medium befindet, verrichtete maximale Arbeit	55
§ 21. Thermodynamische Ungleichungen	70
§ 22. Das Prinzip von Le Chatelier	61
§ 23. Das Nernst'sche Theorem	64
§ 24. Abhängigkeit der thermodynamischen Größen von der Teilchenzahl	66
§ 25. Das Gleichgewicht eines Körpers in einem äußeren Feld	68
§ 26. Rotierende Körper	70
§ 27. Thermodynamische Beziehungen im relativistischen Gebiet	72
Kapitel III. Die Gittersche Verteilung	75
§ 28. Die Gittersche Verteilung	75
§ 29. Die Maxwell-Verteilung	78

§ 30. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für einen Oszillator	82
§ 31. Die freie Energie in der Glimsschen Verteilung 2	85
§ 32. Die thermodynamische Störungstheorie	89
§ 33. Entwicklung nach Potenzen von β	92
§ 34. Die Glimssche Verteilung für rotierende Körper	98
§ 35. Die Glimssche Verteilung mit variabler Teilchenzahl	100
§ 36. Ableitung der thermodynamischen Beziehungen aus der Glimsschen Verteilung	102
Kapitel IV. Das ideale Gas	105
§ 37. Die Boltzmann-Verteilung	105
§ 38. Die Boltzmann-Verteilung in der klassischen Statistik	107
§ 39. Stoffe von Molekülen	109
§ 40. Das ideale Gas im Nichtgleichgewichtszustand	111
§ 41. Die freie Energie eines molekularen Boltzmann-Gases	114
§ 42. Die Zustandsgleichung des idealen Gases	115
§ 43. Das ideale Gas mit konstanter Wärmekapazität	118
§ 44. Der Sadi Carnot-Prozess	122
§ 45. Das einatomige ideale Gas	125
§ 46. Das einatomige Gas. Der Einfluß des Elektroneneindringens	127
§ 47. Das zweiatomige Gas mit Molekülen aus verschiedenartigen Atomen. Die Rotation der Moleküle	129
§ 48. Das zweiatomige Gas mit Molekülen aus gleichartigen Atomen. Die Rotation der Moleküle	133
§ 49. Das zweiatomige Gas. Die Atomschwingungen	135
§ 50. Das zweiatomige Gas. Der Einfluß des Elektroneneindringens	138
§ 51. Das vielatomige Gas	140
§ 52. Der Magnetismus von Gasen	143
Kapitel V. Die Fermi- und Bose-Verteilungen	149
§ 53. Die Fermi-Verteilung	149
§ 54. Die Bose-Verteilung	150
§ 55. Fermi- und Bose-Gase im Nichtgleichgewicht	151
§ 56. Fermi- und Bose-Gase von Elementarteilchen	153
§ 57. Das entartete Elektronengas	156
§ 58. Die Wärmekapazität des entarteten Elektronengases	159
§ 59. Der Magnetismus des Elektronengases. Schwache Felder	162
§ 60. Der Magnetismus des Elektronengases. Starke Felder	165
§ 61. Das relativistische in entartete Elektronengas	167
§ 62. Das entartete Bosongas	170
§ 63. Die Wärmestrahlung 2	172
Kapitel VI. Festkörper	180
§ 64. Festkörper bei tiefen Temperaturen	180
§ 65. Festkörper bei hohen Temperaturen	184
§ 66. Die Interpolationsformel von Du V. für die Wärmekapazität	185

§ 67. Die thermische Ausdehnung fester Körper	190
§ 68. Stark anisotrope Kristalle	191
§ 69. Schwingungen des Kristallgitters	195
§ 70. Die Zustandslehre der Schwingungen	199
§ 71. Phänomene	202
§ 72. Erzeugungs- und Verächtingsoperatoren für Phänomene	205
§ 73. Negative Temperataturen	208
Kapitel VII. Reine Gase	211
§ 74. Anwendung des Verhaltens der Gase zum idealen Verhalten	211
§ 75. Entwicklung nach Besetzen der Dichte	216
§ 76. Die van der Waals-Gleichung	218
§ 77. Der Zusammenhang des Virialkoeffizienten mit der Streusumme	221
§ 78. Thermodynamik bei Gittern eines klassischen Plasmas	225
§ 79. Die Methode der Korrelationsfunktionen	228
§ 80. Thermodynamik bei Gittern eines entarteten Plasmas	230
Kapitel VIII. Das Phasengleichgewicht	236
§ 81. Bedingungen für das Phasengleichgewicht	236
§ 82. Die Formel von DAVIES-GIBBS-DAVIES	240
§ 83. Der kritische Punkt	242
§ 84. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände	245
Kapitel IX. Lösungen	248
§ 85. Systeme mit verschmelzbaren Teilchen	248
§ 86. Die Phasengrenze	249
§ 87. Verdünnte Lösungen	250
§ 88. Der osmotische Druck	252
§ 89. Bestimmung von Phasen des Lösungsmittels	253
§ 90. Das Gleichgewicht eines gelösten Stoffes in zwei Lösungsmitteln	256
§ 91. Wärmerelation und Volumenänderung beim Lösungsvorgang	258
§ 92. Lösungen starker Elektrolyte	261
§ 93. Gemische dielektrische Gase	263
§ 94. Isotopengemische	265
§ 95. Der Dampfdruck über einer konzentrierten Lösung	267
§ 96. Thermodynamische Ungleichungen für Lösungen	270
§ 97. Grenzkurven im Zustandsdiagramm	274
§ 98. Beispiele für Zustandsdiagramme	275
§ 99. Überschneidung besonderer Kurven der Gleichgewichtsoberfläche	283
§ 100. Gas und Flüssigkeit	284
Kapitel X. Chemische Reaktionen	289
§ 101. Die Beziehung für das chemische Gleichgewicht	289
§ 102. Das Massenwirkungsgesetz	290

§ 103. Die Reaktionswärme	293
§ 104. Das Ionisationsgleichgewicht	296
§ 105. Das Gleichgewicht bei der Planetbildung	298
Kapitel XI. Eigenschaften der Materie bei sehr hohen Dichten	300
§ 106. Die Zustandsgleichung der Materie bei hohen Dichten	300
§ 107. Das Gleichgewicht von Körpern mit großer Masse	303
§ 108. Die Energie eines gravitationsfreien Körpers	309
§ 109. Das Gleichgewicht eines Neutronenkugels	311
Kapitel XII. Fluktuationen	316
§ 110. Die Gauss-Verteilung	316
§ 111. Die Gauss-Verteilung für mehrere Größen	318
§ 112. Fluktuationen der thermodynamischen Grundgrößen	321
§ 113. Fluktuationen im idealen Gas	326
§ 114. Die Poisson-Formel	329
§ 115. Fluktuationen in Lösungen	331
§ 116. Raumliche Korrelation von Dichtefluktuationen	333
§ 117. Korrelation von Dichtefluktuationen im verdichteten Gas	336
§ 118. Zeitliche Korrelation von Fluktuationen	342
§ 119. Zeitliche Korrelation von Fluktuationen mehrerer Größen	345
§ 120. Die Symmetrie der kinetischen Koeffizienten	347
§ 121. Die Dissipationsfunktion	350
§ 122. Die spektrale Zerlegung von Fluktuationen	353
§ 123. Die verallgemeinerte Suszeptibilität	358
§ 124. Das Fluktuation-Dissipations-Theorem	365
§ 125. Das Fluktuation-Dissipations-Theorem für mehrere Größen	370
§ 126. Ein Operatorausdruck für die verallgemeinerte Suszeptibilität	374
§ 127. Fluktuationen der Bewegung langer Moleküle	377
Kapitel XIII. Symmetrie der Kristalle	381
§ 128. Symmetrieelemente eines Kristallgitters	381
§ 129. Das Bravais-Gitter	383
§ 130. Die Kristallsysteme	384
§ 131. Die Kristallklassen	388
§ 132. Die Raumgruppen	391
§ 133. Das reziproke Gitter	392
§ 134. Irreduzible Darstellungen der Raumgruppen	395
§ 135. Die Symmetrie gegenüber Zeitumkehrung	401
§ 136. Symmetrieeigenschaften der Normalschwingungen eines Kristallgitters	404
§ 137. Strukturen mit ein- und zweidimensionaler Periodizität	409
§ 138. Korrelationsfunktion in zweidimensionalen Systemen	413
§ 139. Orientierungssymmetrie der Moleküle	415
§ 140. Nematische und cholesterische flüssige Kristalle	419
§ 141. Fluktuationen in flüssigen Kristallen	419

Kapitel XIV. Phasenübergänge zweiter Art und kritische Phänomene	423
§ 142. Phasenübergänge zweiter Art	423
§ 143. Der Sprung der Wärmekapazität	424
§ 144. Der Einfluß eines äußeren Feldes auf einen Phasenübergang	432
§ 145. Symmetrieveränderung bei einem Phasenübergang zweiter Art.	436
§ 146. Fluktuationen des Ordnungsparameters	447
§ 147. Der effektive HAMILTON-Operator	453
§ 148. Kritische Exponenten	457
§ 149. Die Skalensingularität	463
§ 150. Isolierte und kritische Punkte des stetigen Übergangs	467
§ 151. Der Phasenübergang zweiter Art in einem zweikomplexen Gitter	472
§ 152. Die VAN DER WAALS-Theorie des kritischen Punktes	478
§ 153. Die Fluktuationstheorie des kritischen Punktes	484
Kapitel XV. Oberflächen	491
§ 154. Die Oberflächenspannung	491
§ 155. Die Oberflächenspannung von Kristallen	494
§ 156. Der Oberflächendruck	496
§ 157. Die Oberflächenspannung von Lösungen	498
§ 158. Die Oberflächenspannung von Lösungen starker Elektrolyte	500
§ 159. Die Adsorption	501
§ 160. Die Benetzung	502
§ 161. Der Kontaktwinkel	503
§ 162. Die Keimbildung bei Phasenübergängen	507
§ 163. Unmöglichkeit der Existenz von Phasen in eindimensionalen Systemen	510
Sachverzeichnis	512

EINIGE BEZEICHNUNGEN

$\hat{}$ über einem Buchstaben kennzeichnet einen Operator

Phasenraum

p, q verallgemeinerte Impulse und Koordinaten

$dp_1 dq_1 \dots dp_n dq_n$, dq_i Volumenelement des Phasenraumes (n ist die Zahl der Freiheitsgrade)

$$dF = dp dq (2\pi h)^n$$

$f \dots dF$ Integral über alle physikalisch verschiedenen Zustände

Thermodynamische Größen

Temperatur T

Volumen V

Druck P

Energie E

Entropie S

Enthalpie $H = E + PV$ (russische Übersetzung „Wärmefunktion“; Ann. d. Übersetzers)

Freie Energie $F = E - TS$

Freie Enthalpie bzw. Gibbs'sches thermodynamisches Potential $\Phi = E - TS + PV$
(im russ. Original als thermodynamisches Potential bezeichnet; Ann. d. Übersetzers)

Thermodynamisches Potential $\Omega = -PV$

Wärmekapazität C_p, C_v , molekulare Wärmekapazität c_p, c_v

Teilchenzahl N

Chemisches Potential μ

Koeffizient der Oberflächenspannung λ

Teildruck einer Oberfläche ρ

Die Temperatur ist in allen Formeln in Energieeinheiten ausgedrückt (Übergang zur Einheit Kelvin, vgl. S. 33, 116)

Hinweise auf die Nummern von Paragraphen und Formeln in anderen Bänden dieses Lehrbuches sind mit römischen Ziffern versehen:

I Band I „Mechanik“

II Band II „Feldtheorie“

III Band III „Quantenmechanik“

IV Band IV „Relativistische Quantentheorie“

VII Band VII „Elastizitätstheorie“

VIII Band VIII „Elektrodynamik der Kontinua“

IX Band IX „Statistische Physik, Teil 2“

X Band X „Physikalische Statistik“

§ 1. Die statistische Verteilung

Gegenstand der *statistischen Physik* oder, wie man kurz sagt, der *Statistik*, ist das Studium der speziellen Gesetzmäßigkeiten, die das Verhalten und die Eigenschaften makroskopischer Körper beherrschen, d. h. der Körper, die aus einer kolossalen Menge einzelner Teilchen (Atome und Moleküle) bestehen. Der allgemeine Charakter dieser Gesetzmäßigkeiten ist in erheblichem Maße davon unabhängig, durch welche Mechanik die Bewegung der einzelnen Teilchen des Körpers beschrieben wird — durch die klassische oder die Quantenmechanik. Zu ihrer Begründung braucht man in diesen beiden Fällen aber verschiedene Betrachtungen; aus Gründen der zweckmäßigen Darstellung setzen wir zunächst voraus, daß die klassische Mechanik gültig ist.

Schreiben wir soviel Gleichungen für die Bewegung eines mechanischen Systems auf, wie die Zahl der Freiheitsgrade beträgt, und integrieren sie, so erhalten wir prinzipiell hinreichende Auskunft über die Bewegung des Systems. Sind wir aber gezwungen, uns mit einem System zu befassen, das zwar den Gesetzen der klassischen Mechanik genügt, aber eine sehr große Zahl von Freiheitsgraden hat, dann stoßen wir bei der praktischen Anwendung der Methoden der Mechanik notwendigerweise darauf, eine solche Zahl von Differentialgleichungen aufzustellen, daß ihre Lösung im allgemeinen praktisch unmöglich ist. Selbst wenn es möglich wäre, diese Gleichungen allgemein zu integrieren, wäre es unmöglich, in die allgemeine Lösung die Anfangsbedingungen für die Koordinaten und Geschwindigkeiten der Teilchen einzusetzen, schon wegen der Zeit und der Papiermenge, die dazu notwendig wären.

Auf den ersten Blick könnte man daraus schließen, daß mit dem Anwachsen der Teilchenzahl die Komplexiertheit und die Verworrenheit der Eigenschaften eines mechanischen Systems unvorstellbar anwachsen müssen und daß wir in dem Verhalten eines makroskopischen Körpers keine Spur einer Gesetzmäßigkeit finden können. Das ist aber nicht so, und wir werden im weiteren sehen, daß bei sehr großen Teilchenzahlen neue eigenartige Gesetzmäßigkeiten auftreten.

Diese sogenannten *statistischen Gesetzmäßigkeiten*, die gerade durch die große Zahl der den Körper aufbauenden Teilchen bedingt sind, können auf keiner Stufe auf rein mechanische Gesetzmäßigkeiten zurückgeführt werden. Ihre spezifische Natur zeigt sich darin, daß sie bei dem Übergang zu mechanischen Systemen mit einer kleinen Zahl von Freiheitsgraden jeden Sinn verlieren. Obgleich die Bewegung von Systemen mit einer riesigen Zahl von Freiheitsgraden den gleichen Gesetzen der Mechanik unterworfen ist wie die Bewegung von Systemen mit einer kleinen Teilchenzahl, führt die Existenz einer großen Zahl von Freiheitsgraden zu qualitativ neuen Gesetzmäßigkeiten.

Die Bedeutung der statistischen Physik für eine Reihe anderer Zweige der theoretischen Physik wird dadurch bestimmt, daß wir in der Natur ständig auf makrosko-

pische Körper stoßen, deren Verhalten wegen der angegebenen Gründe nicht erschöpfend durch rein mechanische Methoden beschrieben werden kann und die statistischen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind.

Gehen wir zur Formulierung der Grundaufgabe der klassischen Statistik über, so müssen wir vor allem den Begriff des *Phasenraumes* einführen, den wir im weiteren ständig benutzen werden.

Das betrachtete makroskopische mechanische System möge s Freiheitsgrade haben. Mit anderen Worten, die Lage der Punkte dieses Systems im Raum wird durch s Koordinaten charakterisiert, die wir mit den Buchstaben q , bezeichnen werden, wobei der Index i die Werte $1, 2, \dots, s$ durchläuft. Dann wird der Zustand dieses Systems in einem gegebenen Moment durch die Werte der s Koordinaten q und der ihnen in diesem Moment entsprechenden s Geschwindigkeiten \dot{q} bestimmt. In der Statistik benutzt man gewöhnlich zur Charakterisierung eines Systems seine *Koordinaten* und *Impulse* p (letztere anstelle der Geschwindigkeiten), weil das eine Reihe äußerst wichtiger Vorteile hat. Verschiedene Zustände eines Systems kann man nämlich durch Punkte in dem sogenannten *Phasenraum* (der natürlich ein rein mathematischer Begriff ist) darstellen, auf den Koordinatenachsen dieses Raumes werden die Werte der Koordinaten und Impulse des Systems aufgetragen. Dabei hat jedes System seinen eigenen Phasenraum, dessen Dimensionszahl gleich der doppelten Zahl seiner Freiheitsgrade ist. Jeder Punkt des Phasenraumes, der bestimmten Werten der Koordinaten q , des Systems und seiner Impulse p , entspricht, stellt einen bestimmten Zustand dieses Systems dar. Im Laufe der Zeit ändert sich der Zustand des Systems, und dementsprechend wird der den Zustand des Systems widerspiegelnde Punkt des Phasenraumes (wir werden unten einfach „Phasenpunkt des Systems“ sagen) in ihm eine Linie beschreiben, die wir *Phasentrjektorie* nennen.

Wir betrachten jetzt irgendeinen makroskopischen Körper oder ein System von Körpern. Wir setzen voraus, daß das System abgeschlossen ist, d. h. nicht mit irgendwelchen anderen Körpern wechselwirkt. Wir trennen in Gedanken von diesem System einen Teil ab, der im Vergleich zum ganzen System sehr klein, aber noch makroskopisch ist; es ist klar, daß bei einer hinreichend großen Zahl von Teilchen in dem ganzen System die Zahl der Teilchen in seinem kleinen Teil noch sehr groß sein kann. Diese relativ kleinen, aber noch makroskopischen Teile werden wir *Untersysteme* nennen. Ein Untersystem ist wieder ein mechanisches System, aber schon nicht mehr abgeschlossen, sondern allen möglichen Wirkungen seitens der übrigen Teile des Systems ausgesetzt. Wegen der riesigen Zahl der Freiheitsgrade dieser restlichen Teile haben diese Wechselwirkungen einen komplizierten und verworrenen Charakter. Deshalb ändert sich der Zustand des betrachteten Untersystems zeitlich auf eine sehr komplizierte und verwickelte Weise.

Die exakte Bestimmung des Verhaltens eines Untersystems ist nur dadurch möglich, daß das mechanische Problem des ganzen abgeschlossenen Systems gelöst wird, d. h. durch Aufstellung und Lösung aller Differentialgleichungen der Bewegung bei gegebenen Anfangsbedingungen, was, wie schon bemerkt wurde, eine unlösbare Aufgabe ist. Glücklicherweise gibt gerade der außerordentlich komplizierte Gang der Zustandsänderungen der Untersysteme, der die Methoden der Mechanik unbrauchbar macht, die Möglichkeit an die Lösung dieser Aufgabe von einer anderen Seite her anzugehen.