

Theoretische Physik

Band 9

Walter Greiner
Ludwig Neise
Horst Stöcker

**Thermodynamik
und
Statistische
Mechanik**



Verlag Harri Deutsch

Theoretische Physik
Band 9
Walter Greiner/
Ludwig Neise / Horst Stöcker
Thermodynamik und
Statistische Mechanik

Walter Greiner

Theoretische Physik

Band 1: Mechanik, Teil 1

Band 2: Mechanik, Teil 2

Band 3: Elektrodynamik

Band 4: Quantenmechanik, Teil 1: Einführung

Band 5: Quantenmechanik, Teil 2: Symmetrien

Band 6: Relativistische Quantenmechanik, Wellengleichungen

Band 7: Quantenelektrodynamik

Band 8: Eichtheorie der schwachen Wechselwirkung

Band 9: Thermodynamik und Statistische Mechanik

Band 10: Quantenchromodynamik

Ergänzungsbände

Band 2A: Hydrodynamik

Band 3A: Spezielle Relativitätstheorie

Band 4A: Quantentheorie, Spezielle Kapitel

Band 7A: Feldquantisierung

In Vorbereitung

Physik der Elementarteilchen, Theoretische Grundlagen

Modelle der Elementarteilchen

Kernmodelle

Quantenstatistik

Allgemeine Relativitätstheorie und Gravitation

Theoretische Physik

Band 9

Walter Greiner
Ludwig Neise
Horst Stöcker

Thermodynamik und Statistische Mechanik

Ein Lehr- und Übungsbuch

Mit zahlreichen Abbildungen, Beispielen
und Aufgaben mit ausführlichen Lösungen

2. völlig überarbeitete und erweiterte Aufl. 1993



Verlag Harri Deutsch

Professor Dr. rer. nat. Dr. h. c. mult. Walter Greiner ist Direktor des Instituts für Theoretische Physik der Universität Frankfurt am Main.
Dr. phil. nat. Ludwig Neise ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg.
Professor Dr. phil. nat. Horst Stocker ist Professor für Theoretische Physik an der Universität Frankfurt.

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Theoretische Physik. - Teil 9. / Frankfurt am Main : Deutsch.
Ed. 9. Greiner, Walter: Thermodynamik und statistische
Mechanik. - 2. Aufl. - 1991

Greiner, Walter:

Thermodynamik und statistische Mechanik : mit Beispielen
und Aufgaben mit ausführlichen Lösungen / Walter Greiner,
Ludwig Neise, Horst Stocker. - 2. Aufl. - Thun, Frankfurt am
Main : Deutsch, 1993

(Theoretische Physik : Bd. 9)

ISBN 3-8171-1862-9

Hr.: Neise, Ludwig; Stocker, Horst.

ISBN 3-8171-1862-9

© 1993 Verlag Birkh. Deutsch. - Thun und Frankfurt am Main

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der Vervielfältigung
des Buches - oder von Teilen davon - sind vorbehalten.

Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in
irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder im anderen Verfahren), auch nicht für
Zwecke der Unterrichtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung
elektronischer Systeme verarbeitet, weitergeleitet, zwischengespeichert oder in
irgendeiner Weise in öffentlichen Zugängen unterliegen dem
Strafgesetzbuch des Urheberrechtsgesetzes.

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage

Die Theoretische Physik ist eine aufbauende, breit gefächerte Wissenschaft geworden. Es ist für den jungen Studenten schwer, vor der Fülle des zu Erforschenden nicht zurückzuschrecken und sich vielfach systematisch einen Überblick über das weite Feld von der Mechanik über die Elektrodynamik, die Quantentheorie, Feldtheorie, Kern- und Schwerionenphysik, Thermodynamik und Statistische Mechanik, Festkörperphysik, bis hin zur Physik der Elementarteilchen zu verschaffen.

Das alles soll außerdem in acht bis zehn Semestern einschließlich einer anfordernden Diplomarbeit geschafft werden. Dies ist nur möglich, wenn die akademischen Lehrer naheliegen, die Studenten frühzeitig in die neuen Disziplinen einweisen, Interesse und Begeisterung zu wecken, wodurch wichtige zusätzliche Kräfte frei werden.

An der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main haben wir daher schon seit 1965 die Theoretische Physik in das 1. Studiensemester verlegt. Dabei werden die Mechanik 1 und 2, die Elektrodynamik, die Einführung in die Quantentheorie in einem Grundkurs vor dem Vorliegen in Verbindung mit vielen mathematischen Erläuterungen und Ergänzungen gelehrt. Nach dem 1. Semester sind Quantentheorie 2, Thermodynamik und Statistische Mechanik, Relativistische Quantentheorie und Quantenelektrodynamik (Einführung in die Quantenfeldtheorie), Pflichtenlehren. Neben diesem Grundkurs durch die Theoretische Physik werden eine ganze Reihe Ergänzungen und Spezialvorlesungen regelmäßig angeboten. Dazu gehören beispielsweise die Hydrodynamik, klassische Feldtheorie, Theoretische Optik, Theorie des Streuprozesses, Allgemeine Relativitätstheorie, Theorie der schwachen Wechselwirkung, Theorie der Elementarteilchen usw. Einige davon, wie z.B. die zweimonatigen Vorlesungen über Theoretische Kernphysik bzw. Theoretische Festkörperphysik gehören auch zu den Pflichten für das Diplom in Physik.

Wir stellen hier die Thermodynamik und Statistische Mechanik vor. Sie ist so gehalten wie die anderen Grundvorlesungen auch. Zusammen mit ausführlichen Erläuterungen des notwendigen mathematischen Werkzeuges, vielen Beispielen und durchgerechneten Aufgaben, versuchen wir den Stoff so klar und interessant wie möglich darzustellen. Die Thermodynamik und Statistische Mechanik legt das Hauptgewicht auf das mikroskopische Verständnis der makroskopischen Vorgänge. Trotzdem wurde die (b) viele Anwendungen in Physik, Chemie und Technik wichtige Thermodynamik nicht vernachlässigt, allerdings wird schon im ersten Teil Thermodynamik immer wieder die – im II. Teil des Buches ausführlich diskutierte – statistische Interpretation der Temperatur- und Entropiebegriffe dargestellt. Thermodynamische Maschinen, Phasenübergänge und chemische Reaktionen werden anhand zahlreicher Beispiele und Aufgaben erläutert. Die Transformationsbeziehungen der verschiedenen thermodynamischen Potentialien und die Maxwell-Relationen vertiefen das Gesserte.

Im Teil II dieses Buches können wir auf die statistische Mechanik stellen die Einstein-Methode vor und untersuchen das mikrokanonische, kanonische und großkanonische

Ensemble. Die Anwendungen der verschiedenen Eisensalze auf zahlreiche wichtige Probleme (wie Eisen und rote Gase, Fluoridation, Peramagnetismus und Phasenübergänge) werden ausführlich besprochen.

Im letzten Teil des hier vorliegenden Bandes geben wir einen Überblick über ein hochaktuelles Gebiet des Phasenübergangs: Mayers Clusterentwicklung, Ising- und Heisenberg-Modelle bilden die Basis für die aktuelle Forschungsarbeit in diesem und anderen Gebieten (man denke z. B. an Modelle des menschlichen Gehirns und lebende Computer).

Das alles sind Themen, die junge Physiker interessieren und ihnen zeigen, daß man schon im 6. Semester an Fragen der Spitzenforschung herangeführt werden kann.

Wir bedanken uns bei Frau Ingrid Pantke und Frau Ellen Pfister für ihre große Hilfe beim Tippen der Texte und bei Frau Brigitte Ulschig für das Anfertigen der zahlreichen Figuren.

Unser besonderer Dank gilt unseren Mitarbeitern Jürgen Fink, Carsten Greiner und Dirk Rindke für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung des Manuskriptes, die Überarbeitung der zahlreichsten Aufgaben und Beispiele, und für viele wichtige Anregungen.

Schließlich sprechen wir die Hoffnung aus, daß auch diese Vorlesung viele Freunde findet.

Frankfurt am Main, im August 1987

Walter Greiner
Ludwig Nuss
Hans Stöcker

Vorwort zur 2. Auflage

Der große Erfolg des Lehr- und Übungsbuches über Thermodynamik und Statistik hat uns zu einer zweiten Auflage ermutigt. Angeregt durch Rückfragen der Studenten während der Vorlesungszeit und Zuschriften haben wir uns zu einer Überarbeitung entschlossen. Neben vielen zusätzlichen Erläuterungen und Bemerkungen am den Festkörperphysik und der Physik der Flüssigkeiten und Gase haben wir weiterführende Abschnitte und Kapitel eingeführt, wie z.B. eine erweiterte Diskussion des Maxwell'schen Dämonen oder die Beschreibung des Anregungsschemas von Atomen. Ein neues Kapitel über die Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik (Kapitel 5) faßt noch einmal die wichtigsten Grundfunktionen zusammen. Kapitel 10 diskutiert die Unterscheidung in der Behandlung von globalen und lokalen Gleichgewichten, was uns in die Nähe der Nichtgleichgewichtsthermodynamik und zur Behandlung stationärer Systeme führt. Dies ist zum Beispiel wichtig bei hochangeregten Festkörpern und Fluiden (Lasersysteme) und spielt eine bedeutende Rolle bei der Beschreibung von Schwarzschildsternen oder des Kollapses von Sternen, wo man nicht mehr von globalem Gleichgewicht ausgehen kann, aber hofft, daß sich das System nach kurzer Zeit zumindest lokal equilibriert.

Ein neuer Abschnitt über die Erweiterung der Ensembletheorie befaßt sich mit Systemen, die zusätzliche kollektive Eigenschaften, wie z.B. mittlerer Gesamtimpuls, besitzen. Dies ist z.B. interessant für die Behandlung von strömenden Systemen und liefert uns wichtige Hilfsmittel zur Beschreibung von Systemen in verschiedenen Inertialsystemen. Dieses Problem wird dann in Kapitel 12 relativistisch behandelt. Die relativistische Thermodynamik hat ihre Bedeutung in der Beschreibung von hochangeregter Kernmaterie in relativistischen Schwarzschildsternen, was sie zur Zeit am Beispiel in Berkeley und am SES in Darmstadt experimentell untersucht wird. In Kapitel 16 wird auf die Grundlagen der Streutheorie eingegangen: Wirkungsquerschnitt und mittlere freie Weglänge sind wichtige Grundbegriffe für die Beschreibung von Stößen und treffen somit direkt in die Problematik der Beschreibung von Schwarzschildsternen. Das alles sind Theorien, die zeigen, wie sich der Stoff von Grundvorlesungen direkt weiterleiten läßt in die Problemstellungen moderner Physik.

Bei der Behandlung dieser neuen Themen stellte sich das Problem, daß eine gebührende Behandlung aller Themen den Umfang dieses Bandes sprengen würde. Wir haben uns entschieden, die Quantenstatistik mit ihren Fülle von Anwendungen in Festkörperphysik (Halbleiter und Leiter), Clusterphysik, Physik der Flüssigkeiten und Gase, Atomphysik, Quantenoptik (Laser und Maser), Astrophysik, Kernphysik und anderen Bereichen weitgehend herauszunehmen. Sie wird Gegenstand eines eigenen Vorlesungs sein, die in Kürze als Band 9A dieser Reihe erscheinen wird. Da wir aber die Grundbegriffe der Quantenstatistik für außerordentlich wichtig halten, haben wir uns entschlossen, diese in relativ knapper Form in diesem Band zu behalten.

Wir danken den Herren Dr. Georg Polert, Dr. Dirk Raschke und Dr. Christoph Hartnack für wertvolle Hilfe bei der Umarbeitung des Buches, letztgenanntem ferner für die Überwachung der Drucklegung. Weiterhin gilt unser Dank Frau Bettina Gold-Hartnack für das Schreiben des gezeichneten Manuskripts und Frau Astrid Steidl für das Anfertigen von Figuren.

Schließlich sprechen wir die Hoffnung aus, daß die Vorlesung über Thermodynamik und Statistik in der neuen Form wieder viele Freunde finden wird.

Frankfurt am Main, im Mai 1983

Walter Greiner
Ludwig Neise
Hans Stöcker

Inhaltsverzeichnis

I. Thermodynamik	1
1 Gleichgewicht und Zustandsgrößen	2
1.1 Einführung	2
1.2 Systeme, Phasen und Zustandsgrößen	3
1.3 Gleichgewicht und Temperatur – Der Nullte Hauptsatz	6
1.4 Kinetische Theorie des idealen Gases	17
1.5 Druck, Arbeit und chemisches Potential	16
1.6 Wärme und Wärmekapazität	10
1.7 Zustandsgleichung realer Gase	22
1.8 Spezifische Wärme	27
1.9 Zustandsänderungen – reversible und irreversible Prozesse	29
1.10 Exakte und inexacte Differentials, Kurvenintegration	33
2 Die thermodynamischen Hauptsätze	41
2.1 Der 1. Hauptsatz	41
2.2 Der Carnotsche Kreisprozess und die Entropie	49
2.3 Die Entropie und der 2. Hauptsatz	54
2.4 Mikroskopische Interpretation der Entropie und des 2. Hauptsatzes	56
2.5 Globales und lokales Gleichgewicht	68
2.6 Thermodynamische Maschinen	68
2.7 Der Maxwell'sche Dämon	81
2.8 Euler-Gleichung und Gibbs' Duhem-Relation	84
3 Phasenumwandlungen und chemische Reaktionen	89
3.1 Die Gibbs'sche Phasennetze	89
3.2 Phasengleichgewicht und Maxwell-Konstruktion	96
3.3 Das Massenwirkungsgesetz	100
3.4 Anwendungen der Hauptsätze	111

4 Thermodynamische Potentiale	119
4.1 Prinzip der maximalen Entropie – Prinzip der minimalen Energie	119
4.2 Entropie und Energie als thermodynamische Potentiale	121
4.3 Die Legendre-Transformation	123
4.4 Die freie Energie	127
4.5 Die Enthalpie	133
4.6 Die freie Enthalpie	140
4.7 Das großkanonische Potential	149
4.8 Die Transformation aller Variablen	150
4.9 Die Maxwell-Relationen	151
4.10 Jacobi-Transformationen	161
4.11 Thermodynamische Stabilität	164
4.12 Standard-Potentiale und Nernstscher Wärmesatz	167
II. Statistische Mechanik	181
5 Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik	182
6 Zahl der Mikrozustände Ω und Entropie S	194
6.1 Grundlagen	194
6.2 Der Phasenraum	196
6.3 Statistische Definition der Entropie	196
6.4 Gibbssches Paradoxon	205
6.5 Quatenmechanische Abzählung von Ω	208
7 Ensembletheorie und mikrokanonisches Ensemble	219
7.1 Die Phasenraumlichtkegel-Ergodentheorie	219
7.2 Liouvilles Theorem	223
7.3 Das mikrokanonische Ensemble	225
7.4 Die Entropie als Ensemblegröße	229
7.5 Die Unschärferelation	230
8 Das kanonische Ensemble	242
8.1 Allgemeine Begründung des Gibbsschen Korrekturfaktors	248
8.2 Systeme nichtwechselwirkender Teilchen	256
8.3 Berechnung von Observablen als Ensemblemittel	264
8.4 Der Zusammenhang von mikrokanonischem und kanonischem Ensemble	291

8.5	Fluktuationen	297
8.6	Virialsatz und Ayrton-Bianchi-Satz	301
8.7	Kanonisches Ensemble als Mittelwert aller möglichen Verteilungen	307
9	Anwendungen der Boltzmann-Statistik	316
9.1	Quantensysteme in der Boltzmann-Statistik	316
9.2	Thermodynamik	324
9.3	Negative Temperaturen in Zwei-Niveau-Systemen	331
9.4	Gase mit innerem Freiheitsgraden	336
9.5	Angeregte Zustände in Molekülen, Atomen und Atomkernen	346
10	Globales und lokales Gleichgewicht	355
10.1	Druck und Dichteverteilung in Materie	356
11	Das großkanonische Ensemble	371
11.1	Fluktuationen im großkanonischen Ensemble	381
III	Reale Gase, Quantengase und Phasenübergänge	391
12	Relativistische Thermodynamik	392
12.1	Relativistisches ideales Gas im kanonischen Ensemble	392
12.2	Nichtrelativistische Erweiterung der Ensembletheorie	398
12.3	Relativistisches ideales Gas im großkanonischen Ensemble	408
13	Bosonen und Fermionen	422
13.1	Der Symmetriecharakter von Vielteilchenwellenfunktionen	422
13.2	Großkanonische Beschreibung idealer Quantensysteme	430
14	Ideale Quantengase	443
14.1	Das ideale Bose-Gas	443
14.2	Ultras-relativistisches Bose-Gas	454
14.3	Ideales Fermi-Gas	470
15	Reale Gase	477
15.1	Mayers Clusterentwicklung	480
15.2	Virialentwicklung	492
16	Mittlere freie Weglänge, Stoßzeit und Wirkungsquerschnitt	494

17 Klassifizierung von Phasenübergängen	502
17.1 Theorien der übereinstimmenden Zustände	510
17.2 Kritische Indizes	512
17.3 Beispiele für Phasenübergänge	513
18 Die Modelle von Ising und Heisenberg	528
A Geschichtliche Entwicklung der Thermodynamik	553
B Physikalische Maßeinheiten in der Thermodynamik	560
C Literatur zum Themenkreis	565
Sachwortverzeichnis	568

Aufgaben und Beispiele

Beispiel	1.1	Ideales Gas	10
Beispiel	1.2	Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung	14
Aufgabe	1.3	Molvolumen und Gewicht von Luft	18
Beispiel	1.4	Isotherme Expansion	20
Beispiel	1.5	Ein einfaches Differential	24
Beispiel	1.6	Integrierender Faktor	26
Aufgabe	1.7	Exakte und inexacte Differentiale	27
Beispiel	2.1	Innere Energie mit totales Differential	43
Beispiel	2.2	Adiabatengleichung	43
Aufgabe	2.3	Adiabatenänderung für ideale und van-der-Waals-Gase	49
Beispiel	2.4	Entropie eines idealen Gases	55
Beispiel	2.5	Mikrozustände in einem einfachen System	61
Beispiel	2.6	Zur gleichen Wahrscheinlichkeit aller Mikrozustände	62
Aufgabe	2.7	Mischungstemperaturen	73
Aufgabe	2.8	Zinnrohleitung	74
Aufgabe	2.9	Der Wirkungsgrad eines Otto- und eines Diesel-Motors	76
Beispiel	2.10	Chemisches Potential des idealen Gases	80
Aufgabe	2.11	Feder-Gleichung für ein ideales Gas	88
Beispiel	3.1	Clausius-Clapeyron-Gleichung	92
Aufgabe	3.2	Dampfdruck eines Flüssigkeit	93
Aufgabe	3.3	Berechnung des Tripelpunktes von Wasser	95
Aufgabe	3.4	Raoult'sches Gesetz: Siedepunktveränderung	104
Aufgabe	3.5	Dampfdruck	109
Aufgabe	3.6	Henry-Dalton'sches Gesetz	108
Aufgabe	3.7	Dampfdruck eines Gemisches	110
Aufgabe	3.8	Osmotischer Druck	111
Aufgabe	3.9	Innere Energie des van-der-Waals-Gases	115
Aufgabe	3.10	Entropie des van-der-Waals-Gases	116
Aufgabe	3.11	Gleichgewichtskonzentration von Jod und Wasserstoff	127
Beispiel	4.1	Die Entropie des idealen Gases	123
Beispiel	4.2	$f(x) = x^2$	126
Beispiel	4.3	$f(x) = x^3$	126

Beispiel	4.4	Rücktransformation	126
Beispiel	4.5	Füllung aus einer Lösung	130
Beispiel	4.6	Freie Energie des idealen Gases	131
Beispiel	4.7	Enthalpie des idealen Gases	135
Aufgabe	4.8	Berechnung der Zustandsgleichungen aus der Enthalpie	136
Beispiel	4.9	Bruckenthalpie	140
Beispiel	4.10	Ereie-Enthalpie des idealen Gases	142
Aufgabe	4.11	Gibbs-Helmholtz-Gleichung	143
Aufgabe	4.12	Dissociation von Wasser	147
Beispiel	4.13	Wärmekapazitäten	153
Beispiel	4.14	Joule-Thomson-Experiment	155
Aufgabe	4.15	Mechanisches Gleichgewicht in einem Kolben	159
Beispiel	4.16	Berechnung von C_p aus der Entropie	161
Beispiel	4.17	Joule-Thomson-Koeffizient	164
Aufgabe	4.18	Prinzip von Le Chatelier	165
Beispiel	4.19	Thermodynamische Potentiale von H_2O	176
Aufgabe	2.1	Mittelwert der geometrischen Verteilung	197
Beispiel	6.1	Harmonischer Oszillator	198
Beispiel	6.2	Die statistische Berechnung der Entropie des idealen Gases	201
Aufgabe	6.3	Zustandsgleichungen des idealen Gases	217
Beispiel	7.1	Bewegung in einer Dimension	232
Aufgabe	7.2	Entropie der Gauss-Verteilung	233
Beispiel	7.3	Ultraschallverbreitendes Gas	235
Aufgabe	7.4	Harmonische Oszillatoren	240
Beispiel	8.1	Ideales Gas im kanonischen Ensemble	251
Aufgabe	8.2	Ultraschallverbreitendes Gas	253
Aufgabe	8.3	Harmonische Oszillatoren im kanonischen Ensemble	254
Beispiel	8.4	Das ideale Gas	257
Aufgabe	8.5	Mittlere und wahrscheinlichste Geschwindigkeit	258
Aufgabe	8.6	Geschwindigkeitsverteilung eines anfließenden Gases	260
Beispiel	8.7	Mittelwerte von Ein- und Zweiteilchen-Oberflächen	260
Beispiel	8.8	Der Druck als Mittelwert	260
Beispiel	8.9	Phasenraumfichten und Korrelationsfunktionen	274
Beispiel	8.10	Phasenraumfichte des idealen Gases	283
Aufgabe	8.11	Barometrische Höhenformel	284
Aufgabe	8.12	Relativimpuls im idealen Gas	285
Aufgabe	8.13	Mittlerer Abstand zweier Teilchen	287
Beispiel	8.14	Ideales Gas	294
Aufgabe	8.15	Zustandsdichte für N harmonische Oszillatoren	296
Beispiel	8.16	Virialzustand und ideales Gas	300

Beispiel	9.1	N quantenmechanische harmonische Oszillatoren	358
Beispiel	9.2	Ionenungleichgewicht in Natriumdampf	352
Beispiel	10.1	Druck- und Dichteverteilung in einem Stern	304
Aufgabe	10.2	Druckverteilung in einem Planeten	302
Aufgabe	10.3	Druckverteilung in der Atmosphäre	308
Beispiel	11.1	Das ideale Gas im makroskopischen Ensemble	370
Aufgabe	11.2	Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(N)$	288
Beispiel	12.1	Verallgemeinerte Zustandsumme	405
Aufgabe	12.2	Impulsverteilung in einem Gasstrahl	407
Beispiel	12.3	Kanonische Zustandsumme im relativistischen Fall	409
Aufgabe	12.4	Relativistische mittlere Geschwindigkeit	414
Beispiel	12.5	Energie-Impuls-Tensor	420
Beispiel	13.1	Normierung der symmetrischen Zweiteilchenwellenfunktion	426
Beispiel	14.1	Plancksche Strahlungsformel	457
Beispiel	14.2	Einstein- und Debye-Model	403
Beispiel	15.1	Das Sattelpunkt-Prinzip	479
Aufgabe	16.1	Stoffentwurf mittels tiefer Welllänge	497
Beispiel	16.2	Vorbereitung von Spinzuständen in Gasen	498
Beispiel	18.1	Ising-Modell in einer Dimension	531
Beispiel	18.2	Ising-Modell in der mittleren Feld-Näherung	537
Aufgabe	18.3	Heisenberg-Modell in der mittleren Feld-Näherung	545
Beispiel	18.4	Ordnungs-Übergangs-Phasenübergang im Ising-Modell	549

Teil I: Thermodynamik

1 Gleichgewicht und Zustandsgleichung	2
2 Die thermodynamischen Hauptsätze	41
3 Phasenübergängen und chemische Reaktionen	89
4 Thermodynamische Potentiale	119

Kapitel 1

Gleichgewicht und Zustandsgrößen

1.1 Einführung

Die theoretische Beschreibung von Systemen, die sich aus sehr vielen Teilchen zusammensetzen, steht im Mittelpunkt dieses Bandes der Reihe "Theoretische Physik". Wir finden solche Vielteilchensysteme überall in der Natur, seien es die Atome und Moleküle in den der täglichen Erfahrung zugänglichen Gasen, Flüssigkeiten, Festkörpern und Plasmen oder seien es die Elektronenpaarungswirbel in Halbleitern und Metallen.

In ungebrannten Sonnen finden sich das Elektronengas (in den weißen Zwergen) sowie die aus vielen Neutronen und Protonen bestehende Kernmaterie (im Zentrum von Neutronensternen und in Supernovae-Explosionen). Im Urknall entstand unser gesamtes Universum aus einem Vielteilchenzustand von Leptonen, Quarks und Gluonen.

Im folgenden werden wir sehen, daß diese ganz verschiedenen Systeme gemeinsamen physikalischen Gesetzmäßigkeiten gehorchen. Wir werden insbesondere die Eigenschaften solcher Vielteilchensysteme im thermischen Gleichgewicht besprechen. Das Schwerpunkt ist im vorliegenden Band auf die mikroskopische Betrachtungsweise der statistischen Mechanik gelegt. Die klassische makroskopische Thermodynamik soll wegen ihrer großen Bedeutung jedoch nicht zu kurz kommen. Die Begriffsabstimmungen der Thermodynamik sind sehr allgemein und weitgehend unteilnehmbar, so daß sie in vielen Gebieten der Physik und Technik zur Anwendung kommen.

Aufgabe der Thermodynamik ist es, geeignete physikalische Größen (die Zustandsgrößen) zu definieren, welche die makroskopischen Eigenschaften der Materie den sogenannten Makrozustand möglichst eindeutig kennezeichnen und allgemeingültige Beziehungen (die Zustandsgleichungen und Hauptsätze) zwischen diesen Variablen aufzustellen. Ausgehend von der täglichen Erfahrung werden dabei Beziehungen, die offenbar unabhängig von einem speziellen physikalischen System immer gelten, axiomatisch in der Form der Hauptsätze am Anfang gestellt. Zunächst müssen wir also eine Reihe von Zustandsgrößen definieren, um dann die Hauptsätze, z.B. Energieerhaltung und Entropiesatz, formulieren und begründen zu können. Dazu kommt aber noch eine Fülle von empirisch erfaßten Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen (Zustandsgleichungen), die nur für speziell physikalische Systeme richtig sind. Es genügt dann, einige wenige Zustandsgrößen festzulegen, die man als Zustandsvariable bezeichnet, so daß alle übrigen Zustandsgrößen bestimmte, genau definierte Werte haben, die von den gewählten Zustandsvariablen abhängen. Eine Begründung, warum

eine bestimmte Zustandsgleichung für ein System zutrifft, kann und will die Thermodynamik nicht geben. Sie beschränkt sich darauf, bei einer gegebenen Zustandsgleichung Aussagen über andere Zustandsgrößen zu machen. Es ist schon sehr wertvoll zu wissen, daß eine Zustandsgleichung überholt veraltet (ohne daß man sie explizit angeben konnte), um bestimmte allgemeine Zusammenhänge zu erklären.

In der Allgemeinheit der Thermodynamik, die sich auf nur wenige Erhaltungssätze stützt, liegt auch gleichzeitig eine wesentliche Beschränkung. Die Zustandsgrößen werden phänomenologisch durch eine Meßvorschrift definiert. Über die mikroskopischen Ursachen und Interpretationen, die zumeist unabhilflos sind, kann die Thermodynamik keine Aussage machen. Speziell die sehr anschauliche Deutung des centralen Begriffs der Wärme mit Hilfe der statistischen, thermischen Bewegung der Teilchen wird in der Thermodynamik nicht behandelt. Dennoch werden wir verheißungsvoll bestimmte Zusammenhänge um anschaulich verstehen können, in dem wir auf mikroskopische Vorstellungen verzichten. Wie schon oben erwähnt, beschäftigen wir uns mit Gleichgewichtszuständen. Wir werden daher diesen Grundbegriff präzise besser und gegen starrstarre Zustände bzw. Nichtgleichgewichtszustände abgrenzen. Wegen dieser Beschränkung ist die Gleichgewichts-Thermodynamik nicht in der Lage, Aussagen über den zeitlichen Ablauf von Prozessen zu machen. Dennoch ist es möglich, allein durch Vergleich von Gleichgewichtszuständen zu entscheiden, ob ein Prozeß ablosbar sein kann. Dabei wird ausgiebig vom Konzept der infinitesimalen Zustandsänderung Gebrauch gemacht. Da es sich in der Thermodynamik zumeist um Einaktoren von mehreren Variablen handelt, werden wir uns mit Differentialen und Kurvenintegralen zu tun haben. Wir werden uns dabei nicht so sehr um mathematische Exaktheit als vielmehr um eine Einsicht in die physikalischen Grundlagen bemühen. Von vielen Studenten wird die Thermodynamik als sehr abstrakt und "trocken" empfunden. Wir haben daher hier, wie in den übrigen Büchern dieser Reihe, eine Vielzahl von illustrierenden Beispielen und Aufgaben mit aufgeworfen, welche die allgemeinen Zusammenhänge der Thermodynamik veranschaulichen sollen.

1.2 Systeme, Phasen und Zustandsgrößen

Der Begriff eines thermodynamischen Systems besetzt einer näheren Definition. Wir verstehen darunter eine beliebige Menge von Materie, deren Eigenschaften durch die Angabe bestimmter makroskopischer Variablen eindeutig und vollständig beschrieben werden können. Diese Materie ist durch physikalische Wände gegen die Umgebung abgegrenzt. Werden weitere sinnvolle Forderungen an diese Wände (Behälter) gestellt, so unterscheidet man:

a) isolierte oder abgeschlossene Systeme

Diese sind gegen jede Wechselwirkung mit der Umgebung abgeschlossen. Der Behäl-

tre muss für jede Form von Energie und Materie durchlässig sein. Insbesondere ist für ein solches System die Gesamtenergie E (mechanisch, elektrisch etc.) eine Erhaltungsgröße und kann daher zur Kennzeichnung des Makrozustandes verwendet werden, ebenso wie die Teilchenzahl N und das Volumen V .

b) geschlossene Systeme

Hier ist nur ein Energieaustausch mit der Umgebung zugelassen, jedoch kein Materieaustausch. Die Energie ist daher keine Erhaltungsgröße mehr.

Vielmehr wird die aktuelle Energie des Systems durch den Energieaustausch mit der Umgebung schwanken. Im Gleichgewicht des geschlossenen Systems mit seiner Umgebung wird sich jedoch ein bestimmter Mittelwert der Energie einstellen, welcher mit der Temperatur des Systems bzw. der Umgebung zusammenhängt. Zur Kennzeichnung des Makrozustandes kann neben N und V die Temperatur verwendet werden.

c) offene Systeme

Diese Systeme können sowohl Energie als auch Materie mit ihrer Umgebung austauschen. Weder Energie noch Teilchenzahl sind daher Erhaltungsgrößen.

Befindet sich das offene System im Gleichgewicht mit der Umgebung, so stellen sich bestimmte Mittelwerte der Energie und der Teilchenzahl ein, welche mit der Temperatur und dem chemischen Potential zusammenhängen. Man kann statt diesem Temperatur und chemisches Potential (die Definition folgt in den nächsten Abschnitten) zur Kennzeichnung des Makrozustandes verwenden.

Es ist klar, daß zumindest das abgeschlossene System eine Identifizierung darstellt, denn in der Realität ist ein Energieaustausch mit der Umgebung streng nicht zu verhindern. Mit Hilfe von gut isolierten Gefäßen (Dewar-Gefäße) lassen sich abgeschlossene Systeme aber näherungsweise verwirklichen.

2000 Im Eigenschaften eines Systems in allen Teilen gleich, so nennt man es *homogen*. Ändern sich die Eigenschaften jedoch an bestimmten *Grenzflächen* sprunghaft, so ist das System *heterogen*. Man bezeichnet die homogenen Teile eines heterogenen Systems als *Phasen* und die trennenden Grenzflächen als *Phasengrenzflächen*. Ein typisches Beispiel für ein solches System ist ein geschlossenes Topf mit Wasser, Wasserdampf

¹ Dieser Sir James Clerk Maxwell im Fach 22.8.1842, post. London 27.3.1929, war Professor in Cambridge und an der Royal Institution in London. Er befaßte sich mit Spannungsflüssen, insbesondere die spezifische Wärmekapazität von Kohlenstoff bei hohen Temperaturskizzen, und arbeitete vor allem an der Visionsflüchtigkeit. Dabei entdeckte er das passungsgerechte Verhalten von flüssigen Körpern und konnte mit einer großen Verdünnungsgrenze (0,00770 centimale Wasserdampf in Blasen) mit hoher Form zuordnen. Kohlenstoff ausfälligen in das Vakuumumgebungsfeld von Westwood (abgegeben), das in die Temperaturverteilung (Dewar-Gefäß).