

Frederick Reif

Statistische Physik und Theorie der Wärme

Bearbeitung und wissenschaftliche Redaktion
der deutschsprachigen Ausgabe
W. Muschik

übersetzt von
K.-P. Charlé · W. Muschik · H.U. Zimmer · J. Zwanzger

Dritte, durchgesehene Auflage



Walter de Gruyter · Berlin · New York 1987

Inhalt

1. Einführung in die statistische Methode	1
Zufallsbewegung und Binomialverteilung	6
1.1 Elementare statistische Begriffe und Beispiele	6
1.2 Das einfache Problem der eindimensionalen Zufallsbewegung	9
1.3 Mittelwerte	14
1.4 Berechnung von Mittelwerten für das Problem der Zufallsbewegung	17
1.5 Wahrscheinlichkeitsverteilung für großes N	21
1.6 Gaußsche Wahrscheinlichkeitsverteilungen	25
Allgemeine Diskussion der Zufallsbewegung	29
1.7 Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit mehreren Variablen	29
1.8 Bemerkungen zu kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen	31
1.9 Allgemeine Berechnung von Mittelwerten für die Zufallsbewegung	37
*1.10 Berechnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung	41
1.11 Wahrscheinlichkeitsverteilung für großes N	44
Ergänzende Literatur	46
Aufgaben	47
2. Statistische Beschreibung von Vielteilchensystemen	55
Statistische Formulierung des mechanischen Problems	57
2.1 Beschreibung des Systemzustandes	57
2.2 Statistisches Ensemble	61
2.3 Grundlegende Postulate	63
2.4 Berechnung der Wahrscheinlichkeit	70
2.5 Zustandsdichte	71
Wechselwirkung zwischen makroskopischen Systemen	77
2.6 Thermische Wechselwirkung	77
2.7 Mechanische Wechselwirkung	79
2.8 Allgemeine Wechselwirkungen	84
2.9 Quasistatische Prozesse	85
2.10 Quasistatische Arbeit durch Druck	88
2.11 Exakte (vollständige) und „nichtexakte“ Differentiale	90
Ergänzende Literatur	95
Aufgaben	95
3. Statistische Thermodynamik	101
Irreversibilität und die Annäherung an das Gleichgewicht	102
3.1 Gleichgewichtsbedingungen und äußere Zwänge	102
3.2 Reversible und irreversible Prozesse	106

Thermische Wechselwirkung zwischen makroskopischen Systemen	110
3.3 Verteilung der Energie auf Systeme im Gleichgewicht	110
3.4 Die Annäherung an das thermische Gleichgewicht	116
3.5 Temperatur	118
3.6 Wärmereservoirs	123
3.7 Das Maximum der Wahrscheinlichkeitsverteilung	124
Allgemeine Wechselwirkung zwischen makroskopischen Systemen	129
3.8 Abhängigkeit der Zustandsdichte von äußeren Parametern	129
3.9 Wechselwirkende Systeme im Gleichgewicht	131
3.10 Eigenschaften der Entropie	135
Zusammenstellung der grundlegenden Ergebnisse	140
3.11 Hauptsätze und fundamentale statistische Beziehungen	140
3.12 Statistische Berechnung thermodynamischer Größen	142
Ergänzende Literatur	145
Aufgaben	145
 4. Makroskopische Parameter und ihre Messung	147
4.1 Arbeit und innere Energie	148
4.2 Wärme	151
4.3 Absolute Temperatur	153
4.4 Wärmekapazität und spezifische Wärme	159
4.5 Entropie	163
4.6 Konsequenzen der absoluten Entropiedefinition	166
4.7 Extensive und intensive Parameter	170
Ergänzende Literatur	171
Aufgaben	172
 5. Einige Anwendungen der makroskopischen Thermostatik	175
Eigenschaften idealer Gase	177
5.1 Zustandsgleichung und innere Energie	177
5.2 Spezifische Wärmen	180
5.3 Adiabatische Expansion bzw. Kompression	183
5.4 Entropie	184
Allgemeine Beziehungen für ein homogenes System	185
5.5 Ableitung allgemeiner Beziehungen	185
5.6 Zusammenfassung der Maxwellschen Relationen und der thermo- dynamischen Potentiale	190
5.7 Spezifische Wärme	191
5.8 Entropie und innere Energie	198
Freie Expansion und Drosselexperimente	203
5.9 Freie Expansion eines Gases	203
5.10 Der Drossel- (oder Joule-Thomson-)Prozeß	207
Wärmemaschinen und Kältemaschinen	214
5.11 Wärmemaschinen	214

5.12 Kältemaschinen	220
Ergänzende Literatur	222
Aufgaben	223
6. Grundlegende Methoden und Ergebnisse der statistischen Mechanik	235
Repräsentative Ensemble für Systeme unter verschiedenen Nebenbedingun-	
gen	236
6.1 Abgeschlossenes System	236
6.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir	237
6.3 Einfache Anwendungen der kanonischen Verteilung	241
6.4 System mit fester mittlerer Energie	246
6.5 Berechnungen von Mittelwerten im kanonischen Ensemble	248
6.6 Zusammenhang mit der Thermostatik	250
Näherungsmethoden	255
6.7 Ensembles als Näherungen	255
*6.8 Mathematische Näherungsmethoden	257
Verallgemeinerungen und andere Näherungen	263
*6.9 Großkanonisches und andere Ensemble	263
*6.10 Alternative Herleitung der kanonischen Verteilung	266
Phasenräume	270
+6.11 μ - und Γ -Raum	270
Ergänzende Literatur	272
Aufgaben	273
7. Einfache Anwendungen der statistischen Mechanik	279
Allgemeine Methoden	280
7.1 Zustandssummen und ihre Eigenschaften	280
Das ideale einatomige Gas	282
7.2 Berechnung thermodynamischer Größen	282
7.3 Das Gibbssche Paradoxon	286
7.4 Gültigkeit der klassischen Näherung	290
Der Gleichverteilungssatz	292
7.5 Beweis des Satzes	292
7.6 Einfache Anwendungen	295
7.7 Spezifische Wärmen von Festkörpern	298
Paramagnetismus	302
7.8 Allgemeine Berechnung der Magnetisierung	302
Kinetische Theorie verdünnter Gase im Gleichgewicht	309
7.9 Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung	309
7.10 Zugeordnete Geschwindigkeitsverteilungen und Mittelwerte	311
7.11 Anzahl der auf eine Oberfläche aufschlagenden Moleküle	317
7.12 Effusion	321
7.13 Druck- und Impulsübertragung	326

Ergänzende Literatur	330
Aufgaben	331
8. Gleichgewicht zwischen Phasen oder chemischen Verbindungen	339
Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen	340
8.1 Isoliertes System	340
8.2 System in Kontakt mit einem Reservoir konstanter Temperatur	344
8.3 System konstanten Drucks in Kontakt mit einem Reservoir konstanter Temperatur	347
8.4 Stabilitätsbedingungen für eine homogene Substanz	349
Gleichgewicht zwischen Phasen	354
8.5 Gleichgewichtsbedingungen und die Clausius-Clapeyronsche Gleichung	354
8.6 Phasenübergänge und Zustandsgleichung	359
Systeme aus mehreren Komponenten; chemisches Gleichgewicht	366
8.7 Allgemeine Beziehungen für ein System aus mehreren Komponenten	366
8.8 Alternative Behandlung des Phasengleichgewichts	369
8.9 Allgemeine Bedingungen für chemisches Gleichgewicht	371
8.10 Chemisches Gleichgewicht zwischen idealen Gasen	374
Ergänzende Literatur	382
Aufgaben	382
9. Quantenstatistik idealer Gase	389
Maxwell-Boltzmann-, Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik	390
9.1 Identische Teilchen und Symmetrie-Bedingungen	390
9.2 Formulierung des statistischen Problems	395
9.3 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen	397
9.4 Maxwell-Boltzmann-Statistik	403
9.5 Photonen-Statistik	405
9.6 Bose-Einstein-Statistik	407
9.7 Fermi-Dirac-Statistik	411
9.8 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall	412
Das ideale Gas im klassischen Grenzfall	415
9.9 Quantenzustände eines einzelnen Teilchens	415
9.10 Auswertung der Zustandssumme	423
9.11 Physikalische Folgerungen aus der quantenmechanischen Abzählung der Zustände	426
*9.12 Die Zustandssummen mehratomiger Moleküle	431
Die Strahlung des schwarzen Körpers	437
9.13 Elektromagnetische Hohlraumstrahlung im thermischen Gleichgewicht	437
9.14 Untersuchung der Strahlung in einem beliebigen Hohlraum	443
9.15 Die von einem Körper bei der Temperatur T emittierte Strahlung	446

Leitungselektronen in Metallen	454
9.16 Folgerungen aus der Fermi-Dirac-Verteilung	454
*9.17 Quantitative Berechnung der spezifischen Wärme der Elektronen	460
Ergänzende Literatur	464
Aufgaben	464
10. Systeme wechselwirkender Teilchen	473
Festkörper	476
10.1 Gitter- und Normalschwingungen	476
10.2 Die Debyesche Näherung	482
Das nichtideale klassische Gas	489
10.3 Berechnung der Zustandssumme für geringe Dichten	489
10.4 Zustandsgleichung und Virialkoeffizienten	493
10.5 Eine andere Ableitung der van der Waals-Gleichung	497
Ferromagnetismus	499
10.6 Wechselwirkung zwischen Spins	499
10.7 Molekularfeld-Näherung von Weiß	502
Ergänzende Literatur	507
Aufgaben	508
11. Magnetismus und tiefe Temperaturen	511
11.1 Magnetische Arbeit	513
11.2 Magnetisches Kühlen	519
11.3 Messung sehr tiefer Temperaturen	528
11.4 Supraleitfähigkeit	532
Ergänzende Literatur	536
Aufgaben	537
12. Elementare kinetische Theorie der Transportvorgänge	541
12.1 Die Stoßzeit	543
12.2 Stoßzeit und Streuquerschnitt	549
12.3 Viskosität (dynamische Zähigkeit)	554
12.4 Wärmeleitfähigkeit	561
12.5 Diffusion	567
12.6 Elektrische Leitfähigkeit	573
Ergänzende Literatur	575
Aufgaben	575
13. Transporttheorie in der Relaxationszeit-Näherung	579
13.1 Transporterscheinungen und Verteilungsfunktionen	580
13.2 Die stoßfreie Boltzmann-Gleichung	585
*13.3 Die Bahnintegralmethode	590
13.4 Beispiel: Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit	594
13.5 Beispiel: Berechnung der Viskosität	597

13.6	Boltzmann-Gleichung	599
13.7	Äquivalenz von Bahnintegral-Methode und Relaxationszeit-Ansatz	600
13.8	Beispiele zur Anwendung der Boltzmann-Gleichung	602
	Ergänzende Literatur	604
	Aufgaben	604
14.	Die fast exakte Form der Transporttheorie	607
14.1	Zweierstöße	608
14.2	Streuquerschnitte und Symmetrieeigenschaften	612
14.3	Aufstellung der Boltzmann-Gleichung	615
14.4	Bilanzgleichungen für Mittelwerte	619
14.5	Erhaltungssätze und Hydrodynamik	623
14.6	Beispiel: Einfache Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit	626
14.7	Näherungsmethoden zur Lösung der Boltzmann-Gleichung	629
14.8	Beispiel: Berechnung der Viskosität	635
	Ergänzende Literatur	642
	Aufgaben	643
15.	Irreversible Prozesse und Schwankungen	647
	Übergangswahrscheinlichkeiten und Mastergleichung	648
15.1	Abgeschlossene Systeme	648
15.2	System in Kontakt mit einem Wärmereservoir	650
15.3	Magnetische Resonanz	654
15.4	Dynamische Kernpolarisation; Overhauser-Effekt	657
	Einfache Erörterung der Brownschen Bewegung	661
15.5	Langevinsche Gleichung	661
15.6	Berechnung des Schwankungsquadrats der Verrückung	666
	Genauere Untersuchung der Brownschen Bewegung	669
15.7	Beziehung zwischen Dissipation und Fluktuationskraft	669
15.8	Korrelationsfunktionen und Reibungskonstante	672
*15.9	Schwankungsquadrat der Geschwindigkeit	676
*15.10	Korrelationsfunktion der Geschwindigkeit und Schwankungsquadrat der Verrückung	678
	Berechnung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen	680
*15.11	Fokker-Planck-Gleichung	680
*15.12	Lösung der Fokker-Planck-Gleichung	684
	Stochastische Prozesse	686
+15.13	Fourieranalyse	686
15.14	Ensemble- und Zeitmittelwerte	688
+15.15	Wiener-Chintschin-Theorem	690
15.16	Nyquist-Theorem	693
15.17	Nyquist-Theorem und Gleichgewichtsbedingungen	695
+15.17a	Brownsche Bewegung als stochastischer Prozeß	700

Allgemeine Erörterung irreversibler Prozesse	702
15.18 Schwankungen und Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen	702
⁺ 15.19 Skizze der thermodynamischen Theorien irreversibler Prozesse	709
Ergänzende Literatur	739
Aufgaben	741
Anhang	745
A.1 Elementare Summen	746
A.2 Auswertung des Integrals $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$	746
A.3 Auswertung des Integrals $\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx$	748
A.4 Auswertung von Integralen der Form $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$	749
A.5 Die Fehlerfunktion	750
A.6 Stirlingsche Formel	752
⁺ A.7 Diracsche Deltafunktion	756
A.8 Die Ungleichung $\ln x \leq x - 1$	762
A.9 Beziehungen zwischen partiellen Ableitungen mehrerer Variablen	763
A.10 Die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren	765
A.11 Berechnung des Integrals $\int_0^{\infty} (e^x - 1)^{-1} x^3 dx$	767
A.12 Das H-Theorem und die Annäherung an das Gleichgewicht	769
A.13 Das Liouvillesche Theorem der klassischen Mechanik	771
Bibliographie	775
Numerische Konstanten	781
Lösungen zu ausgewählten Aufgaben	782
⁺ Glossar	787
Internationales Einheitensystem (SI)	798
⁺ Symbolverzeichnis	805
Sachregister	811