

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Grundlagen | 1 |
| 1.1 | Einleitung | 1 |
| 1.2 | Quantenzustände von Molekülen und Systemen | 2 |
| 1.3 | Statistische Ensembles (Gesamtheiten) | 4 |
| 1.4 | Statistische Verteilungen | 6 |
| 1.4.1 | Binomialverteilung und Gauß-Verteilung | 8 |
| 1.4.2 | Methode des größten Terms | 11 |
| 1.4.3 | Wahrscheinlichste Energieverteilung eines mikrokanonischen Ensembles | 13 |
| 1.4.4 | Zwei mikrokanonische Ensembles im thermischen Kontakt | 17 |
| 1.5 | Übungsaufgaben | 19 |
| 2 | Kanonisches Ensemble | 23 |
| 2.1 | Innere Energie als Ensemble-Mittelwert | 23 |
| 2.2 | Entropie und Mikrozustände | 27 |
| 2.3 | Kanonische Zustandssumme und Nernstscher Wärmesatz | 30 |
| 2.4 | Thermodynamische Größen ausgedrückt durch die Systemzustandssumme $Z(N, V, T)$ | 34 |
| 2.5 | Übungsaufgaben | 35 |
| 3 | Systeme von unabhängigen Teilchen | 37 |
| 3.1 | Faktorisierung der Systemzustandssumme | 37 |
| 3.2 | Nichtunterscheidbare Teilchen | 39 |
| 3.3 | Maxwell-Boltzmann-Verteilungsgesetz | 40 |
| 3.4 | Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik | 41 |
| 3.5 | Übungsaufgaben | 47 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 4 | Kristalle | 49 |
| 4.1 | Einstein-Theorie | 49 |
| 4.2 | Debye-Theorie | 53 |
| 4.3 | Zwei-Niveau-System | 57 |
| 4.4 | Übungsaufgaben | 60 |
| 5 | Zustandssummen der molekularen Bewegungsformen | 63 |
| 5.1 | Translationszustandssumme | 64 |
| 5.2 | Rotationszustandssumme | 67 |
| 5.2.1 | Einfluss des Kernspins auf die Rotationszustandssumme | 71 |
| 5.3 | Schwingungszustandssumme | 74 |
| 5.3.1 | Zweiatomige Moleküle | 74 |
| 5.3.2 | Mehratomige Moleküle | 76 |
| 5.4 | Klassische Zustandssummen | 79 |
| 5.4.1 | Translation | 80 |
| 5.4.2 | Schwingung | 82 |
| 5.4.3 | Rotation | 82 |
| 5.5 | Gleichverteilungsprinzip der Energie | 84 |
| 5.6 | Übungsaufgaben | 85 |
| 6 | Ideale Gase | 87 |
| 6.1 | Thermodynamische Funktionen reiner Gase | 88 |
| 6.1.1 | Einatomige Gase | 88 |
| 6.1.2 | Zweiatomige Gase | 92 |
| 6.2 | Spektroskopische und kalorimetrische Entropie | 95 |
| 6.2.1 | Eingefrorene Ungleichgewichtszustände | 97 |
| 6.2.2 | Gleichgewichtsverteilung zwischen eng benachbarten Energieniveaus im Kristall | 98 |
| 6.2.3 | Praktische Entropien | 99 |
| 6.3 | Polares Gas im elektrischen Feld | 100 |
| 6.4 | Mischungen von idealen Gasen | 103 |
| 6.5 | Übungsaufgaben | 106 |
| 7 | Chemische Gleichgewichte | 109 |
| 7.1 | Gleichgewichtskonstanten aus Molekülzustandssummen | 109 |
| 7.2 | Beispiele statistischer Gleichgewichtsberechnungen | 111 |
| 7.2.1 | Austauschreaktionen zweiatomiger Moleküle | 111 |
| 7.2.2 | Isotopenaustauschreaktionen mit mehratomigen Molekülen | 115 |
| 7.2.3 | Dampfdruck einatomiger Festkörper | 116 |
| 7.3 | Theorie des aktivierten Komplexes | 118 |
| 7.3.1 | Ein einfaches Beispiel | 120 |
| 7.3.2 | Eine andere Herleitung | 121 |
| 7.4 | Übungsaufgaben | 122 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 8 | Reale Gase und Flüssigkeiten | 125 |
| 8.1 | Das Konfigurationsintegral | 125 |
| 8.2 | Der zweite Virialkoeffizient realer Gase | 128 |
| 8.2.1 | Starre Kugeln | 134 |
| 8.2.2 | Kastenpotential | 135 |
| 8.2.3 | Sutherland-Potential | 135 |
| 8.2.4 | Lennard-Jones-Potential | 136 |
| 8.3 | Van-der-Waals-Modell | 137 |
| 8.3.1 | Einfache Herleitung | 138 |
| 8.3.2 | Verallgemeinertes Van-der-Waals-Modell | 140 |
| 8.4 | Radiale Verteilungsfunktion | 143 |
| 8.4.1 | Zweiter Virialkoeffizient | 146 |
| 8.4.2 | Zustandsgleichung für harte Kugeln | 147 |
| 8.5 | Das kritische Zustandsgebiet | 148 |
| 8.6 | Analogie zwischen Atomen und kolloidalen Systemen | 153 |
| 8.6.1 | Wechselwirkungspotential | 154 |
| 8.6.2 | Zustandsverhalten | 157 |
| 8.7 | Übungsaufgaben | 161 |
| 9 | Gittermodelle von Mischungen | 165 |
| 9.1 | Langmuir-Modell der Adsorption | 166 |
| 9.2 | Punktdefekte in Kristallen | 168 |
| 9.3 | Ideale Mischungen | 171 |
| 9.4 | Einfache (reguläre) Mischungen | 174 |
| 9.4.1 | Bragg-Williams-Näherung | 177 |
| 9.4.2 | Eindimensionales Ising-Problem | 180 |
| 9.4.3 | Quasichemische Näherung | 182 |
| 9.4.4 | Entmischung | 184 |
| 9.4.5 | Anwendung der Modelle auf reale Systeme | 185 |
| 9.5 | Polymerlösungen | 189 |
| 9.6 | Übungsaufgaben | 194 |
| | Sachverzeichnis | 197 |