

## Inhaltsverzeichnis

### Vorwort *XVII*

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Deterministische und statistische Physik	1
1.2	Aufbau des Bandes Statistische Physik und Thermodynamik	5
1.3	Grenzen der Statistik und Thermodynamik des Gleichgewichts	6
1.4	Grundbegriffe der Statistik	7
1.4.1	Wahrscheinlichkeit und Wahrscheinlichkeitsverteilung	7
1.5	Multivariable und zusammengesetzte Ereignisse, bedingte Wahrscheinlichkeiten	10
1.5.1	Zeitabhängige Wahrscheinlichkeiten und Wahrscheinlichkeitsdichten	15
1.5.2	Repräsentative Werte	17
1.5.2.1	Erwartungswerte	17
1.5.2.2	Wahrscheinlichkeitsverteilung für abhängige Variable	18
1.5.2.3	Median und wahrscheinlichster Wert	19
1.5.3	Schwankungen	20
1.5.3.1	Varianz	20
1.5.3.2	Spread	20
1.5.4	Statistische Unabhängigkeit, Korrelationen	20
1.5.4.1	Statistische Unabhängigkeit	20
1.5.4.2	Kovarianz und linearer Korrelationskoeffizient	21
1.5.4.3	Wahrscheinlichkeitsverteilung funktional abhängiger Variablen	22
1.5.5	Das Gesetz der großen Zahlen	23
<b>2</b>	<b>Grundprinzipien der statistischen Physik</b>	<b>27</b>
2.1	*Determinismus und Chaos	27
2.1.1	*Vielteilchensysteme und deterministische Theorien	27

2.1.2	*Fehlende Lösungsalgorithmen	27
2.1.3	*Präparation wiederholbarer Experimente	29
2.1.3.1	*Trajektorien im Phasenraum	29
2.1.3.2	*Infinesimal benachbarte Trajektorien	30
2.1.3.3	*Bewegungsgleichungen für infinitesimale Trajektorienabstände	32
2.1.3.4	*Ljapunov-Exponenten	34
2.1.3.5	*Deterministisches Chaos	35
2.1.3.6	*Identische Präparation von Experimenten	36
2.1.3.7	*Ljapunov-Exponenten realer Vielteilchensysteme	37
2.2	Die Wahrscheinlichkeitsverteilung	38
2.2.1	Statistische Beschreibung von Vielteilchensystemen	38
2.2.2	Statistische Interpretation der Präparation von Mikrozuständen	39
2.2.3	Verteilungsfunktionen	40
2.3	Die Liouville-Gleichung	41
2.3.1	Präparation und Anfangsverteilung	41
2.3.2	Liouville-Gleichung in der Ensembleinterpretation	42
2.3.3	*Liouville-Gleichung als Evolutionsgleichung subjektiver Information	44
2.3.4	*Liouville-Theorem	48
2.3.5	*Mischender Fluss	50
2.3.6	Normierbarkeit	53
2.4	Stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilungen	53
2.4.1	*Stationäre Lösungen der Liouville-Gleichung	53
2.4.2	*Erhaltungssätze und invariante Teilmengen des Phasenraums	55
2.4.3	Erwartungswerte	57
2.4.3.1	Scharmittelwerte	57
2.4.3.2	Zeitmittelwerte	58
2.4.4	Ergodentheorem	60
2.4.5	*Stationäre Verteilungen ergodischer und mischender Systeme	62
2.5	*Irreversibilität und Poincaré'scher Wiederkehrinwand	65
2.5.1	*Mikroskopische Reversibilität und makroskopische Irreversibilität	65
2.5.2	*Der Poincaré'sche Wiederkehrinwand	67
2.5.3	*Abschätzung der Poincaré'schen Wiederkehrzeit für ein ideales Gas	68
2.6	Die quantenmechanische statistische Verteilung	70
2.6.1	Quantenmechanisches Ensemble	70
2.6.2	Statistische und quantenmechanische Wahrscheinlichkeit	73
2.6.3	Eigenschaften des Dichteoperators	74
2.6.4	Erwartungswerte	77
2.6.5	Zustandsraum	78

- 2.6.6 von-Neumann-Gleichung 79
  - Aufgaben 80
  
- 3 Mikrokanonisches Ensemble und der Anschluss an die Thermodynamik 83**
  - 3.1 Die statistische Verteilungsfunktion 83
  - 3.2 Entropie 90
    - 3.2.1 Information, Informationsgehalt und Thermodynamik 90
    - 3.2.2 Die Shannon'sche Informationsentropie 90
      - 3.2.2.1 Wahrscheinlichkeitstheoretische Formulierung 90
      - 3.2.2.2 Maximale Informationsentropie 94
      - 3.2.2.3 Entropie des klassischen Ensembles 95
      - 3.2.2.4 Entropie des klassischen mikrokanonischen Ensembles 97
      - 3.2.2.5 Entropie des quantenmechanischen Ensembles 99
      - 3.2.2.6 Entropie des quantenmechanischen mikrokanonischen Ensembles 99
        - 3.2.2.7 \*Zeitliche Evolution der Entropie abgeschlossener Systeme 100
    - 3.2.3 \*Weitere Entropieformen 102
      - 3.2.3.1 \*Allgemeine Bemerkungen 102
      - 3.2.3.2 \*Tsallis-Entropie 103
      - 3.2.3.3 \*Kullback-Entropie 105
      - 3.2.3.4 \*Die Kolmogorov-Entropie 107
  - 3.3 Makrozustände und Thermodynamik 108
    - 3.3.1 Statistische Physik und Thermodynamik 108
    - 3.3.2 Makrozustand und Zustandsvariable, Ensemble- und Zeitmittel 108
      - 3.3.2.1 Makrozustand und Zustandsvariable 108
      - 3.3.2.2 Ensemble- und Zeitmittel 112
    - 3.3.3 Makroskopischer Determinismus: Subsysteme, statistische Unabhängigkeit, Mittelwerte, mittlere quadratische Schwankung 112
      - 3.3.3.1 Subsysteme 113
      - 3.3.3.2 Statistische Unabhängigkeit 113
      - 3.3.3.3 Mittelwerte 115
      - 3.3.3.4 Mittlere quadratische Schwankung 116
    - 3.3.4 Additivität der Entropie 117
    - 3.3.5 Thermodynamisches Gleichgewicht 119
    - 3.3.6 Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen 120
    - 3.3.7 Zustandsvariablen, Zustandsgrößen und Zustandsfunktionen, Zustandsgleichung 123
    - 3.3.8 Thermodynamische Reversibilität und Irreversibilität 124
    - 3.3.9 Infinitesimale Zustandsdifferenzen 129

3.3.10	Thermodynamische Entropie	132
3.4	Gesetz über das Anwachsen der Entropie	134
3.4.1	Temperaturausgleich	138
3.4.2	Thermodynamische Ungleichungen	139
3.5	Anwendungen des mikrokanonischen Ensembles	140
3.5.1	Klassisches ideales Gas: Behandlung als mikrokanonische Gesamtheit	140
3.5.2	Gleichverteilungssatz	142
3.5.3	Virialsatz	147
3.5.4	Thermodynamik des idealen klassischen Festkörpers	151
	Aufgaben	154
<b>4</b>	<b>Das kanonische Ensemble</b>	<b>157</b>
4.1	Motivation und Herleitung der kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung	157
4.2	Thermodynamische Zustandsgrößen	161
4.3	Äquivalenz mikrokanonischer und kanonischer Ensemble	163
4.4	Totales Differential der freien Energie	166
4.5	Faktorisierung der Zustandssumme bzw. des Zustandsintegrals	167
4.6	Ideale Gase	170
4.6.1	Das klassische ideale Gas	170
4.6.2	Mischungsentropie und Gibbs'scher Korrekturfaktor	174
4.6.3	Chemisches Potential für zweikomponentige Mischungen	176
4.6.4	*Das ideale Gas aus zweiatomigen Molekülen	177
4.6.4.1	*Der Rotationsanteil	178
4.6.4.2	*Der Schwingungsanteil	185
4.6.5	*Das relativistische ideale Gas	188
	Aufgaben	191
<b>5</b>	<b>Das großkanonische Ensemble</b>	<b>193</b>
5.1	Motivation und Herleitung der großkanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung	193
5.2	Unabhängige Partikel	197
5.3	*Ensembletransformationen	198
5.4	Extensive und intensive Größen, Euler-Gleichung, Gibbs-Duhem-Gleichung	200
5.5	Totales Differential des großen Potentials und des Gibbs'schen Potentials, freie Enthalpie	202
5.6	Teilchenzahlfluktuationen	203
5.7	Klassisches ideales Gas im großkanonischen Ensemble	206
5.7.1	Einkomponentiges ideales Gas	206

- 5.7.2 M-komponentiges ideales Gas 207
- 5.8 Ideale Quantengase 210
- 5.8.1 Bosonen, Fermionen und klassische Partikel 210
- 5.8.2 Großkanonische Zustandssumme und großes Potential 214
- 5.8.2.1 Bose-Einstein-Statistik 214
- 5.8.2.2 Fermi-Dirac-Statistik 214
- 5.8.2.3 Maxwell-Boltzmann-Statistik 215
- 5.8.3 Mittlere Besetzungszahl eines Zustands 216
- 5.8.4 Zustandsgleichungen 218
- 5.8.4.1 Kalorische Zustandsgleichung 218
- 5.8.4.2 Thermische Zustandsgleichung 219
- 5.8.4.3 Mittlere Teilchenzahl 219
- 5.8.5 \*Das ideale nichtrelativistische Bose-Gas, Bose-Kondensation 220
- 5.8.5.1 \*Zustandsdichte, großes Potential, innere Energie, Zustandsgleichung 220
- 5.8.5.2 \*Eigenschaften der polylogarithmischen Funktion 223
- 5.8.5.3 \*Thermodynamische Eigenschaften des Bose-Gases 225
- 5.8.5.4 \*Besetzung des Grundzustandes und der angeregten Zustände in Abhängigkeit von  $T$  227
- 5.8.5.5 \*Thermische Zustandsgleichung 228
- 5.8.5.6 \*Kalorische Zustandsgleichung 231
- 5.8.6 \*Weitere Bose-Gase 234
- 5.8.6.1 \*Ultrarelativistisches Bose-Gas 234
- 5.8.6.2 \*Photonengas 236
- 5.8.6.3 \*Phononengas 238
- 5.8.7 \*Das ideale nichtrelativistische Fermi-Gas 242
- 5.8.7.1 \*Teilchenzahl, großes Potential, innere Energie 243
- 5.8.7.2 \*Eigenschaften von  $\sigma_n(z)$  244
- 5.8.7.3 \*Thermische Zustandsgleichung des Fermi-Gases 249
- 5.8.7.4 \*Die Wärmekapazität des Fermi-Gases 251
- 5.9 \*Materie bei hohen Drücken 252
- Aufgaben 257
  
- 6 \*Systeme mit Wechselwirkung 261**
- 6.1 \*Reale Gase 261
- 6.1.1 \*Virialentwicklung 261
- 6.1.1.1 \*Hamilton-Funktion eines realen Gases 261
- 6.1.1.2 \*Mayer'sche Clusterentwicklung, Zerlegung des Zustandsintegrals 262
- 6.1.1.3 \*Graphenmethode 263
- 6.1.1.4 \*Cluster 264
- 6.1.1.5 \*Subgraphen 265

6.1.1.6	*Clustertypen, Zweige	265
6.1.1.7	*Berechnung von Graphen	266
6.1.1.8	*Beiträge zum Konfigurationsintegral $Y$	267
6.1.1.9	*Wert des Konfigurationsintegrals $Y$ , kanonische Zustandssumme	268
6.1.1.10	*Großkanonische Zustandssumme	270
6.1.1.11	*Großes Potential und abgeleitete Größen	271
6.1.2	*Thermische Zustandsgleichungen	274
6.2	*Spin-Gitter-Modelle	276
6.2.1	*Heisenberg-Modell und Ising-Modell	276
6.2.2	*Das eindimensionale Ising-Modell	278
6.2.3	*Das zweidimensionale Ising-Modell	282
6.2.3.1	*Problemstellung	282
6.2.3.2	*Graphendarstellung	283
6.2.3.3	*Phasengewichtete Summen	284
6.2.3.4	*Rekursionsgleichungen	287
6.2.3.5	*Zustandssumme des zweidimensionalen Ising-Modells	290
6.2.3.6	*Freie Energie und Wärmekapazität des zweidimensionalen Ising-Modells	292
6.2.4	*Ising-Modell in Molekularfeldnäherung Aufgaben	293 298
<b>7</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>301</b>
7.1	Ensembles und Thermodynamik	301
7.1.1	Allgemeiner Überblick	301
7.1.2	*Die Äquivalenz der Entropien	303
7.1.2.1	*Vorbemerkungen	303
7.1.2.2	*Beweis der Äquivalenz der Entropien	305
7.2	Die Hauptsätze der Thermodynamik	310
7.2.1	Klassifizierung thermodynamischer Systeme	310
7.2.2	Wärme als Energieform	310
7.2.3	Der nullte Hauptsatz	311
7.2.4	Der erste Hauptsatz in verschiedenen Formulierungen	312
7.2.5	Äquivalenz der Formulierungen	314
7.2.6	Anwendungen des ersten Hauptsatzes	315
7.2.7	Der zweite Hauptsatz in verschiedenen Formulierungen	316
7.2.8	Die Carnot-Maschine	320
7.2.8.1	Darstellung des Kreisprozesses	320
7.2.8.2	Energiebilanz	321
7.2.8.3	Wirkungsgrad der Carnot-Maschine	322
7.2.8.4	Der Carnot'sche Satz	324
7.2.9	Die thermodynamische Temperaturskala	326

- 7.2.9.1 Definition der thermodynamischen Temperaturskala 326
- 7.2.9.2 Temperatureichung 326
- 7.2.9.3 Temperaturdefinition über Zustandsgleichung des idealen Gases 327
- 7.2.10 Das Perpetuum mobile zweiter Art 327
  - 7.2.10.1 Maxwell-Dämon 328
  - 7.2.10.2 Bit-Maschinen 329
  - 7.2.10.3 Poincaré-Maschinen 330
- 7.2.11 Der dritte Hauptsatz 330
- 7.3 Thermodynamische Potentiale 332
  - 7.3.1 Die Legendre-Transformationen 332
  - 7.3.2 Die innere Energie 336
    - 7.3.2.1 Zustandsgleichungen 336
    - 7.3.2.2 Euler-Gleichung 336
    - 7.3.2.3 Weitere Variablen, mehrere Komponenten (Teilchensorten) 337
    - 7.3.2.4 Gibbs-Duhem-Relation 337
    - 7.3.2.5 Skalengesetze für die innere Energie 337
    - 7.3.2.6 Änderung der inneren Energie bei Prozessen 338
    - 7.3.2.7 Kalorimetrie bei isochoren Systemen 339
    - 7.3.2.8 Gleichgewichtsbedingung 340
  - 7.3.3 Die Enthalpie 340
    - 7.3.3.1 Zustandsgleichungen 340
    - 7.3.3.2 Spezifische Wärmekapazität 341
    - 7.3.3.3 Gleichgewichtsbedingung 342
  - 7.3.4 Die freie Energie 343
    - 7.3.4.1 Zustandsgleichungen 343
    - 7.3.4.2 Gleichgewichtsbedingungen 345
  - 7.3.5 Die freie Enthalpie 346
    - 7.3.5.1 Zustandsgleichungen 346
    - 7.3.5.2 Freie Enthalpie und chemisches Potential 347
    - 7.3.5.3 Gleichgewichtsbedingung 348
  - 7.3.6 Das große Potential 348
    - 7.3.6.1 Zustandsgleichungen 348
    - 7.3.6.2 Gleichgewichtsbedingung 349
  - 7.3.7 Totale Legendre-Transformation 350
- 7.4 Differentialrelationen 350
  - 7.4.1 Differentiation nach den natürlichen Variablen 350
  - 7.4.2 Ableitungen nach nichtnatürlichen Variablen 351
  - 7.4.3 Maxwell-Relationen 352
    - 7.4.3.1 Integritätsbedingungen, Maxwell-Relationen 352
    - 7.4.3.2 Isotherme Volumenabhängigkeit der inneren Energie 354
    - 7.4.3.3 Isotherme Druckabhängigkeit der inneren Energie 355

7.4.3.4	Adiabatische Prozesse	356
7.5	Jacobi-Transformationen	358
7.5.1	Transformationsformalismus	358
7.5.2	Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten $C_p - C_V$	360
7.5.3	Joule-Thomson-Koeffizient	361
7.6	Systeme mit verschiedenen Phasen und Komponenten	362
7.6.1	Die Gibbs'sche Phasenregel	363
7.6.2	Einkomponentige Systeme	366
7.6.2.1	Einphasige Systeme	366
7.6.2.2	Zweiphasige Systeme	366
7.6.2.3	Dreiphasige Systeme	367
7.6.3	Zweikomponentige Systeme	367
7.6.3.1	Vierphasige Systeme	367
7.6.3.2	Dreiphasige Systeme	367
7.6.3.3	Zweiphasige Systeme	367
7.6.4	Mehrkomponentige Systeme mit einer Phase	368
7.6.4.1	Systeme ohne chemische Reaktionen	368
7.6.4.2	Systeme mit chemischen Reaktionen	368
7.6.4.3	Kompositionsabhängigkeit des chemischen Potentials	370
7.6.5	Clausius-Clapeyron-Gleichung	373
7.6.6	Zweikomponentige Zweiphasensysteme	375
7.6.6.1	Thermodynamische Freiheitsgrade	375
7.6.6.2	Gefrierpunktniedrigung und Siedepunkterhöhung	376
7.6.6.3	Dampfdruckerniedrigung	378
7.6.6.4	Henry-Dalton-Gesetz	379
7.6.6.5	Osmotischer Druck	382
7.7	*Thermodynamische Stabilität	385
7.7.1	*Stabilitätsbedingungen	385
7.7.2	*Das Prinzip von Le Chatelier	389
7.7.3	*Das Prinzip von Le Chatelier-Braun	389
7.8	*Phasenübergänge	392
7.8.1	*Koexistenzgebiete	392
7.8.2	*Charakterisierung von Phasenübergängen	396
7.8.3	*Ehrenfest'sche Relationen	398
7.8.4	*Lee-Yang-Theorie	402
7.8.5	*Der kritische Punkt	406
7.8.5.1	*Universalität	406
7.8.5.2	*Landau-Theorie	410
7.9	*Thermodynamische Fluktuationen	412
7.9.1	*Landau'sche Fluktuationsformel	412
7.9.2	*Fluktuationen von $\delta p$ und $\delta S$ für $\delta N = 0$	420
7.9.3	*Fluktuationen von $\delta T$ und $\delta V$ für $\delta N = 0$	421



7.9.4 \*Fluktuationen von  $\delta T$  und  $\delta N$  für  $\delta V = 0$  422  
Aufgaben 423

**A \*Beweis zum Vorzeichen der Ljapunov-Exponenten 425**

**Literaturverzeichnis 429**

**Sachverzeichnis 431**