

# 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 Wärmereservoir . . . . .	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 Maxwell'schen 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 Nebenbedingungen . . . . .	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 $\mu$ - und $\Gamma$ -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
<b>8. Gleichgewicht zwischen Phasen oder chemischen Verbindungen . . . . .</b>	<b>339</b>
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
<b>9. Quantenstatistik idealer Gase . . . . .</b>	<b>389</b>
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
<b>10. Systeme wechselwirkender Teilchen . . . . .</b>	<b>473</b>
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
<b>11. Magnetismus und tiefe Temperaturen . . . . .</b>	<b>511</b>
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
<b>12. Elementare kinetische Theorie der Transportvorgänge . . . . .</b>	<b>541</b>
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
<b>13. Transporttheorie in der Relaxationszeit-Näherung . . . . .</b>	<b>579</b>
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 $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx$ . . . . .	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