

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Konzeption des Lehrbuchs	VII
Liste der wichtigsten verwendeten Symbole	XV
1 Einführung	1
1.1 Zielsetzung der statistischen Thermodynamik	1
1.2 Klassische Mechanik und Vielteilchensysteme	4
1.3 Quantenmechanik chemischer Systeme	12
1.3.1 Unschärferelation und Schrödinger-Gleichung	12
1.3.2 Freie Teilchen und Modell des Teilchens im Kasten	16
1.3.3 Zustandsdichte im Phasenraum	21
1.3.4 Elektronische Energieniveaus freier Atome	28
1.3.5 Elektronische Energieniveaus freier Moleküle	30
1.3.6 Elektronenzustände im kristallinen Festkörper	32
1.3.7 Rotationsenergie einfacher Moleküle	36
1.3.8 Schwingungsenergie von Molekülen	40
1.4 Komplexe chemische Systeme	43
1.4.1 Ideale Gase	44
1.4.2 Fermionen und Bosonen	45
1.4.3 Festkörper und fluide Systeme	48
2 Zustandssumme und Berechnung thermodynamischer Funktionen	51
2.1 Mikrokanonische Gesamtheit: Verteilungen bei konstanter Energie . .	51
2.2 Kanonische Gesamtheiten: Verteilungen bei variabler Energie	61
2.2.1 Kanonische Zustandssumme	68
2.2.2 Statistische Deutung der Entropie	73
2.2.3 Thermodynamische Funktionen aus der Zustandssumme	78
2.2.4 Energieverteilungen in der kanonischen Gesamtheit	80
2.3 Mikrokanonische Gesamtheit als Grenzfall der kanonischen	81
2.4 Statistische Formulierung des dritten Hauptsatzes	84
2.5 Makrokanonische Gesamtheit: Verteilungen bei variabler Teilchenzahl	86
2.6 Vergleich der unterschiedlichen Gesamtheiten	93
3 Wechselwirkungsfreie Systeme	97
3.1 Nicht wechselwirkende Teilchen und Ununterscheidbarkeit	97
3.2 Zustandssumme nichtwechselwirkender Teilchen	101
3.3 Zustandssumme des einatomigen idealen Gases	105
3.4 Ideale Mischungen und chemisches Potential	108
3.5 Verteilungsfunktionen	112
3.6 Energie- und Geschwindigkeitsverteilung in idealen Gasen	119
3.7 Fermi-Dirac-Statistik: Elektronengas	126
3.8 Bose-Einstein-Statistik: Photonengas	130

4	Ideale Gase mit inneren Freiheitsgraden	140
4.1	Innere Freiheitsgrade und Teilchenzustandssumme	140
4.2	Beiträge der Elektronen und Kerne zur Zustandssumme	142
4.3	Beitrag der Molekülschwingung zur Zustandssumme	145
4.4	Beitrag der Molekülrotation zur Zustandssumme	150
4.5	Gleichverteilungssatz	160
4.6	Innere Rotation in großen Molekülen	166
4.7	Nullpunktsentropie	168
5	Gleichgewichte und Reaktionen in idealen Gasen	171
5.1	Gleichgewichtskonstante für homogene Gasreaktionen	171
5.2	Weitere Beispiele für Gasgleichgewichte	177
5.3	Geschwindigkeit von Gasreaktionen	181
6	Kristalline Festkörper	191
6.1	Energieeigenwerte des Festkörpers	191
6.2	Gitterschwingungen und Frequenzverteilung in geordneten Kristallen	194
6.3	Einstein-Modell der Gitterschwingungen	200
6.4	Debye-Modell der Gitterschwingungen	204
6.5	Zustandsgleichung eines kristallinen Festkörpers	210
6.6	Elektronen in Halbleitern	212
6.7	Leitungselektronen in Metallen	223
6.8	Punktdefekte in Kristallen	225
7	Oberflächen und Grenzflächen	245
7.1	Berücksichtigung der Oberflächenenergie	245
7.2	Druck und Grenzflächenspannung	247
7.3	Thermodynamik ebener Grenzflächen	251
7.4	Adsorptionsisothermen	258
7.5	Adsorptionsisothermen aus der kanonischen Zustandssumme	268
7.6	Langmuir-Isotherme über die große Zustandssumme	271
7.7	BET-Isotherme aus der kanonischen Zustandssumme	275
8	Grenzflächen von Elektronen- und Ionenleitern	279
8.1	Oberflächen elektrisch leitender Feststoffe	279
8.2	Halbleiteroberflächen	285
8.3	Chemisorption und Ladungsaustausch an Elektronenleitern	292
8.4	Grenzflächen zweier Elektronenleiter	296
8.5	Elektrodengrenzflächen	303
8.6	Potentialverlauf an Elektrodengrenzflächen	313
9	Reale Gase	319
9.1	Kanonische Zustandssumme in der klassischen Näherung	319
9.2	Intermolekulare Kräfte und Paarpotentiale	322
9.3	Molekularfeldnäherung und van-der-Waals-Gleichung	330
9.4	Virialgleichung für reale Gase	334
9.5	Reale Gase bei höherer Dichte	344

10 Dichte Fluide	349
10.1 Einfache Zustandsgleichungen für Fluide	349
10.2 Radiale Paarverteilungsfunktion	353
10.3 Thermodynamische Größen aus der Paarverteilungsfunktion	362
10.4 Verallgemeinerte Verteilungsfunktionen	369
10.5 Thermodynamische Störungstheorie	375
10.6 Computersimulationen an fluiden Systemen	378
11 Mischungen und Lösungen	389
11.1 Ideale Mischungen als Ausgangspunkt	389
11.2 Verdünnte Lösungen	393
11.3 Verdünnte Elektrolytlösungen	400
11.4 Mischungsregeln für einfache Fluide	403
11.5 Reale kristalline Mischungen	405
11.6 Quasichemische und Bragg-Williams-Näherung	408
12 Makromoleküle	413
12.1 Molekülstruktur und Konformation	413
12.2 Flory-Huggins-Modell der Polymerlösungen	415
12.3 Modell des statistischen Knäuels	420
12.4 Reale Polymermoleküle	424
12.5 Polymerelastizität und Entropie	428
13 Transportvorgänge in Gasen	435
13.1 Freie Weglänge und Stoßraten in Gasen	435
13.2 Transportkoeffizienten in Gasen	442
14 Entropieerzeugung und irreversible Prozesse	452
14.1 Entropieerzeugung im Nichtgleichgewicht	452
14.2 Transportkoeffizienten und Kopplungseffekte	458
14.3 Stationäre innere Entropieerzeugung	464
15 Fluktuationen und Transportvorgänge	468
15.1 Fluktuationen im Gleichgewicht	468
15.2 Korrelationsfunktionen und Onsager-Relationen	476
15.3 Von den Geschwindigkeitsfluktuationen zum Diffusionskoeffizient	480
15.4 Langevin-Gleichung und atomistische Beweglichkeit	488
15.5 Fluktuations-Dissipations-Theorem	492
15.6 Theorie der linearen Antwort	497
16 Systeme fern vom Gleichgewicht	504
16.1 Nichtlinearität und dissipative Strukturen	504
16.2 Autokatalyse und Rückkopplung bei chemischen Reaktionen	512
16.3 Strukturbildung bei chemischen Reaktionen	517
Anhang	
A Begriffe der phänomenologischen Thermodynamik	526
A.1 Definitionen	526
A.2 Zustandfunktionen	527

A.3	Hauptsätze der Thermodynamik	529
A.4	Gibbs'sche Fundamentalgleichungen	531
A.5	Gleichgewichtsbedingungen	535
A.6	Chemische Gleichgewichte	538
A.7	Mischphasenthermodynamik	541
B	Mathematischer Anhang	546
B.1	Mathematische Begriffe der Statistik	546
B.2	Reihen und Reihenentwicklungen	558
B.3	Integrale	559
B.4	Koordinatentransformationen	561
B.5	Fourier-Transformation	562
C	Bewegungsgleichungen und Normalkoordinatenanalyse	565
D	Tabellen	575
E	Konstanten	584
F	Literatur	586
	Sachverzeichnis	588