

Inhalt

Vorwort	VII
1 Grundlagen	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Quantenzustände von Molekülen und Systemen	2
1.3 Statistische Gesamtheiten	3
1.4 Statistische Verteilungen	5
1.4.1 Binomialverteilung und Gauß-Verteilung	7
1.4.2 Methode des größten Terms	11
1.4.3 Wahrscheinlichste Energieverteilung einer Mikrokanonischen Gesamtheit	13
1.4.4 Zwei Mikrokanonische Gesamtheiten in thermischem Kontakt	16
2 Kanonische Gesamtheit	18
2.1 Innere Energie als Ensemble-Mittelwert	18
2.2 Entropie und Mikrozustände	22
2.3 Kanonische Zustandssumme und Nernstscher Wärmesatz	25
2.4 Thermodynamische Größen ausgedrückt durch die Systemzustandssumme $Z(N, V, T)$	28
3 Systeme von unabhängigen Teilchen	29
3.1 Faktorisierung der Systemzustandssumme	29
3.2 Nichtunterscheidbare Teilchen	30
3.3 Maxwell-Boltzmann-Verteilungsgesetz	32
3.4 Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik	32
4 Kristalle	39
4.1 Einstein-Theorie	40
4.2 Debye-Theorie	42
4.3 Zwei-Niveau-System	47
5 Zustandssummen der molekularen Bewegungsformen	50
5.1 Translationszustandssumme	51
5.2 Rotationszustandssumme	53
5.2.1 Einfluß des Kernspins auf die Rotationszustandssumme	58
5.3 Schwingungszustandssumme	60
5.3.1 Zweiatomige Moleküle	60
5.3.2 Mehratomige Moleküle	62
5.4 Klassische Zustandssummen	65
5.4.1 Translation	66
5.4.2 Schwingung	68
5.4.3 Rotation	68
5.5 Gleichverteilungsprinzip der Energie	69

6 Ideale Gase	71
6.1 Thermodynamische Funktionen reiner Gase	71
6.1.1 Einatomige Gase	71
6.1.2 Zweiatomige Gase	76
6.2 Spektroskopische und kalorimetrische Entropie	79
6.2.1 Eingefrorene Ungleichgewichtszustände	81
6.2.2 Gleichgewichtsverteilung zwischen eng benachbarten Energieniveaus im Kristall	82
6.2.3 Praktische Entropien	83
6.3 Polares Gas im elektrischen Feld	83
6.4 Mischungen von idealen Gasen	87
7 Chemische Gleichgewichte	90
7.1 Gleichgewichtskonstanten aus Molekülzustandssummen	90
7.2 Beispiele statistischer Gleichgewichtsberechnungen	92
7.2.1 Austauschreaktionen zweiatomiger Moleküle	92
7.2.2 Isotopenaustauschreaktion mit mehratomigen Molekülen	96
7.2.3 Dampfdruck einatomiger Festkörper	97
7.3 Theorie des aktivierten Komplexes	98
7.3.1 Ein einfaches Beispiel	101
7.3.2 Eine andere Herleitung	102
8 Reale Gase und Flüssigkeiten	104
8.1 Das Konfigurationsintegral	104
8.2 Der zweite Virialkoeffizient realer Gase	107
8.2.1 Starre Kugeln	113
8.2.2 Kastenpotential	113
8.2.3 Sutherland-Potential	114
8.2.4 Lennard-Jones-Potential	114
8.3 Van-der-Waals-Modell	115
8.3.1 Einfache Herleitung	116
8.3.2 Verallgemeinertes Van-der-Waals-Modell	118
8.4 Radiale Verteilungsfunktion	121
8.4.1 Zweiter Virialkoeffizient	124
8.4.2 Zustandsgleichung für starre Kugeln	125
8.5 Das kritische Zustandsgebiet	126
9 Gittermodelle von Mischungen	132
9.1 Langmuir-Modell der Adsorption	132
9.2 Punktdefekte in Kristallen	135
9.3 Ideale Mischungen	138
9.4 Einfache (reguläre) Mischungen	140
9.4.1 Bragg-Williams-Näherung	144
9.4.2 Eindimensionales Ising-Problem	146
9.4.3 Quasi-chemische Näherung	149

9.4.4 Entmischung	151
9.4.5 Anwendung der Modelle auf reale Systeme	152
9.5 Lösungen von Kettenmolekülen	156
10 Literatur	161
Liste der häufiger verwendeten Symbole	164
Wichtige Konstanten	168
Sachwortverzeichnis	169