

Inhaltsverzeichnis

1. Grundlagen	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Exkurs über Wahrscheinlichkeitstheorie	4
1.2.1 Wahrscheinlichkeitsdichte, charakteristische Funktion .	4
1.2.2 Zentraler Grenzwertsatz	7
1.3 Ensemble in der klassischen Statistik	9
1.3.1 Phasenraum, Verteilungsfunktion	9
1.3.2 Liouville-Gleichung	11
1.4 Quantenstatistik	14
1.4.1 Dichtematrix für reine und gemischte Gesamtheiten ...	14
1.4.2 Von Neumann-Gleichung	15
*1.5 Ergänzungen	17
*1.5.1 Binomial- und Poisson-Verteilung	17
*1.5.2 Gemischte Gesamtheiten und Dichtematrix von Teilsystemen	19
Aufgaben	21
2. Gleichgewichtsensemble	25
2.1 Vorbemerkungen	25
2.2 Mikrokanonisches Ensemble	26
2.2.1 Mikrokanonische Verteilungsfunktion und Dichtematrix	26
2.2.2 Klassisches ideales Gas	30
*2.2.3 Quantenmechanische harmonische Oszillatoren und Spin-Systeme	33
2.3 Entropie	35
2.3.1 Allgemeine Definition	35
2.3.2 Extremaleigenschaft der Entropie	36
2.3.3 Entropie im mikrokanonischen Ensemble	37
2.4 Temperatur und Druck	38
2.4.1 Systeme im Kontakt, Energieverteilungsfunktion, Definition der Temperatur	38
2.4.2 Zur Schärfe von Verteilungsfunktionen von makroskopischen Größen	41
2.4.3 Äußere Parameter, Druck	43

2.5	Eigenschaften einiger nicht wechselwirkender Systeme	46
2.5.1	Ideales Gas	46
*2.5.2	Nicht wechselwirkende quantenmechanische harmonische Oszillatoren und Spins	48
2.6	Kanonisches Ensemble	50
2.6.1	Dichtematrix	50
2.6.2	Beispiele: Maxwell-Verteilung und barometrische Höhenformel	53
2.6.3	Entropie des kanonischen Ensembles und deren Extremalität	54
2.6.4	Virialsatz und Äquipartitionstheorem (Gleichverteilungssatz)	54
2.6.5	Thermodynamische Größen im kanonischen Ensemble .	58
2.6.6	Weitere Eigenschaften der Entropie	60
2.7	Großkanonisches Ensemble	63
2.7.1	System mit Teilchenaustausch	63
2.7.2	Großkanonische Dichtematrix	64
2.7.3	Thermodynamische Größen	65
2.7.4	Großkanonisches Zustandsintegral für das klassische ideale Gas	67
*2.7.5	Großkanonische Dichtematrix in Zweiter Quantisierung	69
	Aufgaben	70
3.	Thermodynamik	75
3.1	Potentiale und Hauptsätze der Gleichgewichtsthermodynamik	75
3.1.1	Definitionen	75
3.1.2	Legendre-Transformation	79
3.1.3	Gibbs-Duhem-Relation in homogenen Systemen	81
3.2	Ableitungen thermodynamischer Größen	82
3.2.1	Definitionen	82
3.2.2	Integrabilität und Maxwell-Relationen	84
3.2.3	Jacobi-Determinante	87
3.2.4	Beispiele	88
3.3	Fluktuationen und thermodynamische Ungleichungen	90
3.3.1	Fluktuationen	90
3.3.2	Ungleichungen	91
3.4	Absolute Temperatur und empirische Temperaturen	91
3.5	Thermodynamische Prozesse	93
3.5.1	Begriffe der Thermodynamik	93
3.5.2	Irreversible Expansion eines Gases, Gay-Lussac-Versuch	95
3.5.3	Statistische Begründung der Irreversibilität	97
3.5.4	Reversible Vorgänge	98
3.5.5	Adiabatengleichung	103
3.6	Erster und zweiter Hauptsatz	104

3.6.1	Der erste und zweite Hauptsatz für reversible und irreversible Vorgänge.....	104
*3.6.2	Historische Formulierungen der Hauptsätze und andere Bemerkungen.....	108
3.6.3	Beispiele und Ergänzungen zum zweiten Hauptsatz ...	110
3.6.4	Extremaleigenschaften	120
*3.6.5	Thermodynamische Ungleichungen aus der Maximalität der Entropie	123
3.7	Kreisprozesse	125
3.7.1	Allgemein	125
3.7.2	Carnot-Prozeß	126
3.7.3	Allgemeiner Kreisprozeß.....	129
3.8	Phasen von Einstoffsystemen (einkomponentigen Systemen) ..	130
3.8.1	Phasengrenzkurven	131
3.8.2	Clausius-Clapeyron-Gleichung.....	135
3.8.3	Konvexität der freien Energie und Konkavität der freien Enthalpie.....	140
3.8.4	Tripelpunkt.....	142
3.9	Gleichgewicht von mehrkomponentigen Systemen	145
3.9.1	Verallgemeinerung der thermodynamischen Potentiale ..	145
3.9.2	Gibbs-Phasenregel und Phasengleichgewicht	147
3.9.3	Chemische Reaktionen, Thermodynamisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz.....	151
*3.9.4	Dampfdruckerhöhung durch Fremdgas und durch Oberflächenspannung.....	157
	Aufgaben	161
4.	Ideale Quanten-Gase	169
4.1	Großkanonisches Potential	169
4.2	Klassischer Grenzfall $z = e^{\mu/kT} \ll 1$	175
4.3	Fast entartetes ideales Fermi-Gas	177
4.3.1	Grundzustand, $T = 0$	177
4.3.2	Grenzfall starker Entartung.....	178
*4.3.3	Reale Fermionen	185
4.4	Bose-Einstein-Kondensation	190
4.5	Photonengas	198
4.5.1	Eigenschaften von Photonen	198
4.5.2	Die kanonische Zustandssumme	199
4.5.3	Das Plancksche Strahlungsgesetz	201
*4.5.4	Ergänzungen.....	204
*4.5.5	Teilchenzahl-Fluktuationen von Fermionen und Bosonen.....	206
4.6	Phononen in Festkörpern	207
4.6.1	Harmonischer Hamilton-Operator	207
4.6.2	Thermodynamische Eigenschaften	209

*4.6.3	Anharmonische Effekte, Mie-Grüneisen-Zustandsgleichung	212
4.7	Phononen und Rotonen in He II	214
4.7.1	Die Anregungen (Quasiteilchen) von He II	214
4.7.2	Thermische Eigenschaften	216
*4.7.3	Suprafluidität, Zwei-Flüssigkeitsmodell	218
	Aufgaben	222
5.	Reale Gase, Flüssigkeiten und Lösungen	227
5.1	Ideales Molekül-Gas	227
5.1.1	Hamilton-Operator und Zustandssumme	227
5.1.2	Rotationsanteil	229
5.1.3	Schwingungsanteil	232
*5.1.4	Einfluß des Kernspins	234
*5.2	Gemisch von idealen Molekülgasen	236
5.3	Virialentwicklung	239
5.3.1	Herleitung	239
5.3.2	Klassische Näherung für den zweiten Virialkoeffizienten	240
5.3.3	Quantenkorrekturen zu den Virialkoeffizienten	244
5.4	Van der Waals-Zustandsgleichung	244
5.4.1	Herleitung	244
5.4.2	Maxwell-Konstruktion	249
5.4.3	Gesetz der korrespondierenden Zustände	253
5.4.4	Die Umgebung des kritischen Punktes	254
5.5	Verdünnte Lösungen	260
5.5.1	Zustandssumme und chemische Potentiale	260
5.5.2	Osmotischer Druck	264
*5.5.3	Lösung von Wasserstoff in Metallen (Nb, Pd,...)	265
5.5.4	Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung	266
	Aufgaben	269
6.	Magnetismus	271
6.1	Dichtematrix, Thermodynamik	271
6.1.1	Hamilton-Operator und kanonische Dichtematrix	271
6.1.2	Thermodynamische Relationen	275
6.1.3	Ergänzungen und Bemerkungen	278
6.2	Diamagnetismus von Atomen	281
6.3	Paramagnetismus ungekoppelter magnetischer Momente	282
6.4	Pauli-Paramagnetismus	287
6.5	Ferromagnetismus	290
6.5.1	Austauschwechselwirkung	290
6.5.2	Molekularfeldnäherung für das Ising-Modell	292
6.5.3	Korrelationsfunktion und Suszeptibilität	303
6.5.4	Ornstein-Zernike Korrelationsfunktion	304

*6.5.5	Kontinuumsdarstellung	308
*6.6	Dipolwechselwirkung, Formabhängigkeit, innere und äußere Felder	311
6.6.1	Hamilton-Operator	311
6.6.2	Thermodynamik und Magnetostatik	312
6.6.3	Statistisch-mechanische Begründung	315
6.6.4	Domänen	319
6.7	Anwendungen auf verwandte Phänomene	321
6.7.1	Polymere, Gummielastizität	321
6.7.2	Negative Temperaturen	324
*6.7.3	Schmelzkurve von He^3	327
	Aufgaben	329

7. Phasenübergänge, Renormierungsgruppentheorie

	und Perkolation	335
7.1	Phasenübergänge, kritische Phänomene	335
7.1.1	Symmetriebrechung, Ehrenfestsche Klassifizierung	335
*7.1.2	Beispiele für Phasenübergänge und Analogien	337
7.1.3	Universalität	343
7.2	Statische Skalenhypothese	344
7.2.1	Thermodynamische Größen, kritische Exponenten	344
7.2.2	Skalenhypothese für die Korrelationsfunktion	348
7.3	Renormierungsgruppe	350
7.3.1	Einleitende Bemerkungen	350
7.3.2	Eindimensionales Ising-Modell, Dezimierungstransformation	351
7.3.3	Zweidimensionales Ising-Modell	355
7.3.4	Skalengesetze	361
*7.3.5	Allgemeine Ortsraum RG-Transformationen	364
*7.4	Ginzburg-Landau-Theorie	367
7.4.1	Ginzburg-Landau-Funktional	367
7.4.2	Ginzburg-Landau-Näherung	370
7.4.3	Fluktuationen in Gaußscher Näherung	372
7.4.4	Kontinuierliche Symmetrie, Phasenübergänge erster Ordnung	379
*7.4.5	Impulsschalen-Renormierungsgruppe	386
*7.5	Perkolation	394
7.5.1	Das Phänomen der Perkolation	394
7.5.2	Theoretische Beschreibung der Perkolation	398
7.5.3	Perkolation in einer Dimension	399
7.5.4	Bethe-Gitter (Cayley-Baum)	400
7.5.5	Allgemeine Skalentheorie	405
7.5.6	Renormierungsgruppentheorie im Ortsraum	408
	Aufgaben	411

8. Brownsche Bewegung, Stochastische Bewegungsgleichungen und Fokker-Planck-Gleichungen ...	417
8.1 Langevin-Gleichungen	417
8.1.1 Freie Langevin-Gleichung	417
8.1.2 Langevin-Gleichung in einem Kraftfeld	422
8.2 Herleitung der Fokker-Planck-Gleichung aus der Langevin-Gleichung	424
8.2.1 Fokker-Planck-Gleichung für die Langevin-Gleichung (8.1.1)	424
8.2.2 Herleitung der Smoluchowski-Gleichung für die überdämpfte Langevin-Gleichung (8.1.23)	426
8.2.3 Fokker-Planck-Gleichung für die Langevin-Gleichung (8.1.22b)	428
8.3 Beispiele und Anwendungen	428
8.3.1 Integration der Fokker-Planck-Gleichung (8.2.6)	428
8.3.2 Chemische Reaktion	431
8.3.3 Kritische Dynamik	433
*8.3.4 Smoluchowski-Gleichung und supersymmetrische Quantenmechanik	438
Aufgaben	441
9. Boltzmann-Gleichung	445
9.1 Einleitung	445
9.2 Herleitung der Boltzmann-Gleichung	446
9.3 Folgerungen aus der Boltzmann-Gleichung	451
9.3.1 H -Theorem und Irreversibilität	451
*9.3.2 Verhalten der Boltzmann-Gleichung unter Zeitumkehr	454
9.3.3 Stoßinvarianten und lokale Maxwell-Verteilung	455
9.3.4 Erhaltungssätze	457
9.3.5 Hydrodynamische Gleichungen im lokalen Gleichgewicht	460
*9.4 Linearisierte Boltzmann-Gleichung	464
9.4.1 Linearisierung	464
9.4.2 Skalarprodukt	465
9.4.3 Eigenfunktionen von \mathcal{L} und Entwicklung der Lösungen der Boltzmann-Gleichung	466
9.4.4 Hydrodynamischer Grenzfall	469
9.4.5 Lösungen der hydrodynamischen Gleichungen	474
*9.5 Ergänzungen	476
9.5.1 Relaxationszeitnäherung	476
9.5.2 Berechnung von $W(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2; \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$	477
Aufgaben	484

10. Irreversibilität und Streben	
ins Gleichgewicht	489
10.1 Vorbemerkungen	489
10.2 Wiederkehrzeit	491
10.3 Der Ursprung makroskopischer irreversibler	
Bewegungsgleichungen	494
10.3.1 Mikroskopisches Modell zur Brownschen Bewegung ...	494
10.3.2 Mikroskopische zeitumkehrbare und makroskopische	
irreversible Bewegungsgleichungen, Hydrodynamik	500
*10.4 Master-Gleichung und Irreversibilität	
in der Quantenmechanik	501
10.5 Wahrscheinlichkeit und Phasenraumvolumen	504
*10.5.1 Wahrscheinlichkeit und Zeitabstand	
großer Fluktuationen	504
10.5.2 Ergodenhypothese	507
10.6 Gibbssche und Boltzmannsche Entropie	
und deren Zeitverhalten	508
10.6.1 Zeitableitung der Gibbsschen Entropie	508
10.6.2 Boltzmann-Entropie	509
10.7 Irreversibilität und Zeitumkehr	510
10.7.1 Expansion eines Gases	510
10.7.2 Beschreibung des Expansionsexperiments im μ -Raum .	515
10.7.3 Einfluß äußerer Störungen auf die Trajektorien	
der Teilchen	516
*10.8 Entropietod oder geordnete Strukturen?	518
Aufgaben	520
Anhang	525
A Nernstsches Theorem (3. Hauptsatz)	525
A.1 Vorbemerkungen zur historischen Entwicklung	
des Nernstschen Theorems	525
A.2 Nernstsches Theorem und thermodynamische	
Konsequenzen	526
A.3 Restentropie, Metastabilität etc	528
B Klassischer Grenzfall und Quantenkorrekturen	533
B.1 Klassischer Grenzfall	533
B.2 Berechnung der quantenmechanischen Korrekturen ...	538
B.3 Quantenkorrekturen	
zum zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$	543
C Störungsentwicklung	548
D Riemannsches ζ -Funktion und Bernoulli-Zahlen	550
E Herleitung des Ginzburg-Landau-Funktionalis	551
F Transfermatrix-Methode	558
G Integrale mit der Maxwell-Verteilung	560
H Hydrodynamik	561

XVIII Inhaltsverzeichnis

H.1	Hydrodynamische Gleichungen, phänomenologisch	562
H.2	Kubo-Relaxationsfunktion	563
H.3	Mikroskopische Ableitung hydrodynamischer Gleichungen	565
I	Einheiten, Tabellen	570
	Sachverzeichnis	579