A Anhang: Formeln

A.a Γ-Funktion

Die Γ-Funktion ist definiert durch

$$\Gamma(n+1) = n! = \int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^n \mathrm{e}^{-x} \tag{A.1}$$

Durch partielle Integration zeigt man

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n), \quad n! = n(n-1)! \tag{A.2}$$

Spezielle Werte sind

$$\Gamma(1) = 0! = 1, \qquad \Gamma(n) = (n-1)! = 1 \cdot 2 \cdot 3 ... (n-1) \tag{A.3}$$

$$(-1/2)! = \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \qquad \Gamma(n+\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 ... (2n-1)}{2^n}. \tag{A.4}$$

Für großes Argument erhält man die Stirling-Formel

$$n! = \Gamma(n+1) = \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n. \tag{A.5}$$

A.b Bose- und Fermi-Integrale mit ζ-Funktion

Eine Anzahl von Integralen für Bosonen und Fermionen kann mittels der Riemannschen ζ-Funktion ausgedrückt werden. Diese ist definiert durch

$$\zeta(p) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^p} = 1 + \frac{1}{2^p} + \frac{1}{3^p} + \frac{1}{4^p} + ... \tag{A.6}$$

Bei den Berechnungen für Bosonen treten auf

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x - 1} = \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p \mathrm{e}^{-x}}{1 - \mathrm{e}^{-x}} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \mathrm{e}^{-nx} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{p+1}} \int_0^\infty \mathrm{d}y y^p \mathrm{e}^{-y} = \Gamma(p+1)\zeta(p+1), \tag{A.7}$$

wobei $y = nx$ substituiert wurde. Ähnlich findet man

$$-\int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = \Gamma(p+1)\zeta(p+2). \tag{A.8}$$

Für Fermionen ergeben sich ähnliche Integrale. Unter Verwendung von

$$\frac{1}{\mathrm{e}^x + 1} = \frac{1}{\mathrm{e}^x - 1} - \frac{2}{\mathrm{e}^{2x} - 1} \tag{A.9}$$

folgt

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x + 1} = (1 - 2^{-p}) \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x - 1} = (1 - 2^{-p})\Gamma(p+1)\zeta(p+1) \tag{A.10}$$

A Appendix: Formulae

A.a Γ-function

The Γ-function is defined by

$$\Gamma(n+1) = n! = \int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^n \mathrm{e}^{-x} \tag{A.1}$$

One shows by partial integration

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n), \quad n! = n(n-1)! \tag{A.2}$$

Special values are

$$\Gamma(1) = 0! = 1, \qquad \Gamma(n) = (n-1)! = 1 \cdot 2 \cdot 3 ... (n-1) \tag{A.3}$$

$$(-1/2)! = \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \qquad \Gamma(n+\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 ... (2n-1)}{2^n}. \tag{A.4}$$

For large argument one obtains the Stirling-formula

$$n! = \Gamma(n+1) = \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n. \tag{A.5}$$

A.b Bose- and fermi-integrals with ζ-function

A number of integrals for bosons and fermions can be expressed in terms of the Riemannian ζ-function. It is defined by

$$\zeta(p) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^p} = 1 + \frac{1}{2^p} + \frac{1}{3^p} + \frac{1}{4^p} + ... \tag{A.6}$$

In calculations for bosons one finds

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x - 1} = \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p \mathrm{e}^{-x}}{1 - \mathrm{e}^{-x}} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \mathrm{e}^{-nx} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{p+1}} \int_0^\infty \mathrm{d}y y^p \mathrm{e}^{-y} = \Gamma(p+1)\zeta(p+1), \tag{A.7}$$

where $y = nx$ has been substituted. Similarly one finds

$$-\int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = \Gamma(p+1)\zeta(p+2). \tag{A.8}$$

For fermions one has similar integrals. By means of

$$\frac{1}{\mathrm{e}^x + 1} = \frac{1}{\mathrm{e}^x - 1} - \frac{2}{\mathrm{e}^{2x} - 1} \tag{A.9}$$

one obtains

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x + 1} = (1 - 2^{-p}) \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x - 1} = (1 - 2^{-p})\Gamma(p+1)\zeta(p+1) \tag{A.10}$$

und aus

and from

$$\ln(1+\mathrm{e}^{-x}) = \ln(1-\mathrm{e}^{-2x}) - \ln(1-\mathrm{e}^{-x}) \tag{A.11}$$

folgt

one obtains

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1+\mathrm{e}^{-x}) = (2^{-p-1}-1)\int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1-\mathrm{e}^{-x}) = (1-2^{-p-1})\Gamma(p+1)\zeta(p+2). \tag{A.12}$$

Spezielle Werte sind

Special values are

$$\begin{aligned} &\zeta(3/2) = 2.612, \qquad &&\zeta(2) = \pi^2/6 = 1.645, \\ &\zeta(5/2) = 1.341, \qquad &&\zeta(3) = 1.202, \\ &\zeta(7/2) = 1.127, \qquad &&\zeta(4) = \pi^4/90 = 1.0823. \end{aligned} \tag{A.13}$$

Inhalt Statistische Mechanik Contents Statistical Mechanics

0 Einleitung Introduction 3

A Statistische Grundbegriffe Basic Concepts in Statistics 4

1 Beschreibung quantenmechanischer Gesamtheiten Description of quantummechanical ensembles 4
1.a Statistischer Operator oder Dichtematrix Statistical operator or density matrix 4
1.b Verkürzte Dichtematrix Reduced density matrix 6
1.c von-Neumann-Gleichung von Neumann equation 7

2 Gesamtheiten der klassischen Mechanik Ensembles of Classical Mechanics 8
2.a Verteilungsfunktion Distribution function 8
2.b Liouville-Gleichung und Liouville-Satz Liouville equation and Liouville theorem . . . 8

3 Wahrscheinlichkeiten, Korrelationen und Schwankungen Probabilities, Correlations and Variances 10
3.a Wahrscheinlichkeit und Schwankung Probability and variance 10
3.b Korrelationen Correlations 11
3.c Schwankungen im thermodynamischen Limes Fluctuations in the thermodynamic limit 12
3.d Beispiel: Magnetische Momente Example: Magnetic Moments 13

B Gleichgewichtsgesamtheiten Equilibrium Ensembles 15

4 Mikrokanonische Gesamtheit (klassisch) Microcanonical ensemble (classical) 15
4.a Beschreibung der Gesamtheit Description of the ensemble 15
4.b Einatomiges ideales Gas Monatomic ideal gas 16

5 Maxwell-Verteilung und Zustandsgleichung des idealen klassischen einatomigen Gases Maxwell distribution and the equation of state of the ideal classical monatomic gas 18
5.a Maxwell-Verteilung Maxwell-distribution 18
5.b Zustandsgleichung Equation of state 19

6 Mikrokanonische Gesamtheit (quantenmechanisch) Microcanonical ensemble (quantummechanical) 21
6.a Gesamtheit Ensemble 21
6.b Beispiel: Freies Atom im Quader Example: Free atom in a cuboid 21

7 Vergleich zwischen quantenmechanischem und klassischem Verhalten Comparison between quantum mechanical and classical behavior 23
7.a Normierung des Phasenraumvolumens Normalization of Phase-space 23
7.b Ununterscheidbarkeit der Teilchen Undistinguishability of particles 24
7.c Anwendung auf das ideale Gas Application to the ideal gas 24

8 Systeme im Wärmekontakt Systems in heat (thermal) contact 25

9 Entropie als additive und extensive Größe Entropy as additive and extensive quantity 28
9.a Additivität Additivity 28
9.b Entropie als extensive Größe Entropy as extensive quantity 29
9.c Ableitung der Entropie nach der Energie Derivative of the entropy with respect to the energy 30

10 Kanonische Gesamtheit Canonical ensemble 31
10.a Kanonische Gesamtheit: quantenmechanisch Canonical ensemble quantum mechanical 31
10.b Klassischer Fall Classical case 32
10.c Barometrische Höhenformel Barometric pressure equation 32

11 Gleichverteilungssatz und Virialsatz Equipartition theorem and virial theorem 34
11.a Gleichverteilungssatz Equipartition theorem 34
11.b Virialsatz klassisch Virial theorem classical 35
11.c Virialsatz quantenmechanisch Virial theorem quantum mechanical 36

12 Systeme mit Teilchenaustausch: Großkanonische Gesamtheit Systems with exchange of particles: Grandcanonical Ensemble 37

13 Druck und Enthalpie Pressure and enthalpy 40

14 Erster Hauptsatz: Energieerhaltung First law of thermodynamics: Energy conservation 41
14.a Energie-Bilanz Energy Balance 41
14.b Enthalpie Enthalpy 43

15 Zustandssummen und Potentiale Partition functions and Potentials 44
15.a Kanonische Zustandssumme und freie Energie Canonical partition function and free energy 44
15.b Kanonische Zustandssumme und freie Enthalpie Canonical partition function and free enthalpy 45
15.c Großkanonische Zustandssumme und großkanonisches Potential Grandcanonical partition function and grandcanonical potential 46
15.d Übersicht über die Potentiale Summary of the Potentials 46

C Ideale Quantengase Ideal Quantum Gases 49

16 Ideales einatomiges quantenmechanisches Gas Ideal Monatomic Quantum Gas 49
16.a Das großkanonische Potential Grandcanonical Potential 49
16.b Teilchenzahlen Particle Number 50
16.c Entropie Entropy 51
16.d Energie Energy 51

17 Verdünntes ideales Gas: Der klassische Limes Dilute Ideal Gas: Classical Limit 53

18 Photonen im Strahlungshohlraum Blackbody Radiation 54

19 Phononen im Festkörper Phonons in a Solid 56
19.a Hohe Temperaturen High Temperatures 56
19.b Tiefe Temperaturen Low Temperatures 57
19.c Debye-Näherung für mittlere Temperaturen (akustische Schwingungen) Debye-Approximation for intermediate temperatures (acoustic vibrations) 57
19.d Optische Schwingungen Optical Vibrations 58

20 Bose-Einstein-Kondensation Bose Einstein Condensation 60

21 Zweiatomige Gase Diatomic Gases 63
21.a Rotationen Rotations 63
21.b Vibrationen Vibrations 66

22 Metallelektronen Metal Electrons 67

D Thermodynamik und Entropie Thermodynamics and entropy 70

23 Thermodynamische Mittelwerte Thermodynamic averages 70
23.a Verallgemeinerte großkanonische Gesamtheiten Generalized grandcanonical ensembles 70
23.b Entropie Entropy . . . 71

24 Zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale und Schwankungen Second derivatives of thermodynamic potentials and fluctuations 74
24.a Die Ableitungen The Derivatives . . . 74
24.b Spezielle zweite Ableitungen Special second derivatives . . . 75

25 Thermodynamische Beziehungen Thermodynamic Relations 77
25.a aus den Potentialen from the potentials . . . 77
25.b aus den Integrabilitätsbedingungen from the conditions of integrability . . . 77
25.c Funktional (Jacobi)-Determinante Functional (Jacobi-) determinant . . . 78
25.d Homogenität Homogeneity . . . 79

26 Positivität der Entropie: Dritter Hauptsatz der Thermodynamik Positivity of Entropy: Third Law of Thermodynamics 80
26.a Positivität Positivity . . . 80
26.b Dritter Hauptsatz der Thermodynamik Third Law of Thermodynamics . . . 80

27 Extremaleigenschaften der Entropie Extremal Properties of the Entropy 82
27.a Eine Ungleichung An Inequality . . . 82
27.b Mikrokanonische Gesamtheit Microcanonical Ensemble . . . 82
27.c Verallgemeinerte (groß)kanonische Gesamtheit Generalized (grand)canonical Ensemble 83
27.d Informationsentropie Information entropy . . . 83

28 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik Second Law of Thermodynamics 86
28.a Konstanz der Informationsentropie Constance of information entropy . . . 86
28.b Reversible und irreversible Expansion eines idealen klassischen Gases Reversible and irreversible expansion of an ideal classical gas . . . 86
28.c Thermodynamische Entropie Thermodynamical entropy . . . 88
28.d Boltzmann-Gleichung Boltzmann-equation . . . 88

29 Carnot-Prozess Carnot Cycle 92
29.a Verschiedene Anwendungen Various Applications . . . 92
29.a.α Wärmekraftmaschine Heat engines . . . 92
29.a.β Wärmepumpe Heat Pump . . . 93
29.a.γ Kältemaschine Refrigerator . . . 93
29.b Exergie Exergy . . . 94

E Wechselwirkende Systeme Interacting Systems 96

30 Virial-Entwicklung Virial Expansion 96
30.a Großkanonisches Potential Grand canonical potential . . . 96
30.b Zustandsgleichung Equation of state . . . 97

31 Phasengleichgewichte Phase Equilibria 99
31.a Ein Stoff One component . . . 99
31.b Mehrere Stoffe Several components . . . 101

32 Verdünnte Lösungen Dilute Solutions 102
32.a Osmotischer Druck Osmotic pressure . . . 102
32.b Gleichgewichtsverschiebung Equilibrium shift . . . 102
32.c Sättigungskonzentration und Lösungswärme Saturation concentration and the heat of dilution . . . 104

33 Chemische Gleichgewichte Chemical Equilibrium 106
33.a Gleichgewichtsbedingungen Equilibrium Condition . . . 106
33.b Verdünnte (ideale) Gase Dilute (ideal) gases . . . 107
33.c Verdünnte Lösungen Dilute solutions . . . 108

34 Van der Waals-Gleichung Van der Waals Equation 109
34.a Herleitung Derivation . . . 109
34.b Diskussion Discussion . . . 109

35 Weiss-sche Molekularfeld-Näherung Weiss Molecular Field Approximation 113
35.a Weiss-sche Näherung Weiss Approximation . . . 113
35.b Ising-Modell Ising Model . . . 113
35.c Unendlich langreichweitige Wechselwirkung Infinitely long-ranged interaction . . . 114
35.d Kritisches Verhalten Critical Behavior . . . 115

36 Landau-Theorie der Phasenübergänge Landau Theory of Phase Transitions 117
36.a Landau-Theorie für kritische Phänomene Landau Theory for critical phenomena . . . 117
36.b Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie Range of validity of the Landau theory . . . 118
36.c Potenzgesetze und kritische Exponenten Power laws and critical exponents . . . 120

A Anhang: Formeln Appendix: Formulae 123
A.a Γ-Funktion Γ-function . . . 123
A.b Bose- und Fermi-Integrale mit ζ-Funktion Bose- and fermi-integrals with ζ-function . 123