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

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

und aus

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

folgt

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

Spezielle Werte sind

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

Inhalt Statistische Mechanik

0 Einleitung **3**

A Statistische Grundbegriffe **4**

1 Beschreibung quantenmechanischer Gesamtheiten **4**
1.a Statistischer Operator oder Dichtematrix 4
1.b Verkürzte Dichtematrix 5
1.c von-Neumann-Gleichung 6

2 Gesamtheiten der klassischen Mechanik **7**
2.a Verteilungsfunktion 7
2.b Liouville-Gleichung und Liouville-Satz 7

3 Wahrscheinlichkeiten, Korrelationen und Schwankungen **9**
3.a Wahrscheinlichkeit und Schwankung 9
3.b Korrelationen 10
3.c Schwankungen im thermodynamischen Limes 11
3.d Beispiel: Magnetische Momente 11

B Gleichgewichtsgesamtheiten **13**

4 Mikrokanonische Gesamtheit (klassisch) **13**
4.a Beschreibung der Gesamtheit 13
4.b Einatomiges ideales Gas 14

5 Maxwell-Verteilung und Zustandsgleichung des idealen klassischen einatomigen Gases **15**
5.a Maxwell-Verteilung 15
5.b Zustandsgleichung 16

6 Mikrokanonische Gesamtheit (quantenmechanisch) **17**
6.a Gesamtheit 17
6.b Beispiel: Freies Atom im Quader 17

7 Vergleich zwischen quantenmechanischem und klassischem Verhalten **19**
7.a Normierung des Phasenraumvolumens 19
7.b Ununterscheidbarkeit der Teilchen 19
7.c Anwendung auf das ideale Gas 20

8 Systeme im Wärmekontakt **21**

9 Entropie als additive und extensive Größe **23**
9.a Additivität 23
9.b Entropie als extensive Größe 23
9.c Ableitung der Entropie nach der Energie 24

10 Kanonische Gesamtheit **25**
10.a Kanonische Gesamtheit: quantenmechanisch 25
10.b Klassischer Fall 25
10.c Barometrische Höhenformel 26

11 Gleichverteilungssatz und Virialsatz **27**
11.a Gleichverteilungssatz 27
11.b Virialsatz klassisch 28
11.c Virialsatz quantenmechanisch 28

12 Systeme mit Teilchenaustausch: Großkanonische Gesamtheit **30**

13 Druck und Enthalpie **32**

14 Erster Hauptsatz: Energieerhaltung **33**
14.a Energie-Bilanz . . . 33
14.b Enthalpie . . . 34

15 Zustandssummen und Potentiale **35**
15.a Kanonische Zustandssumme und freie Energie . . . 35
15.b Kanonische Zustandssumme und freie Enthalpie . . . 35
15.c Großkanonische Zustandssumme und großkanonisches Potential . . . 36
15.d Übersicht über die Potentiale . . . 37

C Ideale Quantengase **39**

16 Ideales einatomiges quantenmechanisches Gas **39**
16.a Das großkanonische Potential . . . 39
16.b Teilchenzahlen . . . 40
16.c Entropie . . . 40
16.d Energie . . . 41

17 Verdünntes ideales Gas: Der klassische Limes **42**

18 Photonen im Strahlungshohlraum **43**

19 Phononen im Festkörper **45**
19.a Hohe Temperaturen . . . 45
19.b Tiefe Temperaturen . . . 45
19.c Debye-Näherung für mittlere Temperaturen (akustische Schwingungen) . . . 46
19.d Optische Schwingungen . . . 47

20 Bose-Einstein-Kondensation **48**

21 Zweiatomige Gase **50**
21.a Rotationen . . . 50
21.b Vibrationen . . . 52

22 Metallelektronen **53**

D Thermodynamik und Entropie **55**

23 Thermodynamische Mittelwerte **55**
23.a Verallgemeinerte großkanonische Gesamtheiten . . . 55
23.b Entropie . . . 56

24 Zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale und Schwankungen **58**
24.a Die Ableitungen . . . 58
24.b Spezielle zweite Ableitungen . . . 59

25 Thermodynamische Beziehungen **60**
25.a aus den Potentialen . . . 60
25.b aus den Integrabilitätsbedingungen . . . 60
25.c Funktional (Jacobi)-Determinante . . . 60
25.d Homogenität . . . 61

26 Positivität der Entropie: Dritter Hauptsatz der Thermodynamik **62**
26.a Positivität . . . 62
26.b Dritter Hauptsatz der Thermodynamik . . . 62

27 Extremaleigenschaften der Entropie **63**
27.a Eine Ungleichung . . . 63
27.b Mikrokanonische Gesamtheit . . . 63
27.c Verallgemeinerte (groß)kanonische Gesamtheit . . . 64
27.d Informationsentropie . . . 64

28 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik **66**
28.a Konstanz der Informationsentropie . . . 66
28.b Reversible und irreversible Expansion eines idealen klassischen Gases . . . 66
28.c Thermodynamische Entropie . . . 67
28.d Boltzmann-Gleichung . . . 67

29 Carnot-Prozess **70**
29.a Verschiedene Anwendungen . . . 70
29.a.α Wärmekraftmaschine . . . 70
29.a.β Wärmepumpe . . . 71
29.a.γ Kältemaschine . . . 71
29.b Exergie . . . 71

E Wechselwirkende Systeme **73**

30 Virial-Entwicklung **73**
30.a Großkanonisches Potential . . . 73
30.b Zustandsgleichung . . . 73

31 Phasengleichgewichte **75**
31.a Ein Stoff . . . 75
31.b Mehrere Stoffe . . . 76

32 Verdünnte Lösungen **77**
32.a Osmotischer Druck . . . 77
32.b Gleichgewichtsverschiebung . . . 77
32.c Sättigungskonzentration und Lösungswärme . . . 78

33 Chemische Gleichgewichte **80**
33.a Gleichgewichtsbedingungen . . . 80
33.b Verdünnte (ideale) Gase . . . 81
33.c Verdünnte Lösungen . . . 81

34 Van der Waals-Gleichung **83**
34.a Herleitung . . . 83
34.b Diskussion . . . 83

35 Weiss-sche Molekularfeld-Näherung **86**
35.a Weiss-sche Näherung . . . 86
35.b Ising-Modell . . . 86
35.c Unendlich langreichweitige Wechselwirkung . . . 86
35.d Kritisches Verhalten . . . 87

36 Landau-Theorie der Phasenübergänge **89**
36.a Landau-Theorie für kritische Phänomene 89
36.b Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie 90
36.c Potenzgesetze und kritische Exponenten 91

A Anhang: Formeln **93**
A.a Γ-Funktion 93
A.b Bose- und Fermi-Integrale mit ζ-Funktion 93