

$$i=1 \quad 2 \text{ u}$$

aus Gleichverteilungssatz folgt:

$$E = 3 N \frac{kT}{2} = \frac{3}{2} N k T$$

↑ ↑
3 kartesische Komponenten N damit alle Teilchen berücksichtigt werden

damit bekommt man, ohne zu rechnen
die kalorische Zustandsgleichung f. ideales Gas

6) Festkörper mit p Atomen in N Elementarzellen als
gekoppelte Oszillatoren; Anzahl der Oszillatoren:

$$3 \cdot p \cdot N$$

↑
kartesische Koordinate Anzahl d. Zellen
Anzahl pro Zelle

Diese Anzahl der Oszillatoren bleibt dieselbe in
Normalkoordinaten die auf ungekoppelter
Oszillatoren führt.

$$H_{\text{ungekoppelt}} = \sum_{i=1}^{3N_p} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2}{2} x_i^2 \right)$$

in dieser Form. wissen sich die
kennn, ungekoppelte Oszillatoren
schreiben lassen

nach Gleichverteilungssatz:

$$E = 2 \cdot 3N_p \frac{kT}{2} = 3N_p kT$$

↑
Ort, Impuls Coord.

↑
Anzahl der
Oszillatoren selbst

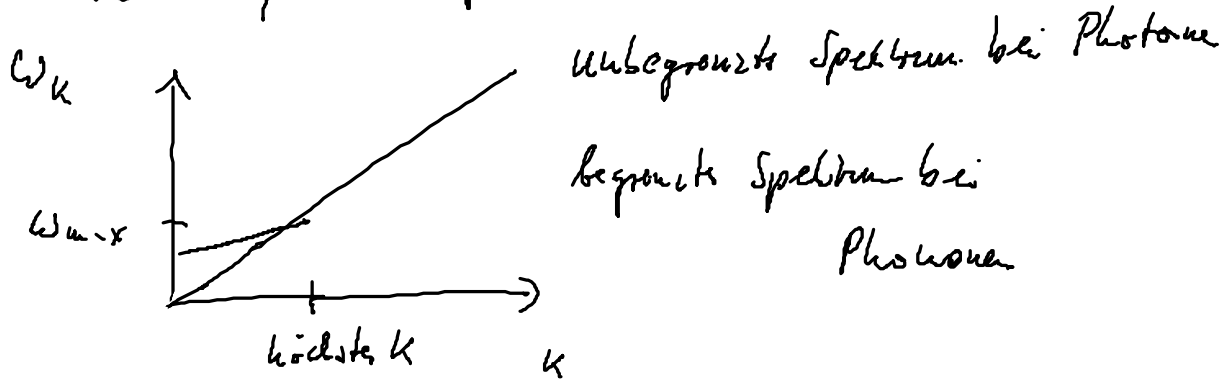
Ergebnis f. Festkörper
mit 3 akust. Mode
(Debye Modell)

c) Photon gas:

$$\text{klassisch: } E = 2 \cdot 3N \frac{kT}{2} \rightarrow \text{klassisch (Linie) und Rayleigh Jeans.}$$

↑ ↓
für den Ort, Impuls 3d Resonator
des Oszillators Mode

Vorsicht, weil unbegrenztes 'E'-Spektrum



Achtung beim fl. Verteilungssatz, geht manchmal schief wie der klass. Limes vielleicht nicht erreicht wird.

3.3.2. Ableitung des fl. Verteilungssatzes

Starten ganz neu an sich, Anzahl von nicht- ω Teilchen
Einfache Hamiltonian:

$$H |u\rangle = \epsilon_u |u\rangle, \quad H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

↑
Potential

1 dimensional (x-Koordinate), 3 dimensional analog

Differenz zur Größe als Hilfsmittel f. Beweis

$$A = \langle u | x \partial_x H | u \rangle = \langle u | x \partial_x | u \rangle \epsilon_u$$

$$B = \langle u | \underbrace{H}_{\uparrow} \times \partial_x | u \rangle = \langle u | x \partial_x | u \rangle \varepsilon_u$$

$$\underline{A = B} \quad (\text{merke wir uns})$$

gibt A, B nochmal durch Ausführung der Ableitg. ∂_x

berechnen:

$$A = \langle u | x \partial_x \left(H_{\text{kin}} + V(x) \right) | u \rangle = \left. \begin{array}{l} \text{Dirac im} \\ \text{Ortsdarstellung} \end{array} \right\}$$

$$= \int dx \varphi_u^*(x) x \partial_x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x) \right) \varphi_u(x)$$

$$= \int dx \varphi_u^*(x) x \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^3 + \partial_x V(x) + V(x) \partial_x \right) \varphi_u(x)$$

$$B = \langle u | \left(H_{\text{kin}} + V(x) \right) x \partial_x | u \rangle$$

$$= \int dx \varphi_u^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x) \right) x \partial_x \varphi_u(x)$$

$$= \int dx \varphi_u^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x \left(\partial_x \varphi_u(x) + x \partial_x^2 \varphi_u(x) \right) + V(x) x \partial_x \varphi_u(x) \right]$$

$$= \int dx \varphi_u^*(x) \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 - x \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^3 \right) \varphi_u(x) + V(x) x \partial_x \varphi_u(x) \right]$$

$$A - B = -2 \int dx \varphi_u^*(x) \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \varphi_u(x) + \int dx \varphi_u^*(x) x (\partial_x V(x)) \varphi_u(x) = 0$$

$$\Rightarrow 2 E_{kin} = \int dx \varphi_u^*(x) x (\partial_x V(x)) \varphi_u(x)$$

Quantenmechanische Virielsatz / Fluktuationssatz

Diese Beziehg. gibt Zusammenhang zwische

der kinetischen und der potentiellen Energie.

Annahme: $V = \alpha_0 x^l$ sei durch Potenzreihe darstellbar

$$x \partial_x V = x \alpha_0 l x^{l-1} = \alpha_0 l x^l = l V$$

$$\rightarrow 2 E_{kin} = l \int dx \varphi_n^*(x) V(x) \varphi_n(x)$$

$$2 E_{kin} = l \bar{E}_{pot}$$

Für ein Potenzgesetz kann man also das Verhältnis der Mittelwerte kinetischer und potentieller Energie angeben.

$$\frac{E_{kin}}{E_{pot}} = \frac{l}{2}$$

Speziell fall $l = 2$ bedeutet, daß ein Oszillator -
potenzial vorliegt, also quadratische Variable in H_0 .

bisher hat noch kein statistisch Physik stattgefunden,
rein QM. Dieses statistisch Mittel kann man ge-

darüber noch ausführlich

$$E_{kin} \rightarrow \langle E_{kin} \rangle_{stat.} \rightarrow \sum_k E_{kin} p_k \rightarrow \langle E_{kin} \rangle$$

jetzt kT „einbinden“ :

$$E = E_{pot} + E_{kin} = 2 E_{kin} \quad \text{für Oszillator}$$

← gerade ausgedrückt!

↑

quant. mech. Modell f. Oszillatoren

$$E = \sum_{j=1}^N \frac{\hbar \omega_j}{2} + \sum_{j=1}^N \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar \omega_j \beta} - 1}$$

(abgeschrieben aus
eines der letzten VL)

↑

Satz von Oszillatoren

$$E_{klass} \underset{\beta \rightarrow 0}{=} E_0 + \sum_{j=1}^N \frac{\hbar \omega_j}{1 + \hbar \omega_j \beta} = E_0 + kT N$$

$T \rightarrow \infty$, E_0 weglassen

$$E_{klass} = kT N \stackrel{!}{=} 2 E_{kin} \Rightarrow E_{kin} = \frac{kT}{2} N$$

↑
und oben

$$E_{\text{klass}} = kT N = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} \Rightarrow E_{\text{pot}} = \frac{kT}{2} N$$

Im klassisch Grenzfall $T \rightarrow \infty$ (wenn diese ordentlich \neq),
 so ist die kinetisch / potentiell Energie pro Oszillatorfreiheits-
 grad (Orb, Lagekoordinat, Anzahl der Oszillatoren) demnach
 jeweils $kT/2$ gegeben. (Voraus: quadratisch vorkommende
 Variable in H)

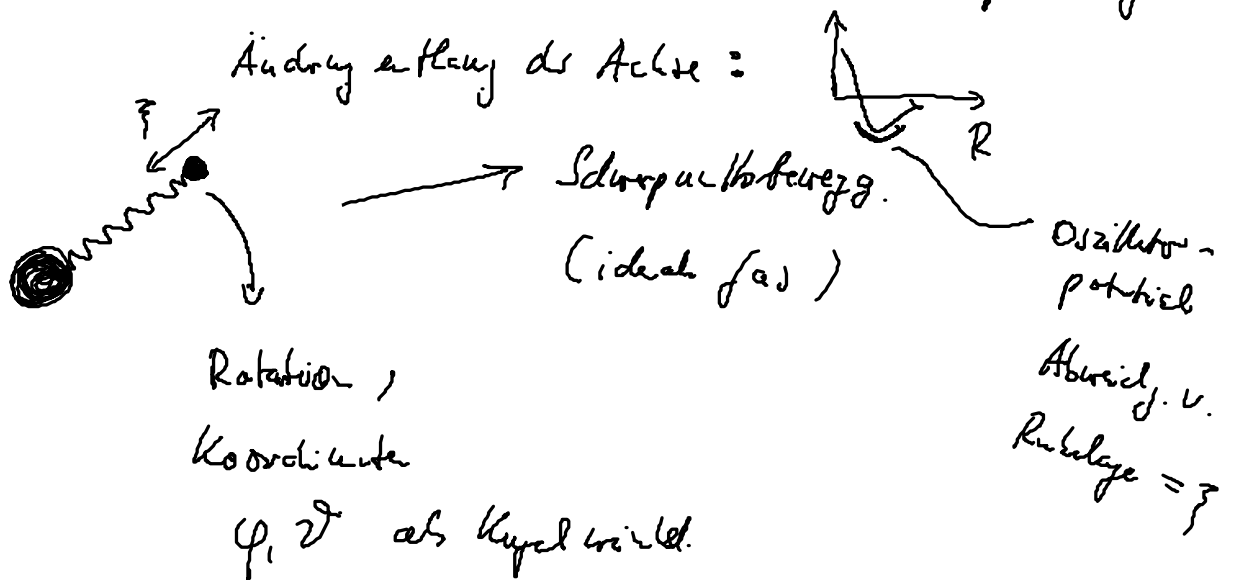
3.3.3. Zweiatomiges Gas

quantenmechanisch: Übungsaufgabe.

Zwei Atome, chemisch gebunden = Molekül

alls mögl. Energie beibringe, weil E_{kin} , E_{pot} sortiert finden u.

bestimmte $\frac{kT}{2}$ zuordnen \Rightarrow ketonische Zustandsgleichung



1) Schwerpunktsbewegung

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M}$$

M = Summe der Massen

\vec{P} = Schwerpunktsimpuls

pro Koordinate (P_x, P_y, P_z) gibt das $\frac{kT}{2}$ als E-Betrag

2) Schwingungsbewegung

$$H = \frac{p^2}{2m_{red}} + \frac{m_{red} \omega^2 z^2}{2}$$

Relativbewegung mit
reduzierter Masse

ω - Frequenz, gegeben

durch chemisch Rückstellkraft

pro quadratischer Variable (p_s, z) trägt $\frac{kT}{2}$ zur E bei.

3) Rotationsbewegung des leichten Atoms um das schwere

Atom mit Drehmoment Θ :

$$H = \frac{1}{2\theta} \left(\frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} + p_\vartheta^2 \right) \quad p_\varphi, p_\vartheta \text{ sind Impulse}$$

des Koord. φ, ϑ
(therm. Medant)

Kein Problem, weil, ist quadratisch $\rightarrow \frac{kT}{2}$ auf E

hat nicht diese quadratische Form $\rightarrow ??$

Trick: Statt Herleitung v. $\frac{1}{2} \int dx \varphi_n^* \times (\partial_x^2) \varphi_n = E_{kin}$

im Ortsraum, kann man den Impulsraum benutzen:

$$\frac{1}{2} \int dp \varphi_n^* p (\partial_p^2) \varphi_n = E_{kin}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2\theta} \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} = \frac{1}{2} p_\varphi \frac{\partial}{\partial p_\varphi} \underbrace{\frac{1}{2\theta} \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta}}$$

Daher gibt dieser Term (\rightarrow) auch $\frac{kT}{2}$ Beitrag.

Zusammenzähl (1-3) :

Schwerpunkt : $3 \cdot \frac{kT}{2}$

Schwinge : $2 \cdot \frac{kT}{2}$

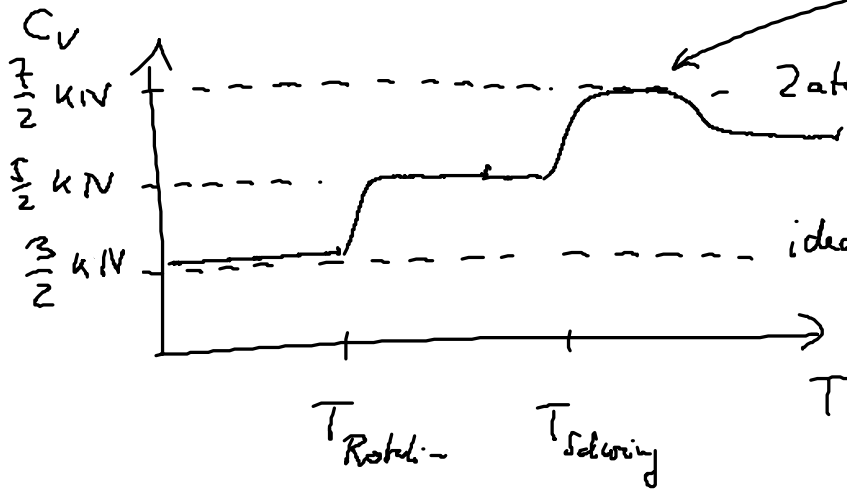
Rotation : $2 \cdot \frac{kT}{2}$

N -Kohle

$\frac{7}{2} kT N = E$

historisch fließung f. Zatonys
fas f. $T \rightarrow \infty$

Spezifische Wärme $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$



hier gilt der
fluctuationsatz

$\frac{3}{2} kN = 2$

↑
doppelt so
viel Teilchen
als ideale fas

(jedes kann
durch kT
Rotation
angeregt werden)
(jedes kann
durch kT
Schwing.
angeregt werden)

$10^2 k$

$10^3 k$

stark materialabhängig!