Klassische ideale Gas mit kanonischer Zustandssumme Z

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, e^{-\beta H} = \int d\Gamma \, e^{-\beta \sum \frac{p^2}{2m}}$$

mit $H = \sum_i^{3N} \frac{p^2}{2m}$ wechselwirkungsfreien Hamiltonfunktion

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp \, e^{\frac{-\beta p^2}{2m}} \right]^{3N}$$

mit $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ Gauss-Integral

$$= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{V^N}{N! \, \lambda_T^{3N}}$$

λ_T thermische Wellenlänge

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

mittlere Energie $U = E = \langle E_i \rangle$

(Beachte!!! Beim mikroka. Ensemble ist E fest)

$$U = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} k_B T \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Das war sehr einfach! Weiter. Druck?

Was is Druck?

$$p(T, V, N) = \frac{\partial ?}{\partial V} \Bigg|_{T,N}$$

VI 5

$$dS = \ldots + \frac{p\,dV}{T} - \ldots$$

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E}$$

$$dS = \frac{1}{T} \Big(dE + p\,dV + \underbrace{\sum_\alpha X_\alpha}_{\text{Kraft}} dx_\alpha + \sum_k \mu_k \, dN \Big)$$

äußere Kontrollparameter

μ_k: chemische Potentiale

$$d(TS - U) = p\, dV + \sum X_\alpha\, dx_\alpha + \sum_k \mu_k\, dN$$

$$-\frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_{T,N} = -p$$

$$F = -\frac{\log Z}{\beta} = -k_B T \log Z$$ mit $N! = N^N e^{-N}$

$$= N k_B T \left(\ln \frac{N}{V} + 3 \ln \lambda_T - 1 \right)$$

$$\Rightarrow \quad p = \frac{N}{V} k_B T$$

Was ist die Entropie?

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{3}{2} N k_B - N k_B \left(\ln \frac{N}{V} + 3 \ln \lambda_T - 1 \right)$$

$$= Nk \left(\ln \frac{V}{N} - 3 \ln \lambda_T + \frac{5}{2} \right)$$

$$= Nk \ln \left(\frac{e^{\frac{5}{2}}}{n \lambda_T^3} \right)$$

Oh ha! Sackur-Tetrode-Gleichung

Wenn $U = \frac{3}{2} N k_B T$ für einatomige Gase, also pro Freiheitsgrad $\frac{1}{2} k_B T$, wie sieht es denn mit zweiatomigen Gasen aus?

Es sei f Anzahl der Freiheitsgrade

$f = 3$ einatomige

$f = 5$ zweiatomige

$f = 6$ drei- und mehratomige Gase

Aber was ist mit Vibration?

(Und warum rotiert die Hantel nicht um ihre Achse?)

<u>Bemerkung</u>

Achtung Komponenten der Winkelgeschwindigkeit keine generalisierten Koordinaten oder Impulse.

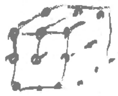
Vgl. Sommerfeld Bd. V Seite 195.

Γ mit nur eine Rotationsebene (und eine Bewegungsebene)

$$Z = \left(\frac{1}{h} \int d\Gamma \, e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \int d\theta \, dL \, e^{-\beta \frac{L^2}{2I}} \right)^{3N}$$

s. a. quadratische Terme im idealen Festkörper

Der ideale Festkörper



$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta H} \, d\tilde{\Gamma} = z^{3N}$$

mit $H = \sum_i^{3N} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega x^2}{2} \right)$,

Achtung überidealisiert! (nach Einstein)

$d\tilde{\Gamma} = \prod dp_i \prod dx_i$, x_i Richtung der Vibration

und $$z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \, e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2} x^2}$$

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}$$

$$z = \frac{kT}{\hbar\omega} \Rightarrow$$

$$Z = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^{3N} = (\beta\hbar\omega)^{-3N}$$

$$U = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = 3N k_B T$$

Natürlich! $f = 6N$, Hamiltonfunktion des Systems hängt quatratisch homogen von $3N$ Impuls- und $3N$ Lagekoordinaten ab. Jedes $f = \frac{1}{2} k_B T$.

$$c = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B$$ Dulong-Petit'sche Gesetz.

Oups, für $T \to 0$ geht $c \to 3N k_B$???
versagt immer für kleine T!