

Wdh: Klassische Behandlung

$\rho^{-\frac{1}{3}}$
mittlerer Teilchen-
abstand

$$\Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m k_B T}}$$

$$\left(\rho = \frac{N}{V} \right)$$

klassische
Wellenlänge

$$p = h k, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$|p| = \sqrt{2m E_{kin}}$$

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\tilde{\lambda} = \frac{h}{\sqrt{3m k_B T}} \quad \text{---} \rightarrow$$

Quantenmechan.
Wellenlänge

$$\boxed{\rho \lambda^3 \ll 1} \quad (*)$$

Wann ist das nicht erfüllt?

λ groß \Leftrightarrow Temperatur
• T sehr klein

hier in diesem
Kapitel
 $\rho \lambda^3 \ll 1$

• Masse m sehr klein

hier sind drei meiste Flüssigkeiten aber
Sauerstoff eingeschlossen

Wasserdampf, Helium

V. 1. Zustandssumme klassischer realer Gase

Kanonisch:

$$Z_N(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-1}^1 \dots \int_{-1}^1 \int_{p_1} \dots \int_{p_N} e^{-\beta H}$$

Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

$$+ \overbrace{H^{int}(\underline{r})}^{\neq 0, \text{ "reales Gas / Flüssigkeit"}}$$

intermolekulare Wechselwirkungen

Diese hängen von \underline{r} ab

$\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N$

Impulsintegration kann abgespalten werden!

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int dp_1 \dots \int dp_N e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}}_{\lambda^{-3N}} \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta H^{\text{kin}}}$$

wie beim idealen Gas!

$$\Rightarrow Z_N(T, V, N) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \underbrace{\int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta H^{\text{kin}}(r)} }_{Q_N \text{ "Konfigurationsintegral"}}$$

ideales Gas: $Q_N = V^N$

Großkanonische Zustandssumme

$$Z_{\text{GN}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots \int dp_N \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta H}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N(T, V, N)$$

$$Z_N(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \hat{z}^N \frac{1}{N!} Q_N$$

mit $\hat{z} = e^{\beta \mu}$ „Fugazität“

Auswertung der Zustandssumme

$$\text{für } H^{ww} \neq 0$$

$$\Leftrightarrow Q^N \neq V^N \quad ??$$

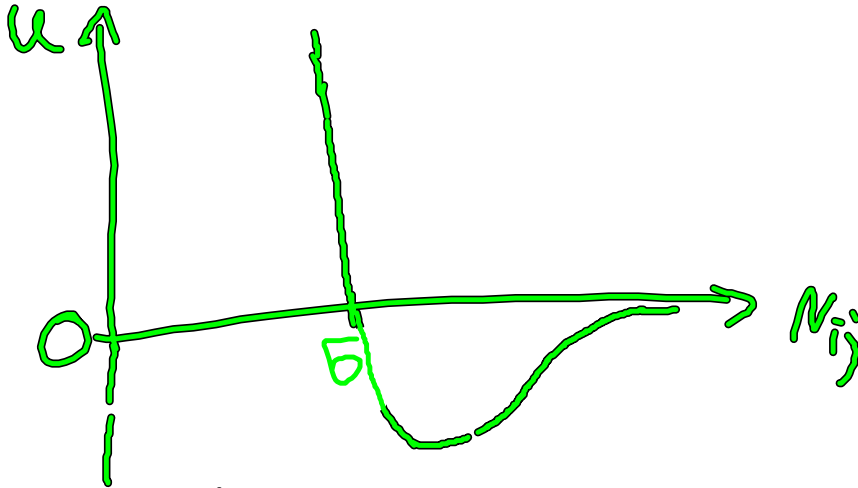
Einfachster Fall für Wechselwirkungen in
realen Flüssigkeiten

- nur 2-Teilchen-Wechselwirkungen
- rein abstandsabhängige Wechselwirkungen

$$\text{d.h. } H^{ww} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij})$$

$$r_{ij} = |r_i - r_j|$$

typischer Verlauf von Paarpotentialen $u(r_{ij})$

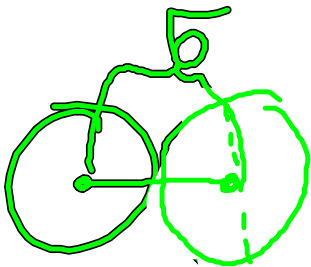


Z.B. Xenon
oder Argon

Charakteristika

- $r_{ij} < b$ — Durchmesser eines Teilchens

Republik: Kommt aus dem Pauli-Prinzip, das bei der Überlappung der beiden Elektronenhüllen greift!



- $r_{ij} \geq b$: Attraktion !

Haupt-Grund: Van-der-Waals Wechselwirkungen (Waf zwischen induzierten Dipolen)

betrachte elektrisch neutrale Atome



Induzierte Dipol

transient Ladungsasymmetrie durch Polarisation in der Elektronenwolke

→ Wechselwirkung zw. dem induzierten Dipol:

$$-A \frac{1}{r_{ij}^6} \quad (\text{aus der QM})$$

Konstante (Hamaker-Konstante)

Bemerkung:

WW zwischen dem induzierten Dipol und anderen Teilchen führen zur sogenannten Axipol-Tripol-Wechselwirkung

Auswirkung für die Ausrichtung von Zinkdioxid?

$$\Rightarrow Q_N \sim \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N u(r_{ij})}$$

Integrale sind gekoppelt!

- Es gibt im Gebiet realer Flüssigkeiten keinen Fall, in dem Q_N exakt berechnet werden kann!

→ Näherungen

→ Computersimulationen
(möglichste quantitative Behandlung)

Mark Carlo
Molekulardynamik

Aber:

Woher kommen überhaupt die Parameter?

(Rechilatisierung aus der Quantenchemie)

V.Z. Die Vivalententwicklung

Problemstellung:

Gas oder Flüssigkeit

Gegeben sei System (Fluid) mit bekanntem
Paarpotential $u(r)$

Zustandsgleichung für Druck

$$P = P(\rho, T) \quad ??$$

Druck als Funktion der Dichte und Temperatur?

Vieldeutigkeit:

→ Ansatz der Form

$$\frac{P}{k_B T} = \beta P = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots$$

$$= \underbrace{\rho}_{\text{ideale Form}} + \underbrace{\sum_{k=2}^{\infty} B_k(T) \rho^k}_{\text{höhere Terme durch molekulare Wechsel-}}$$

höhere Terme durch molekulare Wechsel-

Ideales Gas: $PV = N k_B T$
 $\Leftrightarrow P/k_B T = \frac{N}{V} = \rho$

Wichtig
 $Z_N(T)$: k -ter
 Vielfachheit,
 hängt nur von
 T ab!

Ziel:

Verbindung $Z_N(T) \Leftrightarrow$ Paarwechselwirkungen
 (br)

??

Ausgangspunkt:

$-PV = J = -k_B T \ln Z_{GN}$
 ↑ Druck ↑ Gibbs-Duhem-Relation
 großkanonische Partition

T, V, μ
 Const!

$J = -k_B T \ln Z_{GN}$
 $= -k_B T \ln \left(\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{k,N} \frac{Q_N}{\lambda^{3N} N!} \right)$
 $Z_{k,N}$

$Z = e^{\beta \mu}$

Kanon. Zustandsumme
von N Teilchen!

$$J = -k_B T \ln \left(\underbrace{\sum_{N=0}^{\infty} z_{k,0}}_1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N z_{k,N} \right)$$

$$z^0 = (e^{\beta \mu})^0 = 1, \quad Q_0 = e^0 = 1 \quad \begin{matrix} 1^0 = 1 \\ 0! = 1 \end{matrix}$$

$$J = -k_B T \ln \left(1 + \underbrace{\sum_{N=1}^{\infty} z^N z_{k,N}}_W \right)$$

Taylorreihe für Logarithmus (in Potenzen von W)

$$J = -k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{W^n}{n} (-1)^{n-1} \quad (*)$$

Idee:

Diese Entwicklung möchte man auch nach
Potenzen von z !!

$$\text{Grund: } \Sigma = e^{\beta \mu}$$

Kleine \hat{z} entsprechen mit
unendlicher kleiner Dichte ρ !

z.B. Ideales Gas: $\beta\mu = \ln \rho \lambda^3$

$$\hat{z} = \rho \lambda^3$$

\hat{z} durch
Fugazität / proportional
zur Dichte!

reales Fluid: $\hat{z} = \rho \lambda^3 + \text{Korrekturen}$
(höhere Terme in ρ)

Zurück zu $\textcircled{*}$

Setze ein: $W = \sum_{N=1}^{\infty} \hat{z}^N Z_{k,N}$

und ordne nach Potenzen von \hat{z} !

→ Kombinatorische Aufgabe

Für die ersten Terme ergibt sich

$$J = -k_B T \left(\underbrace{\hat{z}_{k,1}}_{\text{aus } n=1} + \underbrace{\hat{z}_{k,2}}_{\text{aus } n=1} \left(\underbrace{z_{k,2}}_{\text{aus } n=1} - \frac{1}{2} \left(\underbrace{z_{k,1}}_{\text{aus } n=2} \right)^2 \right) + \hat{z}_{k,3} \left(\underbrace{z_{k,3}}_{\text{aus } n=2} + \frac{1}{3} \underbrace{z_{k,1}}_{\text{aus } n=2}^3 - \underbrace{z_{k,1} z_{k,2}}_{\text{aus } n=2} \right) + O(\hat{z}^4) \right)$$

betrachte die $z_{k,N}$

$$Z = \frac{1}{\beta^N N!} \int \dots \int e^{-\beta H^{k,N}}$$

$$\Rightarrow z_{k,1} = \frac{1}{\beta^1 1!} \int e^{-\beta H^{k,1}} = \frac{V}{\beta^3}$$

$H^{k,1} = 0$

$$z_{k,2} = \frac{1}{(\beta^3)^2 2!} \int \int e^{-\beta U(r_{12})}$$

$$H^{k,N} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij}) = \sum_{i>j} u(r_{ij})$$

(wg. Symmetrie des Potentials)

Translationsinvarianz des Gesamtsystems!

(kanonisch)

→ Nach Integration über r_2 hängt das Integral nicht mehr von r_1 ab

$$Z_{k,2} = \frac{1}{(\lambda^3)^2} V \int dr_{12} e^{-\beta u(r_{12})}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow Z_{k,2} &= \frac{1}{2} (Z_{k,1})^2 \\ &= \frac{V}{(\lambda^3)^2} \underbrace{\left[\frac{1}{2} \int dr_{12} (e^{-\beta u(r_{12})} - 1) \right]}_{b_2(T)} \end{aligned}$$

definiere außerdem:

$$b_3(T) = \frac{(\lambda^3)^3}{V} (Z_{k,3} + \frac{1}{3} Z_{k,1}^3 - Z_{k,1} Z_{k,2})$$

Setze dies in die Entwicklung von J in Potenzen von \tilde{z} ein!

$$\begin{aligned} \rightarrow -J &= PV \\ &= k_B T V \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{\lambda^{3l}} b_l(T) \end{aligned}$$

mit $b_1(T) = 1$

Die $b_l(T)$ heißen „Clusterintegrale“

Entwicklung des Drucks in Potenzen der Fugazität!