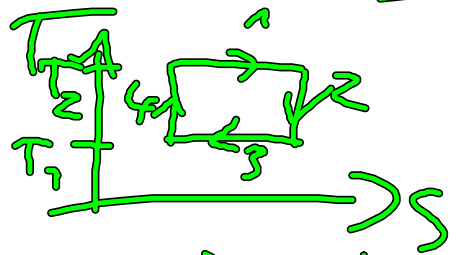


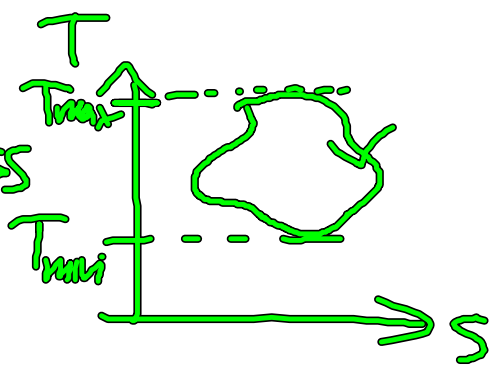
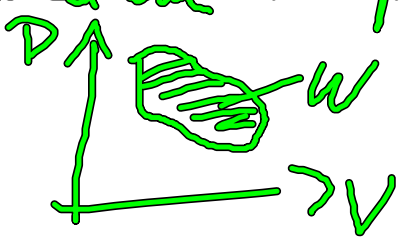
W: Carnotprozess



$$\eta = \frac{W}{Q'} - \text{Wärmemenge, die dem heißen Bad entnommen wird}$$

$$= \dots = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

Betrachte allgemeinen Kreisprozess



Wärmeaustausch kann jetzt also bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen zwischen T_{\min} und T_{\max}

insgesamt geleistet

$$W = Q - \int_{dQ > 0} dQ + \int_{dQ < 0} dQ = Q_2 + Q_1$$

\uparrow
 RHS

$dQ > 0$
 Abschnitte mit
 Wärmezufuhr

$dQ < 0$
 Wärmeabfuhr

positiv negativ

2. Hauptsatz:

$$\Delta S \geq \oint \frac{dQ}{T}$$

Temperatur des jeweiligen
 Teilstückes

bedenke:

$$\Delta S = 0$$

da Kreisprozess

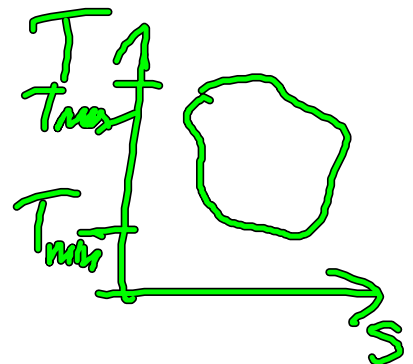
$$\Rightarrow 0 \geq \oint \frac{dQ}{T}$$

da Teilstücke mit
 maximaler Seri
 leben

bedenke aufgabe:

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq \frac{Q_2}{T_{\max}} + \frac{Q_1}{T_{\min}}$$

wegen $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$



Vorbereitung:

$$0 \geq \frac{Q_2}{T_{\max}} + \frac{Q_1}{T_{\min}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (*)$$

Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} = \eta_{\text{Carnot}}$$

2. Nachbemerkung: Andere Kreisprozesse

z.B. Otto-Kreisprozess

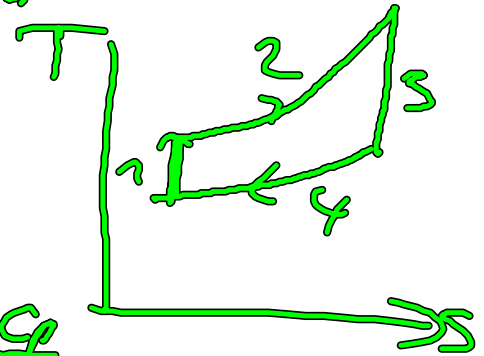
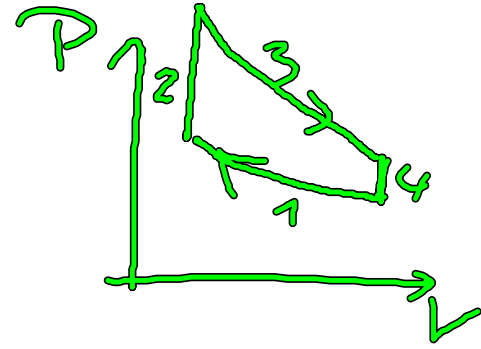
1) isentrope Kompression:

2) isochore Wärmezufuhr:

konstantes Volumen

3) isentrope Expansion:

4) isochore Wärmeabfuhr:



$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}} \quad \text{mit } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

V. Reale Gase und Flüssigkeiten (Massisch)

Gase, Flüssigkeiten:

Systeme aus mobilen Teilchen

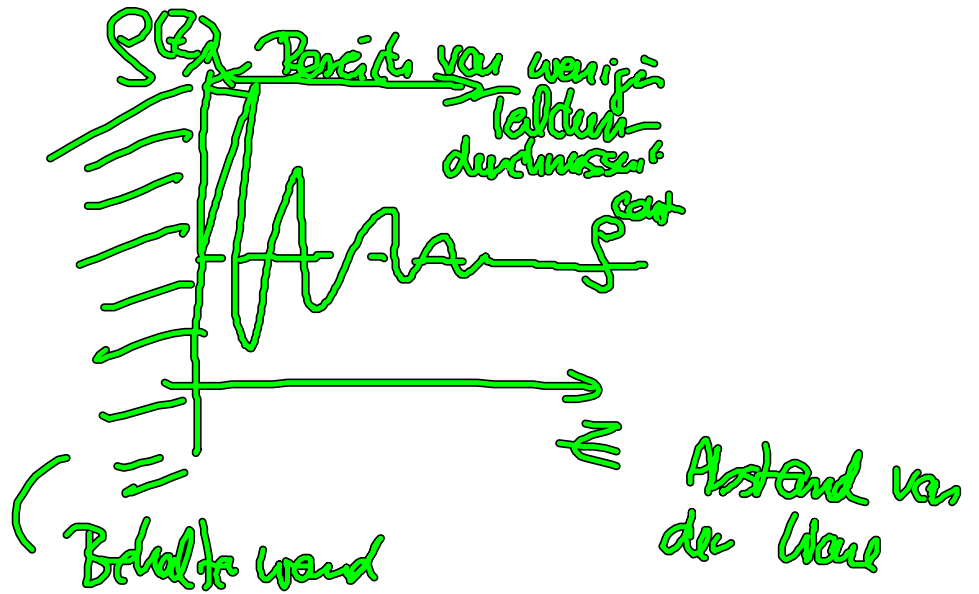
(in Unterschied zum Festkörper!)

→ Teilchendichte ist homogen, falls
Randeffekte vernachlässigt werden

$$g(r) = g = \frac{N}{V}$$

Randeffekt:

$$g(r) = g(z)$$



Oszillation: Ordnung der Teilchen an der Wand!

V. 1. Wann ist die klass. Behandlung überhaupt gerechtfertigt?

mittlerer Teilchenabstand im System

$$g^{-\frac{1}{3}} \sim \sqrt[3]{\frac{1}{g}}$$

Klassische Behandlung gerechtfertigt, falls

$g^{-\frac{4}{3}}$ \Rightarrow Ausdehnung des Wellenpakets
 entspricht der quanten-
 mechanischen Teilchen!

ein Maß für diese Ausdehnung
 ist die thermische Wellenlänge

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

Beziehung:

In der QM wird einem Teilchen
 der Masse m und Impuls p
 eine Wellenlänge $\tilde{\lambda}$ zugeordnet.

Benutze noch:

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

kinetische
Energie

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

Impuls Wellenvektor

$$\Rightarrow \tilde{\lambda} = \frac{h}{|p|}$$

und

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

$$\Rightarrow \tilde{\lambda} = \frac{h}{\sqrt{3m k_B T}} \sim \lambda !$$

Also: Mass Behandlung gerechtfertigt,
falls

$$g^{-\frac{1}{3}} \gg 1$$
$$\Leftrightarrow \boxed{g \lambda^3 \ll 1}$$

Wann ist das nicht oder nur schlecht erfüllt?

λ groß $\Rightarrow T$ sehr klein - ^{aber hier sind die Spine mal Samen gehen!}
und/oder m ist sehr klein

m klein; z.B. bei Wasserstoff,
Helium!

Wir beschränken uns zunächst auf
Fälle, in denen $g \lambda^3 \ll 1$ erfüllt ist!

V. 2. Zustandssumme klassischer realer Gase

Ensembletheoretisches System, klassisches N-Teilchensystem

$$Z_N(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \int d\underline{p}_1 \dots \int d\underline{p}_N e^{-\beta H}$$

mit $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + H^{WW}(\underline{r}_i)$

$H^{WW}(\underline{r}_i)$ H^{WW} = 0 im
idealen Gas

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

interatomare / intermolekulare Wechselwirkungen. Diese hängen nur von der Position.

(Klassische Wechselwirkung)

⇒ Impulsintegration kann (wie im idealen Gas!) abgepalmt werden

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\underline{p}_1 \dots \int d\underline{p}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta H^{WW}}$$

$$\Rightarrow Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \underbrace{\int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}}_{\text{Konfigurationsintegral } Q_N}$$

beachte: Ideales Gas:

$$Q_N = V^N$$

Das stimmt im Falle $H^{\text{kin}} \neq 0$ nicht mehr, da die Wechselwirkung zu Kopplung zw. den Integralen führen!

analog Großkanon Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_{GK}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{\lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_1 \dots \int d\mathbf{p}_N e^{-\beta H} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N(T, V, N) \end{aligned}$$

$$Z_{GH} = \sum_{N=0}^{\infty} \tilde{z}^N \frac{1}{\beta^N N!} Q_N$$

mit $\tilde{z} = e^{\beta \mu}$ Fugazität

(Bemerkung: Im idealen Gas gilt

$$\ln \rho \lambda^3 = \beta \mu \Leftrightarrow \rho \lambda^3 = \tilde{z}$$

\Rightarrow Fugazität ist eng mit der Dichte verknüpft!)

Auswertung solcher Zustandssummen?

Problem: Q_N für $H^{kl} \neq 0$

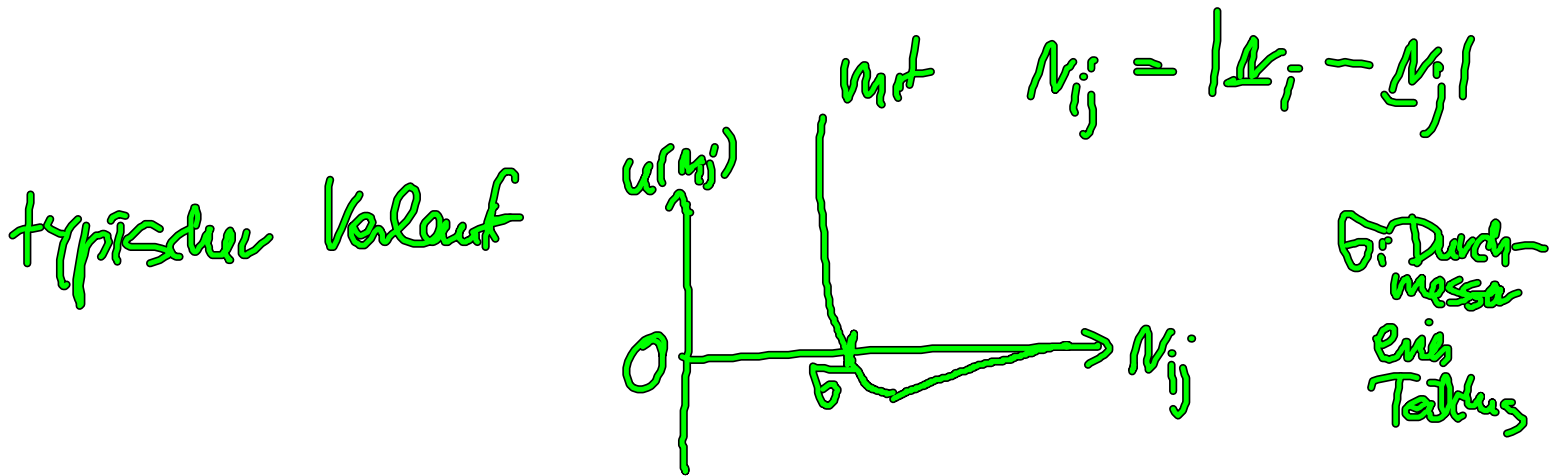
Einfachster Fall für Wechselwirkungen

- nur 2-Teilchen-Wechselwirkungen

• rein abstoßende abhängige Wechselwirkung

$$\Rightarrow H^{WW} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u_{ij}(r_{ij})$$

Paarpotential



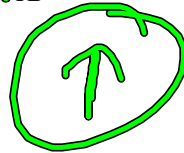
$r < \sigma$: Repulsion

aufgrund Abstoßung der Elektronenhüllen der beiden beteiligten Atome
(Hintergrund: Pauli-Prinzip)

$r > \sigma$: Attraktion

Grund: Van-der-Waals Wechselwirkung

Wechselwirkung der induzierten Dipole,
die durch Fluktuation der
Elektronendichtverteilung hervorgerufen
werden kann



polarisiert
Nachbaramomente

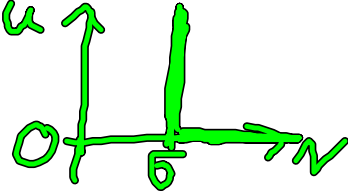
→ induzierte Dipol-Dipol-
Wechselwirkung!

• Selbst das aller-einfachste Perpetuum
führt dazu, dass die ^{Orts} Integral in Q_N

ge koppelt sind!

- ES gibt keine ^(fast), in der Q_N exakt ausgedr.
werden kann!

Ausnahme :- Harte Kugeln in einer Dimension



- Harte Stäbe, die es ∞ lag sind!
in einer Dimension.

→ gesamte Theorie Mater. Gas und
Flüssigkeiten in 3 Dimensionen
besteht aus Näherungen!

- Mit Hilfe von ^{numerische} Computersimulationen (Monte Carlo,
Molekulardynamik) kann man Zustände ^{für gegebenem Hamiltonian}
für endlich große Systeme quasi-exakt
berechnen!

- Aber: Es ist nicht immer klar, was die richtige Potentialfunktion überhaeuft sind!

V. 3. Die Virialentwicklung

Problemstellung:

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

Frage: Was ist die Zustandsgleichung

$$p = p(\rho, T)$$

↑
Druck

Virialentwicklung:

Ansatz der Form

$$p = \frac{\rho k_B T}{\lambda}$$

$$p = p^0 + B_2(T) p^2 + B_3(T) p^3 + \dots$$

$$= p^0 + \sum_{k=2}^{\infty} B_k(T) p^k$$

ideales Gas

Terme durch rationale kette. Wechselwirkungen

$B_k(T)$: k -te Virialkoeffizient, hängt nur von der Temperatur ab!

Frage: Zusammenhang

$$B_k(T) \iff$$

H^{WW}
bzw. U^{int} ?

$$k \geq 2$$

Ausgangspunkt:

$$pV = -J = k_B T \ln Z$$

Gibbs-Duhem-
Relation

\uparrow ∂N
 H^{WW}

Großkanon.
Freie Energie

Großkanon.
Zustandssumme