

# 10. Gas mit Wechselwirkung, reales klassisches Gas

i.e. kann Wechselwirkung zwischen Partikeln nicht vernachlässigt werden, insbesondere wenn Kondensationseffekte beschrieben werden:

z.B. Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit

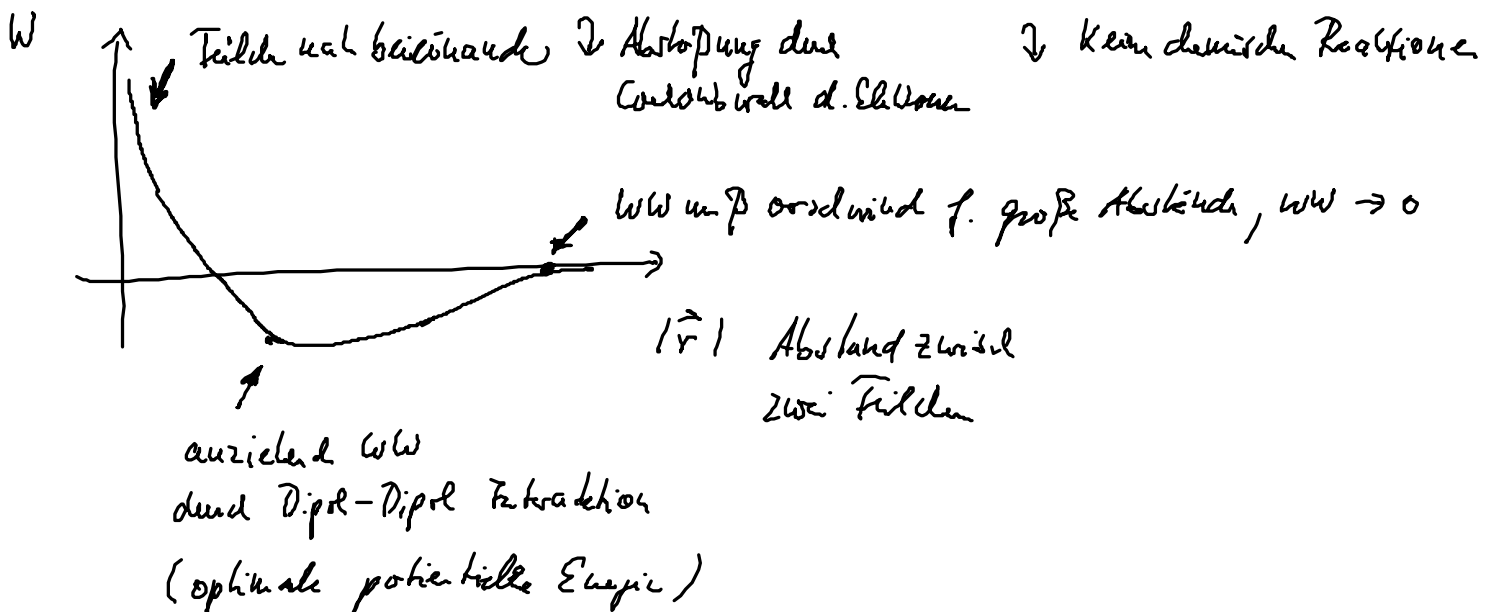
Hamiltonian eines Gases mit WW:

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}_{\text{kinetische Energie der } N\text{-Teilchen}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} W(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}_{\text{Paarweise Wechselwirkung, typischerweise d. elektromagnetischen Feld}}$$

kinetische Energie der  $N$ -Teilchen

Paarweise Wechselwirkung, typischerweise d. elektromagnetischen Feld  
 $\frac{1}{2}$  vermeidet die Doppelzählung

Beispiel für  $W(|\vec{r}|)$ :



→ Wettbewerb v. kinetischer Energie und potentieller Energie  
 um Gesamtenergie minimum zu erreichen

$$(\bar{F}_{kin} \uparrow ; T \uparrow)$$

Beispiel: Lennard-Jones-Potential

$$W(|\vec{r}|=r) = 4\varepsilon \left( \frac{r_0^{12}}{r^{12}} - \frac{r_0^6}{r^6} \right)$$

$\varepsilon$ : Energie skala  
 $r_0$ : Raum skala

$-\frac{1}{r^6}$ : stellt Abhängigkeit bei Dipol-Dipol WW dar

$\frac{1}{r^{12}}$ : Abstoßg. d. El.-Hüllen

Analysis: Drehimpulspotential  $\left(\frac{1}{r^2}\right)$ , Gravitationspotential  $\left(-\frac{1}{r}\right)$   
 aus der Mechanik

Ziel: Zustandssumme berechnen

$$Z_{gk} = \sum_{N_u} \sum_{\mu} e^{-\beta \varepsilon_u(V, N_u)} e^{\beta \mu N_u} = \sum_N \underbrace{Z(T, V, N)} z^N$$

ideale gas:  $\varepsilon_u$ : kinetische  $\bar{E}$ .

reale gas:  $\varepsilon_u$ : kinetisch + WW  $\bar{E}$ .

$$\sum_{\mu} e^{-\beta \varepsilon_u(V, N_u)}$$

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

$$N_u \rightarrow N$$

$N$ -Teilchen Zustandssumme

$$Z(\tau, V, N) = \begin{cases} \text{ideale Gas} \rightarrow \frac{1}{N!} Z(\tau, V, 1)^N & \text{faktoriell!} \\ \text{reale Gas} \rightarrow \text{unlösbar weil} & \text{in 1 Teilchen } Z \\ & \text{nicht faktoriell} \end{cases}$$



z.B. an Zwei-Teilchen Zustandssumme:

$$\sum_u e^{-\beta \epsilon_u(V, 2)} = e^{-\beta \left( \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} \right) - \beta W(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)} \neq Z(\tau, V, 1)^2$$

$\epsilon_u = \underbrace{\epsilon_{u_1} + \epsilon_{u_2}}_{\text{kinetisch}} + \underbrace{W(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}_{\text{potentiell}}$   
 in 2-Teilchen

### 10.1. Virialentwicklung

Idee: f. nicht allm. dichte Gase könnte man Störperteorie anwenden, i.a. aber bis  $\infty$  Ordnung. nötig f. Kondensation

hier:  $Z(\tau, V, 1), Z(\tau, V, 2), \dots$   
 um ab niedrigste Ordng. f. WW

#### a) Herleitung Zustandsgleichung

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{gk}$$

• in räumlich homogenen Systemen stabil alle Potentiale in  $V$

dh.  $\ln Z_{gk} \sim V$ , z.B. f. chemische Züge.  $\bar{N} = -\frac{\partial F}{\partial \mu}$  und

thermodynamischen Limes  $u_0 = \frac{\bar{N}}{V} = \text{konstant}$

• da bedingt:  $\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{gk} = \frac{1}{V} \ln Z_{gk}$

$$\downarrow p = kT \frac{1}{V} \ln Z_{gk}$$

$V \beta p = \ln Z_{gk}$  muß ausgewertet werden

$$Z_{gk} = \sum_N \underbrace{z(T, V, N)}_{z_N} \underbrace{e^{\beta \mu N}}_{z = e^{\beta \mu} \text{ Virial}}$$

f. klass. System  $\mu \rightarrow -\infty$ , dh. Virial ist klein

↳ liegt also Reihe  $z^N$  vor, dh. Entwicklung in kleinem Parameter  $z$ :

$$\boxed{Z_{gk} = \sum_N z_N z^N \quad \text{„Virialentwicklung“}}$$

Zunächst bis  $N=2$ , später bis  $N \rightarrow \infty$  approximativ

$$\beta V p = \ln \left( \underbrace{z_0 z^0}_1 + \underbrace{z_1 z^1 + z_2 z^2 + \dots}_{\text{klein}} \right)$$

(Nullfeldzustand -  
Sum  $\varepsilon_n (v, 0) = 0$ )

$$\text{Taylor} \approx z_1 z + \left( z_2 - \frac{z_1^2}{2} \right) z^2$$

hätte gern:  $p = p(v, T, \bar{N})$

haben aber:  $\beta v p = f(v, T, \mu)$

Problem lösbar mit chemischer Zustandsgleichung  $\bar{N} = \bar{N}(\mu)$

b) chemische Zustandsgleichung

$$\bar{N} = -\partial_\mu \int = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \ln z_{\text{gr}}$$

$$= \frac{1}{\beta} \partial_\mu \left( z_1 z + \underbrace{\left( z_2 - \frac{z_1^2}{2} \right)}_{\bar{z} \text{ als Abkürzung}} z^2 \right) \quad z = e^{\beta \mu}$$

$$= \frac{1}{\beta} \left( z_1 \beta z + \bar{z} 2 \beta z^2 \right)$$

$$\bar{N} = z_1 z + 2 \bar{z} z^2, \quad \text{suchen: } z = z(\bar{N})$$

soll nach  $z$  umgekehrt werden, nutzen Störperturbation:

$$\bar{N}^{(1)} = z_1 z^{(1)}, \quad z^{(1)} = \frac{\bar{N}}{z_1}$$

$$\bar{N}^{(2)} = z_1 z^{(2)} + 2 \bar{z} \left( \frac{N^{(2)}}{z_1} \right)^2 \quad \text{durch Iteration der Gl.}$$

Umkehr und  $z^{(2)} \rightarrow z$ ,  $\bar{N}^{(2)} \rightarrow \bar{N}$

$$z_1 z = \bar{N} - 2 \frac{\bar{z}}{z_1^2} \bar{N}^2$$

$z = z(\bar{N})$  ist gefunden in 2. Ordnung.

Zurück in thermisch Zustandsgleichung (a)

c/ wieder thermische Zustandsgl.

$$\beta p V = \left( \bar{N} - 2 \frac{\bar{z}}{z_1^2} N^2 \right) + \bar{z} \frac{\bar{N}^2}{z_1^2}$$

$$= \bar{N} - \frac{\bar{z}}{z_1^2} \bar{N}^2$$

$$p = kT \left( u_0 - \frac{z_2 - \frac{z_1^2}{z}}{z_1^4} u_0^2 V \right)$$

$$p = \underbrace{n_0 kT}_{\text{ideales Gas}} \left( 1 + B_2 n_0 + \dots \right)$$

$$B_2 = - \left( \frac{z_2 - \frac{z_1^2}{2}}{z_1^2} \right) V \quad \begin{array}{l} \text{Virialkoeffizient} \\ \text{2. Ordnung} \end{array}$$

### Bemerkungen:

a) offensichtlich ist Virialentwicklung eine Reihe nach Dichte geordnet  
(nächste Term  $\sim n_0^2, n_0^3$  usw.)

$\hat{=}$  Entwicklung nach der WW

b) die Reihe nennt man Virialreihe

c) Virialkoeffizient  $B_2 = B_2(z_1, z_2, V)$   
↑ ↑  
 bekannt, unbekannt  
 ideales Gas Modell machen

d) Test, für  $z_2 = \frac{1}{2!} z_1^2$  in  $\beta$  ideales Gas entstehen:

ja, denn  $B_2$  wird dann Null

$$\rightarrow p = n_0 kT$$

# 10.2. Berechnung des Virialkoeffizienten (klassisch!)

$z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$  bekannt v. idealem Gas

$$z_2 = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n(V, z)} = \sum_{\{k_1, k_2\}} \langle k_1, k_2 | e^{-\beta(H_{k_1} + W)} | k_1, k_2 \rangle$$

$\uparrow$   
 $sp(e^{-\beta H})$       Wellenzustände

## klassisch Nähy:

1)  $e^{-\beta(H_{k_1} + W)} \approx e^{-\beta H_{k_1}} e^{-\beta W}$

bedeutet Ort u. Impulse vertauschen

2/ nehme unsymmetrische Zustände:

$$|k_1, k_2\rangle = |k_1\rangle |k_2\rangle$$

aber ununterscheidbar  $\rightarrow \frac{1}{2!}$  dazu

$$z_2 = \frac{1}{2!} \sum_{k_1} e^{-\frac{\beta \hbar^2 k_1^2}{2m}} \sum_{k_2} e^{-\frac{\beta \hbar^2 k_2^2}{2m}} \cdot \langle k_1, k_2 | e^{-\beta W} | k_1, k_2 \rangle$$

Kinet. Energie mit Eigenzustand der
potenzielle Energie



über Uellen  $\underbrace{\hspace{10em}}$

$$= \frac{1}{2!} z_1^2 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}_1 - i\vec{k}_2 \vec{r}_2}}{r_1 r_2} e^{-\beta U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \frac{e^{i\vec{k}_1 \vec{r}_1} e^{i\vec{k}_2 \vec{r}_2}}{r_1 r_2}$$


---


$$\vec{R} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$= \frac{1}{2} z_1^2 \frac{1}{V^2} \int d^3 R \int d^3 r e^{-\beta U(r)}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}$   
V

einsetzen in  $B_2$ :

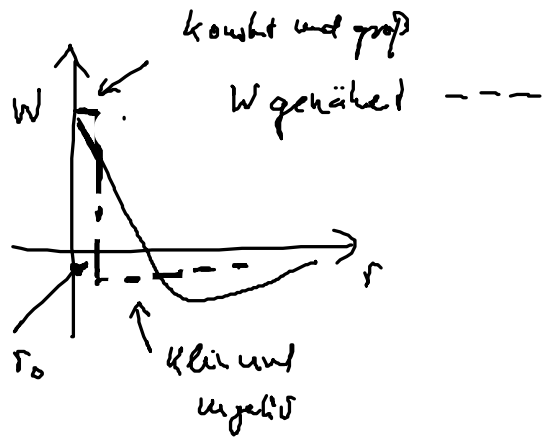
$$B_2 = -\frac{V}{2} \left( \frac{z_1^2}{z_1^2} - 1 \right), \quad V = \int d^3 r 1$$

$$= -\frac{1}{2} \int d^3 r (e^{-\beta U(r)} - 1)$$

bei bekannt  $U$  kann  $B_2$  berechnet werden

ein faches Modellpotential:

$$W = \begin{cases} \text{groß } W > 0 & [0, r_0] \\ \text{klein } W < 0 & [r_0, \infty] \end{cases}$$



$$B_2 = -\frac{1}{2} \left\{ \int_0^{r_0} d^3r \underbrace{(e^{-\beta W} - 1)}_{\substack{W \text{ groß} \\ \downarrow \approx 0}} + \int_{r_0}^{\infty} d^3r \underbrace{(e^{-\beta W} - 1)}_{\substack{W \text{ klein} \\ \downarrow \approx 1 - \beta W \text{ (Taylor)}}} \right\}$$

$$= -\frac{1}{2} \left( \int_0^{r_0} d^3r (-1) + \int_{r_0}^{\infty} d^3r (1 - \beta W - 1) \right)$$

$$= \frac{2}{3} \pi r_0^3 - \beta a$$

$$a = -\frac{1}{2} \int_{r_0}^{\infty} d^3r W(r) \quad \begin{matrix} W < 0! \\ a > 0 \end{matrix}$$

$$\boxed{B_2 = \frac{2}{3} \pi r_0^3 - \beta a} \quad \left( \quad b = \frac{2\pi}{3} r_0 \right)$$

$B_2$  definiert

10.3. Van der Waals Gas

klassisch, aber u.U. dicht und wechselwährend

$$p = u_0 kT \left( \underbrace{1 + b u_0}_{*} - \frac{a}{kT} u_0 + \underbrace{\text{Korrekturen}}_{*} \right)$$

Korrekturen:  $\sum_n x^n u_0^n$  sind weitere Terme der Reihe

intelligente Schätzung (educated guess)

$$p = u_0 kT \left( \frac{1}{1 - b u_0} - \frac{a}{kT} u_0 \right)$$

\* als Beginn einer Reihe

führt über Padé approximation

auf  $\frac{1}{1 - b u_0} \cdot 1$  kann gerichtet werden

$$(p + a u_0^2)(1 - b u_0) = u_0 kT$$

van der Waals Gleichung f. reale Gase

- a: Druckkorrektur durch Molekülanziehung
- b: Eigenvolumen d. Moleküls

Diskussion in Exp. physik, beschreibt Übergang gas  $\leftrightarrow$  Flüssig

hier mit

