

# 10. Gas mit Wechselwirkung, reals klassisches Gas

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

z.B. Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit

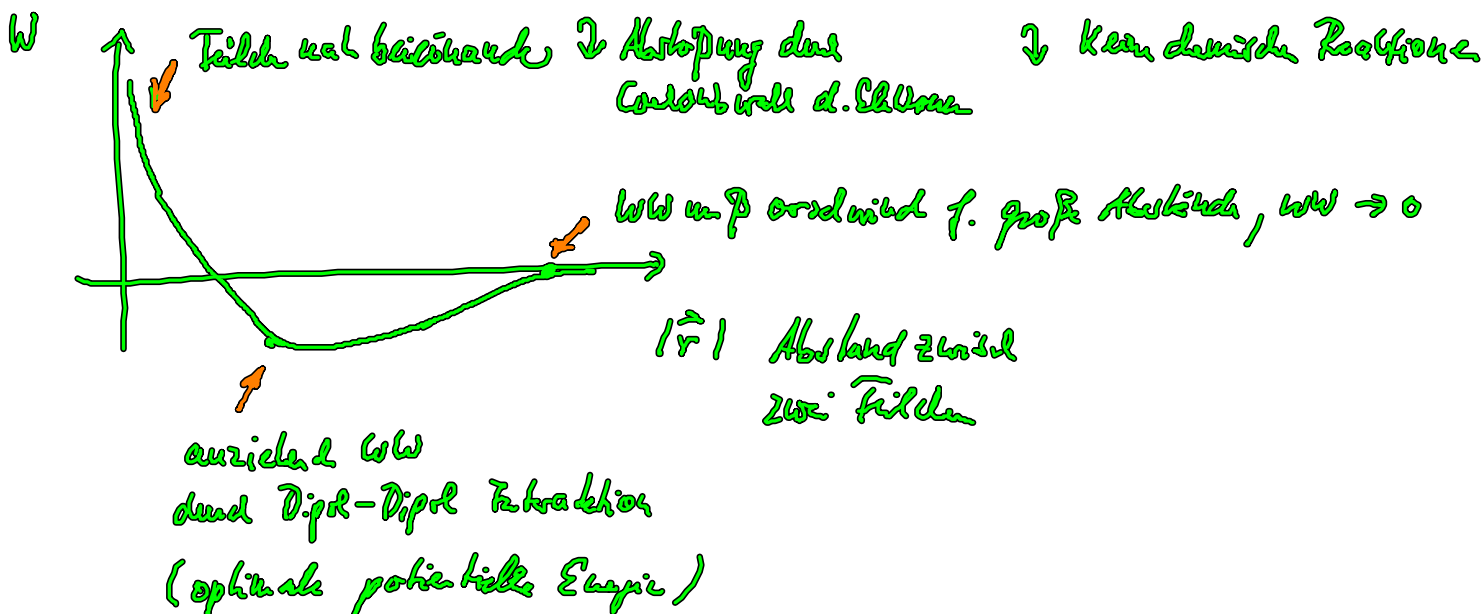
## Hamiltonian eines Gas mit WW:

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

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

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

$\varepsilon$ : Energieskala  
 $r_0$ : Reunskala

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

$\frac{1}{r^{12}}$ : Abschätz. d. St.-Hölle

Analysis: Drehimpulspotential  $\left(\frac{1}{r^2}\right)$ , Sphärikonsymmetrie  $\left(-\frac{1}{r}\right)$   
 am de Mechanik

Ziel: Zustandssumme berechnen

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

ideale gas:  $\varepsilon_{\nu}$ : kinetische  $\bar{E}$ .

reale gas:  $\varepsilon_{\nu}$ : kinetisch + WVE.

$$\sum_{\nu} e^{-\beta \varepsilon_{\nu}(V, N_u)}$$

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

$$N_k \rightarrow N$$

$N$ -Teilchen zusammen

$$Z(T, V, N) = \begin{cases} \text{ideal gas} \rightarrow \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N & \text{faktoriell!} \\ \text{real gas} \rightarrow \text{unlösbar weil} & \text{in 1 Teilchen } Z \\ & \text{nicht faktoriell} \end{cases}$$

z.B. an Zwei-Teilchen zusammensetzen:

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

$\epsilon_k = \underbrace{\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2}}_{\text{kinetik}} + \underbrace{W(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{\text{potentiell}}$   
 in 2-Teilchen darstellbar

## 10.1. Virialentwicklung

Idee: f. nicht allzu dichte Gas können wir Störperturbation anwenden, i.a. aber bis  $\infty$  Ordnung. nötig f. Kondensaten

hier:  $Z(T, V, 1), Z(T, V, 2), \dots$

um ab niedrigster Ordnung f. WW

### a) Kanonische Zustandsgleichung

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

- in räumlich homogenen Systemen stabil alle Potentiale  $u \neq V$   
 d.h.  $\ln Z_{gk} \sim V$ , z.B. f. demisch z.B.  $\bar{N} = -\frac{\partial F}{\partial \mu}$  und  
 thermodynamischen Werte  $u_0 = \frac{\bar{F}}{V} = \text{konst}$

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

↓  $p = kT \frac{1}{V} \ln Z_{gk}$

$Vp = \ln Z_{gk}$   $\ln p$  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  $\mu \rightarrow -\infty$ , d.h. virial ist klein

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

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

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

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

(Nullfeldzustand  
s.u.  $\varepsilon_1(v, 0) = 0$ )

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

hik ger.:  $p = p(v, T, \bar{N})$

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

Proble löst mit demselben Zustandsgleich  $\bar{N} = \bar{N}(\mu)$

b) demselbe Zustandsgleich.

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

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

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

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

soll nach  $z$  umgekehrt werden, nutzen Störp Theorie:

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

$$\bar{N}^{(1)} = z_1 z^{(2)} + 2 \bar{z} \left( \frac{N^{(1)}}{z_1} \right)^2 \quad \text{durch iteration der Glg.}$$

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

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

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

Zurück in thermisch Zustandsgleichung (a)

c/ nied. thermische Zustandsgl.

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

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

$$p = kT \left( n_0 - \frac{z_2 \frac{z_1^2}{z}}{z_1^4} n_0^2 V \right)$$

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

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

### Bemerkungen:

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

$\hat{=}$  Entwidg. nach der WW

b) die Reihe nennt man Virialreihe

c) Virialkoeffizient  $B_2 = B_2(z_1, z_2, V)$

$\begin{array}{cc} \nearrow & \nwarrow \\ \text{bekannt,} & \text{unbekannt} \\ \text{ideales Gas} & \text{Modell made} \end{array}$

d) Test, für  $z_2 = \frac{1}{2} z_1^2$  in  $B_2$  ideale Gas einsetzen:

ja, denn  $B_2$  wird dann Null

$\rightarrow p = n_0 kT$

# 10.2. Berechnung des Vinalkorrektur (klassisch!)

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

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

$\uparrow$   
 $\text{sp}(e^{-\beta H})$        $\rightarrow$   $\{k_1, k_2\}$        $\leftarrow$   $\text{Wellenzustände}$

klassisch Näh:

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

bekannt Ort u. Impulse vertauschen

2) Nehme unspannbar Zustände:

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

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

$$3) \quad z_2 = \frac{1}{2!} \underbrace{\sum_{k_1} e^{-\frac{\beta \hbar^2 k_1^2}{2m}} \sum_{k_2} e^{-\frac{\beta \hbar^2 k_2^2}{2m}}}_{\text{Kinet. Energie mit Eigenzuständen der}} \cdot \underbrace{\langle k_1, k_2 | e^{-\beta W} | k_1, k_2 \rangle}_{\text{potentielle Energie}}$$



die Wellen  $\zeta_1^2$

$$= \frac{1}{2!} \zeta_1^2 \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1 - i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2}}{\sqrt{V} \sqrt{V}} e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \frac{e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2}}{\sqrt{V} \sqrt{V}}$$

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

$$= \frac{1}{2} \zeta_1^2 \frac{1}{V^2} \int d^3R \int d^3r e^{-\beta U(r)}$$

einsetzen in  $B_2$ :

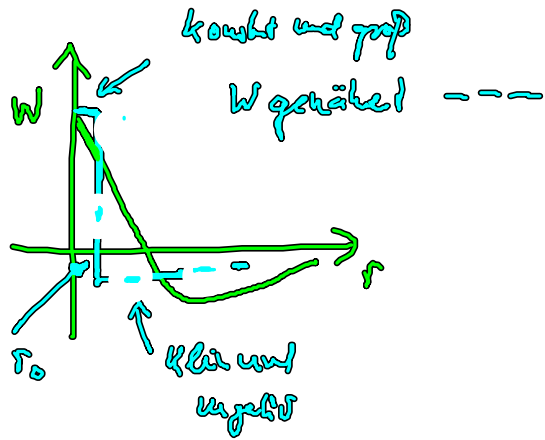
$$B_2 = -\frac{V}{2} \left( \frac{2\zeta_1^2}{\zeta_1^2} - 1 \right), \quad V = \int d^3r 1$$

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

bei bekannt  $U$  kann  $B_2$  berechnet werden

## Ein fides Modellpotential:

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



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

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

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

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

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

$B_2$  definiert

## 10.3. Van der Waals Gas

klassisch, aber u.u. nicht und wechselliegend

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

Korrekturen:  $\sum_k x^k u_0^k$  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

und  $\frac{1}{1 - b u_0}$  kann geradefolgt werden

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

von der Zustandsgleichung f. reelles Gas

- a: Druckkonstante durch Molekulargröße
- b: Eigenvolumen d. Moleküle

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

hier mit

