

7. Systeme mit Wechselwirkung

Realer Gas in klassischer Näherung:

$$\Xi_{cl}(T, V, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n Z_{cl}(T, V, n)$$

$Z_{cl}(T, V, n)$ berechnet mit

$$H_{cl,0} = 0, \quad H_{cl,1} = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad H_{cl,n} = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_n(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) \quad f. n \geq 2$$

$$\Rightarrow Z_{cl}(T, V, n) = \frac{1}{\lambda^{3n}} A_n, \quad A_n = \frac{1}{n!} \int_V d^3x_1 \dots \int_V d^3x_n e^{-\beta U_n(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n)}$$

$$p(T, V, \mu) = - \frac{kT}{V} \ln \Xi_{cl} = \quad f. n \geq 2, = 1 \quad f. n=0, = V \quad f. n=1$$

$$= \frac{kT}{V} \ln \left(1 + V \cdot \frac{z}{\lambda^3} + A_2 \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^2 + A_3 \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^3 + \dots \right)$$

Verwenden $\ln(1+u) = u - \frac{u^2}{2} + \frac{u^3}{3} - \dots \quad (|u| < 1)$

$$\Rightarrow \frac{p}{kT} = \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{B}_n \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^n \quad \text{mit}$$

$$\tilde{B}_1 = 1$$

$$\tilde{B}_2 = \frac{1}{2V} \int_V d^3x_1 \int_V d^3x_2 [e^{-\beta U_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)} - 1]$$

$$\tilde{B}_3 = \frac{1}{6V} \int_V d^3x_1 \int_V d^3x_2 \int_V d^3x_3 [e^{-\beta U_3(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)} - e^{-\beta U_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)} - e^{-\beta U_2(\vec{x}_2, \vec{x}_3)} - e^{-\beta U_2(\vec{x}_1, \vec{x}_3)} + 2]$$

Annahme: nur Paar-Wechselwirkung (zentral) $\Rightarrow$

$$U_n(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \sum_{1 \leq j < k \leq n} w_{jk}, \quad w_{jk} \equiv w(|\vec{x}_j - \vec{x}_k|)$$

Fällt das 2-Teilchen-Pot. $w(r)$ f. $r \rightarrow \infty$ nach genug ab,
bringen in $\tilde{B}_n$ nur solche Teilchenkonfigurationen bei, in denen
alle n Ortsvektoren nahe beisammen (Cluster)

Sei $f_{jk} \equiv e^{-\beta w_{jk}} - 1$ (Mayer-Funktionen), $\rightarrow 0$ f. $|\vec{x}_j - \vec{x}_k| \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow \tilde{B}_2 = \frac{1}{2V} \int_V d^3x_1 \int_V d^3x_2 f_{12}$$

$$\tilde{B}_3 = \frac{1}{6V} \int_V d^3x_1 \int_V d^3x_2 \int_V d^3x_3 [f_{12} f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23}]$$

Cluster-Eigenschaft hier offensichtlich, Gültigkeit f. $\tilde{B}_n$ mit $n \geq 4$
nur mit Kombinatorik beweisbar

Integrand in $\tilde{B}_n$ hängt nicht v. Schwerpt. kard. $\vec{x}$ ab, Integration
über $\vec{x}$ gibt $V \Rightarrow \lim_{V \rightarrow \infty} \tilde{B}_n = B_n(T) \quad \exists$ wg. Abfallverhalten v. w

$$\frac{\partial p(T, \mu)}{\partial \mu} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu} = \frac{N}{V}, \quad \frac{\partial z}{\partial \mu} = \beta z \Rightarrow$$

$$\frac{p}{kT} = \sum_{j=1}^{\infty} B_j(T) \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^j, \quad n = \sum_{j=1}^{\infty} j B_j(T) \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^j$$

: Clusterentwicklung beschreibt thermische Zustandsgl. in
parametrischer Form

Eliminieren $\frac{z}{\lambda^3} \rightarrow$ Entwicklung v. p nach Potenzen v. n :

Virialentwicklung

$$\frac{z}{\lambda^3} = n - 2B_2 n^2 + (8B_2^2 - 3B_3) n^3 + \dots \Rightarrow$$

$$\frac{p}{kT} = n - \underbrace{B_2 n^2 + (4B_2^2 - 2B_3) n^3 + \dots}_{\text{Korrekturen zur idealen Gasgl.}}$$

Berechnung v. B_2

$$\vec{x} = \frac{1}{2}(\vec{x}_1 + \vec{x}_2), \quad \vec{\xi} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \Rightarrow d^3x, d^3x_2 = d^3x d^3\xi$$

$$\Rightarrow B_2 = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{2V} \int d^3x \int d^3\xi e^{-\beta w(|\vec{\xi}|)} - 1 = |r| = |\vec{\xi}|$$

$$= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 [e^{-\beta w(r)} - 1] \quad (*)$$

Falls $w \equiv U_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ nicht rotationsymm., ist $w(r)$ das über alle Richtungen gemittelte Potenzial

B_2 geht in makrosk. Zustandsgl. ein, ist aber durch ein mikrosk. Potenzial w bestimmt, das in Moleküstreuexperimenten gemessen werden kann

Die van der Waals-Gleichung

Moleküle seien kugelförmig mit Durchmesser d

Ansatz: $w(r) = \infty$ f. $r < d$, < 0 f. $r > d$, $\rightarrow 0$ f. $r \gg d$

$\Rightarrow$ anziehende Kraft f. $d < r \lesssim \text{einige } d$

Erwarten f. $kT \sim |w(\bar{r})|$ Phasenübergang flüssig-gasförmig

($\bar{r}$... mittl. Molekülabstand) $\rightarrow$

Ann. $\frac{|w(r)|}{kT} \ll 1$ f. $r > d$, um Gas zu beschreiben

$$(*) \Rightarrow B_2(T) \approx -2\pi \int_0^d dr r^2 - 2\pi \int_0^\infty dr r^2 w(r) = -b + \frac{a}{kT},$$

$$b = \frac{2\pi d^3}{3}, \quad a = -2\pi \int_d^\infty dr r^2 w(r), \quad a, b > 0$$

$\uparrow$
4-faches Molekülvolumen

Einsetzen in Virialentwicklung $\rightarrow$

$$p = kT \left[n + \left(b - \frac{a}{kT} \right) n^2 \right] = kTn(1 + bn) - an^2$$

$$\text{Setzen } 1 + bn \approx \frac{1}{1 - bn} \Rightarrow$$

$$p = \frac{kTn}{1 - bn} - an^2 \quad \text{oder} \quad \underline{\underline{\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN) = NkT}}$$

van der Waals-Gl.

Tatsächlich ist die Gleichung besser als ihre Herleitung:

beschreibt Phasenübergang Gas $\rightarrow$ Fl. qualitativ richtig

$\Rightarrow bn \ll 1$, $|w(r)| \ll kT$ gar nicht notwendig!