

4. Gase mit Wechselwirkung

Wechselwirkung von Teilchen (potentielle Energie) kann im allgemeinen nicht vernachlässigt werden.

Insbesondere Kondensationseffekte (gasförmig \rightarrow flüssig)

wo Teilchen nah aneinander gelangen
erfordert die Einbeziehung v. WW

4.1. Die Virialentwicklung für klassische Systeme

Hamilton-Formalismus mit WW

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij} W(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}$$

kinetische
Energie

potentiell Energie

Wechselwirkungspotential W ,

z.B. Coulomb- W , Dipol-Dipol- W

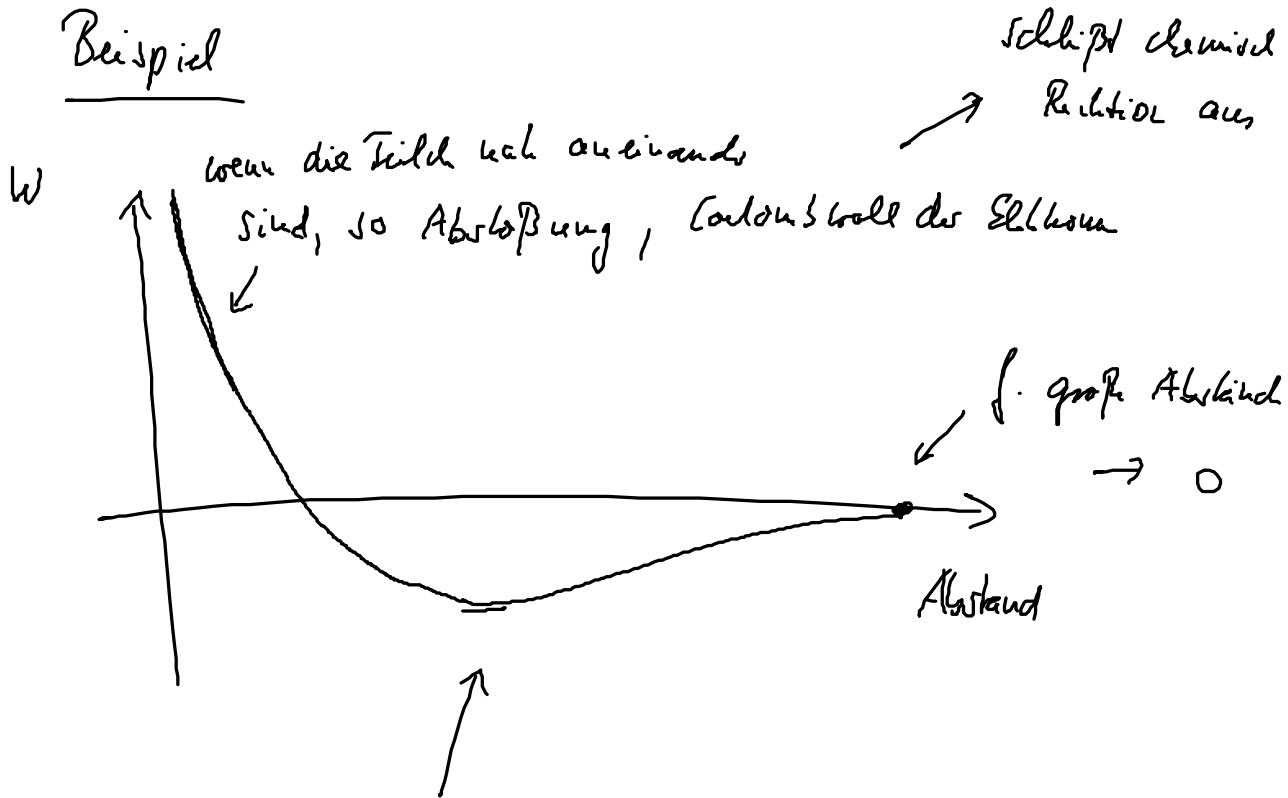
\sum_{ij} zählt alle Paarwechselwirkungen
 ij

$\left(\frac{1}{2} \text{ korrigiert Doppeltzählung} \right)$

Wechselwirkg. hängt von |Abstand| ab,

Orientierung an Coulomb- W , kann man allgemein formulieren

Beispiel



anziehend W ,

oft aufgrund von Dipol-Dipol W ,

Ausrichtg. um E zu minimieren

Beispiel ist Leonard-Jones-Potential

$$W(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma_0^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma_0^6}{r^6} \right)$$

Coulombwell

ε, σ_0 - Konstanten die Stärke und typische Abstand bestimmen

Aufbau Dipol-Dipol

Zustandsumme (großkanonisch, klassisch)

$$Z_{gk} = \sum_N \sum_u e^{-\beta \varepsilon_u(V, N)} e^{\beta \mu N}$$

Ausgangspunkt ideales Gas: $\varepsilon_u \hat{=} \text{kinetisch Energie}$

reales Gas mit WW: $\varepsilon_u \hat{=} \text{kin.} + \text{Potentielle Energie}$

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

$$\sum_u e^{-\beta \varepsilon_u(V, N)}$$

" N -Teilchen-Zustandsumme "

aus Produkt

$$Z(\bar{T}, V, N) = \frac{1}{N!} Z(\bar{T}, V, 1)^N$$

↙ e-Funktion

ideal gas

$$N\text{-Teilchen Zustandssumme} = (\text{1 Teilchen Zustandssumme})^N$$

$$Z(\bar{T}, V, 2) \neq \frac{1}{2!} Z(\bar{T}, V, 1)^2$$

für WW Systeme

Da jetzt die WW auftritt kann dies sein

$e^{-\beta \varepsilon_n}$ nicht mehr faktorisierbar

einzelne 1 Teilchen Zustandssumme

$$e^{-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} \right)} = e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}$$

↗

kann nicht faktorisiert werden

Idee: statphysikalisch für nicht allzu dichte Gase,
am Ende aber didaktische Länge um
auch dicht Gas zu beschreiben

Zunächst um $Z(T, V, 1)$, $Z(T, V, 2)$, ~~$Z(T, V, N)$~~

↑
niedrigste Ordnung f. GG

thermisch Zustandsgleich.

räumlich homogen System

$$\ln Z_{GK} \sim V$$

$$\frac{\partial \ln Z_{GK}}{\partial V} \sim \frac{1}{V} \ln Z_{GK}$$

$$P = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{GK}$$

$$VP\beta = \ln Z_{GK} = ?$$

$$Z_{GK} = \sum_N Z(T, V, N) \left(e^{\beta \mu} \right)^N$$

Z : kleine Größen für verdünnte Gase
„Virial“

Hoffg., bei $Z(T, V, 2)$ erstmal einige Korrekturen mit zu-

bestimmen, $Z(T, V, N) \equiv Z_N$

$$\beta p V \approx \ln \left(z_0 + z_1 z + z_2 z^2 \dots \right)$$

$\sim e^{\beta \mu}$

$$= \ln \left(1 + \underbrace{z_1 z + z_2 z^2 \dots}_{\text{klein}} \right) \quad z \ll 1$$

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



z_1 , Virial ist unbekannt, solange können wir
Zustands gl. nicht bestimmen

folgd. f. chem. Potential (Virial) ist nötig.

chemische Zustandsgleich.

$$N = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \ln Z_{gr} \approx \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \left(z_1 z + \underbrace{\left(z_2 + \frac{z_1^2}{2} \right) z^2}_{\bar{z}} \right)$$

$z = e^{\beta \mu}$, ∂_{μ} - Anführer:

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

$$N = z_1 z + 2 \bar{z} z^2 \rightarrow \text{Gldg. für } z, z \text{ ist klein}$$

$$N \approx z_1 z \rightarrow z = \frac{N}{z_1}$$

1. Näh. als 1. Näh. einsetzen

$$N \approx z_1 z + 2 \bar{z} \left(\frac{N}{z_1} \right)^2$$

2. Näh.

$$z_1 z = N - 2 \frac{\bar{z}}{z_1^2} N^2 \rightarrow z \text{ in thermische Zustandsgleichung einsetzen:}$$

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

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

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

$$p = kT n_0 (1 + B_2 n_0)$$

$$n_0 = \frac{N}{V}$$

$$B_2 = - \left(\frac{z_2 - \frac{z_1^2}{z}}{z_1^2} \right) V$$

B_2 nennt man
Virialkoeffizient

- offensichtlich ist das eine Reihe nach der Dichte n_0

- die Reihe nennt man Virialreihe (Virialentwicklung)

$$B_2 = f(z_1, z_2, V)$$

↑ ↓
bekannt unbekannt

$$\text{- Test } z_2 \stackrel{!}{=} \frac{1}{z_1} z_1^2 \text{ f. ideales Gas } \rightarrow B_2 = 0$$

⇒ 2. Term stellt WW dar und

1. Term ist bereits die ideale

Gleichung

4.11. Berechnung eines Virialkoeffizienten

ein fester Modell:

$$W = W(r_1 - r_2), \text{ klassisch}$$

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \text{ bekannt aus idealen Gas}$$

$$Z_2 = \sum_{\{k_1, k_2\}} \langle k_1, k_2 | e^{-\beta(H_{kin} + W)} | k_1, k_2 \rangle$$

↑
über alle an spw

$|k_1, k_2\rangle = |k_1\rangle |k_2\rangle$
 spw über die
 nicht-WW Zustände
 (bekannt)

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

Korrektur,
 weil nicht
 symmetrisiert

$$= \frac{1}{2!} Z_1^2 \cdot \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2}}{\sqrt{V} \sqrt{V}} e^{-\beta W(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \frac{e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2}}{\sqrt{V} \sqrt{V}}$$

$$= \frac{1}{2} Z_1^2 \int d^3r_1 \int d^3r e^{-\beta W(r_1)} \quad \uparrow$$

↙ Relativkoordinaten
 V^2

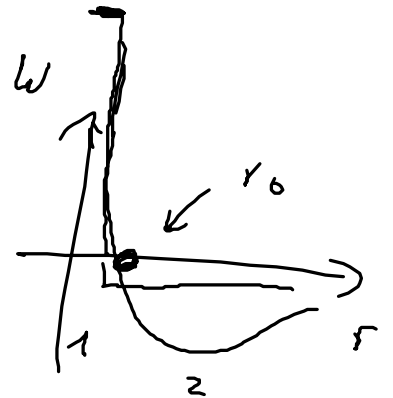
$$\rightarrow B_2 = -V \left(\frac{z_2}{z_1} - \frac{1}{2} \right)$$

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int dr^3 \left(e^{-\beta W(r)} - 1 \right)$$

mit bekannt W kann B_2 berechnet werden.

4.1.2 Einfaches Modell für B_2

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



$$B_2 = -\frac{1}{2} \left(\int_0^{r_0} dr^3 \left(e^{-\beta W} - 1 \right) + \int_{r_0}^{\infty} dr^3 \left(e^{-\beta W} - 1 \right) \right)$$

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

$$= \frac{2}{3} \frac{\pi}{\pi} r_0^3 + \frac{\beta}{2} \int_{r_0}^{\infty} d^3r \underbrace{W(r)}_{< 0}$$

$$\boxed{B_2 = \frac{2}{3} \frac{\pi}{\pi} r_0^3 - \beta a} \quad , \quad a > 0$$

B_2 ist damit berechenbar.

$$b \equiv \frac{2\pi}{3} r_0^3$$

4.1.3. Van der Waals Gas

Korrekturaufschreibung

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

eigentlich

Weiterer Term der Virialentwicklung

$$= kT u_0 \left(1 + b u_0 - \frac{a}{kT} u_0 + \alpha u_0^2 + \beta u_0^3 \dots \right)$$

intelligente Schätzung,

berechenbar, im Prinzip

$$= kT u_0$$

$$\frac{1}{1 - b u_0}$$

"Pade'-Approximation"

(wird verwendet)

$$- \frac{a}{kT} u_0$$

umstellen führt auf:

$$\boxed{(p + a u_0^2) (1 - b u_0) = u_0 kT}$$

von der Van der Waals Gleich. f real gas

4.1.4. Diskussion der van der Waals-Gleich.

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN) = NkT$$

$$\textcircled{1} = \textcircled{2} =$$

$$p = \frac{NkT}{(V - bN)} - a \frac{N^2}{V^2}$$

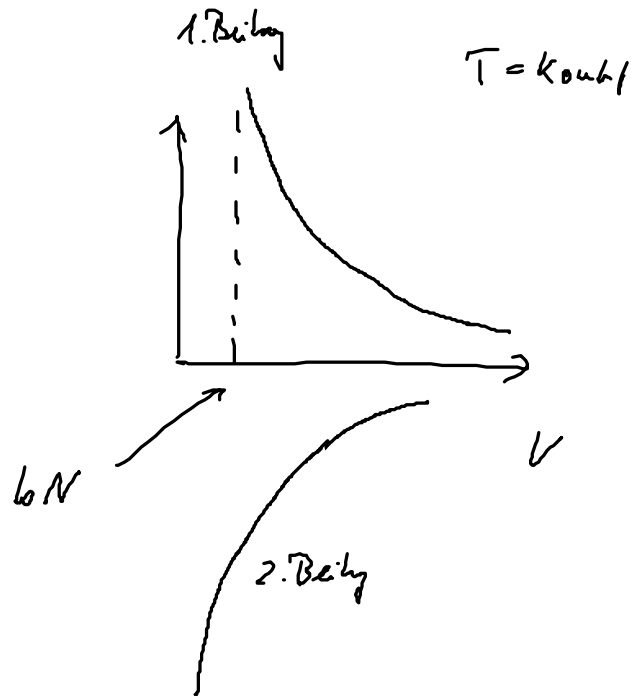
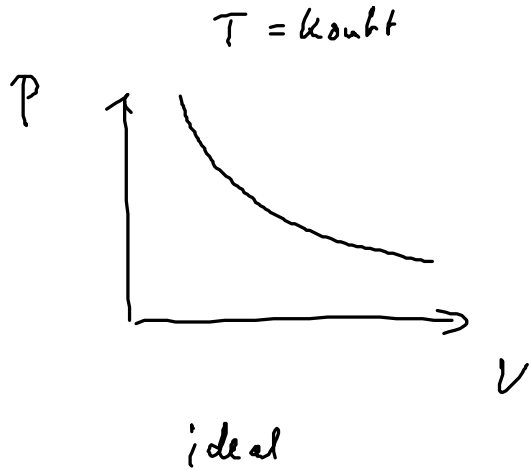
$$\left(a u_0 = \frac{N}{V} \right)$$

① Druck korrekter durch Molekulanziehg. $a \sim \int_{r_0}^{\infty} dr w$

② Verminderung des Volumens da die Teilchen zur Verfügung haben um ihr Eigenes Volumen

$$b \sim \frac{2\hat{u}}{3} \cdot \frac{3}{50} \quad \text{"Teilchen Volumen"}$$

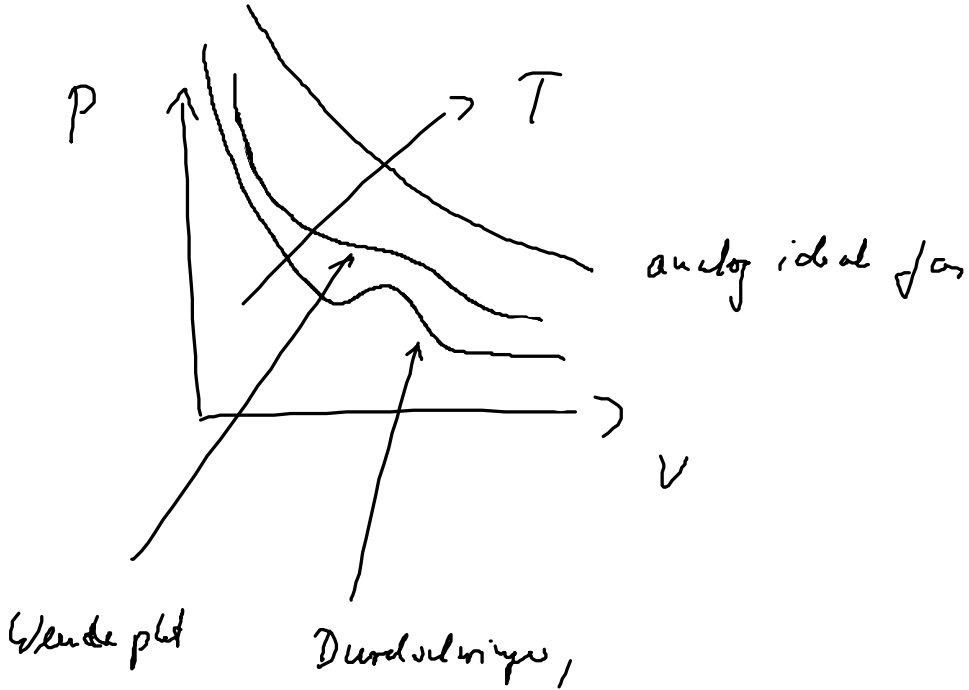
Vergleich zum ideal Gas:



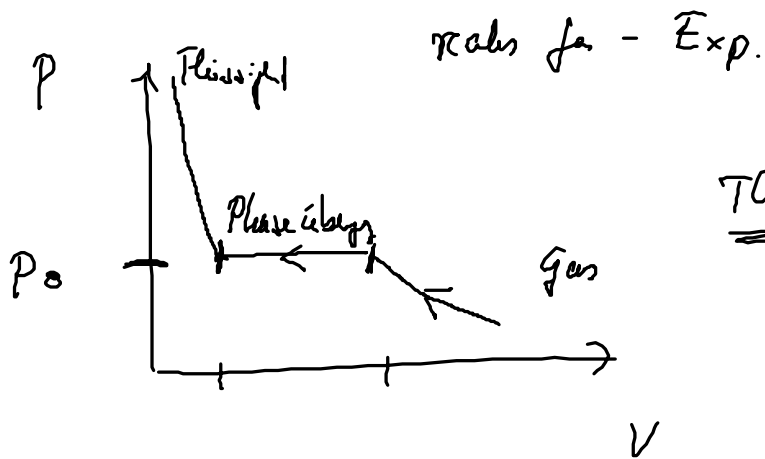
es existieren 2 konkurrierende Terme
beim van der Waals - Gas

Wer gewinnt?

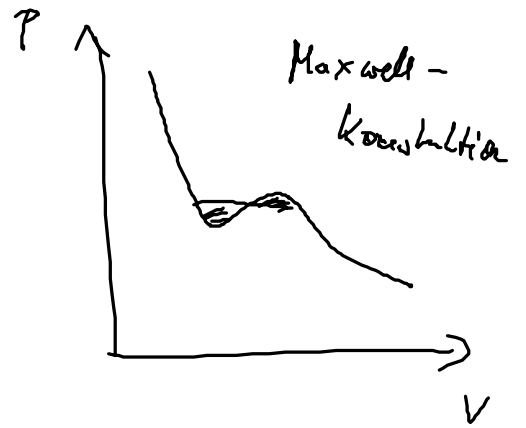
das hängt v. T ab $T \uparrow \rightarrow$ 1. Term gewinnt



kann nicht geglaubt werden, weil, wenn Verhindert wird, wird auch Druck erhöht } Fehlt die Näherung.



Theorie \Rightarrow



Konstruktion f. gleiche Flächen

$$\mu_{fl} = \mu_{gas}$$

Kolben stößt wieder an ~~Gas~~

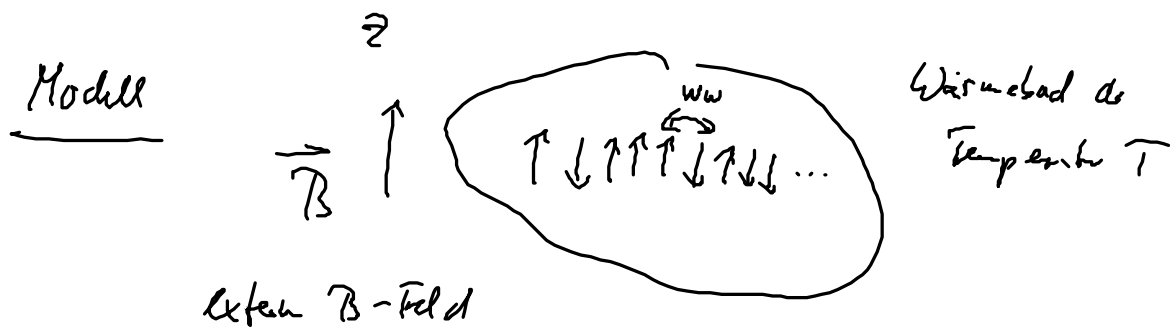
Flüssigkeit

Kolben läuft "hin und her" $p = konst$ μ_{fl} wird komprimiert durch Kolben

Das van der Waals-Gas erhält im Gegensatz zum idealen Gas ein Phase Übergang gas \leftrightarrow flüssig.

4.2. Magnetismus

Modell wechselwirkende Spins um Magnetismus zu beschreiben, ist besonders verschieden Arten von Magnetismus.



Frage: wie sieht das Gruntprinzip eines solchen Systems aus?

als Funktion v. T, B , Wechselwirkung zw. Spins

Bohrsche Magneton

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_B B_z = -g \mu_B \sum_{\nu=1}^N S_z^{\nu} B_z$$

↑
↑
↑
↑

magnetisches Moment
externes Feld
gyromagnetischer Faktor (≈ 2)
Summe aller Spins (N -Stück)

$$S_z^{\nu} |u_s^{\nu}\rangle = u_s^{\nu} |u_s^{\nu}\rangle$$

$m_s^2 = \pm \frac{1}{2}$ sind die Eigenwerte

Magnetisierungsdichte \vec{M}

$$M_z = \frac{1}{V} \text{sp} \left(R_k \mu_z \right) = M_z(T, B)$$

↑
auf Volumen
bezoogen

↑
kanonisch

↑
über $H(T, B)$

$$M_z \sim \text{sp} \left(R_k g \mu_B \sum_{v=-1}^N S_z^v \right)$$

$$= \text{sp} \left(\frac{e^{-\beta H}}{Z_k} g \mu_B \sum_{v=-1}^N S_z^v \right)$$

wird die H umgeschrieben

$$= -\frac{1}{Z_k B_z} \text{sp} \left(e^{-\beta H} H \right) \rightarrow \text{Erwartungswert der Energie } E$$

$$M_z = \frac{1}{B_z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_k$$

Z_k un β bestimmt werden.

$$Z_k = \text{sp} \left(e^{-\beta H} \right)$$

$$= \sum_u e^{-\beta \mathcal{E}_u}$$

Eigenfkt. sind bekannt, sind aber

$$\mathcal{E}_u = \sum_{\nu=1}^N \mathcal{E}_\nu = - \sum_{\nu=1}^N (2\mu_B u_s^\nu B)$$

Fugie der Spin,

$$= -2\mu_B B \left(u_s^1 + u_s^2 + \dots + u_s^N \right)$$

$$Z_k = \sum_{u_s^1 = -\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \sum_{u_s^2 = -\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \dots \left(e^{2\mu_B B (u_s^1 + u_s^2 + \dots)} \right)$$

$$= \left(\sum_{u_s = -\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} e^{2\mu_B B u_s} \right)^N$$

$$= \left(e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B} \right)^N$$

$$Z_k = \left(2 \cosh(\beta \mu_B B) \right)^N$$

$$\rightarrow M = \frac{1}{V B Z_k} \partial_B Z_k$$

$$= \frac{1}{V B Z_k} N (2 \cosh)^{N-1} 2 \mu_B B \sinh(\)$$

$$= \frac{\mu_B}{V} \tanh(\beta \mu_B B)$$

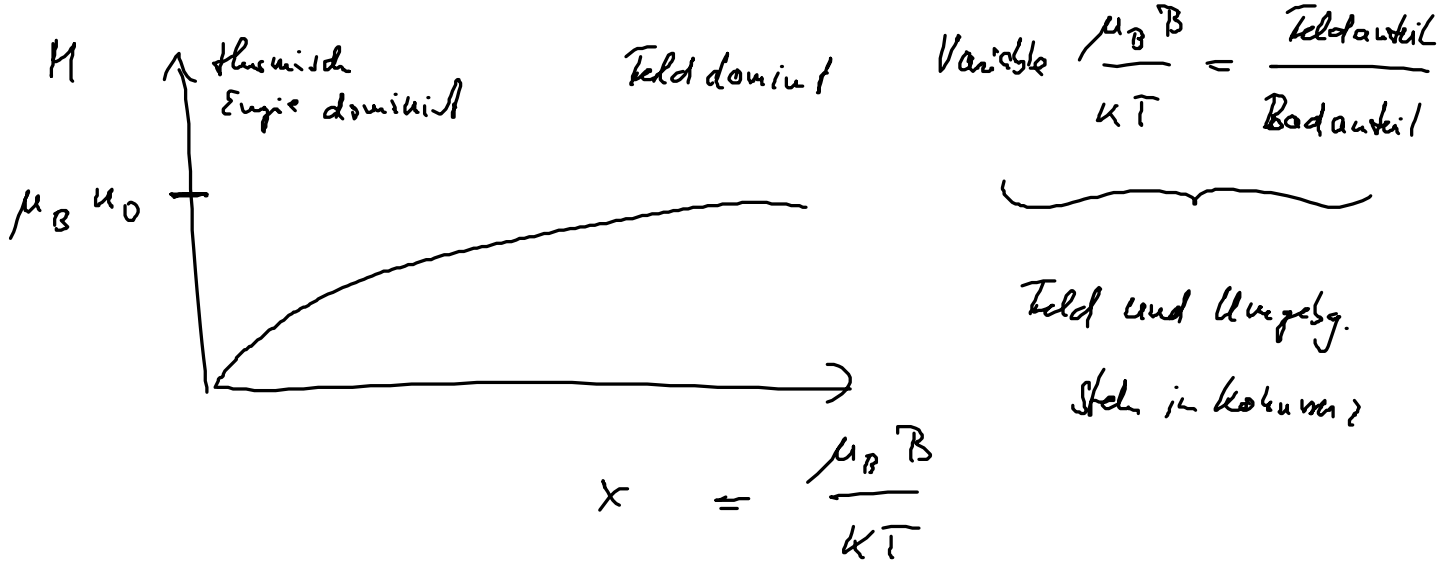
Diskussion f. 2 verschied. Fälle

a) Spins oh WW : B_z extern Feld von außen

b) Spins mit WW : intern Feld

$$B_z = B_{int} + B_{ext}$$

4.2.1. Spins im externen Feld



$$f(x) \rightarrow 1$$

$$x \rightarrow \infty$$

$$f(x) \rightarrow 0 + x \dots$$

$$x \rightarrow 0$$

für klein B-Felds und große kT ist $M \sim B$

für groß B-Feld und klein kT ist $M \sim \mu_0 \mu_B$

alle Spins sind ausgerichtet
(Maximalwert)

Bei hoher Temperatur gewinnt die thermische Unordnung,

hier sieht man wenig Spins in einer Richtung,

bei geringer Temperatur gewinnt das ordnende Magnetfeld und

M nimmt den maximalen Wert an

Man spricht von paramagn. Verhalten wenn

$$M = \chi_m B, \quad \chi_m > 0 \quad \chi_m \propto \frac{\mu_B^2 N}{kT}$$

↑
Suszeptibilität

Diamagn. Verhalten: $\chi_m < 0$, kommt von Bahnmagnetismus

(Lenz'sche Regel)