

## 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 Berücksichtigung v. WW

### 4.1. Die Virialentwicklung für klassische Systeme

Hamiltonian eines Gases 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

potentielle Energie

Ueddelwirkungspotential  $W$ ,

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

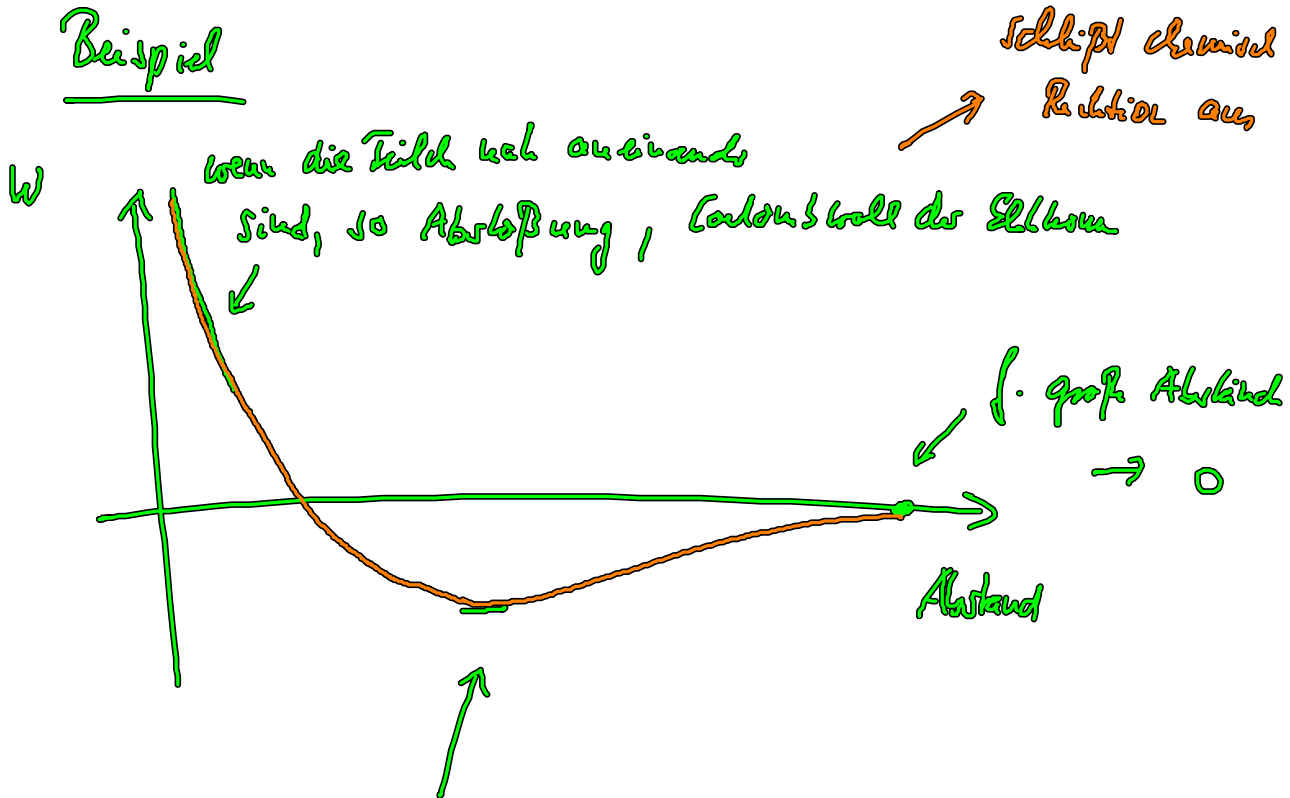
$\sum_{ij}$  zählt alle Paarwechselwirkungen

(  $\frac{1}{2}$  korrigiert Doppeltzählung )

Gleichheit wirkt hängt von |Abstand| ab,

Orientierung an Coulomb- $W$ , kann man allgemein formulieren

### Beispiel



anziehend  $W$ ,  
oft aufgrund von Dipol-Dipol  $W$ ,  
Ausrichtung um  $E$  zu minimieren

Beispiel ist Lennard-Jones - Potential

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

Coulombwell

$\varepsilon, \sigma_0$  - Konstanten die Stärke und typische Abstand bestimmen

Aufbau Dipol - Dipol

Zustands Summe (quasiklassisch, 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:  $\varepsilon_u \hat{=} \text{kinet.} + \text{Potentielle Energie}$

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

"  $N$ -Teilchen - Zustands Summe "

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 der Term

$$e^{-\beta \epsilon_k} \text{ nicht mehr faktorisiert werden}$$

einzelne 1 Teilchen Zustandssummen

$$e^{-\beta \left( \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \right)} = e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, 1)}$$

↑

kann nicht faktorisiert  
werden

Idee: störpfeilhaft für nicht alle dicht fass,  
am Ende aber didaktische Höhe um  
auch dicht fass zu beschreiben

Zunächst nur  $z(T, V, 1)$ ,  $z(T, V, 2)$ , ~~...~~

↑  
niedrigste Ordnung f. WW

## thermisch Zustandsgleich.

räumlich homogen System

$$\ln z_{gr} \sim V$$

$$\partial_V \ln z_{gr} \sim \frac{1}{V} \ln z_{gr}$$

$$P = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln z_{gr}$$

$$VP\beta = \ln z_{gr} = ?$$

$$z_{gr} = \sum_N z(T, V, N) \underbrace{\left( e^{\beta \mu} \right)^N}$$

$z$ : klein groß für unendlich fass  
„Viral“

Hoffy, bei  $z(T, V, 2)$  existiert eine Komplette unter-

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

$$\begin{aligned} \beta p V &\approx \ln \left( z_0 + z_1 z + z_2 z^2 \dots \right) \\ &\approx \ln \left( 1 + \underbrace{z_1 z + z_2 z^2 \dots}_{\text{klein}} \right) \quad z \ll 1 \\ &\approx z_1 z + \left( z_2 - \frac{z_1^2}{2} \right) z^2 \quad (\text{Taylor 2. Ordnung}) \end{aligned}$$

↑  
 $z_1$ , Virial ist unbekannt, solange können wir  
 Zustand gl. nicht bestimmen

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

chemisch Zustandsgleich.

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

$z = e^{\beta \mu}$ ,  $\partial_\mu$  - Ableiten:

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

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

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

1. Näh. als 1. Näh. einsetzen

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

2. Näh.

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

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

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

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

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

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

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

$B_2$  nennt man  
Virialkoeffizient

- Offensicht 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

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

⇒ 2. Term stellt GG dar und

1. Term ist bereits die ideale

Gleichung

4.11. Berechnung einer Virialkoeffizienten



ein fadisch Modell:

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

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

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

$\uparrow$  über alle an spw  
 $\uparrow$  über alle an spw

$|k_1, k_2\rangle = |k_1\rangle |k_2\rangle$   
 spw über die  
 nicht-WW Zustand  
 (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  
 symmetrisch

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

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

$V^2$

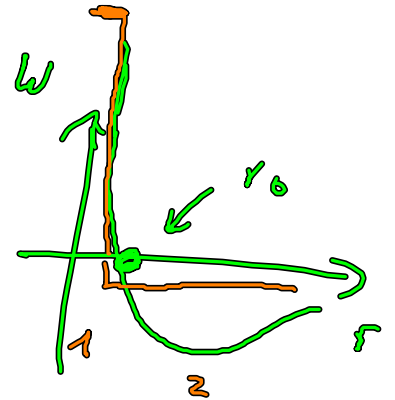
$$\rightarrow \beta_2 = -V \left( \frac{z_2}{z_1} - \frac{1}{z} \right)$$

$$\beta_2 = -\frac{1}{z} \int d^3r \left( e^{-\beta W(r)} - 1 \right)$$

mit bekannt  $V$  kann  $\beta_2$  berechnet werden.

### 4.1.2. Einfaches Modell für $\beta_2$

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



$$\beta_2 = -\frac{1}{z} \left( \int_0^{r_0} d^3r \left( e^{-\beta W} - 1 \right) + \int_{r_0}^{\infty} d^3r \left( e^{-\beta W} - 1 \right) \right)$$

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

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

$\underbrace{\hspace{10em}}_{< 0}$

$B_2 = \frac{2}{3} \pi r_0^3 - \beta a$

/  $a > 0$

$B_2$  ist damit berechenbar.

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

### 4.1.3. Van der Waals $f_2$

---

Korrekturaufschreib

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

rigorös

$$= kT u_0 \left( 1 + b u_0 - \frac{a}{kT} u_0 + \underbrace{\alpha u_0^2 + \beta u_0^3 \dots}_{\text{berechenbar, im Potenz}}$$

Weitere Terme der Virialentwicklung

↓

intelligente Schätzung,

$$= kT u_0$$

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

"Padé-Approximation"

(wird verwendet)

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

umstellen führt auf:

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

von der Van der Waals Gleich. f real gas

#### 4.1.4. Diskussion der van der Waals-Gleich.

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

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

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

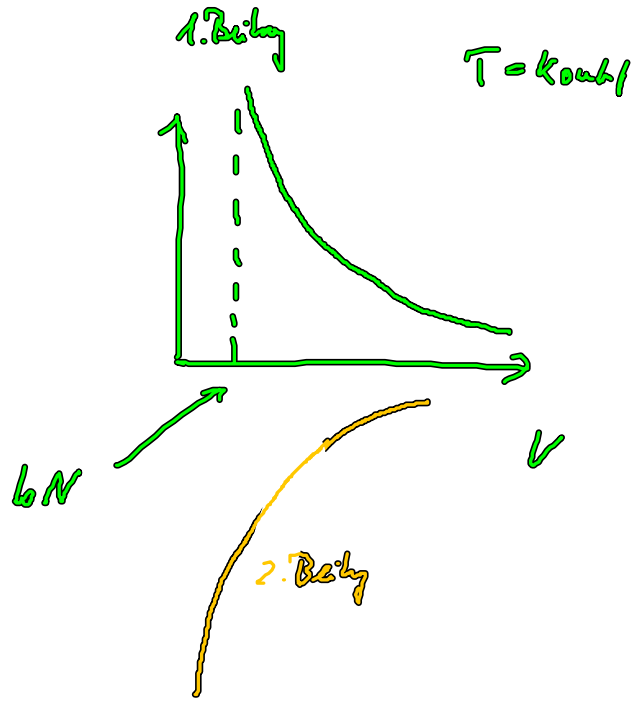
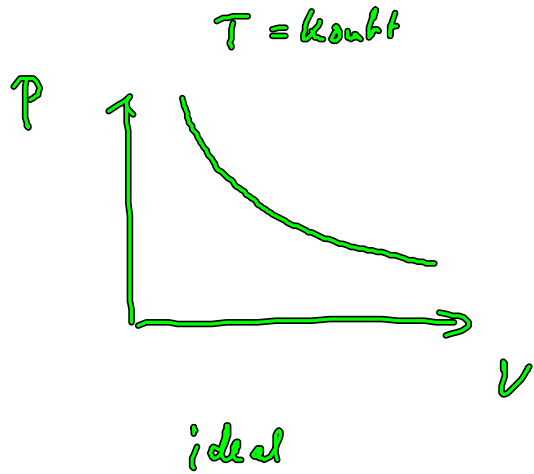
$$\left( a u_0 = \frac{N^2}{V^2} \right)$$

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

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

$$b \sim \frac{2\bar{u}^3}{3} r_0 \quad \text{„Tildd vdr.“}$$

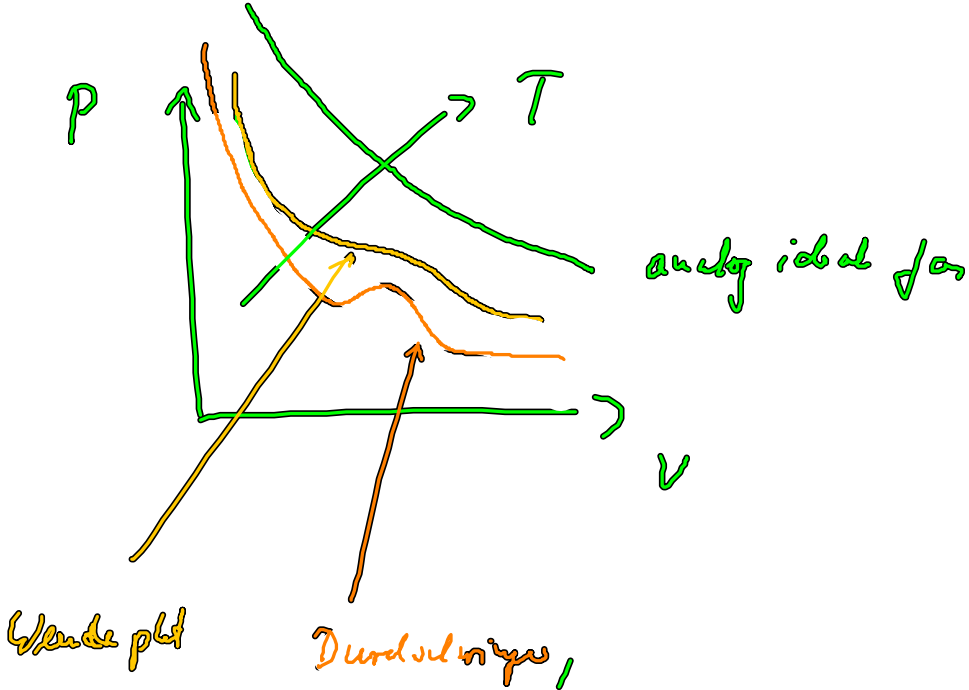
Vergleich zum ideal Gas:



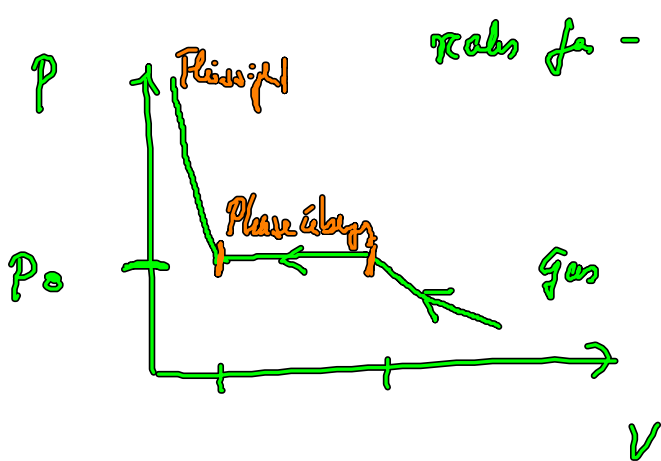
Es existieren 2 korrigierende Terme  
beim van der Waals-Gesetz

Wozu gewinnt?

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



kann nicht geglaubt werden, weil, wenn Verhöht wird, wird auch Druck erhöht } Fells des Nöhg.



reals gas - Exp.

Therme



Konstruktion f. gleiche Flächen

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

~~Kohl~~  
~~stößt~~  
~~wieder~~  
~~an~~  
~~Gas~~

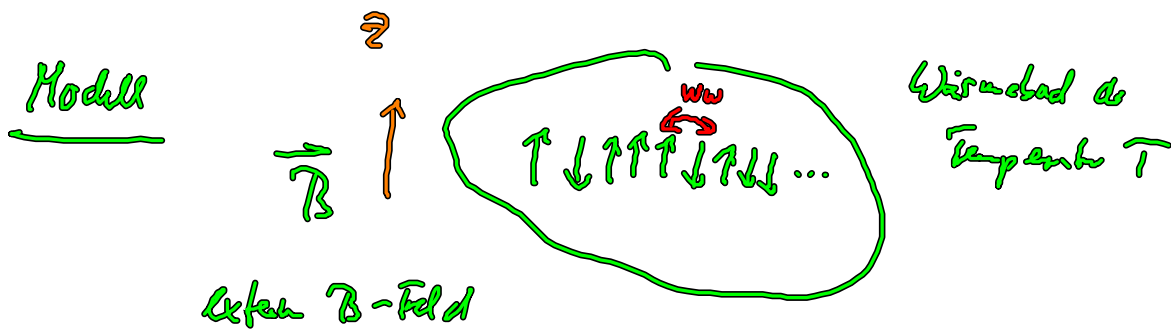
Kohlbe läuft  
" links zu" durch Kohlbe  
 $p = konst$   
gas wird komprimiert

Flüssigkeit

das van der Waals-Gesetz in fester Form zu idealen Gas  
 ein Phasenübergang gas  $\leftrightarrow$  flüssig.

## 4.2. Magnetismus

Modell wechselwirkender Spins, um Magnetismus zu  
 beschreiben, ist besonders verschiedenem Arten von Magnetismus.



Frage: wie sieht das Gr.-Gesp. ein solches Systems aus?

als Fkt. v.  $T, B$ , Wirklichkeit zw. Spins

Behandelt Magneten

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

$\uparrow$  magnetischer Moment       $\uparrow$  externes Feld       $\uparrow$  g-Faktor magnetischer Teilchen ( $\approx 2$ )       $\uparrow$  Summe aller Spins ( $N$ -Stück)

$$S_z^i |u_s^i\rangle = u_s^i |u_s^i\rangle$$

$m_s^{\uparrow} = +\frac{1}{2}$   $m_s^{\downarrow} = -\frac{1}{2}$  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  $H(T, B)$

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

$$= \text{sp} \left( \frac{e^{-\beta H}}{Z_k} \underbrace{g \mu_B \sum_{v=-1}^1 s_z^v}_{\text{wird in } H \text{ umgeschrieben}} \right)$$

wird in  $H$  umgeschrieben

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

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

---



$Z_k$  unip bestimmt werden.

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

$$= \sum_k e^{-\beta \epsilon_k}$$

Eigenfd. sind bekannt, sind aber

$$\epsilon_k = \sum_{\nu=1}^N \epsilon_{\nu} = - \sum_{\nu=1}^N (2\mu_0 \mu_s^{\nu} B)$$

Eigen der Spin,

$$= -2\mu B (\mu_s^1 + \mu_s^2 + \dots + \mu_s^N)$$

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

$$= \left( \sum_{\mu_s = -\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} e^{2\mu\beta B \mu_s} \right)^N$$

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

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

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

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

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

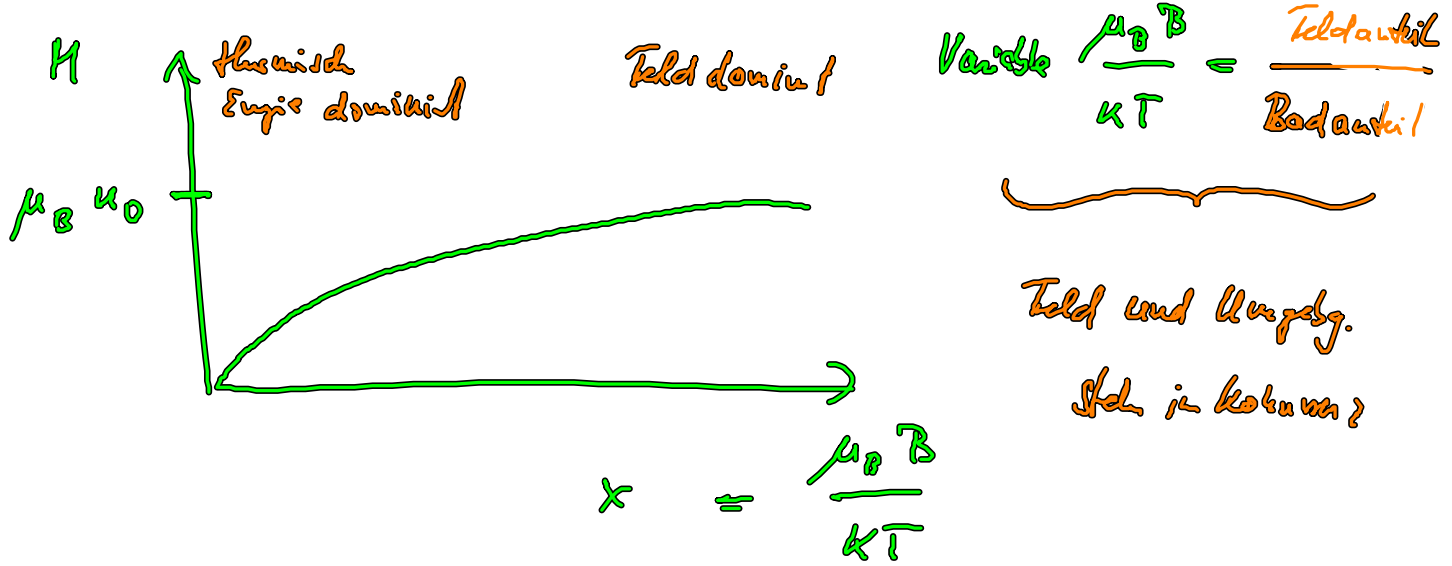
Diskussion f. 2 verschied. Fälle

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  $M \sim \mu_B u_0$

alle Spins sind ausgerichtet  
(Maximalwert)

Bei hoher Temperatur gerichtet die thermische Unordnung,

hier sind nur wenig Spins in einer Richtig.,

bei geringer Temperatur gerichtet das ordentlich 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 Bohrsche Magneton  
( Lenzsche Regel )