

2. Ideale Systeme

Motivation:

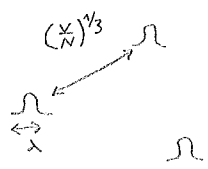
Systeme werden „ideal“ genannt, wenn Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen schwach sind. Trotzdem können solche Systeme wunderbare Phänomene aufweisen, wie in den nächsten Kapiteln gezeigt werden soll.

2.1 Verdünntes klassisches Gas [TF 28]

Ausgangspunkt:

Betrachtet wird ein einatomiges Gas wie im Kapitel 1 aber jetzt mit Wechselwirkungen zwischen den Atomen:

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \frac{\hat{p}_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} U(|\hat{r}_k - \hat{r}_l|)$$



Wir behandeln das System wieder im klassischen Limes. „Verdünnt“ heisst, dass $\lambda \ll (\frac{V}{N})^{1/3}$, mit $\lambda = \hbar \sqrt{\frac{2m}{mk_B T}}$ (vgl. Seite 2).

Zustandssumme:

Um $Y(T, V, \mu) = \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}$ zu bestimmen (vgl. Seite 4), fangen wir mit kleinen Werten von N an.

* $Z(T, V, 1) \stackrel{\text{Seite 2}}{=} \frac{V}{\lambda^3}$

* $Z(T, V, 2) = \frac{1}{2!} \int \frac{d^3 r_1 d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3 r_2 d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + U(|r_1 - r_2|)}{k_B T}}$

Die Impulsintegrale können durchgeführt werden (abgekoppelt!). Für die Raumintegrale benutzen wir Schwerpunktkoordinaten:

$$\vec{R} := \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}, \quad \vec{r} := \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \Rightarrow \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 = \int d^3 R \int d^3 r$$

$$\Rightarrow Z(T, V, 2) = \frac{1}{2!} \cdot \frac{1}{\lambda^6} \int d^3 R \int d^3 r e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}$$

Können wir damit schon Y schätzen?

$$Y(T, V, \mu) = 1 + Z(T, V, 1) e^{\beta \mu} + Z(T, V, 2) e^{2\beta \mu} + \dots$$

Aus Seite 4 folgt $e^{\beta \mu} \approx \frac{\lambda^3 N}{V} = \frac{\lambda^3}{V/N} \ll 1$, aber $Z(T, V, 1) = \frac{V}{\lambda^3}$ kürzt sich teilweise dagegen, so dass $Z(T, V, 1) e^{\beta \mu} \approx N \gg 1$. Es scheint also, als würde die Reihe nicht konvergieren. verdünnt; $\mu < 0$!

Aber keine Sorge, wir nehmen einen Logarithmus!

$$\ln Y(T, V, \mu) = Z(T, V, 1) e^{\beta \mu} + \left[Z(T, V, 2) - \frac{Z(T, V, 1)^2}{2} \right] e^{2\beta \mu} + \dots$$

$\ln(1+z) = z - \frac{z^2}{2} + \dots$

dank $\frac{1}{2!}$ im $Z(T, V, 2)$ verschwindet dies für $U=0 \Rightarrow$ Reihe konvergiert! sowie alle weiteren Terme

Virialentwicklung:

Wir bezeichnen $Z_1 := Z(T, V, 1)$, $Z_2 := Z(T, V, 2) - \frac{Z(T, V, 1)^2}{2}$,
und betrachten das Ergebnis für $\ln Y$ als eine Reihe in $e^{\beta\mu}$ sowie Z_2 . Das Ziel ist, die Zustandsgleichung herzuleiten. Dies folgt wie auf Seite 4, aber jetzt mit Korrekturen:

$$J = -k_B T \ln Y = -k_B T \{ Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots \}$$

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = Z_1 e^{\beta\mu} + 2Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots$$

Lösung nach $e^{\beta\mu}$: $e^{\beta\mu} \approx \frac{-Z_1 \pm \sqrt{Z_1^2 + 8NZ_2}}{4Z_2}$

$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8}$ $\rightarrow -Z_1 \pm \left(Z_1 + \frac{4NZ_2}{Z_1} - \frac{8N^2 Z_2^2}{Z_1^3} + \dots \right)$

Ergebnis muss positiv sein $\rightarrow = \frac{N}{Z_1} - \frac{2N^2 Z_2}{Z_1^3} + \dots$

Einsatz in $J = -pV$: $Z_1 e^{\beta\mu}$ $Z_2 e^{2\beta\mu}$
 $pV = k_B T \left\{ N - \frac{2N^2 Z_2}{Z_1^2} + \frac{N^2 Z_2}{Z_1^2} + \dots \right\}$
 $= k_B T N \left\{ 1 - \frac{N Z_2}{Z_1^2} + \dots \right\}$

ideales Gas erste Korrektur

Wir schreiben die erste Korrektur als „ $n \cdot B(T)$ “, $n := \frac{N}{V}$,
und betrachten weitere Korrekturen als eine
„Virialentwicklung“ in n . Es folgt

$$B(T) = -\frac{V Z_2}{Z_1^2} = -\frac{V \lambda^6}{V^2} \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{\lambda^6} \int_V d^3R \int d^3r e^{-\beta U} - \frac{1}{2} \frac{V^2}{\lambda^6} \right\}$$

$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$
 $\int_V d^3R = V$
 $= -\frac{1}{2} \int d^3r \{ e^{-\beta U} - 1 \}$
 $= -2\pi \int_0^\infty dr r^2 \{ e^{-\beta U(r)} - 1 \}$

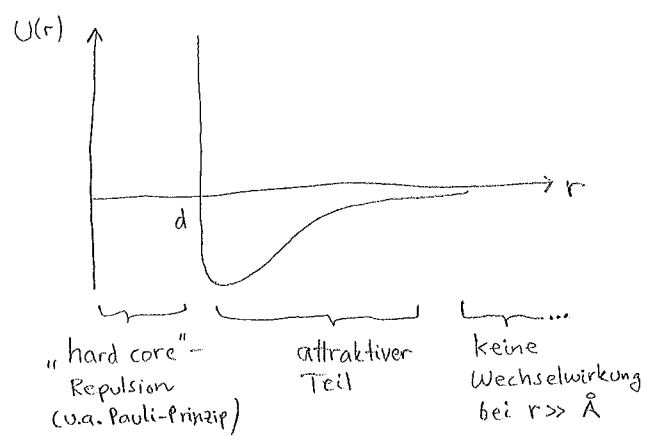
Bemerkungen:

- * falls $U(r) = 0$, ist $B(T) = 0$, und wir finden die ideale Zustandsgleichung $pV = k_B T N$ wieder.
- * auch wenn $U(r) \neq 0$, sollte $\lim_{r \rightarrow \infty} U(r) = 0$ gelten (sonst ist die Wechselwirkung so stark, dass aus den Atomen Moleküle gebildet werden).
Deshalb spielt die obere Grenze* beim r -Integral eigentlich keine Rolle.

* bzw. das endliche Volumen

Van der Waals-Gleichung:

Wir zeigen, wie anhand der Virialentwicklung die Zustandsgleichung eines van der Waals-Gases hergeleitet werden kann. Skizze des Potentials:



Physikalisch gesehen sollte ein attraktiver Teil vorhanden sein, weil aus Gasen bei niedrigen Temperaturen Flüssigkeiten werden. In der Gas-Phase gilt aber $|U(r)| \ll k_B T$. Es folgt:

$$e^{-\frac{U(r)}{k_B T}} - 1 \approx \begin{cases} -1, & r < d \\ -\frac{U(r)}{k_B T}, & r > d \end{cases}$$

$$\Rightarrow B(T) \approx \underbrace{2\pi \int_0^d dr r^2}_{=: b} + \underbrace{\frac{2\pi}{k_B T} \int_d^\infty dr r^2 U(r)}_{=: -\frac{a}{k_B T} \text{ (da } U(r) < 0 \text{ f\u00fcr } r > d)}$$

Damit hat die Zustandsgleichung die Form

$$pV = k_B T N \left\{ 1 + \frac{N}{V} \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) + O\left(\frac{N}{V}\right)^2 \right\}$$

Der Term mit a wird auf der linken Seite gesetzt, w\u00e4hrend der Term mit b zusammen mit h\u00f6heren Korrekturen von Ordnung $O\left(\frac{N}{V}\right)^2$ summiert wird:

$$pV + \frac{aN^2}{V} \approx \frac{k_B T N}{1 - b\frac{N}{V}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{N} - b \right) \approx k_B T}$$

Dies ist die ber\u00fchmte Zustandsgleichung des van der Waals-Gases. Die Konsequenzen aus den Korrekturen werden u.a. im Kapitel 3.2 analysiert.

Gültigkeitsbereich: Um zur van der Waals - Gleichung zu gelangen, haben wir mehrere Näherungen gemacht. Am Ende sollten wir noch checken, unter welchen Bedingungen diese gültig sind. Die Annahmen waren:

(i) verdünntes Gas (nicht quantenmechanisch): $\lambda^3 \ll \frac{V}{N}, e^{\beta \mu} \ll 1$.

(ii) $nB(T) \ll 1$ (Virialentwicklung konvergiert).

Die erste Annahme ist unabhängig von Wechselwirkungen; wenn sie verletzt ist, gibt es grosse Quantenkorrekturen, wie wir in den nächsten Kapiteln sehen werden.

Die zweite Annahme verlangt, dass Wechselwirkungen schwach sind. Weil das Potential eine recht komplizierte Struktur aufweist, verlangt dies zwei Bedingungen:

(ii/a.) Wechselwirkung sind schwach im Bereich $r > d$,

d.h. $\frac{N}{V} \cdot \frac{a}{k_B T} \ll 1$. Wir können a als

$$a = \left| 2\pi \int_d^\infty dr r^2 U(r) \right| \approx 2\pi d^3 |U_{min}|$$

Mittelwertsatz

schätzen. Damit erhalten wir

$$\frac{N}{V} \cdot d^3 \cdot \frac{|U_{min}|}{k_B T} \ll 1.$$

(ii/b) Wechselwirkungen sind schwach im Bereich $r < d$, (obwohl sie eigentlich stark ausscheinen), d.h.

$$\frac{N}{V} \cdot b \ll 1.$$

Laut Seite 7 hat b die Grössenordnung d^3 . Es soll also

$$d \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

gelten, d.h. Abstand zwischen Atomen ist gross im Vergleich zu d , so dass der Bereich $r < d$ keine Rolle spielt.

Weil die Kombination $\frac{N}{V} \cdot d^3$ genau diejenige aus (ii/b) ist, kann (ii/a) einfacher als

$$|U_{min}| \lesssim k_B T$$

ausgedrückt werden. Dies bedeutet, dass die Temperatur so hoch sein sollte, dass es sich um Gas und nicht Flüssigkeit handelt. Später werden wir aber auch Flüssigkeiten beschreiben! (Kap. 3.2)