Statistische Mechanik (Teil 6)

– Moderne Theoretische Physik IIIb –

KIT, Sommer Semester 2020

Jörg Schmalian

1. Statistische Mechanik realer Gase

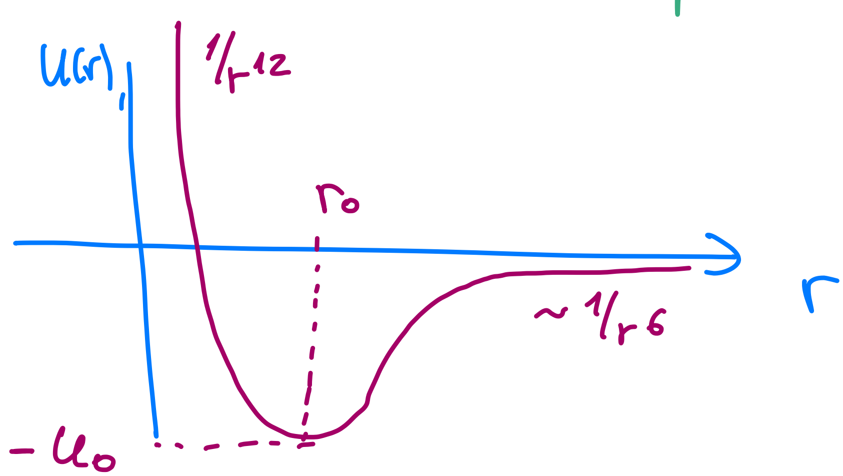
$$Z = \frac{1}{N!}\int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}x}{h^{3N}}\, e^{-\beta H(p,x)}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum_{i<j} U(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$$

z.B. Lenard-Jones Potential
(neutrale Gasteilchen)

$$U(\vec{r}) = \underbrace{U_0}_{\substack{\text{WW. stärke} \\ \text{(Energieskala)}}}\left(\underbrace{\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}}_{\text{Pauli-Prinzip}} - 2\underbrace{\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}}_{\substack{\text{van der Waals} \\ \text{Kräfte}}}\right)$$

typische Reichweite (r_0)



Erinnerung: das ideale Gas

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{h^{3N}} \, e^{-\beta \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}}$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \qquad \frac{1}{\lambda^3} = \int \frac{d^3p}{h^3} \, e^{-\beta \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}}$$

$$= \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m}}$$

Freie Energie:

$$F = -k_B T \log Z = -N k_B T \left(1 + \log\left(\frac{V}{N\lambda^3}\right)\right)$$

$$\boxed{p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V}} \leftarrow$$

Zustandsgleichung des idealen Gases

Korrekturen zum idealen Gas Verhalten:

Abstand zwischen den Teilchen $\gg$ W.W. Reichweite

$$\frac{N}{V} \ll r_0^3$$

Zu erwartende Zustandsgleichung:

$$PV = Nk_BT + NB(T)\frac{N}{V} + NC(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots$$

Virialentwicklung

Virialkoeffizienten

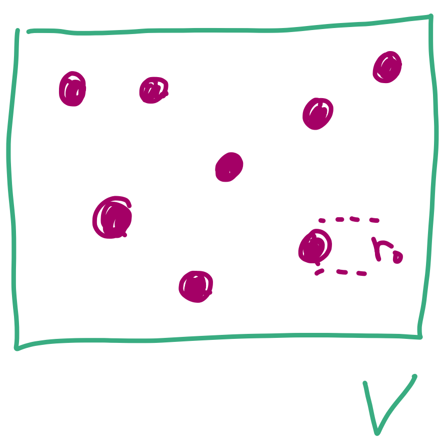
$B \sim u_0 r_0^3$ (Vermutung)

Van der Waals: Zustandsgleichung realer Gase

W.W. i) kurzreichweitige Abstoßung

ii) attraktive länger-reichweitige WW.

i)

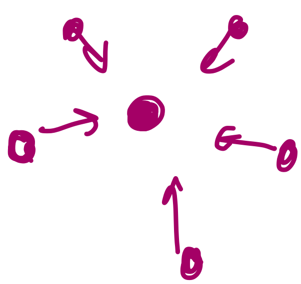


$$V \to V_{eff} = V - Nb$$

(effektive Volumen in dem sich das Teilchen verhält wie im idealen Gas)

$b \sim r_0^3$ (Kovolumen)

ii)



effektiver Druck

$$P_{eff} = P + P_{inw.}$$

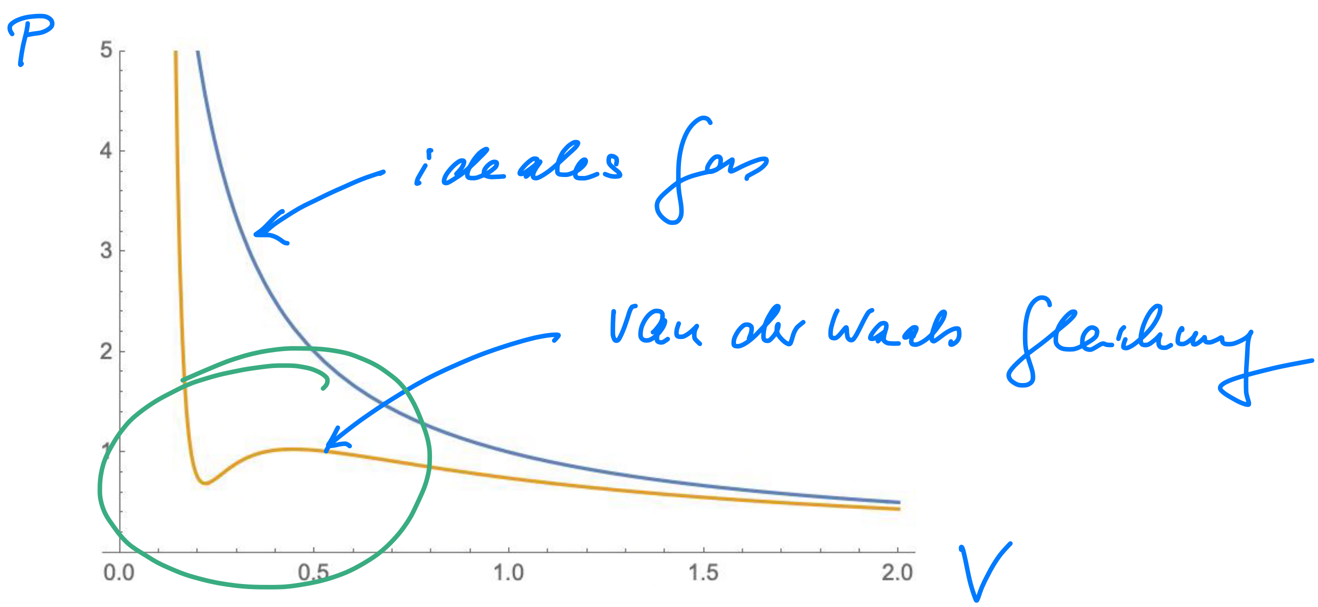
$P_{inw.} = a\left(\frac{N}{V}\right)^2$ (effektive Druck der einem idealen Gas entspricht)

Für die effektiven Größen sollte die ideale Gasgleichung gelten:

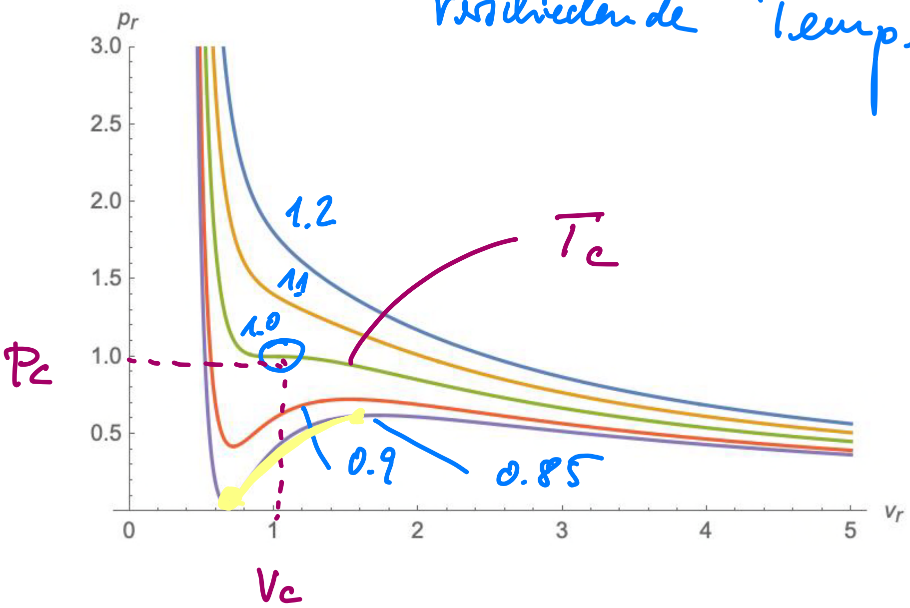
$$P_{eff} V_{eff} = N k_B T$$

$$\boxed{\left(P + a\left(\frac{N}{V}\right)^2\right)(V - bN) = N k_B T}$$

van der Waals Zustandsgleichung!!



van der Waals Zusammenhang $p(V)$ für verschiedene Temperaturen



$$\left.\frac{dp}{dV}\right|_T = \left.\frac{d^2p}{dV^2}\right|_T = 0$$

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}$$

$$V_c = N\,3b$$

$$\left(v = \frac{V}{N} : v_c = 3b\right)$$

$$p_c = \frac{8}{27b^2}$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} \; ; \; v_r = \frac{v}{v_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

V. d. W. Gleichung für reduzierte Größen:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)\left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$$

unterhalb T_c gibt es einen nicht-monotonen Zusammenhang von p und V!

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \quad \text{tritt auf}$$

$$\boxed{\frac{\partial p}{\partial V} \;?}$$

Intuitiv sollte die Kompressibilität

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$$

positiv sein!

extensive Größen N, V

freie Energie $F(T,N,V) = N\,f(T,\frac{N}{V})$

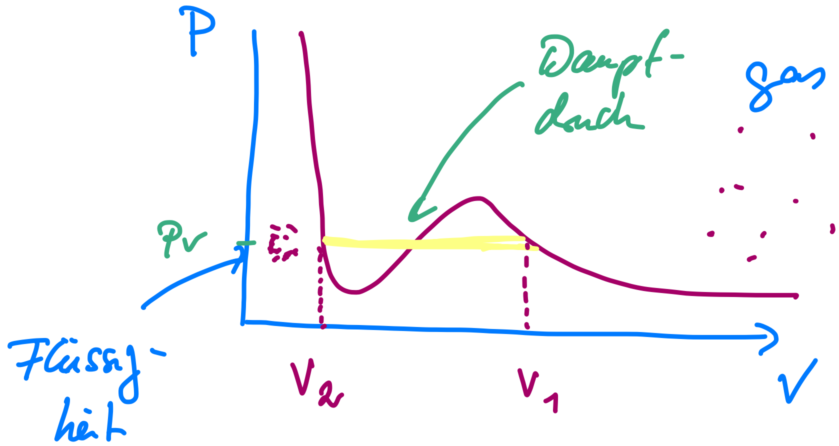
Ableitungen bzgl Volumen + Teilchenzahl sind nicht unabhängig!!!

$$\kappa = \frac{1}{n^2}\frac{\partial n}{\partial \mu} \qquad n = V/N$$

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T}\left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle \geq 0$$

$$\Longrightarrow \boxed{\kappa \geq 0}$$ Kompressibilität darf nicht negativ werden!!

mechanische Instabilität ist ein Hinweis darauf, dass ein Phasenübergang stattfindet.



Maxwell Konstruktion:

$$dU = TdS - pV + \mu \underbrace{dN}_{=0}$$

(1.) Integration entlang der van der Waals Kurve

$$\Delta U = T(S_1 - S_2) - \int_{V_1}^{V_2} p(V)\, dV$$

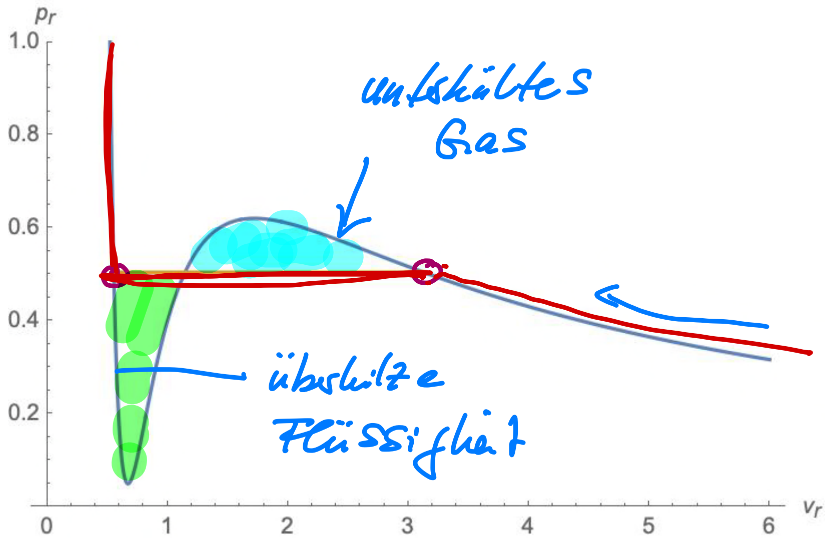
(2.) Integration entlang der Horizontalen

$$\Delta U = \Delta Q - p_v (V_2 - V_1)$$

latente Wärme $= T(S_1 - S_2)$

Dampfdach

$$p_v (V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p(V)\, dV$$



$$p(v) \rightarrow V(p)$$

$$P_v \left(V_2(p_v) - V_1(p_v) \right)$$

$$= \int_{V_1(p_v)}^{V_2(p_v)} p(v)\, dV$$