Virialentwicklung der Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{h^{3N}} \, e^{-\beta\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} U(\vec{x}_i - \vec{x}_j)\right)}$$

Integration über die Impulsvariablen ergibt, wie im Fall des idealen Gases, den Ausdruck

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} Q(V,T)$$

$$Q = \int d^{3N}x \, \exp\left\{-\beta \sum_{i<j}' U(\vec{x}_i - \vec{x}_j)\right\}$$

$$= \int d^{3N}x \prod_{i<j} e^{-\beta U_{ij}} \qquad \left(U_{ij} = U(\vec{x}_i - \vec{x}_j)\right)$$

Wie können wir hier sinnvoll eine Entwicklung durchführen?
bei schwachem Potential $\beta U_{ij} \ll 1$

$$e^{-\beta U_{ij}} \simeq 1 - \beta U_{ij} + \dots$$

$$f_{ij} \equiv e^{-\beta U_{ij}} - 1 \quad \rightarrow \quad e^{-\beta U_{ij}} = 1 + f_{ij}$$

$$\prod_{i<j} e^{-\beta u_{ij}} = \prod_{i<j} (1 + f_{ij})$$

$$= 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{\substack{i<k \\ \ell<m}} f_{ik} f_{\ell m} + \dots$$

$$Q(V,T) = V^N + \sum_{i<j} \int d^{3N}x \; f_{ij}$$

$$= V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r \; f(r)$$

$$= V^N \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} \underbrace{\int d^3r \left(e^{-\beta u(r)} - 1\right)}_{a(T)}\right)$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} a(T)\right)$$

Bestimmung des Druckes:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial \log Z}{\partial V}$$

$$= k_B T \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \log V^N + \frac{\partial}{\partial V} \log\left(1 + \frac{N^2}{2V} a(T)\right) \right\}$$

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

$$= \frac{N k_B T}{V} \left\{ 1 - \frac{a}{2}\frac{N}{V} \right\}$$

Bestimmung des Koeffizienten $a(T)$:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -U_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \geq r_0 \end{cases}$$

$$a(T) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr \left(e^{-\beta U(r)} - 1 \right)$$

$$= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + 4\pi \int_{r_0}^\infty r^2 dr \left(e^{+\beta U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6} - 1 \right)$$

$$= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + 4\pi \beta U_0 \int_{r_0}^\infty r^2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 dr$$

$$= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 \left(1 - \beta U_0 \right)$$

$$P = \frac{N k_B T}{V} \left(1 + \frac{2\pi}{3 v} r_0^3 (1 - \beta U_0) \right)$$

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

$$\left(P + \frac{2\pi}{3 v^2} r_0^3 U_0 \right) = \frac{k_B T}{v} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \right)$$

$$\simeq \frac{k_B T}{v} \frac{1}{1 - \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v}}$$

$$\left(P + \frac{2\pi}{3 v^2} r_0^3 U_0 \right) \left(v - \frac{2\pi}{3} r_0^3 \right) = k_B T$$

$$\boxed{\begin{gathered} b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \qquad a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 U_0 \\ \left(P + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - b \right) = k_B T \end{gathered}}$$

Damit unsere Rechnung verlässlich ist, muß gelten, dass $v \gg b$, $\frac{a}{v^2} \ll P$

Diese Bedingungen kollidieren mit dem Auftreten des Gas-Flüssig Phasen-übergang im v.d.W. System.

Klassifikation von Phasenübergängen

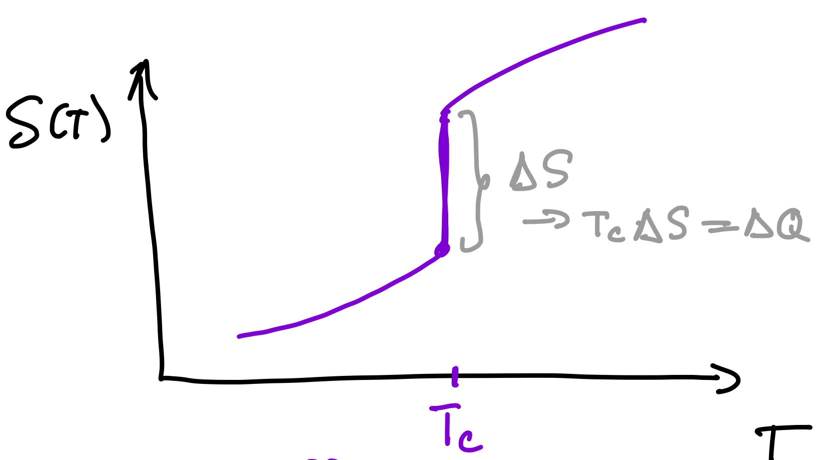
(Paul Ehrenfest)

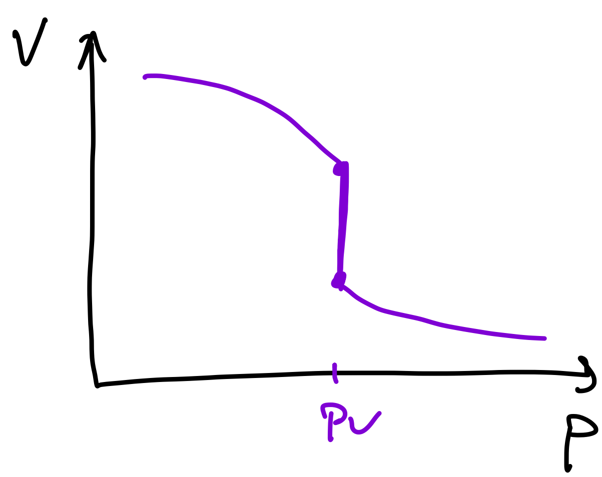
Ein Phasenübergang n-ter Ordnung zeigt eine Diskontinuität in der n-ten Ableitung eines thermodynamischen Potentials!
(Ehrenfest)

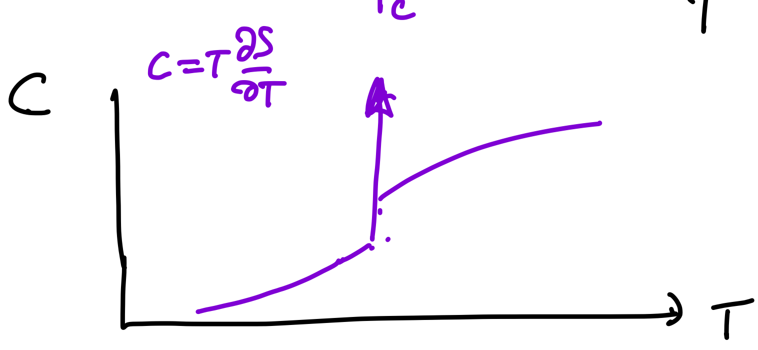
Phasenübergang 1. Ordnung $\Leftrightarrow$ 1. Ableitungen sind diskontinuierlich

$$F(T,N,V) \rightarrow S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

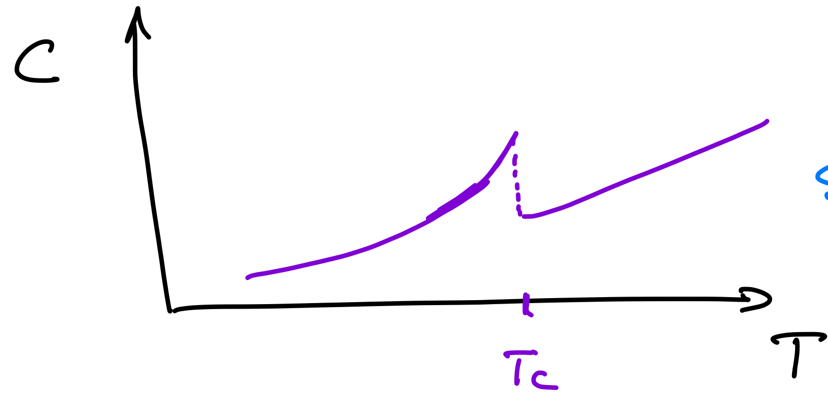
$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}$$



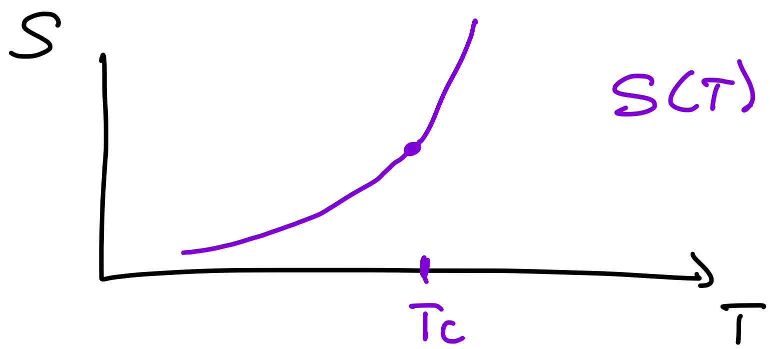




P. Ü. 2. Ordnung $C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$



Sprung in der Wärmekapazität



$$S(T) = \int_0^T \frac{C(T')}{T'} \, dT'$$

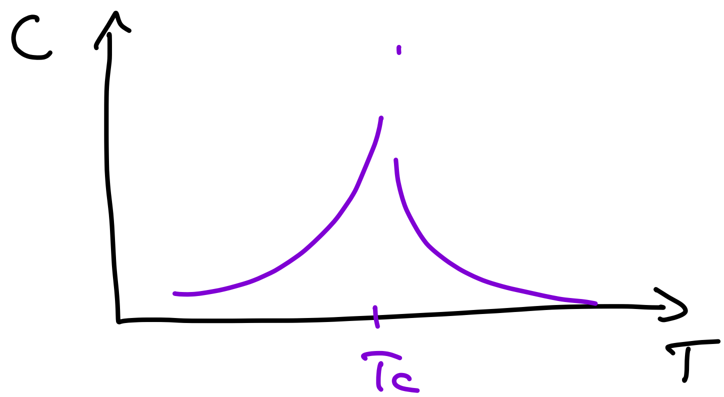
dieses Verhalten wurde in einigen Systemen experimentell beobachtet (konventionelle Supraleiter)

Diskontinuitäten $\Longleftrightarrow$ wenn Molekularfeld-näherungen anwendbar sind.

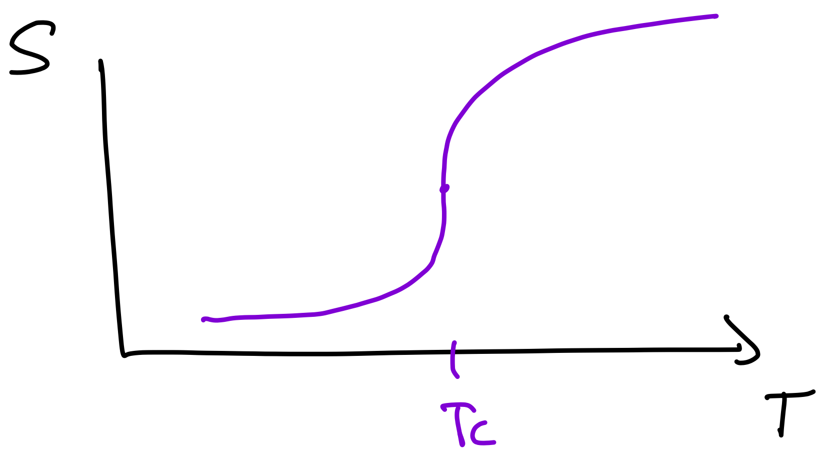
In anderen Fällen (magnetische Materialien, ^4He-Suprafluidität, manche Supraleiter) zeigen kritische Fluktuationen.

$$\Rightarrow \quad C(T) \sim (|T-T_c|)^{-\alpha}$$

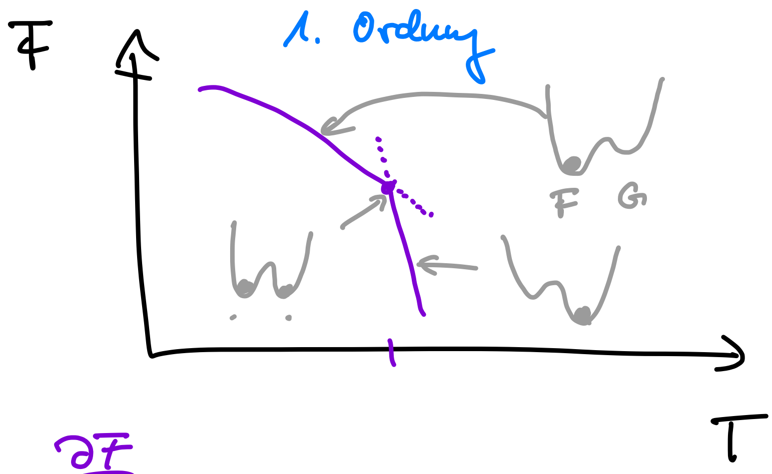
α: kritischer Exponent

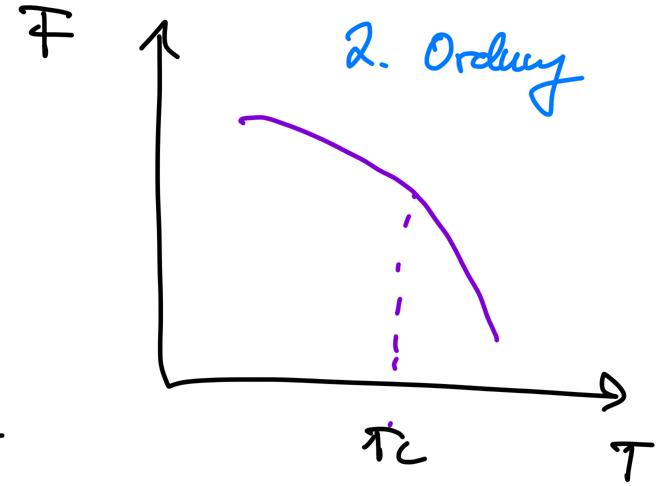


P.Ü. n-ter Ordnung
$\rightarrow$ Singularität in d. n-ten Ableitung des thd. Potentials



Freie Energien:





$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

Welche Ordnung des Phasenübergangs findet bei der Bose-Einstein Kondensation statt??