

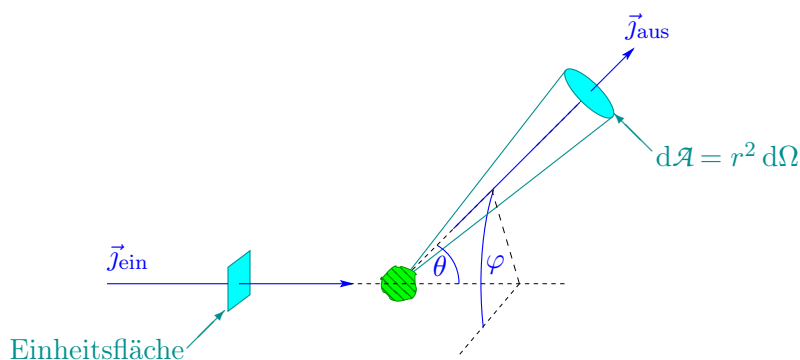
## IX.4 Kinetische Theorie des klassischen idealen Gases

Dieser Abschnitt befasst sich mit einer mikroskopischen Beschreibung des idealen Gases, die einen Einblick in einige der Zustandsgrößen des Gases ermöglicht. Dazu können mit dieser Herangehensweise Probleme behandelt werden, bei denen das Gas nicht im Gleichgewicht ist.

### IX.4.1 Wirkungsquerschnitt und mittlere freie Weglänge

#### IX.4.1 a Wirkungsquerschnitt

In einem Streuexperiment stoßen einlaufende Teilchen — beschrieben durch eine (Teilchen-) Stromdichte  $\vec{j}_{\text{ein}}$ , entsprechend der Anzahl der pro Flächen- und Zeiteinheit einfallenden Teilchen — auf einem „Ziel“. Dann misst man die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit in einem elementaren Raumwinkel  $d\Omega$  — entsprechend einer um  $r$  entfernten Fläche  $d\mathcal{A}$  (s. Abb. IX.1) — um die Richtung  $(\theta, \varphi)$  gestreut werden, wobei  $\theta$  bzw.  $\varphi$  den Polar- bzw. Azimutwinkel bezeichnet.



**Abbildung IX.1** – Darstellung einiger Größen für die Definition (IX.32a) des differentiellen Wirkungsquerschnitts.

Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess wird charakterisiert durch den durch

$$d\sigma = \frac{\text{Anzahl der pro Zeiteinheit in } d\mathcal{A} \text{ gestreuten Teilchen}}{\text{Anzahl der einlaufenden Teilchen pro Flächen- und Zeiteinheit}}$$

definierten *differentiellen Wirkungsquerschnitt*  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \varphi)$ .

Mit der einlaufenden Teilchenstromdichte  $\vec{j}_{\text{ein}}$  und der in das betrachtete Raumwinkelement auslaufenden Teilchenstromdichte  $\vec{j}_{\text{aus}}$  ergibt sich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \varphi) = \frac{|\vec{j}_{\text{aus}}(\theta, \varphi)|}{|\vec{j}_{\text{ein}}|} r^2. \quad (\text{IX.32a})$$

Die Integration über den Raumwinkel liefert den *totalen Wirkungsquerschnitt*

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \varphi) d\Omega. \quad (\text{IX.32b})$$

Damit stellt  $\sigma$  die Fläche dar, an der die einlaufende Stromdichte  $\vec{j}_{\text{ein}}$  effektiv gestreut wird.

### Bemerkungen:

\* Per Annahme werden die kollidierenden Teilchen als punktförmig modelliert: im klassischen Fall wird deren Ausdehnung im Wirkungsquerschnitt berücksichtigt.

Somit ist  $\sigma$  bei „harten Kugeln“ mit dem Radius  $R$ , die elastisch an einander stoßen, gleich  $\pi(2R)^2$ , entsprechend der Streuung eines Punktteilchens an einem kreisförmigen Ziel mit Radius  $2R$ .

\* Der Wirkungsquerschnitt hat die Dimension einer Fläche.

\* Betrachtet man den Stoß eines Teilchens auf ein anderes, entspricht dies im Schwerpunktsystem der beiden Teilchen der Streuung eines Punktteilchens an einem punktförmigen *Streuzentrum*, das die Rolle des Ziels spielt.

### IX.4.1 b Mittlere freie Weglänge, mittlere Stoßzeit

Wendet man den Begriff des Wirkungsquerschnitts auf die Atome bzw. Moleküle eines Gases an, dann können charakteristische mikroskopische Skalen für dieses Gas festgelegt werden.

Somit stößt ein Atom, das in der Zeit  $\tau$  eine Weglänge  $\ell$  in einem Gas zurücklegt, an allen Atomen, die sich in einem Volumen  $\sigma\ell$  befinden. Wenn  $n$  die Atomdichte bezeichnet, unterliegt das Atom also im Mittel  $\mathcal{N}_{\text{coll.}} = n\sigma\ell$  Stößen auf diesem Weg.

Sei  $\bar{v}$  die mittlere Geschwindigkeit eines Atoms im Gas. Dann gilt im Durchschnitt  $\ell = \bar{v}\tau$  und somit  $\mathcal{N}_{\text{coll.}} = n\sigma\bar{v}\tau$ . In dieser Schlussfolgerung wurde aber angenommen, dass sich die „Ziel-Atome“ nicht bewegen. Berücksichtigt man ihre Bewegung, dann muss  $\bar{v}$  durch die durchschnittliche relative Geschwindigkeit  $\bar{v}_{\text{rel.}}$  zweier Atome ersetzt werden:  $\mathcal{N}_{\text{coll.}} = n\sigma\bar{v}_{\text{rel.}}\tau$ .

Die *mittlere Stoßzeit*  $\tau_{\text{mfp}}$  ist die durchschnittliche Zeitdauer, in der ein Atom nur einem einzigen Stoß unterliegt — oder äquivalent die durchschnittliche Zeit zwischen zwei sukzessiven Stößen. Somit gilt

$$\tau_{\text{mfp}} = \frac{1}{n\sigma\bar{v}_{\text{rel.}}}. \quad (\text{IX.33})$$

Dann ist die *mittlere freie Weglänge*  $\ell_{\text{mfp}}$  die Weglänge, die in dieser Zeit durch ein Atom im Mittel zurückgelegt wird, entsprechend auch der durchschnittlichen Weglänge zwischen zwei sukzessiven Stößen eines Atoms:

$$\ell_{\text{mfp}} = \bar{v}\tau_{\text{mfp}} = \frac{1}{n\sigma} \frac{\bar{v}}{\bar{v}_{\text{rel.}}} \approx \frac{1}{n\sigma}. \quad (\text{IX.34})$$

Für die Maxwell–Boltzmann-Verteilung (IX.12), d.h. in einem klassischen idealen Gas im thermischen Gleichgewicht, gilt  $\bar{v}_{\text{rel.}} = \sqrt{2}\bar{v}$  und somit

$$\ell_{\text{mfp}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}. \quad (\text{IX.35})$$

**Bemerkung:** Der Begriff der mittleren freien Weglänge macht nur dann Sinn, wenn sie größer als die typische Größe der Atome ist.

### IX.4.2 Effusion

Ein Gas im thermischen Gleichgewicht aus  $N$  Atomen der Masse  $m$  befinde sich in einem Gefäß mit dem Volumen  $\mathcal{V}$ . Es wird angenommen, dass die Teilchendichte  $n = N/\mathcal{V}$  in diesem Gas konstant ist, entsprechend der Abwesenheit eines äußeren Potentials. Sei  $\Delta\mathcal{A}$  ein Flächenelement der Wand des Gefäßes und  $x$  die Koordinatenachse senkrecht zu  $\Delta\mathcal{A}$ .

Die  $\Delta N_{\vec{p}}$  Atome mit einem Impuls zwischen  $\vec{p}$  und  $\vec{p} + d^3\vec{p}$ , die zwischen  $t$  und  $t + \Delta t$  auf  $\Delta\mathcal{A}$  einfallen, sind solche, die zur Zeit  $t - \Delta t$  in einem (möglicherweise schiefen) Zylinder mit der Grundfläche  $\Delta\mathcal{A}$  und der Länge  $|\vec{p}/m| \Delta t$  entlang der Richtung von  $\vec{p}$ , entsprechend einer Höhe  $p_x \Delta t/m$ , waren. Das Volumen dieses Zylinders beträgt  $\Delta\mathcal{A} p_x \Delta t/m$ , so dass er im Durchschnitt

$$\frac{N}{\mathcal{V}} \Delta\mathcal{A} \frac{p_x}{m} \Delta t = n \Delta\mathcal{A} \frac{p_x}{m} \Delta t$$

Atome beinhaltet. Von diesen Atomen besitzen ein Bruchteil  $p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3\vec{p}$  einen Impuls im geeigneten Intervall, wobei  $PZC p_{\vec{p}}$  die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Impuls bezeichnet. Somit ist die Anzahl  $\Delta N_{\vec{p}}$  durch

$$\Delta N_{\vec{p}} = n \Delta\mathcal{A} \frac{p_x}{m} \Delta t p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3\vec{p} \quad (\text{IX.36})$$

gegeben.

Durch Integration dieser Anzahl über den Impuls, eingeschränkt auf  $p_x > 0$ , erhält man die gesamte Anzahl  $\Delta N$  der auf  $\Delta\mathcal{A}$  einfallenden Atome. Diese Berechnung lässt sich mit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung (IX.12) einfach durchführen und gibt

$$\Delta N = n \Delta\mathcal{A} \Delta t \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$$

Somit lautet die Anzahl der Atome, die pro Zeiteinheit auf  $\Delta\mathcal{A}$  einfallen

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = n \Delta\mathcal{A} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}. \quad (\text{IX.37})$$

Wenn das Flächenelement  $\Delta\mathcal{A}$  ein kleines Loch in der Wand des Gefäßes ist,<sup>(34)</sup> dann ist  $\Delta N/\Delta t$  die Anzahl der Atome, die pro Zeiteinheit das Gefäß verlassen. Dieser Prozess wird *Effusion* genannt.

Gleichung (IX.36) zeigt, dass bei einem Effusionsprozess verhältnismäßig mehr schnelle als langsame Atome das Gefäß verlassen, so dass sich das restliche Gas nach dem Einstellen eines neuen thermischen Gleichgewichts abkühlt.

Bei einem Gasgemisch verlassen gemäß der Rate (IX.37) die leichteren Atome das Gefäß schneller als die schwereren.

### IX.4.3 Kinetische Berechnung des Drucks

Im Rahmen der kinetischen Theorie des Gases resultiert der Druck  $\mathcal{P}$  aus den Stößen der Atome gegen die Wände des Gefäßes. Bei jedem Stoß wird einem Flächenelement  $\Delta\mathcal{A}$  der Wand Impuls übertragen und die Mittelung über die vielen Stöße in einem makroskopischen Zeitintervall  $\Delta t$  führt zu Druckkräften, die proportional zu  $\Delta\mathcal{A}$  sind.

Sei ein Atom mit dem Impuls  $\vec{p}$ , das gegen  $\Delta\mathcal{A}$  prallt und mit einem Impuls  $\vec{p}'$  zurückspringt (Abb. IX.2). Bei diesem Stoß wird der Impuls  $\vec{p} - \vec{p}'$  übertragen.

Im Zeitintervall  $\Delta t$  ist der gesamte Impuls, der dem Flächenelement übertragen wird, die Summe dieses Impulsübertrags pro Stoß über alle Stöße, die in  $\Delta t$  stattfinden. Für den Term in  $\vec{p}$ , entsprechend der mit dem Impuls  $\vec{p}$  einfallenden Atomen, wird die Anzahl der letzteren durch Gl. (IX.36)

<sup>(34)</sup>Die typische Längenskala des Lochs  $\Delta\mathcal{A}^{1/2}$  soll klein gegen die mittlere freie Weglänge sein, damit die Effusion das Gleichgewicht des Gases im Gefäß nur geringfügig beeinflusst.

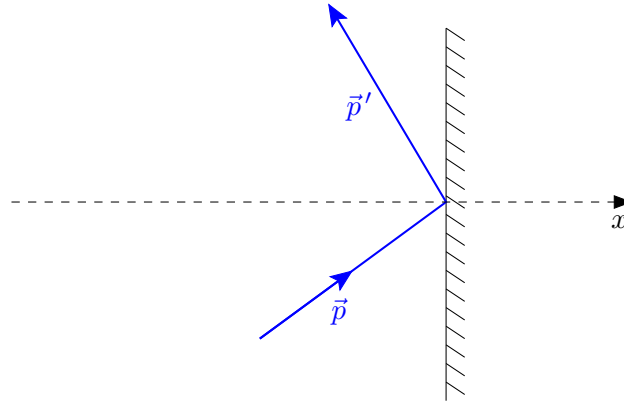


Abbildung IX.2 – Stoß eines Atoms auf eine Wand.

gegeben. Damit das Gas im Gleichgewicht bleibt, soll die Impulsverteilung der Atome vor und nach dem Stoß unverändert bleiben, so dass die Anzahl der zurückprallenden Atome durch

$$n \Delta \mathcal{A} \frac{|p'_x|}{m} \Delta t p_{\vec{p}'}(\vec{p}') d^3 \vec{p}'$$

gegeben ist. Somit lautet der gesamte Impulsübertrag auf  $\Delta \mathcal{A}$  in  $\Delta t$ :

$$\Delta \vec{P} = \int_{p_x > 0} n \Delta \mathcal{A} \frac{p_x}{m} \Delta t \vec{p} p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3 \vec{p} - \int_{p'_x < 0} n \Delta \mathcal{A} \frac{|p'_x|}{m} \Delta t \vec{p}' p_{\vec{p}'}(\vec{p}') d^3 \vec{p}' = \frac{n}{m} \Delta \mathcal{A} \Delta t \int p_x \vec{p} p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3 \vec{p},$$

wobei das letzte Integral über alle Werte von  $p_x$  läuft. Dieser Impulsübertrag entspricht einer Kraft pro Flächenelement

$$\frac{1}{\Delta \mathcal{A}} \frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t} = \frac{n}{m} \int p_x \vec{p} p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3 \vec{p}.$$

Wenn sich das Gas im Gleichgewicht befindet, ist  $p_{\vec{p}}(\vec{p})$  isotrop. Dann ist das Integrand ungerade in  $p_y$  und  $p_z$ , und die Kraft ist gerichtet entlang der Richtung  $x$ :

$$\frac{1}{\Delta \mathcal{A}} \frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t} \equiv \mathcal{P} \vec{e}_x = \frac{n}{m} \vec{e}_x \int p_x^2 p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3 \vec{p} = \frac{n}{m} \langle p_x^2 \rangle \vec{e}_x,$$

wobei  $\vec{e}_x$  den Einheitsvektor in die Richtung  $x$  bezeichnet, während  $\mathcal{P}$  der Druck ist.

Die Isotropie der Eigenschaften des Gases gibt dann  $\langle p_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{p}^2 \rangle$ , d.h.

$$\mathcal{P} = \frac{2n}{3} \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{2}{3} \frac{U}{\mathcal{V}}. \quad (\text{IX.38})$$

Somit ist der Druck proportional zur Dichte und zur mittleren kinetischen Energie der Atome. Dieser Ausdruck kann auch als

$$\mathcal{P} = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle \quad (\text{IX.39})$$

umgeschrieben werden.

### Bemerkungen:

\* Die Herleitung des Ausdrucks (IX.38) des kinetischen Drucks beruht nur auf der Isotropie der Impulsverteilung, deren explizite Form (die Maxwell-Boltzmann-Verteilung) wurde aber nicht benutzt. Somit gilt Gl. (IX.38) auch in einem isotropen klassischen Gas außer thermischen Gleichgewicht. Das Gas muss aber noch in einem stationären Zustand sein, wie angenommen wurde, um die Verteilungen vor und nach einem Stoß gleichzumachen.

\* Außerdem war es in der Herleitung ebenfalls nicht nötig, einen gegebenen Zusammenhang zwischen den Impulsen vor und nach einem Stoß an der Wand anzunehmen — z.B. sollen die Impulse

nicht unbedingt dem (Snellius<sup>(az)</sup>-Descartes<sup>(ba)</sup>) Gesetz der optischen Reflexion genügen. Dies lässt Raum für irgendeine Rauigkeit der Wand auf der mikroskopischen Skala.

### IX.4.4 Kinetische Interpretation der Temperatur

Der Vergleich des kinetischen Drucks (IX.38)

$$\mathcal{P} = \frac{2}{3} \frac{N}{\mathcal{V}} \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle$$

mit der empirisch bekannten Zustandsgleichung  $\mathcal{P} = Nk_B T / \mathcal{V}$  des klassischen idealen Gases führt zur Identifizierung

$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{\mathcal{N}_A} T = \frac{3}{2} k_B T,$$

d.h. Temperatur bildet ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Atome. Die letztere Gleichung entspricht natürlich dem Ergebnis, das im Rahmen der Statistischen Mechanik gefunden wird.

## Literatur zum Kapitel IX

- Feynman, *Mechanik* [33], Kap. 39.
- Fließbach, *Statistische Physik* [3], Kap. 24–25.
- Huang, *Statistical Mechanics* [5], Kap. 6.4–6.6.
- Landau & Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik* [7], Kap. IV §37–38, 41–45.
- Nolting, *Statistische Physik* [9], Kap. 1.3.6–1.3.7.
- Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* [10], Kap. 7.2–7.6, 7.9–7.13.
- Schwabl, *Statistische Mechanik* [23], Kap. 2.2.2, 2.5.1, 2.6.2, 2.6.4, 2.7.4.

---

<sup>(az)</sup>W. SNELL, 1580–1626    <sup>(ba)</sup>R. DESCARTES, 1596–1650

# KAPITEL X

## Klassisches verdünntes Gas

---

X.1	Großkanonisches Potential des verdünnten Gases	123
X.1.1	Triviale Korrelationen im kanonischen Ensemble	123
X.1.2	Großkanonischer Formalismus für das verdünnte Gas	124
X.2	Cluster-Entwicklung	125

---

Dieses Kapitel befasst sich mit den „Korrekturen“ zu den thermodynamischen Eigenschaften eines klassischen idealen Gases, die auftreten, wenn Wechselwirkungen zwischen dessen Molekülen berücksichtigt werden. Der Einfachheit halber werden hiernach nur Zwei-Körper-Wechselwirkungen in Betracht gezogen, entsprechend dem Fall eines verdünnten Gases, in dem Drei- oder Mehr-Körper-Stöße äußerst selten stattfinden und daher vernachlässigbar bleiben.

Dazu wird angenommen, dass das Gas monoatomar ist: dann sind die Moleküle in deren Grundzustand kugelsymmetrisch, was zu einer Vereinfachung der Wechselwirkung führt. Somit kann die mögliche Abhängigkeit der letzteren von der relativen Orientierung der Gasmoleküle weggelassen werden, so dass die Wechselwirkung nur von deren Entfernung abhängt. Ein Beispiel einer solchen Wechselwirkung ist das Lennard-Jones<sup>(bb)</sup>-Potential [41]

$$W_{\text{LJ}}(r) = W_0 \left( \frac{r_0^{12}}{r^{12}} - 2 \frac{r_0^6}{r^6} \right), \quad (\text{X.1})$$

das stark abstoßend bei Entfernungen  $r < r_0/2^{1/6}$  und anziehend für größere Entfernungen ist.

Unter diesen Annahmen lautet die Hamilton-Funktion für ein Gas aus  $N$  Molekülen

$$H_N(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{p}_j\}) = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_j) \right] + \sum_{j < k} W_2(|\vec{r}_k - \vec{r}_j|), \quad (\text{X.2})$$

wobei das Potential  $V$  teilweise zum Einschluss der Moleküle in einem Volumen  $\mathcal{V}$  dient. Der Kurze halber wird hiernach manchmal die Schreibweise  $W_{jk} \equiv W_2(|\vec{r}_k - \vec{r}_j|)$  benutzt.

### X.1 Großkanonisches Potential des verdünnten Gases

Während das Modell des klassischen idealen Gases in allen statistischen Ensembles behandelt werden kann, ist es nicht mehr der Fall des wechselwirkenden Gases. Dies liegt daran, dass Wechselwirkungen *Korrelationen* zwischen den Gasmolekülen erzeugen: die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Molekül in einem Ort befindet, hängt von der Position jedes anderen Moleküls ab. Umgekehrt könnte man erwarten, dass die Korrelationen in Abwesenheit von Wechselwirkungen verschwinden. Dies gilt aber nur im großkanonischen Formalismus (§ X.1.1), das somit einen besseren Rahmen darstellt, um die Eigenschaften des wechselwirkenden Gases zu untersuchen (§ X.1.2).

Der Einfachheit halber wird hiernach angenommen, dass das äußere Potential  $V$  nur aus dem unendlichen Kastenpotential  $V_\infty$  (s. Abschn. IX.2) besteht.

---

<sup>(bb)</sup>J. LENNARD-JONES, 1894–1954

### X.1.1 Triviale Korrelationen im kanonischen Ensemble

In Gl. (VI.13) wurden die reduzierten Ein- und Zweiteilchen-Phasenraumdichten  $f_1$  und  $f_2$  eingeführt, die aus der Integration der  $N$ -Teilchen-Phasenraumdichte  $\rho_N$  über nicht-beobachtete Freiheitsgrade folgen. Intuitiv erwartet man, dass sich die Zweiteilchendichte bei unabhängigen Teilchen als Produkt zweier Einteilchendichten umschreiben lässt, insbesondere weil sie nicht miteinander wechselwirken;

$$f_2(\vec{r}, \vec{p}, \vec{r}', \vec{p}') = f_1(\vec{r}, \vec{p}) f_1(\vec{r}', \vec{p}'). \quad (\text{X.3})$$

Sei zunächst  $\rho_N = e^{-\beta H_N}/Z_N$  die kanonische Phasenraumdichte. Für nicht-wechselwirkende Teilchen gilt  $H_N = h(1) + \dots + h(N)$  mit der Einteilchen-Hamilton-Funktion  $h$ , und die kanonische Zustandssumme genügt der Beziehung  $Z_N = (Z_1)^N/N!$ . Dann nimmt die Einteilchen-Phasenraumdichte (VI.13a) die Form

$$f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{1}{Z_N} e^{-\beta[h(1)+\dots+h(N)]} d^{6(N-1)} \mathcal{V} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^{-\beta h(1)}}{Z_N} \int e^{-\beta[h(2)+\dots+h(N)]} d^{6(N-1)} \mathcal{V}$$

an, d.h.

$$f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{Z_{N-1} e^{-\beta h(1)}}{Z_N (2\pi\hbar)^3} = \frac{N e^{-\beta h(1)}}{Z_1 (2\pi\hbar)^3}. \quad (\text{X.4a})$$

Ähnlich findet man

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = \frac{Z_{N-2} e^{-\beta[h(1)+h(2)]}}{Z_N (2\pi\hbar)^6} = \frac{N(N-1) e^{-\beta[h(1)+h(2)]}}{(Z_1)^2 (2\pi\hbar)^6}, \quad (\text{X.4b})$$

so dass Gl. (X.3) nicht erfüllt wird.

Im großkanonischen Ensemble ist die Einschränkung der Phasenraumdichte auf dem  $N$ -Teilchen-Phasenraum durch  $\tilde{\rho}_N = e^{-\beta H_N + \alpha N}/Z$  gegeben, mit  $Z = \exp(Z_1 e^\alpha)$  bei nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen [Gl. (IX.9a)]. Der Beitrag des  $N$ -Teilchen-Phasenraums zur Einteilchendichte ist dann

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^{\alpha N}}{Z} \int e^{-\beta[h(1)+\dots+h(N)]} d^{6(N-1)} \mathcal{V} &= \frac{e^{-\beta h(1)} e^{\alpha N}}{(2\pi\hbar)^3 Z} \int e^{-\beta[h(2)+\dots+h(N)]} d^{6(N-1)} \mathcal{V} \\ &= \frac{e^{-\beta h(1)} e^{\alpha N} (Z_1)^{N-1}}{(2\pi\hbar)^3 Z (N-1)!} = \frac{e^{-\beta h(1)} e^\alpha (Z_1 e^\alpha)^{N-1}}{(2\pi\hbar)^3 Z (N-1)!}. \end{aligned}$$

Nach Summierung über  $N$  von 1 bis  $\infty$  gibt dies die Einteilchen-Phasenraumdichte

$$f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{e^{-\beta h(1)}}{(2\pi\hbar)^3} e^\alpha. \quad (\text{X.5a})$$

Ähnlich findet man

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \frac{e^{\alpha N}}{Z} \int e^{-\beta[h(1)+\dots+h(N)]} d^{6(N-2)} \mathcal{V} = \frac{e^{-\beta[h(1)+h(2)]} e^{2\alpha} (Z_1 e^\alpha)^{N-2}}{(2\pi\hbar)^6 Z (N-2)!}$$

und damit

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = \frac{e^{-\beta[h(1)+h(2)]}}{(2\pi\hbar)^6} e^{2\alpha} \quad (\text{X.5b})$$

für die großkanonische Zweiteilchen-Phasenraumdichte. In diesem Fall genügen die Dichten (X.5a) und (X.5b) der Gl. (X.3).

Anders gesehen bedeuten die Gl. (X.4), dass die Bedingung einer festen gesamten Teilchenzahl eine Korrelation zwischen zwei Teilchen induziert, <sup>(35)</sup> die verschwindet, wenn die Teilchenzahl variieren kann.

<sup>(35)</sup>Man kann einfach prüfen, dass diese Korrelation der Ordnung  $1/N$  ist, und somit vernachlässigbar für  $N \gg 1$  ist.

### X.1.2 Großkanonischer Formalismus für das verdünnte Gas

Im Ausdruck der großkanonischen Zustandssumme (VII.26c)

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \int e^{-\beta H_N(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{p}_j\})} d^{6N} \mathcal{V} \quad (\text{X.6})$$

mit der Hamilton-Funktion (X.2)<sup>(36)</sup> können die Integrale über Positionen und Impulse separiert werden, wobei sich die Letzteren einfach berechnen lassen

$$\begin{aligned} Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\alpha N}}{N!} \left[ \int e^{-\beta \vec{p}^2/2m} \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \right]^N \int_{\mathcal{V}} \exp\left(-\beta \sum_{j<k} W_{jk}\right) d^3 \vec{r}_1 \cdots d^3 \vec{r}_N \\ &= 1 + e^{\alpha} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \mathcal{V} + \sum_{N=2}^{\infty} \frac{e^{\alpha N}}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \int_{\mathcal{V}} \exp\left(-\beta \sum_{j<k} W_{jk}\right) d^3 \vec{r}_1 \cdots d^3 \vec{r}_N. \end{aligned} \quad (\text{X.7})$$

Dabei wird für jedes  $N \geq 2$  das Integral<sup>(37)</sup>

$$Q_N(\beta, \mathcal{V}) \equiv \frac{1}{\mathcal{V}^N} \int_{\mathcal{V}} \exp\left(-\beta \sum_{j<k} W_{jk}\right) d^3 \vec{r}_1 \cdots d^3 \vec{r}_N \quad (\text{X.8})$$

*Konfigurationsintegral* genannt, da es nur von den „Konfigurationen“ (d.h. den Positionen) der Moleküle abhängt. In Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen Molekülen, d.h. wenn  $W_{jk} = 0$  für alle  $j$  und  $k$ , gilt  $Q_N = 1$ .

Mithilfe dieser Konfigurationsintegrale und der thermischen Wellenlänge (IX.1) lässt sich die großkanonische Zustandssumme (X.7) als

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{e^{\alpha N}}{N!} \frac{\mathcal{V}^N}{\lambda_{\text{th}}^{3N}} Q_N(\beta, \mathcal{V}) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(n_0 \mathcal{V})^N}{N!} Q_N(\beta, \mathcal{V}) \quad (\text{X.9})$$

umschreiben, mit

$$n_0 \equiv \frac{e^{\alpha}}{\lambda_{\text{th}}^3}. \quad (\text{X.10})$$

Der Vergleich mit Gl. (IX.17) zeigt, dass  $n_0$  die Teilchendichte eines klassischen idealen Gases bei der gleichen Temperatur und dem gleichen chemischen Potential ist.

Aus der Zustandssumme (X.9) folgt das großkanonische Potential

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu) = -k_B T \ln \left[ 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(n_0 \mathcal{V})^N}{N!} Q_N(T, \mathcal{V}) \right] \quad (\text{X.11})$$

und dadurch die ganzen thermodynamischen Eigenschaften des verdünnten klassischen Gases. Dabei muss man aber die Konfigurationsintegrale (X.8) berechnen, was im allgemeinen Fall auch mit einem vereinfachten Potential  $W_2$  nicht möglich ist. Somit sollen Näherungsverfahren benutzt werden, um die großkanonische Zustandssumme (X.9) bzw. das großkanonische Potential (X.11) zu approximieren.

## X.2 Cluster-Entwicklung

Ein solches Verfahren — das prinzipiell systematisch verwendet werden kann, um die Zustandssumme bis zu einer gegebenen Ordnung in der Teilchendichte zu berechnen — ist die (UrSELL<sup>(bc)</sup>–Yvon<sup>(bd)</sup>–) Mayer<sup>(be)</sup>-Cluster-Entwicklung.

<sup>(36)</sup>Im Fall  $N = 1$  gibt es keinen Wechselwirkungsterm in der Hamilton-Funktion, denn sie beschreibt ein einziges Teilchen.

<sup>(37)</sup>Unter der Konvention, dass das Argument der Exponentialfunktion im Integranden im Fall  $N = 1$  Null ist — weil es kein Teilchenpaar  $j < k$  gibt —, definiert man auch  $Q_1 \equiv 1$ .

<sup>(bc)</sup>H. URSELL, 1907–1969    <sup>(bd)</sup>J. YVON, 1903–1979    <sup>(be)</sup>J. MAYER, 1904–1983



Das Konfigurationsintegral (X.8) kann trivial umgeschrieben werden als

$$Q_N(\beta, \mathcal{V}) \equiv \frac{1}{\mathcal{V}^N} \int_{\mathcal{V}} \prod_{\text{Paare}} e^{-\beta W_{jk}} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N. \quad (\text{X.12})$$

In Anwesenheit von Wechselwirkungen weicht  $Q_N$  von dessen Wert 1 für den Fall eines idealen Gases ab. Dementsprechend lohnt es sich, die Abweichung jedes Faktors  $e^{-\beta W_{jk}}$  von 1 zu isolieren. Dazu führt man die *Mayer-f-Funktion*

$$f(\vec{r}) \equiv e^{-\beta W_2(|\vec{r}|)} - 1 \quad (\text{X.13})$$

ein, mit der Notation  $f_{jk} \equiv e^{-\beta W_{jk}} - 1$ . Das Integrand in Gl. (X.12) wird dann zu

$$\prod_{\text{Paare}} (1 + f_{jk}) = 1 + \sum_{\text{Paare}} f_{jk} + \sum_{\substack{\text{unterschiedliche} \\ \text{Paare}}} f_{jk} f_{il} + \dots \quad (\text{X.14})$$

Setzt man den ersten Term dieser Entwicklung in das Integral (X.8) ein, so erhält man einfach 1.

Für die Terme mit einer einzigen  $f$ -Funktion, z.B.  $f_{12}$ , tragen die  $N - 2$  andere Teilchen triviale Faktoren von  $\mathcal{V}$  zum Konfigurationsintegral bei:

$$\frac{1}{\mathcal{V}^N} \int_{\mathcal{V}} f_{12} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N = \frac{1}{\mathcal{V}^2} \int_{\mathcal{V}} f_{12} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2.$$

Tatsächlich gibt jeder Term mit einer einzigen  $f$ -Funktion diesen gleichen Beitrag, weil die  $N$  Teilchen identisch sind und daher symmetrische Rolle spielen. Da es  $N(N - 1)/2$  unterschiedliche Paare gibt, gilt somit

$$\frac{1}{\mathcal{V}^N} \int_{\mathcal{V}} \sum_{\text{Paare}} f_{jk} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N = \frac{N(N - 1)}{2 \mathcal{V}^2} \int_{\mathcal{V}} f_{12} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2.$$

Für die Diskussion der nächsten Terme in der Entwicklung (X.14) lohnt es sich, eine bildliche Darstellung einzuführen, die die Moleküle durch Punkte und deren Wechselwirkungen durch Linien darstellt:

$$\bullet \text{---} \bullet = \frac{N(N - 1)}{2 \mathcal{V}^2} \int_{\mathcal{V}} f_{12} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2. \quad (\text{X.15a})$$

Die Übersetzung zwischen Formeln und Diagrammen erfolgt gemäß den folgenden Regeln:

1. Die Punkte sollen ab 1 nummeriert werden. Jedem Punkt  $j$  entspricht ein Integral  $\int(\cdot) d^3 \vec{r}_j$ , wobei das Integrand  $(\cdot)$  durch die zweite Regel hiernach bestimmt ist, multipliziert mit einem Faktor  $(N + 1 - j)/\mathcal{V}$ .
2. Einer Linie zwischen zwei Punkten  $j$  und  $k$  entspricht ein Beitrag  $f_{jk}$  zum Integranden.
3. Schließlich soll durch den Symmetriefaktor des Diagramms geteilt werden, d.h. durch die Anzahl der Permutationen von Punkten, die das Diagramm unverändert lassen. Für das Diagramm der Gl. (X.15a) ist dieser Symmetriefaktor 2, entsprechend  $f_{12} = f_{21}$ .

Solche Diagramme haben eine direkte physikalische Bedeutung: z.B. beschreibt Gl. (X.15a) die Konfigurationen, in den nur zwei Moleküle miteinander wechselwirken.

Im nächsten Term der Entwicklung (X.14) treten zwei  $f$ -Funktionen auf, d.h. zwei Paare von Moleküle. Dabei können diese zwei Paare entweder ein gemeinsames Molekül („1“) besitzen oder nicht. Im ersten Fall ist der Beitrag zum Konfigurationsintegral durch

$$\bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet = \frac{N(N - 1)(N - 2)}{2 \mathcal{V}^3} \int_{\mathcal{V}} f_{12} f_{13} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 d^3 \vec{r}_3 \quad (\text{X.15b})$$

gegeben, wobei der Symmetriefaktor dem Austausch von den Molekülen 2 und 3 entspricht. Hier wechselwirkt ein Molekül gleichzeitig mit zwei anderen, die aber nicht miteinander wechselwirken.

Wenn die zwei Paare kein gemeinsames Molekül haben, d.h. aus vier unterschiedlichen Molekülen bestehen, kommt

$$\left( \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) = \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{8\mathcal{V}^4} \int_{\mathcal{V}} f_{12} f_{34} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 d^3\vec{r}_4. \quad (\text{X.15c})$$

Dies entspricht zwei gleichzeitigen Wechselwirkungen zwischen Molekülpaaaren.

Insgesamt tritt jedes mögliche Diagramm, das mit den obigen Regeln konstruiert werden kann, in der Konfigurationsintegral gerade einmal auf. Bis zur Ordnung  $f^3$  gilt

$$Q_N(\beta, \mathcal{V}) = 1 + \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet & & \bullet \\ & \diagdown & / \\ & \bullet & \\ & / & \diagdown \\ \bullet & & \bullet \end{array} + \left( \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) + \begin{array}{c} \bullet & & \bullet \\ & \diagdown & / \\ & \bullet & \\ & / & \diagdown \\ \bullet & & \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet & & \bullet \\ | & & | \\ \bullet & & \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet & & \bullet \\ & \diagdown & / \\ & \bullet & \\ & / & \diagdown \\ \bullet & & \bullet \end{array} \\ + \left( \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet & & \bullet \\ & \diagdown & / \\ & \bullet & \\ & / & \diagdown \\ \bullet & & \bullet \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) + \dots \quad (\text{X.16})$$

Als nächster Schritt soll dieses Konfigurationsintegral in den Ausdruck (X.9) der großkanonischen Zustandssumme eingesetzt werden. Durch sorgfältige Berücksichtigung der kombinatorischen Faktoren kann man zeigen<sup>(38)</sup> dass die Letztere gleich dem Exponential einer Summe ist, und zwar der Summe über  $k \geq 1$  von  $(n_0 \mathcal{V})^k$  multipliziert für  $k \geq 2$  mit dem Beitrag der zusammenhängenden Diagramme mit  $k$  Punkten, die nach Entfernung eines beliebigen Punktes noch zusammenhängend bleiben:

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \exp \left[ n_0 \mathcal{V} + \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} (n_0 \mathcal{V})^2 + \begin{array}{c} \bullet & & \bullet \\ & \diagdown & / \\ & \bullet & \\ & / & \diagdown \\ \bullet & & \bullet \end{array} (n_0 \mathcal{V})^3 + \left( \begin{array}{c} \bullet & & \bullet \\ | & & | \\ \bullet & & \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet & & \bullet \\ & \diagdown & / \\ & \bullet & \\ & / & \diagdown \\ \bullet & & \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet & & \bullet \\ / & & \backslash \\ \bullet & & \bullet \end{array} \right) (n_0 \mathcal{V})^4 + \dots \right]. \quad (\text{X.17})$$

Daraus folgt dann durch Anwendung der Gl. (VIII.21a) das großkanonische Potential des verdünnten klassischen Gases. Nach ein paar Berechnungen kommt nach Division durch das Volumen

$$\frac{\Omega}{\mathcal{V}} = -k_B T \left[ n_0 + n_0^2 b_2 + n_0^3 (2b_2^2 + b_3) + \dots \right], \quad (\text{X.18})$$

wobei  $n_0$  in Gl. (X.10) definiert wurde, während die Temperatur-abhängigen Koeffizienten  $b_2, b_3$  durch

$$b_2 = \frac{1}{2} \int f(\vec{r}) d^3\vec{r} = \frac{1}{2} \int \left[ e^{-W_2(\vec{r})/k_B T} - 1 \right] d^3\vec{r}$$

$$b_3 = \frac{1}{6} \int f(\vec{r}_1) f(\vec{r}_2) f(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

gegeben sind. Da das Verhältnis  $\Omega/\mathcal{V}$  gleich dem Negativen des Drucks ist [Gl. (III.27)], während  $n_0$  mit der Teilchendichte verknüpft ist, stellt Gl. (X.18) eine Virialentwicklung ähnlich der empirischen Form (IV.11) dar.

## Literatur zum Kapitel X

- Domb, *Graph theory and embeddings* [42].

<sup>(38)</sup>Vgl. z.B. Ref. [42], in der die Cluster-Entwicklung nach einer Einführung in die Graphentheorie dargestellt wird.