

6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

a) allgemeine Weg:

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln Z_G$$

$$\ln Z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 \quad \text{mit } z = e^{\beta \mu}$$

$$\text{mit } a_1 = z_1 \sim V \quad (6.11)$$

$$a_2 = z_2 - \frac{1}{2} z_1^2$$

$$a_3 = z_3 - z_1 z_2 + \frac{1}{3} z_1^3$$

$$\frac{p}{k_B T} = g + B_2 g^2 + B_3 g^3 + \dots$$

$$\text{mit } B_2 = -V \frac{a_2}{a_1^2} = V \left(\frac{1}{2} - \frac{z_2}{z_1^2} \right) \quad (6.15)$$

$$B_3 = V^2 \left(4 \frac{a_3}{a_1^3} - 2 \frac{a_2^2}{a_1^4} \right) = V^2 \left(\frac{1}{3} - 2 \frac{z_2}{z_1^2} + 4 \frac{z_2^2}{z_1^4} - 2 \frac{z_3}{z_1^3} \right)$$

b) klassischer Grenzfall

• kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} \rightarrow Z_N(T, V) &= \frac{1}{\lambda^{3N}} Q_N(T, V) \\ \text{mit } Q_N &= \frac{1}{N!} \int e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r} \quad (6.16) \\ &\dots \text{Konfigurationsanteil von } Z_N \\ \lambda &= \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \dots \text{thermische Wellenlänge} \end{aligned}$$

Bem: (i) $i=1: V_1=0 \rightarrow Q_1=V \rightarrow Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$

(ii) ideales Gas: $V_N=0 \rightarrow Q_N = \frac{V^N}{N!}$
 $\rightarrow Z_N^0 = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \frac{1}{N!}$

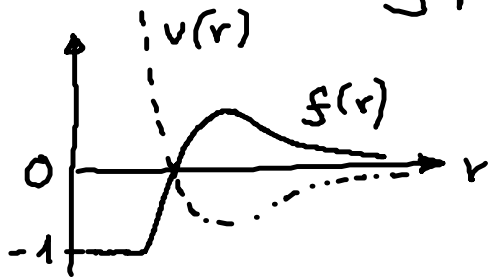
• systematische Berechnung von Q_N und $\ln Z_G$:

für Paarpotential $v(r)$:

(i) Wähle Mayer-Funktion

$$f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1 \quad (6.18)$$

als Entwicklungsparameter:



gut für kurzreichweitige Potentiale

mit $\frac{1}{V} \int d^3r f(r) < 1$

(ii) mit $V_N(r^N) = \sum_{i < j}^N v(r_{ij})$

$\xrightarrow{(6.16)}$ $Q_N = \frac{1}{N!} \int d^{3N}r \prod_{i < j}^N (1 + f_{ij})$

$= \frac{1}{N!} \int d^{3N}r \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) \quad (6.19)$

mit $f_{ij} = f(r_{ij})$

(iii) Cluster-Integrale: $\int d^{3N}r \sum_{i < j} \sum_{k < l} \dots f_{ij} f_{kl} \dots \quad (6.20)$

graphische Darstellung:

• ... Vertex / Teilchen mit Position r_i

— ... Bindung = f_{12} zwischen r_1 und r_2

Integrand

Graph


1

•

f_{12}

• — •

$f_{12} f_{23}$  verbunden

$f_{12} f_{34}$  nicht verbunden
(2 erfüllen in verbundene Graphen)

wichtig
sind

Cluster mit verbundenen Graphen:

$$b_j(T) = \frac{1}{n_j! V} \sum \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_{n_j} \prod_{k < l \leq n_j} f_{kl} \quad (6.21)$$

Konvention

n_j ... Zahl der Vertices/Teilchen

\sum ... Permutationen der Teilchen Koord. (s.u.)

baue daraus alle möglichen Cluster-Integrale zusammen!

(iv) Beispiele:

$$\bullet \text{---} \bullet \stackrel{(6.21)}{=} \frac{1}{2! V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f(r_{12}) = \frac{1}{2! V} \int d^3 r_1 d^3 r_{12} f(r_{12})$$

$$\boxed{\bullet \text{---} \bullet = \frac{1}{2} \int d^3 x f(x)} \quad , \quad x = |x| \quad (6.22)$$

Tabelle: s. Kopie

Beachte: $b_4 = \triangle$... nicht reduzierbarer Graph („Stern“)

$b_3 = \text{Y-shape}$... reduzierbarer Graph

(v) Berechnung von $Q_N(T, V)$:

allgemeinster Term von Q_N :

$N!$ Reihenfolgen von Teilchen
 Permutation gleicher Cluster-Integrale
 Permutation der Vertices innerhalb Cluster sind schon in b_j berücksichtigt
 kürzt Vorfaktor in (6.21)

$$\frac{1}{N!} \left\{ \frac{N!}{\prod_i m_i!} \prod_j \frac{[V v_j! b_j(\tau)]^{m_j}}{m_j!} \right\} \quad (6.23)$$

Vorfaktor in Def. von Q_N
 Möglichkeit N Vertices auf die Graphen zu verteilen, wobei $N = \sum_i v_i m_i$
 Produkt von verbundenen Clusterintegralen

$$Q_N = \sum_{\{m_j\}} \prod_j \frac{[V b_j(\tau)]^{m_j}}{m_j!} \quad (6.24)$$

alle Sätze von m_j mit $N = \sum_j m_j v_j$

(vi) Berechnung von $\ln Z_G$:

$$\ln Z_G \stackrel{(6.70)}{=} \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-3N} Q_N \right\} \quad z^N = e^{\beta \mu N}$$

$$= \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-3N} \sum_{\{m_j\}} \prod_j \frac{(V b_j)^{m_j}}{m_j!} \right\}$$

$$(N = \sum_j m_j v_j) = \ln \left\{ \prod_j \sum_{m_j=0}^{\infty} \frac{[(z \lambda^{-3})^{v_j} V b_j]^{m_j}}{m_j!} \right\}$$

$$= \ln \prod_j \exp[(z \lambda^{-3})^{v_j} V b_j]$$

$$\boxed{\ln Z_G = \sum_j V (z \lambda^{-3})^{v_j} b_j(\tau)} \quad (6.25)$$

(vii) Berechnung der Virialkoeffizienten:

Vergleich von (6.25) mit (6.11):

$$\rightarrow a_1 = V \lambda^{-3} b_1 = V \lambda^{-3}$$

$$a_2 = V \lambda^{-6} b_2$$

$$a_3 = V \lambda^{-9} (b_3 + b_4) = V \lambda^{-9} (2b_2^2 + b_4)$$

in (6.15) \rightarrow

$$B_2(T) = -V \frac{a_2}{a_1^2} = -b_2 = -\frac{1}{2} \int d^3x f(x) = -2\pi \int dr r^2 f(r)$$

$$B_3(T) = V^2 \left(4 \frac{a_2^2}{a_1^4} - 2 \frac{a_3}{a_1^3} \right) \quad (6.26)$$

$$= -2b_4 = -\frac{1}{3} \int d^3x d^3y f(x) f(y) f(|x-y|)$$

NB: nur die nicht-reduzierbaren Graphen b_2 ($\bullet \rightarrow \bullet$)
und b_4 (Δ) kommen vor!

• Beispiele:

(i) harte Kugel - Paarpotential:



$$(1) B_2(T) \stackrel{(6.26)}{=} -2\pi \int_0^{2a} dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1)$$
$$= 2\pi \int_0^{2a} dr r^2 = \frac{2\pi}{3} r^3 \Big|_0^{2a}$$

$$\rightarrow B_2(T) = b_0 = 4 \times \frac{4\pi}{3} a^3 = 4 \times \text{Eigenvolumen}$$

(2) Virialentwicklung bis $B_2(T)$: s. Kopie

(ii) Lennard-Jones-Potential:

$$v(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

(1) $B_i(T)$ nur numerisch berechenbar

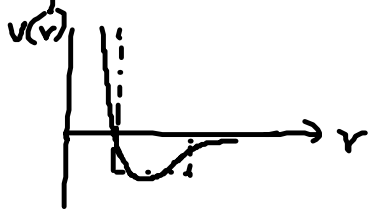
(2) $B_2^*(T) = \frac{B_2(T)}{b_0}$ als Funktion von $T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}$: s. Kopie

reduzierter Virial Koeffizient und Temperatur

→ L] Potential liefert „Masterkurve“ für experimentelle

Daten realer Gase

(3) „Square-well“ Potential liefert ähnlich gute Resultate



→ $B_2(T)$ nicht sehr sensitiv für $v(r)$

(4) $B_2^* = \frac{B_3}{b_0}$ als Fkt. von T^* : s. Kopie