

## 6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

a) allgemeine Weg:

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

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

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

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

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

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

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

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

b) klassischer Grenzfall

• kanonische Zustandssumme

$$\rightarrow Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} Q_N(T, V)$$

$$\text{mit } Q_N = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r} \quad (6.16)$$

.. Konfigurationsanteil von  $Z_N$

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad \text{.. thermische Wellenlänge}$$

Bem: (i)  $i=1: V_1=0 \rightarrow Q_1=V \rightarrow z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$

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

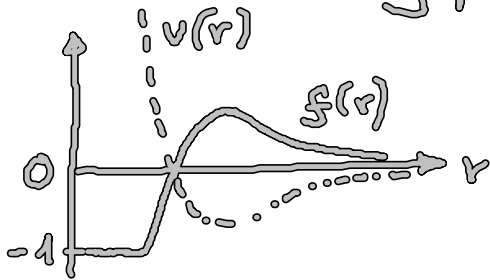
• systematische Berechnung von  $Q_N$  und  $\ln z_G$ :

für Paarpotential  $v(r)$ :

(i) Wähle Mayer-Funktion

$$f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1 \quad (6.17)$$

als Entwicklungsparameter:



gut für kurzreichweitige Potentiale

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

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

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

$$= \frac{1}{N!} \int d^{3N}r \left( 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) \quad (6.18)$$

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:

• ... Vertices / 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 verbundenen Graphen)

vielleicht  
sind Cluster mit verbundenen Graphen:

$$b_j(T) = \frac{1}{n_j! V} \sum \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_{n_j} \prod_{1 \leq i < j \leq n_j} f_{ij} \quad (5.21)$$

Konvention

$n_j \dots$  Zahl der Vertices/Teildien

$\sum \dots$  Permutationen der Teildien Kard. (s.u.)

bauen daraus alle möglichen Cluster-Integrale zusammen!

(iv) Beispiele:

$$\text{---} \stackrel{(5.21)}{=} \frac{1}{2!V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f(r_{12}) = \frac{1}{2!V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f(r_{12})$$

$$\text{---} = \frac{1}{2} \int d^3 x f(x), \quad x = |x| \quad (5.22)$$

Tabelle: s. Kopie

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

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

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

allgemeinster Term von  $Q_N$ :

$N!$  Reihe folgen von Teilchen  
 Permutation gleicher Cluster-Integrale  
 Permutation der Vertices innerhalb Cluster sind edem in  $b_j$  berücksichtigt

$$\frac{1}{N!} \left\{ \frac{N!}{\prod_j m_j! (c_j!)^{m_j}} \prod_j [V_{m_j} b_j(\tau)]^{m_j} \right\} \quad (6.23)$$

Vorfaktor in Def. von  $Q_N$

Möglichkeit  $N$  Vertices auf die Graphen zu verteilen, wobei  $N = \sum_j m_j$   
 Produkt von verbundenen Clusterintegralen  
 führt Vorfaktor in (6.24)

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

alle Fälle von  $m_j$  mit  $N = \sum_j m_j$

(ii) Berechnung von  $\ln Z_G$ :

$$\ln Z_G \stackrel{(6.20)}{=} \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-3N} Q_N \right\} \quad z^N = e^{\beta \mu N}$$

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

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

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

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

(vii) Berechnung der Virialkoeffizienten:

Vergleich von (6.25) mit (5.11):

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

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

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

in (5.15)

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

$$B_3(T) = V^2 \left( 4 \frac{a_3^2}{a_1^3} - 2 \frac{a_3}{a_1^3} \right) \quad (5.26)$$

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

NB: nur die nicht-reduzierbaren Graphen  $b_2$  (—) und  $b_4$  ( $\Delta$ ) kommen vor!

• Beispiele:

(i) harte Kugel - Paarpotential:



$$(1) B_2(T) = -2\pi \int_0^{2a} dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1) \quad (5.26)$$

$$= 2\pi \int_0^{2a} dr r^2 = \frac{2\pi}{3} r^3 \Big|_0^{2a}$$

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

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

(ii) Lennard-Jones-Potential:

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

(1)  $B_1(T)$  nur numerisch berechenbar

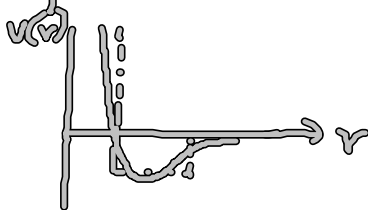
(2)  $B_2^*(T) = \frac{B_2(T)}{b_0}$  als Funktion von  $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$ : s. Kopie

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