

4.2 Reale Gase

Jetzt: WW zwischen den Molekülen
genügend großes T (Quanteneffekte vernachlässigbar)

$$\text{WW-Pot. } \varphi_{ij} = \varphi(r_{ij})$$

$$\text{Hamiltonfkt. } H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \varphi_{ij}$$

$$\text{Mit } \frac{1}{h^3} \int d^3p \exp\left(-\frac{p^2}{2m}\right) = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = \phi(\beta)$$

$$\text{und } e^{-\kappa} = e^{\frac{\mu}{kT}} = \zeta \quad (\text{Fugazität})$$

$$\Xi = \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N \underbrace{\frac{1}{N!} \phi(\beta)^N \int_{V^N} d^3q_1 \dots d^3q_N \exp(-\beta \sum_{i<j} \varphi_{ij})}_{Z_N}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z_N \quad Z_N \text{ (kanon. Zustandssumme)}$$

$$\text{Def. } f_{ij} := e^{-\beta \varphi_{ij}} - 1 \quad (\text{Abweid. vom id. Gas})$$

Grenzfell des idealen Gas: $\varphi_{ij} \rightarrow 0 \Rightarrow f_{ij} \rightarrow 0$

Entw. der Zustandssumme nach Potenzen von f_{ij} :

$$Z_N = \frac{1}{N!} \phi(\beta)^N \int_{V^N} d^3q_1 \dots d^3q_N \prod_{i<j} (1 + f_{ij})$$

$$\approx \frac{1}{N!} \phi(\beta)^N \int d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{\substack{i < j \\ k < l}} f_{ij} f_{kl} + \dots \right)$$

Dies heißt Virialentwicklung.

NB: Virial in der klass. Mech. $\sum_i q_i \dot{p}_i = - \sum_i q_i \frac{\partial \varphi}{\partial q_i}$

hier $\int_{\mathbb{R}^3} f_{ij}(r) d^3r \sim \left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial r} r \right\rangle$

Niedrigste Ordnung der Virialents.:

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N!} \phi(\beta)^N \left[V^N + V^{N-2} \sum_{i < j} \underbrace{\int d\vec{q}_i d\vec{q}_j f_{ij}(r_{ij})}_{\int_V d^3r \int_{\text{Relativkoord. } r} d^3r} + \dots \right] \\ &= \frac{1}{N!} \phi(\beta)^N \left[V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r f(r) + O(V^{N-2}) \right] \end{aligned}$$

Die Virialents. ist eine Entwickl. nach Potenzen von $\frac{1}{V}$ (Dichte)!

Reale Gase geringer Dichte und hoher Temp.:

$$Z_N \approx \frac{1}{N!} (\phi(\beta) V)^N \left[1 + \frac{N(N-1)}{V} \underbrace{\int d^3r f(r)}_{\text{2. Virialkoeff. } B(T)} \right]$$

(\rightarrow intermolekul. WW)

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z_N$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (\zeta V)^N \left[1 + N(N-1) \frac{B}{V} \right] \quad \zeta := \zeta \phi(\beta)$$

$$= \exp(\xi V) + \frac{B}{V} (\xi V)^2 \frac{\partial^2}{\partial (\xi V)^2} \exp(\xi V)$$

$$= e^{\xi V} (1 + \xi^2 B V) \underbrace{\exp(\xi V)}_{\exp(\xi V)}$$

therm. Zustandsgl.

$$\frac{pV}{kT} = \ln \Xi = \ln [e^{\xi V} (1 + \xi^2 B V)]$$

$$= \ln e^{\xi V} + \ln(1 + \xi^2 B V)$$

B klein
 $\approx \xi V + \xi^2 B V$ (*)

$$\boxed{\frac{p}{kT} = \xi + \xi^2 B}$$

$$\xi = \underbrace{e^{-\alpha}}_{e^{-\alpha}} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Elim. von ξ durch \bar{N} :

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right)_{p, V} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{p, V} = \xi \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \xi} \right)_{p, V}$$

(*)
 $\approx \xi V + 2 \xi^2 B V$
 ideales Gas Korrektur (klein)

0. Näherung: $\bar{N} \approx \xi V$

1. Näherung: $\bar{N} \approx \xi V + 2 \left(\frac{\bar{N}}{V} \right)^2 B V$

$$\Rightarrow \xi \approx \frac{\bar{N}}{V} - 2B \left(\frac{\bar{N}}{V} \right)^2$$

eingesetzt (i. $O\left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^2$):

$$\frac{p}{kT} \approx \frac{\bar{N}}{V} - B \left(\frac{\bar{N}}{V} \right)^2$$

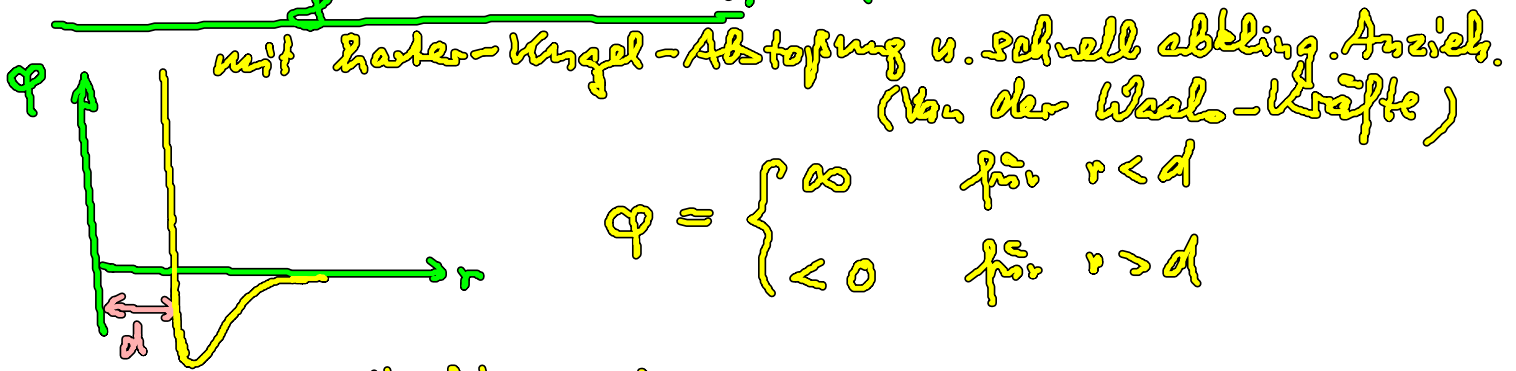
Bezug auf 1 Mol:

$$R = k N_A$$

$$\boxed{\frac{p}{RT} \approx 1 - B \frac{N_A}{v}}$$

therm. Zustandsgl. realer Gase niedriger Dichte

Berechnung des Virialkoeff. für WW-Pot.



$$\varphi = \begin{cases} \infty & \text{für } r < d \\ < 0 & \text{für } r > d \end{cases}$$

Hochtemp. limit ($\beta \ll 1$):

$$f = e^{-\beta\varphi} - 1 \approx \begin{cases} -1 & \text{für } r < d \\ -\beta\varphi & \text{für } r > d \end{cases}$$

$$\Rightarrow B = -\frac{2\pi}{3}d^3 - \frac{2\pi}{kT} \int_d^{\infty} dr r^2 \varphi$$

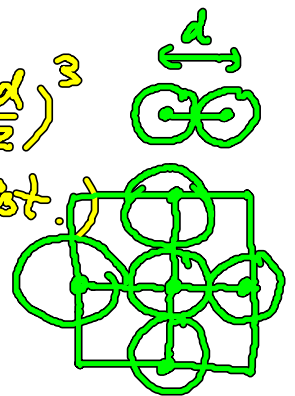
$$= -\frac{b}{N_A} + \frac{a}{kTN_A^2}$$

mit Eigenvol. der Moleküle $b := 4N_A \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3$

(Grund: abstoßender Teil des WW-Pot.)

und Binnendruck $a = \frac{1}{2} N_A^2 \int_d^{\infty} |\varphi| 4\pi r^2 dr$

(Grund: intermolekulare Anziehung)
 \Rightarrow Druckreduktion



$$\Rightarrow p v = RT \left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v}$$

Dies stimmt überein mit der empirischen Vander Waals-G.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

für $b \ll v$ (verdünnte Gase):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \approx \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v^2}$$

Kalorische Zustandsgl.

Aus der Gibbs'schen Fundamentalg. folgt (§ 2.3)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \text{Van der Waals} = -\frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + T \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Für die spez. Wärme $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ gilt

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{v^2}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad c_v = c_v(T)$$

Linear großer Verdünnung (ideales Gas): c_v ändert sich nicht

$$\Rightarrow \boxed{c_v = \frac{3}{2}R} \quad \text{im Normalbereich}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow du &= \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \\ &= c_v dT + \frac{a}{v^2} dv \end{aligned}$$

$$\boxed{u(T, v) = c_v T - \frac{a}{v} + \text{const.}} \quad \text{Kalor. Zust. gl.}$$

im Gegensatz zum idealen Gas hängt u von v ab!

\Rightarrow bei inv. Expansion (ohne Arbeitsleistung gegen äußeren Druck und ohne Wärmeaustausch, d. h. adiabot.)

$$\Delta u = c_v \Delta T - a \Delta \frac{1}{v} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \Delta T < 0 \quad \text{für} \quad \Delta v = -v^2 \Delta \frac{1}{v} > 0$$

Temp. nimmt ab!

(kinet. Energie der Moleküle nimmt ab,
da Arbeitsleistung gegen intermolekul. Anziehung)

Anwendung: Joule-Thomson-Effekt (ü)
(Linde-Verfahren)

Entropie

$$ds = \underbrace{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v}_{c_v/T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}} dv$$

$$s(T, v) = \int_{T_0}^T dT' \frac{c_v(T')}{T'} + R \ln(v-b) + \text{const.}$$

Entropiegrundgleich. $S(U, V, \bar{N}) = k(\beta U + \alpha \bar{N} - \gamma)$

$$U = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V}$$

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V}$$

$$\gamma = -\ln \Xi(\alpha, \beta, V)$$

→ Stumpf