

Wn: Virialentwicklung

$$P(\rho, T)$$

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

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + \underbrace{\sum_{k=2}^{\infty} B_k(T) \rho^k}_{\substack{\text{Virialkoeffizient} \\ \text{Korrekturen durch Wechselwirkungen}}} \rho$$

↑
ideales Gas

Großkanon. Potential

$$J = -k_B T \ln Z_{GK} = -PV$$

← Gibbs-Duhem

$$= -k_B T \ln \left(1 + \sum_{N=1}^{\infty} \tilde{z}^N Z_{k,N} \right) \quad \text{mit } \tilde{z} = e^{\beta \mu}$$

Taylorentwicklung des Logarithmus, ordnen nach Potenzen von \tilde{z}

← $\frac{Q_N}{\lambda^{3N} N!}$ ← Konfigurationsintegral

$$\begin{aligned} \rightarrow J &= -PV \\ &= k_B T V \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{\tilde{z}}{\lambda^3} \right)^l b_l(T) \end{aligned}$$

← Clusterintegrale

Entwicklung in Potenzen der Dichte!

$$b_1(\tau) = 1$$

$$b_2(\tau) = \frac{1}{2} \int dr_{12} \left(e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right)$$

⋮

Paarpotential

$$H = H^{\text{kin}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u(r_{ij})$$

Das ist noch nicht genau das, was
wir wollen: Entwicklung in
Potenz von β (statt von $\tilde{z} = e^{\beta u}$)!

benutze

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial J}{\partial \mu} = - \frac{\partial J}{\partial \tilde{z}} \frac{\partial \tilde{z}}{\partial \mu} = -\beta \tilde{z} \frac{\partial J}{\partial \tilde{z}}$$

$$S = \frac{\langle N \rangle}{V} = -\beta \tilde{z} \frac{1}{V} \frac{\partial J}{\partial \tilde{z}} \stackrel{\textcircled{*}}{=} \tilde{z} \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} \left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{\tilde{z}^l}{(l!)^2} b_l(\tau) \right)$$

$$\Rightarrow S = \sum_{l=1}^{\infty} l \frac{\tilde{z}^l}{(l!)^2} b_l(\tau) \quad \textcircled{**}$$

Wir wollen dies nach \tilde{z} auflösen,
um $\tilde{z}(\rho)$ dann in $(*)$ einzusetzen!

Ansatz:

$$\frac{\tilde{z}}{\lambda^3} = a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots$$

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{für } \lambda \rho^3 \\ \tilde{z} = \rho \lambda^3 \end{array}} \quad \text{das } \rho^3$$

Einssetzen in $(**)$

Mache dann Koeffizientenvergleich!

$$\Rightarrow a_1 = 1, \quad a_2 = -2b_2(T) \dots$$

$$\Rightarrow \frac{\tilde{z}}{\lambda^3} = \rho - 2b_2(T) \rho^2 + a(\rho^3)$$

Setze dies in die Gleichung $(*)$ für $J = -TV$

ein

$$\Rightarrow \frac{P}{k_B T} = - \frac{J}{k_B T V} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + O(\rho^4)$$

$$\text{mit } B_2(T) = -b_2(T) = - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \underbrace{(e^{-\beta u(r_{12})} - 1)}_{f(r_{12})}$$

" Mayer-Funktion "

$$B_3(T) = 4 (b_2(T))^2 - 2b_3(T)$$

$$= - \frac{1}{3V} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23})$$

Bemerkung

- häufig genügt es, die Virialentwicklung nur bis zum Term 2. Ordnung in ρ zu betrachten!
- Insbesondere genügt dieser Term, um den Phasenübergang vom Gas in eine Flüssigkeit zu beschreiben.

V.4. Modellpotentiale und Van-der-Waals-Gleichung

a) Harte Kugeln

$$u_{HK}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}$$



Nur Repulsion (Pauli-Prinzip!) \leftarrow Teilchen durchmesser

2. Virialkoeffizient

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int dr_{12} (e^{-\beta u_{HK}(r_{12})} - 1)$$

$$e^{-\beta u_{HK}(r_{12})} = \begin{cases} 0 & , r_{12} < \sigma \\ 1 & r_{12} > \sigma \end{cases}$$

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} 4\pi \int_0^{\infty} dr_{12} r_{12}^2 \left(\frac{e^{-\beta u_{12}}}{0} - 1 \right) \\ + \int_0^{\infty} dr_{12} r_{12}^2 \left(\frac{e^{-\beta u_{12}}}{1} - 1 \right)$$

$$B_2^{HK}(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4 V_{HK} \quad (\text{mit } V_{HK} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3)$$

Man sieht:

$B_2(T)$ hängt für harte Kugeln

nicht von der Temperatur ab!

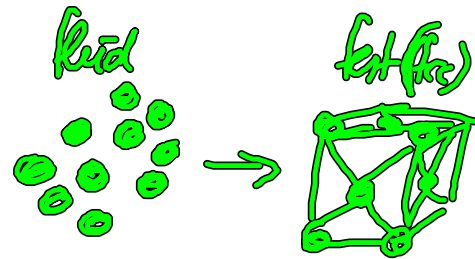
→ Zustandsgleichung ist
unabhängig von T !

- Im HK-System ~~klein~~ sind drei
Virialkoeffizienten bis zur 7. Ordnung bekannt!

• HK-System ist theoretisch behandelbar!

• HK-System hat ~~ein~~ einen Phasenübergang von einer flüchtigen in eine feste Phase

(Kristallisationsübergang)



hervorgehen durch repulsive Wechselwirkung!

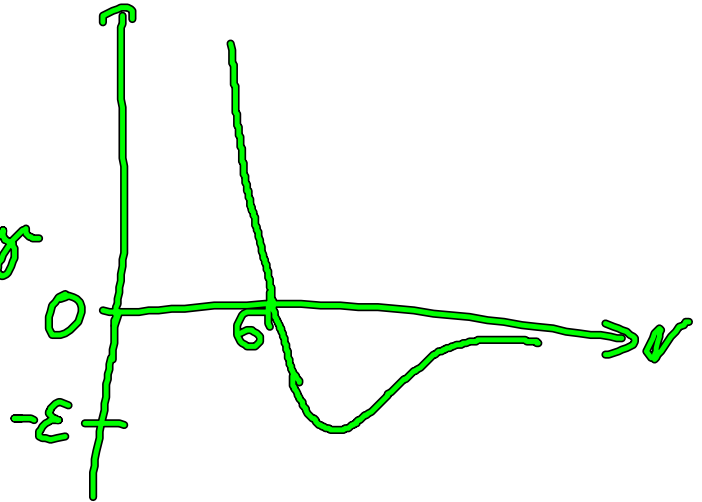


b) Lennard-Jones (LJ) -Potential

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

- "weiche" Repulsion
- Attraktive Wechselwirkung

$$\sim \frac{1}{r^6}$$



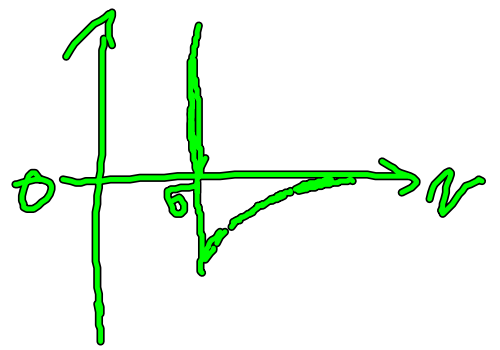
entspricht genau der Abstandsabhängigkeit
 von Wechselwirkungen zw. induzierten Dipolen
 (von der üblichen Wechselwirkung)

2. Virialkoeffizient

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right)$$

c) Verenigendites LJ-Potential

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\phi(r), & r > \sigma \end{cases}$$



positiv und kurzreichweitig
 z.B. $\phi(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ (schneller als r^{-6})

$$\mathcal{Z}_2(\beta) = -2\pi \int_0^{\sigma} dr r^2 \left(\underbrace{e^{-\beta u}}_0 - 1 \right)$$

$$-2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \left(\underbrace{e^{-\beta \phi(r)}}_{1 + \beta \phi(r) + \mathcal{O}(\beta^2)} - 1 \right)$$

Hochtemperaturentwicklung

$$\approx \underbrace{\frac{2\pi}{3} \sigma^3}_{\text{Harte-Kugel-Bertrag}} - 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \phi(r) \beta$$

$$= \frac{2\pi}{3} \sigma^3 - \beta a \quad \text{mit} \quad a = 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \phi(r) > 0$$

$$P_2(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$

$$b = \frac{2\pi}{3} \rho^3$$

Beitrag der Attraktion

Beitrag der Repulsion

Einsetzen in die Zustandsgleichung

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + \left(b - \frac{a}{k_B T}\right) \rho^2$$

Vernachlässigen
kubische und
höhere Terme

$$\Leftrightarrow \frac{P}{k_B T \rho} = 1 + \left(b - \frac{a}{k_B T}\right) \rho$$

man sieht:

gegenüber dem idealen Gas führt Repulsion ^(b) zur
Druckerhöhung, Attraktion (a) zur Druckerniedrigung

$$Pv \approx \frac{k_B T}{\left(1 - \frac{b}{v}\right)} - \frac{a}{v}$$

$$\rightarrow \left[\begin{aligned} P &= \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \\ \Leftrightarrow \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) &= k_B T \end{aligned} \right.$$

Von-der-Waals
Zustandsgleichung

Vergleiche mit

$$P^{ideal} = k_B T \Leftrightarrow P^{ideal} v = k_B T$$

- statt v tritt das reduzierte freie Volumen $v-b$ auf
└─ Eigenvolumen

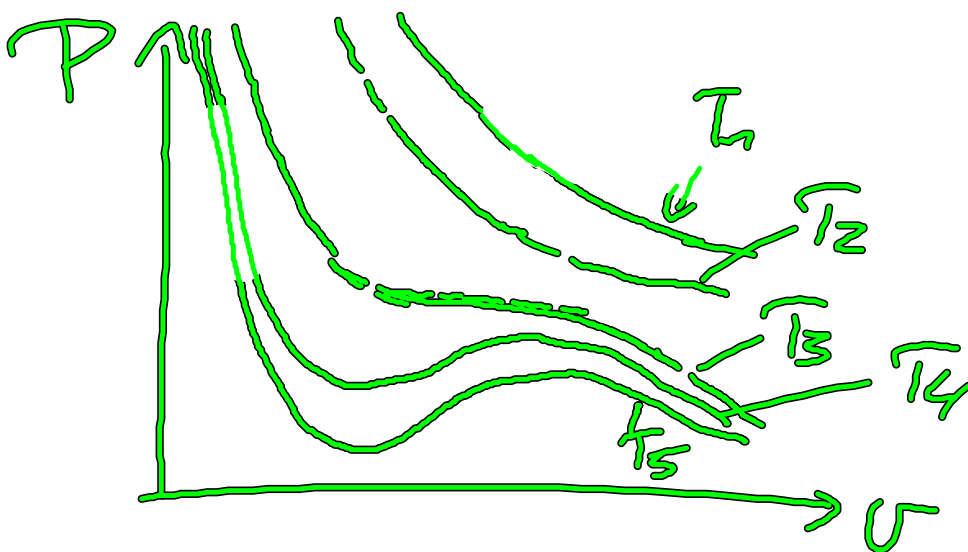
- Bei festem v und b wird der Druck um $-\frac{a}{v^2}$ gegenüber dem idealen Gas verringert!

V.5. Van-der-Waals Theorie für den Phasenübergang

Gas \rightarrow Flüssigkeit

historisch: Die vdW-Theorie bildet eine der
ersten Beschreibungen von Phasenübergängen!

betrachte zunächst Isothermen des Drucks
für feste Parameter a und b ($T = \text{const}$)



$$T_5 < T_4 < \dots < T_1$$

Bemerkungen

- Für alle T :
 - $\text{kleiner } v \Rightarrow \text{großer Druck}$ (hoher g)
 - $\text{großer } v \Rightarrow \text{kleiner Druck}$ (kleiner g)
- plastisch

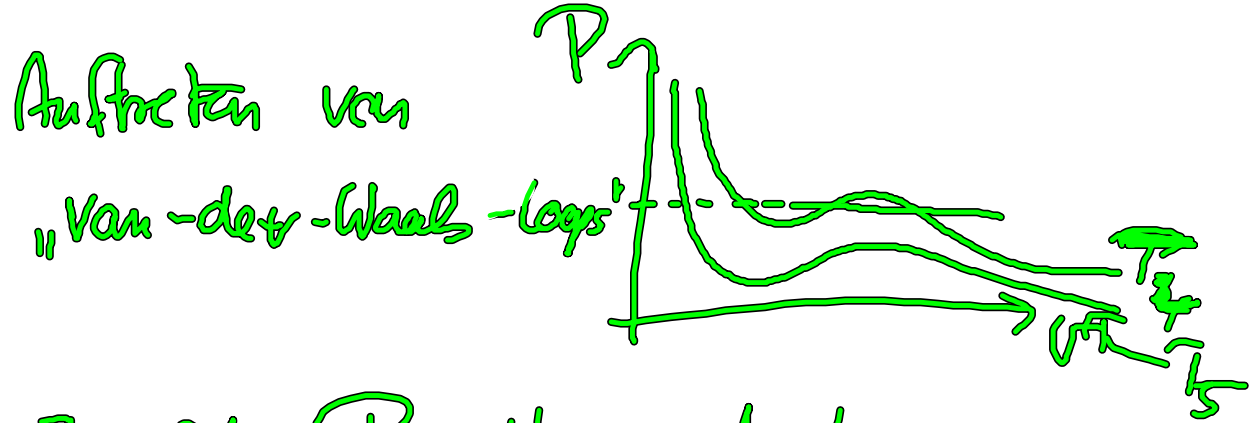
Temperaturabhängigkeit

- hohe T (T_1, T_2)

- $P(v)$ näherungsweise Hyperbel
(wie im idealen Gas!)
BP = - ; -

- Zu jedem Wert von P gibt
es genau ein v

- tiefe Temperaturen (T_4, T_5)



Zu jedem P gibt es damit
3 spezifische Volumina!

(Grund: vdW-Gleichung ist kubisch
in v !)