

6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

b) Klassischer Grenzfall

$$\boxed{Z_N(T, V) = \frac{1}{\lambda^{3N}} Q_N(T, V)} \quad (6.16)$$

mit $Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} d^{3N} r$

• Mayer-Funktion: $\boxed{f(r) = \exp[-\beta V(r)] - 1}$ (6.18)

$$\xrightarrow{(6.16)} Q_N = \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k \neq i, j} f_{ij} f_{ke} + \dots \right) \quad (6.19)$$

\uparrow
 $= f(r_{ij})$

→ Cluster mit verbundenen Graphen

$$\boxed{b_j(T) = \frac{1}{j! V} \sum \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_{j_i} \prod_{i < k \in \mathcal{G}_j} f_{ik}} \quad (6.21)$$

j_i ... Zahl der Vertices / Teilchen

\sum ... Permutationen der Teilchen koord. s.u.

baue daraus alle möglichen Cluster-Integrale zusammen!

(iv) Beispiele

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

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

Tabelle: s. Kopie

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

$b_3 = \text{---} \text{---} \text{---}$ = $2b_2^2$... reduzierbarer Graphen

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

allgemeiner Term von Q_N :

$$\frac{1}{N!} \left\{ \frac{N!}{\prod_i m_i! (n_i!)^{n_i}} \prod_j [V_{n_j} b_j(T)]^{m_j} \right\} \quad (6.23)$$

Annotationen:
 - $\frac{1}{N!}$: Vorfaktor in Def. von Q_N
 - $\frac{N!}{\prod_i m_i! (n_i!)^{n_i}}$: Permutation gleicher Cluster-Integrale
 - $\prod_j [V_{n_j} b_j(T)]^{m_j}$: Permutation der Vertices innerhalb Cluster, sind schon in b_j berücksichtigt fürst Vorfaktor in (6.21)
 - $\prod_j [V_{n_j} b_j(T)]^{m_j}$: Produkt von verbundenen Vertices auf die Graphen zu verteilen, wobei $N = \sum_i m_i n_i$

$$\rightarrow Q_N = \sum_{\{m_j\}} \prod_j \frac{[V_{n_j} b_j(T)]^{m_j}}{m_j!} \quad (6.24)$$

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

(vi) Berechnung von $\ln Z_G$: ($z = e^{\beta \mu}$)

$$\ln Z \stackrel{(6.10)}{=} \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-2N} Q_N \right\}$$

$$= \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-2N} \sum_{\{m_j\}} \prod_j \frac{(V_{n_j})^{m_j}}{m_j!} \right\}$$

$$(N = \sum_j m_j n_j) = \ln \left\{ \prod_j \sum_{m_j=0}^{\infty} \frac{[(z \lambda^{-2})^{n_j} V_{n_j}]^{m_j}}{m_j!} \right\}$$

über alle verbundenen Cluster
 produzieren alle möglichen Cluster-Integrale mit beliebiger Teildezahl $N = \sum_j m_j n_j$

$$= \ln \prod_j \exp[(z \lambda^{-2})^{n_j} V_{n_j}]$$

$$\boxed{\ln Z_G = \sum_j V (z \lambda^{-2})^{n_j} b_j(T)} \quad (6.25)$$

(vii) Berechnung der Virialkoeffizienten:
 Vergleich (6.25) mit (6.11):

$$\ln z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3$$

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

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

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

in (6.15)

$$\left[\frac{p}{kT} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 \right]$$

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

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

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

(6.26)

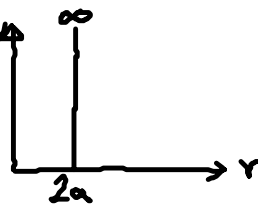
NB: nur die nicht-reduzierbaren Graphen
 b_2 (—) und b_4 (△) kommen vor!

• Beispiele:

(i) harte Kugeln - Paarpotential: $v(r)$

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

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



$$\rightarrow B_2(T) = b_0 = 4 \times \frac{4\pi}{3} a^3 = 4 \times \text{Eigenvolumen} \quad (6.27)$$

(2) Virialentwicklung bis $B_3(T)$: s. Kopie [Bergstra, Plüschke Fig. 4.2, S. 105]

(ii) Lennard-Jones-Potential:

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

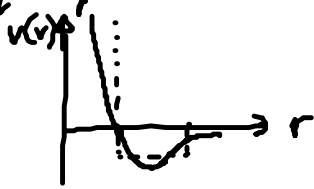
(2) $B_2^*(T) = \frac{B_2(T)}{b_0}$ als Funktion von $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$: s. Kopie [Mc Quarrie Fig. 12.4, S. 233]

↑ ϵ
 Tiefe des
 Pot. minimums

reduziertes Virialkoeffizient/Temperatur

→ L_J-Potential liefert „Masterkurve“ für experimentelle Daten reiner Gase

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



→ B₂(T) misst sehr sensitiv für v(r)

(4) B₃^{*} = B₃/b₀ als Fkt von T^{*}: s. Kopie [Mc Quarrie, Fig 12.6, S. 238]

6.3 Die van-der-Waals Gleichung

a) Herleitung (mikroskopisch!):

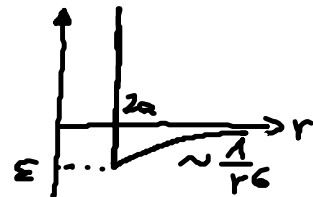
• vereinfachtes Potential (statt Lennard-Jones)

$$v(r) = \begin{cases} +\infty & \text{für } r < 2a \text{ (harte-Kugel-Abstoßung)} \\ -\epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6 & \text{für } r > 2a \text{ (van-der-Waals Anziehung)} \end{cases}$$

• Virialkoeffizient:

$$B_2(T) \stackrel{(6.26)}{=} -2\pi \int_{2a}^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1)$$

$$= -2\pi \left[\int_0^{2a} dr r^2 (-1) + \int_{2a}^{\infty} dr r^2 \left(e^{\beta \epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6} - 1 \right) \right]$$



$$= 2\pi \left(\frac{8a^3}{3} - \frac{8a^2}{3} \beta \epsilon \right)$$

$\approx \beta \epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6$, $\beta \epsilon \ll 1$
(Grenzfälle hoher Temp.)

$$\rightarrow \boxed{B_2(T) = 4 \times \frac{4\pi}{3} a^3 (1 - \beta \epsilon) = b_0 (1 - \beta \epsilon)} \quad (6.28)$$

4x Eigenvolumen

• Zustandsgleichung (6.9):

$$\frac{P}{k_B T} = \rho \left[1 + b_0 \left(1 - \frac{\epsilon}{k_B T} \right) \rho \right] \quad (6.29)$$

Um-
schreibung

$$\frac{1}{k_B T} (p + b_0 \rho^2) = \rho (1 + b_0 \rho) \approx \frac{\rho}{1 - b_0 \rho} = \frac{1}{\frac{1}{\rho} - b_0}$$

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right) (v_0 - b_0) = k_B T \quad (6.20)$$

mit $v_0 = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{N}$... Volumen pro Teilchen
 $a = b_0 \epsilon$, b_0 ... van der Waals Parameter

(1) vgl. mit $p_{id} v_{oid} = k_B T$ ideales Gas

Anzahl der
Gasatome v -
Einheitsvolumen
Druck

verfügbares Volumen ist
um b_0 reduziert

(2) $v(r) \sim \frac{1}{r^6} \rightarrow \frac{B_2(T)}{k_B T}$ endlich

$v(r) \sim \frac{1}{r^3} \rightarrow \frac{B_2(T)}{k_B T} = \infty$

Selbst bei weitreichenden Potentialen

(3) Gültigkeit von (6.29)?

$$b_0 \rho = \frac{b_0}{v_0} \approx 10^{-3} \ll 1$$

↑
kalte
Gase

(4) $T \rightarrow 0$: $B_2(T)$ divergiert: Hinweis: wegen attraktiver
Wechselwirkung Phaseübergang zu flüssigen Zustand!