

4. Verdünnte Gase mit Wechselwirkung

4.1. Virialentwicklung

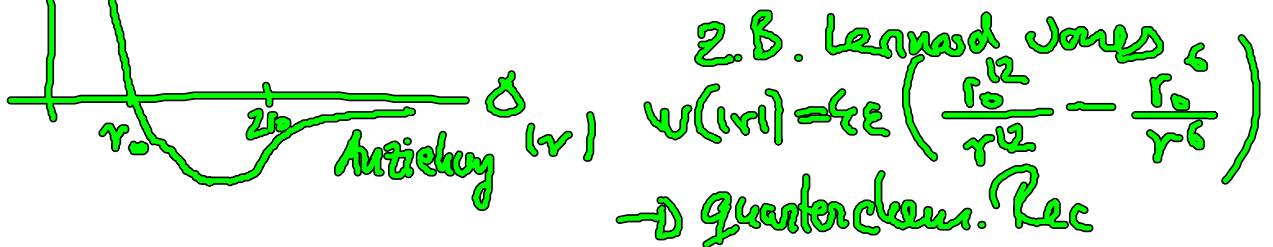
Bisher: ideale Gase $pV = NkT$

Annahmen: keine WW untereinander
kein Eigenvolumen

reale Gase $\Rightarrow p_{eff} V_{eff} = NkT$

$$H = H_{kin} + H_{ww} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} W(|r_i - r_j|)$$

$\frac{W(|r|)}{\epsilon \epsilon_0}$ Δ Abstoßung \nwarrow
 \nearrow WW-Potential



Startpunkt: Großkanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_{i=1}^N \sum_{\text{Mikrozustände}} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$$
$$= \sum_{i=1}^N Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}$$

Idee: Für ideale Gase (ww-frei) ist das Problem bestimmt durch die 1-Teilchen Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N$$

Bei WW gilt das nicht.

⇒ Virialentwicklung

Entwicklung nach Dichte $n = \frac{N}{V}$

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} + B_2 n^2 + B_3 n^3 + \dots$$

Ansatz: WW-System beschrieben
durch $Z(T, V, 1)$ und $Z(T, V, 2)$
⇒ Zustandsgleichung

Annahme: $Z(T, V, 3) \dots$ vernachlässigbar
in verdünnten Gasen

Herleitung der Zustandsgleichung für räumlich homogene
Systeme:

$$\beta p V = \ln Z_N \approx \ln \left(Z_0 + \underbrace{Z_1 \hat{z}}_x + Z_2 \hat{z}^2 \right)$$

$$\boxed{Z = \sum_N Z(T, V, N) \underbrace{(e^{\beta \mu})^N}_{\hat{z} \text{ Fugazität}}}$$

$$\left| \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} \dots \right.$$

$$= Z_1 \hat{z} + Z_2 \hat{z}^2 - \frac{1}{2} (Z_1 \hat{z} + Z_2 \hat{z}^2)^2$$

$$\hat{z}^2$$

$$\hat{z} = e^{\beta \mu}$$

$$\approx \underline{\underline{Z_1 \hat{z}}} + \left(\underline{\underline{Z_2}} - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \hat{z}^2$$

Zuerst Bestimmung von N

$$\underline{N} = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \ln Z = \frac{1}{\beta} \partial_{\mu} \left[z_1 e^{\beta \mu} + \underbrace{\left(z_2 - \frac{1}{2} z_1^2 \right) e^{\frac{2\beta \mu}{V}}}_{\bar{z}} \right]$$

$$= z_1 \hat{z} + 2 \bar{z} \hat{z}^2$$

einfache Approx. (iterativ)

$$\hat{z} \approx \frac{N}{z_1} \rightarrow N = z_1 \hat{z} + 2 \bar{z} \left(\frac{N}{z_1} \right)^2$$

$$\Rightarrow z_1 \hat{z} = N - 2 \bar{z} \left(\frac{N}{z_1} \right)^2$$

nun einsetzen in *

$$\beta p V = \left(N - 2 \frac{\bar{z}}{z_1^2} N^2 \right) + \frac{\bar{z} N^2}{z_1^2} = N - \frac{\bar{z}}{z_1^2} N^2$$

$$\Rightarrow \boxed{p = kT \left(n - \frac{z_2 - \frac{1}{2} z_1^2}{z_1^2} n^2 V \right)} \quad \text{mit } n = \frac{N}{V}$$

Teilchendichte

$$\boxed{= kT n (1 + B_2 n)} \quad \text{mit } B_2 = - \frac{z_2 - \frac{1}{2} z_1^2}{z_1^2} V$$

B_2 = 2. Virialkoeffizient: erste Korrektur

→ Bei steigender Dichte ergeben sich Korrekturen der Zustandsgl. für ideale Gase durch die WW der Teilchen untereinander

- z_1, z_2 reichen bei verdünnten Gasen aus, um die Korrektur zu bestimmen

allgemein $p = kT \left(\underline{n + B_2 n^2} \right) + B_3 n^3 + B_4 n^4 \dots$

4.2 Berechnung der Virialkoeffizienten für klassisches Gase : van der Waals Gleichung

$$B_2 = -V \left(\frac{z_2}{z_1^2} - \frac{1}{2} \right) ; z_1 = \frac{V}{\lambda^3}, z_2 \text{ gesucht}$$

2-Teilchenproblem typ. ^{exakt} unlösbar i. A.

$$z_2 = \sum_{k_1 k_2} \langle k_1 k_2 | e^{-\beta(H_0 + W)} | k_1 k_2 \rangle$$

klass. Näherung : i) $[H_0, W] = 0$

$$\Rightarrow e^{-\beta(H_0 + W)} = e^{-\beta H_0} e^{-\beta W}$$

ii) $|k_1 k_2\rangle = |k_1\rangle |k_2\rangle$

$$z_2 = \frac{1}{2!} \sum_{k_1 k_2} \langle k_1 | \langle k_2 | e^{-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right)} e^{-\beta W} | k_2 \rangle | k_1 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{k_1} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m_1}}}_{z_1} \underbrace{\sum_{k_2} e^{-\beta \frac{p_2^2}{2m_2}}}_{z_1} \langle k_1 k_2 | e^{-\beta W} | k_2 \rangle | k_1 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} z_1^2 \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{e^{i k_1 r_1 - i k_2 r_2}}{\sqrt{V} \sqrt{V}} e^{-\beta W(r_1, r_2)} \frac{e^{i k_2 r_1 + i k_1 r_2}}{\sqrt{V} \sqrt{V}}$$

$$= \frac{1}{2} z_1^2 \frac{1}{V^2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-\beta W(r_1, r_2)}$$

$$= \frac{1}{2} z_1^2 \frac{1}{V} \int d^3 r e^{-\beta W(r)}$$

↑
ebenfalls $|k_1\rangle = \frac{e^{i k_1 r}}{\sqrt{V}}$

$$\Rightarrow B_2 = -V \left(\frac{z_2}{z_1^2} - \frac{1}{2} \right) = -\frac{V}{2} \left(\frac{1}{V} \int d^3 r e^{-\beta W(r)} - 1 \right)$$

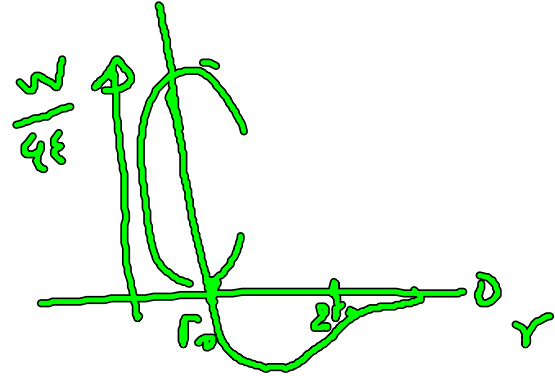
$$= -\frac{1}{2} \int d^3 r (e^{-\beta W(r)} - 1)$$

Test: $\omega \rightarrow 0$, $B_2 \rightarrow 0$

löser

phänomenologisches Potential: Lennard-Jones Potential

$$W(|r|) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right]$$



↑
Abstoßung
bei kleinen Abständen

↖
Anziehung für
große Abstände

$$B_2 = -\frac{1}{2} \left[\int_0^{r_0} d^3r (e^{-\beta W(r)} - 1) + \int_{r_0}^{\infty} d^3r (e^{-\beta W(r)} - 1) \right]$$

$\omega \gg 0$
 $\Rightarrow e^{-\beta \omega} \approx 0$ für $r < r_0$
 $\Rightarrow -\frac{4}{3} \pi r_0^3$

ω klein
 $e^{-\beta \omega} \approx 1 - \beta \omega \dots$
 $\Rightarrow -\int_{r_0}^{\infty} d^3r \beta \omega = +2a\beta$
da $\omega < 0$

$$\Rightarrow B_2 = \underbrace{\frac{2}{3} \pi r_0^3}_b - \beta a$$

, a, b aus Experiment
 angepasst
 $a, b > 0$

$$p = kT(n + B_2 n^2)$$

$$= kTn \left(\underbrace{1 + bn - \beta an}_{\frac{1}{1-bn}} \right)$$

Padé-Approx.

$$p = kTn \frac{1}{1-bn} - an^2$$

Näherung:

$$\begin{aligned} 1 + bn - \beta an &= 1 + b \frac{N}{V} \\ &= \frac{1 - b \frac{N}{V} + (1 - b \frac{N}{V}) b \frac{N}{V}}{1 - b \frac{N}{V}} \\ &= \frac{1 - b^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2}{1 - b \frac{N}{V}} \approx \frac{1}{1 - bn} + O(b^2) \end{aligned}$$

⇒ van der Waals Gas Gleichung

$$(p + an^2)(1 - bn) = nkT \quad | \cdot V$$

$$\left(p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - bN) = NkT \quad \text{reale Gase}$$

$$pV = NkT \quad \text{ideale Gase}$$

Zum Vergleich

Binnendruck \uparrow Eigenvolumen bN

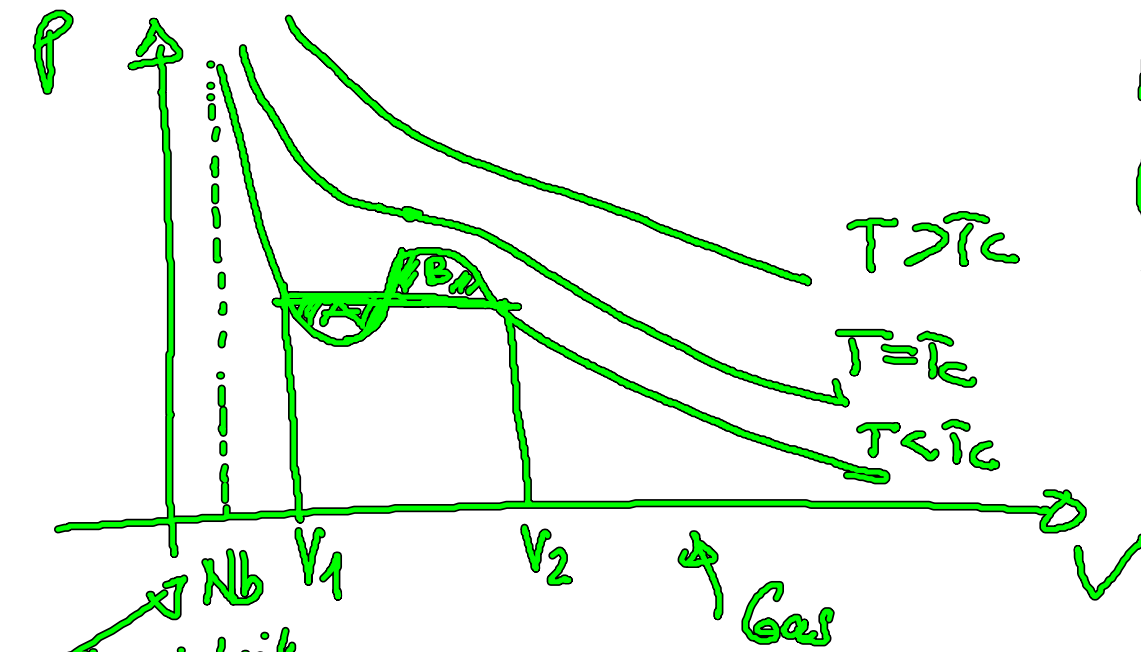
WW der Teilchen untereinander führt zu Korrektur von p und von V :

- i) Verringerung des zur Verfügung stehenden Volumens (infolge der Eigenvolumina) $\sim bN$
- ii) Der attraktive Teil der WW hält die Teilchen zusammen \rightarrow Verringerung des Drucks auf die Gefäßwände $\sim -an^2$

Gleichung 3. Grades

$$V^3 - V^2 \left(nb - \frac{NkT}{P} \right) + V \frac{aN^2}{P} - \frac{abN^3}{P} = 0$$

3 (reelle) Lösungen für $P < P_c, T < T_c$



kritischer Punkt
(P_c, T_c, V_c)

1 Lösung
Wendepunkt-
bestimmung
ergibt

$$T_c = \frac{8a}{27bk}$$

$$V_c = 3bN$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Flüssigkeit

$$\frac{NkT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} \approx 2.7$$

= 1 für ideale Gase

exp. Werte: 3-4

PV -Isotherme zeigen für $T < T_c$ ein unphysikalisches

Verhalten : $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$, d.h. Volumenaufnahme

Begründung: fehlerhafte Annahme, dass das System aus einer homogenen Phase besteht. Aber im geschuldeten Bereich stehen Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht. $dV < 0$ führt zu Druckabnahme $dp < 0$
 \Rightarrow System kollabiert (mechanisch instabil)

Lösung: Maxwell-Konstruktion:

Van der Waals Isotherme wird durch eine Parallele zur V-Achse ersetzt, so daß die Flächen A und B gleich sind.

\Rightarrow folgt aus der Gleichheit der chem. Potentiale im Bereich der Phasenumwandlung

$$\mu_{\text{Flüssig.}} = \mu_{\text{Gas}}$$

Im Koexistenzbereich von Gas und Flüssigkeit ist der Druck nur eine Funktion der Temperatur

$$p(T) \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial V} = 0$$

Bei T_1, p_1, V_1 besteht das System aus einer homogenen Phase: Flüssigkeit. Wird bei konstanter T das Volumen vergrößert, so bleibt der Druck konstant. Ein Teil der Flüssigkeit verdampft zu Gas. Bei V_2 ist das gesamte System gasförmig. Weitere Volumenvergrößerung führt zu einer Druckabnahme.

reduzierte van-der-Waals Gleichung

$$\bar{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c}$$

$$\Rightarrow \left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2} \right) (3\bar{v} - 1) = 8\bar{T} \quad \rightarrow \text{Übungsaufgabe}$$