

## 6.2 Virialentwicklung für reale Gase

$$\frac{P}{k_B T} = g + b_2(T)g^2 + b_3(T)g^3$$

$$= \frac{1}{V} \ln Z_G \quad \text{mit } Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{Z^N} Z_N$$

### b) Klassischer Grenzfall

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

$$= \frac{1}{N!} \int e^{-\beta U_N(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r}$$

• Paarpotential  $v(r)$ :

(i) Mayer-Funktion:  $f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1$  (6.18)

(ii)  $\rightarrow Q_N = \frac{1}{N!} \int d^{3N} \mathbf{r} (1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots)$  (6.19)

$$f_{ij} = f(r_{ij})$$

(iii) Cluster-Integral:

$$\int d^{3N} \mathbf{r} \sum_{i < j} \sum_{k < l} \dots f_{ij} f_{kl} \quad (6.20)$$

graphische Darstellung:

- ... Vertex / Teilchen mit Position  $\underline{r}_i$
- ... Bindung =  $f_{12}$  zwischen  $\underline{r}_1$  und  $\underline{r}_2$

Integral

Graph

1

•

$f_{12}$

—

$f_{12} f_{23}$

—•—

verbunden

$f_{12} f_{34}$



nicht verbunden  
(zerfällt in verbundene  
Graphen)

wichtig  
sind

Cluster mit verbundenen Graphen:

$$b_j(T) = \frac{1}{n_j! V} \sum_{\text{Konvertion}} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_{n_j} \prod_{\langle i, k \rangle \in T} f_{ik} \quad (6.21)$$

$n_j$  ... Zahl der Vertices / Teilchen

$\sum$  ... Permutation der Teilchen (s.u.)

baue daraus alle möglichen Cluster-Integrale zusammen!

(iv) Beispiele:

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

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

Tabelle: s. Kopie

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

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

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

$\Sigma \Sigma \Sigma \Sigma \Sigma f f f f f$

allgemeinster Term von  $Q_N$ :

Permutationen gleich  
Cluster-Integrale!

Permutationen der Vertices innerhalb  
Cluster sind schon in  $b_j$  berücksichtigt

$N!$  Reihe -  
Eigen von  
Teil der

kürzt Vorfaktor in (6.21)

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

Vorfaktor in Def. von  $Q_N$   
 Möglichkeit  $N$  Vertices auf die Graphen zu verteilen, wobei  $N = \sum_i m_i n_i$   
 Produkt von verbundenen Clusterintegralen

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

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

(vi) Berechnung von  $\ln Z_G$ :

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

$$\ln Z_G \stackrel{(6.10)}{=} \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-3N} Q_N \right\} \quad (6.16)$$

$Z_W$

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

$$N = \sum_j m_j n_j$$

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

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

$$\ln Z_G = \sum_j V (z \lambda^{-3})^{n_j} b_j(T) \quad (6.25)$$

(vii) Berechnung der Virial Koeffizienten:

Vergleich von (6.25) mit (6.11):

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

$$\begin{aligned} \rightarrow a_1 &= V \lambda^{-3} b_1 \\ a_2 &= V \lambda^{-6} b_2 \\ a_3 &= V \lambda^{-9} (b_3 + b_4) = V \lambda^{-9} (2b_2^2 + b_4) \end{aligned}$$

in (6.15)  
 $\left[ \frac{p}{k_B T} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 \right]$

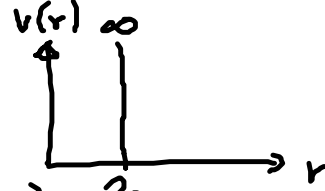


$$\begin{aligned} B_2(T) &= -V \frac{a_2}{a_1^2} = -b_2 = -\frac{1}{2} \int d^3x f(x) = -2\pi \int dr r^2 f(r) \\ B_3(T) &= V^2 \left( 4 \frac{a_2^2}{a_1^4} - 2 \frac{a_3}{a_1^3} \right) \\ &= -2b_4 = -\frac{1}{3} \int d^3x d^3y f(x) f(y) f(|x-y|) \end{aligned} \quad (6.26)$$

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

• Beispiele:

(1) harte - Kugeln - Paarpotential:



$$\begin{aligned} (1) B_2(T) &\stackrel{(6.26)}{=} -2\pi \int_{2a}^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1) \\ &= 2\pi \int_0^{2a} dr r^2 \cdot 1 = \frac{2\pi}{3} r^3 \Big|_0^{2a} \end{aligned}$$

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

(2) Virialentwicklung bis  $B_7(T)$ : s. Kopie

(ii) Lennard-Jones-Potential:



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

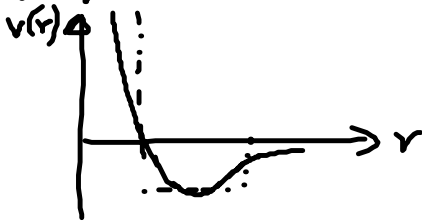
(2)  $B_2^*(T) = \frac{B_2(T)}{b_0}$  als Funktion von  $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$ : s. Kopie

reduzierte Virialkoeffizient 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)  $B_3^* = \frac{B_3}{b_0}$  als Fkt. von  $T^*$ :

s. Kopie

[Mc Quarrie, Fig. 12.6. S. 238]