

## 6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

$$\frac{p}{k_B T} = \underbrace{\rho}_{\frac{N}{V}} + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots \quad (6.9)$$

Virialkoeffizienten

a) allgemeiner Weg: große Potental:  $\Omega \stackrel{(2.27)}{=} -pV \stackrel{(5.33)}{=} -k_B T \ln Z_G$

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln Z_G$$

mit  $Z_G \stackrel{(5.21)}{=} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N \quad (6.10)$

$z = e^{\beta \mu}$  ... Fugazität

$$(i) \quad \ln Z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \dots$$

mit  $a_1 = Z_1 \sim V$

$$a_2 = Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2$$

$$a_3 = Z_3 - \frac{Z_1 Z_2}{2} + \frac{1}{3} Z_1^3 \quad (6.11)$$

$$(ii) \quad \bar{N} = a_1 z + 2a_2 z^2 + 3a_3 z^3 + \dots$$

$$\hookrightarrow z = c_1 \rho + c_2 \rho^2 + c_3 \rho^3 + \dots$$

$$\rightarrow \frac{p}{k_B T} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots$$

mit  $B_2 = -V \frac{a_2}{a_1^2} = V \left( \frac{1}{2} - \frac{Z_2}{Z_1^2} \right)$

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

$$= V^2 \left( \frac{1}{3} - 2 \frac{Z_2^2}{Z_1^2} + 4 \frac{Z_3}{Z_1^2} - 2 \frac{Z_2}{Z_1^3} \right) \quad (6.15)$$

.. gültig klassisch und in QM

b) Klassischer Grenzfall

• kanonische Zustandssumme:

$$Z_N \stackrel{(5.14)}{=} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} r d^{3N} p e^{-\beta H} \quad \text{mit } H = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + V_N(r^N)$$

wegen  $\int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = (2\pi m k_B T)^{3/2}$

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

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

$\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$  ... therm. de Broglie Wellenlänge

Bem: (i)  $N=1$ :  $V_1(r) = 0 \rightarrow Q_1 = V \rightarrow Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$

(ii) ideales Gas:  $V_N(r^N) = 0 \rightarrow Q_N = \frac{V^N}{N!}$

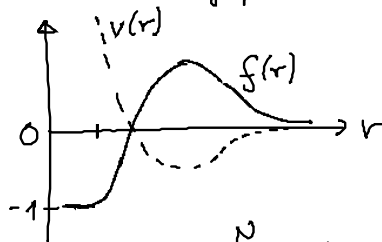
$\rightarrow Z_N^0 = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \frac{1}{N!} \quad (6.17)$

• systematische Entwicklung von  $Q_N$  und  $\ln Z_N$

für Paarpotential  $v(r)$ : Cluster-Entwicklung

(i) Wähle Mayer-Funktion als Entwicklungsparameter:

$$f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1 \quad (6.18)$$



gut für kurzreichweitige Potentiale

mit  $\frac{1}{V} \int d^3 r f(r) < 1$

(ii) mit  $V_N(r^N) = \sum_{i < j}^N v(r_{ij})$  mit  $e^{-\beta \sum_{i < j}^N v(r_{ij})} = \prod_{i < j}^N \underbrace{e^{-\beta v(r_{ij})}}_{1+f_{ij}}$

$$\xrightarrow{(6.16)} Q_N = \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \prod_{i < j}^N (1+f_{ij})$$

$(1+f_{12})(1+f_{13}) \dots (1+f_{23}) \dots$

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

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

(iii) Cluster-Integral:  $\int d^{3N} r \sum_{k_1 < k_2} \dots f_{ij} f_{kl} \dots$

graphische Darstellung:

- ... Vertex/Teilchen mit Position  $r_i$
- ... „Binding“ =  $f_{12}$  zwischen  $r_1$  und  $r_2$

Integral	Graph	
1	•	
$f_{12}$	•—•	
$f_{12} f_{23}$	•—•—•	verbunden
$f_{12} f_{34}$	•—•   •—•	nicht verbunden (zerfallen in verbundene Graphen)

wichtig sind Cluster mit verbundenen Graphen:

$b_j(T) = \frac{1}{j! V^j} \sum_{\text{Konexion}} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_j \prod_{k < l \leq j} f_{kl}$  (6.21)

$n_j$  ... Zahl der Vertices/Teilchen  
 $\sum$  ... Permutation der Teilchen koordinaten (s.u.)

baue daraus alle möglichen Cluster-Integrale zusammen!

(iv) Beispiele:

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

$\text{•—•} = \frac{1}{2} \int d^3 x f(x)$  (6.22)

Tabelle: s. Kopie

Keatete:  $b_4 = \text{•—•—•—•}$  ... nichtreduzierbarer Graph („stern“)

$b_3 = \text{•—•—•} = 2 b_2^2$  ... reduzierbarer Graph

(v) Berechnung von  $Q_N(T, V)$

allgemeinster Term von  $Q_N$  [

$N!$  Reste Folge von Teilchen  $\rightarrow$   $N!$  Permutationen gleicher Cluster / integrale

Permutation der Vertices innerhalb Cluster sind schon in  $b_j$  berücksichtigt  $\rightarrow$  nicht Vorfaktor in (6.24)

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

Vorfaktor in Def. von  $Q_N$

Möglichkeit  $N$  Vertices auf die Graphen zu verteilen, wobei  $\dots N = \sum_i m_i n_i$

Produkt von verbundenen Clusterintegralen

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

alle Substanz  $m_j$  mit  $N = \sum_j m_j n_j$

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

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

$$\stackrel{(6.16)}{=} \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-3N} \sum_{\sum m_j n_j = N} \prod_j \frac{[V b_j(T)]^{m_j}}{m_j!} \right\}$$

$(N = \sum_j m_j n_j)$

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

produzieren alle möglichen Clusterintegrale mit beliebiger Teilchenzahl  $N = \sum_j m_j n_j$

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

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

$$\left[ = \prod_j (1 + \dots b_j + \dots b_j^2 + \dots) \right]$$

$$= (1 + \dots b_1 + \dots b_1^2 + \dots b_1^3 + \dots)$$

$$(1 + \dots b_2 + \dots b_2^2 + \dots)$$

$$\vdots$$