

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

(vii) Berechnung der Virial Koeffizienten.

Vgl. von (6.25) mit (6.11):

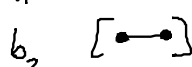

$$\ln Z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3$$

$n_j \dots$ Zahl der Vertices

$$\rightarrow a_1 \stackrel{n_j=1}{=} V\lambda^{-3} b_1 = V\lambda^{-3}$$

$$a_2 \stackrel{n_j=2}{=} V\lambda^{-6} b_2 \quad [\text{---}]$$

$$a_3 \stackrel{n_j=3}{=} V\lambda^{-9} (b_3 + b_4) = V\lambda^{-9} (2b_2^2 + b_4)$$

in (6.15) \rightarrow

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

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

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

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

(6.26)

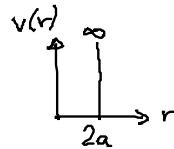
NB: nur die nicht-reduzierbaren Graphen b_2 (---) und b_4 (Δ) kommen vor!

• Beispiele:

(i) harte Kugeln - Paarpotential:

$$(1) B_2(T) \stackrel{(6.26)}{=} -2\pi \int dr r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1)$$

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



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

(2) Virialentwicklung bis $B_2(T)$: s. Kopie [Kargera, Plichtke Fig. 4.2, S.105]

(ii) Lennard-Jones-Potential:

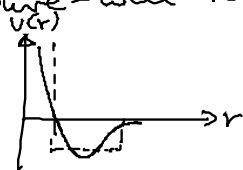
(1) $B_2(T)$ nur numerisch berechenbar

(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]
 Tiefe des Pot. minimums

reduzierter Virialkoeffizient \propto Temperatur

\rightarrow L-J-Potential liefert „Masterkurve“ für experimentelle Daten realer Gase

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



$\rightarrow B_2(T)$ nicht sehr sensitiv für $v(r)$

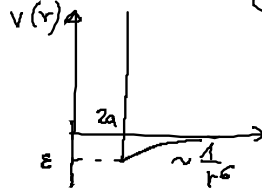
(4) $B_3^* = \frac{B_3}{b_0}$ als Fkt von T^* : s. Kopie [Mc Quarrie, Fig. 12.6, S. 238]

6.3 Die van-der-Waals Gleichung

a) Herleitung (mikroskopisch!):

• vereinfachtes Potential (statt Lennard-Jones):

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



• Virialkoeffizient:

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

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

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

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

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

\uparrow 4x Eigenvolumen

• Zustandsgleichung (6.9):

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

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

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

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

(6.30)

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

↑
Anziehung der
Gasatome ver-
kleinert realen
Druck

↑
verfügbare Volumen ist
um b_0 reduziert

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

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

Achtung bei weitreichenden Potentialen

(3) Gültigkeit von (6.29)?

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

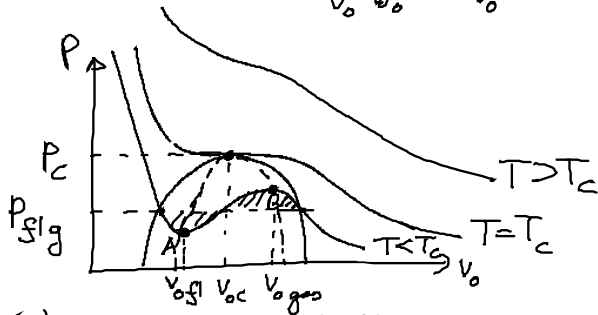
↑
reale
Gase

(4) $T \rightarrow 0$: $B_2(T)$ divergiert:

Hinweis: wegen abtraktiver Wechselwirkung Phasentransition
zu flüssigen Zustand

b) Bedeutung:

• Isotherme: $P = \frac{k_B T}{v_0 - b_0} - \frac{a}{v_0^2}$



(1) $T < T_c$: Bereich AB

isotherme Kompressibilität: $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T < 0$

→ Deutung:

Instabilität: homogenes System nicht stabil
 Bildung von Regionen hoher und niedriger Dichte
 = Phasentrennung
 = Koexistenz von flüssiger und gasf. Phase

Maxwell-Konstruktion

Phasenkoexistenz: $\mu_{sl} = \mu_{gas} \xrightarrow{\text{o.B.}} \int_{v_{sl}}^{v_{gas}} [P_{sl,g} - P(v_0)] dv_0 = 0$
 $[du = P dv]$ → $P_{sl,g}$

also: Phasenübergang 1. Ordnung
 bei $P = P_{sl,g}$

(2) $T = T_c$: $\kappa_T = \infty$ → keine Druckschwankungen
 sondern große Volumen-/Dichteschwankungen

≙ kritische Opaleszenz
 (Lichtstreuung an Dichteschwankungen
 → Flüssigkeit ist trüb)

Phasenübergang 2. Ordnung bei (P_c, T_c)

(3) $T > T_c$: kein Phasenübergang

(4) Binodale: — Spinodale: - - - -