

# III.3. Die Virialentwicklung

Problemstellung:

gegeben sei Fluid mit bekannten Paarpotenzial  $u(r)$

Zustandsgleichung  
für Druck

$$p(\rho, T) \quad ?$$

Virialentwicklung

Ansatz der Form

$$\beta p = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 \dots$$

$$= \rho + \sum_{k=2}^{\infty} B_k(T) \rho^k$$

ideales Gas  $\nearrow$

$\nwarrow$  intramolekulare We

Ziel: Verbindung  $B_k(T) \leftrightarrow$  Wechselwirkung  $u(r)$

Ausgangspunkt: großkanonische Zustandssumme,

$$pV = -J = kT \ln Z_{GK}$$

$\nearrow$   
Gibbs-Duhem

$Z_{k,N}$

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

betrachte  $\mathcal{J}$ :

$$\mathcal{J} = -k_B T \ln \left( \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\tilde{z}^N Q_N}{\lambda^{3N} N!} \right)$$

$$= -kT \ln \left( 1 + \underbrace{\sum_{N=1}^{\infty} \frac{\tilde{z}^N z_{k,N}}{\omega}}_{\omega} \right)$$

Taylorreihe für Logarithmus (in Potenzen von  $\omega$ )

$$\mathcal{J} = -kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega^n}{n} (-1)^{n-1}$$

möchte man ordnen nach Potenzen von  $\tilde{z}$  !!

Begründung kleine  $\tilde{z} = e^{\beta\mu}$  entspricht im wesentlichen elieum Verhalten

Ideales Gas  $\beta\mu = \ln \rho \lambda^3$

$$\Leftrightarrow \tilde{z} = \rho \lambda^3$$

Reales Gas:  $\tilde{z} = \rho \lambda^3 + \text{Korrekturen}$

-> kombinatorische Aufgabe

Für die ersten Terme ergibt sich:

$$\mathcal{J} = -kT \left( \tilde{z} z_{k,1} + \tilde{z}^2 \left[ z_{k,2} - \frac{1}{2} (z_{k,1})^2 \right] + \tilde{z}^3 \left( z_{k,3} + \frac{1}{3} z_{k,1}^3 - z_{k,1} z_{k,2} \right) \right)$$

\*\*

	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
	aus $n=1$	aus $n=1$	aus $n=2$	$n=1$	$n=3$	$n=2$

$$+ \tilde{z}^4 ( \dots )$$

Betrachte die  $z_k$ 's

$$\text{allg } z_{k,N} = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i>j} u(r_{ij})}$$

$$z_{k,1} = \frac{1}{\lambda^3} \int d\mathbf{r}_1 = \frac{V}{\lambda^3}$$

$$z_{k,2} = \frac{1}{\lambda^6} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 e^{-\beta u(r_{12})}$$

Betrachte System ohne Ränder

(Translationsinvariant)

→ nach Integration über  $\mathbf{r}_2$  hängt  
Integral nicht mehr von  $\mathbf{r}_1$  ab

$$z_{k,2} = \frac{1}{\lambda^6} V \int d\mathbf{r}_{12} e^{-\beta u(r_{12})}$$

und

$$z_{k,2} - \frac{1}{2} z_{k,1}^2 = \frac{V}{(\lambda^3)^2} \underbrace{\left[ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} (e^{-\beta u(r_{12})} - 1) \right]}_{b_2(T)}$$

Kombiniere mit  $(*)$  und mache ähnliche Betrachtung  
für höhere Terme

$$\text{z.B. } b_3(T) := \frac{(\lambda^3)^3}{V} \left( z_{k,3} + \frac{1}{3} z_{k,1} - z_{k,1} z_{k,2} \right)$$

$$\Rightarrow \mathcal{J} = -kT \left( \tilde{z} \frac{V}{\lambda^3} + \tilde{z}^2 \frac{V}{\lambda^6} b_2(T) + \tilde{z}^3 \frac{V}{\lambda^9} b_3(T) + \dots \right)$$

$$-\mathcal{J} = pV = kT \cdot V \sum_{l=1}^{\infty} \left( \frac{\tilde{z}}{\lambda^3} \right)^l b_l(T)$$

mit  $b_1(T) = 1$

"Clusterintegrale"

Aber: Das ist noch nicht ganz das, was wir wollen: Obige Entwicklung enthält Potenzen von  $\tilde{z}$ ,  
Virialentwicklung aber Potenzen von  $\rho = \frac{N}{V}$ !

Mache folgenden Ansatz:

$$\frac{\tilde{z}}{\lambda^3} = a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3$$

einsetzen in Gleichung für  $\mathcal{J}$

$$\begin{aligned} \mathcal{J} = & 1 \cdot b_1(T) (a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots) + 2 b_2(T) (a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots)^2 \\ & + 3 b_3(T) (\dots)^3 + \dots \end{aligned}$$

ordne rechte Seite

$$\Rightarrow \rho = a_1 b_1(T) \rho + \rho^2 (a_2 b_1(T) + 2a_1^2 b_2(T)) + \mathcal{O}(\rho^3)$$

nach Potenzen von  $\rho$

Koeffizientenvergleich  $a_1 = 1$

$$a_2 b_1(T) + 2a_1^2 b_2(T) \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow a_2 = -2b_2(T)$$

us.w.

$$\tilde{z} = \lambda^3 (\rho - 2b_2(T)\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^3))$$

$$\left(\frac{\tilde{z}}{\lambda^3}\right)^2 = \rho^2 - 4b_2(T)\rho^3 + \dots$$

Kombiniere das mit der Gleichung für  $\rho = -pV$ , die die Potenzen von  $\tilde{z}$  enthält

$$\Rightarrow \beta p = -\frac{\rho \lambda^3}{V} = \frac{\tilde{z}}{\lambda^3} + \left(\frac{\tilde{z}}{\lambda^3}\right)^2 b_2(T) + \left(\frac{\tilde{z}}{\lambda^3}\right)^3 b_3(T) + \dots$$

allg.  $\beta p = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3$

mit  $B_2(T) = -b_2(T) = -\frac{1}{2} \int d\underline{r}_{12} f(r_{12})$  zweiter Virialkoeffizient

$$f(r_{12}) = e^{\beta u(r_{12})} - 1$$

$$B_3(T) = 4(b_2(T))^2 - 2b_3(T)$$

$$= -\frac{1}{3V} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{32})$$

Dritter Virialkoeffizient

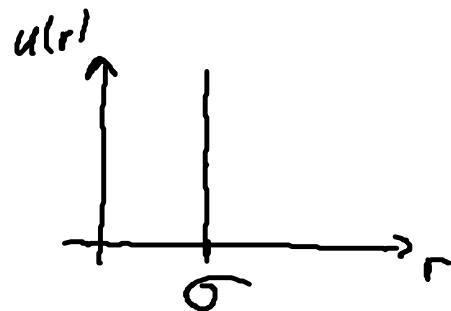
### Bemerkung

- Häufig genügt es tatsächlich, die Virialentwicklung nur bis zum Term 2. Ordnung zu betrachten
- Insbesondere rückt dieser Term zur Beschreibung eines Kondensations-Phasenübergang:  
(aber nicht für Kristallisation)
- Berechnung für  $B_k(T)$  mit  $k > 2$  ist typischerweise umständlich  
( $\rightarrow$  multidimensionale Integrale)

### III.4 Modellpotenziale

a) Harte Kugeln

$$u_{HK}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$



Interpretation:  $u_{HK}$  berücksichtigt nur die immer vorhandenen  
 repulsiven WW, die aus dem Pauli-Prinzip  
 resultieren.  $\sigma$ : Durchmesser der Kugeln  
 Überlappung von  $e^-$ -  
 Schalen ist verboten.

2. Virialkoeffizient

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int dr \underbrace{(e^{-\beta u(r)} - 1)}_{f(r)}$$

$$= -\frac{1}{2} 4\pi \int_0^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1)$$

$$= -2\pi \int_0^{\sigma} dr r^2 (-1) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3$$

$e^{-\beta u} = \begin{cases} 0, & r < \sigma \\ 1, & r > \sigma \end{cases}$

$$= 4 V_{HK} \quad \sigma \text{ Durchmesser}$$

gilt auch für höhere  $B_2(T)$  → Zustandsgleichung ist  
 Temperatur-unabhängig  
 unabhängig von  $T$ !

Tatsächlich kann man die Koeffizienten bis  
 zur 7. Ordnung bestimmen → HK-Fluid sehr

gut behandelbar

HK - Fluid ist ausreichend, um den Übergang Flüssig  $\rightarrow$  Fest zu beschreiben (Dieser wird durch die repulsiven Kräfte hervorgerufen)

Aber : HK - Fluid nicht ausreichend, um Kondensation (Gas  $\rightarrow$  Flüssig) zu beschreiben