

# Virialentwicklung

- Problemstellung:

Gegeben sei ein Fluid mit bekanntem Paarpotential  $u(r)$

- Zustandsgleichung für Druck  $p = p(\rho, T)$

$$\Leftrightarrow p = \rho k_B T \quad \left(\frac{f}{2} = 1\right)$$

$$\Leftrightarrow \beta p = \beta \rho$$

- Virialentwicklung ist Ansatz der Form:

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

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

ideales Gas

höhere Terme für intermolekulare Wechselwirkung  
mit  $B_k(T) \hat{=}$  k-ter Virialkoeffizient, hängt nur von  $T$  ab

Ziel: Suche Verbindung zwischen

$$B_k(T) \longleftrightarrow \text{Wechselwirkung } u(r)$$

Ausgangspunkt: Großkanonische Zustandssumme

Gibbs-Dukem

$$pV = - \mathcal{J} = k_B T \ln Z_{gk}$$

• betrachte  $\mathcal{J}$ :

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

$$\left( \sum_{N=0}^{\infty} \left( e^{\beta \mu} \right)^N \frac{Q_N}{\lambda^{3N} N!} \right)$$

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

kanonische Zustandssumme  $Z_{k,N}$

therm. Wellenlänge  
 $\sim$  Quantenlänge der Teilchen

Konfigurationsintegral

$$\int \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_j)}$$

• Taylor:  $\ln(x+1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} x^n$

• 0. Term der Summe:  $\left( e^{\beta \mu} \right)^0 \frac{Q_0}{\lambda^{3 \cdot 0} 0!} = 1$ ,  $Q_0 = 1$

$$\rightarrow -k_B T \ln \left( 1 + \underbrace{\sum_{N=1}^{\infty} \tilde{z}^N Z_{k,N}}_W \right)$$

• mit Taylor:

$$\mathcal{J} = -k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{W^n}{n} (-1)^{n+1}, \quad |W| < 1$$

• Ordne nach Potenzen von  $\tilde{z} = e^{\beta\mu}$

Warum?

$$pV = Nk_B T = k_B T \ln \left( \sum_{N=0}^{\infty} \tilde{z}^N \frac{\Omega_N}{\lambda^{3N} N!} \right)$$

$$\Leftrightarrow e^{\beta pV} = \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\beta\mu})^N \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} = e^{\frac{V}{\lambda^3}} e^{\beta\mu}$$

$$\Leftrightarrow \beta pV = \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \quad | : V, \quad p = \frac{N}{V} k_B T = \frac{p}{\beta}$$

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

• Vergleich von Potenzen in Fugazität

$$J = -k_B T \left( \tilde{z} z_{k,1} + \tilde{z}^2 \left( z_{k,2} - \frac{1}{2} (z_{k,1})^2 \right) + \tilde{z}^3 \left( z_{k,3} + \frac{1}{3} z_{k,1}^3 - z_{k,1} z_{k,2} \right) \right) + \mathcal{O}(\tilde{z}^4)$$

• alle:  $z_{k,N} = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i>j} u(\mathbf{r}_{ij})} \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$

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

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

↑  
 führe Schwerpunkts- und  
 Relativkoordinaten ein  
 $\mathbf{R} = \frac{1}{2} (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$   
 $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  (siehe A25)

$$= \frac{1}{2\lambda^6} V \int d\tau_{12} e^{-\beta u(\tau_{12})}$$

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

$$\Leftrightarrow b_2(T) = \frac{(\lambda^3)^2}{V} \left( z_{k,2} - \frac{1}{2} (z_{k,1})^2 \right)$$

höhere Terme:

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

- Setze Entwicklung von  $J$  in Potenzen von  $\tilde{z}$  ein:

$$\boxed{-J = pV = k_B T V \sum_{l=1}^{\infty} \left( \frac{\tilde{z}}{\lambda^3} \right)^l \underbrace{b_l(T)}_{\text{Clusterintegral}}} \quad (1)$$

mit  $b_1(T) = 1$

$\hat{=}$  Entwicklung in Potenzen der Fugazität

- ABER: Wir wollen die obige Entwicklung lieber in der Dichte  $\rho = \frac{N}{V}$  als in der Fugazität  $\tilde{z} = e^{\beta\mu}$

• Um Zusammenhang zu finden, beachte:

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial Z}{\partial \mu} \stackrel{\text{Kettenregel}}{=} - \frac{\partial Z}{\partial \tilde{z}} \cdot \frac{\partial \tilde{z}}{\partial \mu} = - \beta \tilde{z} \frac{\partial Z}{\partial \tilde{z}} \quad | : V$$

$$\Leftrightarrow \rho = \frac{\langle N \rangle}{V} \stackrel{(1)}{=} \tilde{z} \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} \left( \sum_{l=1}^{\infty} \left( \frac{\tilde{z}}{\lambda^3} \right)^l b_l(T) \right)$$

$$\Leftrightarrow \rho = \sum_{l=1}^{\infty} l \left( \frac{\tilde{z}}{\lambda^3} \right)^l b_l(T) \quad (2)$$

• Um (2) zu vereinfachen, mache Ansatz:

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

• einsetzen in (2):

$$\rho = 1 \cdot b_1(T) (a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots) + 2 \cdot b_2(T) (a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots)^2 + 3 \cdot b_3(T) (\dots)^3 + \dots$$

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

• Koefizientenvergleich

$$\rho^1: 1 = a_1 \underbrace{b_1(\tau)}_{=1} \Rightarrow a_1 = 1$$

$$\rho^2: 0 = a_2 b_1(\tau) + 2a_1^2 b_2(\tau)$$

$$\Leftrightarrow 0 = a_2 + 2b_2(\tau)$$

$$\Leftrightarrow a_2 = -2b_2(\tau)$$

usw...

• Zurück in (3) einsetzen:

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

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

• Einsetzen in (1)  $\cdot \frac{\beta}{\sqrt{\cdot}}$  (enthält Potenzen in  $\tilde{z}$ )

$$\beta \rho = -\frac{\beta}{\sqrt{\cdot}} \left[ \frac{\tilde{z}}{\lambda^3} + \left(\frac{\tilde{z}}{\lambda^3}\right)^2 b_2(\tau) + \left(\frac{\tilde{z}}{\lambda^3}\right)^3 b_3(\tau) + \dots \right]$$

$$= \rho - 2b_2(\tau)\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^3) + \rho^3 b_2(\tau) + \mathcal{O}(\rho^3) \dots$$

• allg. :

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

Virialentwicklung

mit  $B_2(T) = -b_2(T) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} f(\vec{r}_{12})$  } Virial-  
 $B_3(T) = 4(b_2(T))^2 - 2b_3(T)$  } Koeffizienten  
 $= -\frac{1}{3V} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 f(\vec{r}_{12}) f(\vec{r}_{23}) f(\vec{r}_{13})$

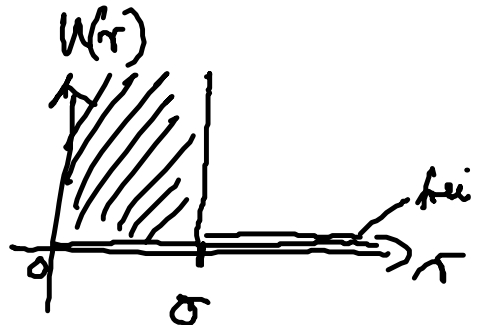
Anmerkungen

- häufig genügt es die Virialgleichung nur bis zur 2. Ordnung zu betrachten
- insbesondere reicht die 2. Ordnung zur Beschreibung von Kondensations-Phasenübergängen (aber nicht für Kristallisation)

Modellpotentiale und Van-der-Waals Gleichung

a) Harte Kugel

$$U_{HK}(\tau) = \begin{cases} \infty, & \tau < \sigma \\ 0, & \tau > \sigma \end{cases}$$



Interpretation:

↑  
Teilchendurchmesser

$U_{HK}$  berücksichtigt nur die immer vorhandene  
repulsive Wechselwirkung (Pauli-Prinzip)

• 2. Virialkoeffizient

$$\begin{aligned} B_2(T) &= -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \overbrace{\left( e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right)}^{f(r)} \Big|_{\text{Kugelkoord.}} \\ &= -\frac{1}{2} \cdot 4\pi \int_0^\infty dr_{12} r_{12}^2 \left( e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right) \Big|_{\text{Trakt}} e^{-\beta u(r_{12})} = \begin{cases} 0, & r \leq \sigma \\ 1, & r > \sigma \end{cases} \\ &= -2\pi \int_0^\sigma dr_{12} r_{12}^2 (-1) \\ &= \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \\ &\stackrel{!}{=} 4 V_{HK}, \quad V_{HK} = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\sigma}{2} \right)^3 \end{aligned}$$

• wichtig:  $B_2$  ist temperatur-unabhängig!

→ gilt auch für alle anderen  $B_p(T) = B_p$

⇒ Zustandsgl. ist unabh. von der Temperatur

• HK-Fluid ist ausreichend im den Übergang von  
flüssig → fest zu beschreiben  
(hervorgehoben durch repulsive Interaktion)

• ABER: nicht ausreichend, um Kondensation  
zu beschreiben, weil attraktive WW im  
Modell fehlt



## b) Lennard-Jones-Potential

$$U_{LJ}(r) = 4 \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

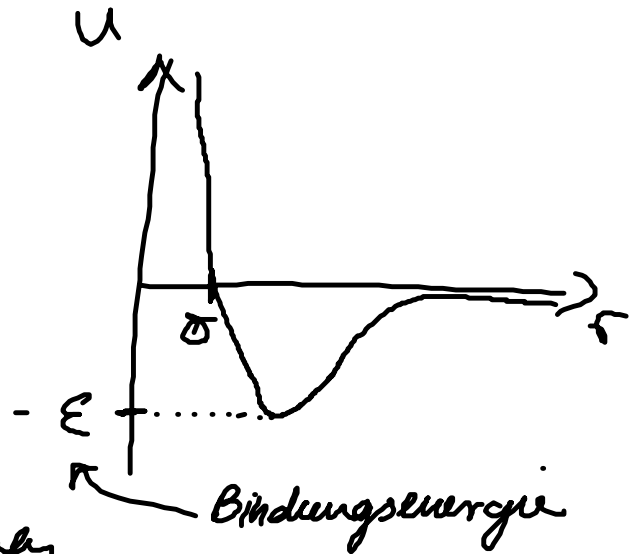
### • Charakteristika

• weiche Repulsion

### • Attraktion

→ Modellierung der WW  
der induzierten Dipole

(↔ Van der Waals, Fluktuationen  
in der Ladungsverteilung  
um die Moleküle)



## 2. Virialkoeffizient

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \underbrace{\left( e^{-\beta U_{LJ}(r)} - 1 \right)}_{f(r)}$$



→ weitere Vereinfachungen nötig!