

6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

• Ziel: Erweiterung der idealen Gasgl., mit $\rho = \frac{N}{V}$... Teilendichte

$$\boxed{\frac{P}{k_B T} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots} \quad (6.9)$$

... Virialentwicklung

$B_i(T)$... Virialkoeffizienten

a) allgemeiner Weg:

• großes Potential.
(T, V, μ)

$$\Omega \stackrel{(2.22)}{=} -PV \stackrel{(5.33)}{=} -k_B T \ln Z_G$$

↑
große Zustandssumme

$$\rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \frac{1}{V} \ln Z_G & (6.10) \\ \text{mit } Z_G &\stackrel{(5.31)}{=} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N & \left[Z_N = \sum_{s(N)} e^{-\beta U_{s(N)}} \right] \end{aligned} \right\}$$

wobei Z_N ... kanonische Zustandssumme für N Teilchen

$$z = e^{\beta \mu} \dots \text{Fugazität (6.10a)}$$

• Berechnung der $B_i(T)$.

$$(i) Z_G \stackrel{f}{=} 1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N \text{ in } \ln Z_G \text{ und Entwicklung mit } \ln(1+x) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{x^m}{m}$$

$$z_0 = e^{\beta 0} = 1!$$

Schiere
nach Potenzen
in z

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

$$\text{mit } \begin{aligned} a_1 &= Z_1 \sim V \\ a_2 &= Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \\ a_3 &= Z_3 - Z_1 Z_2 + \frac{1}{3} Z_1^3 \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} [\text{Beweis: } \ln(1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N)] &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m} (z^1 Z_1 + z^2 Z_2 + z^3 Z_3 + \dots)^m \\ &\stackrel{(\text{bis } z^3)}{=} \underbrace{z Z_1 + z^2 Z_2 + z^3 Z_3}_{m=1} \\ &\quad - \frac{1}{2} \underbrace{(z^2 Z_1^2 + 2 z^3 Z_1 Z_2)}_{m=2} + \frac{1}{3} \underbrace{z^3 Z_1^3}_{m=3} + \dots \end{aligned}$$

(ii) mittlere Teilchenzahl bzw. Dichte:

$$\bar{N} = \langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \quad (6.12)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \mu} = \beta z \xrightarrow{:(6.11)} \bar{N} = a_1 z + 2a_2 z^2 + 3a_3 z^3 + \dots \quad (6.13)$$

mit (6.11)

Umkehrung: $z = c_1 \underbrace{\frac{\bar{N}}{a_1}}_{\sim \rho} + c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + c_3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 + \dots$ (6.14)
 mit $a_1 \sim V$

mit $c_1 = 1$

$c_2 = -\frac{2a_2}{a_1^2}$

$c_3 = 8\frac{a_2^2}{a_1^2} - 3\frac{a_3}{a_1}$

[Beweis: (6.14) in (6.13), Koeffizientenvergleich $z = \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^i$:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{N}}{a_1} &= c_1 \frac{\bar{N}}{a_1} + c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + c_3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 + \dots \\ &+ \frac{2a_2}{a_1} \left[c_1^2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + 2c_1 c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 + \dots \right] \\ &+ \frac{3a_3}{a_1} c_1^3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 + \dots \end{aligned}$$

(iii) Ulvalentwicklung in $\rho = \frac{\bar{N}}{V}$

(6.14) in (6.11)
 \rightarrow (6.10)

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots \\ \text{mit } B_2 &= -V \frac{a_2}{a_1^2} = V \left(\frac{1}{2} - \frac{z_2}{z_1^2} \right) \\ B_3 &= V^2 \left(4 \frac{a_2^2}{a_1^4} - 2 \frac{a_3}{a_1^3} \right) \\ &= V^2 \left(\frac{1}{3} - 2 \frac{z_2^2}{z_1^2} + 4 \frac{z_2^2}{z_1^4} - 2 \frac{z_3}{z_1^3} \right) \end{aligned}$$

(6.15)

... Ergebnis gültig klassisch und in QM

[Beweis: $\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{V} \left[a_1 \left(c_1 \frac{\bar{N}}{a_1} + c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + c_3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 \right) \right.$
 $\left. + a_2 \left(c_1 \frac{\bar{N}}{a_1} + c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + \dots \right)^2 \right.$
 $\left. + a_3 c_1^3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 + \dots \right]$
 $= \dots$

b) Klassischer Grenzfall

• kanonische Zustandssumme

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

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

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

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

... Konfigurationsanteil von Z_N

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \dots \text{thermische Wellenlänge}$$

(6.16)

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

(ii) ideales Gas: $V_N(r^N) = 0 \rightarrow Q_N = \frac{V^N}{N!}$ (6.17)

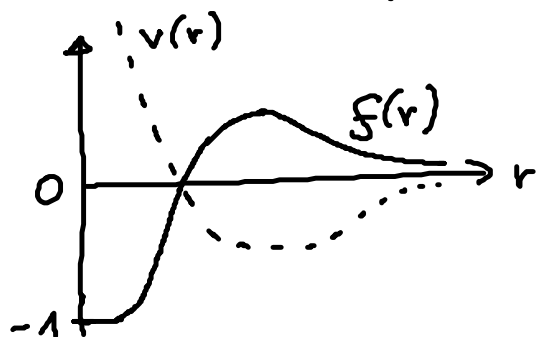
→ $Z_N^0 = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \frac{1}{N!}$

• systematische Berechnung von Q_N und $\ln Z_0$

für Paarpotential $v(r)$:

(i) Wähle Mayer-Funktion als Entwicklungsparameter:

$$f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1$$
 (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 $e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})} = \prod_{i < j} \underbrace{e^{-\beta v(r_{ij})}}_{1+f_{ij}}$

$$\begin{aligned}
 \xrightarrow{(6.16)} Q_N &= \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \prod_{i < j}^N (1 + f_{ij}) \\
 &= \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) \quad (6.19)
 \end{aligned}$$

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

(iii) Cluster-Integrale: $\boxed{\int d^{3N} r \sum_{i < j} \sum_{k < l} \dots f_{ij} f_{kl} \dots}$ (6.20)