

6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

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

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

... 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

→

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln Z_G \quad (6.10)$$

$$\text{mit } Z_G \stackrel{(5.31)}{=} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N \quad \left[Z_N = \sum_{s(N)} e^{-\beta U_{s(N)}} \right]$$

wobei Z_N ... kanonische Zustandssumme für N Teilchen

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

• Berechnung der $\beta_i(T)$.

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

$$z_0 = e^{\beta \mu_0} = 1!$$

Schiere
nach Potenzen
in z

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

$$\text{mit } a_1 = z_1 \sim V$$

$$a_2 = z_2 - \frac{1}{2} z_1^2$$

$$a_3 = z_3 - z_1 z_2 + \frac{1}{3} z_1^3$$

(6.11)

$$[\text{Beweis: } \ln(1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m} (z^1 z_1 + z^2 z_2 + z^3 z_3 + \dots)^m]$$

$$\text{(bis } z^3) = \underbrace{z z_1 + z^2 z_2 + z^3 z_3}_{m=1}$$

$$- \frac{1}{2} \underbrace{(z^2 z_1^2 + 2 z^3 z_1 z_2)}_{m=2} + \frac{1}{3} \underbrace{z^3 z_1^3}_{m=3} + \dots$$

(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 (6.14)

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

wobei $a_1 \sim V$

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) Virialentwicklung in $\rho = \frac{\bar{N}}{V}$

(6.14) in (6.11)
→ (6.10)

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

$$\text{mit } B_2 = -V \frac{a_2}{a_1^2} = V \left(\frac{1}{2} - \frac{z_2}{z_1^2} \right)$$

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

$$= V^2 \left(\frac{1}{3} - 2 \frac{z_2^2}{z_1^2} + 4 \frac{z_2^2}{z_1^4} - 2 \frac{z_3}{z_1^3} \right)$$

(6.15)

... Ergebnis gültig klassisch und in QM

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

= ...

b) Klassischer Grenzfall

• kanonische Zustandssumme
 (S. 14a) $Z_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} r d^{3N} p e^{-\beta H}$ 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 $Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta V_N(r^N)} d^{3N} r$ (6.16)
 ... Konfigurationsanteil von Z_N
 $\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$... thermische Wellenlänge

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

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

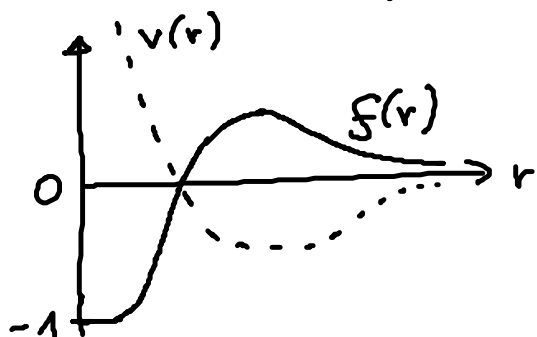
→ $Z_N^0 = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \frac{1}{N!}$

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

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

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

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