

4.2. Reale Gase

Jetzt: WW zwischen Molekülen nicht vernachlässigbar

Betrachte genügend große T , so dass Quanteneffekte vernachlässigbar sind.

WW - Potenzial $\varphi_{ij} = \varphi(r_{ij})$

Hamilton-fkt: $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \varphi_{ij}$

mit $\frac{1}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p e^{-\left(\beta/2m\right)p^2} = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = \mathcal{S}(\beta)$

und $e^{-\alpha} = e^{\mu/kT} = \gamma$ (Fugazität)

erhält man die großkanonische Zustandssumme

$$Z_{GK} = e^{\frac{\mu N}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty} \gamma^N \frac{1}{N!} \mathcal{S}(\beta)^N \int_{V^N} d^3q_1 \dots d^3q_N e^{-\beta \sum_{i<j} \varphi_{ij}}$$

$(\Phi_{GK} = -kT \ln Z_{GK})$

Z_N (kan. Zustandssumme)

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \gamma^N Z_N$$

Definiere $f_{ij} := e^{-\beta \varphi_{ij}} - 1$ (als Abweichung v. idealem Gas)

Grenzfall ideales Gas: $\varphi_{ij} \rightarrow 0 \Rightarrow f_{ij} \rightarrow 0$

$$Z_N = \frac{1}{N!} \delta(\beta)^N \int_{V^N} d^3q_1 \dots d^3q_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij})$$

$$\approx \frac{1}{N!} \delta(\beta)^N \int_{V^N} d^3q_1 \dots d^3q_N \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{\substack{i < j \\ k < l}} f_{ij} f_{kl} + \dots \right)$$

Dies heißt Virialentwicklung.

[NB: Virial in der klass. Mechanik $\sum_i q_i \dot{p}_i \rightarrow \sum q_i \frac{\partial q}{\partial q_i}$

$$\text{hier } \int_{\mathbb{R}^3} f_{ij}(r) d^3r = \int_0^\infty (e^{-\beta\varphi(r)} - 1) 4\pi r^2 dr$$

$$= \underbrace{\text{part. int. } (e^{-\beta\varphi(r)} - 1) \frac{4\pi}{3} r^3 \Big|_0^\infty}_{0 \text{ für } \varphi(r) \sim r^{-\alpha}} + \underbrace{\frac{4\pi\beta}{3} \int_0^\infty \left(\frac{\partial\varphi}{\partial r} r \right) e^{-\beta\varphi} r^2 dr}_{\sim \left\langle \frac{\partial\varphi}{\partial r} r \right\rangle}$$

Niedrigste Ordnung der Virialentwicklung:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \delta(\beta)^N \left[V^N + V^{N-2} \sum_{i < j} \int d^3q_i d^3q_j f_{ij}(r_{ij}) + \dots \right]$$

↑
alle nutzt wa-Koordinaten

$\left(\int_V d^3q \int_V d^3r f(r) \right)$

$$= \frac{1}{N!} \delta(\beta)^N \left[V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r f(r) + O(V^{N-2}) \right]$$

Die Virialentwicklung ist eine Entwicklung nach Potenzen von $\frac{1}{V}$ (\sim Dichte) !

Reale Gase niedriger Dichte mit hoher Temperatur:

$$Z_N \approx \frac{1}{N!} (\int \delta(\beta) V)^N \left[1 + \frac{N(N-1)}{V} \underbrace{\frac{1}{2} \int d^3r f(r)}_{\substack{\text{2. Virialkoeffizient} \\ B(T)}} \right]$$

(\rightarrow intermolekulare WW)

$$\begin{aligned} Z_{GK} &= \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ \int \delta^N Z_N \right\} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{N!} (\int \delta(\beta) V)^N \left[1 + N(N-1) \frac{B}{V} \right] \right\} \\ &= e^{\int \delta(\beta) V} + \frac{B}{V} (\int \delta(\beta) V)^2 \frac{\partial^2}{\partial (\int \delta(\beta) V)^2} e^{\int \delta(\beta) V} \\ &= e^{\int \delta(\beta) V} \left(1 + (\int \delta(\beta))^2 \cdot B \cdot V \right) \\ &= \underline{\underline{e^{\tilde{f}V} (1 + \tilde{f}^2 B V)}} \end{aligned}$$

$\int \delta(\beta) = \tilde{f}$

thermische Zustandsgleichung:

$$\frac{pV}{kT} = \ln Z_{GK} = \ln \left(e^{\tilde{f}V} (1 + \tilde{f}^2 B V) \right)$$

$$\stackrel{B \text{ klein}}{\approx} \tilde{f}V + \tilde{f}^2 B V$$

$$\frac{p}{kT} = \tilde{z} + \tilde{z}^2 B$$

$$\tilde{z} = e^{\frac{\mu}{kT}} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Elimination \tilde{z} durch \bar{U} :

$$\alpha = \beta \mu$$

$$\bar{U} = \langle U \rangle = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = - \left(\frac{\partial \ln Z_{0k}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}$$

$$= \tilde{z} \left(\frac{\partial \ln Z_{0k}}{\partial \tilde{z}} \right)_{\beta, V}$$

$$\bar{U} = \underbrace{\tilde{z} V}_{\text{ideales Gas}} + \underbrace{2 \tilde{z}^2 B V}_{\text{Korrekturen (Klein)}}$$

0. Näherung : $\bar{U} \approx \tilde{z} V$

1. Näherung : $\bar{U} \approx \tilde{z} V + 2 \left(\frac{\bar{U}}{V} \right)^2 B V$

$$\Rightarrow \tilde{z} \approx \frac{\bar{U}}{V} - 2B \left(\frac{\bar{U}}{V} \right)^2$$

eingesetzt [in $O\left(\frac{\bar{U}}{V}\right)^2$] :

$$\frac{p}{kT} \approx \frac{\bar{U}}{V} - B \left(\frac{\bar{U}}{V} \right)^2$$

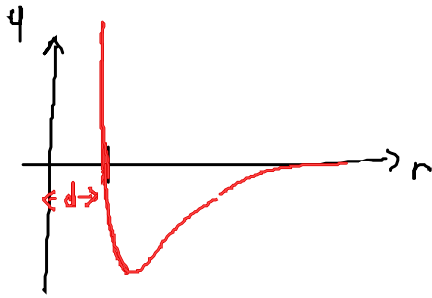
$$k N_A = R$$

Bezug auf Mol

$$\boxed{\frac{p v}{RT} \approx 1 - B \frac{N_A}{v}}$$

Humische Zustandsgleichung
realer Gase niedriger Dichte.

Berechnung der Virialkoeffizienten für WW-Pot. harten
Kugel - Abstoßung



$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r < d \\ < 0 & \text{für } r > d \end{cases}$$



Hochtemperaturlimit ($\beta \ll 1$)

$$f = e^{-\beta\phi} - 1 \approx \begin{cases} -1 & \text{für } r < d \\ -\beta\phi & \text{für } r > d \end{cases}$$

$$\rightarrow B = -\frac{2\pi}{3}d^3 - \frac{2\pi}{kT} \int_d^{\infty} dr r^2 \phi$$

≈ 0

$$= -\frac{b}{N_A} + \frac{a}{kT N_A^2}$$

mit Eigenvolumen der Moleküle

$$b = 4N_A \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

(Grund abstoßende WW)

und Binnendruck $\alpha := \frac{1}{2} N_A^2 \int_d^\infty |q| 4\pi r^2 dr$

(Grund: intermolekulare

Anziehung \rightarrow Druck
(Reduktion)

$q(r)$ muss schneller
als $\frac{1}{r^3}$ abklingen

$$\rightarrow p v = RT \left(1 + \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{v}$$

$$\left[\begin{array}{l} p v = RT \\ p v = n k T \\ \text{ideales Gas} \end{array} \right]$$

Dies stimmt mit der empirischen Van-der Waals-Gl.

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

für $b \ll v$ (verdünntes Gas)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \approx \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{v^2}$$

Kalorische Zustandsgleichung

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad \text{Van der Waals Gl.}$$

$$= \frac{-RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + T \frac{R}{v-b} = \frac{a}{v^2}$$

Für die spezifische Wärme $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$ gilt:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{v^2} \right) = 0 \rightarrow c_v = c_v(T)$$

Also hängt c_v durch beim Van-der Waals Gas
nur von T ab und ändert sich nicht bei Verdichtung.

Wie beim idealen Gas $c_v = \frac{3}{2} R$

$$\rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

$$u(T, v) = c_v T - \frac{a}{v} + \text{const}$$

Im Gegensatz zum idealen Gas hängt u von v ab!

\rightarrow Bei irreversibler Expansion (ohne Arbeitsleistung gegen
äußeren Druck und ohne Wärmeaustausch, d.h. adiabatisch)

$$\text{gilt } \Delta u = c_v \Delta T - a \Delta \frac{1}{v} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\rightarrow \Delta T < 0 \quad \text{für} \quad \Delta v = -v^2 \Delta \frac{1}{v} > 0$$

Temperatur nimmt ab!

Anwendung:

Joule Thomson Effekt