

6.2 Virialentwicklung für reale Gase

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

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

... Virialentwicklung
 $B_i(T)$... Virialkoeffizienten

a) allgemeiner Weg:

• großes Potential: $\Omega = -PV \stackrel{(2.22)}{=} -k_B T \ln Z_G \stackrel{(5.33)}{=} -k_B T \ln Z_G$
(T, V, μ) ↑
große Zustandssumme

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

mit $Z_G \stackrel{(5.21)}{=} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N$

wobei Z_N ... kanonische Zustandssumme für N Teilchen

$$Z_N = \sum_{s(N)} e^{-\beta U_s}$$

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

• Berechnung der $B_i(T)$:

(i) $Z_G = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N \dots$ in $\ln Z_G$ und Entwicklung mit $\ln(1+x) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{x^m}{m}$
 $Z_0 = e^{\beta \mu} = 1$

Sortiere
nach Potenzen
in z

$$\ln Z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 \quad (6.11)$$

mit $a_1 = Z_1 \sim V$
 $a_2 = Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2$
 $a_3 = Z_3 - Z_1 Z_2 + \frac{1}{3} Z_1^3$

[Beweis: $\ln \left(1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N \right) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m} \left(z^1 Z_1 + z^2 Z_2 + z^3 Z_3 + \dots \right)^m$

(bis z^3) $= \underbrace{z Z_1 + z^2 Z_2 + z^3 Z_3}_{m=1} - \frac{1}{2} \underbrace{\left(z^2 Z_1^2 + 2z^3 Z_1 Z_2 \right)}_{m=2}$

$$+ \frac{1}{3} z^2 z_1^3 + \dots]$$

(ii) mittlere Teilchenzahl bzw. Dichte:

$$\bar{N} = \langle N \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta T} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \quad (6.12)$$

$\frac{\partial Z}{\partial \mu} = \beta Z$
mit (6.11)

$$\bar{N} = a_1 z + 2a_2 z^2 + 3a_3 z^3 + \dots \quad (6.13)$$

$\beta \mu T = 1$

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

$\underbrace{a_1}_{\sim \rho} \in V$

mit $c_1 = 1$

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

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

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

bis 3. Ordnung

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

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

$\frac{(6.14)}{(6.11)} \rightarrow (6.10)$

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

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

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

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

(6.15)

... Ergebnis gültig klassisch und in QM

b) Klassischer Grenzfall:

• kanonische Zustandssumme:

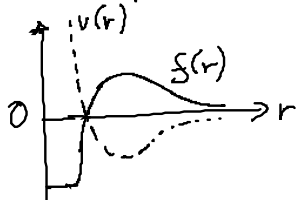
$$Z_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} r d^{3N} p e^{-\beta H} \quad \text{mit } H = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + V_N(r^N)$$
 wegen: $\int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = (2\pi m k_B T)^{3/2}$

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

• systematische Berechnung von Q_N und $\ln Z_N$ für Paarpotential $v(r)$: Cluster-Entwicklung

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

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

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

(iii) Cluster-Integral: $\int d^{3N}r \sum_{\{s_j\}} \sum_{\leftarrow} \dots f_{ij} f_{kl} \dots$ (6.20)

graphische Darstellung:

- ... Vertex/Teilchen mit Position r_i
- ... Bindung = f_{ij} zwischen r_i und r_j

Integral	Graph	
f_{12}		
$f_{12} f_{23}$		verbunden
$f_{12} f_{34}$		nicht verbunden (zufüllen in verbundene Graphen)

wichtig sind

Cluster mit verbundene Graphen:

$$b_j(T) = \frac{1}{n_j! V} \sum \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_{n_j} \prod_{\leftarrow \in \leftarrow} f_{ij} \quad (6.21)$$

Kavitation

n_j ... Zahl der Vertices/Teilchen

\sum ... Permutation der Teilchen Koord. (s.u.)

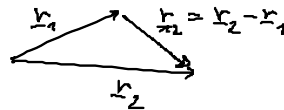
bauen daraus alle möglichen Cluster-Integrale zusammen!

(iv) Beispiele:

$$\text{---} \stackrel{(6.21)}{=} \frac{1}{2!V} \int d^3r_1 d^3r_2 f(r_{12}) = \frac{1}{2!V} \int d^3r_1 d^3r_{12} f(r_{12})$$

$$\text{---} = \frac{1}{2} \int d^3x f(x) \quad (6.22)$$

Tabelle: s. Kopie



Beachte: $b_4 = \triangle$... nicht reduzierbarer Graph („Stem“)

$b_3 = \text{---} \text{---} \text{---}$ = $2 b_2^2$... reduzierbarer Graph

(v) Beedg von $Q_N(T, V)$

allgemeiner Term von Q_N :

$$\frac{1}{N!} \left\{ \frac{N!}{\prod_i m_i! \cdot (m_i!)^{m_i}} \prod_j \left[\frac{V b_j(T)}{m_j!} \right]^{m_j} \right\} \quad (6.23)$$

Vorfaktor in
Def. von Q_N

Möglichkeit N
Vertizes auf die
Graphen zu verteilen,
wobei
 $N = \sum_i m_i n_i$

Produkt von verbundenen
Clusterintegralen

Permutation gleicher Clusterintegral
Permutation der Vertizes innerhalb Cluster,
sind schon in b_j
berücksichtigt

mit Vorfaktor in (6.21)

$$\rightarrow Q_N = \sum_{\{m_j\}} \prod_j \frac{[V b_j(T)]^{m_j}}{m_j!} \quad (6.24)$$

alle Sätze von m_j
mit $N = \sum_j m_j n_j$