

## 6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

### b) Klassischer Grenzfall

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

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

$$f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1$$

(vi) Berechnung von  $\ln Z_G$ :

$$\ln Z_G \stackrel{(6.10)}{=} \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \underbrace{\lambda^{-3N} Q_N}_{Z_N} \right\} \quad [Fugazität: z = e^{\beta \mu}]$$

$$= \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-3N} \sum_{\sum m_j = N} \prod_j \frac{(V b_j)^{m_j}}{m_j!} \right\}$$

$$= \ln \left\{ \prod_j \sum_{m_j=0}^{\infty} \frac{(z \lambda^{-3})^{m_j} V b_j^{m_j}}{m_j!} \right\}$$

$$= \ln \prod_j \exp[(z \lambda^{-3})^{m_j} V b_j]$$

$$\boxed{\ln Z_G = \sum_j V (z \lambda^{-3})^{m_j} b_j(T)} \quad (6.25)$$

(vii) Berechnung der Virialkoeffizienten:

Vergleich von (6.25) mit (6.11)  $[\ln Z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \dots]$

[NB:  $b_1 = 1$ ,  $b_2 = \text{---}$ ,  $b_3 = \text{^/}$ ,  $b_4 = \text{^/}$ ]

$$\rightarrow a_1 = V \lambda^{-3} b_1 = V \lambda^{-3} \quad [ \cdot ]$$

$$a_2 = V \lambda^{-6} b_2 \quad [ \text{---} ]$$

$$a_3 = V \lambda^{-9} (b_3 + b_4) = V \lambda^{-9} (2b_3^2 + b_4) \quad [ \text{^/} + \text{^/} ]$$

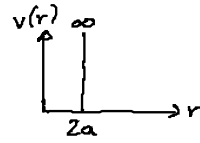
$$\stackrel{\text{in (6.15)}}{\rightarrow} \left[ \frac{p}{k_B T} = S + \frac{B_2}{2} S^2 + \frac{B_3}{3} S^3 \right]$$

$$\boxed{\begin{aligned} B_2(T) &= -V \frac{a_2}{a_1^2} = -b_2 = -\frac{1}{2} \int d^3x f(x) = -2\pi \int dr r^2 f(r) \\ B_3(T) &= V^2 \left( 4 \frac{a_3}{a_1^3} - 2 \frac{a_2^2}{a_1^3} \right) \\ &= -2b_4 = -\frac{1}{3} \int d^3x d^3y f(x) f(y) f(|x-y|) \end{aligned}} \quad (6.26)$$

NB: nur die nicht-reduzierbaren Graphen  $b_2$  (---) und  $b_4$  (^/) kommen vor!

• Beispiele:

(i) harte Kugeln - Paarpotential:



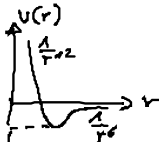
$$(1) B_2(T) = -2\pi \int_{2a}^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1)$$

$$= 2\pi \int_0^{2a} dr r^2 = \frac{2\pi}{3} r^3 \Big|_0^{2a}$$

$$\rightarrow B_2(T) = b_0 = 4 \times \frac{4\pi}{3} a^3 = 4 \times \text{Eigen volumen} \quad (6.27)$$

(2) Virialentwicklung bis  $B_2(T)$ . s. Kopie [Bergersen, Plischke Fig. 4.2 S.105]

(ii) Lennard-Jones-Potential



(1)  $B_2(T)$  nur numerisch berechenbar

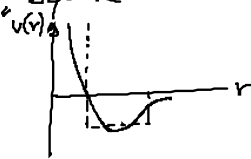
(2)  $B_2^*(T) = \frac{B_2(T)}{b_0}$  als Funktion von  $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$ :

s. Kopie [Mc Quamie, Fig. 12.4, S. 233]

reduzierter Virialkoeffizient und Temperatur

$\rightarrow$  LJ Potential liefert „Masterkurve“ für experimentelle Daten reiner Gase

(3) „Square-well“ Potential liefert ähnlich gute Resultate



$\rightarrow B_2(T)$  nicht so sensitiv für  $v(r)$

(4)  $B_3^* = \frac{B_3}{b_0^3}$  als Fkt. von  $T^*$ :

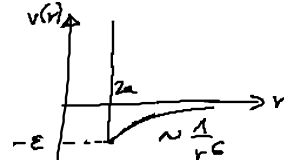
s. Kopie [Mc Quamie, Fig. 12.6, S. 238]

### 6.3 Die van-der-Waals Gleichung

a) Herleitung (mikroskopisch!)

• vereinfachtes Potential (statt Lennard-Jones)

$$v(r) = \begin{cases} +\infty & \text{für } r < 2a \text{ (harte-Kugel-Abstoßung)} \\ -\epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6 & \text{für } r > 2a \text{ (van-der-Waals Anziehung)} \end{cases}$$



• Virialkoeffizient:

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &\stackrel{(6.24)}{=} -2\pi \int dr r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1) \\
 &= -2\pi \left[ \int_0^{2a} dr r^2 (-1) + \int_{2a}^{\infty} dr r^2 \left( e^{-\beta \epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6} - 1 \right) \right] \\
 &= 2\pi \left( \frac{8a^3}{3} - \frac{8a^3}{3} \beta \epsilon \right) \quad \beta \epsilon \ll 1 \quad (\text{Grenzfall hoher Temp.})
 \end{aligned}$$

$$\rightarrow B_2(T) = 4 \cdot \frac{4\pi}{3} a^3 (1 - \beta \epsilon) = b_0 (1 - \beta \epsilon)$$

4x Eigenvolumen

• Zustandsgleichung (6.9):

$$\frac{P}{k_B T} = \rho \left[ 1 + b_0 \left( 1 - \frac{\alpha}{k_B T} \right) \rho \right] \quad (6.28) \quad \frac{1}{1-x} \approx 1+x$$

Umschreibung  $\rightarrow \frac{1}{k_B T} (P + b_0 \alpha \rho^2) = \rho (1 + b_0 \rho) \approx \frac{\rho}{1 - b_0 \rho} = \frac{1}{\frac{1}{\rho} - b_0}$

$$\begin{aligned}
 \rightarrow (P + \frac{\alpha}{v_0^2})(v_0 - b_0) &= k_B T \\
 \text{mit } v_0 = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho} &\dots \text{Volumen pro Teilchen} \\
 \alpha = b_0 \epsilon, \quad b_0 &\dots \text{van der Waals Parameter}
 \end{aligned} \quad (6.30)$$

(1) vgl. mit  $P_{id} v_{0,id} = k_B T$  ... ideales Gas

↑  
Anstieg der Gasatome ver-  
hindert realen  
Druck

↑  
verfügbares Volumen ist  
um  $b_0$  reduziert

(2)  $v(r) \sim \frac{1}{r^6} \rightarrow B_2(T)$  endlich

$v(r) \sim \frac{1}{r^3} \rightarrow B_2(T) = \infty!$

Achtung bei weitreichenden Potentialen

(3) Gültigkeit von (6.28)?

$$b_0 \rho = \frac{b_0}{v_0} \approx 10^{-3} \ll 1$$

↑  
reale  
Gase

(4)  $T \rightarrow 0$ :  $B_2(T)$  divergiert:

Hinweis: wegen attraktiver Wechselwirkung  
Phasenübergang zu flüssigen Zustand!

b) Bedeutung:

• Isotherme:  $P = \frac{k_B T}{v_0 - b_0} - \frac{a}{v_0^2}$



(1)  $T < T_c$ : Bereich AB

isotherme Kompressibilität:  $\alpha_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} < 0$

→ Deutung:

Instabilität: Bildung von Regionen hoher und niedriger Dichte

= Phasenseparation

= Koexistenz von flüssiger und gasf. Phase

Maxwell-Konstruktion

Phasen Koexistenz:  $\mu_{fl} = \mu_{gas} \xrightarrow{\text{z.B.}} \int_{v_0^{fl}}^{v_0^{gas}} [P_{sg} - P(v_0)] dv_0 = 0$

→  $P_{sg}$

also: Phaseübergang 1. Ordnung  
bei  $P = P_{sg}$