

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

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

(vi) Berechnung von $\ln Z_G$:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

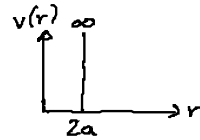
$$\stackrel{\text{in (6.15)}}{\rightarrow} \left[\frac{p}{k_B T} = S + \frac{B_2}{2} S^2 + \frac{B_3}{3} S^3 \right]$$

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

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

• Beispiele:

(i) harte Kugeln - Paarpotential:



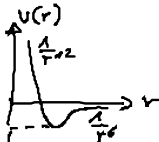
$$(1) B_2(T) = -2\pi \int_{2a}^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1)$$

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

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

(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

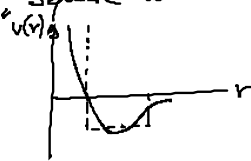
(2) $B_2^*(T) = \frac{B_2(T)}{b_0}$ als Funktion von $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$:

s. Kopie [Mc Quarrie, 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) $B_3^* = \frac{B_3}{b_0}$ als Fkt. von T^* :

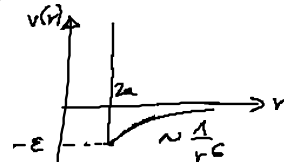
s. Kopie [Mc Quarrie, Fig. 12.6, S. 238]

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

$$\rightarrow \left(P + \frac{a}{v_0^2} \right) (v_0 - b_0) = k_B T$$

mit $v_0 = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$... Volumen pro Teilchen (6.30)
 $a = b_0 \epsilon$, b_0 ... van der Waals Parameter

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

↑
Anzahl der Gasatome ver-
halten realer
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 Potentials

(3) Gültigkeit von (6.28)?

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

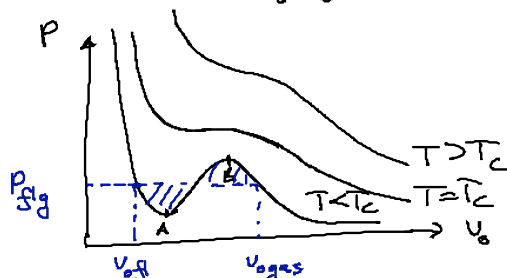
↑
reale
Gase

(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
 = Phasentrennung
 = Koexistenz von flüssiger und gasf. Phase

Maxwell-Konstruktion

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

→ P_{sg}

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