

Wn: Virialentwicklung

$$P(\rho, T)$$

$$\rho = \frac{N}{V}$$

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + \underbrace{\sum_{k=2}^{\infty} B_k(T) \rho^k}_{\text{Virialkoeffizient}}$$

ideales Gas Korrekturen durch Wechselwirkungen

Großkanon. Potential

$$J = -k_B T \ln Z_{GK} = -PV$$

Gibbs-Duhem

$$= -k_B T \ln \left(1 + \sum_{N=1}^{\infty} \tilde{z}^N Z_{k,N} \right) \quad \text{mit } \tilde{z} = e^{\beta \mu}$$

Taylorentwicklung des Logarithmus, ordnen nach Potenzen von \tilde{z}

$\frac{Q_N}{N!} \leftarrow$ Konfigurationsintegral

$$\Rightarrow J = -PV = k_B T V \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{\tilde{z}}{\lambda^3} \right)^l b_l(T)$$

Clusternetze

Entwicklung in Potenzen der Dichte!

$$b_1(T) = 1$$

$$b_2(T) = \frac{1}{2} \int dr_{12} \left(e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right)$$

⋮

Pairpotential

$$H = H^{\text{kin}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u(r_{ij})$$

Das ist noch nicht genau das, was wir wollen: Entwicklung in Potenzen von β (statt von $\tilde{z} = e^{\beta u}$)!

benutze

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial J}{\partial \mu} = - \frac{\partial J}{\partial \tilde{z}} \frac{\partial \tilde{z}}{\partial \mu} = -\beta \tilde{z} \frac{\partial J}{\partial \tilde{z}}$$

$$S = \frac{\langle N \rangle}{V} = -\beta \tilde{z} \frac{1}{V} \frac{\partial J}{\partial \tilde{z}} \stackrel{(*)}{=} \tilde{z} \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} \left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{\tilde{z}^l}{(\lambda^3)^l} b_l(T) \right)$$

$$\Rightarrow S = \sum_{l=1}^{\infty} l \frac{\tilde{z}^l}{(\lambda^3)^l} b_l(T) \quad (**)$$

Wir wollen dies nach \tilde{z} auflösen,
um $\tilde{z}(p)$ dann in $(*)$ einzusetzen!

Ansatz:

$$\frac{\tilde{z}}{\lambda^3} = a_1 p + a_2 p^2 + a_3 p^3 + \dots$$

$$\boxed{\begin{array}{l} \tilde{z} = p \lambda^3 \\ \tilde{z} = p^3 \end{array}} \text{ das } p^3$$

Einssetzen in $(**)$

Mache dann Koeffizientenvergleich!

$$\Rightarrow a_1 = 1, a_2 = -2b_2(T), \dots$$

$$\Rightarrow \frac{\tilde{z}}{\lambda^3} = p - 2b_2(T) p^2 + o(p^3)$$

Setze dies in die Gleichung $(*)$ für $J = -PV$

$e^{\bar{u}}$

$$\Rightarrow \frac{P}{k_B T} = - \frac{J}{k_B T V} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + O(\rho^4)$$

$$\text{mit } B_2(T) = -b_2(T) = - \frac{1}{2} \int \underbrace{dr_{12} (e^{-\beta u(r_{12})} - 1)}_{f(r_{12})}$$

" Mayer-Funktion "

$$B_3(T) = 4 (b_2(T))^2 - 2b_3(T)$$

$$= - \frac{1}{3V} \int dr_1 \int dr_2 \int dr_3 f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23})$$

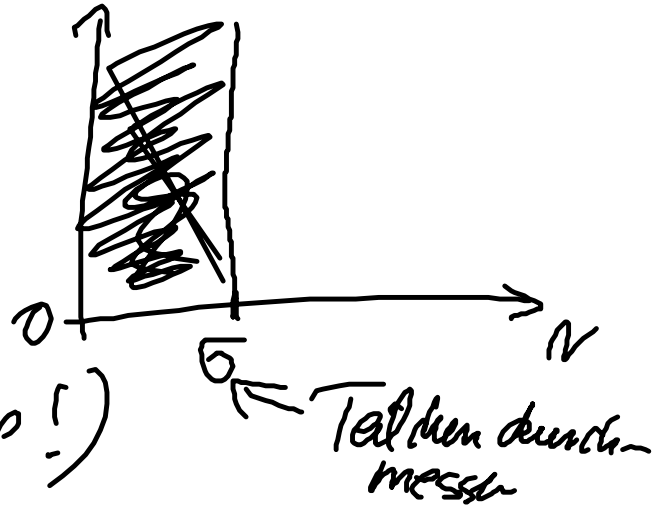
Bemerkung

- häufig genügt es, die Virialentwicklung nur bis zum Term 2. Ordnung in ρ zu betrachten!
- Insbesondere genügt dieser Term, um den Phasenübergang von Gas in eine Flüssigkeit zu beschreiben.

V.4. Modellpotentiale und Van-der-Waals-Gleichung

a) Harde Kugeln

$$u_{HK}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}$$



Nur Repulsion (Pauli-Prinzip!)

2. Virialkoeffizient

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} (e^{-\beta u_{HK}(r_{12})} - 1)$$

$$e^{-\beta u_{HK}(r_{12})} = \begin{cases} 0 & , r_{12} < \sigma \\ 1 & , r_{12} > \sigma \end{cases}$$

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} (4\pi) \int_0^{\infty} dv_{12} v_{12}^2 \left(\frac{e^{-\beta u_{12}}}{0} - 1 \right) \\ + \int_0^{\infty} dv_{12} v_{12}^2 \left(\frac{e^{-\beta u_{12}}}{1} - 1 \right)$$

$$B_2^{HK}(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4 V_{HK} \quad \left(\text{mit } V_{HK} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 \right)$$

man sieht:

$B_2(T)$ hängt für harte Kugeln

nicht von der Temperatur ab!

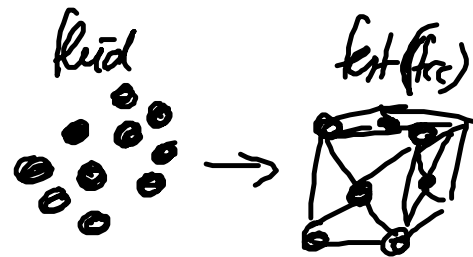
→ Zustandsgleichung ist
unabhängig von T !

- Im HK-System ~~kan man~~ sind drei
Virialkoeffizienten bis zur 7. Ordnung bekannt!

• HK-System ist theoretisch behandelbar!

• HK-System hat ~~auch~~ einen Phasenübergang von einer flüchtigen in eine feste Phase

(Kristallisationsübergang)



hervorgehen durch repulsive Wechselwirkung!

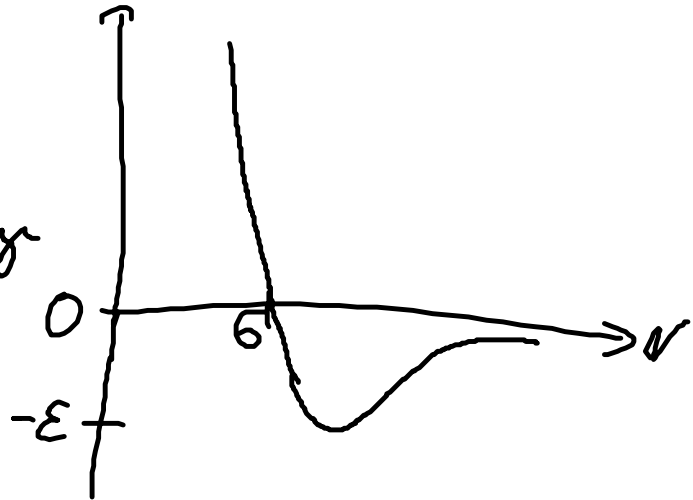


b) Lennard-Jones (LJ)-Potential

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

- "weiche" Repulsion
- Attraktive Wechselwirkung

$$\sim \frac{1}{r^6}$$



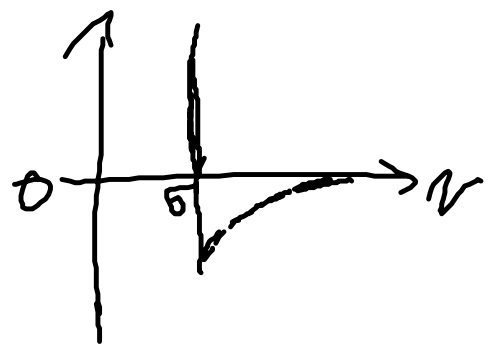
entspricht genau der Abstandsabhängigkeit
 von Wechselwirkungen zw. induzierten Dipolen
 (van-der-Waals-Wechselwirkung)

2. Virialkoeffizient

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \left(e^{-\beta u_L(r)} - 1 \right)$$

c) Vereninfeld des LJ-Potentials

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\phi(r), & r > \sigma \end{cases}$$



positiv und kurzreichweitig

(schneller als r^{-6})

z.B. $\phi(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$

$$\mathcal{Z}_2(\beta) = -2\pi \int_0^{\sigma} dr r^2 \left(\underbrace{e^{-\beta u}}_0 - 1 \right)$$

$$-2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \left(\underbrace{e^{-\beta \phi(r)}}_{1 + \beta \phi(r) + \mathcal{O}(\beta^2)} - 1 \right)$$

$1 + \beta \phi(r) + \mathcal{O}(\beta^2)$

Hochtemperaturentwicklung

$$\approx \underbrace{\frac{2\pi}{3} \sigma^3}_{\text{Harte-Kugel-Beitrag}} - 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \phi(r) \beta$$

Harte-Kugel-Beitrag

$$= \frac{2\pi}{3} \sigma^3 - \beta a \quad \text{mit} \quad a = 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \phi(r) > 0$$

$$P_2(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$

$$b = \frac{2\pi}{3} \rho^3$$

Beitrag der Repulsion

Beitrag der Attraktion

Einsetzen in die Zustandsgleichung

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \rho^2$$

Vernachlässigt
Kubische und
höhere Terme

$$\Leftrightarrow \frac{P}{k_B T \rho} = 1 + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \rho$$

man sieht:

gegenüber dem idealen Gas führt Repulsion ^(b) zur
Druckerhöhung, Attraktion (a) zur Druckminderung

Verbindung zur van-der-Waals-Gleichung

führe ein: $v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$

spez. Volumen
≡ mittleres Volumen, das einem Teilchen zur Verfügung steht!

$$P v = k_B T \left(1 + \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{v} \quad (*)$$

Annahme:

$$v \gg b$$

↖ Maß für Eigenvolumen

↖ mittlerer Teilchenabstand

gerechtfertigt bei kleinen Dichten!

benutze: $\frac{1}{1-x} \approx 1 + \underbrace{(-1)(1-x)^{-2}(-1)}_{x \text{ klein}} \cdot x + O(x^2)$

$$\frac{1}{1-x} \approx 1 + x$$

setze dies in (*) mit $x = \frac{b}{v}$

$$Pv \approx \frac{vRT}{\left(1 - \frac{b}{v}\right)} - \frac{a}{v}$$

$$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} P = \frac{vRT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \\ \Leftrightarrow \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = vRT \end{array} \right.$$

Van-der-Waals
Zustandsgleichung

Vergleiche mit

$$P^{\text{ideal}} = \frac{vRT}{v} \Leftrightarrow P^{\text{ideal}} v = vRT$$

- statt v tritt das reduzierte freie Volumen $v-b$ auf
↳ Eigenvolumen

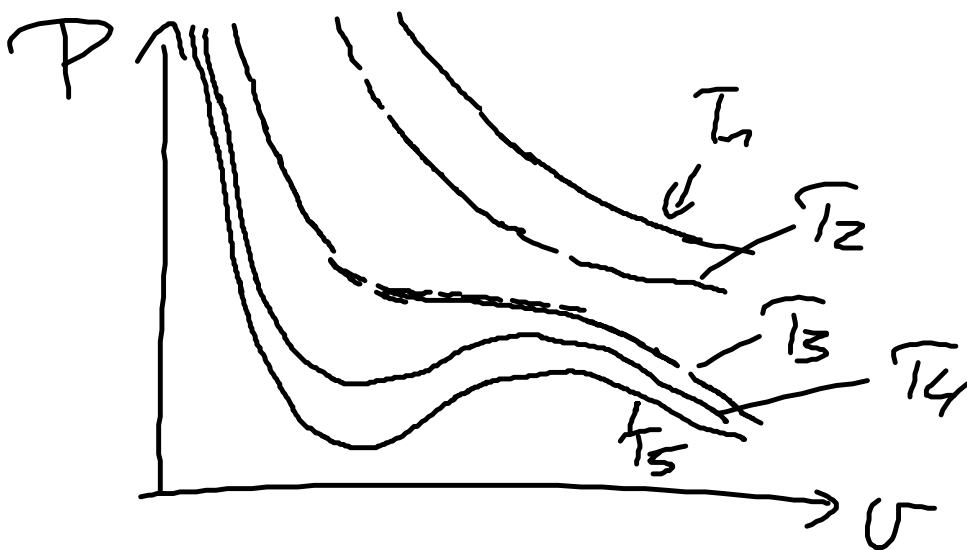
- Bei festem v und b wird der Druck um $-\frac{a}{v^2}$ gegenüber dem idealen Gas verringert!

V.5. Van-der-Waals Theorie für
den Phasenübergang

Gas \rightarrow Flüssigkeit

historisch: Die vdW-Theorie bildet eine der
ersten Beschreibungen von Phasenübergängen!

betrachte zunächst Isothermen des Drucks
für feste Parameter a und b



$$T_5 < T_4 < \dots < T_1$$

Bemerkungen

- Für alle T :
 - $\text{kleines } v \Rightarrow \text{großer Druck}$ (~~klein~~ groß)
 - $\text{großes } v \Rightarrow \text{kleiner Druck}$ (klein g)
- plausibel

Temperaturabhängigkeit

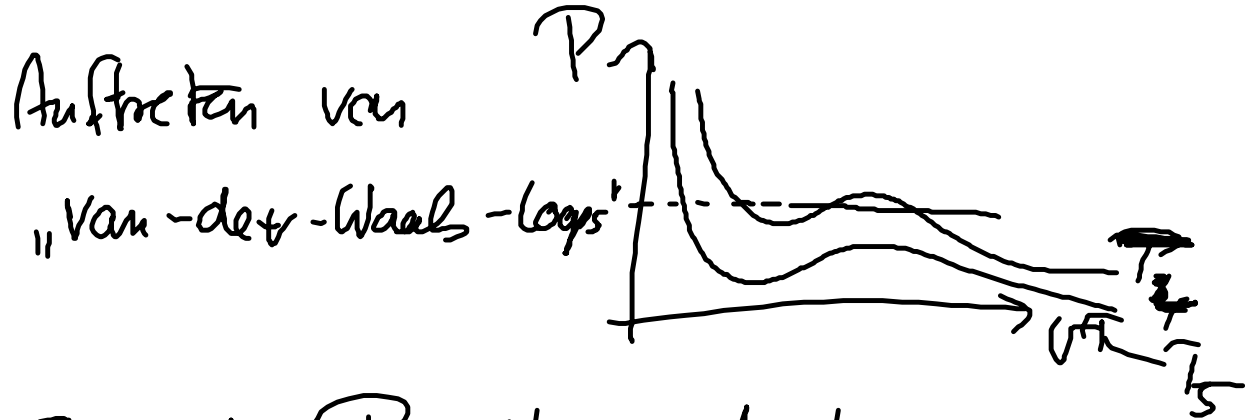
- hohe T (T_1, T_2)

- $P(v)$ näherungsweise Hyperbel
(wie im idealen Gas!)

$$BP = \dots$$

- Zu jedem Wert von P gibt
es genau ein v

- tiefe Temperaturen (T_4, T_5)



Zu jedem P gibt es damit
3 spezifische Volumina!

(Grund: vdW-Gleichung ist Kubisch
in v !)