

4.2 Reale Gase

Ziel: WW zwischen den Molekülen nicht vernachlässigbar
genügend großes $T \Rightarrow$ Quanteneffekte vernachlässigbar

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

Hamiltonfkt. $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \varphi_{ij}$

Mit $\frac{1}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p^2\right) = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = \phi(\beta)$

und $e^{-\alpha} = e^{\frac{\mu}{kT}} = \zeta$ (Fugazität)

erhält man die großkanon. Zustandssumme

$$\Xi = \exp\left(\frac{\beta \mu N}{kT}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N \frac{1}{N!} \phi(\beta)^N \underbrace{\int_{V^N} d^3q_1 \dots d^3q_N \exp(-\beta \sum_{i < j} \varphi_{ij})}_{Z_N \text{ (kan. Zustandssumme)}}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z_N$$

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

Grenzfalle des idealen Gases $\varphi_{ij} \rightarrow 0 \Rightarrow f_{ij} \rightarrow 0$

Entwicklung der Zustandssumme nach Potenzen v. f_{ij} :

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

$$(1 + f_{12})(1 + f_{13}) \dots$$

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

Virialentwicklung

NB: Virial in der klass. Mechanik $\sum_i \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{p}_i = - \sum_i \mathbf{q}_i \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{q}_i}$

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

$$\stackrel{\text{part. Int.}}{=} (e^{-\beta \varphi(r)} - 1) \frac{4\pi}{3} r^3 \Big|_0^\infty + \frac{4\pi\beta}{3} \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) e^{-\beta \varphi} r^3 dr$$

Niedrigste Ordnung der Virialentwicklung $\sim \left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial r} r \right\rangle$

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

$$\int d^3q \int d^3q' f(r)$$

Schwer. Abl.

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

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

Reale Gase geringer Dichte und hoher Temperatur:

$$Z_N \approx \frac{1}{N!} (\phi(\beta) V)^N \left[1 + \frac{N(N-1)}{V} \underbrace{\frac{1}{2} \int d^3r f(r)} \right]$$

ideales Gas

2. Virialkoeff. $B(T)$

→ intermolekulare WW

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z_N$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (\zeta V)^N \left[1 + \frac{N(N-1)}{V} B \right] \quad \text{mit } \zeta := \zeta(\beta)$$

$$= \exp(\zeta V) + \frac{B}{V} (\zeta V)^2 \frac{\partial^2}{\partial (\zeta V)^2} \exp(\zeta V)$$

$$= e^{\zeta V} (1 + \zeta^2 B V)$$

therm. Zustandsgl.

$$\frac{pV}{kT} = \ln \Xi = \ln [e^{\zeta V} (1 + \zeta^2 B V)] \quad *$$

$$\begin{matrix} B \text{ klein} \\ \approx \zeta V + \zeta^2 B V \end{matrix}$$

**

$$\ln(1+\epsilon) \approx \epsilon$$

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

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

Elimination von ζ durch \bar{N} :

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \zeta \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \zeta} \right)_{\beta, V}$$

**

$$\approx \zeta V + 2 \zeta^2 B V$$

ideales Gas

kleine Konstante

0. Näherung: $\bar{N} = \zeta V$

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

$$\Rightarrow f \approx \frac{\bar{N}}{V} - 2B\left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^2$$

eingesetzt [in $0\left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^2$]:

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

$$= \frac{\bar{N}}{V} - B\left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^2$$

Bezug auf 1 Mol:

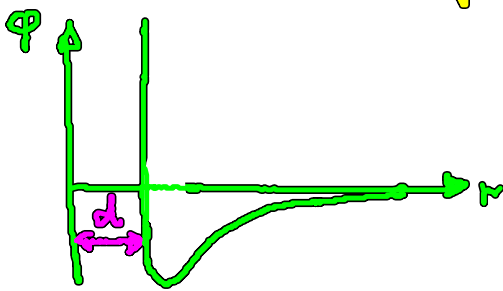
$$\frac{pV}{RT} \approx 1 - B \frac{N_A}{V}$$

$$kN_A = R$$

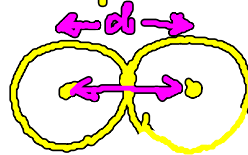
them. Zustandsgl. realer Gase niedriger Dichte

Berechnung des Virialkoeff. für WW-Pot.

mit harte-Kugel-Abstoßung und schnell abklingende Anziehung (Van der Waals-Kräfte)



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



Hochtemperaturlimit ($\beta \ll 1$):

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

$$\Rightarrow B = -\frac{2\bar{n}}{3}d^3 - \frac{2\sigma}{kT} \int_d^\infty dr r^2 \varphi$$

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

mit Eigen volumen der Moleküle $b := 4 N_A \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3$
 (Grund: abstoßender Teil der WW - Pot.)

und Binnendruck $a := \frac{1}{2} N_A^2 \int_0^\infty |\varphi| 4\pi r^2 dr$

(Grund: intramolekulare Anziehung \Rightarrow Druckreduktion)

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

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

Dies stimmt überein mit der empir. Van der Waals-Gl.

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

für $b \ll v$ (verdünnte Gase) :

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

Kalorische Zustandsgl.

Gibbo'sche Fundamentalg.

$$\begin{aligned} \S 2.3 \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \\ &\stackrel{\text{Van der Waals}}{=} -\frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + T \frac{R}{v-b} \\ &= \frac{a}{v^2} \end{aligned}$$

für spezif. Wärmes $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ gilt

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

wie beim idealen Gas
nicht von v abhängig

$$\boxed{c_v = \frac{3}{2} R} \quad \text{im Normal-Bereich}$$

$$\Rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

$$= c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

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

$$\text{allg. } u(T, v) = \int_{T_0}^T c_v(T') dT' - a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right)$$

Bei inv. Expansion (ohne Arbeitsleistung gegen äußeren Druck p_2 ohne Wärmeaustausch) d.h. adiabatisch

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

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

(\ddot{u} : Gay-Lussac-Prozess)

\ddot{u} : Joule-Thomson

