6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

$$\boxed{\frac{p}{k_B T} = \underbrace{\rho}_{\frac{N}{V}} + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots} \qquad (6.9)$$

Virialkoeffizienten

a) allgemeiner Weg: großes Potential: $\Omega \overset{(2.22)}{=} -pV \overset{(5.33)}{=} -k_B T \ln Z_G$

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln Z_G$$

$$\text{mit } Z_G \overset{(5.21)}{=} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N \qquad (6.10)$$

$z = e^{\beta\mu}$ ... Fugazität

(i)
$$\boxed{\begin{aligned} &\ln Z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \dots \\ &\text{mit } a_1 = Z_1 \sim V \\ &\qquad a_2 = Z_2 - \tfrac{1}{2} Z_1^2 \\ &\qquad a_3 = Z_3 - Z_1 Z_2 + \tfrac{1}{3} Z_1^3 \end{aligned}} \qquad (6.11)$$

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

$\hookrightarrow \quad z = c_1 \rho + c_2 \rho^2 + c_3 \rho^3 + \dots$

$\longrightarrow$
$$\boxed{\begin{aligned} &\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots \\ &\text{mit } B_2 = -V \frac{a_2}{a_1^2} = V\left(\frac{1}{2} - \frac{Z_2}{Z_1^2}\right) \\ &\qquad B_3 = V^2\left(4\frac{a_2^2}{a_1^4} - 2\frac{a_3}{a_1^3}\right) \\ &\qquad\quad = V^2\left(\frac{1}{3} - 2\frac{Z_2}{Z_1^2} + 4\frac{Z_2^2}{Z_1^2} - 2\frac{Z_3}{Z_1^3}\right) \end{aligned}} \qquad (6.15)$$

... gültig klassisch und in QM

b) Klassischer Grenzfall

- Kanonische Zustandssumme:

$$Z_N \overset{(5.14a)}{=} \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}r\, d^{3N}p\, e^{-\beta H} \quad \text{mit } H = \sum_{n=1}^{N} \frac{p_n^2}{2m} + V_N(\underline{r}^N)$$

wegen $\int d^3p\, e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} = (2\pi m k_B T)^{3/2}$

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} &Z_N(T,V) = \frac{1}{\lambda^{3N}} Q_N(T,V) \\ &\text{mit } Q_N(T,V) = \frac{1}{N!}\int e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)} d^{3N}r \quad \text{... Konfigurationsanteil von } Z_N \\ &\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \text{ ... therm. de Broglie Wellenlänge} \end{aligned}} \quad (6.16)$$

Bem: (i) $N=1$: $V_1(\underline{r}) = 0 \longrightarrow Q_1 = V \longrightarrow Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$

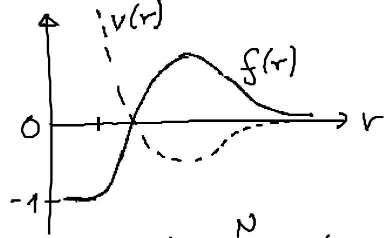
(ii) ideales Gas: $V_N(\underline{r}^N) = 0 \longrightarrow Q_N = \frac{V^N}{N!}$

$$\longrightarrow Z_N^0 = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \frac{1}{N!} \quad (6.17)$$

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

(i) Wähle Mayer-Funktion als Entwicklungsparameter:

$$\boxed{f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1} \quad (6.18)$$



gut für kurzreichweitige Potentiale mit $\frac{1}{V}\int d^3r\, f(r) < 1$

(ii) mit $V_N(\underline{r}^N) = \sum_{i<j}^{N} v(r_{ij})$ mit $e^{-\beta\sum_{i<j}^{N} v(r_{ij})} = \prod_{i<j}^{N} \underbrace{e^{-\beta v(r_{ij})}}_{1+f_{ij}}$

$$\xrightarrow{(6.16)} Q_N = \frac{1}{N!}\int d^{3N}r \underbrace{\prod_{i<j}^{N}(1+f_{ij})}_{(1+f_{12})(1+f_{13})\cdot\,\ldots\,(1+f_{23})\cdot\,\ldots}$$

$$= \frac{1}{N!}\int d^{3N}r \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j}\sum_{k<l} f_{ij} f_{kl} + \ldots\right) \quad (6.19)$$

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

(iii) Cluster-Integral: $\boxed{\int d^{3N}r \sum_{i<j}\sum_{k<l}\cdots f_{ij} f_{kl}\cdots}$

graphische Darstellung:

• ... Vertex/Teilchen mit Position $\underline{r}_i$

— ... „Bindung" $= f_{12}$ zwischen $\underline{r}_1$ und $\underline{r}_2$

Integral	Graph	
1		
f_{12}		
$f_{12} f_{23}$		verbunden
$f_{12} f_{34}$		nicht verbunden (zerfallen in verbundene Graphen)

wichtig sind: Cluster mit verbundenen Graphen:

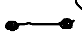
$$\boxed{b_j(T) = \underbrace{\frac{1}{n_j! V}}_{\text{Konvention}} \sum \int d^3r_1\, d^3r_2 \ldots d^3r_{n_j} \prod_{k<l\le n_j} f_{kl}} \quad (6.21)$$

n_j ... Zahl der Vertices/Teilchen

$\sum$ ... Permutation der Teilchenkoordinaten (s.u.)

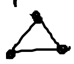
baue daraus alle möglichen Cluster-Integrale zusammen!

(iv) Beispiele:

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

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

Tabelle: s. Kopie

Beachte: $b_4 =$  ... nicht reduzierbarer Graph („Stern")

$b_3 =$  $= 2 b_2^2$ ... reduzierbarer Graph

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

allgemeinster Term von Q_N [

N! Reihenfolge von Teilchen

Permutation gleicher Clusterintegrale

Permutation der Vertizes innerhalb Cluster sind schon in b_j berücksichtigt

$$\cancel{\frac{1}{N!}}\left\{\frac{\cancel{N!}}{\prod_i m_i!\,\cancel{(n_i!)^{m_i}}}\underbrace{\prod_j\Big[\overbrace{V\cancel{n_j!}}^{\text{kürzt Vorfaktor in (6.21)}}\,b_j(T)\Big]^{m_j}}_{\text{Produkt von verbundenen Clusterintegralen}}\right\} \qquad (6.23)$$

Vorfaktor in Def. von Q_N

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

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

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

(vi) Berechnung von $\ln Z_G$: $\qquad z=e^{\beta\mu}$

$$\ln Z_G \overset{(6.10)}{\underset{(6.16)}{=}} \ln\Big\{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \underbrace{\lambda^{-3N}Q_N}_{Z_N}\Big\}$$

$$=\ln\Big\{\sum_{N=0}^{\infty} z^N\lambda^{-2N}\sum_{\{m_j\}}\prod_j\frac{(V b_j)^{m_j}}{m_j!}\Big\}$$

$$(N=\sum_j m_j n_j)\quad =\ln\Big\{\prod_j\underbrace{\sum_{m_j=0}^{\infty}}_{}\frac{[(z\lambda^{-3})^{n_j}V b_j]^{m_j}}{m_j!}\Big\}$$

produziere alle möglichen Clusterintegrale mit beliebiger Teilchenzahl $N=\sum_j m_j n_j$

$$\Big[=\prod_j\big(1+\ldots b_j+\ldots b_j^2+\ldots\big)$$
$$=\big(1+\ldots b_1+\ldots b_1^2+\ldots b_1^3+\ldots\big)$$
$$\big(1+\ldots b_2+\ldots b_2^2+\ldots$$
$$\vdots$$

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

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