

Virialentwicklung

- Die Berechnung der Zustandssumme bei realen Gasen ist nicht mehr exakt durchführbar.
- Eine Möglichkeit, die Wechselwirkung in realen Gasen systematisch mitzunehmen ist, eine Entwicklung nach der Dichte.
- Sie liefert Korrekturen zur Zustandsgleichung des idealen Gases.

- Für diese **Virialentwicklung** (engl. virial expansion) setzen wir eine Zustandsgleichung der folgenden Form an

$$\frac{P}{kT} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \quad (1)$$

- Man bezeichnet die B_i als **Virialkoeffizienten** (engl. virial coefficients).

- Betrachte die **Fugazität** (engl. fugacity)

$$z = \exp(\beta\mu) \quad (2)$$

und entwickle das Potential

$$-PV = -kT \ln Z_{gk} \quad (3)$$

nach z .

- Wir schreiben die großkanonische Zustandssumme mit Hilfe der kanonischen Zustandssumme

$$Z_{gk} = \sum_{i=0}^{\infty} z^i Z_i(T, V) \quad (4)$$

wobei $Z_i(T, V)$ die Zustandssumme für ein System von i Teilchen bedeutet.

- Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt

$$\frac{PV}{kT} = \ln Z_{gk} \quad (5)$$

$$= \ln \left(1 + \sum_{i=0}^{\infty} z^i Z_i(T, V) \right) \quad (6)$$

$$\approx \frac{V}{\lambda^3} (b_1(T)z + b_2(T)z^2 + \dots) \quad (7)$$

- Für $b_1(T)$ erhalten wir durch die Entwicklung des Logarithmus

$$b_1(T) := \frac{\lambda^3}{V} Z_1(T, V) \quad (8)$$

$$= \frac{\lambda^3}{V} \int_V \frac{d^3\mathbf{r}}{\lambda^3} = 1 \quad (9)$$

- Wir definieren

$$b_2(T) := \frac{\lambda^3}{V} \left(Z_2(T, V) - \frac{1}{2} Z_1^2(T, V) \right) \quad (10)$$

mit

$$Z_2(T, V) = \frac{1}{2! \lambda^6} \int_V \exp(-\beta W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad (11)$$

bzw. allgemein

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \int_V \exp(-\beta \sum_{i < j} W(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)) d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N \quad (12)$$

- Setzen wir dies in den Ausdruck für $b_2(T)$ ein dann, erhalten wir

$$\begin{aligned} b_2(T) &= \frac{1}{2V\lambda^3} \left(\int_V \exp(-\beta W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 - V^2 \right) \\ &= \frac{1}{2V\lambda^3} \int_V (\exp(-\beta W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)) - 1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

- Wir gehen über in Relativkoordinaten.
- Wir müssen nun berücksichtigen, dass die Schwerpunktskoordinate \mathbf{R} nur im Volumen V zugelassen ist, während die Relativkoordinate \mathbf{r} über den gesamten Raum zu führen ist.

- Nehmen wir nun an, dass das Potential schnell genug abfällt, dann folgt

$$b_2(T) = \frac{1}{2V\lambda^3} \int_V (\exp(-\beta W(|\mathbf{r}|)) - 1) d^3\mathbf{R} d^3\mathbf{r} \quad (13)$$

- Die Integration über \mathbf{R} ergibt das Volumen V .
- Da der Integrand nur vom Abstand abhängt, können wir für das Integral als

$$4\pi \int_0^\infty r^2 (\exp(-\beta W(r)) - 1) dr \quad (14)$$

schreiben und damit für $b_2(T)$

$$b_2(T) = \frac{1}{2\lambda^3} 4\pi \int_0^\infty r^2 (\exp(-\beta W(r)) - 1) dr \quad . \quad (15)$$

- Für den zweiten Virialkoeffizienten folgt somit

$$B_2(T) = -\lambda^3 b_2(T) \quad . \quad (16)$$

Beispiele: van der Waals

- Für das Lennard-Jones Potential können wir $B_2(T)$ ausrechnen.
- Eine Inspektion des Integranden (vgl. Abbildung (1)) zeigt, dass wir das Integral in zwei Teile aufspalten können:

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= 2\pi \int_0^\infty r^2 (1 - \exp(-\beta W(r))) dr \\
 &\approx 2\pi \left[\int_0^\sigma r^2 dr + \int_\sigma^\infty r^2 (1 - \exp(-\beta W(r))) dr \right] \\
 &\approx 2\pi \left[\frac{\sigma^3}{3} + \int_\sigma^\infty r^2 \beta W(r) dr \right] \\
 &= \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 2\pi \int_\sigma^\infty r^2 \beta W(r) dr
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung des Virialkoeffizienten eines Lennard-Jones-Potential Systems

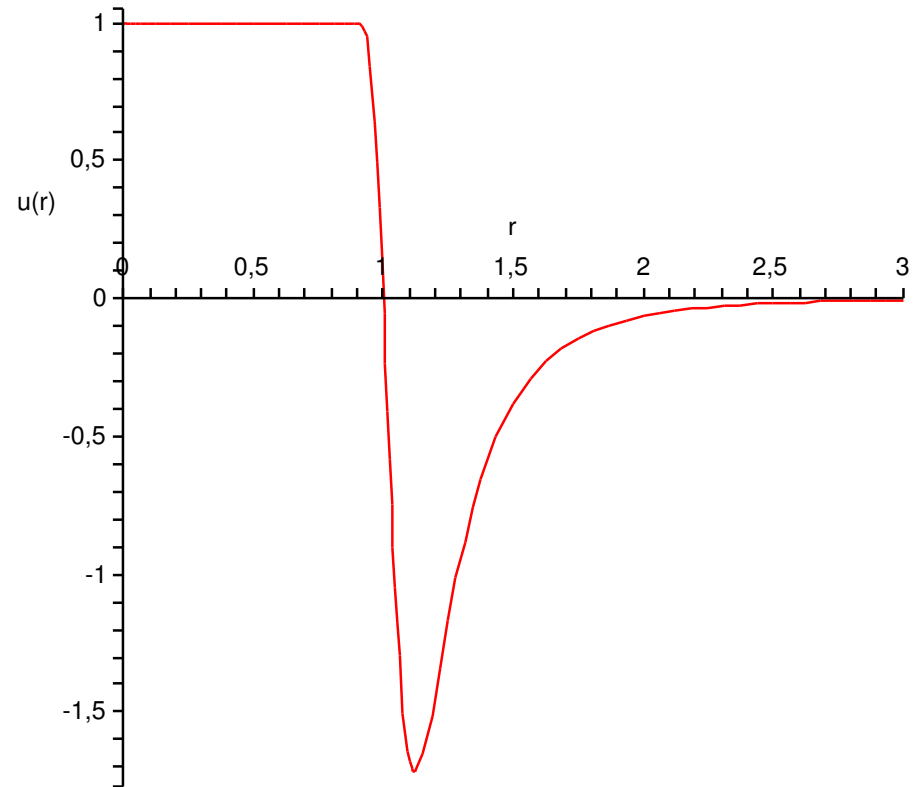


Abbildung 1: Integrand für die Berechnung des Virials.

- Im Vergleich erhalten wir für die dort vorkommenden Parameter b_0 und b_1

$$\frac{b_0}{N} = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \sigma^3 \quad (17)$$

$$\frac{b_1}{N^2} = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} r^2 W(r) dr \quad (18)$$

- Der Parameter b_1 beschreibt demnach den anziehenden Anteil des Potentials an der Zustandsgleichung.

Der Gleichverteilungssatz

- Bisher haben wir nur translatorische Freiheitsgrade von Gasatomen oder Gasmolekülen berücksichtigt.
- Bei höheren Temperaturen können jedoch auch innere Freiheitsgrade, elektronische Anregungen und bei Molekülen Rotationen und Vibrationen angeregt werden.
- In verdünnten Gasen liefern diese additive Beiträge zu Energie und Entropie und können deshalb jeweils getrennt für sich behandelt werden.
- Wir beginnen mit der Diskussion von Rotationen in zweiatomigen Molekülen.

- Das Molekül bestehe aus einem Atom der Masse m_1 und einem der Masse m_2 , die einen Abstand r_0 haben.
- Das Trägheitsmoment ist dann

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2. \quad (19)$$

- Der Drehimpuls ist $\hbar \ell$, und die Energie ist

$$\epsilon_\ell = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{I} \ell(\ell + 1) = k_B \Theta_r \frac{1}{2} \ell(\ell + 1) \quad (20)$$

wobei $\Theta_r = \hbar^2 / k_B I$ die charakteristische Temperatur für Rotationen sei.

- Da jeder Zustand mit gegebenem ℓ , $2\ell + 1$ -fach entartet ist, ist die zugehörige Besetzungszahl

$$\langle \hat{n}_\ell \rangle = \frac{e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}}{\sum_{\ell'} (2\ell' + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell'(\ell'+1)\Theta_r/T}}. \quad (21)$$

- Die spezifische Wärme kann man aus

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \{ \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \} \quad (22)$$

berechnen.

- Man erhält also

$$C_{\text{rot}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \left\{ \frac{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \ell^2 (\ell + 1)^2 e^{-\frac{1}{2} \ell(\ell+1) \Theta_r/T}}{\sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\frac{1}{2} \ell(\ell+1) \Theta_r/T}} - \left(\frac{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \ell(\ell + 1) e^{-\frac{1}{2} \ell(\ell+1) \Theta_r/T}}{\sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\frac{1}{2} \ell(\ell+1) \Theta_r/T}} \right)^2 \right\}. \quad (23)$$

- Falls die Atome unterscheidbar sind, treten für ℓ die Werte $\ell = 0, 1, 2, \dots$ auf.
- Falls die Atome (Kerne) identisch sind, muß die Statistik (Bose-Fermi, vgl. später) berücksichtigt werden.

- Für Fermionen (beispielsweise H_2) im Spin-Singulet ($s = 0$) Zustand ist die Spinfunktion antisymmetrisch und damit die Ortsfunktion symmetrisch (Para-Zustand). Damit ist $\ell = 0, 2, 4, \dots$ möglich.
- Im Spin-Triplet ($s = 1$)-Zustand muß die Ortsfunktion antisymmetrisch sein (Ortho-Zustand), und damit ist $\ell = 1, 3, 5, \dots$ möglich.
- Für Bosonen, deren Spin $s = 0$ ist, muß die Wellenfunktion symmetrisch sein (Para-Zustand), also $\ell = 0, 2, 4, \dots$

- Für Bosonen mit Spin $s = 1$ (beispielsweise D_2) erhält man Para-Zustände, $\ell = 0, 2, 4, \dots$, für den Spin-Singulett-Zustand ($s = 0$) und den Spin-Quintuplett ($s = 2$)-Zustand, Ortho-Zustände, $\ell = 1, 3, 5, \dots$, für den Spin-Triplett ($s = 1$)-Zustand.

- Für tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_r$ erhält man aus (23) für unterscheidbare Atome

$$C_{\text{rot}}/k_B N = 3 \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-\Theta_r/T} + \dots \quad (24)$$

für Para-Zustände

$$C_{\text{rot}}/k_B N = 45 \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-3\Theta_r/T} + \dots \quad (25)$$

und für Ortho-Zustände

$$C_{\text{rot}}/k_B N = \frac{175}{3} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-5\Theta_r/T} + \dots \quad (26)$$

- Für hohe Temperaturen $T \gg \Theta_r$ können viele Rotationszustände angeregt sein, und die Summe über ℓ kann durch ein Integral ersetzt werden

$$\sum_{\ell} (2\ell+1) \dots \approx \left\{ \begin{matrix} 1 \\ \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \int d\ell (2\ell+1) \dots \approx \left\{ \begin{matrix} 2 \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{T}{\Theta_r} \int dx \dots \quad (27)$$

wobei $x = \frac{1}{2}\ell(\ell + 1)\Theta_r/T$.

- Die in der Klammer angegebenen Faktoren beziehen sich auf unterscheidbare (oben) und ununterscheidbare Atome.

- Der Beitrag der Rotation zur spezifischen Wärme wird damit bei hohen Temperaturen

$$C_{\text{rot}} = k_B N \left\{ \frac{\int dx x^2 e^{-x}}{\int dx e^{-x}} - \left(\frac{\int dx x e^{-x}}{\int dx e^{-x}} \right)^2 \right\} = k_B N. \quad (28)$$

- Bei höheren Temperaturen müssen auch Vibrationen von Molekülen berücksichtigt werden.
- Wir untersuchen wieder zweiatomige Moleküle in harmonischer Näherung.
- Die Schwingungsenergie eines Moleküls ist dann

$$\epsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (29)$$

wobei ω die Frequenz des als harmonischer Oszillator angesehenen Moleküls ist.

- Als charakteristische Temperatur definieren wir

$$\Theta_\nu = \hbar\omega/k_B. \quad (30)$$

- Der Vibrationsanteil der freien Energie ist dann

$$\begin{aligned} F_{\text{vib}} &= -k_B T N \ln \sum_\nu e^{-(\nu + \frac{1}{2})\Theta_\nu/T} \\ &= -k_B T N \ln \frac{e^{-\frac{1}{2}\Theta_\nu/T}}{1 - e^{-\Theta_\nu/T}}. \end{aligned} \quad (31)$$

- Den zugehörigen Beitrag zur spezifischen Wärme erhält man

$$\begin{aligned}
 C_{\text{vib}} &= -T \frac{\partial^2 F_{\text{vib}}}{\partial T^2} = \left(\frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_\nu/T}}{(e^{\Theta_\nu/T} - 1)^2} k_B N \\
 &\approx \left(\frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 e^{-\Theta_\nu/T} k_B N \quad \text{für } T \ll \Theta_\nu \\
 &\approx k_B N \quad \text{für } T \gg \Theta_\nu \quad (32)
 \end{aligned}$$

- Die Behandlung der Rotationen und Vibrationen von Molekülen mit mehr als zwei Atomen ist im allgemeinen komplizierter.
- Wir untersuchen deshalb nur den klassischen Grenzfall unter der Annahme, dass die Energie eine quadratische Funktion von f Freiheitsgraden $x_1 \dots x_f$ ist.

- Da die Hamiltonfunktion als quadratische Funktion der f Freiheitsgrade angenommen wurde, kann sie auf Hauptachsen transformiert werden und für ein Molekül in der Form

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^f h_{\ell} s_{\ell}^2 \quad (33)$$

geschrieben werden.

- Die freie Energie ist dann in klassischer Näherung

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \ln \int dx_1 \dots dx_f e^{-\frac{1}{2} \sum_{\ell} h_{\ell} s_{\ell}^2 / k_B T} \\ &= -Nk_B T \left\{ \frac{f}{2} \ln T + \text{const} \right\} \end{aligned} \quad (34)$$

und wir erhalten die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{f}{2} N k_B \quad (35)$$

und die Energie

$$E = \frac{f}{2} N k_B T. \quad (36)$$

Dieses Resultat ist als Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Mechanik bekannt.