

3 Klassische statistische Thermodynamik wechselwirkender Systeme

3.1 Klassische Teilchensysteme

Man betrachtet ein klassisches System von N Massenpunkten. Die Gesamtenergie E setzt sich aus kinetischer und potentieller Energie zusammen:

$$E = W_{kin} + W_{pot} \quad (1)$$

Die kinetische Energie ist die Summe der kinetischen Energien der Einzelmoleküle:

$$W_{kin} = T = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} \quad (2)$$

Die potentielle Energie W_{pot} ist eine komplexe Funktion der Lagekoordinaten aller N Teilchen:

$$W_{pot} = U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3)$$

Wenn die gesamte potentielle Energie durch Superposition von Zweierwechselwirkungen zwischen allen Teilchen des Systems genähert werden kann, folgt

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad ; \quad i \neq j \quad (4)$$

In Koordinaten und Impulsen ausgedrückt ist E die Hamiltonfunktion H des N - Teilchen - Systems

$$E = H_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) \quad (5)$$

Potentielle Energie W_{pot} eines N -Teilchen- Systems als Summe von Paarwechselwirkungen schreibt man auch

$$W_{pot} = \sum_{i < j}^N U_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (6)$$

Sind die Paarwechselwirkungen nur vom Abstand r zwischen zwei Teilchen im System abhängig (spärisch symmetrische Wechselwirkungen), schreibt man auch

$$U_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = U_{ij}(r_{ij}) = U_{ij}(r) \quad (7)$$

Die Orts- und Impulskoordinaten in der Hamiltonfunktion ändern sich mit der Zeit, sie sind dynamische oder Phasenfunktionen des Systems

$$H(r(\vec{t})_1, r(\vec{t})_2, \dots, r(\vec{t})_N, p(\vec{t})_1, p(\vec{t})_2, \dots, p(\vec{t})_N) = \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{p(\vec{t})_i^2}{2m_i} + U_N(r(\vec{t})_1, r(\vec{t})_2, \dots, r(\vec{t})_N) \quad (9)$$

Man kann die Bewegung aller N Teilchen des Systems durch die Bewegung eines Punktes entlang einer Trajektorie im $6N$ - dimensionalen Phasenraum darstellen. Aussagen über die Wahrscheinlichkeit des Aufenthaltes des Systems von N Teilchen, die sich in einem Volumen V bei der Temperatur T aufhalten und mit Potentialen der Form $U_{ij}(r)$ wechselwirken, liefert die statistische Methode.

3.2 Phasenraum

Orts- und Impulsvektor eines Teilchens lassen sich im Konfigurationsraum bzw. im Impulsraum darstellen:

3 -dim. Konfigurationsraum eines Teilchens: Ortsvektor \vec{r}
 Darstellung in kartesischer Basis $(\vec{i}; \vec{j}; \vec{k})$

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \quad (10)$$

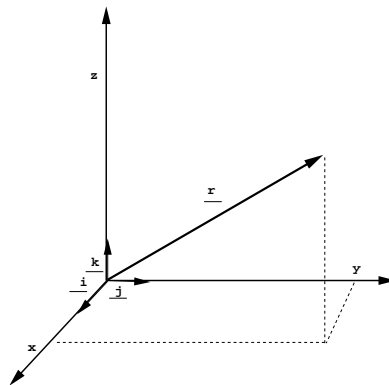


Abb. 3. 1 3 -dim. Konfigurationsraum eines Teilchens

3 -dim. Impulsraum eines Teilchens: Impulsvektor \vec{p}
 Darstellung in kartesischer Basis $(\vec{i}'; \vec{j}'; \vec{k}')$

$$\vec{p} = p_x\vec{i}' + p_y\vec{j}' + p_z\vec{k}' \quad (11)$$

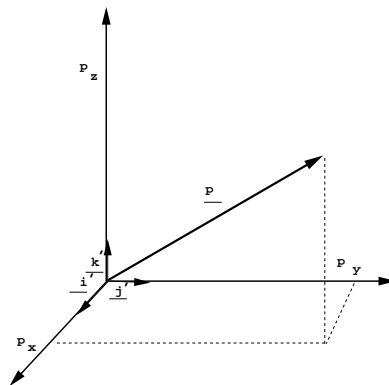


Abb. 3. 2 3 -dim. Impulsraum eines Teilchens

Die Dynamik eines Teilchens wird durch die Trajektorie im $2f$ - dimensionalen Phasenraum beschrieben (f - Anzahl der Freiheitsgrade, $f = 3$ für Translation im dreidimensionalen Raum).

Beispiel: Eindimensionaler harmonischer Oszillator

$$H(x, p_x) = \epsilon_{tot} = \epsilon_{kin} + \epsilon_{pot} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = const \quad (12)$$

k ist die Kraftkonstante der Rückstellkraft $K = -kx$. Die Hamilton'schen Gleichungen lauten:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m} \quad ; \quad \frac{\partial p_x}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx \quad (13)$$

Weitere Differentiation nach t liefert die Bewegungsgleichungen

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{k}{m}x \quad ; \quad \frac{\partial^2 p_x}{\partial t^2} = -\frac{k}{m}p_x \quad (14)$$

mit den Lösungen für die Anfangsbedingungen $p_x(t=0) = 0$ und $x(t=0) = x_0$

$$x = x_0 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) \quad ; \quad p_x = \sqrt{km}x_0 \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) \quad (15)$$

Die Phasenraumtrajektorie ist eine Ellipse nach

$$1 = \frac{p_x^2}{2m\epsilon_{tot}} + \frac{kx^2}{2\epsilon_{tot}} \quad (16)$$

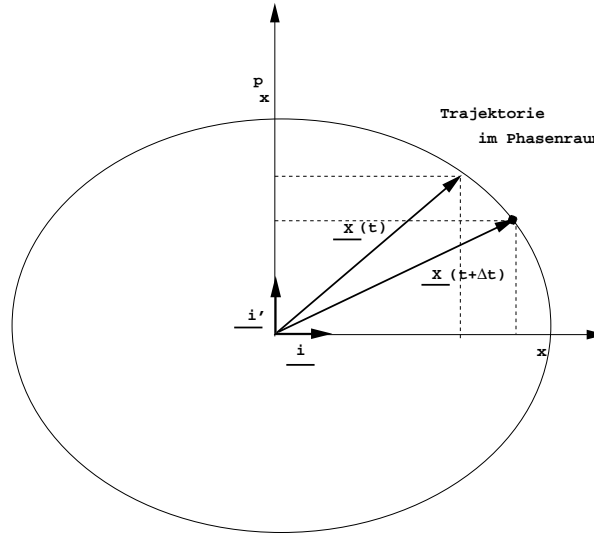


Abb. 3. 3 Phasenraumtrajektorie eines klassischen eindimensionalen harmonischen Oszillators

Für N Teilchen: Phasenraum und Trajektorie des Phasenvektors:

Gesamtheit aller Ortsvektoren:

$$\vec{r}^N(t) = (\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t)) \quad (17)$$

Gesamtheit aller Impulsvektoren:

$$\vec{p}^N(t) = (\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)) \quad (18)$$

geben den Phasenvektor $\vec{X}(t)$:

$$\vec{X}(t) = (\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t), \vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)) \quad (19)$$

Die Dynamik des N -Teilchensystems wird durch die Trajektorie im $6N$ -dimensionalen Phasenraum beschrieben:

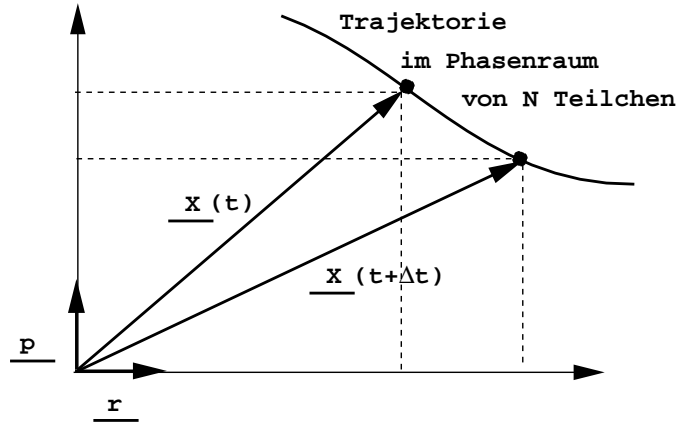


Abb. 3. 4 Phasenraumtrajektorie im $6N$ -dimensionalen Phasenraum

3.3 Klassisches Zustandsintegral

Kanonisches Ensemble (Quantenfall);

Die Wahrscheinlichkeit, ein System von N Teilchen im Volumen V bei der Temperatur T mit der Systemenergie E_j im Systemzustand j zu finden, ist

$$P(j) = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (20)$$

Die Zustandssumme des Systems ist

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad (21)$$

Betrachtet man das System mit N, V, T klassisch, so ist die Energie E_j durch die Hamiltonfunktion H_N für einen bestimmten Punkt des klassischen Phasenraums zu ersetzen:

$$E_j \rightarrow H_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{p}_i)^2}{2m} + U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \quad (22)$$

($U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ Wechselwirkungsenergie der N Teilchen)

Im klassischen Fall bestimmt man die Wahrscheinlichkeit, das System bei der Energie E an einen bestimmten Punkt des $6N$ -dimensionalen Phasenraums zu finden:

$$P((\vec{p}^N, \vec{r}^N) d\vec{p}_1, \dots, d\vec{r}_N) = C \frac{\exp[-\beta H_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N)]}{Z} d\vec{p}^N d\vec{r}^N \quad (23)$$

Z ist das klassische Zustandsintegral, das an die Stelle der Zustandssumme tritt. Die Integration erfolgt über alle Bereiche des $6N$ -dimensionalen Phasenraums.

$$Z = C \int \dots \int \exp[-\beta H_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N)] d\vec{p}_1, \dots, d\vec{r}_N \quad (24)$$

Der Normierungsfaktor C wird durch folgende Überlegung bestimmt:

1) Klassische Teilchen können durchnummeriert werden von 1 bis N und sind damit unterscheidbar. Quantenmechanisch sind sie identisch. Die Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit der

Teilchen führt auf den Faktor $1/N!$.

2) Ein Volumenelement im Phasenraum $d\vec{p}^N d\vec{r}^N$ wird durch den Faktor h^{3N} normiert zu

$$d\Gamma = \frac{d\vec{p}^N d\vec{r}^N}{h^{3N}} \quad (25)$$

Also ist

$$C = \frac{1}{N!h^{3N}} \quad (26)$$

und

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp[-\beta H_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N)] d\vec{p}^N d\vec{r}^N \quad (27)$$

Ein Beispiel für die Aufteilung des Phasenraums in Zellen der Größe h findet man im Falle des eindimensionalen harmonischen Oszillators:

Die quantenmechanischen Energieniveaus sind

$$\epsilon_n = h\nu\left(\frac{1}{2} + n\right) \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (28)$$

Klassisch: Die Phasenraumtrajektorie ist eine Ellipse nach

$$1 = \frac{x^2}{a_1^2} + \frac{p_x^2}{b_1^2} \quad ; \quad a_1^2 = 2m\epsilon_1 \quad ; \quad b_1^2 = \frac{2\epsilon_1}{k} \quad (29)$$

mit der Fläche F_1 für die Energie ϵ_1

$$F_1 = \oint p_x dx = \pi a_1 b_1 = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} \epsilon_1 = \frac{\epsilon_1}{\nu} \quad (30)$$

Die Differenz zur Fläche F_2 für die Energie ϵ_2 ist

$$\Delta F = F_2 - F_1 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\nu} = h \quad (31)$$

Der Phasenraum wird also pro Freiheitsgrad der Bewegung in Stücke der Größe h aufgeteilt.

Die vorliegende Normierung gibt das richtige Zustandsintegral für ideale Systeme, wie jetzt gezeigt wird.

Man kann die Impulsintegration ausführen. Es ist

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp\left(-\sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2mk_B T}\right) dp_k^{3N} \int \exp[-\beta U_N(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N \quad (32)$$

wenn man die Impulskordinaten von 1 bis $3N$ durchnumeriert. Eine andere Schreibweise ist

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \prod_{k=1}^{3N} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_k^2}{2mk_B T}\right) dp_k \right] \frac{1}{N!} Q_N \quad (33)$$

mit dem Konfigurationsintegral Q_N

$$Q_N = \int \dots \int \exp[-\beta U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (34)$$

Mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ay^2) dy = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (35)$$

folgt

$$Z = \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^{3N} \frac{1}{N!} Q_N \quad (36)$$

Für ideale Systeme ist $U_N = 0$ und $\int d\vec{r} = V$ und deshalb

$$Q_N^{id} = V^N \quad (37)$$

In diesem Falle hat man

$$Z = \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^{3N} \frac{1}{N!} V^N = \frac{q^N}{N!} \quad (38)$$

mit

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} = V \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^3 \quad (39)$$

Man erhält also das gleiche Resultat wie im klassischen Boltzmann- Grenzfall der Quantenstatistik!

3.4 Statistische Mittelwerte

Quantenmechanisch:

Gegeben sind mikroskopische Funktionen, die vom Quantenzustand des Systems j bzw. von dessen Energie E_j abhängen:

Mittelwerte:

$$\langle A \rangle = \sum_j A(j) P(j) \quad (40)$$

$$P(j) = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z} \quad (41)$$

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad (42)$$

Klassisch:

Gegeben sind mikroskopische Phasenfunktionen $A(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = A(\vec{p}^N, \vec{r}^N)$ zu einem Wert der klassischen Hamiltonfunktion $H_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N)$.

Mittelwerte:

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{p}^N, \vec{r}^N) P(\vec{p}^N, \vec{r}^N) d\vec{p}_1, \dots, d\vec{r}_N \quad (43)$$

$$P(\vec{p}^N, \vec{r}^N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{\exp[-\beta H_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N)]}{Z} \quad (44)$$

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp[-\beta H_N(\vec{p}^N, \vec{r}^N)] d\vec{p}^N d\vec{r}^N = \frac{Q_N}{N!\Lambda^{3N}} \quad (45)$$

mit

$$Q_N = \int \exp[-\beta U_N(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N \quad (46)$$

Wenn die mikroskopischen Funktionen $A(\vec{r}^N)$ nur von den Koordinaten abhängen, kann man zum Konfigurationsmittel übergehen:

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{r}^N) \rho_N(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad (47)$$

Hierbei ist die Wahrscheinlichkeitsdichte im Konfigurationsraum

$$\rho_N(\vec{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U_N(\vec{r}^N)]}{Q_N} \quad (48)$$

Das Problem der Behandlung wechselwirkender Systeme besteht in der Nichtfaktorierbarkeit des Konfigurationsintegrals Q_N . Man kann in den meisten Fällen keinen exakten Ausdruck für Q_N finden und muß also zu Näherungslösungen übergehen. Dabei bedient man sich der Methode der reduzierten Wahrscheinlichkeitsfunktionen im Ortsraum, wenn man Mittelwerte von mikroskopischen Funktionen berechnen will, die jeweils nur von ein, zwei, drei ... Koordinaten abhängen.

3.5 Van der Waals - Gleichung

Erste Schritte zur Lösung des Problems kann man am Beispiel der Ableitung der van der Waals'schen Zustandsgleichung studieren.

Nach Abschnitt 7.16 unterteilt man die Paarwechselwirkung in abstoßende und anziehende Anteile.

$$U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \sum_{i < j} U^{HK}(r_{ij}) + \sum_{i < j} U^a(r_{ij}) \quad (49)$$

mit dem Hartkugelpotential als abstoßendem Anteil.

$$U^{HK}(r_{ij}) = \infty; \quad r \leq \sigma, \quad U^{HK}(r_{ij}) = 0; \quad r > \sigma \quad (50)$$

Für die Berechnung des Teils im Konfigurationsintegral, der vom attraktiven Anteil der Wechselwirkung $U^a(r_{ij})$ abhängt, macht man die sogenannte Molekularfeld - Näherung. Man faßt die Gesamtwechselwirkung als konstanten Beitrag auf, der aus $N/2$ gleichartigen Termen aufgebaut ist:

$$\sum_{i < j} U^a(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N U^a(r_{ij}) = \frac{N}{2} \langle E_1^a \rangle \quad (51)$$

mit der mittleren Wechselwirkung eines Moleküls mit allen anderen $N-1$ Molekülen im System:

$$\langle E_1^a \rangle = \langle \sum_{j=2}^N U^a(r_{1j}) \rangle = 4\pi\rho \int_{\sigma}^{\infty} U^a(r) r^2 dr = -2a\rho \quad ; \quad \rho = \frac{N}{V} \quad (52)$$

Summation und Mittelwertbildung wurde dabei durch eine Integration ersetzt. Außerdem wurde die Moleküldichte ρ eingeführt.

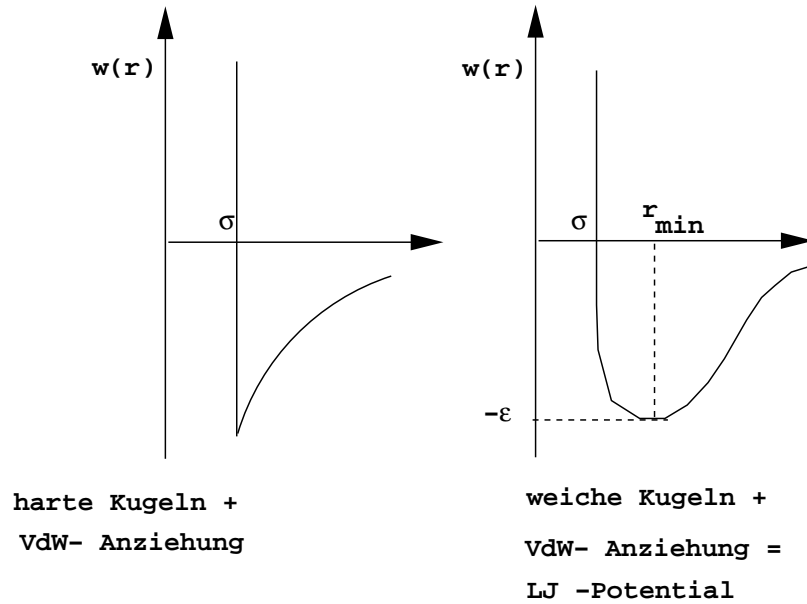


Abb. 3. 5 Van der Waals - Potentialmodell

Damit folgt für das Konfigurationsintegral

$$Q_N = \int \dots \int \exp[-\beta(\sum_{i<j} U^{HK}(r_{ij}) + \sum_{i<j} U^a(r_{ij}))] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (53)$$

die vereinfachte Formel

$$Q_N = \exp(Na\rho/k_B T) \int \dots \int \exp[-\beta \sum_{i<j} U^{HK}(r_{ij})] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (54)$$

Das komplizierte Integral über die abstoßenden Wechselwirkungen ersetzt man in der vorliegenden Näherung durch $(V_f)^N$. Dabei ist $V_f = V - Nb$ näherungsweise das freie Volumen eines Moleküls, wenn man in bekannter Weise den Van der Waals Parameter b einführt

$$b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \quad (55)$$

der mit dem Ausschlußvolumen um ein Molekül mit dem Durchmesser σ verknüpft ist. Es wird

$$\int \dots \int \exp[-\beta \sum_{i<j} U^{HK}(r_{ij})] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = (V_f)^N = (V - Nb)^N \quad (56)$$

und damit die Helmholtz'sche Energie eines Van der Waals - Gases:

$$F = -k_B T \ln(Z) = -k_B T \ln\left(\frac{Z^{id} Q_N}{V^N}\right) \quad (57)$$

$$F = -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^3}\right) + \frac{\rho a}{k_B T} + \ln\left(\frac{V - Nb}{N}\right) + 1 \right] \quad (58)$$

Die Ableitung nach dem Volumen bringt die Van der Waals'sche Zustandsgleichung für den Druck:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -a\rho^2 + \rho k_B T \frac{V}{V - Nb} \quad (59)$$

Man erkennt den Binnendruck, bestimmt durch die anziehenden Wechselwirkungen U^a über den Van der Waals Parameter a :

$$p_i = -a\rho^2 \quad (60)$$

3.6 Virialentwicklung

Mit der Moleküldichte ρ kann man die Virialentwicklung für den Druck aufschreiben:

$$\frac{p}{p^{id}} = 1 + \rho B_2(T, U) + \rho^2 B_3(T, U) + \dots \quad ; \quad p^{id} = \rho k_B T \quad (61)$$

Aus der statistischen TD folgt andererseits

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + \left[\frac{\partial \ln(Q_N V^{-N})}{\partial V} \right]_{T,N} \quad (62)$$

so daß nach einer Integration die Identität

$$\ln(Q_N V^{-N}) = -N[\rho B_2(T, U) + \frac{1}{2}\rho^2 B_3(T, U) + \dots] \quad (63)$$

d. h. in Näherung

$$-N\rho B_2(T, U) \approx \ln(Q_N V^{-N}) \quad (64)$$

Mit der Paarpotentialapproximation ($N(N-1)/2$ Terme)

$$U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i<j} U_{ij} = U_{12} + U_{13} + U_{23} + \dots \quad (65)$$

findet man für das Konfigurationsintegral näherungsweise

$$\begin{aligned} Q_N V^{-N} &= V^{-N} \int \dots \int \exp[-\beta(U_{12} + U_{13} + U_{23} + \dots)] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \approx \\ &\left(V^{-2} \int \int \exp[-\beta U_{12}] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right) * \dots * \left(V^{-2} \int \int \exp[-\beta U_{1N}] d\vec{r}_1 d\vec{r}_N \right) \\ &* \dots * \left(V^{-2} \int \int \exp[-\beta U_{(N-1)N}] d\vec{r}_{N-1} d\vec{r}_N \right) \end{aligned} \quad (66)$$

Wenn man nämlich die Ortskoordinaten eines Molekülpaars (\vec{r}_1, \vec{r}_2) bei festgehaltener Konfiguration aller übrigen Moleküle variiert, so wird für die überwiegende Anordnung der (\vec{r}_1, \vec{r}_2) die Position der übrigen Moleküle keine Rolle spielen, so, als ob das herausgegriffene Molekülpaar allein im betrachteten Volumen wäre. Das Ausschlußvolumen der übrigen $N-2$ Moleküle führt dazu, daß jeweils ein Teilvolumen $(N-2)b$ bei der Integration über (\vec{r}_1, \vec{r}_2) den Wert 0 liefert. Da für verdünnte Systeme aber $Nb \ll V$ ist, kann man diesen Fehler zunächst vernachlässigen und näherungsweise das Konfigurationsintegral in ein Produkt unabhängiger Zweiteilchenintegrale faktorisieren. Das führt auf

$$Q_N V^{-N} \approx \left(\frac{Q_2}{V^2} \right)^{\frac{N(N-1)}{2}} \quad (67)$$

mit dem Konfigurationsintegral zweier Teilchen

$$Q_2 = \int \int \exp[-\beta U_{12}] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (68)$$

Außerdem findet man auch für sphärisch symmetrische Wechselwirkungen $U_{12} = U(r)$ mit $d\vec{r}_1 = 4\pi r^2 dr$:

$$V^{-2}Q_2 = 1 + \frac{I}{V} \quad ; \quad I = 4\pi \int_0^\infty f(r)r^2 dr \quad (69)$$

mit der Mayer - Funktion

$$f(r) = \exp[-\beta U(r)] - 1 \quad (70)$$

so daß näherungsweise folgt

$$\ln(Q_N V^{-N}) \approx \frac{N(N-1)}{2} \ln \left[1 + \frac{I}{V} \right] \approx \frac{N^2}{2} \frac{I}{V} \quad (71)$$

für $N \gg 1$ und $IV^{-1} \ll 1$.

Durch Vergleich folgt als Ausdruck für den 2. Druckvirialkoeffizienten:

$$B_2(T, U) = -\frac{1}{2}I \quad (72)$$

Man kann also den Druck und andere thermodynamische Funktionen eines verdünnten Gases wechselwirkender Teilchen bis zum 2. Virialkoeffizienten aus den Paarpotentialen berechnen.

Für ein Hartkugelgas $U(r) = U^{HK}(r)$ wird B_2 zu

$$B_2(T, U) = B_2^{HK} = \frac{2\pi}{3}\sigma^3 = b \quad (73)$$

und

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 + \rho \frac{2\pi}{3}\sigma^3 = 1 + \rho b \quad (74)$$

Will man auch anziehende Kräfte mit in die Betrachtung einbeziehen, so geht man am besten von einem Van der Waals - Potential nach Abb. 3.5 in der Form

$$U(r) = \infty \quad , \quad r < \sigma \quad ; \quad U(r) = -\frac{c_2}{r^6} \quad , \quad r > \sigma \quad (75)$$

aus. Durch Vergleich mit einer Dichteentwicklung der Van der Waals - Gl. (59)

$$pV = Nk_B T \left(1 + \frac{N}{V} \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) + \dots \right) \quad (76)$$

findet man einen Ausdruck für den 2. Druck-Virialkoeffizienten $B_2(T, U)$ aus

$$pV = Nk_B T \left(1 + \frac{N}{V} B_2(T, U) + \dots \right) \quad (77)$$

in Termen der van der Waals - Konstanten a und b :

$$B_2(T, U) = b - \frac{a}{k_B T} \quad (78)$$

Die genäherte Berechnung von $B_2(T, U)$ nach Gl. (72) mit dem Potential (75) führt auf Ausdrücke für die Parameter a und b in Termen der Potentialparameter σ und c_2 :

$$B_2(T, U) = b - \frac{a}{k_B T} = -2\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr = 2\pi \int_0^\sigma r^2 dr - 2\pi \int_\sigma^\infty f(r) r^2 dr \quad (79)$$

Im Fall hoher Temperaturen ist $U(r) \ll k_B T$ und man kann die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickeln ($\exp(-x) - 1 \approx -x$). Hieraus folgt auch

$$B_2(T, U) \approx 2\pi \int_0^\sigma r^2 dr + 2\pi \int_\sigma^\infty \left(\frac{U(r)}{k_B T} \right) r^2 dr \quad (80)$$

Der erste Term gibt wieder den Van der Waals' schen b - Term, das vierfache Eigenvolumen des Moleküls:

$$b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4 \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 \quad (81)$$

Aus dem zweiten Term berechnet man den Van der Waals'schen a - Parameter zu

$$-\frac{2\pi c_2}{k_B T} \int_\sigma^\infty \frac{1}{r^4} dr = -\frac{2\pi c_2}{3\sigma^3} \frac{1}{k_B T} = -a \frac{1}{k_B T} \quad (82)$$

Wenn man höhere Glieder der Virialentwicklung berechnen will, stößt man auf sehr komplexe mathematische Ausdrücke. Das Konzept der Paarverteilungsfunktion, das im nächsten Abschnitt entwickelt wird, hilft, diese mathematischen Schwierigkeiten zu überwinden.