

Die Virial Zustandgleichung für das Lennard-Jones Fluid

Dirk Buender

Dezember 2019

Kurzfassung

In dieser Projektarbeit soll eine Gleichung für die Berechnung des Realgasfaktors (auch Kompressibilitätsfaktor genannt) als Funktion von Material unabhängigen Parametern für Lennard-Jones Fluide entwickelt werden. Hierzu wird die Virialgleichung bis zum zweiten Koeffizienten genutzt.

Das erste Kapitel beschäftigt sich mit der Herleitung einer Approximation des zweiten Koeffizienten der Druck expliziten Virialgleichung. Hierbei wird die statistische Thermodynamik als Grundlage genommen.

Im zweiten Kapitel wird die in Kapitel 1 gewonnene Gleichung auf Lennard Jones Fluide angewandt und unter Einführung reduzierter Größen eine allgemeine Funktion des Realgasfaktors gewonnen.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit der Interpretation der gewonnenen Gleichung sowie deren Aussagekraft.

Hierbei werden die getroffenen Annahmen diskutiert und ein Vergleich mit Werten aus der Literatur betrachtet. Abschließend wird ein Fazit gezogen und ein Ausblick gegeben.

Inhaltsverzeichnis

1	Der zweiter Virialkoeffizient	7
1.1	Einleitung	7
1.2	Konfigurationsintegral	8
1.3	Der Druck als Funktion des Konfigurationsintegrals	10
2	Der zweiten Virialkoeffizient für Lennard-Jones-Fluide	13
3	Die Virialgleichung für Lennard-Jones Fluide	17
3.1	Zweiter Virialkoeffizient für Lennard-Jones Fluide	17
3.2	Der Realgasfaktor	19
3.3	Modellannahmen	20
4	Zusammenfassung und Ausblick	23
4.1	Zusammenfassung	23
4.2	Ausblick	23
4.2.1	Betrachtung weiter Virialkoeffizienten	23
4.2.2	Alternative Potenziale	24
5	Anhang	25
5.1	Skript zu Berechnung des Zweiten Virialkoeffizienten	25
5.2	Skript zu Berechnung der Boyle Temperatur	30

1 Der zweiter Virialkoeffizient

In diesem Kapitel wird die Virialgleichung vorgestellt und im Anschluss eine Gleichung für den zweiten Koeffizient, auf Grundlagen der statistischen Thermodynamik hergeleitet.

1.1 Einleitung

Der Realgasfaktor z lässt sich als

$$z = \frac{p}{\rho_m R_m T} \quad (1.1)$$

schreiben und charakterisiert das Verhalten eines realen Stoffes in Relation zu dem idealen Gas Modell. Um den Verlauf des Realgasfaktors zu berechnen wird zunächst eine Taylor Reihe über die molekulare Dichte (ρ_m), mit dem Entwicklungspunkt $\rho_{m0} = 0$, betrachtet.

$$z = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n z(\rho_m)}{\partial \rho^n} \right) \bigg|_{\rho=\rho_{m0}} (\rho_m - \rho_{m0})^n \quad (1.2)$$

Für eine übersichtlichere Darstellung wird diese Reihe in der Form

$$z = B_1 * \rho_m^0 + B_2 * \rho_m^1 + B_3 * \rho_m^2 + \dots \quad (1.3)$$

geschrieben, welche allgemein unter der Druck expliziten Virialgleichung bekannt ist. Druck explizit, da sich diese Form unter Verwendung von Gleichung 1.1 in

$$p = p(\rho_m, B_1, B_2, \dots) \quad (1.4)$$

umformen lässt. Es sei erwähnt, dass bis hierhin nur eine Abhängigkeit von z in Bezug auf ρ betrachtet wurde. Allerdings besitzt z , als Zustandsgröße eines einphasigen Reinstoffes, zwei Freiheitsgrade. Daraus folgt, dass die Virialkoeffizienten B_i Funktionen der Temperatur sind.

Hierbei ist der erste Koeffizient B_1 konstant eins, da er den Wert $z(\rho_m = \rho_m 0)$ beschreibt, was dem Realgas Zustand entspricht. Der Zweite Virialkoeffizient bildet denn linearen Zusammenhang zwischen ρ und z ab. Die weiter folgenden Koeffizienten werden in dieser Arbeit als vernachlässigbar angesehen.

1.2 Konfigurationsintegral

Um den Zweiten Virialkoeffizienten zu bestimmen wird ein NVT-Ensamble¹ betrachtet. Ein NVT-Ensamble ist eine gedankliche Ansammlung von N Teilchen mit einem festen Volumen V und einer festen Temperatur T . Der Druck einer solchen Ansammlung lässt sich über die Gleichung²

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (1.5)$$

beschreiben. Hierbei sei ³

$$Q_N = \int_V \cdots \int_V e^{\frac{-U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{k_B T}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.6)$$

das Konfigurationsintegral des NVT-Ensamble, U_N die Konfigurationsenergie, \vec{r}_i Der Ortskoordinatenvektor des i ten Teilchens und k_B die Boltzmannkonstante. Um Q_N zu beschreiben wird somit eine Funktion für die potenzielle Energie U_N des Systems benötigt, hierfür wird als erste Annahme angenommen, dass sich U_N als die Summe über die paarweise wirkenden Potentiale bilden lässt.

$$U_N = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \phi(r_{ij}) \quad (1.7)$$

Hierbei entspricht $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ dem Abstand zwischen dem i ten und dem j ten Teilchen. Mit dieser Annahme wird nun der Integrand der Gleichung 1.6 betrachtet:

$$e^{-\frac{U_N}{k_B T}} = \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \phi(r_{ij}) \right]. \quad (1.8)$$

¹Auch bekannt unter der Bezeichnung kanonisches Ensemble

²Der Ursprung dieser Gleichung kann in Büchern wie [1] und [4] nachempfunden werden

³Die Notationen unterscheiden sich hier in verschiedenen Quellen. In dieser Arbeit bezeichnet Q_N das Konfigurationsintegral und sollte nicht mit der Zustandssumme verwechselt werden.

Unter Beachtung der Rechenregeln für Potenzen darf dieser als Produkt geschrieben werden:

$$\exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \phi(r_{ij}) \right] = \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j=i+1}^N e^{-\frac{\phi(r_{ij})}{k_B T}} \quad (1.9)$$

Für die Übersicht wird die Boltzmann-Funktion

$$B(r_{i,j}) = e^{-\frac{\phi(r_{ij})}{k_B T}} \quad (1.10)$$

eingeführt. Damit kann die Gleichung 1.6 für das Konfigurationsintegral in der Form

$$Q_N = \int_V \cdots \int_V \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j=i+1}^N B(r_{ij}) \, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.11)$$

geschrieben werden. Dieses Integral ist nicht allgemein lösbar. Unter der Annahme, dass alle betrachteten Moleküle höchsten paarweise in Wechselwirkung miteinander stehen, lässt sich das für das Konfigurationsintegral allerdings folgende Gleichung schreiben ([4] s.131-133):

$$\frac{Q_N}{V^N} = \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j=i+1}^N \int_V B(r_{ij}) \, d\vec{r}_{ij} \quad (1.12)$$

Mit der weiteren Annahme, dass es sich um ein Reinstoff handelt, gilt:

$$\int_V B(r_{ij}) \, d\vec{r}_{ij} = \int_V B(r_{12}) \, d\vec{r}_{12} \quad (1.13)$$

Da sich die Wechselwirkung von jedem Teilchenpaar gleich verhalten. Die Gleichung 1.12 kann somit vereinfacht werden zu:

$$\frac{Q_N}{V^N} = \left(\frac{\int_V B(r_{12}) \, d\vec{r}_{12}}{V} \right)^{(N-1) \frac{N}{2}} \quad (1.14)$$

Mit dem Wissen, dass

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{a}{n} \right)^n = e^a \quad (1.15)$$

gilt, kann der Ausdruck für das Konfigurationsintegral weiter umgeformt werden:

$$\frac{Q_N}{V^N} = \left(\frac{\int_V 1 + B(r_{12}) - 1 \, d\vec{r}_{12}}{V} \right)^{(N-1)\frac{N}{2}} \quad (1.16)$$

$$= \left(\frac{V}{V} + \frac{\int_V B(r_{12}) - 1 \, d\vec{r}_{12}}{V} \right)^{(N-1)\frac{N}{2}} \quad (1.17)$$

$$= \left(1 + \frac{\frac{N}{2} \int_V B(r_{12}) - 1 \, d\vec{r}_{12}}{V^{\frac{N}{2}}} \right)^{(N-1)\frac{N}{2}} \quad (1.18)$$

$$= \left[\left(1 + \frac{\frac{N}{2} \int_V B(r_{12}) - 1 \, d\vec{r}_{12}}{V^{\frac{N}{2}}} \right)^{\frac{N}{2}} \right]^{N-1} \quad (1.19)$$

Für hinreichend große Molekülanzahlen N kann gefolgert werden:

$$\frac{Q_N}{V^N} = \left[\exp \left(\frac{N}{2V} \int_V B(r_{12}) - 1 \, d\vec{r}_{12} \right) \right]^{N-1} \quad (1.20)$$

$$= \left[\exp \left(\frac{N}{2V} \int_V B(r_{12}) - 1 \, d\vec{r}_{12} \right) \right]^N \quad (1.21)$$

$$= \exp \left(\frac{N^2}{2V} \int_V B(r_{12}) - 1 \, d\vec{r}_{12} \right) \quad (1.22)$$

$$(1.23)$$

Hierbei wird der Ausdruck $B(r_{12}) - 1$ auch als die Mayer-Funktion bezeichnet. Es kann also auch, mit $My(r_{12}) = B(r_{12}) - 1$, geschrieben werden:

$$\frac{Q_N}{V^N} = \exp \left(\frac{N^2}{2V} \int_V My(r_{12}) \, d\vec{r}_{12} \right) \quad (1.24)$$

1.3 Der Druck als Funktion des Konfigurationsintegrals

Unter Betrachtung der Ausgangsgleichung 1.5 wird die Ableitung des Natürliche Logarithmus von Q_N nach dem Volumen benötigt, um den Druck als Funktion des Konfigurationsintegrals zu schreiben. Mit Gleichung 1.24 kann für den Natürlichen Logarithmus von Q_N gefolgert werden:

$$\ln(Q_N) = \ln \left(V^N * \frac{Q_N}{V^N} \right) \quad (1.25)$$

$$= \ln(V^N) + \frac{N^2}{2V} \int_V My(r_{12}) \, d\vec{r}_{12} \quad (1.26)$$

Wird dieser Ausdruck anschließend nach dem Volumen abgeleitet, bei konstanter Temperatur T und Molekülanzahl N erhält man:

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N}{V} + \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{N^2}{2V} \int_V My(r_{12}) \, d\vec{r}_{12} \right]_{T,N} \quad (1.27)$$

Wird der willkürlich gewählte Beobachtungsraum V hinreichend groß gewählt, sodass die Reichweite einer Wechselwirkung nicht aus dem Volumen herausreicht. Dann ist das Integral über die Mayer Funktion unabhängig von dem gewählten Beobachtungsraum V , da $My(r_{12}) = 0$ gilt, wenn bei dem Abstand r_{12} keine Wechselwirkung auftreten. Somit kann bei der Ableitung des Konfigurationsintegrals nach dem Volumen, das Integral als konstant angenommen werden:

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N}{V} + \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{N^2}{2V} \right]_{T,N} \int_V My(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (1.28)$$

$$= \frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \int_V My(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (1.29)$$

Das Einsetzen dieser Information in die Gleichung 1.5 führt zu:

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (1.30)$$

$$= \frac{N k_B T}{V} - \frac{N^2}{2V^2} k_B T \int_V My(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (1.31)$$

$$= N_A \rho_m k_B T - (N_A \rho_m)^2 k_B T \int_V My(r_{12}) d\vec{r}_{12}, \quad (1.32)$$

Unter Benutzung der Gleichung 1.1 kann die entstehende Gleichung mit der Virialgleichung 1.3 verglichen werden:

$$z = \frac{p}{\rho_m R_m T} = 1 - \frac{1}{2} N_A \rho_m \int_V My(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (1.33)$$

Demnach gilt:

$$B_2 = -\frac{1}{2} N_A \int_V My(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (1.34)$$

In dieser Gleichung ist die Integrationsvariable \vec{r}_{12} allerdings ein Vektor und die Mayer-Funktion eine Funktion des Betrags des Vektors. Mit der Zerlegung des Vektors in Kugelkoordinaten

$$d\vec{r}_{12} = \sin\theta * r_{12}^2 d\theta d\phi dr_{12} \quad (1.35)$$

erhält man abschließend für den zweiten Virialkoeffizienten die Formel:

$$B_2 = -\frac{1}{2} N_A \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta * r_{12}^2 * My(r_{12}) d\theta d\phi dr_{12} \quad (1.36)$$

$$= -2\pi N_A \int_0^\infty My(r_{12}) r_{12}^2 dr_{12} \quad (1.37)$$

2 Der zweiten Virialkoeffizient für Lennard-Jones-Fluide

In diesem Kapitel wird die Gleichung für den zweiten Virialkoeffizienten wie sie in Kapitel 2 hergeleitet wurde für Lennard-Jones Fluide (LJ-Fluide) angewandt. Anschließend werden reduzierte Größen eingeführt und unter Verwendung dieser, eine Gleichung eine Möglichkeit zu Berechnung des verhaltend es Virialkoeffizienten gezeigt.

Unter Lennard-Jones Fluiden wird ein Fluid verstanden, dessen zwischenmolekulare Wechselwirkungen über das Lennard-Jones Potenzial beschrieben werden können. Dieses besagt, dass die potenzielle Energie zwischen zwei Molekülen i und j mit

$$\phi_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.1)$$

beschrieben werden können. Hierbei bezeichnet ϵ den Lennard-Jones Energieparameter, σ den Lennard-Jones Größenparameter und r_{ij} den Schwerpunktabstand zweier Teilchen. Der Verlauf des Lennard-Jones Potenzials ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Dementsprechend ergibt sich für die Mayer-Funktion (vgl. 1.24) für Lennard-Jones Fluide:

$$My(\epsilon, \sigma, r_{12}) = \exp \left(\frac{4\epsilon}{k_B T} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right] \right) - 1 \quad (2.2)$$

wie für den zweiten Virialkoeffizienten

$$B_2(T, \epsilon, \sigma) = -2\pi N_A \int_0^\infty \left[\exp \left(\frac{4\epsilon}{k_B T} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right] \right) - 1 \right] r_{12}^2 dr_{12}. \quad (2.3)$$

Für LJ-Fluide ist der Virialkoeffizient eine Funktion der Temperatur und der beiden Lennard-Jones-Parameter. Für die allgemeine Betrachtung ist es hilfreich, die materialabhängigen, LJ-Parameter aus der Gleichung auszuklammern. Damit kann die Gleichung in ein materialunabhängigen und einen materialabhängigen Teil zerlegt werden. Hierzu wird ein reduzierter Ab-

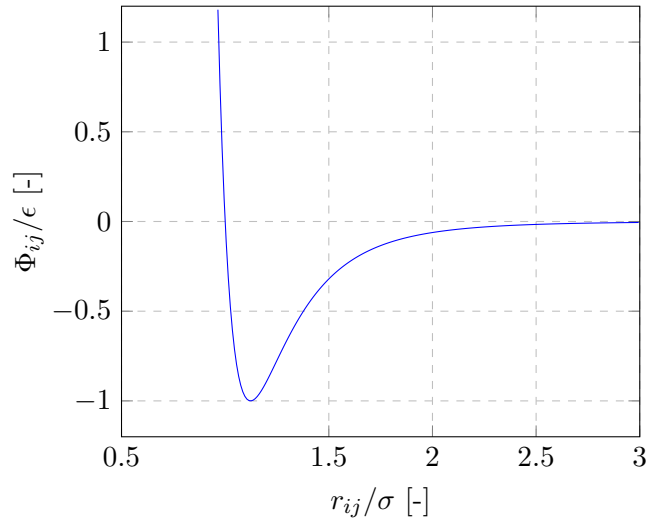


Abbildung 2.1: Verlauf des Lennard-Jones Potentials

stand

$$\chi = \frac{r_{ij}}{\sigma} \quad (2.4)$$

und eine reduzierte Temperatur

$$T^* = \frac{T k_B}{\epsilon} \quad (2.5)$$

eingeführt. Durch die Substitution erhalten wir für den Zweiten Virialkoeffizienten

$$B_2(T^*, \sigma) = -2\pi N_A \sigma^3 \int_0^\infty \left[\exp\left(\frac{4}{T^*} [\chi^{-12} - \chi^{-6}]\right) - 1 \right] \chi^2 d\chi. \quad (2.6)$$

Sei nun der reduzierte zweite Virialkoeffizient,

$$B_2^* = \frac{3B_2}{2\pi\sigma^3 N_A} \quad (2.7)$$

so lässt sich dieser als Funktion nur reduzierter Größen schreiben.

$$B_2^*(T^*) = -3 \int_0^\infty \left[\exp\left(\frac{4}{T^*} [\chi^{-12} - \chi^{-6}]\right) - 1 \right] \chi^2 d\chi \quad (2.8)$$

Das Ziel ist es eine Funktion des Realgasfaktors zu erhalten die nur von reduzierten Größen abhängt, hierzu betrachten wir die Gleichung 1.3

$$z = 1 + B_2 \rho_m \quad (2.9)$$

wobei höhere Terme vernachlässigt werden. Unter der Zunahme von 2.7 folgt:

$$z = 1 + \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} B_2^* \rho_m. \quad (2.10)$$

Diese Gleichung liefert ein Modell in Abhängigkeit der Temperatur und Dichte. Um eine Gleichung in Abhängigkeit der leichter zu messenden Parameter Temperatur und Druck zu erhalten wird auf beiden Seiten mit z multipliziert.

$$z^2 = z + \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} B_2^* \rho_m * z. \quad (2.11)$$

$$= z + \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} B_2^* \rho_m * \frac{p}{\rho_m T R_m}. \quad (2.12)$$

Wird T mit T^* ersetzt

$$z^2 = z + \frac{2}{3} \pi \frac{B_2^*}{T^*} \frac{\sigma^3}{\epsilon} p. \quad (2.13)$$

und der reduzierten Druck p

$$p^* = \frac{\sigma^3}{\epsilon} p \quad (2.14)$$

eingeführt, so resultiert:

$$z^2 = z + \frac{2}{3} \pi \frac{B_2^*}{T^*} p^*. \quad (2.15)$$

Mithilfe der pq-Formel kann eine Gleichung für den Realgasfaktor gewonnen werden, die nur von reduzierten Größen abhängt.

$$z = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2\pi B_2^*}{3T^*} p^*} \quad (2.16)$$

3 Die Virialgleichung für Lennard-Jones Fluide

In diesem Kapitel werden die in den vorherigen Kapiteln gewonnen Gleichungen visualisiert und interpretiert. Es wird auf die Annahmen, die bei der Herleitung getroffen wurden, eingegangen und ein Vergleich mit in der Literatur vorhandenen Daten gezogen.

3.1 Zweiter Virialkoeffizient für Lennard-Jones Fluide

Der zweite Virialkoeffizient in seiner Reduzierten Schreibweise über die Reduzierte Temperatur ergibt denn in Abbildung 3.1 zu sehenden Graph. Für kleine Temperaturen strebt dieser gegen negativ unendlich, für hohe nähert er sich aus dem Positiven der Null an. Der Nulldurchgang liegt wie in der Literatur zu finden bei ca. 3,41 [–] und das Globale Maximum bei ca. 25 [–] (vgl. [3]).

Der hier gezeigte Verlauf ist allerdings unabhängig von dem zu betrachtenden Stoff. Der Verlauf für ein LJ-Fluid kann mithilfe der LJ-Parameter ϵ und σ aus diesem Verlauf gewonnen werden. Hierbei ist der Einfluss der beiden Parameter getrennt in den beiden Achsen erkennbar. Der Größenparameter σ staucht/streckt je nach Größe die Funktion vertikal.

$$\frac{B_2}{B_2^*} = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A \begin{cases} < 1 & \sigma < \sqrt[3]{\frac{3}{2} \frac{1}{\pi N_A}} \\ > 1 & \sigma > \sqrt[3]{\frac{3}{2} \frac{1}{\pi N_A}} \end{cases} \quad (3.1)$$

Für kleine σ entspricht dies bei konstantem ϵ einer tendenziell idealeren Verhalten. Analog wird für große σ bei einem konstantem ϵ einer stärkeren Abweichung von dem idealen Verhalten ablesbar (siehe Abbildung 3.2).

Der Energieparameter ϵ staucht/streckt den Graphen horizontal, da er nur die eingesetzte Tem-

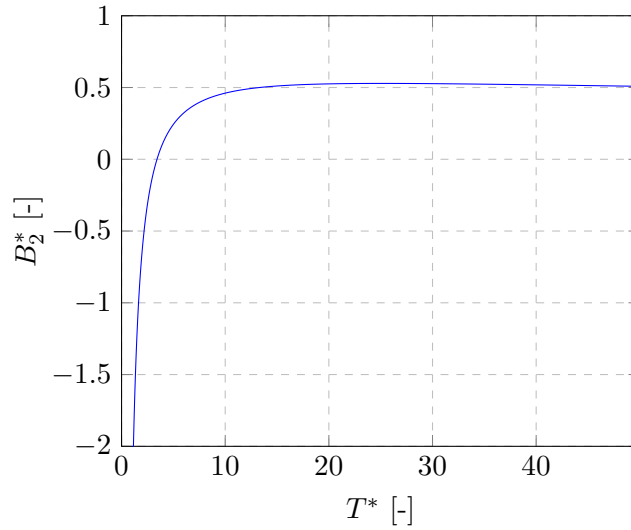


Abbildung 3.1: Der durch numerische Integration gewonnene Verlauf des reduzierten zweiten Virialkoeffizient über die Reduzierte Temperatur

peratur für B_2 verändert.

$$\frac{T}{T^*} = \frac{\epsilon}{k_B} \begin{cases} < 1 & \epsilon < k_B \\ > 1 & \epsilon > k_B \end{cases} \quad (3.2)$$

Für den Energieparameter ϵ kann allerdings keine allgemeine Aussage zu idealerem Verhalten bezüglich des zweiten Virialkoeffizienten getroffen werden. Wie in Abbildung 3.2 zu sehen wird für einen kleineren Energieparameter ϵ der Bereiche der großen negativen Abweichung kleiner und der Bereich der vergleichsweise kleineren Abweichung bei hohen Temperaturen größer. Jedoch lässt sich keine allgemeine Aussage über einen Zustand bilden. Ein Gas, das sich bei Temperatur T_{Bsp} befindet, mit den LJ-Parametern σ und ϵ_1 muss sich nicht zwangsläufig idealer verhalten, als ein Gas bei derselben Temperatur, mit einem größeren ϵ .

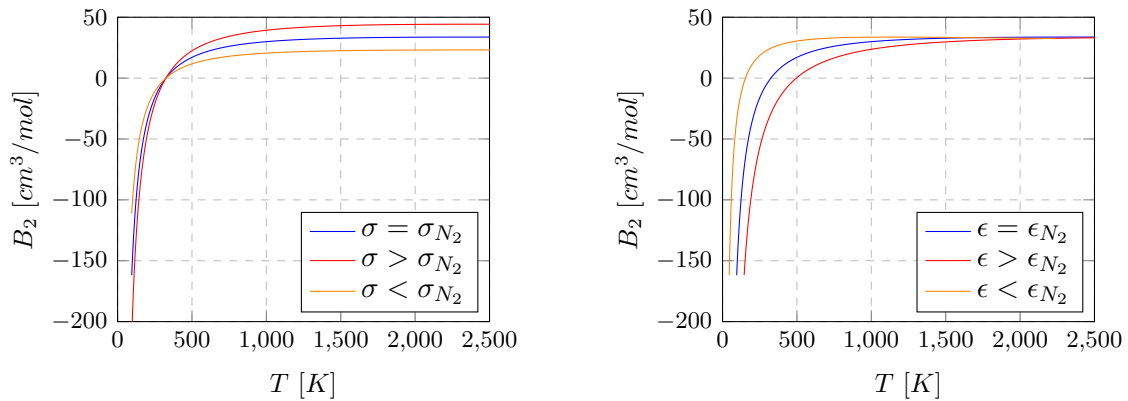


Abbildung 3.2: Beispielhafte Darstellung von der Auswirkung unterschiedlicher LJ-Parameter

Ein besonderer Punkt des Graphen ist der Nulldurchgang. Bei dieser Temperatur wird der zweite

Virialkoeffizient gleich null, was unter Vernachlässigung weiterer Koeffizienten einem idealen Verhalten bei dieser Temperatur entspricht. Für die reduzierte Temperatur lässt sich dieser Punkt bei ca. 3,41 finden. Aufgrund der oben diskutierten Eigenschaften der LJ-Parameter hängt die Boyle-Temperatur für ein LJ-Fluid nur von dem Energieparameter ab.

$$T_{Boyle} = \frac{\epsilon}{k_B} T_{Boyle}^* \approx \frac{\epsilon}{k_B} * 3,41 \quad (3.3)$$

3.2 Der Realgasfaktor

Die in Abschnitt 2 hergeleitete Formel für den Realgasfaktor,

$$z = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2\pi B_2^*}{3T^*} p^*} \quad (3.4)$$

als Funktion des reduzierten Drucks, kann in drei Fälle unterteilt werden:

$$z = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2\pi B_2^*}{3T^*} p^*} \begin{cases} > 1 & T > T_{Boyle} \\ = 1 & T = T_{Boyle} \\ < 1 & T < T_{Boyle} \end{cases} \quad (3.5)$$

Oberhalb der Boyle-Temperatur ist die Funktion eine monoton steigenden Wurzelfunktion. Für $T = T_{Boyle}$ ist der Realgasfaktor konstant eins. Unterhalb der Boyle-Temperatur wird der zweite Summand in der Wurzel negativ und die Funktion fällt bis

$$p^* = -\frac{3T^*}{8\pi B_2^*} \quad (3.6)$$

erreicht ist. Bei diesem Druck wird der Term in der Wurzel negativ und eine sinnvolle Lösung ist nicht mehr möglich. Dieses Verhalten kann auch in den Verläufen in Abbildung 3.3 gesehen werden.

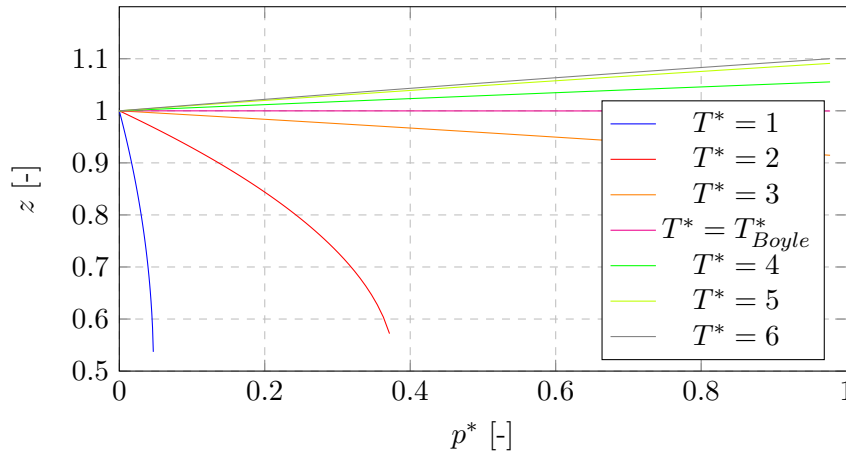


Abbildung 3.3: Der Realgasfaktor über den reduzierten Druck, bei verschiedenen Temperaturen

3.3 Modellannahmen

Für die Frage der Aussagekraft des Modells werden im Folgenden die getroffenen Annahmen besprochen. Über den Verlauf der Herleitung für den Zweiten Virialkoeffizienten der LJ-Fluide wurden folgenden Annahmen getroffen:

1. Die Konfigurationsenergie lässt sich als die Summe der paarweisen Wechselwirkungspotenziale ausdrücken
2. Wechselwirkung treten höchstens paarweise auf
3. Die Anzahl der betrachteten Teilchen ist hinreichend groß
4. Der Beobachtungsraum ist im Vergleich zu der Reichweite der Wechselwirkung hinreichend groß
5. Es wird ein Reinstoff betrachtet
6. Das entsprechende Fluid lässt sich mit dem LJ-Potenzial beschreiben

Die erste Annahme wird hier nicht weiter diskutiert. Die zweite Annahme ist von der ersten abzugrenzen, die erste Annahme setzt voraus, dass sich zum Beispiel die potenzielle Energie von drei in Wechselwirkung stehenden Teilchen über die Addition der paarweisen Wechselwirkungen zusammensetzt.

Die zweite Annahme hingegen setzt voraus, dass zum Beispiel keine drei Teilchen gleichzeitig miteinander in Wechselwirkung stehen. So darf Teilchen A mit dem Teilchen B wechselwirken, es darf sogar gleichzeitig Teilchen B mit dem Teilchen C wechselwirken, nur dann darf nicht Teilchen C in einer Wechselwirkung mit dem Teilchen A stehen. Die zweite Annahme setzt somit einen hinreichenden Abstand zwischen den betrachteten Teilchen voraus und damit eine geringe molare Dichte. Die dritte und vierte Annahme sollte immer hinreichend erfüllt sein, wenn die statistische Thermodynamik genutzt wird, da das Bestimmen makroskopischer Größen nur bei großen Teilchenzahlen sinnvoll ist. Die fünfte und sechste Annahme braucht keiner weiteren Erläuterung.

In Abbildung 3.4 ist ein Vergleich mit Daten aus der Literatur [2] zu sehen. Die dort vermessen Daten sind allerdings auf die Größen im kritischen Punkt reduziert. Für den Druck und die Temperatur gilt:

$$p_r = \frac{p}{p_k} \quad (3.7)$$

$$T_r = \frac{T}{T_k} \quad (3.8)$$

Hierbei ist p_k der Druck und T_k die Temperatur im kritischen Punkt des jeweiligen Gases. Für die Umrechnung der auf die LJ-Parameter reduzierten Größen in die auf den kritischen Punkt reduzierten Größen gilt:

$$p_r = \frac{\epsilon}{\sigma^3 p_k} * p^* \quad (3.9)$$

$$T_r = \frac{\epsilon}{k_B T_k} * T^* \quad (3.10)$$

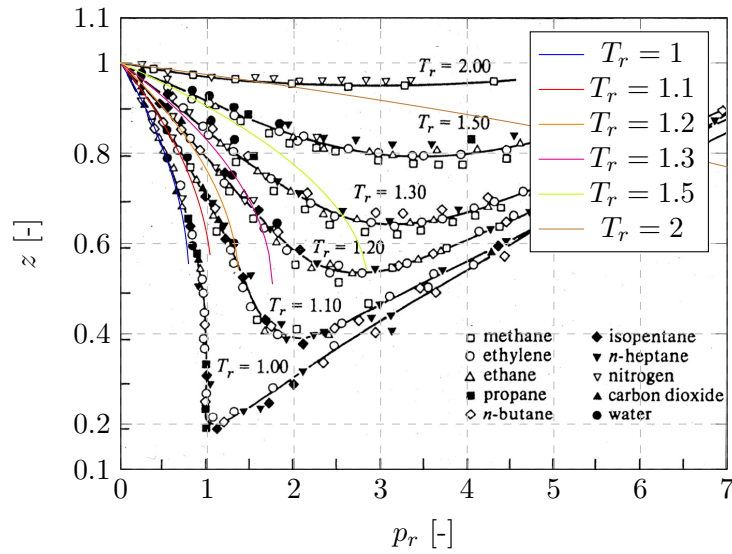


Abbildung 3.4: Ein Vergleich des aufgestellten Modells mit Daten aus der Literatur

Es kann beobachtet werden, dass für niedrigen Drücke das Modell eine gute Übereinstimmung zeigt. Mit steigendem Druck wird mit dem Modell ein steilerer Abfall als in den Experimenten abgebildet, dies resultiert aus der Beschränkung auf nur 2 Parameter für die Virialgleichung (Gl. 1.3). Bei höheren Temperaturen kann das Modell für einen größeren Druckbereich eine sinnvolle Aussage treffen. Diese Beobachtung passt zu den getroffenen Annahmen für das Modell, die eine geringe molare Dichte

$$\rho_m = \frac{p}{z R_m T} \quad (3.11)$$

fordern. Es wurde im Laufe der Arbeit eine Interpretationsmöglichkeit der auftretenden Definitionslücke der Wurzel untersucht. Hierzu konnte allerdings nichts gefunden werden. Die relevante Stelle scheint keine Korrelation mit in der Realität auftretenden Phänomenen zu haben. Dem MATLAB-Script im Anhang können weitere betrachtete Zusammenhänge entnommen werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wird die Arbeit zusammengefasst und weiter bei der Bearbeitung auftretende Fragen vorgestellt.

4.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Modell zu Berechnung des Realgasfaktors für Lennard-Jones Fluide vorgestellt. Hierzu wird in dem ersten Kapitel eine Gleichung für den zweiten Virialkoeffizienten mithilfe der statistischen Thermodynamik hergeleitet. Im zweiten Kapitel wird diese Gleichung für Lennard-Jones Fluide betrachtet und daraus eine Gleichung zu Berechnung des Realgasfaktors ermittelt.

In dem dritten Kapitel werden die für die Herleitung benötigten Annahmen besprochen und ein Vergleich mit in der Literatur existierenden Werten gezogen. Dabei wurde festgestellt, dass das Modell für geringe molare Dichten eine gute Übereinstimmung zeigt.

4.2 Ausblick

Im Laufe der Arbeit ergaben sich folgende Fragestellung, die weiter betrachtet werden könnten:

4.2.1 Betrachtung weiter Virialkoeffizienten

Bei der Ausarbeitung der Herleitung ergab sich, dass eine Berechnung weiterer Virialkoeffizienten bekannt ist. Somit könnte eine Modellierung mit weiteren Koeffizienten erfolgen. Dabei wäre es interessant zu erfahren, wie viel Koeffizient nötig sind, um den in Abbildung 3.4 gezeigten Verlauf nachzubilden.

4.2.2 Alternative Potenziale

Das Lennard-Jones Potenzial könnte in der Herleitung auch mit einem beliebigen anderen Potenzial ersetzt werden. Interessant wäre hierbei unter anderem die Erweiterung auf ein Potenzial mit Berücksichtigung mehratomiger Moleküle

5 Anhang

Hier befinden sich die zu Berechnung benutzten MATLAB-Skripte. Alternativ werden diese und weitere im Laufe dieser Arbeit verwendeten Dateien über den Link https://github.com/dbuender/Bv_for_Lennard_jones_Fluide auf GitHub erreichbar sein.

5.1 Skript zu Berechnung des Zweiten Virialkoeffizienten

In diesem Skript wird der zweite reduzierte Virialkoeffizient über die reduzierte Temperatur berechnet und anschließend werden verschiedene Graphen zu Analyse erzeugt. es werden folgende Graphen erzeugt:

- Die Mayer-Funktion (Im Skript als My)
- B^* über T^* (Im Skript B_red und T_red)
- Der Realgasfaktor über p^* (Im Skript z und p_red)
- p^* über T^* als Grenzübergang der Werte für welche

```
1 error=0;
2
3 % defin the reduced distanc x = sigma/r
4 x_diff=0.01;
5 x_start=x_diff+0;
6 num.of.kritt_x=1e4; % gives the number of loops, at witch we the programm ...
    will stop. Is to avoid an endlessloop if an error occurs
7 x=(x_start:x_diff:x_diff*num.of.kritt_x)';
8
9 % % defin the reduced Temprature
10 % T_red_diff=1;
11 % T_red_start=T_red_diff+0; % so T will not start at zero
12 % T_red_end=100;
13 % T_red=T_red_start:T_red_diff:T_red_end;
14
```

```

15 % defin the reduced Temprature on a logarithmic scale
16 T_red_start=1;
17 T_red_end=50;
18 n_T_red=1000;
19 c=(log(T_red_end)-log(T_red_start))/n_T_red;
20 T_red=zeros(1,n_T_red);
21 T_red(1)=T_red_start;
22 for n=2:n_T_red
23     T_red(n)=T_red(n-1)*exp(c);
24 end
25
26 % define the used variables for the mayer funktion
27 My_target_diff=1e-10;
28 My_over_x=zeros(num_of_kritt_x,length(T_red));
29
30 % define the used variables for the secondary viralcoefficient
31 B_red_over_T_red=zeros(1,length(T_red));
32
33
34 %=====
35 %             Computaion of B_red by computing Mayers function
36 %=====
37 % Used Equation:
38 % B_red = -3 * intgral over {My-1}*x^2 with x
39 % Mayers function My = exp[-4/T_red*(x^-12+x^-6)]
40
41
42 % in the first loop the reduced Temprature will be varried
43 for i=1:length(T_red)
44
45     % the continuous variable for the next loop
46     n=1;
47     bool_x_reached=0;
48
49     My_over_x(n,i)=exp(-4/T_red(i)*(x(n)^-12-x(n)^-6))-1;
50     n=2;
51     % this Loop should repet till the Mayers function tends close enough to
52     % zero
53     while ~bool_x_reached
54
55         My_over_x(n,i)=exp(-4/T_red(i)*(x(n)^-12-x(n)^-6))-1;
56
57         % if the the Distanc to zero is small enough and a My_over_x has
58         % negativ gradient
59         if My_over_x(n,i)<My_target_diff && My_over_x(n,i)-My_over_x(n-1,i)<0
60             bool_x_reached=1;
61 %             My_over_x(n+1,i)=-2; % the idea was to use it as cutoff to speed ...
62         up integration
63         elseif n==num_of_kritt_x
64             bool_x_reached=1;
65             error=1;
66             warning(['calculations of My was not under set Limit [n=' ...
67                     num2str(n) ',T_red=' num2str(T_red(i)) '] '])
68         end

```

```

67
68     n=n+1;
69
70     end
71
72     % calculation of the integral
73     Bred_over_Tred(i)=-3*trapz(x,My_over_x(:,i).*x.^2);
74
75 end
76 %
77
78 %=====
79 %           Computaion of z
80 %=====
81
82
83 % Variation A
84 %  $z = 1/2 + \sqrt{1/4 + 2/3 * \pi * B_{red} * p_{red} / T_{red}}$ 
85
86 % defin the reduced pressure
87 %     p_red_start=0;
88 %     p_red_end=2;
89 %     n_p_red=100;
90 %     p_red_diff=(p_red_end-p_red_start)/n_p_red;
91 %     p_red=p_red_start:p_red_diff:p_red_end;
92
93 % define the intervall of the reduced pressure on logarithmic scale
94     p_red_start=1e-10;
95     p_red_end=1;
96     n_p_red=1000;
97     c=(log(p_red_end)-log(p_red_start))/n_p_red;
98     p_red=zeros(1,n_p_red);
99     p_red(1)=p_red_start;
100     for n=2:n_p_red
101         p_red(n)=p_red(n-1)*exp(c);
102     end
103
104 % compute z in a Matrix with T_red constant in each row and p_red in each
105 % colum
106 z_over_pred=zeros(length(T_red),length(p_red));
107 for i=1:length(T_red)
108     z_over_pred(i,:) = 1/2 + sqrt(1/4 + 2/3 * pi * Bred_over_Tred(i) .* p_red ...
109         ./ T_red(i));
110 end
111
112 % as funktion of the Temperture
113 %  $z = 1/2 + \sqrt{1/4 + 2 * \pi * B_{red} / (3 * T)}$  p_red
114
115 % can be also obtained by z_over_Tred = z_over_pred'
116 z_over_Tred=zeros(length(T_red),length(p_red));
117 for i=1:length(T_red)
118     z_over_Tred(i,:) = 1/2 + sqrt(1/4 + 2/3 * pi * Bred_over_Tred .* p_red(i) ...
119         ./ T_red);
120 end

```

```

119
120 %=====
121 %           Computaion of p_red.kritt
122 %=====
123 % p_red.kritt is the reduced pressure at wich the computation of z over
124 % Varaiant A is no longer possible
125 %
126 p_red.kritt=zeros(1,length(T_red));
127 p_red.kritt= -3/(8*pi)*T_red./Bred.over_Tred;
128
129 %=====
130 %           Computaion of rho_red.kritt
131 %=====
132 % rho_red.kritt is the reduced pressure at wich the computen of z over
133 % Varaiant A is no longer possible
134 %
135 rho_red.kritt=zeros(1,length(T_red));
136 rho_red.kritt= -3./(4*pi*Bred.over_Tred);
137
138 %=====
139 %           Visualisation
140 %=====
141 %% Mayer funktion
142 figure(1);
143 for i=1:100:length(T_red)
144     y=My_over_x(:,i);
145     temp=300;
146     hold on
147     plot(x(1:temp),y(1:temp))
148 end
149 title(['Mayer-Funktion (T^* = ' num2str(T_red.start) ' ... ' ...
        num2str(T_red.end) ')'])
150 xlabel('$x \ /[-]$', 'Interpreter', 'Latex');
151 ylabel('$M_y \ /[-]$', 'Interpreter', 'Latex');
152 hold off
153
154 %% B_red over T_red
155 figure(2);
156 plot(T_red,Bred.over_Tred);
157 title(['B^*_2 ueber T^*'])
158 xlabel('$T^* \ /[-]$', 'Interpreter', 'Latex');
159 ylabel('$B_{\text{v}}^* \ /[-]$', 'Interpreter', 'Latex');
160
161 % write as txt to print in Latex via pgfplots
162 table = [T_red' Bred.over_Tred'];
163 %output file
164 fid = fopen('B_red.over_T_red.txt','wt');
165 for ii = 1:size(table,1)
166     fprintf(fid,'%g\t',table(ii,:));
167     fprintf(fid,'\n');
168 end
169 fclose(fid);
170
171 %% z over p_red

```

```

172 figure(3);
173 % The Temperatures at which z over p_red will plot
174 T_zplot=[1 2 3 3.41 4 5 6];
175 for i=1:length(T_zplot)
176     hold on
177     %searching for the nearest datapoint to the requested Temperature
178     l=abs(T_red-T_zplot(i))==min(abs(T_red-T_zplot(i)));
179     if abs(T_zplot(i)-T_red(l))>0.1
180         warning('nearest Datapoint was quite far away the Graph might be wrong')
181     end
182
183     plot(p_red(z_over_pred(l,:)>0.5),z_over_pred(l,z_over_pred(l,:)>0.5),'-');
184
185     % write as txt to print in Latex via pgfplots
186     table = [p_red(z_over_pred(l,:)>0.5)' z_over_pred(l,z_over_pred(l,:)>0.5)'];
187     %output file
188     filename=['z_over_p_red_at_T_red-' num2str(T_zplot(i)) '.txt'];
189     fid = fopen(filename,'wt');
190     for ii = 1:size(table,1)
191         fprintf(fid,'%g\t',table(ii,:));
192         fprintf(fid,'\n');
193     end
194     fclose(fid);
195 end
196 title(['Realgasfaktor (T^* = ' num2str(T_zplot(1)) ' ... ' ...
        num2str(T_zplot(length(T_zplot))) ')'])
197 xlabel('$p^* \ / [-]$', 'Interpreter', 'Latex');
198 ylabel('$z \ / [-]$', 'Interpreter', 'Latex');
199 legend('T^* = 1', 'T^* = 2', 'T^* = 3', 'T^*_{Boyle}', 'T^* = 4', 'T^* = 5', 'T^* = 6')
200 hold off
201 %% z over T_red
202 figure(4);
203 % The Temperatures at which z over p_red will plot
204 p_zplot=[0.01 0.1 1];
205 for i=1:length(p_zplot)
206     hold on
207     %searching for the nearest datapoint to the requested pressure
208     l=abs(p_red-p_zplot(i))==min(abs(p_red-p_zplot(i)));
209     if abs(p_zplot(i)-p_red(l))>0.1
210         warning('nearest Datapoint was quite far away the Graph might be wrong')
211     end
212
213     plot(T_red(z_over_Tred(l,:)>0.5),z_over_Tred(l,z_over_Tred(l,:)>0.5),'-');
214
215 end
216 title(['Realgasfaktor (p^* = ' num2str(p_zplot(1)) ' ... ' ...
        num2str(p_zplot(length(p_zplot))) ')'])
217 xlabel('$T^* \ / [-]$', 'Interpreter', 'Latex');
218 ylabel('$z \ / [-]$', 'Interpreter', 'Latex');
219 legend('p^* = 0.01', 'p^* = 0.1', 'p^* = 1')
220 hold off
221
222 %% p_red_kritt over T_red
223 figure(5);

```

```

224 plot(T_red,p_red.kritt);
225 set(gca, 'YScale', 'log')
226 title(['p^*_{kritt}'])
227 xlabel('$T^* \ /[-]$', 'Interpreter', 'Latex');
228 ylabel('$p^* \ /[-]$', 'Interpreter', 'Latex');
229
230 %% rho_red.kritt over T_red
231 figure(6);
232 plot(T_red,rho_red.kritt);
233 set(gca, 'YScale', 'log')
234 title(['rho^*_{kritt}'])
235 xlabel('$T^* \ /[-]$', 'Interpreter', 'Latex');
236 ylabel('$\rho^* \ /[-]$', 'Interpreter', 'Latex');

```

5.2 Skript zu Berechnung der Boyle Temperatur

In diesem Skript werden, mit einem iterativen Suchverfahren, die Nullstelle von dem reduzierten zweiten Virialkoeffizient über die reduzierte Temperatur bestimmt.

```

1 function [T_Boyle_red,error]=find_Boyle_red()
2 % this function will Locate the Boyle Temperature, by using iterative
3 % approach
4
5 error=0;
6
7 % defin the reduced distanc x = r/sigma
8 x_diff=0.01;
9 x_start=x_diff+0;
10 num_of_kritt_x=1e4; % gives the number of loops, at witch we the programm ...
    will stop. Is to avoid an endlessloop if an error occurs
11 x=(x_start:x_diff:x_diff*num_of_kritt_x)';
12
13 % define the used variables for the mayer funktion
14 My_target_diff=1e-10;
15 My_over_x=zeros(num_of_kritt_x,1);
16
17 % define the used variables for the secondary viralcoefficient
18 Bred=-1;
19 Bred.laststep=-1;
20 Tdiff=1;
21 T_Boyle_red=1.5;
22
23 while ~(1e-10>abs(Bred))
24     if Bred*Bred.laststep<0
25         Tdiff=Tdiff/2;
26     end
27     Bred.laststep=Bred;
28
29     if Bred<0
30         T_Boyle_red=T_Boyle_red+Tdiff;

```

```

31     else
32         T_Boyle_red=T_Boyle_red-Tdiff;
33     end
34
35
36     % the continuous variable for the next loop
37     n=1;
38     bool_x_reached=0;
39     % Reset the My_over_x
40     My_over_x=zeros(num_of_kritt_x,1);
41
42     My_over_x(n)=exp(-4/T_Boyle_red*(x(n)^-12-x(n)^-6))-1;
43     n=2;
44     % this Loop should repet till the Mayers funktion tends close enough to
45     % zero
46     while ~bool_x_reached
47
48         My_over_x(n)=exp(-4/T_Boyle_red*(x(n)^-12-x(n)^-6))-1;
49
50         %
51         % wenn der Abstand klein genug ist und eine negative Steigung
52         % vorliegt wird abgebrochen
53         if My_over_x(n)<My_target_diff && My_over_x(n)-My_over_x(n-1)<0
54             bool_x_reached=1;
55             %           My_over_x(n+1,i)=-2; % the idea was to use it as ...
56             %           cutoff to speed up intigration
57         elseif n==num_of_kritt_x
58             bool_x_reached=1;
59             error=1;
60             warning(['calculations of My was not under set Limit [n=' ...
61                     num2str(n) ',T_red=' num2str(T_Boyle_red) ']' ])
62         end
63
64         n=n+1;
65
66     end
67
68     % calculation of the integral
69     Bred=-3*trapz(x,My_over_x(:).*x.^2);
70
71     display(T_Boyle_red)
72     display(Bred)
73 end

```


Literatur

- [1] Thomas Hellweg Gerhard H. Findenegg. *Statistische Thermodynamik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. ISBN: 978-3-642-37872-0.
- [2] Goug-Jen Su. “Modified Law of Corresponding States for Real Gases”. In: *Ind. Eng. Chem* 38.8 (1946), S. 803–806. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50440a018>.
- [3] W. Thomas. “Die Zweiten Virialkoeffizienten von Argon, Krypton, Xenon, Stickstoff und Kohlendioxyd im Temperaturbereich von 0 bis 1200°C”. In: *Zeitschrift für Physik* 147 (1957), S. 92–98.
- [4] Hans-Dieter Wiemhöfer Wolfgang Göpel. *Statistische Thermodynamik*. Franz Spiegel Buch GmbH, Ulm, 2000. ISBN: 3-86025-278-X.