

6. Reale Gase, Flüssigkeiten und kolloidale Suspensionen

6.1 Die Systeme und ihre Paarpotentiale

4) Kolloidale Suspensionen:

:

- Modellsystem für stat. Mechanik
atomare Systeme
(im therm. GG)

Grund: einstellbares Paarpotential

- Realisierung der Hart-Kugel-Flüssigkeit:

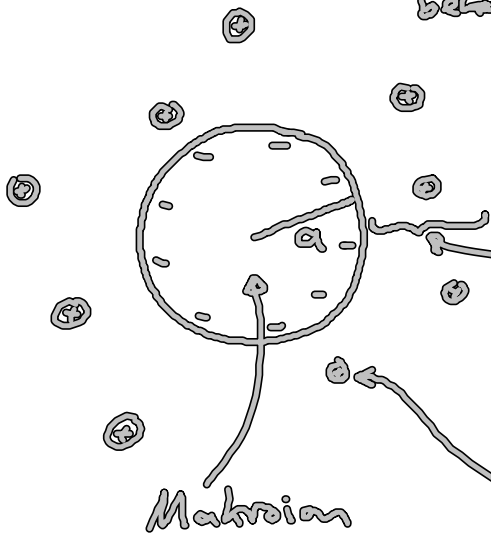
PMMA (Polymethylmethacrylat)-Teilchen + Polymerbürsten
(= Plexiglas)

in organischen (unpolaren) Lösungsmittel



- Ladungsstabilisierte Kolloide:

Bsp: Polystyrol-Kügelchen in H_2O
bekannter Kunststoff (PS)



elektrische Doppellage, Dichte ξ^{-1} , Entropie T
[schirmt Ladung von Kolloid ab \rightarrow
abgeschirmtes Coulombpotential]

Makroion

Gegen-/Mikroionen

(i) abgeschirmte elektrostatische / Coulomb-WW = Yukawa-Potential:

$$V_{el}(r) = \frac{(ze)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{1+\kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (6.5)$$

mit $\kappa^2 = \frac{\sum_i S_{oi} (z_i e)^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}$

mit ze ... effektive Ladung der Kolloide

ϵ_r ... dielektrische Konstante der Flüssigkeit

Bsp: $\epsilon_r = 81$ für H_2O

κ^{-1} ... Debye-Hückel-Abschirmungslänge

$z_i e$... Ladung von Mikroion i

S_{oi} ... Teilchendicke " "

[weit weg von Makroion]

Umschreibung:

führe ein: $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$

... Bjerrum-Länge [Abstand, wo
Coulomb-WW-
energie = $k_B T$
für 2 Elementar-
ladungen]

(6.5) \rightarrow

$$\beta V_{el}(r) = z^2 \lambda_B \left(\frac{e^{-\kappa r}}{1+\kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (6.6)$$

(ii) anziehende van der Waals-WW:

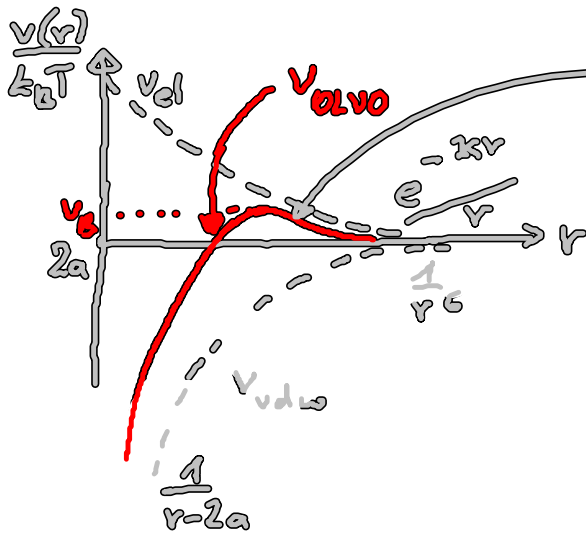
$$V_{vdW}(r) \approx - \frac{A_{eff}}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln\left(1 - \frac{4a^2}{r^2}\right) \right]$$

$$= \begin{cases} \sim -\frac{A}{r^6}, & r \gg 2a \quad \dots \text{Punktteilchen} \\ \sim -\frac{1}{r-2a}, & r \rightarrow 2a \quad \dots \text{„zwei Platten“} \end{cases} \quad (6.7)$$

A_{eff} ... Hamaker-Konstante (Materialkonstante)
einige $k_B T$

(i) und (ii) \rightarrow DLVO - Theorie: (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)

$$V_{DLVO} = V_{el} + V_{vdw} \quad (6.8)$$



Potentialbarriere:

- stabilisiert Suspension, verhindert Koagulation der Teilchen falls $v_0 \gg k_B T$
- Kontrolle von v_0 durch Materialparameter

6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

- Ziel: Erweiterung der idealen Gasgleichung, mit $\rho = \frac{N}{V}$... Teilchendichte

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots \quad (6.9)$$

... Virialentwicklung
 $B_i(T)$... Virialkoeffizienten

a) allgemeiner Weg:

- großes Potential: $\Omega \stackrel{(2.22)}{=} -pV \stackrel{(5.33)}{=} -k_B T \ln Z_G$

↑
große Zustandssumme

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

mit $Z_G \stackrel{(5.31)}{=} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N \quad (6.10)$

wobei Z_N ... kanonische Zustandssumme für N Teilchen

$$z = e^{\beta\mu} \dots \text{Fugazität (6.10a)}$$

• Berechnung der $B_i(T)$:

$$(i) z_G = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N z_N \quad \text{in } \ln z_G \text{ und Entwicklung}$$

mit $\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}$

$$z_0 = e^{\beta 0} = 1!$$

Sortiere,
nach Potenzen
in z

$$\ln z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 \dots \quad (6.11)$$

mit $a_1 = z_1 \sim V$
 $a_2 = z_2 - \frac{1}{2} z_1^2$
 $a_3 = z_3 - z_1 z_2 + \frac{1}{3} z_1^3$

Beweis: rechne nach

(ii) mittlere Teilchenzahl bzw Dichte:

$$\bar{N} = \langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial \ln z_G}{\partial \mu} \quad (6.12)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \mu} = \beta z \quad \bar{N} = a_1 z + 2a_2 z^2 + 3a_3 z^3 + \dots \quad (6.13)$$

mit (6.11)

Umkehrung: $z = c_1 \frac{\bar{N}}{a_1} + c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + c_3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 + \dots \quad (6.14)$

$\sim \bar{N}$

mit $c_1 = 1$

$$c_2 = - \frac{2a_2}{a_1}$$

$$c_3 = 8 \frac{a_2^2}{a_1^2} - 3 \frac{a_3}{a_1}$$

[Beweis: (6.14) in (6.13), Koeffizientenvergleich für $(\frac{N}{a_1})^i$]

(iii) Virialentwicklung in $\rho = \frac{N}{V}$:

$\xrightarrow{\substack{(6.14) \text{ in} \\ (6.11) \rightarrow (6.10)}}$

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots$$

mit $B_2 = -V \frac{a_2}{a_1^2} = V \left(\frac{1}{2} - \frac{z_2}{z_1} \right)$

$$B_3 = V^2 \left(4 \frac{a_2^2}{a_1^4} - 2 \frac{a_3}{a_1^3} \right)$$

$$= V^2 \left(\frac{1}{3} - 2 \frac{z_2}{z_1} + 4 \frac{z_2^2}{z_1^2} - 2 \frac{z_3}{z_1} \right)$$

(6.15)

.. Ergebnis gültig klassisch und in QM

b) klassischer Grenzfall:

• kanonische Zustandssumme:

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

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

$$\rightarrow Z_N(T, V) = \frac{1}{\lambda^{3N}} Q_N(T, V)$$

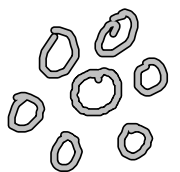
mit $Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta V_N(r^N)} d^{3N} r$
 ... Konfigurationsanteil von Z_N

$\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$... thermische Wellenlänge

(6.16)

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

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



$$\rightarrow z_n = \left(\frac{\nu}{\lambda}\right)^n \frac{1}{n!}$$