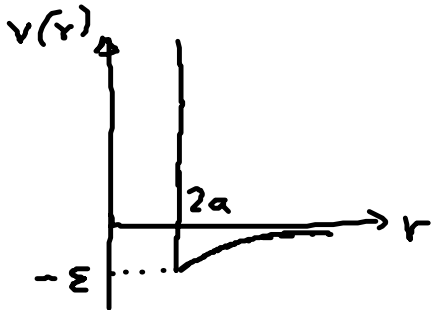


6.3 Die van-der-Waals-Gleichung

(i) Herleitung (mikroskopisch!):

• vereinfachtes Potential (statt Lennard-Jones):

$$v(r) = \begin{cases} +\infty, & \text{für } r < 2a \text{ (harte-Kugel-Abstoßung)} \\ -\epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6, & \text{für } r > 2a \text{ (van der Waals Anziehung)} \end{cases}$$



• Virialkoeffizient:

$$B_2(T) \stackrel{(6.26)}{=} -2\pi \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1)$$

$$= -2\pi \left[\int_0^{2a} dr r^2 (-1) + \int_{2a}^\infty dr r^2 \left(e^{-\beta \epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6} - 1 \right) \right]$$

Grenzfall
hoher Temp
↓
 $\beta\epsilon \ll 1$

$$= 2\pi \left(\frac{8a^3}{3} - \frac{8a^3}{3} \beta\epsilon \right)$$

$$\rightarrow \boxed{B_2(T) = 4 \times \frac{4\pi}{3} a^3 (1 - \beta\epsilon) = b_0 (1 - \beta\epsilon)} \quad (6.28)$$

↑
4x Eigenvolumen

• Zustandsgleichung (6.9):

$$\frac{p}{k_B T} = \rho \left[1 + b_0 \left(1 - \frac{\epsilon}{k_B T} \right) \rho \right] \quad (6.29)$$

Um-
schreibung $\frac{1}{k_B T} (p + b_0 \epsilon \rho^2) = \rho (1 + b_0 \rho) \approx \frac{\rho}{1 - b_0 \rho} = \frac{N}{V - Nb_0}$

→

$$(P + \frac{a}{v_0^2})(v_0 - b_0) = k_B T$$

(6.30)

mit $v_0 = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$... verfügbares Volumen pro Teilchen

$a = b_0 z$, b_0 ... van der Waals Parameter

... van der Waals - Gleichung

(1) vgl. mit $P_{id} v_{0, id} = k_B T$... ideales Gas

$V - Nb_0$

Anziehung der Gasatome verkleinert realen Druck

verfügbares Volumen ist um b_0 reduziert



ausgeschlossenes Volumen $8 \times \frac{4\pi}{3} a^3 = 2 \times b_0$

(2) $v(r) \sim \frac{1}{r^6} \rightarrow B_2(T)$ endlich

$v(r) \sim \frac{1}{r^3} \rightarrow B_2(T) = \infty$

Achtung bei weitreichenden Potentialen

(3) Gültigkeit von (6.29)?

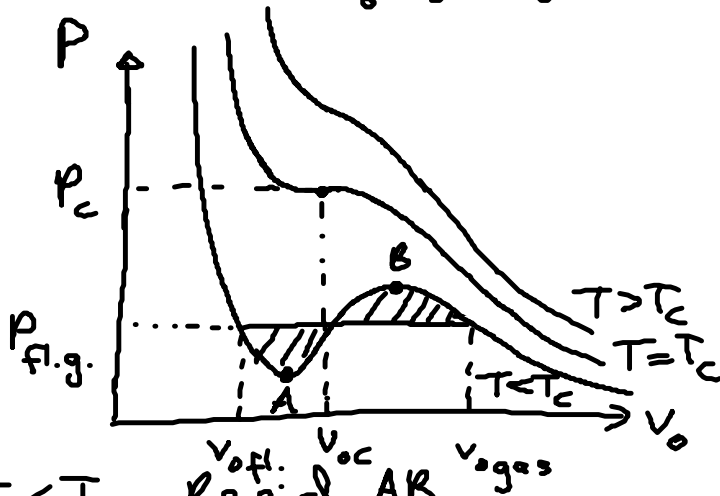
$$b_0 \rho = \frac{b_0}{v_0} \approx 10^{-3} \ll 1$$

↑
reale Gase

(4) $T \rightarrow 0$: $B_2(T)$ divergiert: Hinweis: wegen attraktiver Wechselwirkung Phasenübergang zu flüssigem Zustand!

(ii) Bedeutung:

• Isotherme:
$$p = \frac{k_B T}{v_0 - b_0} - \frac{a}{v_0^2}$$



(1) $T < T_c$: Bereich AB

isotherme Kompressibilität:
$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T < 0$$

→ Deutung:

Instabilität: Bildung von Regionen hoher und niedriger Dichte

= Phasenseparation

= Koexistenz von flüssiger und gasf. Phase

Maxwell-Konstruktion:

Phasenkoexistenz:
$$\mu_{fl} = \mu_{gas} \xrightarrow{\text{o.B.}} \int_{v_{0,fl.}}^{v_{0,gas}} (P(v_0) - p_{fl.g.}) dv_0 = 0$$

→ $P_{fl.g.}$

also: Phasenübergang 1. Ordnung
bei $P = P_{fl.g.}$

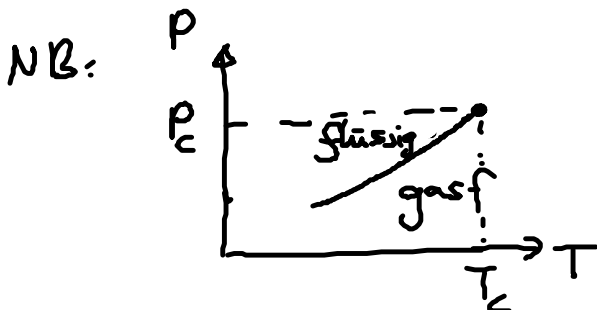
(2) $T = T_c$: $\kappa_T = \infty$ → kleine Druckschwankungen
erzeugen große Volumen-/Dichte-
schwankungen

≙ kritische Opaleszenz

(Lichtstreuung an Dichteschwankungen
→ Flüssigkeit ist trüb)

Phasenübergang 2. Ordnung bei (P_c, T_c)

(3) $T > T_c$: kein Phasenübergang



• Gesetz der korrespondierenden Zustände:

$$\left. \begin{aligned} P_c &= \frac{a}{27b_0^2} \\ V_{0c} &= 3b_0 \\ T_c &= \frac{8a}{27b_0} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{reduzierte} \\ \text{Variable} \end{array} \rightarrow \begin{aligned} P_r &= P/P_c \\ V_r &= V_0/V_{0c} \\ T_r &= T/T_c \end{aligned}$$

o.B.

$$P_r = \frac{8}{3} \frac{T_r}{V_r - \frac{1}{3}} - \frac{3}{V_r^2} \quad (6.31)$$

... materialunabhängige
Zustandsgleichung
= Masterkurve

Bsp: $\frac{3}{8} \frac{P_r V_r}{T_r}$ als Fkt. von P_r ,

Parameter T_r

s. Bild

nahem universelles Verhalten!

- kritischer Punkt:

$$\frac{p_c v_c}{k_B T_c} = \begin{cases} \frac{3}{8} = 0.375 \dots \text{van der Waals} \\ 0.28 - 0.33 \dots \text{experimentell} \end{cases}$$

→ universelles Verhalten nur von Gruppen g gleichwertiger Atome! (Abhängig vom Paarpotential)

- universelles Verhalten am kritischen Pkt.: s. Übungen

6.4. Die Paar- / radiale Verteilungsfunktion und ihre Messung

- Ziel: Methode zur Beschreibung der Struktur von Flüssigkeit und Kolloiden
→ mehr Info über System als durch Virialentwicklung für P

a) Definition

- kanonisches (NVT) Ensemble:

$$P_N(\underline{r}^N) = \frac{e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)}}{N! Q_N(T, V)} \quad (6.32)$$

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

... Wahrscheinlichkeitsdichte für N Teilchen an Orten $\underline{r}^N = \{r_1, \dots, r_N\}$

NB: nach Integration über Impulse [s. Kap. 6.2 a)]

Normierung: $\int d\underline{r}^N P_N(\underline{r}^N) = 1!$

• Führe ein:

n -Teilchendichte:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int d^3r_{n+1} \dots d^3r_N P_N(\mathbf{r}^N) \quad (6.33)$$

Möglichkeit Wahrscheinlichkeits-
 n -Teilchendichte für n Teilchen an Orten \mathbf{r}^n
aus N zu wählen

$$\text{Normierung: } \int d^3r_1 \dots d^3r_n \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (6.34)$$

Bemerkungen:

(1) $n=1$: $\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}) \dots$ Teilchendichte

denn: $\int \rho(\mathbf{r}) d^3r \stackrel{(6.34)}{=} N$