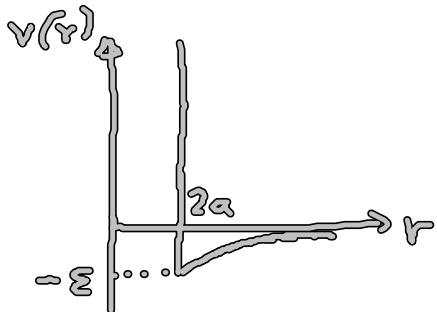


6.3 Die van-der-Waals-Gleichung

(i) Herleitung (mikroskopisch!):

• vereinfachtes Potential (statt Lennard-Jones):

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



• Virialkoeffizient:

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

$$= -2\pi \left[\int_0^{2a} dr r^2 (-1) + \int_{2a}^\infty dr r^2 \underbrace{\left(e^{-\beta \varepsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6} - 1 \right)}_{\approx \beta \varepsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6}, \beta \varepsilon \ll 1 \right]$$

Grenzfall
hoher Temp
↓
βε ≪ 1

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

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

↑
4x Eigenvolumen

• Zustandsgleichung (6.3):

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

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

→

$$\left(P + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b_0) = k_B T \quad (6.30)$$

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

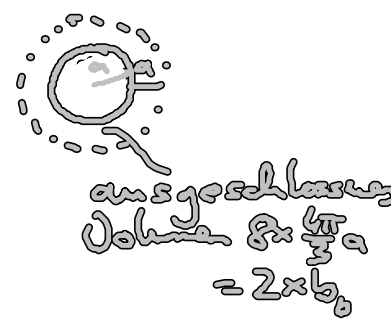
$a = b_0 \varepsilon$, b_0 ... van der Waals Parameter
 .. van der Waals - Gleichung

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

$$V - Nb_0$$

Anziehung der Gasatome verkleinert realen Druck

verfügbares Volumen ist um b_0 reduziert



(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) Galtigkeit von (6.29)?

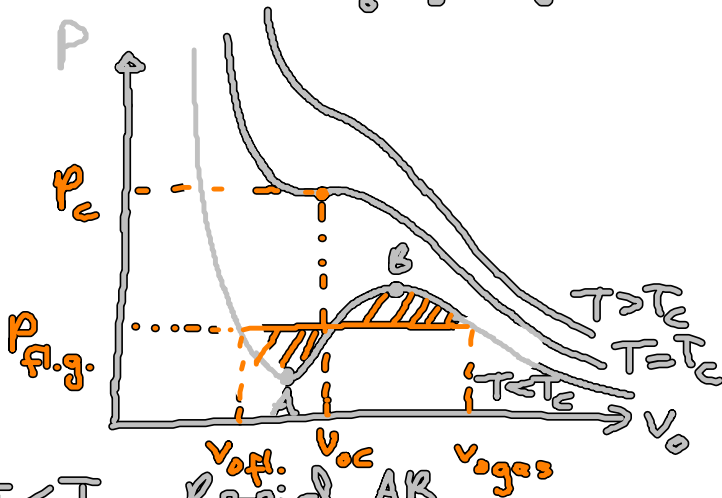
$$b_0 \rho = \frac{b_0}{v_0} \approx 10^{-3} \ll 1$$

reale Gase

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

(ii) Be deutung:

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



(1) $T < T_c$:

Bereich AB

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

→ Deutung:

Instabilität: Bildung von Regionen hoher und niedriger Dichte

= Phasenseparation

= Koexistenz von flüssiger und gasf. Phase

Maxwell-Konstruktion:

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

→ $P_{fl.g.}$

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

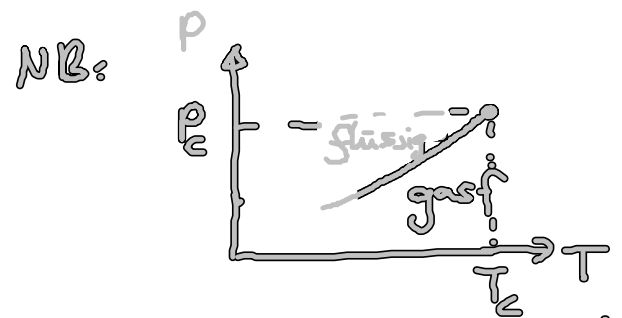
(2) $T = T_c$: $\kappa_T = \infty$ → kleine Druckschwankungen
erzeugen große Volumens-/Dichteschwankungen

≙ 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:

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

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

natur universelles Verhalten!

- kritischer Punkt:

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

→ universelles Verhalten nur von Gruppen g (bid. vert. Atome! (Abhängig vom Paarpotential))

- universelles Verhalten am kritischen Pt.: 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 Virialendruck für P

a) Definition

- kanonisches (NVT) Ensemble:

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

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

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

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

Normierung: $\int dr^N P_N(r^N) = 1!$

• Führe ein:

n -Teilchendichte:

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

Möglichkeit Wahrscheinlichkeits-
 n -Teilchendichte für n Teilchen an Orten r^n
aus N zu wählen

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

Bemerkungen:

(1) $n=1$: $g_N^{(1)}(r_1) = g(r)$... Teilchendichte

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