

Vielentwicklung

$$\beta P = \beta + \beta_2(T) \rho^2 + \mathcal{O}(\rho^3)$$

↑ 2. Virial Koeffizient

$$\beta_2(T) = - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} (e^{-\beta u(r)} - 1)$$

↑ Paarpotential

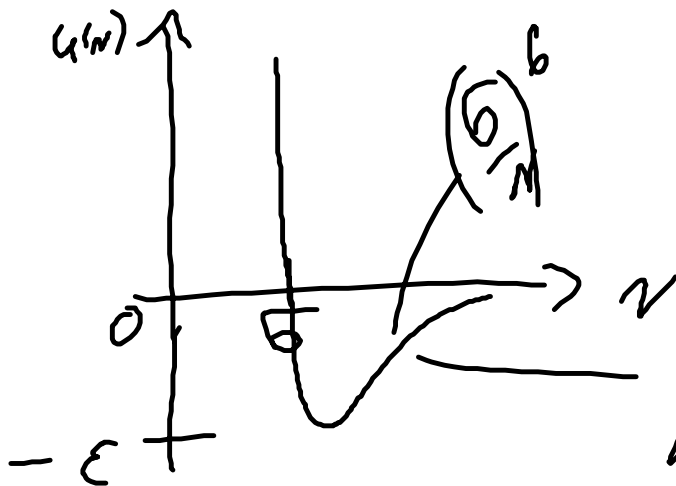
Harte Kugel ($u(r) = \begin{cases} \infty, & r < b \\ 0, & r > b \end{cases}$)

$$\Rightarrow \beta_2(T) = \dots = \frac{2\pi}{3} b^3 = 4 V_{HK} \quad \text{Temperatur-} \\ \text{unabhängig!}$$

gilt auch für alle höheren Virialkoeffizienten!

(Lennard-Jones-Potential

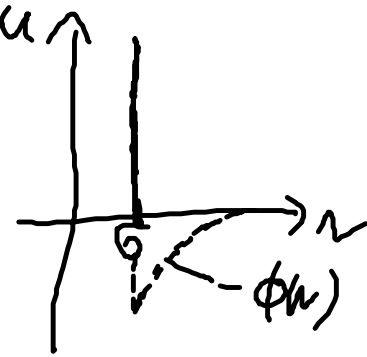
$$u(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{b}{r}\right)^{12} - \left(\frac{b}{r}\right)^6 \right)$$



quantenmechanisch
begründet: induzierte
Dipol-Dipol-Wechselwirkung!

c) Vereinfachtes Lennard-Jones Potential

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\phi(r), & r > \sigma \end{cases}$$



ansatz ist unbestimmt
 positiv und konvergenzrechtig
 (fällt schneller ab als $1/r^4$)

2. Virial Koeffizient

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

$$= -2\pi \int_0^{\sigma} dr r^2 (e^{-\beta u} - 1) - 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta u} - 1)$$

Harte Kugel!

$$= -\frac{2\pi}{3} \sigma^3 - 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 (e^{+\beta \phi(r)} - 1)$$

Taylorentwicklung:

$$\frac{\phi}{k_B T} = \beta \phi \ll 1$$

attraktive WW sind schwach
 \Leftrightarrow Temperatur ist hoch!

$$e^{\beta\phi(n)} - 1 \approx 1 + \beta\phi(n) + \mathcal{O}(\beta\phi)^2 - 1$$

$$\approx \beta\phi(n)$$

Hochtemperaturentwicklung!

$$\Rightarrow \mathcal{B}_2(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 - 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dn n^2 \beta\phi(n)$$

auswerten!

$$(z.B. \beta\phi(n) = \left(\frac{\sigma}{n}\right)^6)$$

van-der-Waals
Wechselwirkung

führt zu

$$b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4 V_{HK}$$

Eigenes Volumen
Hart-Kugel

$$a = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \phi(r)$$

$$\left. \begin{array}{l} b > 0 \\ a > 0 \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow B_2(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$

Betrag der
Republia

Betrag der
Attraktion

Verbindung zur Van-der-Waals
Zustandsgleichung

setze $B_2(T) = b - \frac{a}{k_B T}$ in die Virialentwicklung
ein: (bis zu 2. Ordnung)

$$k_B T = p + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) p^2 \quad | : p$$

$$\frac{k_B T}{p} = 1 + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) p$$

Republiere WW führen zu Druckverhöhung
Attraktion " " " 'Druckerniedrigung'

führt ein:

$$v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$$

Spezifische Volume

\Leftrightarrow mittleres Volumen, das einem Teilchen zur Verfügung steht

$$\Rightarrow p v = k_B T + \frac{k_B T b}{v} - \frac{a}{v}$$

$$p v = k_B T \left(1 + \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{v} \quad (*)$$

Nehme nun an, dass

$$v \gg b$$

↳ Mats für das
Eigenvolume!

genugfähig für kleine Dichte!

benutze

$$\frac{1}{1-x} \approx 1 + x + O(x^2)$$

↑
x klein

hier:
 $x = \frac{b}{v} \ll 1$

damit:

$$\left(1 + \frac{b}{v}\right) \approx \frac{1}{1 - \frac{b}{v}}$$

b/v << 1

Einsetzen in (*)

$$p v = \frac{k_B T}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{v}$$

Van-der-Waal-
Zustandsgleichung!

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2}} \Leftrightarrow \boxed{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = k_B T}$$

Vergleiche das mit der
Zustandsgleichung eines idealen Gases

$$p^{id} v = k_B T$$

man sieht:

- Statt v tritt das "reduzierte freie Volumen"
 $v-b$ auf
- bei festem v und b wird der Druck um
den Term $-\frac{a}{v^2}$ verkleinert ($a > 0!$)

→ attraktive Wechselwirkungen
erniedrigen den Druck!

Bemerkung:

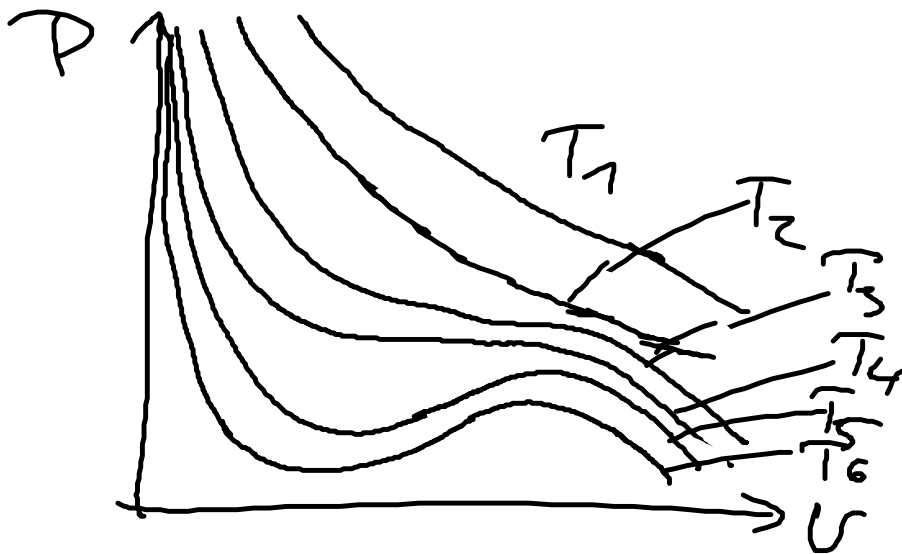
Die Van-der-Waals-Gleichung ist ein Beispiel
einer Molekularfeldtheorie für wechselwirkende

Systeme (wie die Molekularfeldtheorie
("Weitz'sche Theorie") des Ferromagnetismus)

V.5. Van-der-Waals-Theorie für den Phasenübergang eines Gases in eine Flüssigkeit (Vander Waals)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T$$

betrachte zunächst Isothermen des Drucks, also $p(v)$ für festes T (und feste Parameter a, b)



$$T_1 > T_2 > \dots > T_6$$

Bemerkung

für alle T gilt:

- Kleines $v \hat{=}$ großes P
 - großes $v \hat{=}$ kleines P
- } plausibel!

• Temperatur abhängigkeit

→ hohe Temperatur (z.B. T_1)

$p(v)$ nähertungsweise wie im ideale Gas

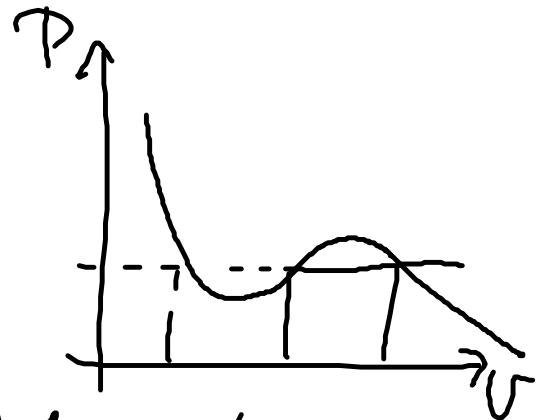
$$p v = k_B T$$

und: Zu jedem T gibt es genau ein v !!

niedrige Temperaturen (T_4, T_5, T_6)

Auftreten von van-der-Waals loops

Zu jedem P gibt es drei
spezifische Volumina



mathematische Grund:

van-der-Waals-Gl. ist kubisch in v !

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T$$

ausmultiplizieren und mit $\frac{v^2}{p}$ multiplizieren

$$\Rightarrow v^3 - v^2\left(b + \frac{k_B T}{p}\right) + v \frac{a}{p} = 0$$

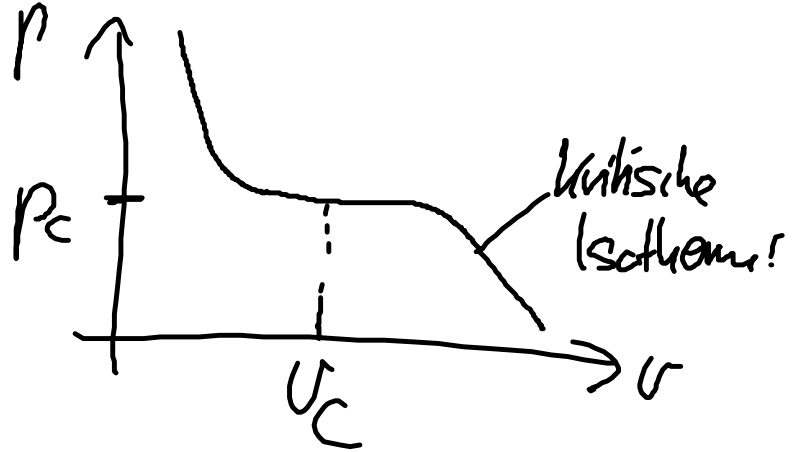
Zwischen dem Tieft- und Hochtemperaturbereich gibt es eine sogenannte

Kritische Temperatur (T_c), bei der
alle 3 Lösungen für v zusammenfallen

hier gilt

$$P = P_c$$

$$v = v_c$$



Zusammenhang mit dem "milkshakeschen"
(Wechselwirkung-) Parameter a, b

Ausgangspunkt:

$$P = \frac{v_b T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Am sogenannten kritischen Punkt gilt:

$$\text{Extremum } \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{v_c, T_c} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow v_c = 3b$$

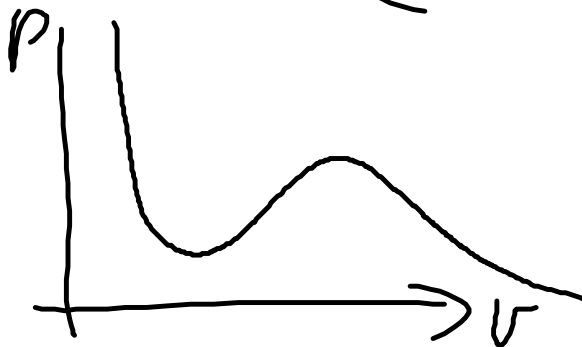
$$\text{Wendepunkt } \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \Big|_{v_c, T_c} \stackrel{!}{=} 0$$

$$v_c T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Betrachte Zusammenhang zur
hydrodyn. Stabilität

Betrachte zunächst $T < T_c$



Loop \Leftrightarrow es gibt so viele Bereiche
mit $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$ und $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$!
(gibt es nicht bei $T > T_c$!)

$\frac{\partial p}{\partial v} < 0 \Leftrightarrow$ Vergrößerung des
spezif. Volumens
führt zu Verkleinerung
des Drucks
— plausibel!

$\frac{\partial p}{\partial v} > 0$??

instabiles System!

betrachte dazu isotherme Kompressibilität

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_{T, N}$$

$v = \frac{V}{N}$, N konstant

$\Rightarrow \chi_T^{-1} = -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T, N}$

$$= -V \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T \frac{\partial v}{\partial V} \Big|_N$$

$$= -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T$$

Damit folgt:

Im Bereich $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ wird

χ_T^{-1} und damit auch χ_T

negativ !

Widerspricht thermodyn. Stabilität

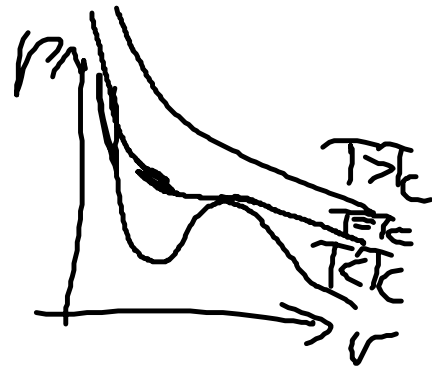
(sowie die Tatsache, dass χ_T Teilchenzahl-Fluktuation entspricht

$$\chi_T \sim \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \quad \text{im großkanon. Ensemble!}$$

Wie soll man mit den

Bereiche $\frac{dp}{dv} > 0$ im

van-der-Waals-Loop umgekehrt?



Bedeutet am Unt. Punkt gilt:

$$\frac{dp}{dv} = 0 \Leftrightarrow \chi_T^{-1} = 0$$

$$\chi_T \rightarrow \infty$$

Kompressibilität divergiert

(daher der Begriff unphys.!)

Zum Tieftemperaturbereich

Bedeutet die das Auftreten instabiler

Bereiche, dass die Theorie hier versagt. >

Nein!

Diese Bereiche zeigen nur an, dass das System hier nicht mehr als eiphasiges System existieren kann !!

Stattdessen: Koexistenz zweier Phasen, nämlich Gas und Flüssigkeit

Wie findet man nun die spezifische Volumina v , die für eine bestimmte Temperatur $T < T_c$ die beiden koexistierenden Phasen beschreiben?

V. 6. Maxwell Konstruktion

Vorbemerkung: 2 Phasen einer (ein Komponentigen) Substanz sind im thermodyn. Gleichgewicht falls:

$$T_1 = T_2 \quad \left(\begin{array}{l} \text{Wärmeaustausch} \\ \text{Temperatur} \end{array} \right)$$

$$P_1 = P_2 \quad (\text{Volumen- austausch})$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (\text{Teilchenaustausch})$$

benutze diese Bedingungen nun zur Beschreibung der Phasenkoexistenz zw. Gas und Flüssigkeit in der van-der-Waal-Theorie

betrachte feste Temperatur $T < \bar{T}$

Zunächst

$$\mu_G = \mu_{FL}$$

↑ ↑
Gas Flüssigkeit

benutzt $\mu = \frac{F + PV}{N}$ (da $J = F - \mu N$
 $= -PV$
↑ Gibbs-Duhamel)

$$\frac{F_G + P_G V_G}{N_G} = \frac{F_{Fl} + P_{Fl} V_{Fl}}{N_{Fl}}$$

benutzt jetzt

$$P_G = P_{Fl} \quad (\text{Koexistenzbedng.})$$

und setzt $N_{Fl} = N_G = N$

(kann man machen, da das
Volumen immer mal hier ist
und $v = \frac{V}{N}$)

$$\Rightarrow F_G + P V_G = F_{Fl} + P V_{Fl}$$

$$\Rightarrow P(V_{Te} - V_G) = I_G - I_{Te}$$