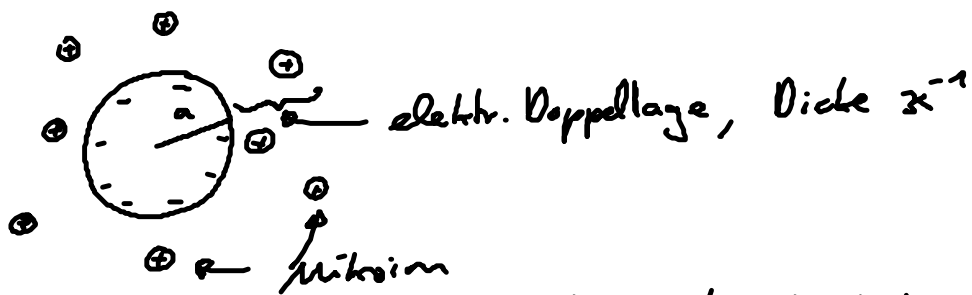


b) Kolloidale Suspensionen

• Ladungsstabilisierte Kolloide



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

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

mit $\kappa^2 = \frac{\sum_i \rho_{0i} (z_i e)^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}$

mit ze ... effektive Ladung der Kolloide

ϵ_r ... dielektrische Konstante der Flüssigkeit

Bsp: $\epsilon_r = 81$ für H_2O

κ^{-1} ... Debye-Hückel-Abschirmlänge

$z_i e$... Ladung von Mikroion sorte i

ρ_{0i} ... Teilchendichte " " [weit weg von Mikroion]

Umschreibung:

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

... Bjerrum Länge

$$(6.5) \rightarrow \beta V_{el}(r) = z^2 \lambda_B \left(\frac{e^{\kappa a}}{1+\kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (6.6)$$

(ii) anziehende van der Waals - WW

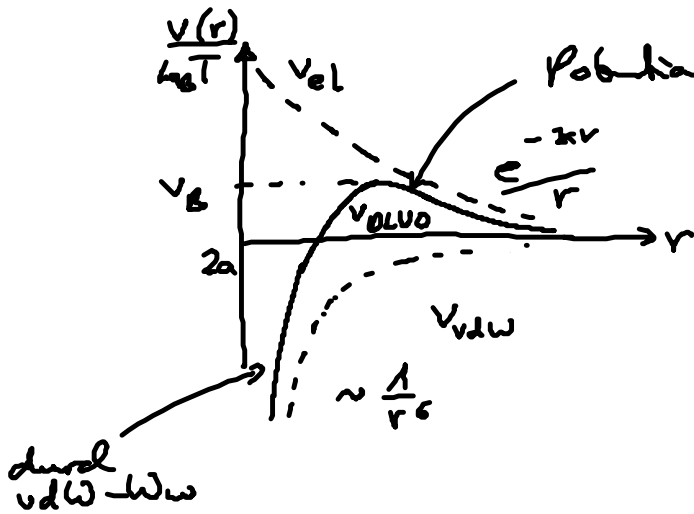
$$v_{vdw}(r) \approx -\frac{A_{eff}}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln\left(1 - \frac{4a^2}{r^2}\right) \right] \quad (6.7)$$

$$= \begin{cases} \sim -\frac{1}{r^6}, & r \gg 2a \quad \dots \text{ "Punktteilchen" } \\ \sim -\frac{1}{r-2a}, & r \rightarrow 2a \quad \dots \text{ "zwei Platten" } \end{cases}$$

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 Suspensionen, verhindert Koagulation der Teilchen falls $v_B \gg k_B T$
• Kontrolle von v_B durch Materialparameter

6.2 Die Virialentwicklung für reale Gase

• Ziel: Erweiterung der idealen Gasgl., 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:

$$\Omega \stackrel{(2.22)}{=} -PV \stackrel{(5.31)}{=} -k_B T \ln Z_G$$

große Zustalsumme

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

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 Zustalsumme für N Teilchen
 $z = e^{\beta \mu}$... Fugazität (6.10a)

• Berechnung der $K_i(T)$:

(i) $Z_G = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N$ in $\ln Z_G$ und Entwicklung
 $z_0 = e^{\beta \mu} = 1$ mit $\ln(1+x) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{x^m}{m}$

Sortiere
nach
Potenzen in z

$$\ln Z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3$$

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: $\ln(1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m} (z^1 z_1 + z^2 z_2 + z^3 z_3 + \dots)^m$

(bis z^3) = $\underbrace{z z_1 + z^2 z_2 + z^3 z_3}_{m=1} - \frac{1}{2} \underbrace{(z^2 z_1^2 + 2 z^3 z_1 z_2)}_{m=2} + \frac{1}{3} z^3 z_1^3 + \dots$

(ii) mittlere Teilchenzahl bzw. Dichte:

$$\bar{N} = \langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}$$

$$z = e^{\beta \mu} \quad \frac{\partial z}{\partial \mu} = \beta z \quad \text{mit (6.11)} \quad \bar{N} = a_1 z + 2a_2 z^2 + 3a_3 z^3 + \dots \quad (6.13)$$

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

$\bar{N} \rightarrow \text{Erwidung von } z \text{ nach } \rho!$

$$\text{mit } c_1 = 1, \quad c_2 = -\frac{2a_2}{a_1}, \quad c_3 = 8\frac{a_2^2}{a_1^2} - 3\frac{a_3}{a_1}$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\bar{N}}{a_1} &= c_1 \frac{\bar{N}}{a_1} + c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + c_3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 + \dots \\ &+ \frac{2a_2}{a_1} \left[c_1^2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + 2c_1 c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 + \dots \right] \\ &+ \frac{3a_1}{a_1} c_1^3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 + \dots \end{aligned}$$

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

(6.14) in (6.11)
in (6.10)

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots \\ \text{mit } B_2 &= -V \frac{a_2}{a_1^2} = V \left(\frac{1}{2} - \frac{z_2}{z_1^2} \right) \\ B_3 &= V^2 \left(4 \frac{a_2^2}{a_1^4} - 2 \frac{a_3}{a_1^3} \right) \\ &= V^2 \left(\frac{1}{3} - 2 \frac{z_2^2}{z_1^2} + 4 \frac{z_2^2}{z_1^4} - 2 \frac{z_3}{z_1^3} \right) \end{aligned} \quad (6.15)$$

... Ergebnis gültig klassisch und in QM

$$\begin{aligned} \text{[Beweis: } \frac{P}{k_B T} &= \frac{1}{V} \left[a_1 \underbrace{\left(c_1 \frac{\bar{N}}{a_1} + c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + c_3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^3 \right)}_{z^1} \right. \\ &+ a_2 \underbrace{\left(c_1 \frac{\bar{N}}{a_1} + c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1}\right)^2 + \dots \right)^2}_{z^2} \\ &+ a_3 \underbrace{\left(c_1 \frac{\bar{N}}{a_1} + \dots \right)^3}_{z^3} \dots \left. \text{etc} \right] \end{aligned}$$

b) Klassischer Grenzfall

• kanonische Zustandssumme:

$$Z_N \stackrel{(S.M.)}{=} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}r d^{3N}p e^{-\beta H} \quad \text{mit } H = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m} + U_N(\underline{r}^N)$$

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

$$\begin{aligned} \rightarrow Z_N(T, V) &= \frac{1}{\lambda^{3N}} Q_N(T, V) \\ \text{mit } Q_N(T, V) &= \frac{1}{N!} \int e^{-\beta U_N(\underline{r}^N)} d^{3N}r \\ &\dots \text{ Konfigurationsanteil von } Z_N \\ \lambda &= \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \dots \text{ thermische Wellenlänge} \end{aligned} \quad (6.16)$$

Bem: (i) $N=1$: $U_1(\underline{r})=0 \rightarrow Q_1=V \rightarrow Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$

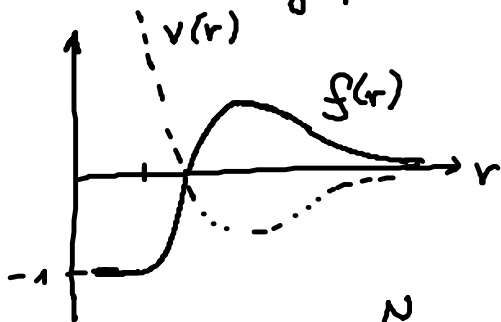
(ii) ideales Gas: $U_N(\underline{r}^N)=0 \rightarrow Q_N = \frac{V^N}{N!}$
 $\rightarrow Z_N^0 = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \frac{1}{N!}$

• systematische Beedg von Q_N und $\ln Z_G$

für Paarpotential $v(r)$:

(i) Wähle Mayer-Funktion als Entwicklungsparameter:

$$f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1 \quad (6.18)$$



gut für kurzreichweitige Potentiale
 mit $\frac{1}{V} \int d^3r f(r) < 1$

(ii) mit $U_N(\underline{r}^N) = \sum_{i < j} v(r_{ij})$ mit $e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})} = \prod_{i < j} \frac{e^{-\beta v(r_{ij})}}{1 + f_{ij}}$

$$\stackrel{(6.16)}{\rightarrow} Q_N = \frac{1}{N!} \int d^{3N}r \prod_{i < j} (1 + f_{ij})$$

$$= \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) \quad (6.19)$$

mit $f_{ij} = f(r_{ij})$

(iii) Cluster-Integral: $\int d^{3N} r \sum_{i < j} \sum_{k < l} \dots f_{ij} f_{kl} \dots$ (6.20)

graphische Darstellung:

- ... Vertex/Teilchen mit Position r_i
- ... Bindung = f_{12} zwischen r_1 und r_2

Integral	Graph	
1	•	
f_{12}	• — •	
$f_{12} f_{23}$	• — • — •	verbunden
$f_{12} f_{34}$	• — • • — •	nicht verbunden (zerfallen in verbundene Graphen)

wichtig sind Cluster mit verbundenen Graphen

$$b_j(T) = \frac{1}{n_j! V} \sum \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_{n_j} \prod_{k < l \leq n_j} f_{kl} \quad (6.21)$$

Knoten

n_j ... Zahl der Vertices / Teilchen

\sum ... Permutation der Teilchen Coord. (s.u.)

baue daraus alle möglichen Cluster-Integral zusammen!