

6.3 Die van-der-Waals Gleichung

a)

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

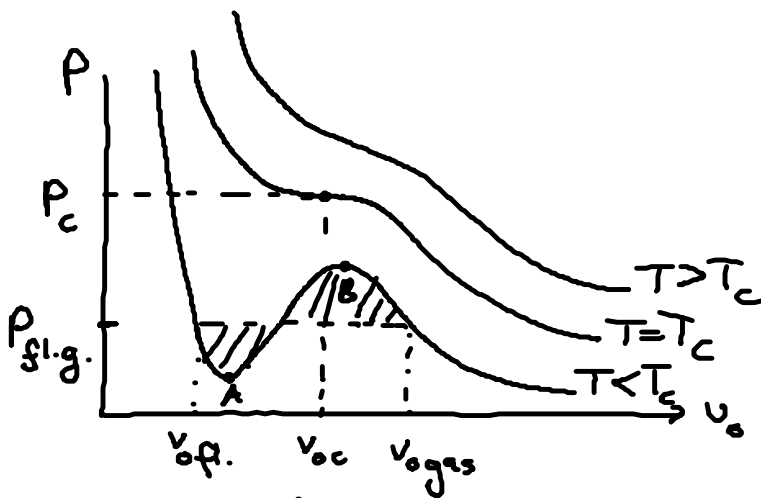
mit $v_0 = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$... Volumen pro Teilchen

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

(6.30)

b) Bedeutung:

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



(1) $T < T_c$: Bereich AB

isotherme Kompressibilität.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T < 0 \quad \text{⚡}$$

→ Densität

Instabilität: Bildung von Regionen hoher und niedriger Dichte

= Phasenseparation

= Koexistenz von flüssiger und gasf. Phase

Maxwell-Konstruktion

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

$$\longrightarrow P_{fl.g.}$$

also: Phasenübergang 1. Ordnung

bei $P = P_{fl.g.}$

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

$$\left. \begin{aligned} P_c &= \frac{a}{27b_0^2} \\ v_{0c} &= 3b_0 \\ T_c &= \frac{8a}{27b_0} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{reduzierte} \\ \text{Variable} \\ \longrightarrow \\ P_r = P/P_c \\ v_r = v_0/v_{0c} \\ T_r = T/T_c \end{array}$$

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

... materialunabhängige Zustandsgleichung = Masterkurve

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

s. Bild [Schwab. Fig. 5.16 / S. 254]

haben universelles Verhalten

- kritischer Pkt.:

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

→ universelles Verhalten von Gasen
gleichwertiger Atome!

- universelles Verhalten am kritischen Pkt.: s. Übung

6.4 Die Paar-/radiale Verteilungsfunktion und ihre Messung

- Ziel: Methode zur Beschreibung der Struktur von Flüssigkeiten und Kolloiden

→ mehr Info über System als durch Virialdruck $\rho = P$

a) Definition

- kanonisches (NVT) Ensemble:

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

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

... Wahrscheinlichkeitsdichte für N Teilchen
an Orten $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$

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

• Fürte ein:
 n - Teilchendichte:

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

„Möglid-
 keiten n
 Teilchen aus“
 N zu wählen
 „Wahrscheinlichkeitsdichte
 für n Teilchen an Orten \underline{r}^n “

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

Bemerkungen:

(1) $n=1$: $g_N^{(1)}(\underline{r}_1) = g(\underline{r}) \dots$

dem $\int g(\underline{r}) d^3 r = N \quad (6.34)$

(2) $n=2$: $\iint d^3 r_1 d^3 r_2 g_N^{(2)}(\underline{r}^2) = N(N-1) \dots$ Zahl der Teilchenpaare

(3) homogenes System:

$$g_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) = g_N^{(n)}(\underline{r}_1 + \underline{z}, \dots, \underline{r}_n + \underline{z})$$

$\underline{z} \dots$ beliebiger Verschiebungsvektor

Bsp: $n=1$: $g(\underline{r}) = g = \frac{N}{V}$

$n=2$: $g_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = g_N^{(2)}(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$

NB: kein Kristall

berechne mit
 $P_N(\underline{r}'_1, \dots, \underline{r}'_1, \dots, \underline{r}'_N)$

(4) alternative Definition:

$$g_N^{(n)}(\underline{r}^n) = \left\langle \sum_{i \neq j \neq \dots \neq s}^N \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}'_i) \delta(\underline{r}_2 - \underline{r}'_j) \dots \delta(\underline{r}_n - \underline{r}'_s) \right\rangle \quad (6.35)$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \left\langle \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}'_1) \delta(\underline{r}_2 - \underline{r}'_2) \dots \delta(\underline{r}_n - \underline{r}'_n) \right\rangle$$

Beweis: klar!

(5) ideales Gas: $V_N(\underline{r}^N) = 0$, $N! Q_N = V^N \rightarrow P_N = \frac{1}{V^N}$

$$\frac{1}{V^n} = \frac{g^n}{N^n} \rightarrow g_N^{(n)}(r^n) = \frac{g^n N!}{N^n (N-n)!}$$

insbesondere: $g_N^{(2)} = g^2 \underbrace{\left(1 - \frac{1}{N}\right)}_{\frac{N(N-1)}{N^2}} \rightarrow g^2, N \rightarrow \infty$

(6) unkorrelierte Teilchen:

$$g_N^{(n)}(r^n) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} g(r_1) \dots g(r_n)$$

Bsp: (i) ideales Gas

(ii) für $|r_i - r_j| \gg \rho$
 Reichweite von Paarpotential $v(r)$

• n-Teilchenverteilungsfunktion:

Def:
$$g_N(r^n) = \frac{g_N^{(n)}(r^n)}{g(r_1) \dots g(r_n)} \quad (6.36)$$

insbes.: $g_N(r^n) \rightarrow 1$ für unkorrelierte Teilchen
 $(r_i - r_j \gg \rho)$

„beschreibt Teilchenkorrelationen relativ zum idealen Gas!“

• Paarverteilungsfunktion:

$$g(r_1, r_2) = \frac{g_N^{(2)}(r^2)}{g(r_1)g(r_2)} \quad (6.37)$$

• radiale Verteilungsfunktion:

homogene } Flüssigkeit $\rightarrow g(r_1, r_2) = g(|r_1 - r_2|) = g(r)$
 isotope } (6.38)

mit $g(r) = \frac{N(N-1)}{g^2} \int d^3r_3 \dots d^3r_N \rho_N(r^N)$

beschreibt Struktur und Eigenschaften von Flüssigkeiten, Kolloiden für keine Paarwechselwirkung

Eigenschaften

(1) $g(r \rightarrow \infty) \rightarrow 1$

(2) $g(r) > 0$

(3) $\Delta N = \int g(r) 4\pi r^2 dr$

... Zahl der Teilchen in Schale $[r, r+dr]$, wenn bei $r=0$ mit Sicherheit ein Teilchen sitzt



„Beweis“: $g(r) = 1 \rightarrow \Delta N = \frac{4\pi r^2 dr}{V} N$... Wert für Gleichverteilung, ideales Gas

(4) Normierung von $g(r)$:

(6.39)

$$\frac{(6.34)}{(6.38)} \rightarrow \int d^3r g(r) = N-1 \iff 1 + \int d^3r [g(r)-1] = 0$$

$N-1$ Teilchen
 $\neq r=0$

$$\frac{1}{V} \frac{N(N-1)}{V}$$

$$N = \int 1 d^3r$$

Bem.: (i) gilt für konstante Teilchenzahl (kanon. Ensemble)

(ii) Def: $h(r) = g(r) - 1$ (6.40)

... (totale) Paar korrelationsfunktion