

6.5. Thermodynamische Größen

a) Energiegleichung

$$U = \frac{3}{2} N k_B T + \langle V(\underline{r}^N) \rangle \quad (6.48)$$

$$\langle V(\underline{r}^N) \rangle = 2\pi\rho N \int dr r^2 g(r) v(r) \quad (6.49)$$

b) Druckgleichung

• Druck? über Virialgleich. (5.26a)

$$PV = N k_B T - \frac{1}{6} \sum_{i \neq j} \langle (r_i - r_j) \cdot \frac{\partial v(r_i - r_j)}{\partial (r_i - r_j)} \rangle$$

• Berechne: $\sum_{i \neq j} \langle (r_i - r_j) \cdot \frac{\partial v(r_i - r_j)}{\partial (r_i - r_j)} \rangle = \dots$ Trick wie in a)

$$= \rho^2 \int d^3x_1 d^3x_2 g(|x_1 - x_2|) \underbrace{(x_1 - x_2)}_r \cdot \underbrace{\frac{\partial v(x_1 - x_2)}{\partial (x_1 - x_2)}}_{\frac{\partial v(r)}{\partial r} \frac{r}{r}} = \rho^2 V \int dr g(r) r \frac{\partial v}{\partial r}$$

$$= 4\pi\rho^2 V \int dr r^3 g(r) \frac{\partial v}{\partial r}$$

in (5.26a) \rightarrow

$$P = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int dr r^3 g(r) \frac{\partial v}{\partial r} \quad (6.50)$$

Bemerkungen:

(i) repulsives Potential: $\frac{\partial v}{\partial r} < 0 \rightarrow P > \rho k_B T$

(ii) Anwendung auf Flüssigkeit harter Kugeln:

$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \\ 0, & r > 2a \end{cases}$$

(6.50) Übungs
[Hansen,
McQuinn]

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho (2a)^3 g(2a) \quad (6.51)$$

Wert bei Teilchen-
kontakt

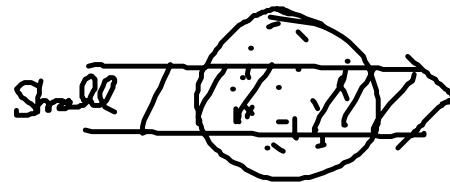
c) Gleichung der Kompressibilität

Herleitung:

Normierung von $g(r)$ aus (6.34): $\rho^2 \int d^3r g(r) = \frac{N(N-1)}{V} \quad (6.52)$

Betrachte offenes System: N fluktuiert $\hat{=}$ großkanon. Ensemble

Bsp: Streuvolumen



also: Ersetze in (6.52)
 N, N^2 durch $\langle \dots \rangle$:

$$\begin{aligned} \rho^2 \int d^3r [g(r) - 1] &= \frac{\langle N(N-1) \rangle}{V} - \frac{\langle N \rangle^2}{V} \\ &\stackrel{\rho = \frac{\langle N \rangle}{V}}{=} \rho \left[\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} - 1 \right] \\ &\stackrel{(5.36)}{=} \rho k_B T \chi_T \end{aligned}$$

Vgl. mit (6.46)

$$S(k \rightarrow 0) = 1 + \rho \int d^3r [g(r) - 1] = \rho k_B T \chi_T = \frac{\chi_T}{\chi_T^{id}} \quad (6.53)$$

Bemerkungen:

(i) χ_T aus $S(k)$ für $k \rightarrow 0$! (Grenzfall lange Wellenlänge)

(ii) ideales Gas: $S(k \rightarrow 0) = 1$ ✓

(iii) nahe kritischen Punkten ($g(r) = 1$) (vgl. vdW Gl., Kap. 6.3)

$$\chi_T \rightarrow \infty \Rightarrow S(k \rightarrow 0) \rightarrow \infty$$

(iv) (6.53) gültig für beliebige Teilchen-WW,
misst nur Paar-WW

6.6 Die Ornstein-Zernike (OZ)-Gleichung

- notwendig: Methode um $g(r)$ bzw $h(r)$ zu berechnen
 → OZ-Gleichung [von Ornstein & Zernike (1914) zur
 Lösung von kritischer Opaleszenz]
 verwendet: direkte Korrelationsfunktion $c(r)$

a) OZ-Gleichung und direkte Korrelationen

- für homogene und isotrope Flüssigkeiten:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d^3 r_3 c(r_{13}) h(r_{32}) \quad (6.54)$$

... Gl. für totale Korrelationsfkt. $h(r) = g(r) - 1$

- Interpretation & Bedeutung von $c(r)$:

rekursive Lsg. von (6.54):

$$h_0 = c \rightarrow (6.54) \rightarrow h_1 = c + \rho \int c c \rightarrow (6.54)$$

$$\rightarrow h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d^3 r_3 c(r_{13}) c(r_{32}) + \rho^2 \int d^3 r_3 d^3 r_4 c(r_{13}) c(r_{34}) c(r_{42}) + O(\rho^3, c^4) \quad (6.55)$$

graphische Repräsentation:

$$\begin{array}{c} h \\ \circ_1 \text{---} \circ_2 = \circ_1 \text{---} \overset{c}{\circ_2} + \circ_1 \text{---} \overset{\rho \int d^3 r_3}{\bullet_3} \text{---} \circ_2 + \circ_1 \text{---} \bullet_3 \text{---} \bullet_4 \text{---} \circ_2 + \dots \end{array}$$

Bedeutung / Bemerkungen

(i) $\rho \rightarrow 0$: $h(r) = c(r) \stackrel{(6.14)}{=} \underbrace{e^{-\beta v(r)} - 1}_{f(r) \dots \text{Mayer-Fkt (6.18)}} + O(\rho) \quad (6.53)$

... direkte Korrelation zwischen 2 Teilchen!

(ii) rekursive (sg. (6.55))

indirekte Korrelationen zwischen Teilchen 1 & 2

Bsp: zwischen Teilchen 1 & 3 und 3 & 2

→ $c(r)$... direkte Korrelationsfkt.!

$h(r), g(r)$... alle Korrelationen

(iii) o.B. $c(r) = -\beta v(r)$ für $r \rightarrow \infty$ (6.57)

[alle Werte]

NB: für $\rho \rightarrow 0$: $c(r) \approx h(r) = g(r) - 1 = e^{-\beta v(r)} - 1 \approx -\beta v(r)$
 $\beta v \ll 1$
 $r \rightarrow \infty$

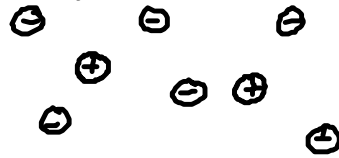
also: $v(r), c(r)$... dieselbe Reichweite!
weitreichende Korrelationen von $h(r)$ durch
indirekte Korrelationen!

Achtung: ionische Flüssigkeiten: Mischung von \oplus, \ominus

$v(r) \sim \frac{1}{r} \sim c(r)$

aber: $h(r) \sim e^{-\kappa r}$

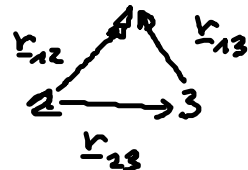
wegen Abschirmung



• Verbindung $c(r) \leftrightarrow S(k)$?

Umschreibung von OZ-Gl. (6.54)

$r = r_{12}$, $r' = r_{32} \rightarrow r - r' = r_{13}$



→ $h(r) = c(r) + \rho \int d^3 r' c(|r-r'|) h(r')$ (6.58)

$\xrightarrow{\text{Fourier Transform}}$
 $\xrightarrow{\text{Faltung}}$ $h(k) = c(k) + \rho c(k) h(k)$ | ρ

→ $\rho h(k) = \frac{\rho c(k)}{1 - \rho c(k)} = S(k) - 1$ (6.49)

→ $S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)}$ (6.53)

Bem: (i) $S(k) \geq 0 \rightarrow \rho_c(k) \leq 1$ (6.53a)

(ii) (6.53) $\xrightarrow{S(k \rightarrow 0)} = \frac{1}{8k_B T \chi_T} = 1 - \rho_c(k \rightarrow 0) = 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 c(r)$ (6.60)

• also: $c(r)$ wichtige Größe

Abschlußbedingung = Relation zwischen $c(r)$ & $h(r)$ [$g(r)$], $v(r)$

\rightarrow OZ-Gl. \rightarrow geschlossene Integralgl. für $h(r)$ bzw $g(r)$

b) Abschlußbedingung: („closure relation“)

- etwas technisch, Ein durch vermitteln
- ableitbar mit diagrammatischen Methoden
- sollen konsistent sein mit

(1) $g(r < 2a) = 0$ für $v(r)$ mit „harten“ Kern

(2) $c(r) = -\beta v(r)$, $r \rightarrow \infty$

(i) mittlere sphärische Näherung: [mean-spherical approximation (MSA)]

- Ansatz: $g(r < 2a) = 0$
 $c(r > 2a) = -\beta v(r)$

in (6.54) $\rightarrow h(r_{12}) \approx -\beta v(r_{12}) - \rho \int d^3 r_3 \beta v(r_{13}) h(r_{32})$ (6.61)

... lineare Integral-Gl.

- Vorteil: analytische Lösungen existieren!
harte Kugel, Rechteck-, Coulomb-, Yukawa-, Dipol-Dipol-
lokale

Anwendg Elektrolyt-Lösungen, polare Flüssigkeiten