

b) Kolloidale Suspensionen

- Realisierung der Harte-Kugel-Flüssigkeit:

PMMA (Polymethylmethacrylat)-Teilchen + Polymerbürsten
 = Flexiglas
 im organischen (unpolaren) Lösungsmittel
 [→ keine Ladungsdissoziation]



Abstoßung hebt
 von der Gravitations
 Anziehung auf

- Ladungsstabilisierte Kolloide

Bsp: Polystyrol-Kugeln in H_2O

Bekannter Kunststoff



elektrische Doppelschicht, Dicke κ^{-1} , Entropie \uparrow
 [schirmt Ladung von Kolloid ab → abgeschirmtes
 Coulombpotential]

Gegen-/ Mikroionen

[kann nicht beliebig weit diffundieren wegen
 Anziehung durch Makroion → elektr. Doppelschicht]

Makroion
 Kationen verlassen
 Teilchen → Oberfläche
 Negative Ladungen

- (i) abgeschirmtes elektrostatisches/Coulombpotential (Yukawa-Potential)

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

mit $\kappa^2 = \frac{\sum p_{oi} (z_i e)^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}$

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 i

p_{oi} Teilchendichte [weit weg von Makroion]

umschreibung führe ein: $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$ Bjerrum-Länge [Abstand wo die
 Coulomb-ww = $k_B T$]

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

(ii) anziehende van der Waals - WW:

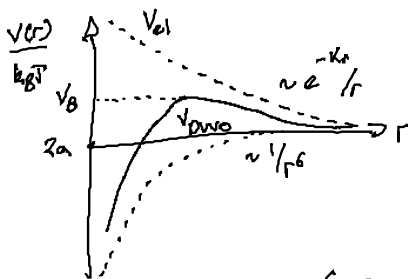
$$V_{vdw}(r) \approx - \frac{A_{eff}}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{r^2} \right) \right] \quad (6.7)$$

$$= \begin{cases} \sim -\frac{1}{r^6}, & r \gg 2a \quad \dots \text{Punkteilchen} \\ \sim -\frac{1}{r-2a}, & r \rightarrow 2a \quad \dots \text{„Zwei Platten“} \end{cases}$$

A_{eff} Hamaker - Konstante (Materialkonstante) einige $k_B T$

(i) nach (ii) DLVO - Theorie: (Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek)

$$V_{DLVO} = V_{el} + V_{vdw} \quad (6.8)$$



- Potentialbarriere: stabilisiert Suspension, 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]

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots \quad (6.9)$$

... Virial Entwicklung
 $B_i(T)$... Virial Koeffizienten

große Zustandssumme

a) allgemeiner Weg: • großes Potential: $\Omega = -PV = -k_B T \ln Z_G$

$$\rightarrow \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln Z_G \quad \text{mit} \quad Z_G \stackrel{(6.9)}{\approx} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N \stackrel{(6.9)}{=} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N \quad (6.10)$$

wobei Z_N kanonische Zustandssumme für N Teilchen

$$Z_N = \sum_{\Omega(N)} e^{-\beta U(\Omega(N))}$$

$$z = e^{\beta \mu} \text{ Fugazität} \quad (6.10a)$$

• Berechnung der $\beta_i(T)$:

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

$Z_0 = e^{\beta_0} = 1$

Entwickle nach
Potenz in z

$$\ln Z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \dots \quad (6.11)$$

mit $a_1 = z_1 \nu V$
 $a_2 = z_2 - \frac{1}{2} z_1^2$
 $a_3 = z_3 - 2z_1 z_2 + \frac{1}{6} z_1^3$

Beweis: $\ln \left(1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N \right) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m} (z^1 z_1 + z^2 z_2 + z^3 z_3 + \dots)^m$
 $= z z_1 + z^2 z_2 + z^3 z_3 - \frac{1}{2} (\dots)^2 + \frac{1}{6} (\dots)^3$

(ii) mittlere Teilchenzahl (bzw Dichte):

$\bar{N} = \langle N \rangle = - \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \quad (6.12)$

$\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} = \beta z \Rightarrow \bar{N} = a_1 z + 2a_2 z^2 + 3a_3 z^3 + \dots \quad (6.13)$

da $a_1 \propto \nu V$
 $\frac{\bar{N}}{a_1} \propto \rho$

β und $k_B T$
gekürzt

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

mit $c_1 = 1$

$c_2 = - \frac{2a_2}{a_1}$

$c_3 = 8 \frac{a_2^2}{a_1^2} - 3 \frac{a_3}{a_1}$

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

$$\frac{\bar{N}}{a_1} = c_1 \frac{\bar{N}}{a_1} + c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1} \right)^2 + c_3 \left(\frac{\bar{N}}{a_1} \right)^3 + \dots$$

$$+ \frac{2a_2}{a_1} \left[c_1^2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1} \right)^2 + 2c_1 c_2 \left(\frac{\bar{N}}{a_1} \right)^3 + \dots \right]$$

$$+ \frac{3a_3}{a_1} \left[c_1 \left(\frac{N}{a_1} \right)^3 + \dots \right]$$

(iii) Virialentwicklung in $p = \frac{N}{V}$

(6.14) in
(6.11) \rightarrow (6.10)

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

(6.15)

... Ergebnis gültig klassisch und in QM

Beweis:

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \frac{1}{V} \left[a_1 \left(c_1 \frac{N}{a_1} + c_2 \left(\frac{N}{a_1} \right)^2 + c_3 \left(\frac{N}{a_1} \right)^3 + \dots \right) \right. \\ &\quad \left. + a_2 \left(c_1 \frac{N}{a_1} + c_2 \left(\frac{N}{a_1} \right)^2 + c_3 \left(\frac{N}{a_1} \right)^3 + \dots \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + a_3 \left(c_1 \frac{N}{a_1} + \dots \right)^3 \right] \end{aligned}$$

$$(6.14) = p + V p^2 \left(-\frac{2a_2}{a_1^2} + \frac{a_2^2}{a_1^2} \right)$$

$$= -\frac{a_2}{a_1^2} = -\frac{z_2 - \frac{1}{2} z_1^2}{z_1^2}$$

$$+ V^2 p^3 \left(\frac{4}{4} \frac{a_3}{a_1^3} - 2 \frac{a_2^2}{a_1^2} - 4 \frac{a_2^2}{a_1^2} + \frac{a_2^2}{a_1^2} \right)$$

$$\frac{4}{z_1^4} \left(z_3 - z_2^2 + \frac{1}{4} z_1^4 \right) - \frac{2}{z_1^3} \left(z_2 - z_1 z_2 + \frac{1}{3} z_1^3 \right)$$

$$= \frac{1}{2} - 2 \frac{z_2^2}{z_1^2} + 4 \frac{z_3}{z_1^3} - 2 \frac{z_2 z_2}{z_1^2}$$