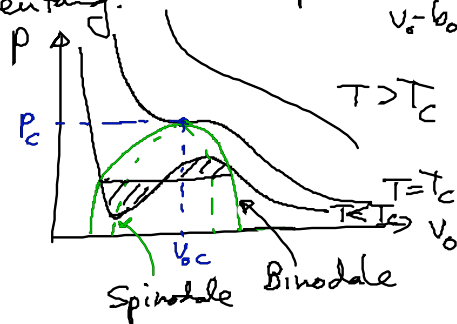


6.3 Die van-der-Waals Gleichung

b) Bedeutung:

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



• Gesetz der korrespondierenden Zustände:

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

$$P_r = \frac{8}{3} \frac{T_r}{v_r - \frac{1}{3}} - \frac{3}{v_r^2}$$

... materialunabhängige
Zustandsgleichung
= Masterkurve

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

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

nahezu universelles Verhalten

• kritischer Punkt:

$$\frac{P_c v_c}{k_B T_c} = \begin{cases} \frac{3}{8} = 0,375 & \dots \text{ van der Waals} \\ 0,28 - 0,33 & \dots \text{ experimentell} \end{cases}$$

→ universelles Verhalten von Gruppen gleichwertiger
Atome!

• universelles Verhalten am kritischen Punkt:

s. Übungen
[nach Kardar Kap. 5.8]

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 Virialentwicklung für P

a) Definition

- kanonisches (NVT) Ensemble:

$$P_N(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)}}{N! Q_N(T, V)} \quad (6.23)$$

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]

- Führe ein:

n -Teilchendichte

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

Mögliche Wahrscheinlichkeitsdichte für n Teilchen an Orten \mathbf{r}^n aus N zu wählen (geordnet)

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

Bemerkung:

(1) $n=1$: $g_N^{(1)}(r_1) = g(r) \dots$ Teilchendichte!

denn: $\int g(r) d^3r = N$

$n=2$: $\iint d^3r_1 d^3r_2 g_N^{(2)}(r_1, r_2) = N(N-1) \dots$ Zahl der gend. Teildepaare

(2) homogenes System:

$g_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = g_N^{(n)}(r_1 + \underline{t}, \dots, r_n + \underline{t})$

$\underline{t} \dots$ beliebig Verschiebvektor!

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

$n=2$: $g_N^{(2)}(r_1, r_2) = g_N^{(2)}(r_1 - r_2)$

NB: kein Kristall!

(3) alternative Definition:

$$g_N^n(r^n) = \left\langle \sum_{i \neq j \neq \dots \neq s}^N \delta(r_1 - r_i') \delta(r_2 - r_j') \dots \delta(r_n - r_s') \right\rangle \quad (6.35)$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \left\langle \delta(r_1 - r_1') \delta(r_2 - r_2') \dots \delta(r_n - r_n') \right\rangle$$

bedeute mit $P_N(r_1', \dots, r_n', r_N')$

Beweis: klar!

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

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

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

(5) unkorrelierte Teilchen

$g_N^n(r^n) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} g(r_1) g(r_2) \dots g(r_n)$

Bsp: (i) ideales Gas

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

• n-Teilchenverteilungsfunktion:

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

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

„beschreibt Teilchenkorrelationen relativ zum idealen Gas!“

• Paarverteilungsfkt.:

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

• radiale Verteilungsfkt.:

homogen & isotrop Flüssigkeit $\rightarrow g(r_1, r_2) = g(|r_1 - r_2|) = g(r) \quad (6.38)$
mit $g(r) = \frac{N(N-1)}{Z^2} \int d^3r_3 \dots d^3r_N P_N(r^N)$

beschreibt Struktur und Eigenschaften von Flüssigkeiten, Kolloide für reine 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 $g(r)$:

$$\frac{(6.37)}{(6.38)} \rightarrow \int d^3r g(r) = N-1 \iff 1 + \rho \int d^3r [g(r)-1] = 0 \quad (6.39)$$

$\frac{N(N-1)}{\rho V}$ $N = \rho \int d^3r$

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

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

(5) Kleine Dichten:

$$g(r) = e^{-\beta v(r)} + O(\rho) \quad (6.41)$$

NB.: für $\rho \rightarrow 0$: $g(r)$ bestimmt durch direkte Ww $v(r)$ von Teilchen 1 und 2

für $\rho \neq 0$: effektive Ww von Teilchen 2 vermittelt durch andere Teilchen [$\approx O(\rho)$]

Beweis:

$$(6.28) \rightarrow g(r) := e^{-\beta w(r)} \quad (6.42)$$

mit $w(r_{12}) = -k_B T \ln g(r_{12})$

$$\stackrel{N \gg 1}{=} -k_B T \left[\ln \int d^3r_3 \dots d^3r_N e^{-\beta V_N(r_{12})} + \ln \frac{V^2}{N! Q_N} \right]$$

($\frac{N(N-1)}{\rho^2} = V^2$)

... Potential der mittleren Kraft = direkte & indirekte Ww von Teilchen 1, 2

mittlere Kraft auf Teilchen 1:

$$-\nabla_1 w(r_{12}) = \frac{\int d^3r_3 \dots d^3r_N (-\nabla_1 V_N) e^{-\beta V_N}}{\int d^3r_3 \dots d^3r_N e^{-\beta V_N}}$$

$$\left[V_N = \frac{1}{2} \sum_{ij} v(r_{ij}) \right] = -\nabla_1 v(r_{12}) - \frac{\int d^3r_3 (N-2) \nabla_1 v(r_{13}) g^3(r_{12}, r_{13}, r_{23})}{N! Q_N g(r_{12}) / V^2}$$

$$\rightarrow -\nabla_1 w(r_{12}) = -\nabla_1 v(r_{12}) - \underbrace{\int d^3 r_3 \frac{g(r_{11}, r_2, r_3)}{g(r_{12})} \nabla_1 v(r_{13})}_{\text{indirekte Kraft von Teilchen 3}} \\ \rightarrow w(r_{12}) = v(r_{12}) + O(g) \text{ gewichtet mit Wahrscheinlichkeit} \\ \text{für Ort } r_3, \text{ wenn } r_1, r_2 \text{ mit} \\ \text{Sicherheit vorliegen}$$