

Vinialentwicklung:

$$\beta P = \underbrace{\rho}_{\substack{\uparrow \\ \text{ideales} \\ \text{Gas}}} + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + O(\rho^4)$$

2. Virial Koeffizient

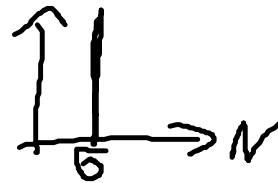
$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \underbrace{(e^{-\beta u(r)} - 1)}_{f(r)}$$

$H^{vir} = \sum_{i>j} u(r_{ij})$

Von Wert für harte Kugeln

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} b^3$$

$$= 4 V_{HK} \quad \left(V_{HK} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{b}{2}\right)^3 \right)$$



von der-Weald-Wir

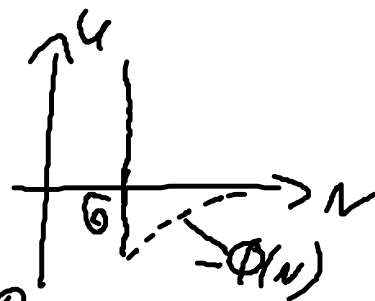
für Lennard-Jones-Potential

$$u^{LJ}(r) = \left(\frac{b}{r}\right)^{12} - \left(\frac{b}{r}\right)^6 \rightarrow \text{Zust. Übergang}$$

II.4 c) Vereinfachtes LJ Potential

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < b \\ -\phi(r), & r > b \end{cases}$$

\uparrow
positiv



2. Virial Koeffizient

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^b dr r^2 (-1) - 2\pi \int_b^{\infty} dr r^2 \underbrace{(e^{\beta \phi(r)} - 1)}_{\beta \phi(r) + O(\beta^2 \phi^2)}$$

(Mansikar de)

Mayer-Funktion

$$\text{fitze ein } a = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \Phi(r) > 0$$

$$= \frac{2\pi}{3} b^3 - \frac{a}{k_B T} = b - \frac{a}{k_B T}$$

Verbindung zur van-der-Waals-Gleichung

Vinarentwickl. bis zur 2. Ordnung

$$\beta p = \rho + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \rho^2$$

$$\Leftrightarrow \frac{\beta p}{\rho} = 1 + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \rho \quad \text{fitze ein } v = \frac{V}{N}$$

$$= \frac{1}{\rho}$$

$$\Leftrightarrow \beta p v = 1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{v k_B T}$$

$$\Leftrightarrow p v = k_B T \left(1 + \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{v}$$

spezifische Volume
(mittleres Volumen, das ein Teilchen zur Verfügung hat)

nehme nun an,
dass $v \gg b$
↑ Maß für
Einfeldern

d.h. $v \gg b \stackrel{!}{=} \text{Annahme, dass}$
Dicke sehr klein ist!

benutze.

$$\frac{1}{1-x} \approx 1 + \left. \left((-1)(1-x)^2(-1) \right) \right|_{x=0} + O(x^2)$$

\uparrow
x klein

$$= 1 + x + O(x^2)$$

d.h. $\left(1 + \frac{b}{v}\right) \approx \frac{1}{1 - \frac{b}{v}}$

\uparrow
b/v klein!

einsetzen $\Rightarrow p v = \frac{k_B T}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{v}$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2}} \quad (1)$$

oder $\boxed{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = k_B T} \quad (1')$

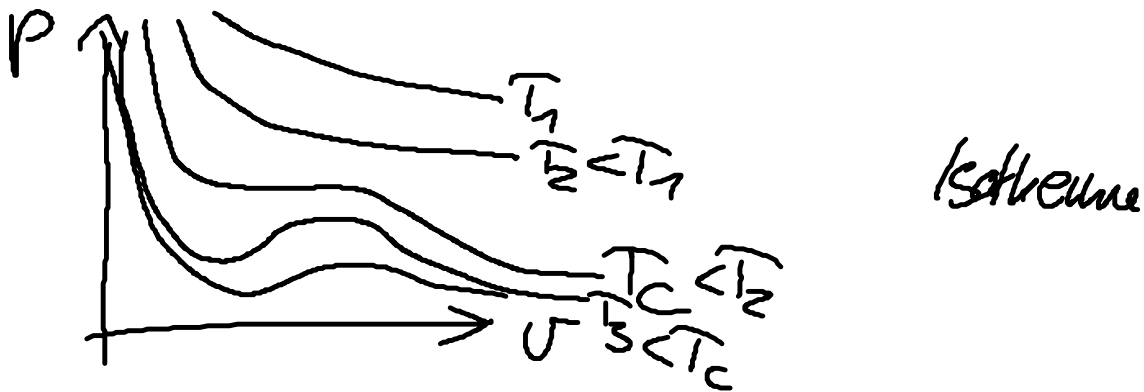
Van-der-Waals-Gleichung (vdW-Gleichung)

Vergleich mit Zustandsgleichung für ideales Gas

$$pV = k_B T$$

- In der vdW Gleichung tritt statt v das reduzierte freie Volumen $v-b$ auf
- Bei festem v und festem b wird der Druck um $\frac{1}{v^2}$ Beitrag $\frac{a}{v^2}$ verringert \Leftrightarrow Reduktion des Drucks durch attraktive Wechselwirkungen!

II.5. Van-der-Waals Theorie für den Phasenübergang Gas \rightarrow Flüssigkeit



Bemerkung

- Kleines $v \Leftrightarrow$ große Dichte \rightarrow Druck groß und umgekehrt
- Temperaturabhängigkeit
hohe T , z.B. $T = T_1$
es gilt näherungsweise $p \sim \frac{1}{v}$ wie beim idealen Gas!
- Zu jedem p gibt es genau ein v

tiefe Temperaturen

→ Aufheben der "van-de-Waals-
Logis"

Zu jedem p gibt es 3 verschiedene
Volumina v

mathemat. Grund:
vdW-Gleichung ist
kubisch in v !



$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = k_B T$$

$$\Leftrightarrow v^3 - v^2 \left(b + \frac{k_B T}{p}\right) + v \frac{a}{p} = 0$$

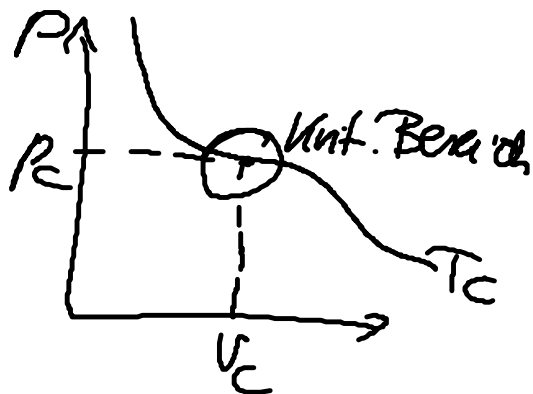
Beachte:
Kannst man von tiefen T , dann gibt es eine Temperatur T_c ,
bei der alle 3 Lösungen zusammenfallen
 \Rightarrow "kritische Temperatur"

Bestimmung des sogenannten "kritischen
Punktes" T_c

$$T = T_c$$

$$v = v_c$$

$$p = p_c$$



$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T_c, v_c} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T_c, v_c} = 0$$

es ergibt sich:

$$v_c = 3b$$

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Zu den van-der-Waals-Ges.
($T < T_c$)



es gibt Bereich

mit $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$ und solche mit $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$

Beachte: $\chi_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_{T, N}$

isotherme
Kompressibilität

$$\Leftrightarrow \chi_T^{-1} = -v \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T, N}$$

$$= -v \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T, N}$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} < 0 \Leftrightarrow \chi_T^{-1} > 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \Leftrightarrow \chi_T^{-1} < 0$$

Verletzung der thermodyn.
Stabilitätsbedingung

und: wegen $\chi_T \sim \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$

per Definitionen
positiv!

$\Rightarrow \chi_T$ kann nicht negativ
sein!

Van-der-Waals (ogs implizite Existenz
instabiler Bereiche! (für $T < T_c$)

Versagen der van-der-Waals-Theorie?

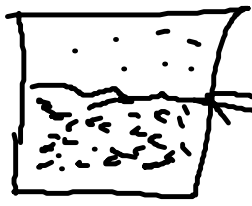
Nein! Diese Bereiche zeigen an, dass das
System nicht mehr als eiphasiges System
existieren kann

stattdessen: Koexistenz zweier Phasen, nämlich
Gas und Flüssigkeit

Frage: Wie findet man für feste
 $T < T_c$ die koexistierende
Phase?

II.6. Maxwell-Konstruktion zur Beschreibung
des Phasengleichgewichts

Vorbemerkung: 2 Phasen eines ein-Komponentigen Systems sind im Gleichgewicht, falls



Flüssig-Gas
Grenzfläche

thermische Kontakt

Grenzfläche verschiebbar und Teilchen durchlässig!

$$\Rightarrow \begin{aligned} \bar{T}_1 &= \bar{T}_2 \\ p_1 &= p_2 \\ \mu_1 &= \mu_2 \end{aligned} \quad (\text{s. Kap. I.3})$$

benutze dies zur Beschreibung der Koexistenz Gas-Flüssigkeit

betrachte fest $T = T_g = T_{fl} < T_c$

\uparrow \uparrow
 Gas Flüssigkeit

außerdem:

$\mu_g = \mu_{fl}$, benutze $\mu = \frac{F + pV}{N}$ (da $J = F - \mu N$, $J = -pV$)
 großkan. Potential

$$\Rightarrow \frac{F_g + p_g V_g}{N_g} = \frac{F_{fl} + p_{fl} V_{fl}}{N_{fl}} \quad (*)$$

setze $p_g = p_{fl} = p$ und nehme an, dass $N_g = N_{fl}$

einsetzen in (*)

$$F_R + pV_R = F_g + pV_g$$

$$p(V_R - V_g) = -(F_R - F_g) \quad (**)$$

$$F_R - F_g = \int_{V_g}^{V_R} dV \underbrace{\frac{\partial F}{\partial V}}_{-p} \Big|_{T, N}$$

aus (**)

\Rightarrow

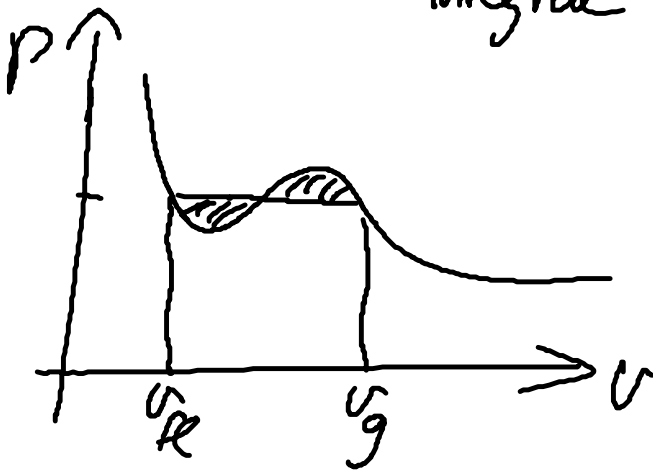
$$-p(V_R - V_g) = - \int_{V_g}^{V_R} p dV$$

umschreiben in
gl. für
 $v = \frac{V}{N}$

$$(*) \quad p(v_R - v_g) = \int_{v_g}^{v_R} dv p$$

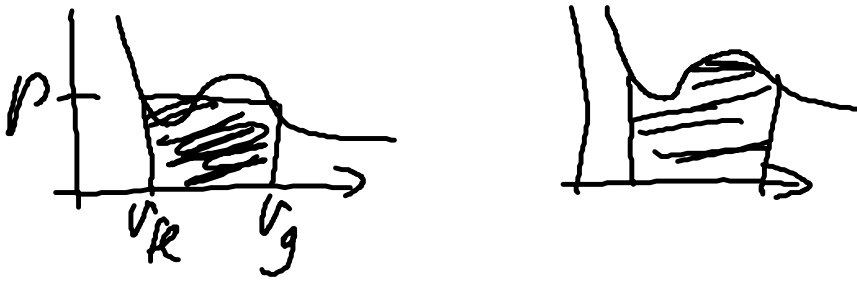
Zentrale
Gleichung
de
Maxwell-
Korrekturen

Integral längs Kurve

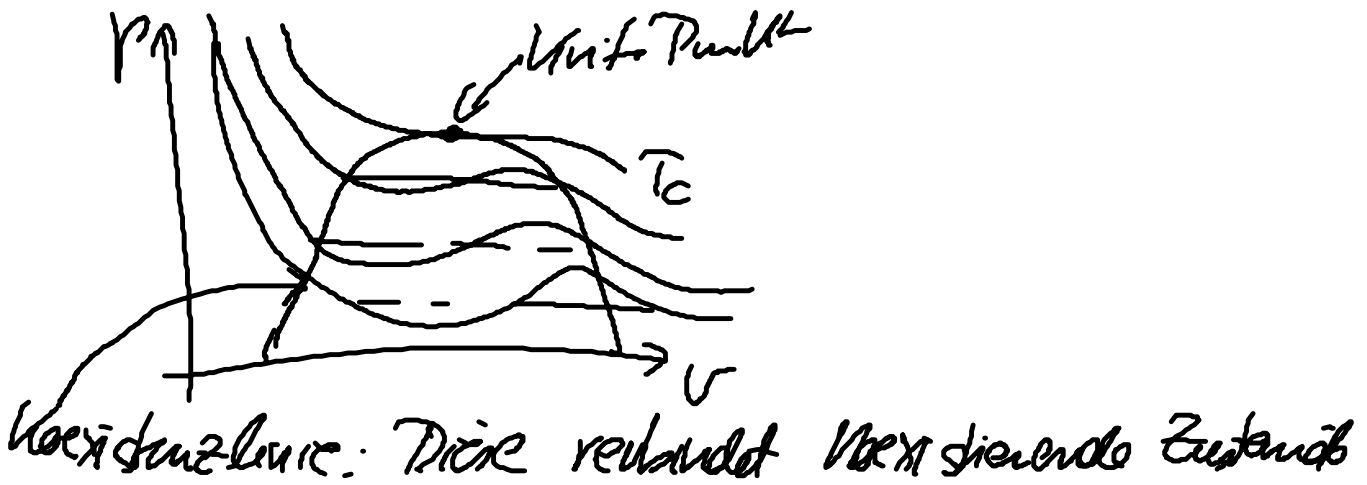


~~beinhaltet~~
Gleichheit der
Fläche

denn aus (*)



macht man das für viele Stoffe, so folgt die Koexistenzlinie



Physikal. Kompression für $T < T_c$

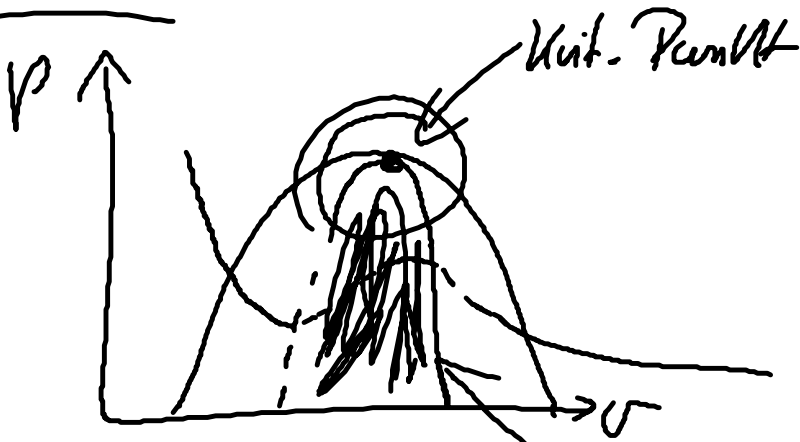


Ende des Weges aus de Maxwell Konstruktion

: ii .

1:

Spinodale

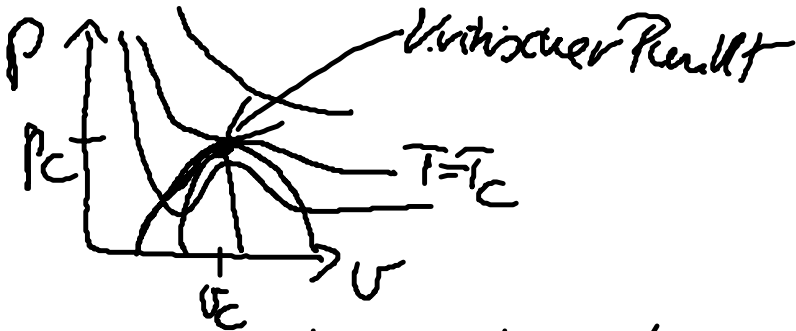


im Bereich

zw. Koexistenzlinie

und Spinodale kann das System noch einphasig existieren, allerdings metastabil

Spinodale verläuft
lokale Minima / Maxima



II.5. Kritisches Verhalten im Rahmen
der vdW-Theorie

$$p = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Krit. Punkt: $\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T_c, v_c} \stackrel{!}{=} 0$ $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \Big|_{T_c, v_c} \stackrel{!}{=} 0$

$$\Rightarrow k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad v_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

führende: $\tilde{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_c}$

$$\Rightarrow \text{vdW-Gleichung: } \tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v}-1} - \frac{3}{\tilde{v}^2} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v})$$

am kritischen Punkt:
 $\tilde{p} = \tilde{v} = \tilde{T} = 1$

Entwicklung:

$$\begin{aligned} & \tilde{p}(1 + \Delta\tilde{T}, 1 + \Delta\tilde{v}) \\ & \approx \tilde{p}(1, 1) + \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{T}} \Big|_{\Delta\tilde{T}=\Delta\tilde{v}=0} \Delta\tilde{T} + \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}} \Big|_{\Delta\tilde{T}=\Delta\tilde{v}=0} \Delta\tilde{v} \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{T}^2} (\Delta\tilde{T})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{v}^2} (\Delta\tilde{v})^2 + \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{T} \partial \tilde{v}} \Delta\tilde{T} \Delta\tilde{v} \\ & + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \tilde{p}}{\partial \tilde{v}^3} (\Delta\tilde{v})^3 + \dots \end{aligned}$$

- Keine höheren Ableitungen in \hat{T} , da vdw-Gl. linear in der Temperatur!
- $\left. \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}} \right|_c = \left. \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{v}^2} \right|_c = 0$ wg. Krit. Punkt
- höhere Terme (z.B. $\sim (\Delta \tilde{v})^3 \Delta \hat{T}$) stellen nur Korrekturen da, wie man später sehen wird!

$$\tilde{p}(1 + \Delta \hat{T}, 1 + \Delta \tilde{v}) \\ \approx 1 + 4 \Delta \hat{T} - 6 \Delta \hat{T} \Delta \tilde{v} - \frac{3}{2} (\Delta \tilde{v})^3$$

beschreibt die Dichte direkt am Krit. Punkt

\Rightarrow Daraus Verhalten von $\frac{v_{\text{gas.}} - v_{\text{fl.}}}{v_c}$ direkt am Krit. Punkt
Ordnungspotential des Kondensationsübergangs

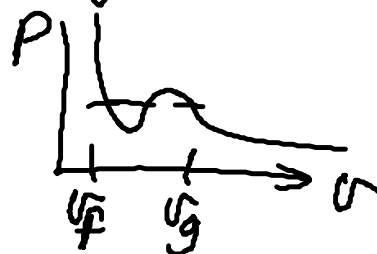
$$\Leftrightarrow \tilde{p} - 1 = 4 \Delta \hat{T} - 6 \Delta \hat{T} \Delta \tilde{v} - \frac{3}{2} (\Delta \tilde{v})^3 \\ \frac{p - p_c}{p_c} = 4 \frac{T - T_c}{T_c} - 6 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \left(\frac{v - v_c}{v_c} \right)$$

$$-\frac{3}{2} \left(\frac{v-v_c}{v_c} \right)^3$$

sei $T < T_c$

\Rightarrow System spaltet auf in 2 Phasen mit unterschiedl. spezifische Volumina $v_g, v_f < v_g$

Gas \uparrow Flüssigkeit \uparrow



\Leftrightarrow gilt (bei $T = \text{const}$)
 $T < T_c$

$$\textcircled{\text{I}} \quad \frac{p_f - p_c}{p_c} = 4 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) - \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \left(\frac{v_f - v_c}{v_c} \right)$$

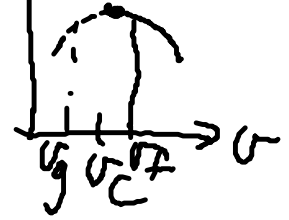
$$\textcircled{\text{II}} \quad \frac{p_g - p_c}{p_c} = 4 \frac{T - T_c}{T_c} - \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \left(\frac{v_g - v_c}{v_c} \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{v_f - v_c}{v_c} \right)^3$$

Koexistenz $\Leftrightarrow p_f = p_g \Leftrightarrow \textcircled{\text{I}} = \textcircled{\text{II}}$

$$\Rightarrow -6 \left(\frac{T-T_c}{T_c} \right) \left(\frac{v_g - v_f}{v_c} \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{v_g - v_c}{v_c} \right)^3 + \frac{3}{2} \left(\frac{v_f - v_c}{v_c} \right)^3 \stackrel{!}{=} 0$$

Ausatz: $\frac{v_g}{v_c} = 1 + \epsilon_v$, $\frac{v_f}{v_c} = 1 - \epsilon_v$

$$\Rightarrow \epsilon_v = \frac{1}{2} \left(\frac{v_g - v_f}{v_c} \right)$$



einsetzen

$$\Rightarrow -6 \frac{T-T_c}{T_c} 2 \epsilon_v - \frac{3}{2} \epsilon_v^3 + \frac{3}{2} (-\epsilon_v)^3 \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Leftrightarrow 12 \frac{T-T_c}{T_c} \epsilon_v = -3 \epsilon_v^3$$

$$\Leftrightarrow 12 \frac{T-T_c}{T_c} = -3 \epsilon_v^2 \quad | \cdot \frac{4}{3}$$

< 0

$$\Leftrightarrow (2 \epsilon_v)^2 = 16 \left(\frac{T-T_c}{T_c} \right)$$

$$\left(\frac{v_g - v_f}{v_c} \right)^2 = 16 \left(\frac{T-T_c}{T_c} \right) \Rightarrow \frac{v_g - v_f}{v_c} = 4 \sqrt{\frac{T-T_c}{T_c}}$$

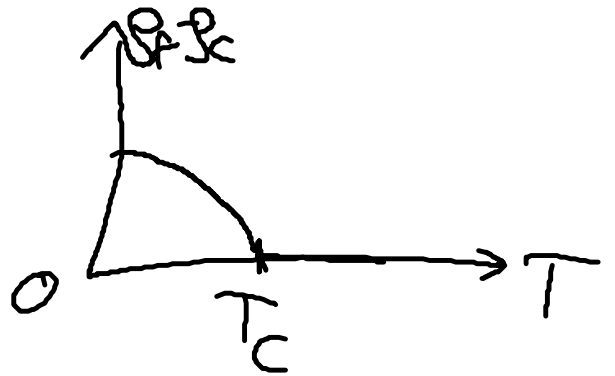
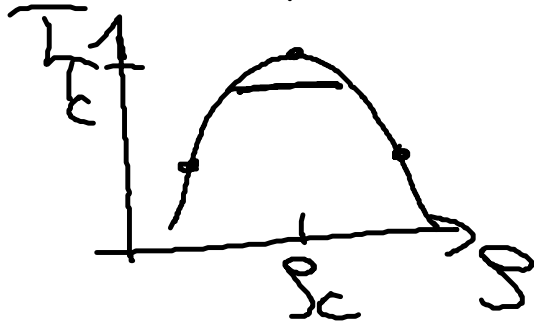
also: $\frac{v_g - v_f}{v_c} \sim \left(\frac{T-T_c}{T_c} \right)^{1/2}$ Potenzgesetz

mit $\beta = \frac{1}{Z}$

Kritischer Exponent
für den Ordnungparameter
im Rahmen der vdW-
Theorie!

Beachte:

Derselbe Exponent ergibt sich für die
Größe $S_f - S_c$ für $T \rightarrow T_c$



analog kann man das Verhalten der
isothermen Kompressibilität betrachten

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T \Leftrightarrow \chi_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial \sigma}{\partial p} \right|_T$$

$$\Leftrightarrow \chi_T^{-1} = -v \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T$$

divergiert am Krit. Punkt

gilt $\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T_c, v_c} = 0 \Leftrightarrow \chi_T \rightarrow \infty$

Divergenz!
 nicht leicht da Begriff
 "kritisches Verhalten"

Annäherung an T_c :
 (Übung)

$\chi_T \sim (T - T_c)^{-\gamma}$ mit $\boxed{\gamma = 1}$
 kritisches Exponent für χ_T !

II.6. Räumliche Fluktuationen dicht am krit. Punkt

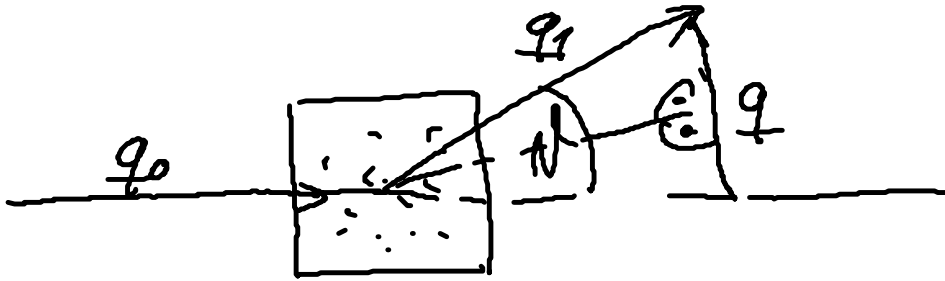
Erinnerung!

$$\chi_T \sim \frac{1}{T - T_c}, \quad \chi_T \sim \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

d.h. am krit. Punkt divergieren
 Fluktuationen!

Messung von (räumliche) Fluktuationen möglich
 durch Streufalter \rightarrow Streuexperimente

hier: Streuexperimente an Fluiden



Ablenkung des einfallenden Strahls durch Wechselwirkung der Strahlchen (z.B. Neutronen) und Flüssigkristall-Teilchen

bei elastischer Streuung gilt:

$$\begin{aligned}
 |\theta_1| &= |\theta_0|, & \theta &= \theta_1 - \theta_0, & \sin \frac{\theta}{2} &= \frac{\theta/2}{\theta_1} \\
 \theta_1 &= \theta_0 & \uparrow & \text{Streuwinkel} & \Leftrightarrow \theta &= 2\theta_1 \sin \frac{\theta}{2} \\
 & & & & &= 2\theta_0 \sin \frac{\theta}{2} \\
 & & & & &= \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}
 \end{aligned}$$

Intensität der gestreuten Strahlen

$$I(\theta) = I_0 \underbrace{f(\theta)}_{\text{Formfaktor}} \underbrace{S(\theta)}_{\text{Strukturfaktor}}$$

(da abhängig von
der Form der Teilchen)

$$f(q) = |v(q)|^2$$

mit $v(q)$ Fouriertransformierte des

Skalpotentials $\sum_{i=1}^N v(N-N_i)$

beachte:

$v(q)$ hängt meist nur sehr
schwach von q ab, da $v(\underline{r})$ delta-förmig
(und damit auch $f(q)$) !

Relevant für die q -Abhängigkeit
ist im wesentlichen nur

$$S(q) \quad !!$$

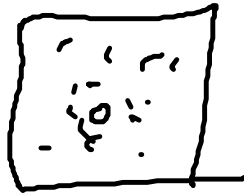
$$S(q) = \frac{1}{\langle N \rangle} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N e^{iq \cdot \underline{r}_i} \right|^2 \right\rangle - \rho d(q)$$
$$= \frac{1}{\langle N \rangle} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{iq \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j)} \right\rangle - \rho d(q)$$

Doppelsumme über Flüssigkeitsteilchen

$\Rightarrow S(q)$ erlaubt Einblicke über räuml. Korrelationen
in der Flüssigkeit!

definieren

$$g(\underline{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)$$



Damit

$$S(q) = \frac{1}{\langle N \rangle} \int d\underline{r} \int d\underline{r}' e^{iq(\underline{r} - \underline{r}')} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \sum_{j=1}^N \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j) \right\rangle - \rho \delta(q)$$

(*) =

$$\text{z.B. } \frac{1}{\langle N \rangle} \int d\underline{r} \int d\underline{r}' e^{iq(\underline{r} - \underline{r}')} \langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_1) \delta(\underline{r} - \underline{r}_2) \rangle$$
$$= \frac{1}{\langle N \rangle} \int d\underline{r} \int d\underline{r}' e^{iq(\underline{r} - \underline{r}')} \delta(\underline{r} - \underline{r}_1) \delta(\underline{r} - \underline{r}_2)$$

Deltafkt. ausklammern

$$(*) = \frac{1}{\langle N \rangle} \langle e^{iq(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)} \rangle$$

analog für alle anderen Terme!

$$\Rightarrow S(q) = \frac{1}{\langle N \rangle} \int d\underline{r} \int d\underline{r}' e^{iq(\underline{r}-\underline{r}')} \underbrace{\langle \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}') \rangle}_{\text{Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion!}} - \rho^2$$

translationsinvariantes System

$$\Rightarrow \langle \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}') \rangle \text{ hängt nur von } \underline{R} = \underline{r} - \underline{r}'$$

außerdem $d(q) = \int d\underline{R} e^{iq\underline{R}}$

$$\Rightarrow S(q) = \frac{1}{\langle N \rangle} V \int d\underline{R} \langle \rho(\underline{R}) \rho(\underline{0}) \rangle e^{iq \cdot \underline{R}} - \rho^2 \int d\underline{R} e^{iq \cdot \underline{R}}$$

$$S(q) = \frac{1}{\rho} \int d\underline{R} e^{iq \cdot \underline{R}} (\langle \rho(\underline{R}) \rho(\underline{0}) \rangle - \rho^2)$$

dh.
 $\int d\underline{r} \int d\underline{r}' \dots$
 $V \int d\underline{R} \dots$

Definiere die Korrelationsfunktion

$$g(\underline{R}) = \langle \rho(\underline{R}) \rho(\underline{0}) \rangle - \rho^2$$

$$\Rightarrow \left[S(\underline{q}) = \frac{1}{\mathcal{J}} \int d\underline{R} e^{i\underline{q} \cdot \underline{R}} g(\underline{R}) \right]$$