

Vielentwicklung

$$FP = \mathcal{F} + \mathcal{B}_2(T) \mathcal{F}^2 + \mathcal{O}(\mathcal{F}^3)$$

2. Vielentwicklung

$$\mathcal{B}_2(T) = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-t u(t)} - 1$$

Paarpotential

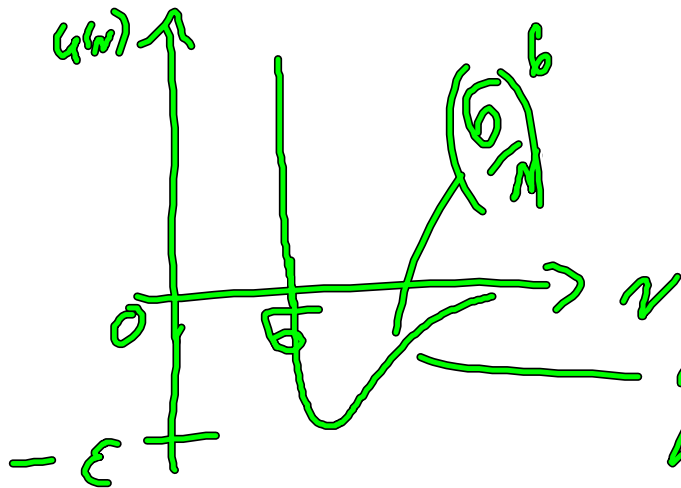
Harte Kugel $u(r) = \begin{cases} \infty, & r < b \\ 0, & r > b \end{cases}$

$$\Rightarrow \mathcal{B}_2(T) = \dots = \frac{2\pi}{3} b^3 = 4 V_{HK} \quad \text{Temperatur-} \\ \text{unabhängig!}$$

gilt auch für alle höheren Koeffizienten!

Carnand-Jones-Potential

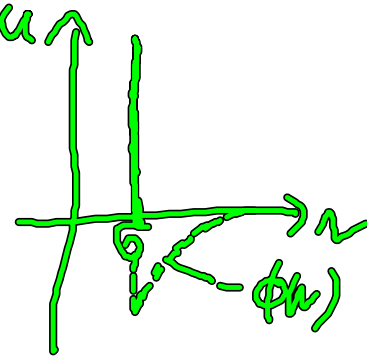
$$u(r) = \epsilon \left(\left(\frac{b}{r} \right)^{12} - \left(\frac{b}{r} \right)^6 \right)$$



quantenmechanisch
begründet: induzierte
Dipol-Dipol-Wechselwirkung!

c) Vereinfachtes Lennard-Jones Potential

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



ansatz unbestimmt positiv und kurzreichweitig (fällt schneller ab als $1/r^4$)

2. Virial Koeffizient

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

$$= -2\pi \int_0^{\sigma} dr r^2 (e^{-\beta u} - 1) - 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta u} - 1)$$

Harte Kugel!

$$= \frac{2\pi}{3} \sigma^3 - 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta \phi(r)} - 1)$$

Taylorentwicklung:

$$\frac{\phi}{kT} = \beta \phi \ll 1$$

attraktive WW sind schwach \Leftrightarrow Temperatur ist hoch!

$$e^{\beta\phi(n)} - 1 \approx 1 + \beta\phi(n) + \mathcal{O}(\beta\phi^2) - 1$$

$$\approx \beta\phi(n)$$

Hochtemperaturentwicklung!

$$\rightarrow \mathcal{B}_2(T) = \frac{2\pi}{3} \bar{v}^3 - 2\pi \int_0^{\infty} dn n^2 \beta\phi(n)$$

auswerten!

$$(z.B. \beta\phi(n) = \left(\frac{\bar{v}}{n}\right)^6)$$

van-der-Waals
Wertes

hier ein

$$b = \frac{2\pi}{3} \bar{v}^3 = 4 V_{HK}$$

Eigenes Volumen
Hohlkugel

$$a = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \phi(r)$$

$$\left. \begin{array}{l} b > 0 \\ a > 0 \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow B_2(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$

Betrag der
Republik

Betrag der
Attraktivität

Verbindung zur Van-der-Waals
Zustandsgleichung

setze $B_2(T) = b - \frac{a}{k_B T}$ in die Van-der-Waals
Gleichung ein: (bis zu 2. Ordnung)

$$k_B T = \frac{RT}{z} + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \left(\frac{RT}{z} \right)^2 \quad | : \frac{RT}{z}$$

$$\frac{k_B T z}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \frac{RT}{z}$$

Republik WW führen zu Durchdringung
Attraktivität " " " 'Druckabhängigkeit'

führ ein:

$$v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$$

Spezifische Volume

⇔ mittleres Volumen, das einem Teilchen zur Verfügung steht

$$\rightarrow p v = k_B T + \frac{k_B T b}{v} - \frac{a}{v}$$

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

Nehme nun an, dass

$$v \gg b$$

↳ Negl für das Eigenvolumen!

gültig für kleine Dichte!

beachte

$$\frac{1}{1-x} \approx 1 + x + O(x^2)$$

\uparrow
x klein

hier:
 $x = \frac{b}{v} \ll 1$

damit,

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

$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \frac{b}{v} \ll 1$

Einsetzen in (*)

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

Van-der-Waals-
Zustandsgleichung!

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

Vergleiche das mit der
Zustandsgleichung eines idealen Gases

$$p^{id} v = k_B T$$

man stellt:

- Statt v tritt das "reduzierte freie Volumen"
 $v-b$ auf
- bei festem v und b wird der Druck um
den Term $-\frac{a}{v^2}$ verkleinert ($a > 0!$)

→ attraktive Wechselwirkung
erniedrigt den Druck!

Bemerkung:

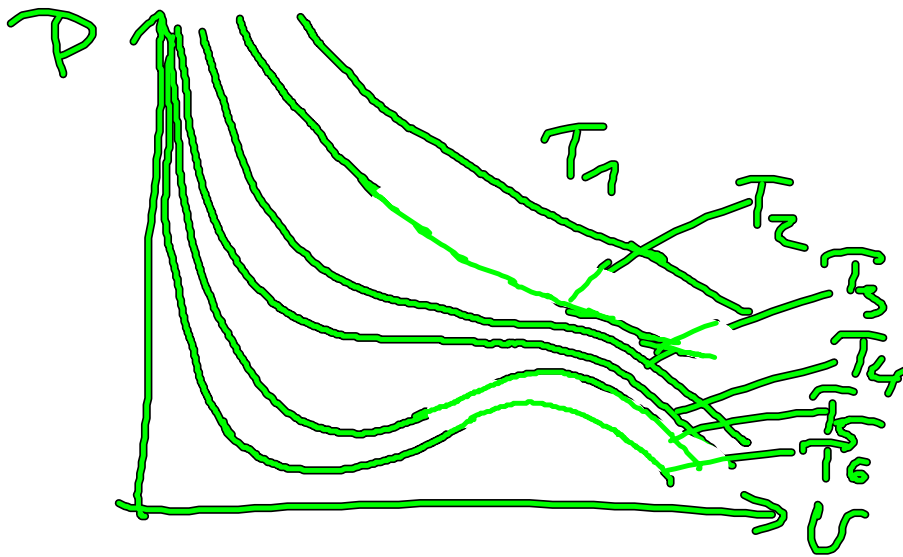
Die Van-der-Waals-Gleichung ist ein Beispiel
einer Molekularfeldtheorie für wechselwirkende

Systeme (wie die Molekularfeldtheorie
("Weitzsche Theorie") des Ferromagnetismus)

V.5. Van-der-Waals-Theorie für den Phasenübergang eines Gases zu einer Flüssigkeit (Vander Waals)

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

betrachte zunächst Isothermen des Drucks, also $p(v)$ für festes T (und feste Parameter a, b)



$$T_1 > T_2 > \dots > T_c$$

Bemerkungen

für alle T gilt:

- kleiner $v \hat{=} \text{großes } P$
 - großer $v \hat{=} \text{kleiner } P$
- } plausibel!

• Temperatur abhängig, $k_B T$

→ hohe Temperatur (z.B. T_1)

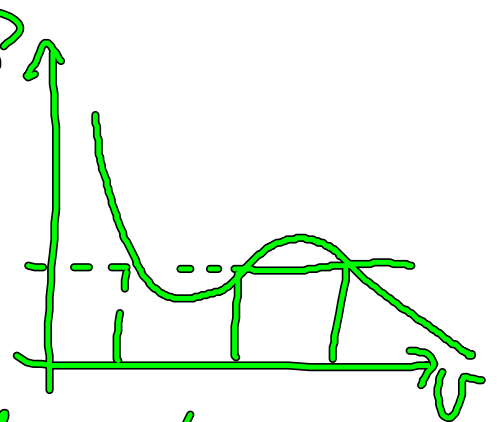
$p(v)$ nähert sich wie im idealen Gas
 $p v = k_B T$

und: Zu jedem T gibt es genau ein v !

niedrige Temperaturen (T_4, T_5, T_6)

Aufheben von van-der-Waals GEs

Zu jedem T gibt es drei
spezifische Volumina



mathematische Grund

van-der-Waals-Gl. ist kubisch in v !

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

ausmultiplizieren und mit $\frac{v^2}{p}$ multiplizieren

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

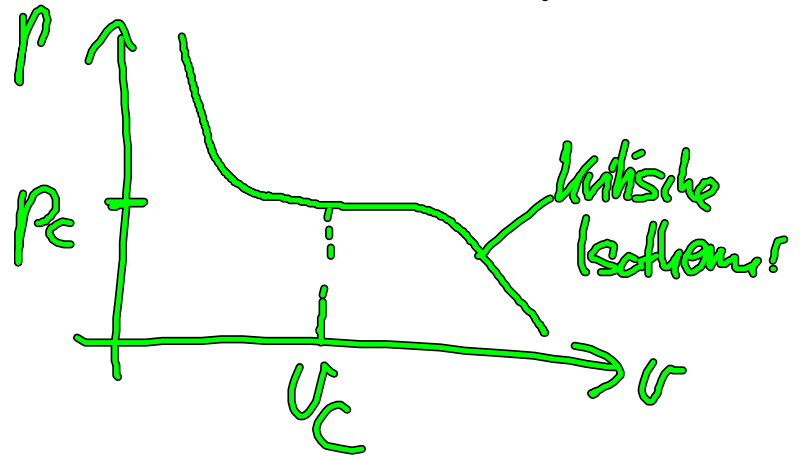
Zwischen dem Taupunkt- und Hochdruckbereich gibt es eine sogenannte

Kritische Temperatur (T_c), bei der
alle 3 Lösungen für v zusammenfallen

hier gilt

$$P = P_c$$

$$v = v_c$$



Zusammenhang mit den "mischungs-"
(Wechselwirkungs-) Parametern a, b

Ausgangspunkt:

$$P = \frac{v_b T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Am sogenannten kritischen Punkt gilt

Extremum $\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{v_c, T_c} \stackrel{!}{=} 0$

$$\Rightarrow v_c = 3b$$

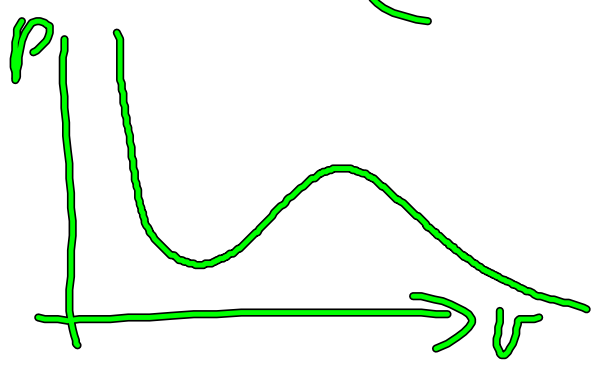
Wendepunkt $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \Big|_{v_c, T_c} \stackrel{!}{=} 0$

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

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

Betrachte Zusammenhang zur
hydrodyn. Stabilität

Betrachte zunächst $T < T_c$



Loop \Leftrightarrow es gibt so viele Bereiche
mit $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$ und $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$!
(gibt es nicht bei $T > T_c$!)

$\frac{\partial p}{\partial v} < 0 \Leftrightarrow$ Vergrößerung des
spezif. Volumens
führt zu Verringern
des Drucks

— plausibel!

$\frac{\partial p}{\partial v} > 0$??

instabiles System!

betrachte dazu isotherme Kompressibilität

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_{T, N}$$

$v = \frac{V}{N}$, N konstant

$\Rightarrow \chi_T^{-1} = -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T, N}$

$$= -V \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T \frac{\partial v}{\partial V} \Big|_N$$

$$= -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T$$

Damit folgt:

Im Bereich $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ wird

χ_T^{-1} und damit auch χ_T

negativ !

Widerspricht thermodyn. Stabilität

(sonst dr. Tatsache, dass χ_T Teilchenzahl-Fluktuation entspricht

$$\chi_T \sim \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \quad \text{im großem Ensemble!}$$

Wie soll man mit den

Bereiche $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ im

van-der-Waals-Loop umgekehrt?



Bedeutet am Krit. Punkt gilt

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

$$\chi_T \rightarrow \infty$$

Kompressibilität divergiert

(dabei der typisch kritisch!)

Zum Tc-Kompressibilitätsbereich

Bedeutet die das Auftreten instabiler

Bereiche, dass die Theorie linear voraussetzt?

Nein!

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

Stattdessen: Koexistenz zweier Phasen, nämlich Gas und Flüssigkeit

Wie findet man nun die spezifische Volumina v , die für eine bestimmte Temperatur $T < T_c$ die beiden koexistierenden Phasen beschreiben?

V. 6. Maxwell Konstruktion

Vorbemerkung: 2 Phasen einer (ein Komponentigen) Substanz sind im thermodyn. Gleichgewicht falls:

$$T_1 = T_2 \quad \left(\begin{array}{l} \text{Wärmeausgleich} \\ \text{Temperaturgleichheit} \end{array} \right)$$

$$P_1 = P_2 \quad (\text{Volumen- ausgleich})$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (\text{Teilchenausgleich})$$

benutze diese Bedingungen nun zur Beschreibung der Phasenkoexistenz zw. Gas und Flüssigkeit in der van-der-Waal-Theorie

Betrachte feste Temperatur $T < \bar{T}$

Zunächst

$$\mu_G = \mu_{FL}$$

↑ ↑
Gas Flüssigkeit

benutzt $\mu = \frac{F + PV}{N}$ (da $J = F - \mu N$
 $= -PV$
 ↑ Gibbs-Duhem)

$$\frac{F_G + P_G V_G}{N_G} = \frac{F_R + P_R V_R}{N_R}$$

benutzt jetzt

$$P_G = P_R \quad (\text{Koexistenzbedg.})$$

und setzt $N_R = N_G = N$

(Kann man machen, da das
 Volumen immer mal hier ist
 und $v = \frac{V}{N}$)

$$\Rightarrow F_G + P V_G = F_R + P V_R$$

$$\Rightarrow P(V_R - V_G) = I_G - I_R$$