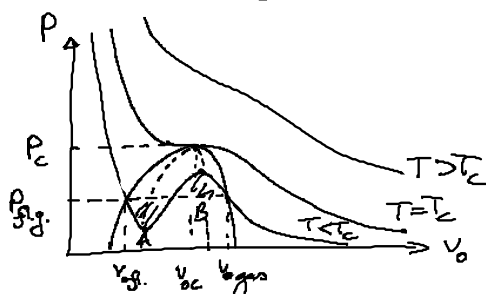


6.3 Die van-der-Waals Gleichung

b) Bedeutung:

• Isotherme:
$$p = \frac{k_B T}{v_0 - b_0} - \frac{a}{v_0^2}$$



(1) $T < T_c$: Maxwell Konstruktion

(2) $T = T_c$: $\lambda_r = \infty \rightarrow$ keine Druckschwankungen
 erzeugt große Oszillationen / Dichteschwankungen
 $\hat{=}$ kritische Opaleszenz
 (Lichtstreuung an Dichteschwankungen)
 \rightarrow Flüssigkeit ist turb

Phasenübergang 2. Ordnung bei (p_c, T_c)
kritischer Punkt

(3) $T > T_c$: kein Phasenübergang

(4) Binodale: —

Spinodale: ---

• Gesetze der korrespondierenden Zustände:

$$\left. \begin{aligned} p_c &= \frac{a}{27b_0^2} \\ v_{cc} &= 3b_0 \\ \frac{1}{3}T_c &= \frac{8a}{27b_0} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{reduzierte} \\ \text{Variable} \\ \rightarrow \\ p_r = \frac{p}{p_c} \\ v_r = v_0/v_{cc} \\ T_r = T/T_c \end{array}$$

$$\boxed{p_r = \frac{8}{3} \frac{T_r}{v_r - \frac{1}{3}} - \frac{3}{v_r^2}} \quad (6.31)$$

... materialunabhängige
 Zustandsgleichung
 = Masterkurve

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

s. Bild [Schwab, Fig. S.16/S. 254]
 nahem 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 Gasen gleicher Anzahl Atome!

- universelles Verhalten am kritischen Pkt.: s. Übungen

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:

$$P_N(\underline{r}^N) = \frac{e^{-\beta U_N(\underline{r}^N)}}{N! Q_N(T, V)} \quad (6.32)$$

mit $Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta U_N(\underline{r}^N)} d\underline{r}^N$

... Wahrscheinlichkeitsdichte für N Teilchen an Orten $\underline{r}^N = \{r_1, \dots, r_N\}$

NB: nach Integration über Impulse [s. Kap. 6.2a]

- Entwerfen:

n-Teilchendichte

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

Möglichkeiten n Teilchen aus N zu wählen [ganzzahlig] Wahrscheinlichkeitsdichte für n Teilchen an Orten \underline{r}^n

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

Bemerkungen:

(1) $n=1$: $g_N^{(1)}(r_1) = g(r)$... Teilchendichte

denn: $\int g(r) d^3r = N$ (6.34)

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

(3) homogenes System:

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

\underline{t} ... beliebiger Verschiebungsvektor!

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

(4) alternative Definition:

$$g_N^{(n)}(r^n) = \left\langle \sum_{i_1 \neq i_2 \dots \neq i_n} \delta(r_1 - r_{i_1}) \delta(r_2 - r_{i_2}) \dots \delta(r_n - r_{i_n}) \right\rangle$$

(6.35)

berechne mit $P_N(r'_1, \dots, r'_n)$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \left\langle \delta(r_1 - r'_1) \delta(r_2 - r'_2) \dots \delta(r_n - r'_n) \right\rangle$$

Beweis: klar!

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

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

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

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

(6) unkorrelierte Teilchen:

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

Bsp: (i) ideales Gas

(ii) für $|r_i - r_j| \gg \xi$

Reichweite von Paarpotential $v(r)$

• n -Teilchenverteilungsfunktion:

Def:
$$g_N(r^n) = \frac{g_N^n(r^n)}{g(r_1)g(r_2)\dots g(r_n)} \quad (6.36)$$

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

„beschreibt Teilchenkorrelationen relativ zum idealen Gas!“

• Paarverteilungsfunktion:

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

• radiale Verteilungsfunktion:

homogene } Flüssigkeit $\rightarrow g(r_1, r_2) = g(|r_1 - r_2|) = g(r)$ (6.38)
isotrope }

mit $g(r) = \frac{N(N-1)}{g^2} \int d^3r_3 \dots d^3r_N P_N(r^n)$

beschreibt Struktur und Eigenschaften von Flüssigkeiten, Kolloiden 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“: $g(r) = 1 \rightarrow \Delta N = \frac{4\pi r^2 dr}{V} N$

(4) Normierung von $g(r)$:

$$\frac{(6.34)}{(6.38)} \rightarrow \boxed{\rho \int d^3r g(r) = N-1 \iff 1 + \rho \int d^3r [g(r)-1] = 0} \quad (6.38)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{N-1 \text{ Teilchen für } r \neq 0! \text{ [vgl. (3)]}}$

$\frac{N(N-1)}{3} \frac{1}{V}$

$N = \rho \int 1 d^3r$

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

(ii) Def: $h(r) = g(r) - 1$

... (totale) Paar-Korrelationsfunktion