

Wh:

$$\beta p = \rho + \beta_2(T) \rho^2 + \mathcal{O}(\rho^3)$$

$$\beta_2(T) = -\frac{1}{2} \int_{-}^{\infty} \underbrace{(e^{-\beta u(r)} - 1)}_{\text{Mayer-Funktion } f(r)}$$

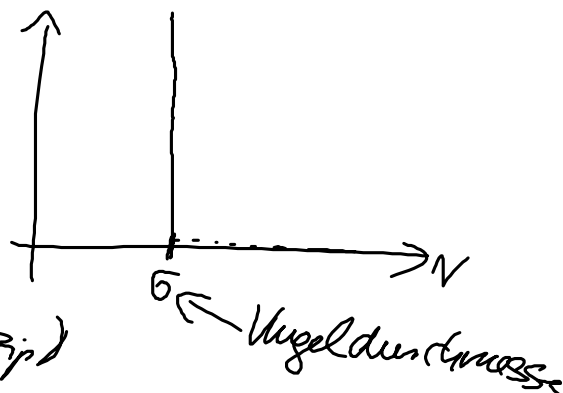
z. Virial Koeffizient

Beispiele:

a) Harte-Kugel Potential

nur Repulsion

→ Teilchen können nicht überlappen (Pauli-Prinzip)



$$\beta_2(T) = \dots = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4 V_{HK} \quad !$$

temperaturunabhängig!

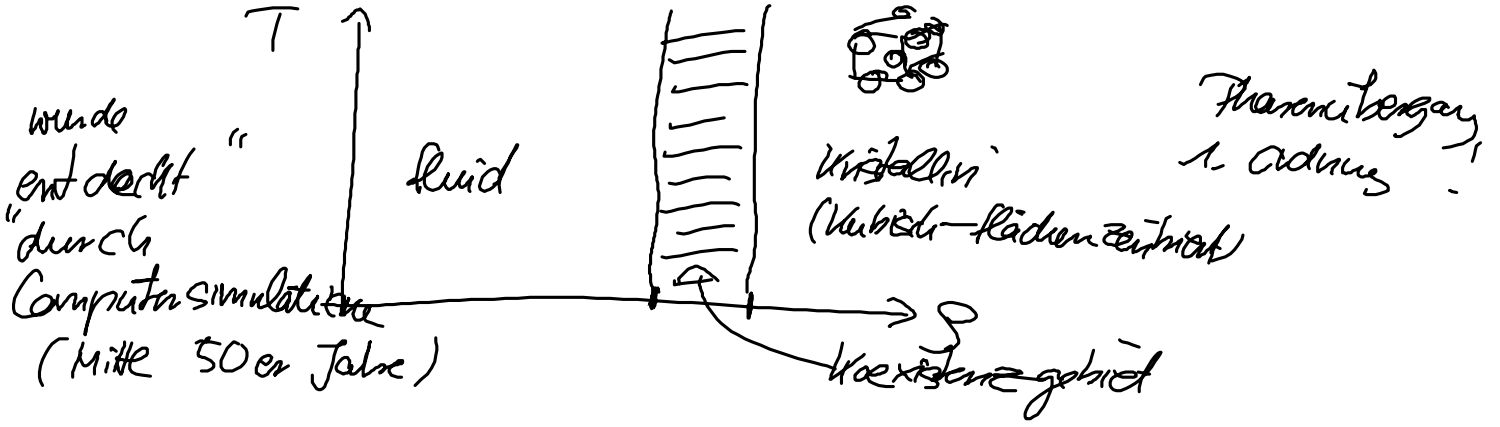
$$\left| \begin{array}{l} \text{Volumen der Herten Kugel} \\ V_{HK} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \end{array} \right.$$

Die T-unabhängigkeit gilt auch für die höheren Virial Koeffizienten des HK-Fluids!

→ Die gesamte Zustandsgleichung ist unabhängig von T

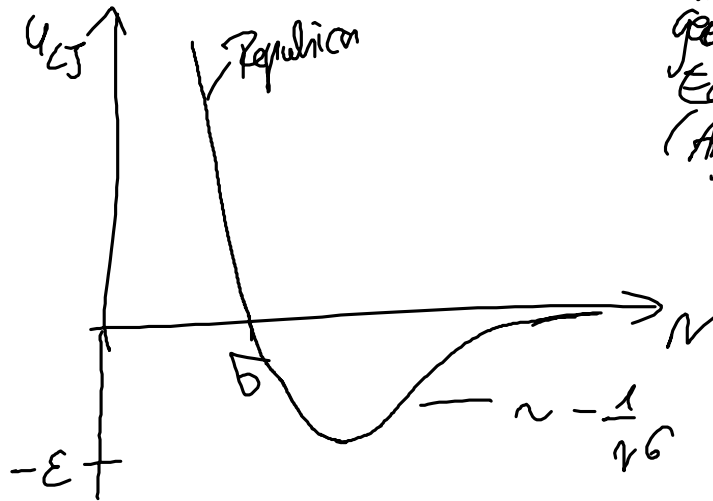
Trotzdem gibt es im HK-System einen Phasenübergang, nämlich von einer flüchtigen Phase in einen Kristall!

und damit die Thermodynamik, Phasendiagramm



b) Lennard-Jones (LJ) Potential

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$



besonders geeignet für Edelgas (Argon, Krypton)

Charakteristika

- "weiche" Repulsion $\sim \frac{1}{r^{12}}$
- attraktiver Term modelliert die Wechselwirkung induzierte Dipole (\rightarrow Fluktuationen in den Elektronenhüllen selbst zum Kern)

Die angenommene $\frac{1}{r^6}$ -Abhängigkeit ist konsistent mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen!

2. Virial Koeffizient:

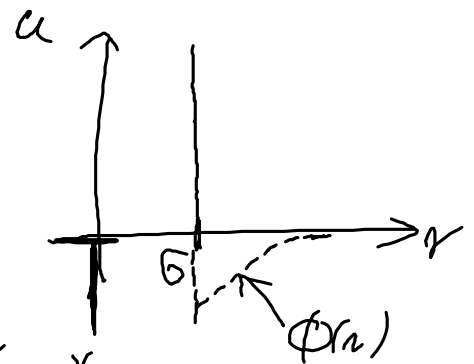
$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta u_{LJ}(r)} - 1)$$

$$= \underbrace{-2\pi \int_0^{\sigma} dr r^2 (\dots)}_{\text{positiv! Beitrag der Repulsion}} - \underbrace{2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 (\dots)}_{\text{negativ! Beitrag der Attraktion}}$$

c) Vereinfachtes LJ Potential

und die van-der-Waals-Zustandsgleichung

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



positiv und Unberechenbarkeit, ausserhalb unbestimmt!

2. Virial Koeffizient

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

falls das Integral wieder auf

$$= \underbrace{4 V_{HK}}_{\text{Hank-Kugel-Beitrag}} - 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1)$$

Näherung für $\lambda > \sigma$:

$$e^{-\beta u(r)} - 1 = e^{\beta \phi(r)} - 1$$

$$\approx \beta \phi(r) + O(\beta \phi^2)$$

Annahme: $\beta \phi$ ~~klein~~ klein

d.h. hohe Temperaturen, Schwache Attraktion!

$$\Rightarrow B_2(T) = \underbrace{4 V_{HK}}_{\frac{2\pi}{3} \sigma^3} - \frac{2\pi}{6} \int_0^\infty dr r^2 \beta \phi(r) = b - \frac{a}{k_B T}$$

führe Abkürzungen ein: $b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4 V_{HK} > 0$

$$a = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \phi(r) > 0$$

Einsetzen in die Virialentwicklung:

$$\beta p = \rho + B_2(T) \rho^2 + O(\rho^3)$$

mit dem Ansatz für $B_2(T)$

\Rightarrow

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

Vernachlässige höhere Terme in ρ

Verbindung zur van-der-Waals Zustandsgleichung

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

spezifische Volume

Interpretation: v ist das mittlere Volumen, das einem Teilchen zur Verfügung steht!

einsetzen in $\textcircled{*}$

$$p v = k_B T + k_B T \frac{b}{v} - \frac{a}{v} \quad \textcircled{**}$$

Nehme nun noch an, dass $v \gg b \Leftrightarrow \frac{b}{v} \ll 1$

gerechtfertigt bei kleiner Dichte!
↑ Maß für das Eigenvolumen der Teilchen

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

benutze $\frac{1}{1-x} \approx 1 + \left[\frac{(-1)(1-x)^2(-1)}{x=0} \right] x + O(x^2) = 1 + x + O(x^2)$
Taylorentw. für kleine x

\Rightarrow Wir können einsetzen

$$1 + \frac{b}{v} \approx \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} \quad \frac{b}{v} \ll 1$$

Einsetzen:

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

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

Van-der-Waals (vdW)
Zustandsgleichung!

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

Vergleichen mit der Zustandsgleichung
des idealen Gases:

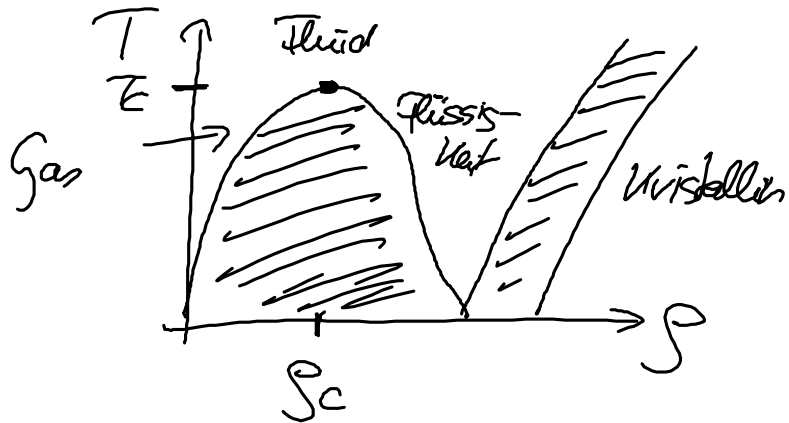
$$p^{id} v = k_B T$$

- Statt v tritt in der vdW-Gleichung das „reduzierte Volumen“
 $v-b$ auf! (Effekt der Repulsion der Teilchen!)
- Bei festem v und b wird der Druck um den
Term $-\frac{a}{v^2}$ (mit $a > 0$) verkleinert!
→ Druckreduktion durch attraktive
Wechselwirkung!

Es zeigt sich:

VdW-Gleichung liefert das einfachste
Modell eines Kondensations-Phasenübergangs!

Motivation: Phasendiagramm eines realen Flüssigkeits



Schraffierte Flächen
sind
Phasen Koexistenzgebiete
(Zwei-Phasengebiet)

(T_c, v_c) : kritische Punkt des
Kondensationsübergangs

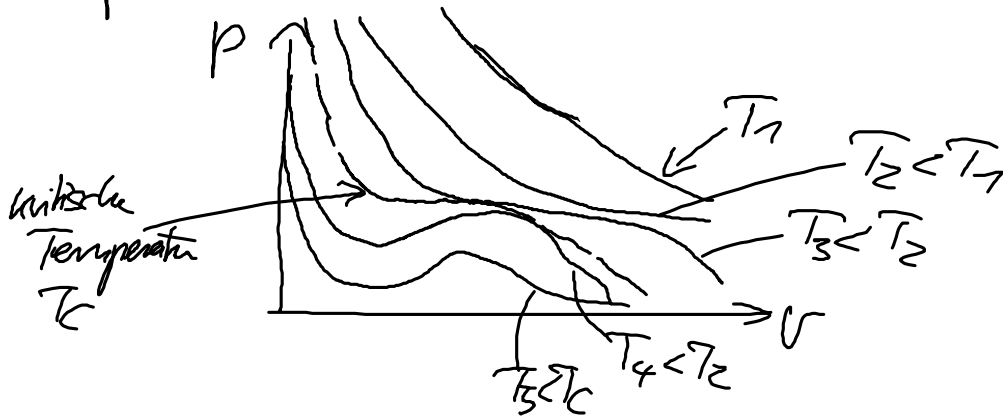
II. Phasenübergänge

II.1. Van-der-Waals Theorie des
Kondensationsübergangs

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

betrachte zunächst Isothermen des Drucks, also

$p(v)$ für festes T (und feste Parameter a, b)



Bemerkungen -

Dichte

• kleiner $v \hat{=}$ großes $\rho \xrightarrow{\text{vdW}} \text{großer Druck}$

• großes $v \hat{=}$ kleineres $\rho \xrightarrow{\text{vdW}} \text{kleinerer Druck}$

Temperaturabhängigkeit

hohe Temperaturen (z.B. T_1, T_2)

• $p(v)$ ist näherungsweise Hyperbel

— wie im idealen Gas

$$p^{\text{id}} v = \frac{1}{3} T \Leftrightarrow p = \frac{1}{3} \frac{T}{v}$$

• zu jedem p gibt es genau ein v

tiefe Temperaturen (z.B. T_4, T_5)

Aufheben von „van-der-Waals-Loops“

→ Zu jedem p gibt es
drei spezifische Volumina v_1, v_2, v_3



mathematischer Grund:

vdW-Gleichung ist kubisch in v !

damit: $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = \frac{RT}{v}$

ausmultiplizieren $\Leftrightarrow pv - pb + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} - \frac{RT}{v} = 0 \quad / \cdot v^2$

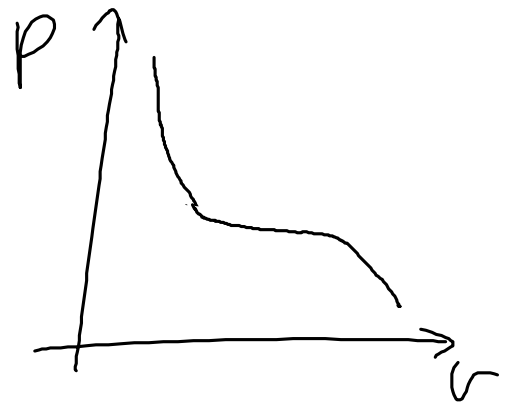
$$v^3 - v^2 \left(b + \frac{RT}{p} \right) + v \cdot \frac{a}{p} = 0$$

Kommt aus dem Tieftemperaturbereich heraus,
so findet man eine „kritische Temperatur“ T_c ,
bei der alle drei Lösungen zusammenfallen

$$v_1 = v_2, v_3 = v_c$$

$$p(v_c) = p_c$$

Die zugehörige Isotherme heißt
„kritische Isotherme“



Bestimmung von V_C, p_C, T_C :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{V_C, T_C} \stackrel{!}{=} 0 \quad ; \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{V_C, T_C} \stackrel{!}{=} 0$$

Extremum Wendepunkt

Es ergibt sich.

$$V_C = 3b$$

(Einheits:

$$b = 4 V_{HU} !)$$

$$V_B T_C = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

also: Je stärker die
attraktiven Wechselwirkungen
sind (d.h. je größer a),
desto höher liegt die
kritische Temperatur

Frage:

→ plausibel !

vdW-Gleichung und Stabilität ?

betrachte Isothermen für $T < T_C$
⇒ es gibt Bereiche mit $\frac{\partial p}{\partial V} < 0$ und
solche mit $\frac{\partial p}{\partial V} > 0$!



$$\frac{\partial p}{\partial V} < 0$$

⇒ Vergrößerung des spezif. Volumens
führt zu einer Verkleinerung
des Drucks

o.k. !

$\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \Rightarrow$ Druckvergrößerung bei Vergrößerung des spezif. Volumens

???

„instabiles System“

Das sieht man auch anhand der isothermen Kompressibilität.

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_{T, N} \Leftrightarrow \kappa_T^{-1} = -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T, N}$$
$$= -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T, \frac{\partial v}{\partial v}} \Big|_N$$
$$= -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T$$

$$\boxed{v = \frac{V}{N}}$$

Falls also $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$, dann ist κ_T^{-1} und damit κ_T negativ

Verletzung der thermodyn. Stabilität!

(beachte auch:

$$\kappa_T \sim \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$$

a priori positiv!

Schlussfolgerung =
 \Leftrightarrow Der Bereich mit $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ kann nicht existieren!

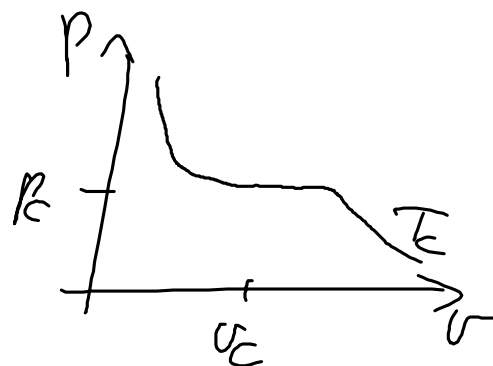
Anmerkung:

speziell am kritischen Punkt gilt.

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



$$\kappa_T^{-1} = 0 \iff \kappa_T \rightarrow \infty !$$



Kompressibilität divergiert!

— deshalb verwendet man hier
den Begriff „kritisch“ !

Zurück zu $T < T_c$

Bedeutet das Auftreten instabiler Bereiche, d.h. die Van-der-Waals-Theorie
hier versagt?

Nein! Diese Bereiche zeigen lediglich an,
dass das System hier nicht mehr
als einphasiges System existieren kann!

Statt dessen: Phasenkoexistenz