

Wh:

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

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

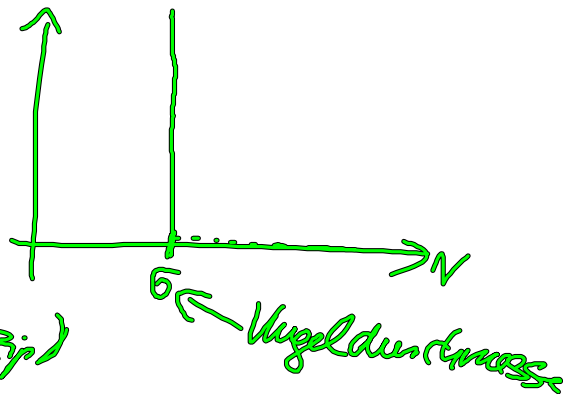
z. Virial Koeffizient

Beispiele:

a) Hard-Kugel Potential

nur Repulsion

→ Teilchen können nicht überlappen (Pauli-Prinzip)



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

temperaturunabhängig!

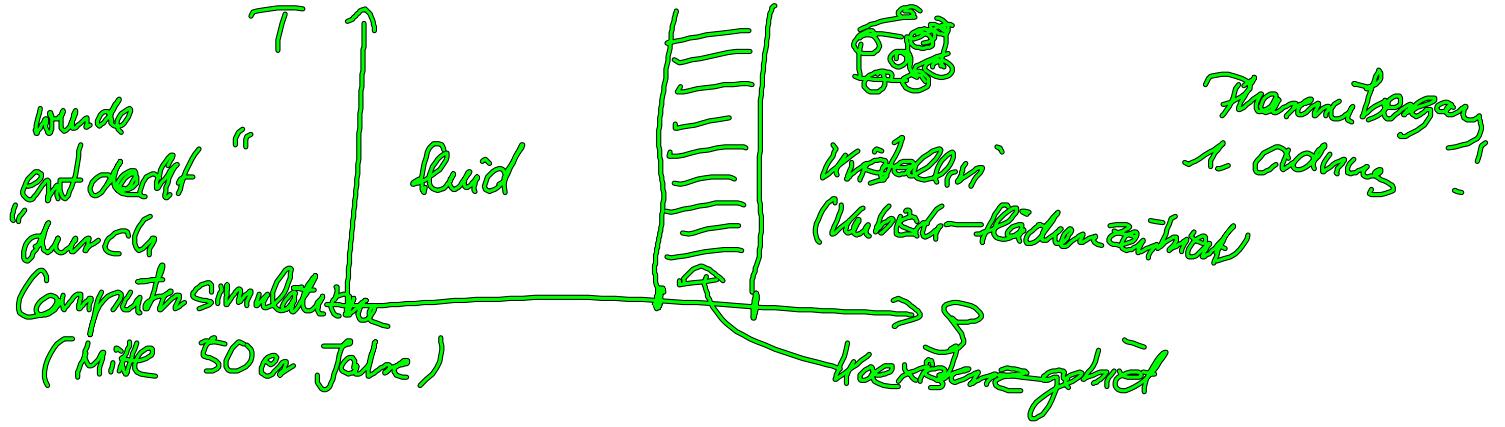
$$\left| \begin{array}{l} \text{Volumen der Hard-Kugel} \\ V_{HK} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{b}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} b^3 \end{array} \right.$$

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

→ Die granke Zustandsgleichung ist unabhängig von T

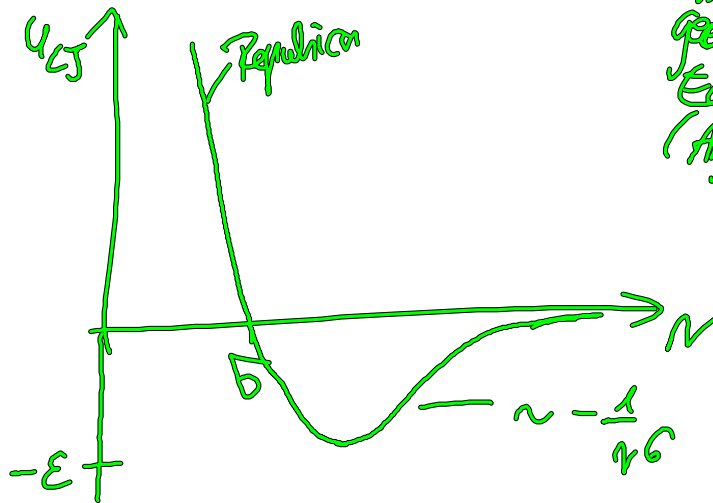
Trotzdem gibt es im HK-System einen Phasenübergang, nämlich von einer flüide Phase in einen Kristall!

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 induzierter Dipole ( $\rightarrow$  Fluktuationen in den Elektronenhüllen selbst zum Kern)

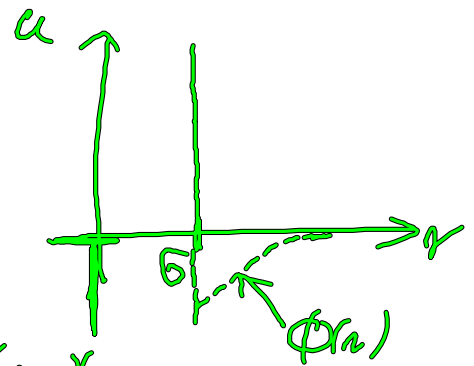
Die angenommene  $\frac{1}{r^6}$ -Abhängigkeit ist konsistent mit den Ergebnis quantenmechanische Rechnungen!

2. Virial Koeffizient:

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta u_{LJ}(r)} - 1) \\
 &= \underbrace{-2\pi \int_0^6 dr r^2 (\dots)}_{\text{positiv: Betrag der Repulsion}} - \underbrace{2\pi \int_6^{\infty} dr r^2 (\dots)}_{\text{negativ! Betrag der Attraktion}}
 \end{aligned}$$

c) Vereinfachtes LJ Potential  
und die van-der-Waals-Zustandsgleichung

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < 6 \\ -\phi(r), & r > 6 \end{cases}$$



positiv und Unberechenbarkeit,  
 ausserhalb unbestimmt!

2. Virial Koeffizient

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1) && \text{falls das Integral wieder auf} \\
 &= \underbrace{4 V_{HK}}_{\text{Hank-Kugel-Betrag}} - 2\pi \int_6^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1)
 \end{aligned}$$

Näherung für  $r > b$ :

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

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

Annahme:  $\beta\phi$  klein

d.h. hohe Temperaturen, Schwache Anziehung!

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

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

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

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  $\rho$

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!  
↑  $p_0$  für das Eigenvolumen der Teilchen

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

benutze,  
 $\frac{1}{1-x} \approx 1 + \frac{(-1)(1-x)^{-2}(-1)}{x=0} x + O(x^2) = 1 + x + O(x^2)$   
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!

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

Vergleiche mit der Zustandsgleichung  
des idealen Gases:

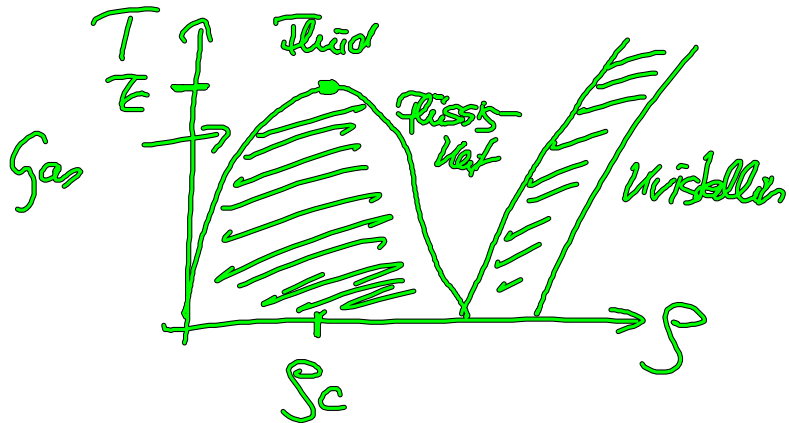
$$p^{id} v = k_B T$$

- 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



Schäffert Punkte  
sind  
Phasenübergänge  
(Zweiphasigkeit)

$(T_c, v_c)$ : kritische Punkt des  
Kondensationsübergangs

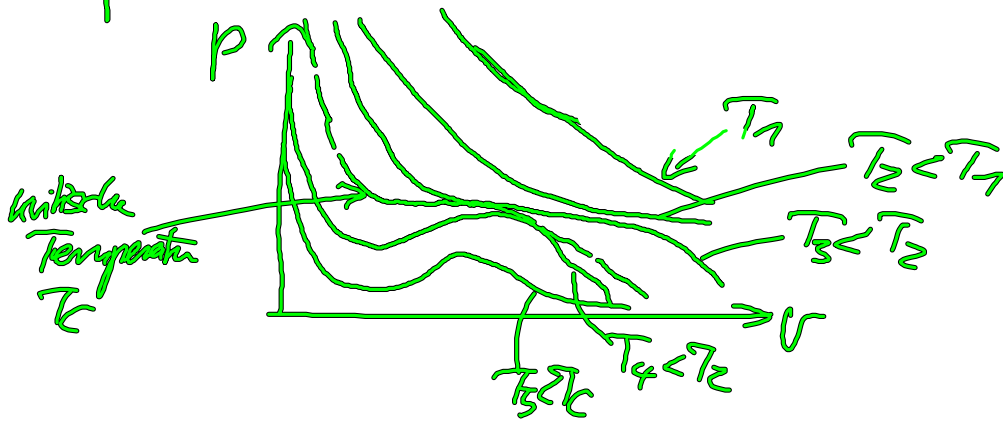
## II. Phasenübergänge

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 feste  $T$  (und feste Parameter  $a, b$ )



Bemerkungen -

Dicht

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

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

## Temperaturabhängigkeit

hohe Temperaturen (z.B.  $T_1, T_2$ )

•  $p(v)$  ist näherungsweise Hyperbel

— wie im idealen Gas

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

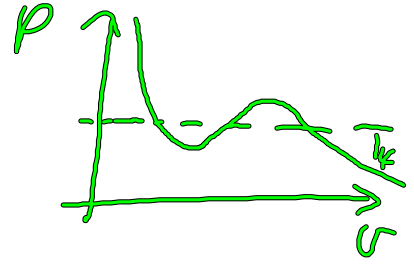
• zu jeder  $p$  gibt es genau ein  $v$

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  $v$ !

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

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

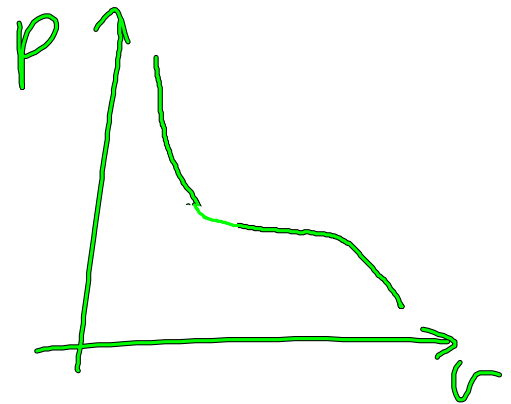
$$v^3 - v^2 \left( b + \frac{k_B T}{p} \right) + v \cdot \frac{a}{p} = 0$$

Kannst aus den Tc-Temperaturbereich 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.

$$v_c = 3b$$

(Einheit:

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

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

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

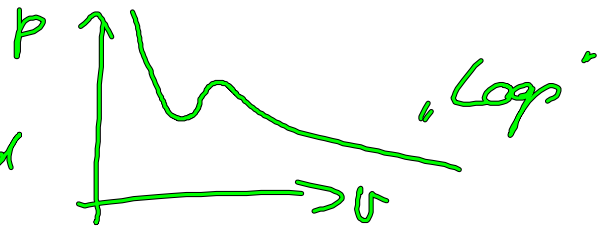
Frage:

→ 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 spez. Volumens  
führt zu einer Verkleinerung  
des Drucks

o.k.!

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

???

„instabiles System“

Das sieht man auch anhand der isothermen Kompressibilität.

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

$$\left[ v = \frac{V}{N} \right]$$

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

Verletzung der thermodyn. Stabilität!

(beachte auch:

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

a priori positiv! )

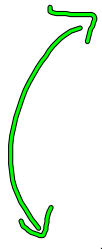
Schlussfolgerung =

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

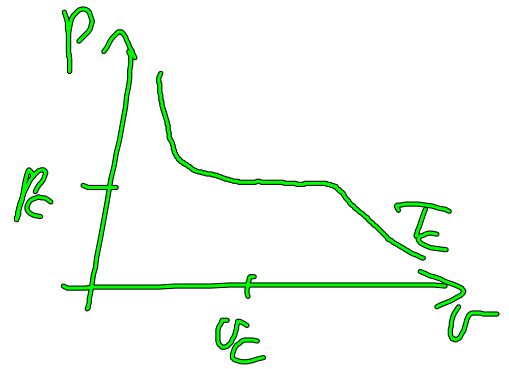
Anmerkung:

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, das die Van-der-Waals-Theorie  
hier versagt?

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

Statt dessen: Phasenkoexistenz