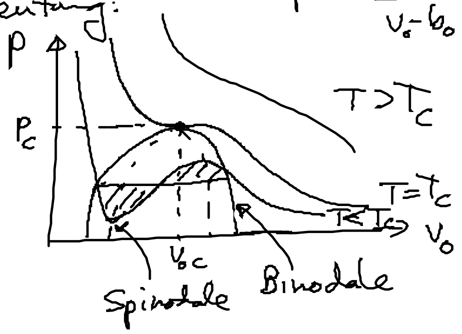
6.3 Die van-der-Waals Gleichung

b) Bedeutung:

$$p = \frac{k_B T}{v_0 - b_0} - \frac{a}{v_0^2} \longleftrightarrow \left(p + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b_0) = k_B T$$



• Gesetz der korrespondierenden Zustände:

$$\left.\begin{aligned} p_c &= \frac{a}{27 b_0^2} \\ v_{0c} &= 3 b_0 \\ k_B T_c &= \frac{8a}{27 b_0} \end{aligned}\right\} \xrightarrow{\text{reduzierte Variable}} \begin{aligned} p_r &= p/p_c \\ v_r &= v_0/v_{0c} \\ T_r &= T/T_c \end{aligned}$$

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

... materialunabhängige Zustandsgleichung = Masterkurve

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

s. Bild [Schwabl Fig. 5.16/S. 254]

nahezu universelles Verhalten

• kritischer Punkt:

$$\frac{p_c v_c}{k_B T_c} = \begin{cases} \frac{3}{8} = 0.375 & \text{... van der Waals} \\ 0.28 - 0.33 & \text{.... experimentell} \end{cases}$$

$\longrightarrow$ universelles Verhalten von Gruppen gleichwertiger Atome!

• universelles Verhalten am kritischen Punkt: s. Übungen [nach Kardar Kap. 5.8]

6.4 Die Paar-/radiale Verteilungsfunktion und ihre Messung

- Ziel: Methode zur Beschreibung der Struktur von Flüssigkeiten und Kolloiden
  $\longrightarrow$ mehr Info über System als durch Virialentwicklung für p

a) Definition

- kanonisches (NVT) Ensemble:

$$\boxed{P_N(\underline{r}^N) = \frac{e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)}}{N!\, Q_N(T,V)} \quad \text{mit } Q_N(T,V) = \frac{1}{N!}\int e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)}\, d\underline{r}^N} \tag{6.23}$$

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

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

- Führe ein:
  n-Teilchendichte

$$\boxed{\varrho_N^{(n)}(\underline{r}^n) = \underbrace{\frac{N!}{(N-n)!}}_{\substack{\text{Möglichkeiten}\\ n \text{ Teilchen}\\ \text{aus } N \text{ zu}\\ \text{wählen (geordnet)}}} \underbrace{\int d^3r_{n+1} \ldots d^3r_N \; P_N(\underline{r}^N)}_{\text{Wahrscheinlichkeitsdichte für } n \text{ Teilchen an Orten } \underline{r}^n}} \tag{6.33}$$

Normierung: $$\boxed{\int d^3r_1 \ldots d^3r_n \; \varrho_N^{(n)}(\underline{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!}} \tag{6.34}$$

Bemerkungen:

(1) $n=1$: $\varrho_N^{(1)}(\underline{r}_1) = \varrho(\underline{r})$ ... Teilchendichte!

denn: $\int \varrho(\underline{r})\, d^3\underline{r} = N$

$n=2$: $\iint d^3r_1\, d^3r_2\, \varrho_N^{(2)}(\underline{r}^{(2)}) = N(N-1)$ ... Zahl der geord. Teilchenpaare

(2) homogenes System:

$$\varrho_N^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) = \varrho_N^{(n)}(\underline{r}_1 + \underline{t}, \dots, \underline{r}_n + \underline{t})$$

$\underline{t}$ ... beliebiger Verschiebungsvektor!

Bsp: $n=1$: $\varrho(\underline{r}) = \varrho = \frac{N}{V}$

$n=2$: $\varrho_N^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \varrho_N^{(2)}(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$

NB: kein Kristall!

(3) alternative Definition:

berechne mit $P_N(\underline{r}_1', \dots \underline{r}_n' \dots \underline{r}_N')$

$$\boxed{\begin{aligned} \varrho_N^n(\underline{r}^n) &= \Big\langle \sum_{i \neq j \neq \dots \neq s}^{N} \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_i')\, \delta(\underline{r}_2 - \underline{r}_j') \dots \delta(\underline{r}_n - \underline{r}_s') \Big\rangle \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \langle \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_1')\, \delta(\underline{r}_2 - \underline{r}_2') \dots \delta(\underline{r}_n - \underline{r}_n') \rangle \end{aligned}} \qquad (6.35)$$

Beweis: klar!

(4) ideales Gas: $V_N(\underline{r}^n) = 0$, $\quad N!\, Q_N = V^N \longrightarrow P_N = \frac{1}{V^N}$

$$\xrightarrow{\frac{1}{V^n} = \frac{\varrho^n}{N^n}} \varrho_N^{(n)}(\underline{r}^n) = \varrho^n \frac{N!}{N^n (N-n)!}$$

insbesondere: $\varrho_N^{(2)} = \varrho^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \longrightarrow \varrho^2$, $N \to \infty$

(5) unkorrelierte Teilchen

$$\varrho_N^n(\underline{r}^n) \xrightarrow[N \to \infty]{} \varrho(\underline{r}_1)\, \varrho(\underline{r}_2) \dots \varrho(\underline{r}_n)$$

Bsp: (i) ideales Gas

(ii) für $|\underline{r}_i - \underline{r}_j| \gg \xi_R$ — Reichweite von Paarpotential $v(r)$

• n-Teilchenverteilungsfunktion:

Def: $$\boxed{g_N(\underline{r}^n) = \frac{\rho_N^{n}(\underline{r}^n)}{\rho(\underline{r}_1)\cdots\rho(\underline{r}_n)}} \quad (6.36)$$

insbes.: $g_N(\underline{r}^n) \longrightarrow 1$, für unkorrelierte Teilchen

$(|\underline{r}_i - \underline{r}_j| \gg \xi)$

„beschreibt Teilchenkorrelationen relativ zum idealen Gas!"

• Paarverteilungsfkt.:

$$\boxed{g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \frac{\rho_N^{(2)}(\underline{r}^{(2)})}{\rho(\underline{r}_1)\,\rho(\underline{r}_2)}} \quad (6.37)$$

• radiale Verteilungsfkt.:

$$\boxed{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}\text{homogene} \\ \text{isotrop}\end{array}\right\} \text{Flüssigkeit} \longrightarrow g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = g(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) = g(r) \\ \text{mit } g(r) = \dfrac{N(N-1)}{\rho^2}\displaystyle\int d^3r_3 \ldots d^3r_N \; P_N(\underline{r}^N) \end{array}} \quad (6.38)$$

beschreibt Struktur und Eigenschaften von Flüssigkeiten, Kolloiden

für reine Paarwechselwirkung

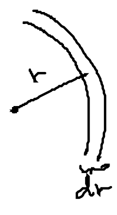
Eigenschaften

(1) $g(r \to \infty) \longrightarrow 1$

(2) $g(r) > 0$

(3) $\Delta N = \rho\, g(r)\, 4\pi r^2 dr$

... Zahl der Teilchen in Schale $[r, r+dr]$, wenn bei $r=0$ mit Sicherheit ein Teilchen sitzt



„Beweis": $g(r) = 1 \longrightarrow \Delta N = \frac{4\pi r^2 dr}{V} N$ ... Wert für Gleichverteilung, ideales Gas

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

$$\xrightarrow[(6.38)]{(6.37)} \boxed{\varrho \int d^3r\, g(r) = N-1 \longleftrightarrow 1+\varrho\int d^3r\,[g(r)-1]=0} \quad (6.39)$$

$$\frac{N(N-1)}{\varrho}\frac{1}{V} \qquad\qquad N=\varrho\int 1\, d^3r$$

Bem.: (i) gilt für ~~konstante~~ Teilchenzahl (kanon. Ensemble)

(ii) Def.: $\boxed{h(r) = g(r) - 1}$ (6.40)

... (totale) Paarkorrelationsfkt.

(5) Kleine Dichten:

$$\boxed{g(r) = e^{-\beta v(r)} + O(\varrho)} \quad (6.41)$$

N.B.: für $\varrho \to 0$: $g(r)$ bestimmt durch direkte Ww $v(r)$ von Teilchen 1 und 2

für $\varrho \neq 0$: effektive Ww von 1 und 2 vermittelt durch andere Teilchen $[\hat{=}\, O(\varrho)]$

Beweis:

$$(6.38) \longrightarrow \boxed{\begin{aligned} & g(r) := e^{-\beta w(r)} \\ & \text{mit } w(r_{12}) = -k_B T \ln g(r_{12}) \\ & \qquad \stackrel{N\gg 1}{=} -k_B T\left[\ln \int d^3r_3 \dots r_N^3\, e^{-\beta V_N(\underline{r}^N)} + \ln \frac{V^2}{N!\,Q_N}\right] \end{aligned}} \quad (6.42)$$

$$\left(\frac{N\cdot(N-1)}{\varrho^2} = V^2\right)$$

.... Potential der mittleren Kraft = direkte & indirekte Ww von Teilchen 1, 2

mittlere Kraft auf Teilchen 1:

$$-\nabla_1 w(r_{12}) = \frac{\int d^3r_3 \dots d^3r_N\, (-\nabla_1 V_N)\, e^{-\beta V_N}}{\int d^3r_3 \dots d^3r_N\, e^{-\beta V_N}}$$

$$\left[V_N = \frac{1}{2}\sum_{ij} v(r_{ij})\right] = -\nabla_1 v(r_{12}) - \frac{\int d^3r_3\, (N-2)\, \nabla_1 v(r_{13})\, g^3(r_1, r_2, r_3)\, \cancel{N!Q_N}/V^3}{\cancel{N!Q_N}\; g(r_{12})/V^2}$$

$$\longrightarrow \; -\nabla_1 w(r_{12}) = -\nabla_1 v(r_{12}) - \underbrace{\rho \int d^3 r_3 \, \frac{g^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3)}{g(r_{12})} \, \nabla_1 v(r_{13})}$$

indirekte Kraft von Teilchen 3 gewichtet mit Wahrscheinlichkeit für Ort $\underline{r}_3$, wenn $\underline{r}_1, \underline{r}_2$ mit Sicherheit vorliegen

$$\longrightarrow \; w(r_{12}) = v(r_{12}) + O(\rho)$$