

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

Virialentwicklung

Janek Landsberg

Fakultät für Physik, LMU München

14.06.2006

- 1 Die Virialentwicklung
 - Der zweite Virialkoeffizient
- 2 Verschiedene Potentiale
 - Hard-Sphere-Potential
 - Lennard-Jones-Potential
- 3 Warum Virialentwicklung
- 4 Steuerbare Potentiale
 - Bsp. Hard-Sphere-Potential
 - Asakura-Oosawa-Potential
 - Die neue Physik
- 5 Fazit

Die ideale Gasgleichung

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virial-
entwicklung

Verschiedene
Potentiale

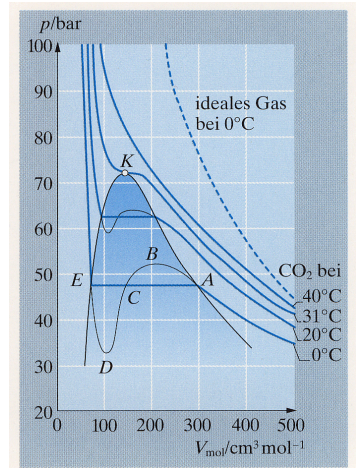
Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

$$\frac{p}{k_B T} = n \quad n = \frac{N}{V}$$

- Berechnung über die Zustandssumme
- Vernachlässigung der intermolekularen WW



Die Virialentwicklung

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virial-
entwicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

- Die Virialentwicklung stellt eine Verbesserung der idealen Gasgleichung für reelle Gase dar
- Intermolekulare WW berücksichtigt
- Zustandssumme nicht mehr exakt berechenbar
- WW stärker, je höher die Dichte
- Entwicklung nach der Dichte

$$\frac{p}{k_B T} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} B_k(T)n^k$$

$B_k(T)$ Virialkoeffizienten

Die Virialentwicklung

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

Berechnung der Großkanonischen Zustandsgleichung

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N Z(T, V, N) e^{\mu N / k_B T} \quad |e^{\beta\mu}| \ll 1$$

$$\Xi(T, V, \mu) = 1 + Z(T, V, 1) e^{\beta\mu} + Z(T, V, 2) e^{2\beta\mu} + \dots$$

Reihenentwicklung von $\ln[\Xi(T, V, \mu)]$ nach $e^{\beta\mu}$:

$$\ln(\Xi) = Z(1) e^{\beta\mu} + [Z(2) - \frac{1}{2} Z(1)^2] e^{2\beta\mu} + \dots$$

$$Z_1 \equiv Z(1) \quad Z_2 \equiv Z(2) - \frac{1}{2} Z(1)^2$$

$$\implies \ln(\Xi) = \frac{pV}{k_B T} = Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu} \quad (1)$$

Die Virialentwicklung

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} d^3 p = \frac{V}{h^3} (2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \text{ Thermische De-Broglie-Wellenlänge}$$

$$\frac{\partial}{\partial \mu} k_B T \ln(\Xi) = \frac{\partial}{\partial \mu} k_B T \text{ Gleichung(1)} = N$$

$$N = Z_1 e^{\beta \mu} + 2Z_2 e^{2\beta \mu} \quad (2)$$

In erster Näherung: $N \approx Z_1 e^{\beta \mu} \rightarrow e^{\beta \mu} \approx \frac{N}{Z_1}$

Die Virialentwicklung

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

in Gleichung 2 eingesetzt:

$$Z_1 e^{\beta\mu} = N - 2Z_2 \left(\frac{N}{Z_1} \right)^2$$

in Gleichung 1 eingesetzt:

$$\frac{pV}{k_B T} = N - Z_2 \left(\frac{N}{Z_1} \right)^2$$

⇒ Reihenentwicklung von p nach Potenzen der Dichte n

$$p = nk_B T \left(1 - N \frac{Z_2}{Z_1^2} \right)$$

$$p = nk_B T [1 + B_2(T)n + B_3(T)n^2 + \dots]$$

Der zweite Virialkoeffizient

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

$$B_2(T) = -\frac{V}{Z_1^2} Z_2 = -\frac{V}{Z(1)^2} \left[Z(2) - \frac{1}{2} Z(1)^2 \right]$$

$$Z(2) = \frac{1}{2\Lambda^6} \int e^{-\beta\omega(r_{12})} d^3r_1 d^3r_2$$

$$B_2(T) = -\frac{V}{\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^2} \frac{V}{2\Lambda^6} \int \left[e^{-\beta\omega(r)} - 1 \right] d^3r$$

$$= -\frac{1}{2} \int \underbrace{\left[e^{-\beta\omega(r)} - 1 \right]}_{\text{Mayer-Funktion}} d^3r$$

Hard-Sphere-Potential

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

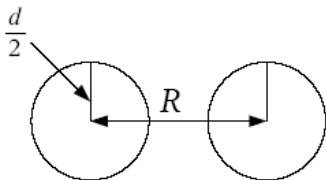
Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit



$$\omega(R) = \begin{cases} 0 & R > d \\ \infty & R < d \end{cases}$$

$$\Rightarrow B_2(T) = -2\pi \left[\int_0^d (0 - 1)R^2 dR + \int_d^\infty (1 - 1)R^2 dR \right] = \frac{2\pi}{3} d^3$$

Lennard-Jones-Potential

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

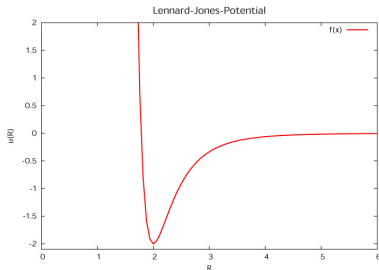
Die Virial-
entwicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit



$$\omega(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Lennard-Jones-Potential

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

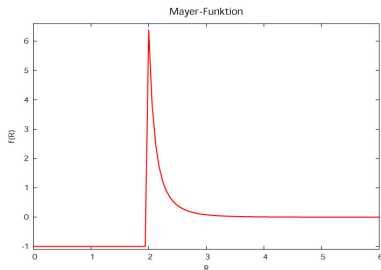
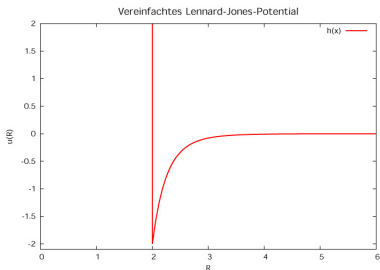
Die Virial-
entwicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit



sehr kurzreichweitige Kraft, $f(r) \neq 0$ nur für $r \leq d$ bzw. $r \approx d$

Lennard-Jones-Potential

Virial- entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virial-
entwicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

$$\begin{aligned} B_2(T) &= -\frac{1}{2} \int \left[e^{-\beta\omega(r)} - 1 \right] 4\pi r^2 dr \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^d (-1) 4\pi r^2 dr - \frac{1}{2} \int_d^\infty \underbrace{\left[e^{-\beta\omega(r)} - 1 \right]}_{\approx 1 - \beta\omega(r) - 1} 4\pi r^2 dr \\ &= \underbrace{\frac{2\pi}{3} d^3}_{b'} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_d^\infty \frac{\omega(r)}{k_B T} 4\pi r^2 dr}_{\equiv -\frac{1}{k_B T} a' > 0} \end{aligned}$$

$$\implies B_2(T) = b' - \frac{1}{k_B T} a'$$

Lennard-Jones-Potential

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

$$B_2(T) = b' - \frac{a'}{k_B T}$$

$$p = nk_B T + (b' k_B T - a') n^2$$

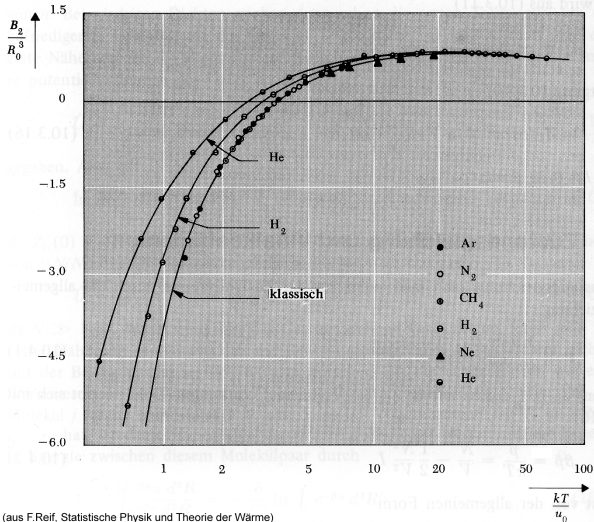
$$p + a' n^2 = nk_B T (1 + b' n) \approx \frac{nk_B T}{1 - b' n}$$

$$(p + a' n^2) \left(\frac{1}{n} - b' \right) = k_B T \quad v \equiv \frac{V}{v}$$

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

Van-der-Vaals-Gleichung

Lennard-Jones-Potential



(aus F.Reif, Statistische Physik und Theorie der Wärme)

Warum Virialentwicklung ?

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

- Genauere Beschreibung von Gasen
- Virialkoeffizienten geben Auskunft über Potentiale
 - 1 Messung von Druck, Teilchendichte und Temperatur
 - 2 Variation der Teilchendichte
 - 3 Berechnung der Virialkoeffizienten
 - 4 Rückschlüsse auf das Potential
- Verfahren der Virialentwicklung wird auch bei Colloid-Lösungen verwendet

Steuerbare Potentiale

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

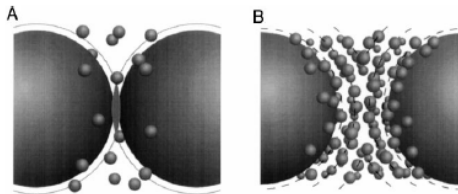
Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

- In Colloidlösungen mit großen und kleinen Colloiden kann das Potential variiert werden
- Die kleinen Colloidteilchen werden “rausintegriert” und als kurzreichweitiges attraktives Potential beschrieben
- große Colloid-Teilchen: Größe $\approx 100nm$ bis $10\mu m$
- kleine Colloid-Teilchen: ca. 10 bis 100 mal kleiner



Bsp. Hard-Sphere-Potential

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

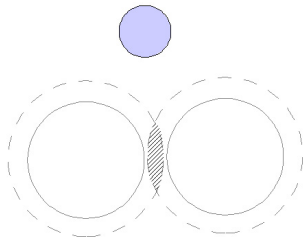
Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

- kleine Colloide als ideales Gas genähert
- Keine Kräfte außer Hard-Sphere-Abstoßung

⇒ Trotzdem attraktives Potential ("Depletion-Force")



Bsp. Hard-Sphere-Potential

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

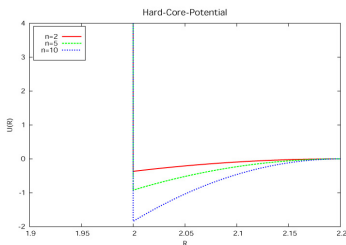
Fazit

Berechnung des Entleerungsvolumen

$$\Delta V = \frac{4\pi}{3}(R+r)^2(r-x) - \frac{2\pi}{3} \left[(R+x) \tan \left(\arccos \left(\frac{R+x}{R+r} \right) \right) \right]^2$$

$$\begin{aligned} p &= n_S k_B T \\ \implies \omega(x) &= -p \Delta V \end{aligned}$$

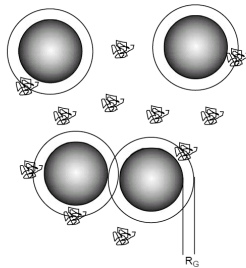
Bsp. Hard-Sphere-Potential



- Nur durch Entropie kann ein attraktives Potential erzeugt werden
- Durch Variation der Teilchendichte kann man das Potential verändern
- Die kleinen Colloidteilchen werden durch ein effektives Potential ersetzt

Asakura-Oosawa-Potential

In Colloid-Polymer-Lösungen verwendet man statt dem Hard-Sphere-Potential die Asakura-Oosawa-Näherung



$$\beta \omega^{AO}(x) = -\rho_s \pi (R_G - x) \left\{ \frac{R_G}{2} \left[\frac{R}{2} + \frac{R_G}{3} \right] - \frac{x}{4} \left[R + \frac{R_G}{3} \right] - \frac{x^2}{12} \right\}$$

- Es können beinahe beliebige Potentiale erzeugt werden
 - Durch Wahl der Größe von großen Colloidteilchen und kleinen Colloidteilchen bzw. Polymeren
 - Durch Variation der Dichte der Polymere
 - Durch elektrisch geladene Teilchen

⇒ Mit Colloidlösungen kann beinahe jeder Zustand simuliert werden. Es können Gele, Gase, Festkörper und Flüssigkeiten erzeugt werden.

Die neue Physik

Virial-
entwicklung

Janek
Landsberg

Die Virialent-
wicklung

Verschiedene
Potentiale

Warum Virial-
entwicklung

Steuerbare
Potentiale

Fazit

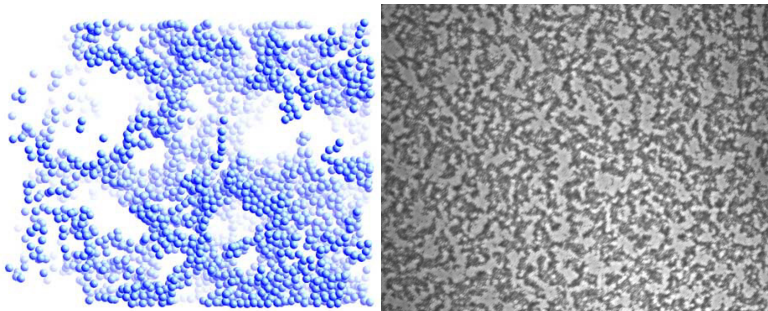


Abbildung: Experimental Soft Condensed Matter Group - Prof. D.A. Weitz, Harvard

Die Virialentwicklung

- Ist eine Entwicklung der Zustandsgleichung nach der Dichte
- Beschreibt reale Gase mit Wechselwirkungen
- Meist reicht die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten
- Verfahren wird auch bei variablen effektiven Potentialen verwendet
- Wird in der Soft-Matter-Physik oft gebraucht