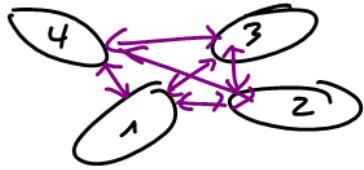


Beschreibung von Flüssigkeiten

Zusätzlich müssen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen berücksichtigt werden



→ Paarwechselwirkungs-Potenziale $V_{ij}(r)$

→ Radiale Verteilungsfunktion $g(r_{ij})$

müssen bekannt sein!

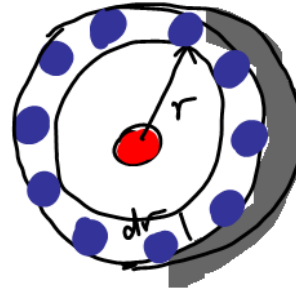
Nicht kontinuierliche Verteilung der Moleküle

$$\underbrace{\rho'}_{\text{relative Dichte}} = \underbrace{\rho}_{\frac{N}{V}} \underbrace{g(r)}_{\text{Paarkorrelations-fkt.}}$$

$g(r) = 1$ mittlere Dichte
 $g(r) > 1$ höhere lok. Dichte
 $g(r) < 1$ kleinere "

$$4\pi r^2 dr \cdot \rho \cdot g(r) = \text{Anzahl von Nachbarmolekülen Abstand } [r, r+dr]$$

Einfaches Van-der Waals-Modell:



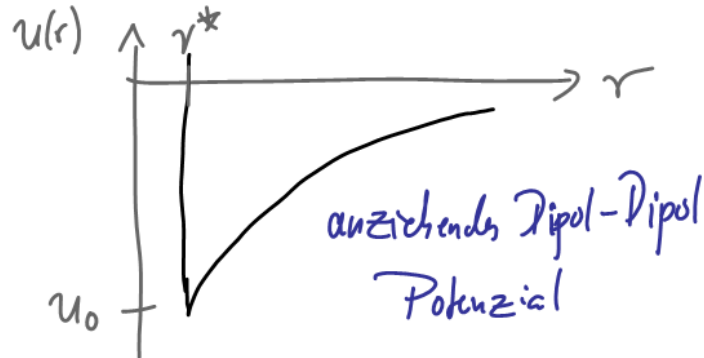
Sphärische Kugelschalen
 $U' =$ WW-Energie von allen blauen Teilchen auf rotes Teilchen

Anzahl der blauen Moleküle: $\underbrace{\rho \cdot 4\pi r^2 dr}_{\text{Teilchendichte} = \frac{N}{V}}$

$$U' = \int_0^{\infty} u(r) \cdot \rho \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$U = \frac{N}{2} U' = \frac{N}{2} \int_0^{\infty} u(r) \cdot \rho \cdot 4\pi r^2 dr$$

Harte Kugel-Modell: $u(r) = \begin{cases} \infty & r < r^* \\ -u_0 \left(\frac{r^*}{r}\right)^6 & r \geq r^* \end{cases}$



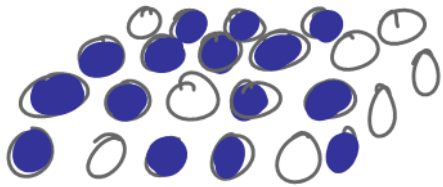
$$U = \frac{N}{2} \int_{r^*}^{\infty} -u_0 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \cdot \frac{N}{V} \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$= -\frac{u_0 N^2 2\pi r^{*6}}{V} \int_{r^*}^{\infty} \frac{1}{r^4} dr$$

$$\frac{1}{3r^{*3}}$$

$$U = - \underbrace{\left(\frac{2\pi r^{*3}}{3} \right)}_{\alpha} u_0 \frac{N^2}{V} = -\frac{\alpha N^2}{V}$$

Die Entropie S



N Moleküle

Gitter-Modell

M -Plätze

$$S = k \ln \Omega = k \ln \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

$$S = -k \cdot N \ln \left(\frac{N}{M} \right) - (M-N) \ln \left(\frac{M-N}{M} \right)$$

V totales Volumen $b_0 = \frac{V}{M}$ Volumen pro Gitterplatz

$$\bar{T} = u - TS$$

$$= -\frac{\alpha N^2}{V} + kT \left[N \ln \left(\frac{V b_0}{V} \right) - \left(\frac{V}{b_0} - N \right) \ln \left(1 - \frac{N b_0}{V} \right) \right]$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$$

$$= -\frac{\alpha N^2}{V^2} - \frac{kT}{b_0} \ln \left(1 - \frac{N b_0}{V} \right)$$

falls $N \cdot b_0 \ll V$ (gasphase)

$$\ln \left(1 - \frac{N b_0}{V} \right) \approx -\frac{N b_0}{V} - \frac{N^2 b_0^2}{2V^2}$$

$$\hookrightarrow -\frac{kT}{b_0} \ln \left(1 - \frac{N b_0}{V} \right) \approx \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N b_0}{V} \right]$$

$$P = \underbrace{\frac{NkT}{V}}_{\text{ideale Gasgleichung}} + \underbrace{f \left(\frac{N^2 a}{V^2}, \frac{N^2 b_0}{V^2} \right)}_{\text{Korrekturterme}}$$

mit $\left(1 + \frac{x}{2} \right) \approx \frac{1}{1 - \frac{x}{2}}$ folgt

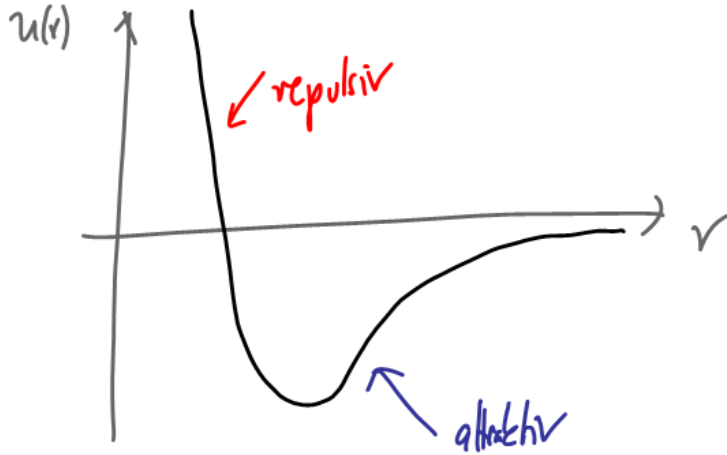
$$P = \frac{NkT}{V(1 - \frac{N b_0}{V})} - \frac{\alpha N^2}{V^2} = \frac{NkT}{(V - N b_0)} - \frac{\alpha N^2}{V^2}$$

van-der Waals-Gleichung !!!

Besseres Potenzial für Paar-WW:

Lennard-Jones-Potenzial

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

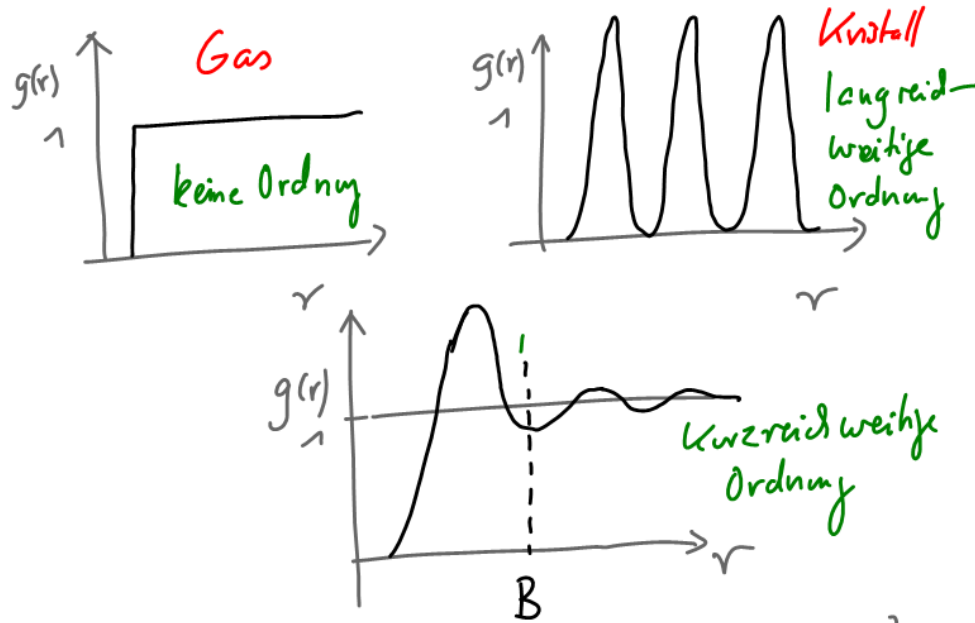


N Moleküle:

$$g(r_{12}) = \frac{\iiint \dots \int e^{-\beta U_{12}} dV_3 dV_4 \dots d}{N^2 \iiint \dots \int e^{-\beta U_{12}} dV_1 dV_2 \dots}$$

↳ Berechne $g(r)$ bei Annahme von $U(r)$

Bessere radiale Verteilungsfunktion



Kann aus spektroskopischen Experimenten, Monte-Carlo und MD-Rechnungen bestimmt werden.

→ Vergleich mit stat. TD und Berechnungen von U, H, S, p liefert $U(r)$

Innere Energie aus Gittermodell

$U_0(r^*)$: Paar-WW zw. nächsten Nachbarn

$$U = \frac{N}{Z} \sum_{r=0}^{\infty} u(r) \rho g(r) 4\pi r^2$$

$$\approx \frac{N}{Z} \cdot U_0(r^*) \cdot \underbrace{Z}_{\text{Anzahl der nächsten Nachbarn}}$$

$$Z = \int_0^B \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

Beiträge von weiteren Schalen sind sehr klein $< 10\%$

Grund: $u(r) \sim \frac{1}{r^6}$

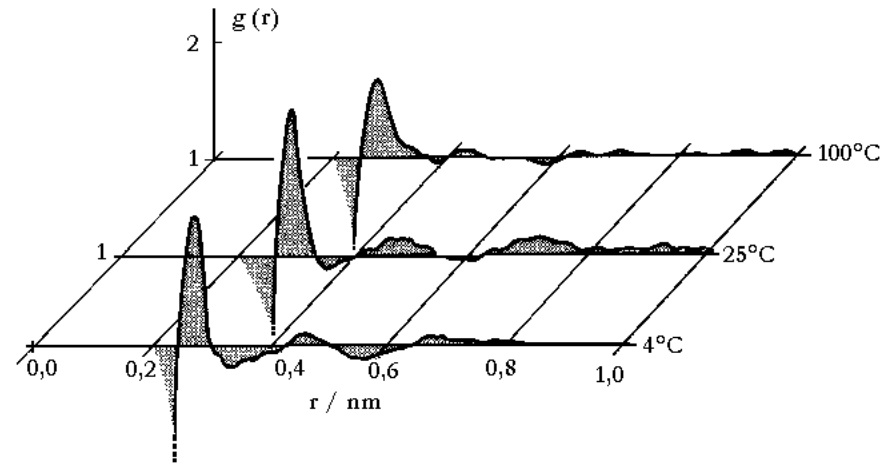
$$N \sim r^2$$

jede Schale $\sim \left(\frac{1}{r^4}\right)$!! **Kurzreichweitig!**

Dies gilt nicht für Coulomb-Kräfte! $u(r) \sim \frac{1}{r}$

$$N \sim r^2$$

Langreichweitig!



Radiale Verteilungsfunktion von flüssigem Sauerstoff
A. H Narten et al Discuss. Faraday Soc. 43, 97 (1967)