

Die Van der Waals Anziehung kann sehr schön den Gleichgewichtszustand Gas/Flüssig Koexistenz erklären. Sie sagt aber keine Kristallisation vorher. Harte Kugeln hingegen zeigen einen Phasenübergang kluid-Kristallin

a) Zeichnen sie das VdW P/T und das P/V Phasendiagramm für ein VdW-System (2pt)

b) Zeichnen sie das Phasendiagramm harter Kugeln in der P/V und in der P/T Ebene (2pt)

Geben Sie ein qualitatives Argument dafür, dass

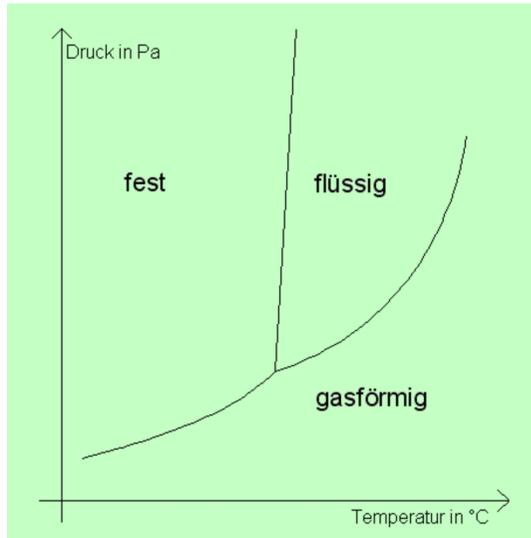
c) Harte Kugeln im Fluid bevorzugt auf Kontakt sitzen (2pt)

d) Harte Kugeln einen entropisch getriebenen Phasenübergang zeigen (2pt)

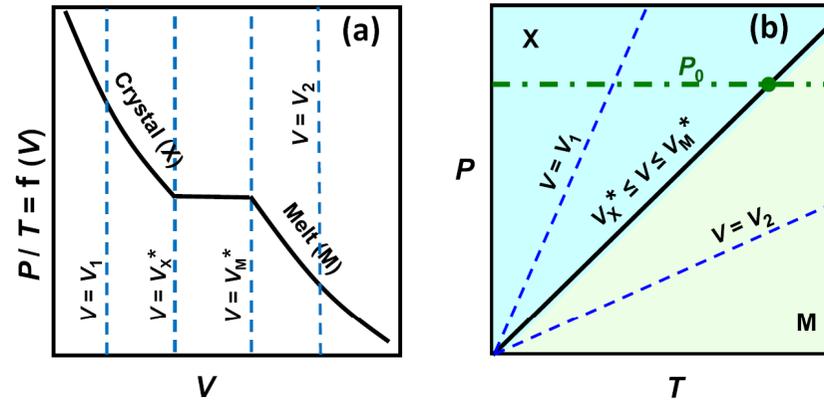
Literatur: T. Zykova-Timan, J. Horbach, and K. Binder,  
*J. Chem. Phys.* **133**, 014705 (2010).

**Monte Carlo simulations of the solid-liquid transition  
in hard spheres and colloid-polymer mixtures**

**Weblink:** <http://dx.doi.org/10.1063/1.3455504>



ad a)



**Fig. 1.** Hard-sphere phase behavior: (a) The hard sphere equation of state plotted in  $P/T$ , adapted from Ref. [23], as a function of  $V$ , in which  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_x^*$ , and  $V_m^*$  denote typical volumes of a closed system of fixed  $N$  in the crystal and melt regions, and those on the verge of melting and crystallizing, respectively; and (b) the phase diagram derived from Part (a) with typical isochores as dashed lines in the crystal ( $V_1$ ) and melt ( $V_2$ ) region, the melt-crystal equilibrium represented by the solid line, and a typical isobar ( $P_0$ ) by the chain-dot line.

ad b)

ad a)

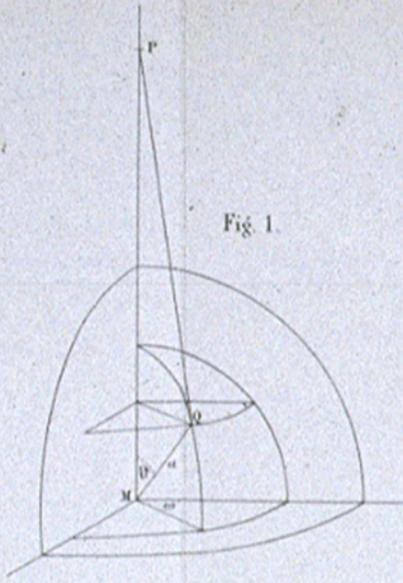


Fig. 1.

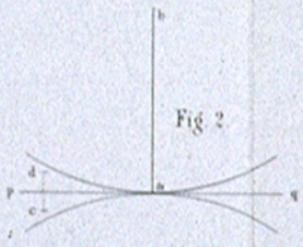


Fig. 2.

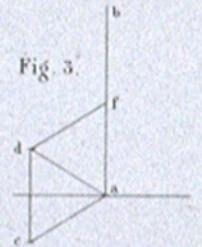


Fig. 3.

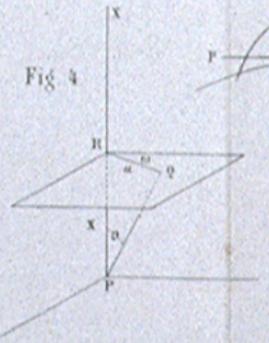


Fig. 4.

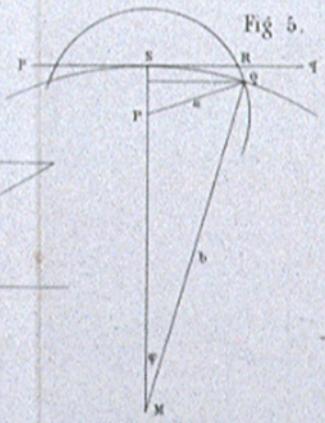


Fig. 5.

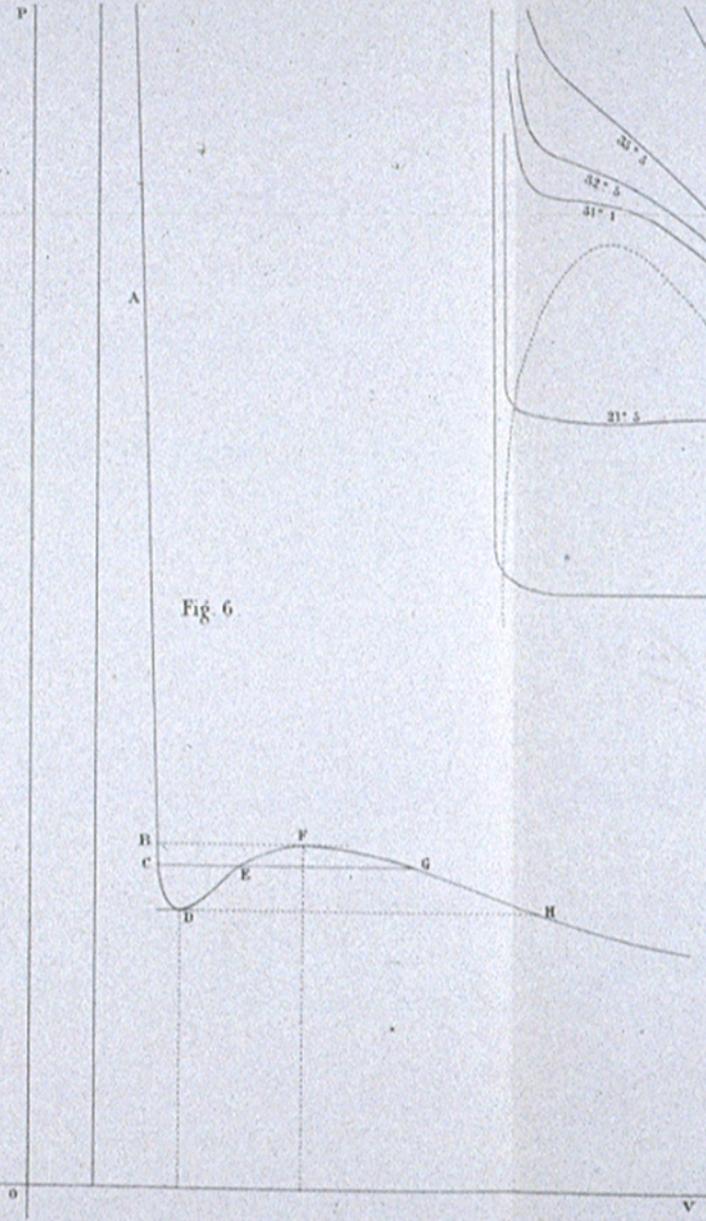


Fig. 6.

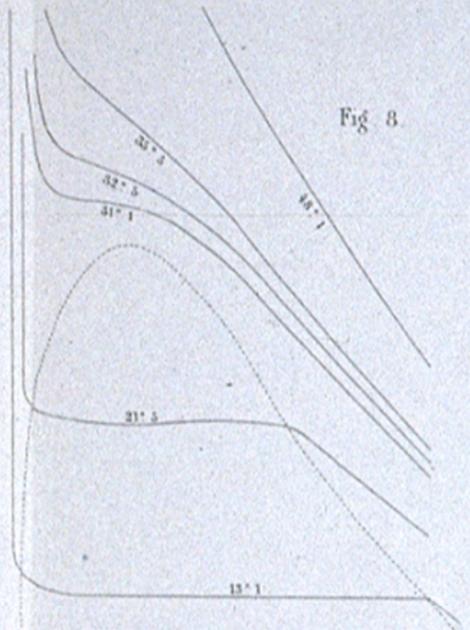


Fig. 8.

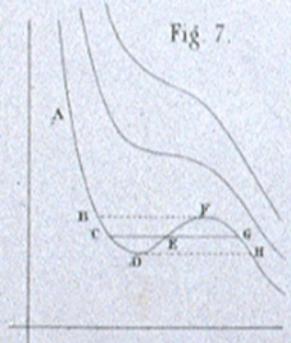
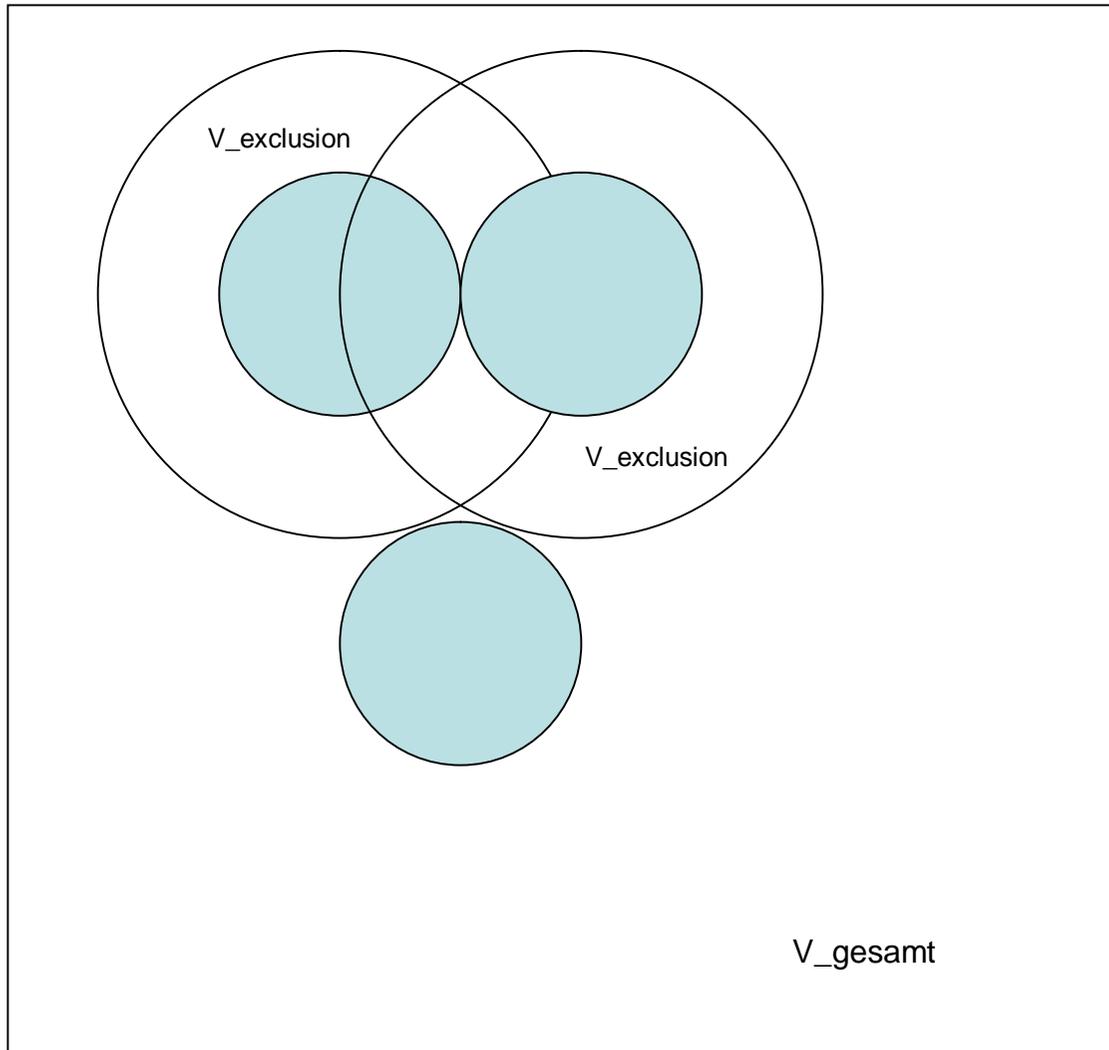


Fig. 7.

c) wenn zwei Harte Kugeln auf Kontakt sitzen, erniedrigt sich das Volumen der für weitere Harte Kugeln ausgeschlossene Zone  $V_{\text{exclusion}}$ . Damit wird das ihnen zugängliche Volumen vergrößert, damit nimmt ihre Entropie zu und die freie Energie ab.



d) Im Kristall sitzen harte Kugeln auf Abstand. damit nimmt die Volumenentropie ab (Weniger freies Volumen für die je anderen Kugeln), während die Konfigurationsentropie zunimmt (jede Menge zugängliches Volumen um einen Gitterplatz).

Veranschaulichung anhand des Übergangs von einer dichten Zufallspackung (mit 64% Raumerfüllung) zu einer Kristallinen fcc Packung (mit ebenfalls 64% Raumerfüllung).