34 Van der Waals-Gleichung

34 Van der Waals Equation

34.a Herleitung

34.a Derivation

Im Abschnitt 30 haben wir ein klassisches Gas mit Wechselwirkungs-Potential

In section 30 we have considered a classical gas with an interacting potential

$$W(x) = \begin{cases} +\infty & |x| < c \quad \begin{array}{l}\text{stark abstossend}\\ \text{strongly repellend}\end{array} \\ W_a(x) & |x| \geq c \quad \begin{array}{l}\text{schwach anziehend}\\ \text{weakly attractive}\end{array} \end{cases} \tag{34.1}$$

betrachtet. Falls man nur die abstoßende Wechselwirkung hat, kann man näherungsweise

If only the repulsiv interaction is present then the partition function reads approximately

$$Z_0 = \frac{(V - V_0(N))^N}{N!\lambda^{3N}} \tag{34.2}$$

schreiben, wobei $V_0 = V_0(N)$ das ausgeschlossene Volumen ist. Damit ergibt sich der Druck zu

where $V_0 = V_0(N)$ is the excluded volume. Then the pressure reads

$$\frac{P}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{\partial \ln Z_0}{\partial V} = \frac{N}{V - V_0} = \frac{N}{V} + \frac{NV_0}{V^2} + ... \tag{34.3}$$

Der Vergleich mit der Virial-Entwicklung in Abschnitt 30 ergibt $V_0 = Nb(T)$. Mit anziehendem Potential ersetzen wir daher

Comparison with the virial expansion in sect. 30 yields $V_0 = Nb(T)$. Together with an attractive potential we replace

$$P = k_{\mathrm{B}}T\frac{N}{V}(1 + b\frac{N}{V}) - \frac{N^2a}{V^2} + O(\frac{N^3}{V^3}) \tag{34.4}$$

durch

by

$$P = k_{\mathrm{B}}T\frac{N}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2}. \tag{34.5}$$

Dies ist die van der Waals-Gleichung.

This is the van der Waals-equation.

34.b Diskussion

34.b Discussion

Wir wollen nun betrachten, wie sich der Druck als Funktion des Volumens bei konstanter Temperatur verhält (Isothermen), $P = P(V,T)$. Hierzu bestimmen wir zunächst

We will now discuss the pressure as a function of volume at constant temperature (isotherms), $P = P(V,T)$. At first we determine

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -k_{\mathrm{B}}T\frac{N}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3}, \tag{34.6}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = k_{\mathrm{B}}T\frac{2N}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2a}{V^4} \tag{34.7}$$

Wenn sowohl $\frac{\partial P}{\partial V}$ und $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}$ verschwinden, dann hat die Isotherme einen horizontalen Wendepunkt. Aus den beiden Gleichungen erhält man zunächst $\frac{2}{V-Nb} = \frac{3}{V}$ und daraus

If both $\frac{\partial P}{\partial V}$ and $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}$ vanish, then the isotherm has a horizontal point of inflection. From both equations one obtains initially $\frac{2}{V-Nb} = \frac{3}{V}$ and then

$$V_{\mathrm{c}} = 3Nb, \quad k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}} = \frac{8a}{27b}, \quad P_{\mathrm{c}} = \frac{a}{27b^2}. \tag{34.8}$$

Für diesen kritischen Punkt ergibt sich damit $\frac{Nk_\mathrm{B}T_\mathrm{c}}{P_\mathrm{c}V_\mathrm{c}} = \frac{8}{3}$. Für sphärische Moleküle findet man experimentell einen Wert von $\approx 3,4$. Für $T > T_\mathrm{c}$ findet man stets $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$, also

Thus one has for the critical point $\frac{Nk_\mathrm{B}T_\mathrm{c}}{P_\mathrm{c}V_\mathrm{c}} = \frac{8}{3}$. For spherical molecules one finds experimentally $\approx 3,4$. For $T > T_\mathrm{c}$ one has always $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$, and thus

$$\kappa_T^{-1} = -V\frac{\partial P}{\partial V} = k_\mathrm{B}T\frac{NV}{(V-Nb)^2} - \frac{2N^2a}{V^2} > 0, \tag{34.9}$$

Für $T < T_\mathrm{c}$ gibt es Bereiche, in denen $\kappa_T^{-1} < 0$ ist, was unphysikalisch ist. Tatsächlich gibt es für $T < T_\mathrm{c}$ zwei Phasen, eine dünnere gas- oder dampfförmige und eine dichtere flüssige, die im Gleichgewicht stehen können. Für dieses Gleichgewicht muss $\mu_1 = \mu_2$ gelten mit $\mu = (F + PV)/N$. Aus $N\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$ folgt für festes N und T

For $T < T_\mathrm{c}$ there are regions, in which κ_T^{-1} is negative, which is unphysically. For $T < T_\mathrm{c}$ there are two phases, a dilute one which is gaseous and a denser fluid one, which can be in equilibrium. For this equilibrium $\mu_1 = \mu_2$ has to hold with $\mu = (F + PV)/N$. From $N\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$ one obtains for fixed N and T

$$N(\mu_2 - \mu_1) = \int_{V_1}^{V_2} V\mathrm{d}P = VP|_{V_1}^{V_2} - \int_{V_1}^{V_2} P(T,V,N)\mathrm{d}V = 0, \tag{34.10}$$

also

thus

$$\int_{V_1}^{V_2} P(T,V,N)\mathrm{d}V = P(V_2 - V_1). \tag{34.11}$$

Man bezeichnet dies als die Maxwell-Konstruktion.

This is called the Maxwell-construction.

Wir wollen diese Koexistenzkurve in der Nähe des kritischen Punktes betrachten. Hierzu schreiben wir

We now consider the coexistence curve in the vicinity of the critical point. For this purpose we write

$$P = P_\mathrm{c}(1+p), \quad V = V_\mathrm{c}(1+v), \quad T = T_\mathrm{c}(1+t). \tag{34.12}$$

Dann lautet die Zustandsgleichung

Then the equation of state reads

$$p = \frac{8(t+1)}{3v+2} - \frac{3}{(v+1)^2} - 1 = -\frac{3}{2}v^3 + O(v^4) + t(4 - 6v + O(v^2)). \tag{34.13}$$

Zum einen muss für die beiden koexistierenden Phasen $p_1 = p_2$ gelten, also

For the coexisting phases $p_1 = p_2$ must hold,

$$-\frac{3}{2}v_1^3 - 6tv_1 = -\frac{3}{2}v_2^3 - 6tv_2 \tag{34.14}$$

oder

or equivalently

$$\underbrace{(v_1 - v_2)}_{A}\underbrace{(6t + \frac{3}{2}(v_2^2 + v_1v_2 + v_1^2))}_{B} = 0 \tag{34.15}$$

Zum anderen folgt aus

On the other hand one obtains from

$$\int_{v_1}^{v_2}(1 + p(v))\mathrm{d}v = (1+p_2)v_2 - (1+p_1)v_1 \tag{34.16}$$

die Gleichung

the equation

$$\left(v + 4tv - 3tv^2 - \frac{3}{8}v^4\right)_{v_1}^{v_2} = \left(v + 4tv - 6tv^2 - \frac{3}{2}v^4\right)_{v_1}^{v_2}, \tag{34.17}$$

woraus dann

from which one obtains

$$3t(v_1^2 - v_2^2) + \frac{9}{8}(v_1^4 - v_2^4) = 0 \tag{34.18}$$

oder

or equivalently

$$3\underbrace{(v_1 - v_2)}_{A}\underbrace{(v_1 + v_2)}_{B'}\underbrace{(t + \frac{3}{8}(v_1^2 + v_2^2))}_{C} = 0 \tag{34.19}$$

folgt. Die beiden Gleichungen lassen sich lösen durch
α) $A = 0$. Dies führt auf $v_1 = v_2$, also die gleiche Phase und stellt damit eine triviale Lösung dar.
β) $B = B' = 0$. Damit wird $v_2 = -v_1$, $t + \frac{1}{4}v_1^2 = 0$, also für $t < 0$

Both equations can be solved by
α) $A = 0$. This yields $v_1 = v_2$, that is the same phase and thus describes a trivial solution.
β) $B = B' = 0$. Then we have $v_2 = -v_1$, $t + \frac{1}{4}v_1^2 = 0$, thus for $t < 0$.

$$v_1 = -2\sqrt{-t}, \quad v_2 = 2\sqrt{-t}, \quad p = 4t. \tag{34.20}$$

γ) Es bleibt noch $B = C = 0$. Dann folgt $B - 6C = -\frac{3}{4}(v_1 - v_2)^2 = 0$, also auch wieder die triviale Lösung.
Wir finden also nahe des kritischen Punktes

γ) There remains $B = C = 0$. Then one obtains $B - 6C = -\frac{3}{4}(v_1 - v_2)^2 = 0$, which again yields the trivial solution.
Thus we have close to the critical point

$$\delta V = \pm 2V_{\mathrm{c}}\sqrt{1 - \frac{T}{T_{\mathrm{c}}}} \quad T < T_{\mathrm{c}}. \tag{34.21}$$

Das System ist nicht stabil zwischen diesen beiden δV. Stattdessen wird sich das System in zwei Phasen aufteilen, eine flüssige und eine gasförmige.

The system is not stable between these two δV. Instead the system will separate in two phases, the liquid and the gaseous one.

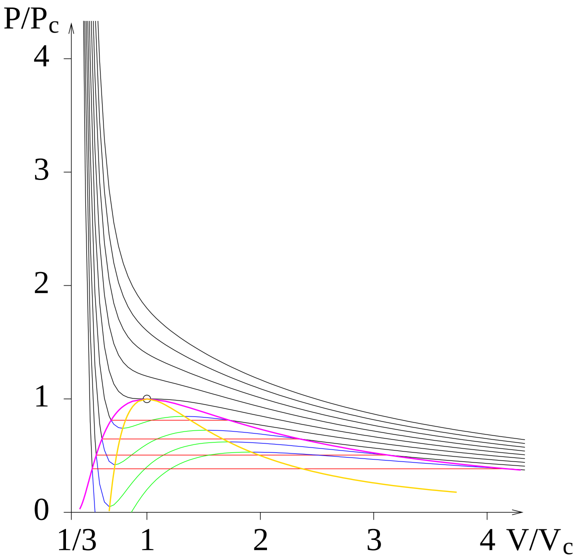
Daneben betrachtet man auch die Kurven, längs deren κ_T^{-1} verschwindet. Man findet für diese

One also considers the curves along which κ_T^{-1} vanishes. One obtains for these

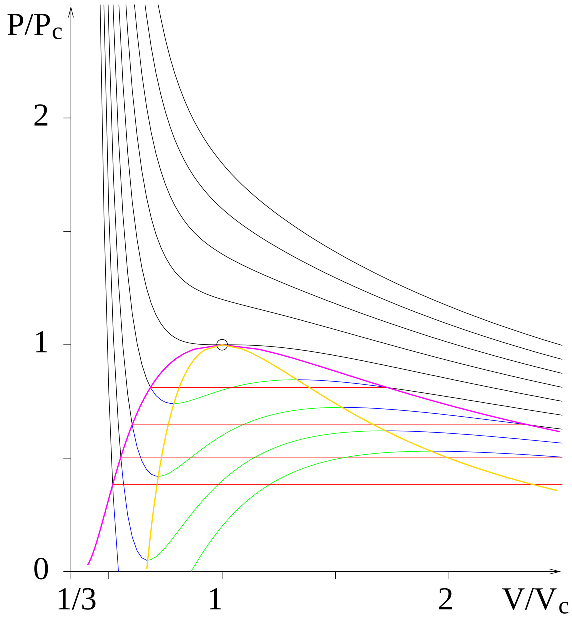
$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{9}{2}v^2 - 6t = 0, \quad v = \pm\sqrt{-\frac{4}{3}t} \tag{34.22}$$

und bezeichnet die Kurven als Spinodale. Zwischen Koexistenzkurve und Spinodale ist die Kompressibilität positiv. In diesem Bereich kann das System metastabil sein (unterkühlt, überhitzt).

and calls the curves spinodals. The compressibility is positive between coexistence curve and spinodal curve. In this region the system can be metastable (undercooled, overheated).



Isothermen des Van der Waals-Gases: Von oben nach unten für T/T_c von 1.20 bis 0.80 in Schritten von 0.05. Der kritische Punkt ist durch einen kleinen Kreis gekennzeichnet. Die Koexistenzkurve ist magenta eingezeichnet, die Spinodale hellbraun. Unterhalb der Koexistenzkurve liegt das Zwei-Phasen-Gebiet. In diesem ist ein Teil das Systems flüssig, der andere gasförmig. Die beiden koexistierenden Phasen sind durch die waagrechten roten Linien miteinander verbunden.



Isotherms of the Van der Waals gas: From top to bottom for T/T_c from 1.20 to 0.80 in steps of 0.05. The critical point is indicated by a small circle. The coexistence curve is shown in magenta, the spinodal in light brown. The two-phase region extends below the coexistence curve. In this region part of the system is fluid, the other gaseous. Both coexisting phases are connected by horizontal red lines.