

2. Reale Gase und Flüssigkeiten

1 2.1 Virialentwicklung

2 2.2 van der Waals Gleichung

2.1 Virialentwicklung

Ziel einer **Virialentwicklung** ist es, thermodynamische Größen (Druck, Energie, ...) über **Reihenentwicklungen** in der **Teilchendichte** $\varrho = N/V$ darzustellen

offensichtlich sind Virialentwicklungen nur für Gase und Flüssigkeiten bei geringer oder (bestenfalls) mittlerer Dichte gültig

Ausgangspunkt zur Herleitung der Virialentwicklung ist das **großkanonische Ensemble** (thermodynamische Variable: T, V, μ – **chemisches Potential**)

großkanonische Zustandssumme $Z_g(T, V, \mu)$:

$$Z_g(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_k(T, V, N) \sim 1 + z^1 \underbrace{Z_k(T, V, 1)}_{z_1} + z^2 \underbrace{Z_k(T, V, 2)}_{z_2} + \dots \quad (1)$$

wobei

- $z = \exp[\beta\mu]$ die **Fugazität** ist; z ist bei kleinen ϱ ebenfalls **klein**, da $\mu = \mu^{\text{id}} + \mu^{\text{ex}}$ mit $\mu^{\text{id}} = k_B T \ln(\varrho \Lambda^3)$
- die $Z_N \equiv Z_k(T, V, N)$ sind die **kanonischen Zustandssummen** für eine Realisierung des Systems durch N **Teilchen**

daraus erhält man:

- das große Potential $J = J(T, V, \mu)$

$$J = -PV = -k_B T \ln Z_g(T, V, \mu) \sim -k_B T \left[z Z_1 + z^2 \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) + \dots \right] \quad (2)$$

- die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle_g \equiv \bar{N}$ (vgl. "Statistische Physik I")

$$\bar{N} = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_g \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = z Z_1 + 2z^2 \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) + \dots \quad (3)$$

nächster Schritt: μ durch \bar{N} ersetzen

die (näherungsweise) Auflösung von Gleichung (3) nach z führt zu

$$z \sim \frac{\bar{N}}{Z_1} - \frac{2}{Z_1} \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \left(\frac{\bar{N}}{Z_1} \right)^2 + \dots \quad (4)$$

setzt man nun den Näherungsausdruck von z [Gleichung (4)] in den Ausdruck von J [Gleichung (2)] ein, so erhält man:

$$J(T, V, \mu) = J(T, V, \bar{N}) = -k_B T \left[\bar{N} - \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \left(\frac{\bar{N}}{Z_1} \right)^2 + \dots \right] = -PV$$

bzw.

$$P(T, V, N) \simeq \frac{k_B T}{V} \left[\bar{N} - \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \left(\frac{\bar{N}}{Z_1} \right)^2 \right] \quad \text{thermische Zustandsgleichung}$$

mit $\varrho = \bar{N}/V$ folgt schließlich daraus die **Virialentwicklung** für den Druck (vgl. Ref. [2.1])

$$P \sim k_B T \varrho \left[1 + B(T)\varrho + C(T)\varrho^2 + \dots \right] \quad (5)$$

Bemerkungen:

- die Herleitung gilt sowohl für klassische als auch für quantenmechanische Systeme
- $B(T)$, $C(T)$, ... heißen **zweiter**, **dritter**, ... **Virialkoeffizient**
- speziell kann man den zweiten Virialkoeffizient aus der Zustandsgleichung 'ablesen'

$$B(T) = -\frac{V}{Z_1^2} \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right)$$

gegeben

- die Virialentwicklungen für thermodynamische Potentiale und andere thermodynamische Variablen kann man durch Differentiation bzw. Integration von Gleichung (5) gemäß den Maxwell-Beziehungen ermitteln

Abschätzung von $B(T)$ für ein klassisches System:

- das System wird durch die Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \mathcal{T}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{V}(\mathbf{q}^N)$ beschrieben; mit $\mathbf{q}^N = \{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N\}$ und $\mathbf{p}^N = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$
- Phasenraum Γ , Konfigurationsraum Π
- Annahme: die potentielle Energie, $\mathcal{V}(\mathbf{q}^N)$ ist als Summe von Paarpotentialen $\Phi(q)$ gegeben:

$$\mathcal{V}(\mathbf{q}^N) = \sum_{i < j} \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$$

dann erhält man für die kanonische Zustandssumme $Z_k(T, V, N)$

$$Z_k(T, V, N) = Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \exp[-\beta \mathcal{H}] = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_{\Pi} d\mathbf{q}^N \exp[-\beta \mathcal{V}(\mathbf{q}^N)]$$

wobei $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ die de Broglie Wellenlänge ist

speziell gilt:

$$Z_1 = \frac{1}{\Lambda^3} \int_{\Gamma_1=V} d\mathbf{q} \exp[0] = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$Z_2 = \frac{1}{2\Lambda^6} \int_{\Gamma_2} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \exp[-\beta \Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)] = \frac{1}{2\Lambda^6} V \int_V d\mathbf{q} \exp[-\beta \Phi(q)]$$

insgesamt erhält man für den **zweiten Virialkoeffizienten**

$$B(T) = -\frac{V}{Z_1^2} \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) = -\frac{1}{2} \int_V d\mathbf{q} [\exp[-\beta\Phi(\mathbf{q})] - 1]$$

Abschätzung von $B(T)$ für eine typische 'einfache' Flüssigkeit
(z.B. Edelgase, N_2 , CO_2 , ...)

$$\begin{aligned} B(T) &\sim -\frac{1}{2} \left[4\pi \int_0^\sigma q^2 dq \underbrace{[\exp[-\beta\Phi(\mathbf{q})] - 1]}_{\sim 0} + 4\pi \int_\sigma^\infty q^2 dq \underbrace{[\exp[-\beta\Phi(\mathbf{q})] - 1]}_{1 - \beta\phi(\mathbf{q}) + \dots - 1} \right] \\ &\sim -\frac{1}{2} \left[-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_\sigma^\infty q^2 dq [-\beta\Phi(\mathbf{q})] \right] \\ &= \frac{2\pi}{3} \sigma^3 + 2\pi\beta \int_\sigma^\infty q^2 dq \Phi(\mathbf{q}) \\ &\equiv \mathbf{b} - \beta\mathbf{a} \end{aligned} \tag{6}$$

wobei

- $\mathbf{b} = 4 \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3$ ist das Vierfache des **Eigenvolumens** eines Teilchens
- $\mathbf{a} = -2\pi \int_\sigma^\infty q^2 dq \Phi(\mathbf{q})$ mißt das **gemittelte** (attraktive) **Potential**
daher: **Molekularfeldnäherung** ('mean field approximation')

2.2 van der Waals Gleichung

wurde von **J.D. van der Waals (1837 - 1923)** im Rahmen seiner Dissertation (~ 1873) hergeleitet; Nobelpreis 1910

Ausgangspunkt:

Virialentwicklung des Drucks (bis zur ersten Ordnung in ϱ) [Gleichung (5)] und die Abschätzung von $B(T)$ für eine 'einfache' Flüssigkeit [Gleichung (6)]:

$$P \sim k_B T \varrho [1 + B(T) \varrho] = k_B T \varrho \left[1 + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \varrho \right]$$

also

$$\begin{aligned} P + a\varrho^2 &= k_B T \varrho (1 + b\varrho) \\ (P + a\varrho^2)(1 + b\varrho)^{-1} &= k_B T \varrho \end{aligned}$$

für kleine Dichten ϱ gilt näherungsweise $(1 + b\varrho)^{-1} \sim (1 - b\varrho)$; somit

$$(P + a\varrho^2)(1 - b\varrho) = \varrho k_B T \quad \text{bzw.} \quad (P + a\varrho^2)(V - Nb) = Nk_B T$$

bzw.

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T$$

Zusammenfassung der wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften des van der Waals Gases (vgl. Ref. [2.1, 2.2]):

- thermische Zustandsgleichung:

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

- freie Energie (bezüglich eines Referenzsystems – Index '0'):
durch thermodynamische Integration von $P = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$ entlang einer Isotherme

$$F - F_0 = -Nk_B T \ln \frac{(V - Nb) N^2 a}{-}$$

- kalorische Zustandsgleichung:

durch Differentiation von F nach T gemäß $E = -T^2 (\partial(F/T)/\partial T)_{V,N}$

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T - \frac{N^2}{V} a + \left[\frac{N^2}{V} T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V \right]$$

- Wärmekapazität C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B + \left[\frac{N^2}{V} T \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_V \right]$$

kritisches Verhalten des van der Waals Gases:

(vgl. auch "Kapitel 3" und "Ergänzungen zu Kapitel 3"):

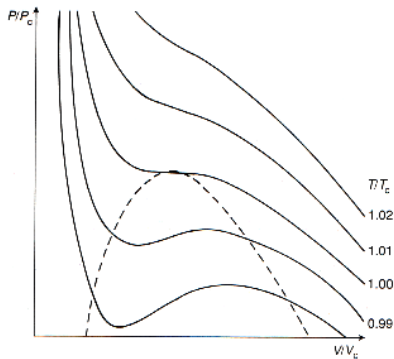
im Gegensatz zum idealen Gas hat das van der Waals Gas ein **nicht-triviales kritisches Verhalten**

kritische Parameter:

$$V_c = 3Nb$$

$$k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$



Isothermen (durchgezogene Linien bei den angegebenen Temperaturen) und **Koexistenzlinie** (Phasentrennungslinie; strichlierte Linie) des van der Waals Gases in der (P, V) -Ebene (aus Ref. [2.3])

Gesetz der korrespondierenden Zustände

führt man die reduzierten, dimensionslosen Variablen

$$P^* = P/P_c \quad V^* = V/V_c \quad T^* = T/T_c$$

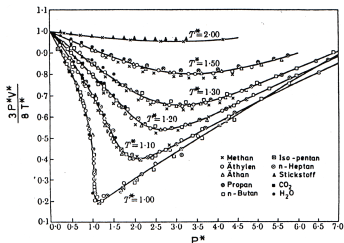
ein, dann läßt sich die van der Waals Gleichung in folgender, dimensionsloser Form schreiben:

$$\left(P^* + \frac{3}{(V^*)^2} \right) (3V^* - 1) = 8T^*$$

bzw.

$$\frac{P^* V^*}{T^*} = \frac{8}{3 - \frac{P^*}{T^*} \frac{T^*}{P^* V^*}} - 3 \frac{P^*}{(T^*)^2} \frac{T^*}{P^* V^*}$$

somit ist $\frac{P^* V^*}{T^*}$ als Funktion von P^* eine Kurvenschar, die durch T^* parametrisiert wird; betrachtet man diese Größe für verschiedene 'einfache' Flüssigkeiten, so ergibt sich das Gesetz der **korrespondierenden Zustände**; aus Ref. [2.1], nach Ref. [2.4].



Literatur

- 2.1 F. Schwabl, *Statistische Mechanik*, Springer (Berlin, 2000).
- 2.2 K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley (New York, 1987), 2. Auflage.
- 2.3 J.M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Clarendon Press (Oxford, 1992).
- 2.4 G.J. Su, *Ind. Engng. Chem. analyt. Edn.* **38**, 803 (1946).