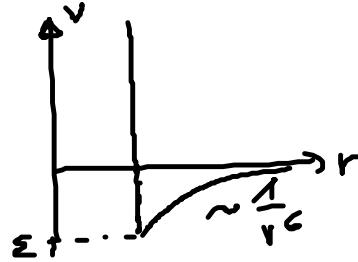


6.3 Die van-der-Waals Gleichung

a) Herleitung: (mikroskopisch!)

• vereinfachtes Potential (sbt Lennard-Jones).

$$v(r) = \begin{cases} +\infty, & r < 2a \quad (\text{harte-Kugel-Abstoßung}) \\ -\epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6, & r > 2a \quad (\text{van der Waals Anziehung}) \end{cases}$$



• Virial Koeffizient:

$$B_2(T) \stackrel{(6.26)}{=} -2\pi \int dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1)$$

$$= -2\pi \left[\int_0^{2a} dr r^2 (-1) + \int_{2a}^{\infty} dr r^2 \left(e^{\beta \epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6} - 1 \right) \right]$$

$$= +2\pi \left(\frac{8a^3}{3} - \frac{8a^3}{3} \beta \epsilon \right)$$

$\approx \beta \epsilon \left(\frac{2a}{r}\right)^6$, $\beta \epsilon \ll 1$
(Gasfall hoher Temp.)

$$\rightarrow B_2(T) = 4 \times \frac{4\pi}{3} a^3 (1 - \beta \epsilon) = \underbrace{b_0}_{4\pi \text{ Eigenvolumen}} (1 - \beta \epsilon) \quad (6.28)$$

• Zustandsgleichung: (6.9):

$$\frac{p}{k_B T} = \rho \left[1 + b_0 \rho \left(1 - \frac{z}{k_B T} \right) \rho \right] \quad (6.29)$$

$$\longrightarrow \frac{1}{k_B T} (P + b_0 z \rho^2) = \rho (1 + b_0 \rho) \approx \frac{\rho}{1 - b_0 \rho} = \frac{1}{\frac{1}{\rho} - b_0}$$

$\frac{V}{N} = v_0$

$$\longrightarrow \left(P + \frac{a}{v_0^2} \right) (v_0 - b_0) = k_B T$$

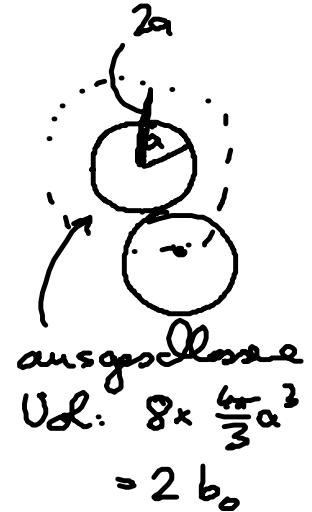
mit $v_0 = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$... Volumen pro Teilchen
 $a = b_0 \varepsilon$, b_0 ... van der Waals Parameter

(6.30)

(1) vgl. mit $P_{id} v_{0,id} = k_B T$... ideales Gas

Anziehung der
Gasmole ver-
kleinert reale
Druck

verfügbares Volumen ist
um b_0 reduziert



(2) $v(r) \sim \frac{1}{r^6} \longrightarrow B_2(T)$ endlich

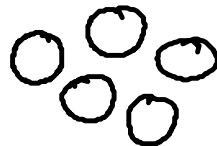
$v(r) \sim \frac{1}{r^3} \longrightarrow B_2(T) = \infty!$

Adly bei weitreichender Pot. haben

(3) Gültigkeit von (6.29)?

$$b_0 \rho = \frac{b_0}{v_0} \approx 10^{-3} \ll 1$$

reale Gase

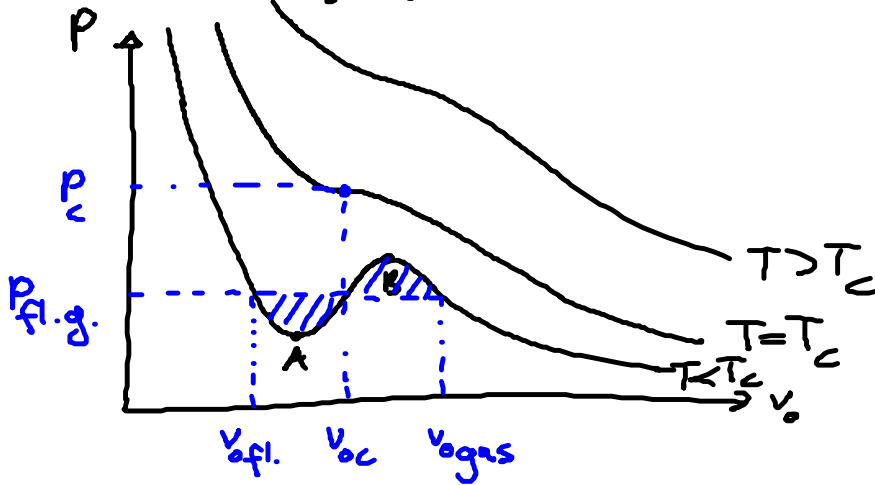


$$\frac{b_0}{v_0} \approx 0(1)$$

(4) $T \rightarrow 0$: $B_2(T)$ divergiert: Hinweis: wegen abstraktiver Wechselwirkung \rightarrow Phaseübergang in flüssigen Zustand!

b) Bedeutung:

• Isotherme:
$$P = \frac{k_B T}{v_0 - b_0} - \frac{a}{v_0^2}$$

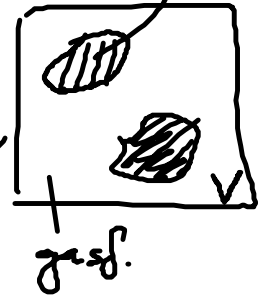


(1) $T < T_c$: Bereich AB

isotherme Kompressibilität:
$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T < 0 \quad \text{!}$$

\rightarrow Deutung:

Instabilität: Bildung von Regionen mit hoher ^{flüssig} und niedriger Dichte = Phasentrennung = Koexistenz von flüssiger und gasf. Phase



Maxwell-Konstruktion:

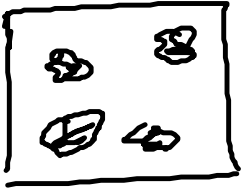
Phasenkoexistenz:
$$\mu_{fl} = \mu_{gas} \xrightarrow{\text{o.B.}} \int_{v_{fl}}^{v_{gas}} [P_{fl.g.} - P(v_0)] dv_0 = 0!$$



$\rightarrow P_{fl.g.}$

also: Phasenübergang 1. Ordnung bei $P = P_{fl.g.}$

(2) $T = T_c$: $\kappa_T = \infty \rightarrow$ keine Druck-schwankungen
 erzeugen große Volumen-/Dichte-
 schwankungen



$\hat{=}$ kritische Opaleszenz
 Lichtstreuung an Dichteschwankungen
 \rightarrow Flüssigkeit ist trüb)

Phasenübergang 2. Ordnung bei (P_c, T_c)

(3) $T > T_c$: kein Phasenübergang

ax^2

• Gesetz der korrespondierenden Zustände:

$$\left. \begin{aligned} P_c &= \frac{a}{27b_0^2} \\ v_{oc} &= 3b_0 \\ k_B T_c &= \frac{8a}{27b_0} \end{aligned} \right\} \text{Übungen}$$

reduzierte
 Variable \rightarrow

$$\begin{aligned} P_r &= P/P_c \\ v_r &= v/v_{oc} \\ T_r &= T/T_c \end{aligned}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \frac{T_r}{v_r - \frac{1}{3}} - \frac{3}{v_r^2} \quad (6.31)$$

... materialunabhängige
 Zustandsgleichung
 = Masterkurve

Bsp: $\frac{3}{8} \frac{P_r v_r}{T_r}$ als Fkt. von P_r ,
 Parameter T_r

s. Bild

nähern universelles Verhalten!

• kritische Pkt.:

$$\frac{P_c v_c}{k_B T_c} = \begin{cases} \frac{3}{8} = 0.375 \dots \text{ von der Waals} \\ 0.28 - 0.33 \dots \text{ experimentell} \end{cases}$$

\rightarrow universelles Verhalten von Gruppen
 gleich wichtiger Atome!

• universelles Verhalten am kritische Pkt.: s. Übungen
 Potenzgesetze, Exponenten